

В продуктах взаимодействия системы $\text{ZnSO}_4\text{--Fe}_2(\text{SO}_4)_3\text{--NaO}_2$ присутствуют разные фазы Na_2SO_4 , а также ZnO и Fe_2O_3 . На рентгенограммах хорошо проявляются рефлексы ZnFe_2O_4 (табл. 4). Достаточно эффективное образование феррита цинка в данной системе являлось, в определенной степени, наиболее ожидаемым. В этой системе как ZnO , так и Fe_2O_3 могут взаимодействовать между собой в момент образования — когда идет формирование их кристаллических решеток.

Таким образом, проведенные исследования свидетельствуют о том, что в результате самораспространяющегося взаимодействия в системах $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3\text{--ZnO--NaO}_2$ и $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3\text{--ZnSO}_4\text{--NaO}_2$ получаются оксиды железа и цинка повышенной активности, способные реагировать с образованием ZnFe_2O_4 . Скорость фронта СВВ определяется взаимодействием сульфатов металлов с супероксидом натрия. Изученные (или аналогичные) системы могут представлять интерес для прямого синтеза соединений типа оксид-оксид, а также для синтеза индивидуальных оксидов металлов или их смесей с повышенной активностью компонентов.

Литература

1. Шаповалов В.В., Гороховский А.Н. Закономерности самораспространяющегося взаимодействия сульфатов металлов с пероксидными соединениями натрия // Укр. хим. журнал, 2001. — Т. 67. — № 2. — С. 85–88.
2. Шаповалов В.В., Ванин В.И., Мнускина Ю.В. Кинетика термического разложения супероксида натрия // Вопросы химии и хим. технологии, 2002. — № 2 — С. 23–26.
3. Шаповалов В.В., Гороховский А.Н. К вопросу о моделировании процесса горения в гетерогенных твердофазных системах / Донец. гос. техн. ун-т. — Донецк, 1996. — 43 с. — Рус. — Деп. в ГНТБ Украины 29.04.96, № 1066-УК96. Анот. в: Реф. журн. Депоновані наукові роботи, 1997. — № 1.
4. Шаповалов В.В., Гороховский А.Н. Кинетика и механизм самораспространяющегося взаимодействия $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ с NaO_2 и Na_2O_2 // Укр. хим. журнал, 2000. — Т. 66. — № 4. — С. 77–81.
5. Мнускина Ю.В., Шаповалов В.В. Взаимодействие сульфата цинка с супероксидом натрия // Вопросы химии и хим. технол., 2006. — № 1. — С. 15–19.

© Берестовая А.А., Шаповалов В.В., Прилипко Ю.С., 2010

Поступила в редакцию 10.11.2009 г.

УДК 544.3: 546.41-31: 546.34¹175

Куликовская О.В., Шаповалов В.В. (ДонНТУ)

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ В СИСТЕМЕ CaO--LiNO_3

Установлены особенности фазообразования в оксидно-солевой системе CaO--LiNO_3 в интервале температур 30–300 °С.

Ключевые слова: оксид кальция, нитрат лития, дифференциально-термический анализ, плавление, ИК-спектры, рентгенофазовый анализ, проводимость, разупорядоченная структура.

Одним из способов очистки газовых выбросов в промышленности является адсорбция. В качестве поглотителей используются оксиды и гидроксиды щелочноземельных металлов, активированный уголь, цеолиты и

др. Значительный интерес представляет адсорбция кислых газов оксидом кальция [1]. Известно, что оксид кальция проявляет достаточную химическую активность лишь при температуре выше 400°C , что значительно ограничивает его применение. Установлено [2, 3], что добавка к CaO нитрата лития значительно снижает температуру взаимодействия оксида кальция с CO_2 и SO_2 и повышает скорость взаимодействия. Вместе с тем, причина этого эффекта не выяснена.

Целью настоящей работы является исследование системы CaO–LiNO₃ как потенциального высокоэффективного адсорбента кислых газов.

В соответствии с данными [4] обезвоживание LiNO₃ (квалификация «ч»), осуществлялось при температуре 130°C , а CaO (квалификация «ч») для удаления Ca(OH)₂ и CaCO₃ [5], прокаливался при температуре 900°C . LiCl сушили при температуре 120°C . Степень декарбонизации и дегидратации веществ контролировали ИК-спектроскопическим методом. Образцы для исследования готовились в герметичном боксе с пероксидом натрия в качестве поглотителя CO₂ и осушителя. Смеси готовили путем совместного растирания компонентов в агатовой ступке до фракции менее 0,01 мм. Масса образцов составляла от 0,4 до 0,5 г.

