

ДОСЛІДЖЕННЯ КІНЕТИКИ ТЕРМІЧНОЇ ДЕГІДРАТАЦІЇ ПРИРОДНОГО ГЛАУКОНІТУ

Національний університет “Львівська політехніка”

Досліджено механізм термічної дегідратації природного глауконіту в неізо-термічних умовах дериватографічним методом. На основі рівнянь топохімічної кінетики визначено кінетичні параметри термічної дегідратації глауконіту в області високих температур.

Вступ

На даний час в літературних джерелах є багато відомостей з вивчення кінетики процесів, які протікають в гомогенних системах. Кінетика гетерогенних процесів вивчена мало і надана у вигляді окремих оглядових статей [1–3] та монографій [4–6]. Топохімічні реакції є одним із різновидів гетерогенних процесів, кінетику яких, як правило, досліджували в ізотермічних умовах, що є достатньо трудоемним завданням. Останнім часом у зв'язку з удосконаленням лабораторної техніки для вивчення широкого класу гетерогенних реакцій все частіше використовують неізо-термічні методи дослідження, якими є термогравіметрія (ТГ), диференціальна термогравіметрія (DTG) та диференціальний термічний аналіз (DTA). Ці методи мають такі переваги перед звичайними ізотермічними методами: легкість отримання кінетичних констант, можливість одержання кінетичних характеристик речовин у всьому температурному інтервалі реакції, можливість дослідження механізму реакції та розрахунку кінетичних параметрів процесу лише за результатами одного термічного дослідження.

Метою роботи було дослідження кінетики термічної дегідратації зразка природного глауконіту в неізо-термічних умовах дериватографічним методом.

Об'єктом дослідження був зразок природного мінералу – глауконіту Адамівської групи родовищ Хмельницької області. Діаметр частинок мінералу складав 0,08 мм. Мінеральний склад породи такий (масова частка, %): 60–70 глауконіту, 30–40 природного піску. Хімічний склад глауконіту (масова частка, %): SiO₂ – 59,97; TiO₂ – 0,15; Al₂O₃ – 7,15; Fe₂O₃ – 11,62; FeO – 0,5; MnO – 0,01; CaO – 2,71; MgO – 2,00; K₂O – 4,63; Na₂O – 1,66; P₂O₅ – 2,25. Мікроелементний склад такий (масова частка, %): Zr – 0,0079; Co – 0,0013; Mn – 0,0072; Pb – 0,00018; Cr – 0,0043; Ga – 0,00065; Be – 0,00027; As –

0,00043; Ni – 0,0031; Mo – 0,00062; V – 0,0079; La – 0,0018, Cu – 0,0043; Ag – 0,00007; Y – 0,0039; Sn – 0,00035; Yb – 0,00042; Zn – 0,0036; Ti – 0,064; Ba – 0,029; Sr – 0,027; B – 0,0021; Sc – 0,0026; Ge – 0,00049; Cd – 0,00009.

Глауконіт – це складний калієвмісний водний алюмосилікат, мінерал із групи гідрослюд підкласу шаруватих силікатів. Завдяки багатому мікроелементному складу та шаруватій структурі глауконіт проявляє високі адсорбційні властивості [7]. Особливості кристалічної структури визначають його здатність до катіонного обміну. Глауконіт широко використовують для пом'якшення та очищення води [8].

Адсорбційні властивості глауконіту покращуються внаслідок його термічної активації, в результаті якої під час його нагрівання відбувається збільшення розмірів каналів за рахунок виділення молекул води та міграції вільних катіонів в малодоступні області структури мінералу [9]. Встановлена висока ефективність термічно активованого глауконіту в процесах очищення води від солей важких металів, ряду органічних та неорганічних сполук, нафтопродуктів і радіонуклідів [10].

Експериментальна частина

Термічне дослідження зразка природного глауконіту проводили на дериватографі Q-1500D системи “Паулік-Паулік-Ердей” з реєстрацією аналітичного сигналу втрати маси та теплових ефектів за допомогою комп'ютера. Зразок мінералу аналізували в динамічному режимі зі швидкістю нагрівання 10⁰С/хв в атмосфері повітря. Маса зразка становила 400 мг. Еталонною речовиною був алюмінію оксид. Результати термолізу надані на рис. 1.

Результати термогравіметрії зразка глауконіту обробляли за допомогою програмного пакета MathCAD 2001 Professional, згладжуючи отримані криві модельними S – подібними залежностями, параметри яких знаходили за методом най-

менших квадратів з використанням блоку Given.

