

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ И АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 553.676 : 543(479,25)

ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ ПРОЦЕССА ДЕГИДРАТАЦИИ  
 СЕРПЕНТИНИТОВ АРМЕНИИ

Л. А. ХАЧАТРЯН, К. А. КОСТАНЯН и В. В. АРУТЮНЯН

Институт общей и неорганической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 29 II 1980

Приведены результаты определения кинетических констант в неизотермических условиях, в частности, энергии активации процесса дегидратации ряда серпентинитов Армении, отличающихся минеральным составом, микротекстурой и строением основного порообразующего минерала. Показано, что величина кажущейся энергии активации находится в пределах 142,18–227,04 кДж/моль. Это дает основание предполагать, что процессы дегидратации этих пород лимитируются диффузионными процессами.

Рис. 2, табл. 2, библиографические ссылки 14.

Весьма распространенные магнезиально-силикатные горные породы применяются в качестве дешевого и легко доступного комплексного сырья для получения щелочестойких фильтров [1], огнеупорных, кислото- и щелочестойких керамических изделий [2], в производстве строительных материалов, вяжущего материала [3, 4], как дефторирующие агенты растворов, в сельском хозяйстве для опрыскивания виноградных лоз вместо сульфата магния [5] и т. п. Кроме того, термохимической обработкой [6, 7], разложением кислотой [5] или кислотно-солевым методом [8] из этих пород извлекаются ценные продукты: окиси и соли магния, металлический магний, кремнезем и др. Наши исследования показали целесообразность применения этих пород для получения новых неорганических термостойких полимеров—искусственных асбестов и слюд [9].

В связи с вышесказанным вопрос определения кинетических констант процесса дегидратации магнезиально-силикатных горных пород представляет актуальную задачу. Однако публикации по этому вопросу весьма ограничены [10].

Армянская ССР располагает значительными ресурсами магнезиально-силикатных и близких к ним по составу горных пород, представляющих собой полиминеральные образования. Они представлены в виде серпентинитов и серпентинизированных дунитов, серпентин же присутст-

вует в виде антигорита, хризотила и реже серпофита. В зависимости от преобладания в составе серпентинитов той или иной разновидности серпентина среди них различаются следующие типы: антигоритовые, хризотилловые и антигорит-хризотилловые (серпентиниты смешанного состава), для которых характерна петельчатая, спутанно-волокнуистая и чешуйчатая микротекстуры.

В настоящем сообщении приводятся результаты определения кинетических констант, в частности, энергии активации  $E^*$  процесса дегидратации ряда серпентинитов Армении, отличающихся химическим, минеральным составами, микротекстурой, а также строением основного порообразующего минерала — серпентина (табл. 1).

Таблица 1

Минеральный состав исходных серпентинитов

Наименование	М и н е р а л	Содержание, %	Микротекстура
Серпентинит-1	Антигорит	75—78	Чешуйчатая, спутанно-волокнуистая
	Хризотил	5—8	
	Моноклинные пироксены (диопсид, диаллаг)	7—10	
	Магнетит	5—7	
Серпентинит-2	Тонкочешуйчатый антигорит (в том числе ~5% хлорита)	80—85	Чешуйчатая
	Моноклинные пироксены	10—13	
	Магнетит	3—5	
Серпентинит-3	Антигорит	~70	Спутанно-волокнуистая
	Хризотил	10—13	
	Моноклинные пироксены (диопсид, диаллаг)	10—15	
	Магнетит	3—5	
Серпентинит-4	Хризотил (в том числе ~10% серпофита)	~85	Петельчатая
	Антигорит	следы	
	Моноклинные и ромбические пироксены	~10	
	Магнетит	4—6	

Термографические исследования проводились на дериватографе системы Ф. Паулик, И. Паулик и Эрдей. Все дериватограммы получены в одинаковых условиях: величина навески 500 мг, скорость нагрева 10°С/мин и чувствительность записи по ДТА и ДТГ 1/5. На рис. 1 приведены дериватограммы хризотилового (серпентинит-4), антигоритового (серпентинит-2) и смешанного состава (серпентинит-3) серпентинитов. Процесс дегидратации серпентинитов смешанного состава, серпентинита-1 и серпентинита-3 аналогичен, в связи с чем на рис. 1 приведена только де-

риватограмма серпентинита-3 (рис. 1—3). Из рис. 1 видно, что в зависимости от минерального состава и текстуро-структурных особенностей поведение магнезиально-силикатных пород при нагревании различно. В связи с этим нами определены кинетические константы процесса дегидратации для всех пород.