ДТА и термогравиметрический анализ проведен на установке с автоматической записью массы и чувствительностью $\pm 0,5$ мг при скорости нагрева 13 град/мин с использованием $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ в качестве эталона. ИК-спектры записаны на спектрофотометре «Specord 75IR». Рентгенофазовый анализ (РФА) образцов проведен методом порошка на дифрактометре «ДРОН-3» (CuK α -излучении). Пробы от воздействия атмосферной влаги защищали пленкой рентгеноаморфного полистирола толщиной 10 мкм.

Исходя из того, что оксид кальция является чрезвычайно тугоплавким

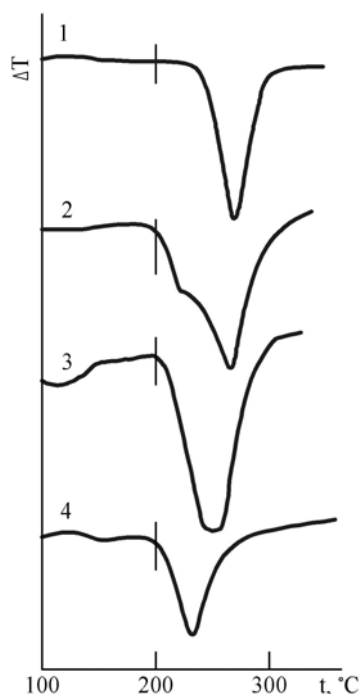
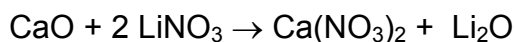


Рис. 1. Экспериментальные ДТА-кривые системы CaO:LiNO₃ при различном мольном соотношении компонентов: 1) LiNO₃; 2) CaO:LiNO₃ = 0,1:1; 3) CaO:LiNO₃ = 0,25:1; 4) CaO:LiNO₃ = 1:1

кристаллическим веществом с температурой плавления 2627°C [6] и вследствие чего выдерживает воздействие многих веществ при высоких температурах, трудно было ожидать его высокую активность по отношению к солям лития. Вместе с тем, как видно из рис.1, кривые ДТА LiNO₃ претерпевают значительные изменения в присутствии оксида кальция. На кривой ДТА нитрата лития наблюдается эндотермический эффект плавления при температуре 253°C , что совпадает с данными [6]. При добавлении к нитрату лития оксида кальция на кривой ДТА кроме эндотермического эффекта плавления LiNO₃ появляется более низкотемпературный эндотермический эффект при 180°C . При увеличении соотношения CaO:LiNO₃ оба эффекта сливаются, и на кривой ДТА наблюдается один широкий эндотермический эффект. При мольном соотношении CaO:LiNO₃ $\approx 1:1$ фиксируется один эффект при 180°C . Охлаждение данной системы в условиях ДТА от 300°C до комнатной температуры сопровождается экзотермическим эффектом, что характерно для

обратимых процессов, например, фазовых переходов. Обменное взаимодействие по схеме:



по термодинамическим оценкам ΔG реализоваться не может, поэтому одной из

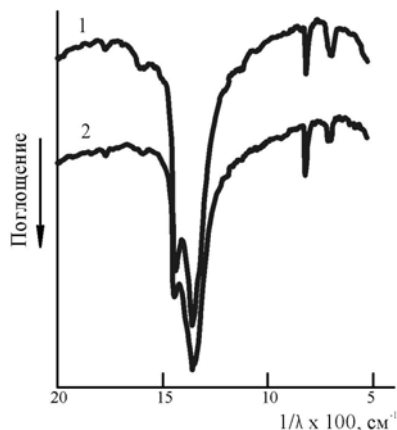


Рис. 2. ИК-спектры смеси CaO и LiNO₃ в соотношении 1:2. 1 — механической смеси; 2 — после нагревания до 250°C

причин термического поведения рассматриваемой системы может быть образование эвтектики CaO–LiNO₃. Это подтверждается данными ИК-спектроскопии и РФА (рис.2, таблица). ИК-спектры как механической смеси компонентов, так и системы CaO–LiNO₃ после нагрева и охлаждения идентичны и содержат полосы колебаний N-O аниона NO₃⁻ нитрата лития.

