

УДК 544.3: 546.41-31: 546.34'175: 66.074.3

Куликовская О.В., Шаповалова Т.В. (ДонНТУ)

### МОДЕЛЬ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В СИСТЕМАХ $\text{LiNO}_3\text{--CaO}$ И $\text{LiNO}_3\text{--CaO--CO}_2$

*Методом термического анализа изучено взаимодействие в системах  $\text{LiNO}_3\text{--CaO}$  и  $\text{LiNO}_3\text{--CaO--CO}_2$ . Предложены схемы процессов, которые протекают между компонентами. Составленная кинетическая модель для этих систем согласуется с экспериментальными данными.*

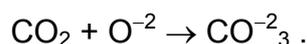
*Ключевые слова: оксид кальция, нитрат лития, диоксид углерода(IV), дифференциально-термический анализ, активация процесса, моделирование, предэкспоненциальный множитель, энергия активации.*

Ранее [1] нами были установлены особенности взаимодействия в оксидно-солевой системе  $\text{LiNO}_3\text{--CaO}$ . При температуре  $180^\circ\text{C}$  в данной системе происходит разупорядочивание кристаллической решетки нитрата лития. Высказано предположение, что ионы  $\text{Li}^+$  диффундируют в кристаллическую решетку  $\text{CaO}$ , вызывая ее дестабилизацию. Это облегчает диссоциацию  $\text{CaO}$  по схеме:



и, в конечном итоге, приводит к образованию эвтектической смеси  $\text{LiNO}_3\text{--CaO}$ .

Ион  $\text{O}^{-2}$  как в дестабилизированной решетке  $\text{CaO}$ , так и в эвтектической смеси должен являться достаточно подвижным и легко взаимодействовать с  $\text{CO}_2$  с образованием карбонат-иона по схеме:



Цель работы состояла в построение математических моделей систем  $\text{LiNO}_3\text{--CaO}$  и  $\text{LiNO}_3\text{--CaO--CO}_2$  и проверке предположения об активации взаимодействия  $\text{CaO}$  с  $\text{CO}_2$  в присутствии солей лития.

В работе использовались высушенный при  $130^\circ\text{C}$  азотнокислый литий (квалификации «ч») и оксид кальция (квалификации «ч») прокаленный при температуре  $900^\circ\text{C}$ . Степень чистоты и качество сушки контролировалось ИК-спектроскопией. Образцы для исследования готовились в герметичном боксе с пероксидом натрия в качестве поглотителя  $\text{CO}_2$  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. Чувствительность по  $\Delta T$  на ДТА кривых составляла  $1$  град/см. УФ- и видимые спектры записывались на спектрофотометре «Specord M40».

Учитывая разупорядочивание кристаллической решетки нитрата лития, взаимодействие в системе  $\text{LiNO}_3\text{--CaO}$  можно аппроксимировать следующей системой уравнений:





Для схемы(1)–(3) кинетические уравнения имеют следующий вид:  
Для  $\text{LiNO}_3(\text{ТВ})$ :

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

для  $\text{LiNO}_3^*$ :

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

для  $\text{LiNO}_3(\text{ж})$ :

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

для  $\text{CaO}$ :

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

для  $n\text{CaO} \cdot \text{LiNO}_3^*$ :

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

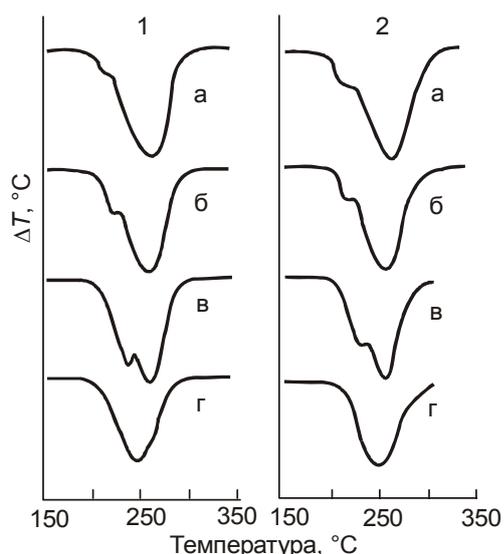
$$f(\alpha(\text{LiNO}_3(\text{ТВ}))) = (1 - \alpha_1);$$