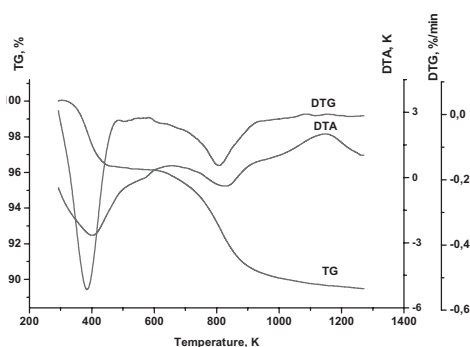


Рис. 1. Термограма зразка природного глауконіту

Як видно з рис. 1 термоліз зразка глауконіту протікає впродовж трьох стадій. Перша стадія термолізу супроводжується появою чіткого ендотермічного ефекту на кривій DTA з максимумом за температури 400 К. Йому відповідає виділення адсорбованої глауконітом води [11], вміст якої в зразку за даними термогравіметрії складає 3,7%. Швидкість процесу на цій стадії визначається швидкістю дифузії води з поверхні та внутрішньої структури мінералу. Присутність в зразку глауконіту значної кількості адсорбованої води свідчить про явно виражену внутрішню – пористу структуру мінералу. Друга стадія термолізу зразка глауконіту супроводжується появою широкого і пологого ендоефекту на кривій DTA з максимумом за температури 820 К. На цій стадії відбувається виділення конституційної води, яка на поверхні кремнеземних оксидних мінералів хемосорбується у двох формах: у вигляді OH^- груп, які утворюються під час дисоціативної взаємодії H_2O з атомами металу та іонами кисню, та у вигляді лігандної води, яка локалізована за рахунок водневих зв'язків з поверхневими OH^- групами [12]. За даними кривої TG втрата маси зразка глауконіту на цій стадії складає 6,1%. Значний вміст в мінералі конституційної води пояснюється умовами його утворення. Відомо, що глауконітовий пісчаник формується в більш кислому середовищі порівняно з іншими глауконітовими фаціями. Процес термічної дегідратації глауконіту за високих температур супроводжується появою чіткого екстремуму на кривій DTG, що свідчить про явно виражений активіційний механізм цього процесу.

Безперервна втрата зразком глауконіту води на першій та другій стадіях термолізу свідчить про відсутність структурних змін в мінералі в процесі його термічної дегідратації.

За температур вищих 1150 К на кривій DTA зразка спостерігається поява ендотермічного ефекту, який відповідає глибокому дегідроксилюванню мінералу та руйнуванню його кристалічної ґратки і супроводжується поступовою і незначною втра-тою маси.

Методика розрахунку і обговорення ре-

зультатів

Швидкість будь – якого хімічного перетворення є пропорційною добутку двох функцій – константи швидкості $k(T)$ і емпіричної функції $f(\alpha)$, яка визначається механізмом процесу [13]:

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(T) \cdot f(\alpha), \quad (1)$$

де α – ступінь перетворення речовини, яка розраховується за даними термогравіметрії:

$$\alpha = \frac{W}{W_K}, \quad (2)$$

де W – втрата маси зразка за відповідної температури, W_K – загальна втрата маси зразка по завершенню стадії.

В реальних гетерогенних системах не можна очікувати монотонного розвитку процесу за одним кінетичним законом. В більшості випадків на початку процесу швидкість топохімічної реакції визначається утворенням і ростом зародків нової фази, в подальшому процес може контролюватись або реакцією на міжфазній поверхні, або дифузією утворених речовин. Таким чином, швидкість топохімічної реакції змінюється з часом за достатньо складним законом, характер якого визначається особливостями процесу утворення та росту ядер твердого продукту, зміною величини поверхні розподілу твердих фаз, впливом дифузійного гальмування, зміною концентрації реагентів та іншими факторами [14]. Тому найважливішим завданням емпіричної кінетики є знаходження функції $f(\alpha)$, яка б найкращим чином могла апроксимувувати експериментальні дані.

Залежність константи швидкості від температури описується відомим рівнянням:

$$k(T) = z \cdot \exp\left(-\frac{E}{R \cdot T}\right), \quad (3)$$

де z – передекспоненційний множник, E – енергія активації, R – універсальна газова стала.