С этой целью нами выбран метод Хоровитца-Метцгера [11], приспособленный для получения экспериментальных данных топохимических процессов на дериватографе [12]. Предложенные им уравнения для расчета кинетических констант следующие:

$$\ln \left[ 1 - \left( \frac{W_0 - W_t}{W_0 - W_f} \right)^{1-n} \right] = \ln(1-n) + \frac{E^* \theta}{RT_s^2} \quad (1)$$

или

$$\ln \ln \frac{W_0 - W_t}{W_0 - W_f} = \frac{E^* \theta}{RT_s^2} \quad (2)$$

при  $1 \gg n > 2/3$

$$T - T_s = \theta; \quad \operatorname{tg} \alpha = \frac{E^*}{RT_s^2} \quad (3)$$

$$-1 = -\frac{Z}{q} \frac{RT_s^2}{E^*} \cdot e^{-\frac{E^*}{RT_s^2}} \quad (4)$$

$$C_s = \frac{W_0 - W_t}{W_0 - W_f} = n^{\frac{1}{1-n}} \quad (5)$$

где  $W_0$  — начальный вес,  $W_t$  — конечный вес,  $W_f$  — вес образца при данной температуре,  $E^*$  — энергия активации,  $n$  — порядок реакции,  $R$  — универсальная газовая постоянная,  $T_s$  — температура максимальной скорости реакции,  $\theta$  — разница в градусах между произвольно выбранной температурой на термогравиметрической кривой ( $T_\theta$ ) и температурой  $T_s$ ,  $Z$  — предэкспоненциальный фактор, необходимый для расчета  $k$ ,  $q$  — скорость нагрева вещества в печи, град/мин,  $C_s$  — концентрация вещества, при которой скорость реакции максимальна.

Для различных значений  $W$  и  $\theta$  в координатах

$$\ln \left[ 1 - \left( \frac{W_0 - W_t}{W_0 - W_f} \right)^{1-n} \right] - \ln(1-n) \quad \text{или} \quad \ln \ln \frac{W_0 - W_t}{W_0 - W_f}$$

$\theta$  получается в виде прямой линии, наклон которой равен  $\operatorname{tg} \alpha = \frac{E^*}{RT_s^2}$ .

Из уравнений (1), (2), (4) и (5) вычисляются значения  $E^*$ ,  $Z$  и  $n$ .

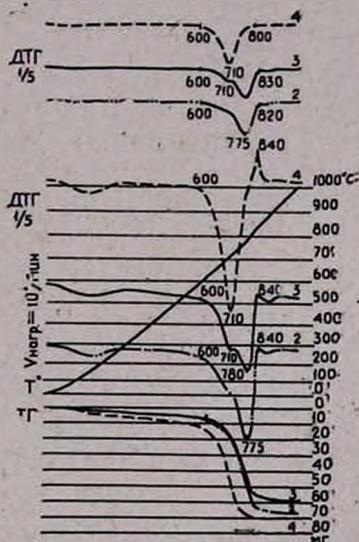


Рис. 1. Дериватограммы: 4 — серпентинита-4, 2 — серпентинита-3; 3 — серпентинита-2.

На рис. 2 представлена зависимость  $\ln \left[ 1 - \left( \frac{W_0 - W_t}{W_0 - W_f} \right)^{1-n} \right] - \ln(1-n)$  от  $\theta$  при дегидратации серпентинита-3.

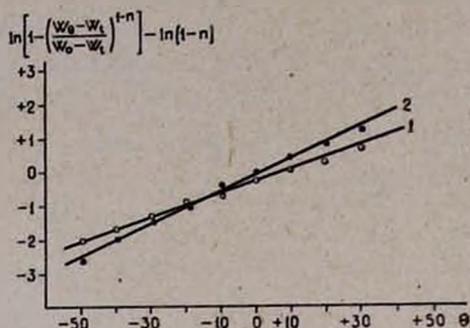


Рис. 2. Зависимость  $\ln \left[ 1 - \left( \frac{W_0 - W_t}{W_0 - W_f} \right)^{1-n} \right] - \ln(1-n)$  от  $\theta$  (°C) для процесса дегидратации серпентинита-3; 1 — эндоэффект I, 2 — эндоэффект II.

В табл. 2 приведены температурные характеристики, кинетические константы процесса дегидратации исследованных серпентинитов и кажущаяся энергия активации вблизи максимума скорости дегидратации, рассчитанная по трем методам: Хоровитца-Метцгера [11], Пилояна с сотр. [13] и Коатс-Редферна [14]. Метод Пилояна и сотр. [13] наиболее простой и быстрый, однако относительная погрешность составляет 15—20%.

Таблица 2  
Температурные характеристики и кинетические параметры процесса дегидратации серпентинитов

Наименование	Эндоэффект	Температурный интервал реакции, °C	$T_s$ (°C)	$C_s$	$n$	$Z$ , сек <sup>-1</sup>	$E^*$ , ккал моль		
							метод Хоровитца-Метцгера [11]	метод Пилояна с сотр. [13]	метод Коатс-Редферна [14]
Серпентинит-1	I	565—720	715	0,115	0,18	$0,35 \cdot 10^7$	29,20	—	—
	II	720—820	780	0,3414	0,855	$1,48 \cdot 10^{13}$	54,59	—	—
Серпентинит-2		600—820	775	0,286	0,63	$0,8 \cdot 10^{10}$	43,15	36,73	42,57
Серпентинит-3	I	600—725	710	0,1703	0,28	$1,66 \cdot 10^8$	33,45	29,50	—
	II	725—830	780	0,2475		$1,96 \cdot 10^{13}$	53,72	48,67	—
Серпентинит-4		600—800	710	0,333	0,48 0,82	$1,66 \cdot 10^8$	34,80	29,50	30,77

Принятый за основу наших расчетов метод Хоровитца-Метцгера более точный. Относительная погрешность определений составляет 3—7%.