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

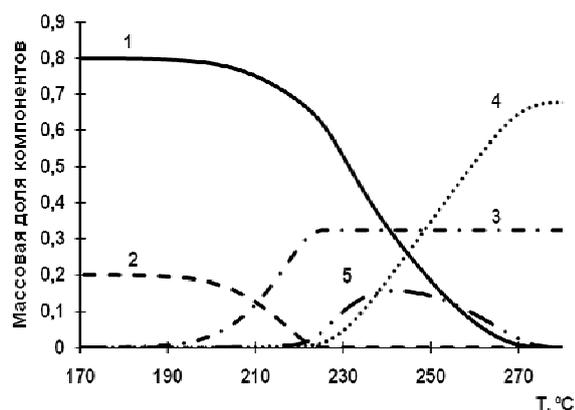
где  $t$  — время,  $m_i$  и  $m_{0i}$  — текущая и исходная доля реагирующего компонента,  $k_{0i}$  — предэкспоненциальный множитель,  $E$  — эффективная энергия активации,  $f(\alpha)$  — кинетическая функция, зависящая от механизма процесса,  $\alpha$  — степень превращения,  $\alpha_i = 1 - m_i/m_{0i}$ ,  $n$  — стехиометрический коэффициент реакции,  $M$  — молекулярная масса компонента.

Вследствие неизотермичности процессов анализ соответствующей системы кинетических уравнений проведен с участием уравнения теплового баланса ДТА [2]. Численное моделирование поведения системы (1)–(3) в условиях ДТА выполнено при варьировании значений кинетических параметров в пределах:  $E_1/R = (17250 \pm 1450)$  К,  $E_2/R = (12200 \pm 1200)$  К,  $E_3/R = (9100 \pm 1000)$  К,  $k_{01} = (1,8 \pm 0,7) \cdot 10^{13} \text{ с}^{-1}$ ,  $k_{02} = (11 \pm 8) \cdot 10^9 \text{ с}^{-1}$ ,  $k_{03} = (6,5 \pm 4,5) \cdot 10^7 \text{ с}^{-1}$ .

На рис.1 представлены расчетные (для средних значений кинетических параметров) и экспериментальные кривые ДТА для системы  $\text{LiNO}_3\text{--CaO}$  при различных соотношениях компонентов.



**Рис. 1.** ДТА-кривые для системы  $\text{LiNO}_3\text{-CaO}$ . Содержание  $\text{LiNO}_3$  % мас.: а – 95; б – 80; в – 60; г – 45. 1) Расчетные кривые ДТА; 2) Экспериментальные кривые ДТА



**Рис. 2.** Зависимость массовой доли компонентов в системе  $\text{LiNO}_3\text{-CaO}$  от температуры (скорость нагрева 13 град/мин.). Исходное содержание  $\text{LiNO}_3$  80 % мас.: 1 –  $\text{LiNO}_3$ ; 2 –  $\text{CaO}$ ; 3 –  $n\text{CaO}\cdot\text{LiNO}_3$ ; 4 –  $\text{LiNO}_3(\text{ж})$ ; 5 –  $\text{LiNO}_3$

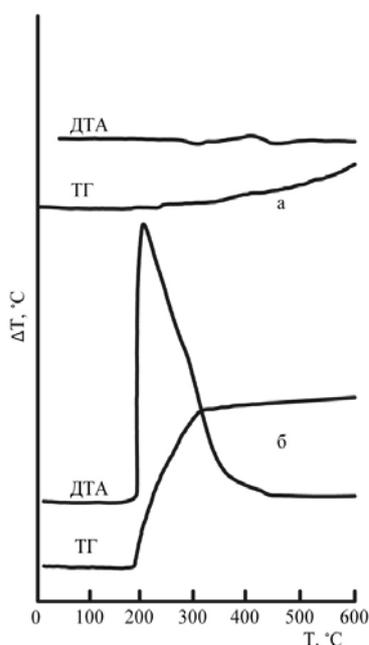
Как видно, наблюдается вполне удовлетворительное соответствие между расчетными кривыми ДТА и экспериментальными. Зависимость массовой доли компонентов в системе  $\text{LiNO}_3\text{-CaO}$  от температуры в условиях ДТА (рис. 2) показывает, что при  $T > 180^\circ\text{C}$  начинается разупорядочивание кристаллической