Согласно данным РФА параметры кристаллических решеток оксида кальция и нитрата лития, как в механической смеси, так и системы CaO–LiNO₃ после взаимодействия остаются неизменными. Это может свидетельствовать о том, что при нагревании данной системы происходит эвтектическое

Таблица 1. Данные РФА продукта взаимодействия CaO–LiNO₃ при мольном соотношении 1: 2

Механическая смесь CaO–LiNO ₃		Термически обработанная смесь CaO–LiNO ₃		LiNO ₃		CaO	
d, Å	I/ I ₀ , %	d, Å	I/ I ₀ , %	d, Å	I/ I ₀ , %	d, Å	I/ I ₀ , %
3,59	41	3,59	29	3,60	100		
2,778	98	2,778	98	2,79	83	2,778	34
2,54	60	2,54	53	2,54	74		
2,404	98	2,406	100			2,405	100
2,133	28	2,132	28	2,134	86		
-	-	1,965	2	1,968	2		
1,722	18	1,723	7	1,725	14		
1,703	100	1,703	91			1,701	45
1,529	3	1,530	4	1,528	9		
1,452	37	1,453	27			1,451	10
1,390	36	1,390	24			1,390	5
1,372	5	1,372	5	1,373	14		
1,356	3	1,356	2	1,355	7		
1,269	2	1,269	2	1,269	3		
1,255	4	1,255	1	1,255	4		
1,204	15	1,203	12			1,203	4

Для такого тугоплавкого соединения как оксид кальция такая совместная температура плавления является аномально низкой. Возможной причиной этого может быть ион лития, так как он имеет самый маленький ионный радиус среди металлов периодической системы. Вместе с тем, причиной понижения температуры плавления может быть и нитрат-ион. Для выбора одного из альтернативных вариантов был проведен эксперимент с образцами,

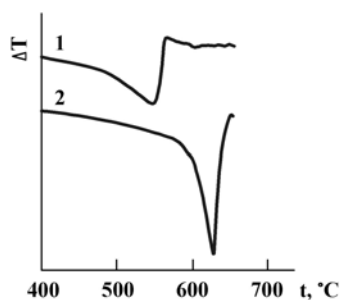


Рис. 3. ДТА-кривые: 1 — системы CaO:LiCl = 1:2; 2 — LiCl

содержащими CaO и LiCl (рис. 3). Температура плавления чистого хлорида лития составляет 610°C [6]. При совместном нагревании системы CaO–LiCl температура начала плавления соответствует 532°C. Разница между температурой плавления LiCl и его смеси с CaO составляет 78°C, что близко к понижению температуры в системе CaO–LiNO₃ — 73°C. Следовательно изменение природы аниона соли практически не повлияло на понижение температуры ее плавления. Таким образом, наиболее

вероятной причиной наблюдаемых эффектов является ион лития.

Как известно, одной из причин предшествующих взаимодействию компонентов в твердой фазе, является фазовое превращение первого или второго рода в одном из реагирующих веществ. Последние не фиксируются дифференциально-термическим методом, так как не связаны с изменением энтальпии, но могут проявиться в изменении электропроводности, теплоемкости, магнитных свойств и т. д. Одной из характеристик системы чувствительной к изменению состояния вещества является электропроводность. Измерение сопротивления LiNO₃ (рис. 4) в режиме нагрева показало существенное увеличение проводимости в температурном интервале от 180°C до температуры плавления (253°C). Можно предположить, что плавлению LiNO₃ предшествует стадия накопления точечных дефектов, приводящая к разупорядочиванию его кристаллической решетки (рис. 4). При отсутствии значительного теплопоглощения происходит искажение одной из подрешеток Li⁺ или NO₃⁻. Появляющиеся вакансии облегчают диффузию анионов или катионов в решетке LiNO₃. В этом случае в системе возникает ионная проводимость. Следовательно, при нагреве нитрата лития происходит следующее его преобразование:

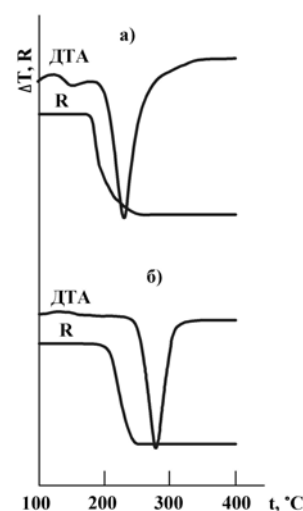
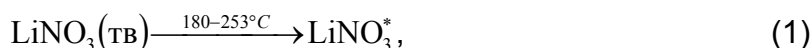


Рис. 4. Кривые ДТА и изменения электрического сопротивления (R) при нагреве: а) системы CaO:LiNO₃ = 1:1; б) LiNO₃



где LiNO₃^{*} с разупорядоченной структурой решетки.