Враховуючи лінійний закон нагрівання речовини ($dT/d\tau = \beta$) під час здійснення термічних досліджень, рівняння (1) в логарифмічному вигляді записується:

$$\ln \frac{d\alpha/dT}{f(\alpha)} = \ln \frac{z}{\beta} - \frac{E}{R} \cdot \frac{1}{T}. \quad (4)$$

Рівняння (4) покладено в основу диференційного методу знаходження переважаючого механізму топохімічної реакції. Лінійність залежності

$\ln \frac{d\alpha/dT}{f(\alpha)} = f\left(\frac{1}{T}\right)$ вказує на найбільш ймовірний вигляд функції $f(\alpha)$. Рівняння (4) також використовують для знаходження кінетичних параметрів

реакції на певних її етапах.

Для дослідження механізму гетерогенної реакції широко застосовують також інтегральний метод, який базується на використанні функції $g(\alpha)$.

Функція $g(\alpha)$ визначається як:
$$\int_0^\alpha \frac{d\alpha}{f(\alpha)} = g(\alpha)$$

За лінійності залежності $\ln g(\alpha) = f\left(\frac{1}{T}\right)$ визна-

чається найбільш ймовірний механізм топохімічної реакції [15].

На рис. 2 наведений графік залежності швидкості реакції дегідратації глауконіту та ступеня перетворення глауконіту від часу.

В табл. 1 і 2 містяться результати дослідження механізму реакції дегідратації глауконіту із застосуванням інтегрального та диференційного методів. Як видно з табл. 1 в інтервалі ступенів перетворення $0,02 \leq \alpha \leq 0,24$ лімітуючою стадією де-

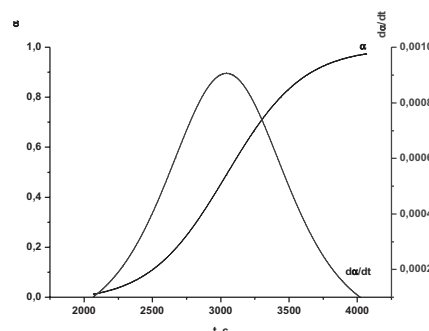


Рис. 2. Залежності: $\alpha=f(t)$ та $d\alpha/dt=f(t)$ процесу високотемпературної дегідратації природного глауконіту

гідратації глауконіту є процес зародкоутворення і росту зародків, який описується функціями $g_1(\alpha)$ – $g_6(\alpha)$. За результатами диференційного методу (табл. 2) процес нуклеалізації найбільш ймовірно описується функцією $f_6(\alpha)$ (коефіцієнт кореляції 0,99998), яка відповідає миттєвому зародкоутворенню та двохмірному механізму росту зародків

Таблиця 1

Результати інтегрального методу дослідження механізму топохімічної реакції для процесу високотемпературної дегідратації глауконіту

№	Вигляд функції $g(\alpha)$	Коефіцієнт кореляції залежності $g(\alpha)=f(1/T)$				
		$\alpha=0,02-0,24$	$\alpha=0,24-0,38$	$\alpha=0,38-0,55$	$\alpha=0,55-0,70$	$\alpha=0,70-0,88$
1	$[-\ln(1-\alpha)]^{1/4}$	0,99906	0,99998	0,99994	0,99993	–
2	$[-\ln(1-\alpha)]^{1/3}$	0,99906	0,99998	0,99994	0,99993	–
3	$[-\ln(1-\alpha)]^{1/2}$	0,99906	0,99998	0,99994	0,99993	–
4	$[-\ln(1-\alpha)]^{2/3}$	0,99906	0,99998	0,99994	0,99993	–
5	$[-\ln(1-\alpha)]^{3/4}$	0,99906	0,99998	0,99994	0,99993	–
6	$[-\ln(1-\alpha)]$	0,99906	0,99998	0,99994	0,99993	–
7	$[1-(1-\alpha)^{1/2}]$	0,99872	0,99990	0,99976	0,99968	0,99856
8	$[1-(1-\alpha)^{1/2}]^2$	0,99884	0,99993	0,99984	0,99979	0,99910
9	$(1-\alpha)\ln(1-\alpha)+\alpha$	0,99869	0,99987	0,99968	0,99960	0,99790
10	$[1-(1-\alpha)^{1/3}]^2$	0,99893	0,99994	0,99986	0,99982	0,99921
11	$(1+\alpha)^{1/3}-1$	0,99799	0,99967	0,99929	0,99920	–
12	$1-2\alpha/3-(1-\alpha)^{2/3}$	0,99878	0,99990	0,99975	0,99969	0,99847