решетки  $\text{LiNO}_3$  и, соответственно, дестабилизация оксида кальция. Это должно привести к повышению реакционной способности  $\text{CaO}$  по отношению к  $\text{CO}_2$ .

Эксперимент показывает, что фиксируемое в пределах чувствительности эксперимента взаимодействие оксида кальция с диоксидом углерода (IV) в условиях ДТА начинается при температуре  $> 370^\circ\text{C}$ , сопровождается «размытым» экзотермическим эффектом и медленным приростом массы (рис. 3, а). В системе  $\text{CaO-LiNO}_3$  реакция с  $\text{CO}_2$  начинается при температуре  $185\text{--}195^\circ\text{C}$  и сопровождается сильным экзотермическим эффектом и значительным приростом массы (рис. 3, б). О значительном саморазогреве системы свидетельствует тот факт, что в продуктах реакции наряду с нитрат-ионом ( $\text{NO}_3^-$ ) спектрофотометрически обнаружена полоса нитрит-иона ( $\text{NO}_2^-$ ) при 350 нм. Это можно объяснить частичным разложением нитрата лития до нитрита по реакции [3]:

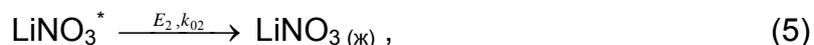


Таким образом, имеет место совпадение температуры взаимодействия системы  $\text{CaO-LiNO}_3$  с  $\text{CO}_2$  с температурой разупорядочивания кристаллической

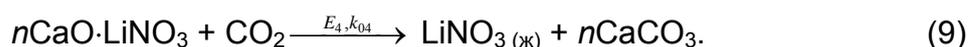


**Рис. 3.** Экспериментальные ДТА-кривые систем: а)  $\text{CaO-CO}_2$ ; б)  $\text{LiNO}_3\text{-CaO-CO}_2$  (10 % мас.  $\text{LiNO}_3$ )

решетки  $\text{LiNO}_3$  и последующей дестабилизацией решетки  $\text{CaO}$ . Это позволяет предложить следующую схему взаимодействия в системе  $\text{LiNO}_3\text{--CaO--CO}_2$  на начальном этапе взаимодействия:



В процессе поглощения  $\text{CO}_2$  за счет реакции (7) система разогревается выше температуры плавления  $\text{LiNO}_3$ , поэтому вместо реакций (6) и (7) будут справедливы реакции:



Приведенная схема предполагает, что в процессе образования  $\text{CaCO}_3$  нитрат лития освобождается и может вновь участвовать в активации  $\text{CaO}$ . Таким образом, по сути, реализуется каталитический процесс взаимодействия  $\text{CaO}$  и  $\text{CO}_2$ . Последнее подтверждается данными, приведенными в таблице. Как видно, даже относительно небольшое содержание нитрата лития способствует практически полному превращению  $\text{CaO}$  в  $\text{CaCO}_3$ .

**Таблица 1.** Количественная характеристика поглощения диоксида углерода (IV) оксидом кальция в присутствии  $\text{LiNO}_3$

Система	Содержание $\text{CaO}$		Содержание $\text{LiNO}_3$		Прирост массы, г	% связывания $\text{CaO}$
	г	%	г	%		
$\text{CaO}$	0,6	100	-	-	0,05	10,6
$\text{LiNO}_3\text{--CaO}$	0,551	95	0,029	5	0,35	80,8
	0,54	90	0,06	10	0,42	98,9
	0,51	85	0,09	15	0,38	94,8
	0,48	80	0,12	20	0,34	90,2