Обращает на себя внимание тот факт, что именно при 180°C наблюдается взаимодействие LiNO₃ с CaO (рис.4). Появление дефектов в решетке нитрата лития и ее разупорядочивание приводят к повышенной подвижности ионов лития и их диффузии в кристаллическую решетку оксида кальция, вызывая ее дестабилизацию. Расчет, выполненный в предположении, что проводимость системы пропорциональна числу носителей заряда, а последнее пропорционально exp(-E/RT), показывает, что процесс (1) имеет следующие кинетические параметры: E/R= 17250±1450 К, частотный фактор k₀ = (1,8±0,7)·10¹³ с⁻¹. Значение E, равное 1,5 эВ, и k₀ близки, соответственно, к обычным значениям энергии образования точечных дефектов и частоте

колебаний атомов. Аналогичные значения ($E/R = 19000$ К, $k_0 = 0,6 \cdot 10^{13}$ с⁻¹) получены для процесса разупорядочивания подрешетки ионов Na⁺ в кристаллической структуре Na₂O₂ [7]. Сравнение значений k_0 для нитрата лития и пероксида натрия показывает, что для LiNO₃ k_0 примерно в три раза выше, чем для Na₂O₂. Это является вполне логичным, если полученные значения частотного фактора отнести к ионам Li⁺ поскольку они примерно в три раза легче ионов Na⁺.

Для подтверждения эксперимента ДТА была предложена следующая модель происходящего при нагревании процесса:



Схеме (1)–(3) отвечает система кинетических уравнений: для LiNO_{3(ТВ)}:

$$\frac{dm(\text{LiNO}_3(\text{ТВ}))}{dt} = -m_0(\text{LiNO}_3(\text{ТВ})) \cdot k_{01} \cdot \exp\left(-\frac{E_1}{RT}\right) \cdot f(\alpha(\text{LiNO}_3(\text{ТВ})));$$

для LiNO_{3(Ж)}:

$$\frac{dm(\text{LiNO}_3(\text{Ж}))}{dt} = k_{02} \cdot \exp\left(-\frac{E_2}{RT}\right) \cdot m(\text{LiNO}_3^*);$$

для CaO:

$$\frac{dm(\text{CaO})}{dt} = -m_0(\text{CaO}) \cdot k_{03} \cdot \exp\left(-\frac{E_3}{RT}\right) \cdot f(\alpha(\text{CaO}));$$

для LiNO₃^{*}:

$$\frac{dm(\text{LiNO}_3^*)}{dt} = -\frac{dm(\text{LiNO}_3(\text{ТВ}))}{dt} - \frac{dm(\text{LiNO}_3(\text{Ж}))}{dt} + \frac{M(\text{LiNO}_3^*)}{n \cdot M(\text{CaO})} \cdot \frac{dm(\text{CaO})}{dt};$$

$$f(\alpha(\text{LiNO}_3(\text{ТВ}))) = (1 - \alpha_1);$$

$$f(\alpha(\text{CaO})) = (1 - \alpha_2) \cdot \alpha_2^{2,1/3,2} \cdot m(\text{LiNO}_3^*);$$

где t — время, m_i и m_{0i} — текущая и исходная доля реагирующего компонента, k_{0i} — предэкспоненциальный множитель, E — эффективная энергия активации, $f(\alpha)$ — кинетическая функция, зависящая от механизма процесса,

α — степень превращения, $\alpha_i = 1 - \frac{m_i}{m_{0i}}$, n — стехиометрический коэффициент

реакции, M — молекулярная масса компонента.