Таблиця 2

Результати диференційного методу дослідження механізму топохімічної реакції для процесу високотемпературної дегідратації глауконіту

№	Вигляд функції $f(\alpha)$	Коефіцієнт кореляції залежності $f(\alpha)=f(1/T)$				
		$\alpha=0,02-0,24$	$\alpha=0,24-0,38$	$\alpha=0,38-0,55$	$\alpha=0,55-0,70$	$\alpha=0,70-0,88$
1	$(1-\alpha)[- \ln(1-\alpha)]^{3/4}$	0,40350	0,97347	0,95083	0,99648	–
2	$(1-\alpha)[- \ln(1-\alpha)]^{2/3}$	0,95287	0,99704	0,94927	0,97257	–
3	$(1-\alpha)[- \ln(1-\alpha)]^{1/2}$	0,99585	0,99935	0,99715	0,99249	–
4	$(1-\alpha)[- \ln(1-\alpha)]^{1/3}$	0,99922	0,99968	0,99891	0,99836	–
5	$(1-\alpha)[- \ln(1-\alpha)]^{1/4}$	0,99965	0,99975	0,99919	0,99890	–
6	$(1-\alpha)$	0,99998	0,99985	0,99956	0,99921	–
7	$(1-\alpha)^{1/2}$	0,99983	0,99898	0,99498	0,96221	0,96474
8	$(1-\alpha)^{2/3}$	0,99983	0,99941	0,99775	0,99391	0,21490
9	$[-\ln(1-\alpha)]^{-1}$	0,99925	0,99950	0,99817	0,99547	0,16306
10	$[1-(1-\alpha)^{1/3}]^{-1}(1-\alpha)^{2/3}$	0,99954	0,99980	0,99943	0,99925	0,99494
11	$[(1+\alpha)^{1/3}-1]^{-1}(1+\alpha)^{2/3}$	0,99885	0,99369	0,25486	0,99164	–
12	$[(1/(1+\alpha))^{1/3}-1]^{-1}$	0,99936	0,99963	0,99876	0,99764	0,94097

[16]. В інтервалі ступенів перетворення $0,24 \leq \alpha \leq 0,38$ та $0,38 \leq \alpha \leq 0,55$ достатньо складно однозначно встановити переважаючий механізм реакції дегідратації глауконіту.

За даними диференційного методу можна виділити функції $f_6(\alpha)$ і $f_{10}(\alpha)$ (табл. 2), яким відповідають найбільші значення коефіцієнтів ко-

$$\text{реляції лінійної залежності } \ln \frac{d\alpha/dT}{f(\alpha)} = f\left(\frac{1}{T}\right).$$

Функція $f_{10}(\alpha)$ відповідає тримірній дифузії – моделі Яндера. Вона має певні обмеження та може застосовуватись лише за умови, коли переважаючим механізмом зародкоутворення на ранніх стадіях гетерогенної реакції є процес миттєвого поверхневого зародкоутворення [16]. Саме такий механізм нуклеалізації має місце в досліджуваній топохімічній реакції і описується функцією $f_6(\alpha)$ (табл. 2).

В інтервалі ступенів перетворення $0,55 \leq \alpha \leq 0,70$ механізм реакції змінюється. Подальший хід процесу визначається дифузією, яка описується функцією $f_{10}(\alpha)$ (табл. 2). В інтервалі ступенів перетворення $0,70 \leq \alpha \leq 0,88$ розв'язок мають лише ті функції, які описують реакції на міжфазній поверхні та процеси дифузії. Лімітуючою стадією є процес дифузії, який описується функцією $f_{10}(\alpha)$ (табл. 2) (коефіцієнт кореляції 0,99494).

На рис. 3 – 6 зображені графічні залежності

$$\ln \frac{d\alpha/dT}{f(\alpha)} = f\left(\frac{1}{T}\right), \text{ які відповідають емпіричним}$$

модельним функціям $f_6(\alpha)$ та $f_{10}(\alpha)$. Лінійність залежностей свідчить про правильність вибору найбільш ймовірного механізму реакції у відповідних інтервалах ступенів перетворення зразка.