Если для упрощения пренебречь уплотнением порошкообразного образца вследствие образования  $\text{CaCO}_3$  и, соответственно, принять равный доступ  $\text{CO}_2$  к поверхности частиц реагирующей системы по мере протекания реакции, то кинетика процессов (4)–(7) будет описываться следующими уравнениями:

для  $\text{LiNO}_3(\text{ТВ})$  (10)

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

для  $\text{LiNO}_3(\text{Ж})$  (11)

$$\frac{dm(\text{LiNO}_3(\text{Ж}))}{dt} = k_{02} \cdot \exp\left(-\frac{E_2}{R \cdot T}\right) \cdot m(\text{LiNO}_3^*) + \frac{M(\text{LiNO}_3)}{M(n\text{CaO} \cdot \text{LiNO}_3)} \cdot \frac{dm(\text{CaCO}_3)}{dt};$$

для CaO: (12)

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

для CaCO<sub>3</sub> (13)

$$\frac{dm(\text{CaCO}_3)}{dt} = \frac{n \cdot M(\text{CaCO}_3)}{M(n\text{CaO} \cdot \text{LiNO}_3)} \cdot k_{04} \cdot \exp\left(-\frac{E_4}{R \cdot T}\right) \cdot m(n\text{CaO} \cdot \text{LiNO}_3);$$

для LiNO<sub>3</sub><sup>\*</sup> (14)

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

для nCaO·LiNO<sub>3</sub><sup>\*</sup> (15)

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

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

$$f(\alpha(\text{CaO})) = (1 - \alpha_2) \cdot \alpha_2^{2,1/3,2} \cdot m(\text{LiNO}_3^*) \quad (16)$$

После разогрева системы уравнения (11), (14) и (16) заменяются уравнениями (17)–(18):

для LiNO<sub>3</sub>(ж) (17)

$$\frac{dm(\text{LiNO}_3(\text{Ж}))}{dt} = k_{02} \cdot \exp\left(-\frac{E_2}{R \cdot T}\right) \cdot m(\text{LiNO}_3^*) + \frac{M(\text{LiNO}_3)}{M(n\text{CaO} \cdot \text{LiNO}_3)} \cdot \frac{dm(\text{CaCO}_3)}{dt} + \frac{M(\text{LiNO}_3(\text{Ж}))}{n \cdot M(\text{CaO})} \cdot \frac{dm(\text{CaO})}{dt};$$

для LiNO<sub>3</sub><sup>\*</sup> (18)

$$\frac{dm(\text{LiNO}_3^*)}{dt} = -\frac{dm(\text{LiNO}_3(\text{ТВ}))}{dt} - \frac{dm(\text{LiNO}_3(\text{Ж}))}{dt};$$

$$f(\alpha(\text{CaO})) = (1 - \alpha_2) \cdot \alpha_2^{2,1/3,2} \cdot m(\text{LiNO}_3(\text{Ж})); \quad (19)$$

Решение приведенных дифференциальных уравнений (рис. 4–5)

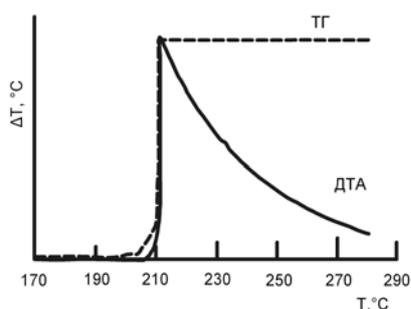
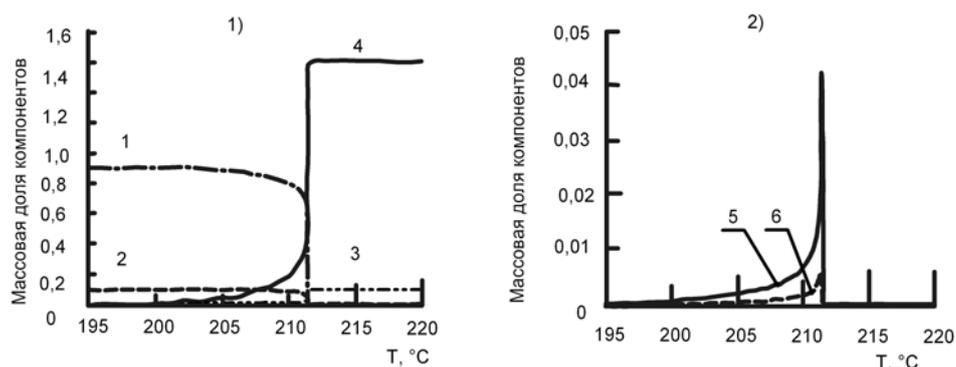