Вследствие неизотермичности процессов анализ соответствующей системы кинетических уравнений проведен с участием уравнения теплового баланса ДТА [8]:

$$\frac{dT}{d\tau} = \frac{1-h}{C} \sum \Delta H_i \frac{dm_i}{d\tau} - \frac{2}{C_p R_o} [\beta(T - T_n) + \sigma_0 \varepsilon (T^4 - T_n^4)],$$

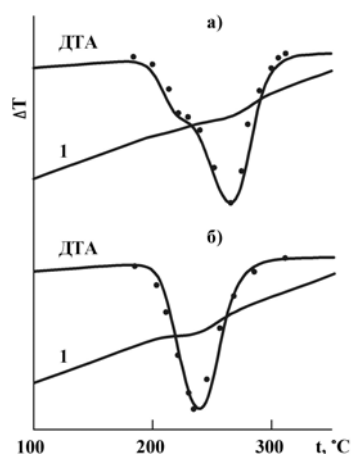


Рис. 5. Расчетная ДТА-кривая для систем: а) $\text{CaO}:\text{LiNO}_3 = 0,1:1$; б) $\text{CaO}:\text{LiNO}_3 = 1:1$. 1 — температура образца. Точки взяты из экспериментальных кривых ДТА

где T — текущая температура образца; C — средняя удельная теплоемкость образца; ρ , D — плотность и диаметр образца; σ_0 — постоянная Стефана-Больцмана; ε — приведенная степень черноты образца; β — коэффициент конвективного теплообмена между образцом и атмосферой печи; ΔH_i — тепловой эффект i -й реакции $T_n = b\tau$ — температура печи, b — скорость нагрева.

Численный расчет приведенной выше системы (2)–(3) дифференциальных уравнений показал, что при определенном наборе кинетических параметров процесса, например

$$E_2/R = 12,2 \cdot 10^3 \text{ K}, \quad k_{02} = 2,75 \cdot 10^8 \text{ c}^{-1},$$

$$E_3/R = 9,1 \cdot 10^3 \text{ K}, \quad k_{03} = 2,45 \cdot 10^7 \text{ c}^{-1},$$

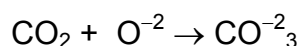
$$C = 1,34 \text{ Дж}/(\text{К} \cdot \text{кг}),$$

теоретическая модель вполне удовлетворительно описывает экспериментальные данные (рис. 5).

Таким образом, можно сделать вывод, что активация оксида кальция нитратом лития обусловлена разупорядочиванием подрешетки ионов лития в нитрате лития, которые приобретают повышенную подвижность и диффундируют в кристаллическую решетку CaO , вызывая ее дестабилизацию. Это облегчает образование эвтектической смеси $\text{CaO}-\text{LiNO}_3$. В последней, вероятно, облегчается диссоциация CaO по схеме:



Ион O^{-2} в эвтектической смеси является достаточно подвижным и легко взаимодействует с CO_2 с образованием карбонат-иона по схеме:



Литература

1. Пат. 2104774 РФ, МПК В01J20/04, В01D53/02. Химический поглотитель диоксида углерода / Самонин В.В., Тамамьян А.Н., Осокин С.Л. — № 96117988/25; Заявл. 10.09.1996; Опубл. 20.02.1998.
2. А. с. СССР № 313479 от 3 мая 1990 / В.С.Масляев, Шаповалов В.В., Ежовский Г.К., Шрамко А.Г.
- 3 Куликовская О. В., Шаповалов В.В. Активация оксида кальция солями лития // Тезисы международной научно-технической конференции «Функциональные и конструкционные материалы». — Донецк: НТЦ НАНУ «Реактивэлектрон», 2009. — С. 17.
4. Плющев В.И. Химия и технология соединений лития, рубидия и цезия. — М.: Химия, 1970. — 498 с.
5. Родякин В. В. Кальций, его соединения и сплавы. — М.: Metallurgizdat, 1967, — 114 с.
6. Химическая энциклопедия: в 5 т.: Т2: Даффа-Меди / Под ред. И. Л. Кнуняц. — М.: Сов. Энциклопедия, 1990. — 671 с.
7. Мнускина Ю.В., Шаповалов В.В., Ванин В.И. Об особенностях взаимодействия NaO_2 и Na_2O_2 с сульфатом кадмия // Вопросы химии и хим. технологии, 2005. — № 3. — С. 25–28
8. Гороховский А.Н., Шаповалов В.В. Экспериментальное и теоретическое моделирование термического анализа // Наукові праці ДонНТУ. Серія: Хімія і хімічна технологія, 2000. — Вып. 13. — С. 50–56.

© Куликовская О.В., Шаповалов В.В., 2010

Поступила в редакцию 10.11.2009 г.