

Г. Ю. ШВЕДЕНКОВ, Д. В. КАЛИНИН

ВЛИЯНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ NaCl В РАСТВОРЕ
НА СКОРОСТЬ ГИДРОТЕРМАЛЬНОЙ РЕАКЦИИ
СИНТЕЗА АНДРАДИТА

(Представлено академиком Д. С. Коржинским 9 III 1971)

Каталитическое действие 5% растворов NaCl на скорость гидротермальной реакции синтеза геденбергита с количественной стороны рассмотрено в (1). В (2) показано влияние концентрации NaCl на скорость той же реакции. В этих работах изложен общий подход к анализу механизма катализа с точки зрения гидролитического разложения NaCl в паре малой плотности и влияния продуктов гидролиза на скорость растворения исходных веществ. Однако зависимость скорости реакции от концентрации NaCl не получила достаточного разъяснения.

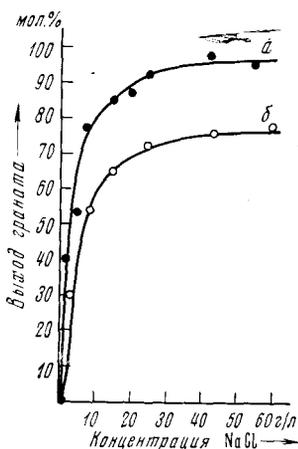


Рис. 1. Зависимость выхода андрадита от концентрации NaCl. а — шихта $6\text{CaCO}_3 \cdot 3\text{SiO}_2 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$, время синтеза 90 мин.; б — шихта $3\text{CaCO}_3 \cdot 3\text{SiO}_2 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$, время синтеза 5,5 час.

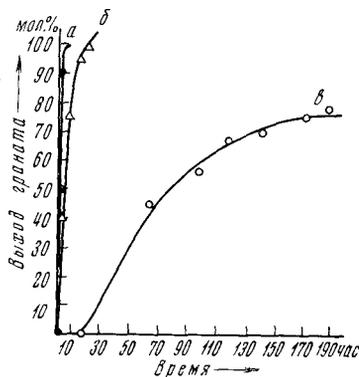


Рис. 2. Зависимость выхода андрадита от времени синтеза в растворах NaCl различной концентрации (а, б) и в дистиллированной воде (в). а — 51, б — 1,6488 г/л

В предлагаемой статье изложены новые результаты по экспериментальному исследованию скорости синтеза андрадита от концентрации NaCl и предложен анализ этого явления с позиции адсорбции молекул растворителя на поверхности твердых фаз.

Методика экспериментов аналогична описанной в (1,2). Исходная шихта готовилась из CaCO_3 , Fe_2O_3 (марки х.ч.) и SiO_2 особой чистоты. Соотношение исходных компонентов было: $3\text{CaCO}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2$ и $6\text{CaCO}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2$. Растворы NaCl готовились из реактива марки х.ч. Концентрация их контролировалась аналитическим путем по методу Мора (3).

Опыты проводились в сосудах объемом 10 см³ из стали 1X18H9T. Температура 500°, давление растворов 500 атм. Оценка выхода андрадита осуществлялась при помощи количественного рентгеноструктурного анализа аналогично (1, 2).

Реакция синтеза андрадита происходит в две ступени (4). Каталитический эффект исследовался на второй ступени. Результаты экспериментов представлены в табл. 1 и на рис. 1 и 2. Выход граната (рис. 1) существенно меняется только в области малых концентраций NaCl (до 20—30 г/л) и в дальнейшем концентрация не оказывает влияния на скорость реакции. Эта закономерность справедлива для обоих составов шихты. На рис. 2 представлены кинетические кривые синтеза андрадита в растворах NaCl двух концентраций в воде. Видно, что скорость синтеза андрадита увеличивается в растворах NaCl по сравнению со скоростью реакции в воде в 140 и 1000 раз для концентраций 1,64 и 51 г/л соответственно.

Таблица 1

Зависимость выхода граната от концентрации раствора и времени синтеза

№№ п. п.	Длительность опыта, час.	Концентр. NaCl, г/л	Выход граната, мол. %	№№ п. п.	Длительность опыта, час.	Концентр. г/л	Выход граната, мол. %
Ш и х т а $6CaCO_3 \cdot Fe_2O_3 \cdot 3SiO_2$				Ш и х т а $3CaCO_3 \cdot Fe_2O_3 \cdot 3SiO_2$			
1	1,5	0,424	—	1	5,5	0,424	—
2	1,5	0,6488	40	2	5,5	2,876	30
3	8,0	1,6488	75	3	5,5	7,980	54
4	15,0	1,6488	95	4	5,5	15,0	65
5	20,0	1,6488	99	5	5,5	25,0	72
6	1,5	5,0	53	6	5,5	42,94	75
7	1,5	7,980	77	7	5,5	60,0	77
8	1,5	15,0	85	8	5,5	83,895	72
9	1,5	20,0	87	9	5,5	113,38	79
10	1,5	25,0	92	10	5,5	166,47	80
11	1,5	42,939	97	11	5,5	181,68	79
12	1,0	51,0	—	Ш и х т а $6CaCO_3 \cdot Fe_2O_3 \cdot 3SiO_2$			
13	1,25	51,0	50	1	17	—	—
14	1,5	51,0	90	2	64	—*	45
15	1,5	60,0	95	3	97	—	57
16	1,5	83,896	93	4	117,5	—	67
17	1,5	103,053	90	5	141	—	70
18	1,5	113,384	90	6	171	—	75
19	1,5	166,496	95	7	187,5	—	77

* Здесь и далее — в дистиллированной воде.

Предполагая, что скорость реакции лимитируется скоростью растворения исходных веществ (скоростью взаимодействия раствора с поверхностью твердых фаз или одной из фаз, растворение которой лимитирует процесс), можно объяснить наблюдаемую зависимость с позиции теории адсорбции молекул растворителя на поверхности твердой фазы.

При этом число молекул, реагирующих в единицу времени на поверхности, пропорционально числу адсорбированных молекул. Если выход граната пропорционален скорости растворения одной из твердых фаз, а последняя зависит от концентрации адсорбированных на поверхности молекул растворителя, то зависимость выхода граната от концентрации будет иметь вид изотермы адсорбции:

$$q = c(b + ac),$$

где q — выход граната, a и b — константы, c — концентрация NaCl. Проверка этой зависимости $q = q(c)$ дала следующие эмпирические формулы, хорошо согласующиеся с полученными результатами:

$$q_{6CaCo_3} = c / (0,97c + 0,35);$$
$$q_{3CaCo_3} = c / (8,53c + 0,05).$$

Таким образом, зависимость каталитического действия NaCl от концентрации его в растворе связана с адсорбцией активных молекул растворителя на поверхности твердой фазы, а скорость реакции лимитируется растворением одного из исходных веществ.

Институт геологии и геофизики
Сибирского отделения Академии наук СССР
Новосибирск

Поступило
18 II 1971

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Д. В. Калинин, О. Н. Овчинникова, ДАН, 181, № 5 (1968). ² Д. В. Калинин, О. Н. Овчинникова, Геология и геофизика, № 3 (1970). ³ А. П. Крещков, Основы аналитической химии, 2, 1965. ⁴ С. Брунауэр, Адсорбция газов и паров, ИЛ, 1948.