Рис. 4. Расчетная ДТА-кривая для системы LiNO<sub>3</sub>-CaO-CO<sub>2</sub> (10% мас. LiNO<sub>3</sub>)

адекватно описывает процессы (1)–(4) с таким набором кинетических характеристик:  $E_4/R = 10,35 \cdot 10^3 \text{ К}$ ,  $k_{04} = 5,34 \cdot 10^9 \text{ с}^{-1}$ . В условиях эксперимента диоксид углерода (IV) подается реакционную зону непрерывно, вследствие чего твердые составляющие системы LiNO<sub>3</sub> и CaO принимаются за 100 % (мас.).

Именно поэтому на рис. 5 массовая доля карбоната кальция составляет 1,6, что свидетельствует о приращении массы в соответствии со стехиометрией реакции (9).



**Рис. 5.** Зависимость массовой доли компонентов в системе  $\text{LiNO}_3\text{-CaO-CO}_2$  от температуры (скорость нагрева 13 град/мин.). Исходное содержание  $\text{LiNO}_3$  10% мас.: 1 – CaO; 2 –  $\text{LiNO}_3$ ; 3 –  $\text{CaCO}_3$ ; 4 –  $\text{LiNO}_3(\text{ж})$ ; 5 –  $\text{LiNO}_3^*$ ; 6 –  $n\text{CaO}\cdot\text{LiNO}_3$

Таким образом, установлено, что интенсивное взаимодействие в системе  $\text{LiNO}_3\text{-CaO-CO}_2$  начинается при температуре около 190 °C. Взаимодействие смеси  $\text{LiNO}_3\text{-CaO}$  с  $\text{CO}_2$  начинается в области тех же температур, что и разупорядочивание структуры азотнокислого лития. Нитрат лития выполняет функцию катализатора реакции CaO с  $\text{CO}_2$ . Предложенная математическая (кинетическая) модель удовлетворительно описывает экспериментальные данные.

Авторы выражают благодарность проф. В.В. Шаповалову за ряд ценных советов, сделанных при подготовке данной работы к публикации.

### Литература

1. 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.
2. 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.
3. Калинин В.Т., Локшин Э.П., Иваненко В.И., Громов О.Г. Исследование и разработка методов получения порошков сложных оксидов редких элементов IV-V групп и щелочных или щелочноземельных элементов заданного гранулометрического состава // Статьи трудов конференции к 75-летию КНЦ «Формирование основ современной стратегии природопользования в Евро-Арктическом регионе». — Апатиты: КНЦ, 2005. Доступный с: <http://www.kolasc.net.ru/russian/innovation/ksc-75.html>.

© Куликовская О.В., Шаповалова Т.В., 2010

Поступила в редакцию 25.02.2010 г.

УДК 546.723/742:662.611:54.061:66.011

**Берестовая А.А., Шаповалов В.В. (ДонНТУ)**

### САМОРАСПРОСТРАНЯЮЩЕЕСЯ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В СИСТЕМАХ $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3\text{-NiO-NaO}_2$ , $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3\text{-NiSO}_4\text{-NaO}_2$

Методами ИК-спектроскопии, термического (ДТА и ТГ) и рентгенофазового анализа изучено самораспространяющееся взаимодействие в никельсодержащих системах. Основными продуктами взаимодействия являются  $\text{NiO}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  и  $\text{O}_2$ .