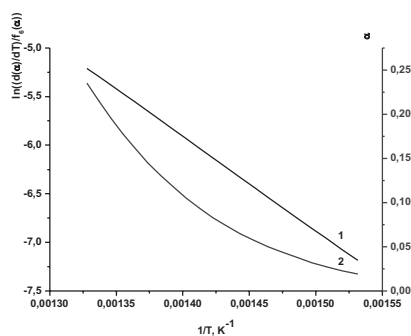


Рис. 3. Залежності: 1 – $\alpha=f(1/T)$; 2 – $\ln((d\alpha/dT)/f_6(\alpha))=f(1/T)$ для процесу зародкоутворення в області ступенів перетворення 0,02–0,24

Для теоретичного аналізу найбільший інтерес становлять дані, отримані на початкових етапах реакції ($\alpha \leq 0,50$), коли вплив процесів перенесення речовини через шар твердого продукту є відносно

малим і на основі кінетичних даних може бути отримана інформація про реакційну здатність речовини.

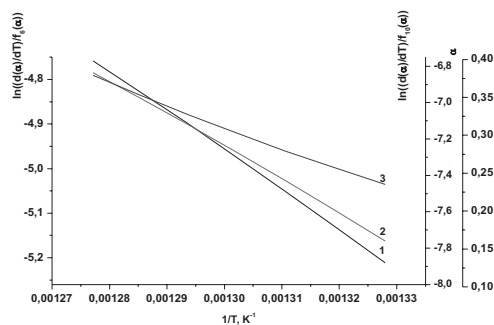


Рис. 4. Залежності: 1 – $\alpha=f(1/T)$; 2 – $\ln((d\alpha/dT)/f_6(\alpha))=f(1/T)$ для процесу зародкоутворення; 3 – $\ln((d\alpha/dT)/f_{10}(\alpha))=f(1/T)$ для процесу дифузії в області ступенів перетворення 0,24–0,38

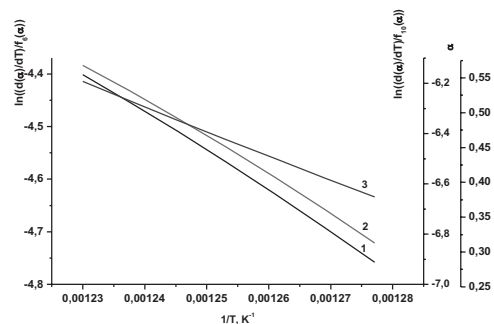


Рис. 5. Залежності: 1 – $\alpha=f(1/T)$; 2 – $\ln((d\alpha/dT)/f_6(\alpha))=f(1/T)$ для процесу зародкоутворення; 3 – $\ln((d\alpha/dT)/f_{10}(\alpha))=f(1/T)$ для процесу дифузії в області ступенів перетворення 0,38–0,55

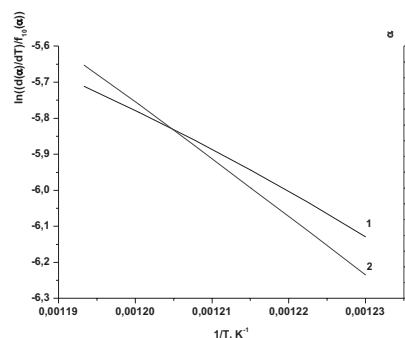


Рис. 6. Залежності: 1 – $\alpha=f(1/T)$; 2 – $\ln((d\alpha/dT)/f_{10}(\alpha))=f(1/T)$ для процесу дифузії в області ступенів перетворення 0,55–0,70

В області ступенів перетворення зразка глауконіту $\alpha \leq 0,55$ за лінійною залежністю, яка описується рівнянням (4) з використанням методу найменших квадратів були визначені кінетичні параметри процесу термічної дегідратації глауконіту, які знаходяться в табл. 3.

Зменшення енергії активації процесів нуклеалізації та дифузії із зростанням ступеню перетворення зразка можна пояснити збільшенням швид-

Результати розрахунку кінетичних параметрів топохімічної реакції процесу високотемпературної дегідратації глауконіту

Інтервал, α %	Механізм	Вигляд функції $f(\alpha)$	E, кДж/моль	z
0,02–0,24	Нуклеалізація	$(1-\alpha)$	81	$0,37 \cdot 10^3$
0,24–0,38	Нуклеалізація	$(1-\alpha)$	74	$0,12 \cdot 10^3$
	Дифузія	$[1-(1-\alpha)^{1/3}]^{-1}(1-\alpha)^{2/3}$	151	$2,17 \cdot 10^6$
0,38–0,55	Нуклеалізація	$(1-\alpha)$	63	$0,02 \cdot 10^3$
	Дифузія	$[1-(1-\alpha)^{1/3}]^{-1}(1-\alpha)^{2/3}$	125	$3,69 \cdot 10^4$

кості топохімічної реакції на початкових етапах її протікання. На рис. 7 зображені залежності $\ln k=f(\alpha)$, які описують процеси нуклеалізації та дифузії, досліджені в області ступенів перетворення зразка глауконіту 0,02–0,55 (табл. 3).

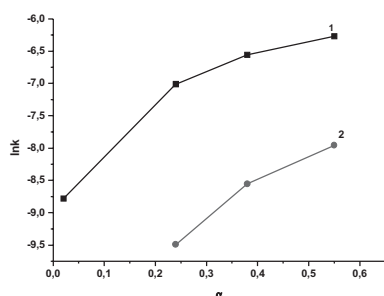


Рис. 7. Залежності $\ln k=f(\alpha)$: 1 – для процесів нуклеалізації; 2 – для процесів дифузії в області ступенів перетворення 0,02–0,55

Процеси нуклеалізації зразка глауконіту, які є лімітуючими на початкових етапах реакції дегідратації, відзначаються невисокими значеннями енергій активації. Це свідчить про можливість виконання температурної активації зразка у вказаному інтервалі ступенів перетворення з метою підвищення його адсорбційної здатності.

Наявність значних природних покладів глауконіту та достатньо низькі значення енергій його дегідратації в процесах термічної активації дають можливість розглядати глауконіт як перспективний природний сорбент і широко використовувати в різних галузях народного господарства.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. *Изучение кинетики топохимических процессов в неизотермическом режиме дериватографическим методом* / Ю.А. Ферапонтов, С.Б. Путин, Л.Л. Ферапонтова, П.Ю. Путин // Вестник ТГТУ. – 2009. – Т.15. – № 4. – С.826-834.
2. *Термические свойства кластерных тетра-м-карбоксилатов дирения (III) с фосфатными лигандами в аксиальных положениях* / Штеменко А.В., Столяренко В.Г., Коваленко И.Л., Егорова Д.Е., Берзенина О.В. // Вопр. химии и хим. технологии. – 2006. – № 4. – С.20-24.

3. *Жаброва Г.М., Каденаци Б.М., Шкарин А.В.* Изучение кинетики топохимических процессов в неизотермическом режиме дериватографическим методом // Журн. физ. химии. – 1971. – Т. XLV. – С.1702-1706.

4. *Берг Л.Г.* Введение в термографию. – М.: Наука, 1969. – 393 с.

5. *Розовский А.Я.* Кинетика топохимических реакций. – М.: Химия, 1974. – 220 с.

6. *Логвиненко В.А.* Термический анализ координационных соединений и клатратов. – Новосибирск: Наука, 1982. – 127 с.

7. *Дриц В.А.* Проблемы определения реальной структуры глауконитов и родственных тонкодисперсных силикатов. – М.: Химия, 1993. – 200 с.

8. *Тарасевич Ю.И.* Природные сорбенты в процессах очистки воды. – К.: Наука, 1981. – 172 с.

9. *Природные цеолиты* / Г.В. Цицишвили, Т.Г. Андронинашвили, Г.Н. Киров, Л.Д. Филизова. – М.: Химия, 1985. – 224 с.

10. *Сухарев Ю.И., Черногорова А.Е., Кувыкин Е.А.* Особенности структуры и сорбционно-обменные свойства глауконита Багаряжского месторождения // Изв. Челябинского научного центра УрОРАН. – 1999. – № 3. – С.63-69.

11. *Корнева Т.А., Николаева И.В.* Термические исследования глауконита и зернистых глауконитоподобных силикатов // Глауконит в современных нижнепалеозойских и докембрийских отложениях. – 1971. – С.132-139.

12. *Ягольник С.Г., Кочубей В.В., Троцький В.І.* Дослідження термічної стійкості природного кліноптилоліту з різним ступенем подрібненості // Вісник НУ "Львівська політехніка". Сер. Хімія, технологія речовин та їх застосування. – 2006. – № 553. – С.222-225.

13. *Егунов В.П.* Введение в термический анализ. – Самара, 1992. – 270 с.

14. *Протацук В.А.* Новые закономерности в топохимии. – М.: Знание, 1974. – 64 с.

15. *Satava V.* Mechanism and Kinetics from Non – isothermal TG Traces // Thermochim. Acta. – 1971. – Vol.2 – P.423-428.

16. *Шестак Я.* Теория термического анализа: Физико-химические свойства твердых неорганических веществ. – М.: Мир, 1987. – 456 с.

Надійшла до редакції 10.04.2012