Из представленных в табл. 2 данных видно, что дегидратация исследованных серпентинитов протекает в интервале 565—830°. Значения величин  $E^*$ , определенные вблизи максимума скорости дегидратации серпентинитов по всем трем методам близки между собой. Порядок реакции ( $n$ ) и предэкспоненциальный множитель ( $Z$ ) значительно отличаются по величине для пород с различным минеральным составом и микротекстурой. Значение  $E^*$  процесса дегидратации антигоритового серпентинита (серпентинит-2) составляет 177,50 кДж/моль, а хризотилового (серпентинит-4)—143,65 кДж/моль. Найденное значение  $E^*$  хризотилового серпентинита хорошо согласуется со значением  $E^*$  ломкого хризотил-асбеста (140,35 кДж/моль), приведенным в работе [10]. Для эндоэффектов-II серпентинитов смешанного состава (серпентинит-1 и серпентинит-3) повышенное значение  $E^* \sim 227$  кДж/моль, по-видимому, обусловлено сложностью процессов, протекающих при их нагревании —одновременно с процессом дегидратации антигорита происходит перестройка структуры хризотила при эндоэффекте-1, а также микротекстурой пород. Полученные значения  $E^* = 142—227$  кДж/моль свидетельствуют о том, что дегидратация исследуемых пород происходит не в кинетической, а в диффузионной области.

Таким образом, неизотермический метод может быть применен в первом приближении для изучения кинетики топохимических процессов в породах магнезиально-силикатного состава.

## ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՍԵՐՊԵՆՏԻՆԻՏՆԵՐԻ ԶՐԱԶՐԿՄԱՆ ՊՐՈՑԵՍԻ ԿԻՆԵՏԻԿԱՅԻ ՀԵՏԱԶՈՏՈՒԹՅՈՒՆԸ

Լ. Ա. ԽԱՉԱՏՐԻԱՆ, Կ. Ա. ԿՈՍՏԱՆԻԱՆ և Վ. Վ. ՀԱՐՈՒԹՅՈՒՆԻԱՆ

Բերված են տարբեր քիմիական և միներալային բաղադրության, միկրոտեքստուրայի, ինչպես նաև տարբեր կառուցվածքի հիմնական ապարազոյացնող միներալի պարունակությամբ սերպենտինիտների ջրազրկման պրոցեսի կինետիկական հաստատունների, մասնավորապես ակտիվացման էներգիայի որոշման արդյունքները ոչ իզոթերմիկ պայմաններում: Ցույց է տրված, որ թվացող ակտիվացման էներգիայի արժեքը 142—227 կՋ/մոլ սահմաններում է, որը հիմք է տալիս ենթադրելու, որ նշված ապարների ջրազրկման պրոցեսը սահմանափակվում է դիֆուզիոն պրոցեսներով:

## KINETIC INVESTIGATIONS OF THE DEHYDRATION PROCESS OF SERPENTINITES OF ARMENIA

L. A. KHACHATRIAN, K. A. KOSTANIAN and V. V. ARUTYUNIAN

Results of the determination of kinetic constants in non isothermal conditions, particularly these of activation energies of the dehydration process of some serpentinites of Armenia deferring in mineral compo-

sition, microtexture and structure of the main ore forming mineral have been given.

It has been shown that energy values of the apparent activation are in the range of 142.18—227.04  $k\text{-J/mol}$  leading us to the assumption that the dehydration processes of the ores in question are limited by diffusion processes.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. М. А. Матвеев, В. Ф. Зуева, ЖПХ, 39, 2 (1966).
2. Х. О. Геворкян, О. А. Мартиросян, Г. А. Пилоян, П. А. Товмасын, Изд. АН Арм. ССР, 20, 55 (1967).
3. П. И. Баженов, В. С. Сальникова, В. В. Прокофьева, Эксперимент в технической минералогии и петрографии (по материалам VII Совещания по эксперимент. и тех. мин. и петрографии), М., 1966.
4. О. П. Мчедлов-Петросян, Тр. IV совещ. по эксперимент. минералогии и петрографии, М., вып. 1, 1951, стр. 177.
5. K. V. Rao, D. Purushottam, Indian Mineral, 30, 36 (1976).
6. Г. И. Логинов, Е. М. Иоффе, Физические методы исследования свойств строительных материалов минерального происхождения, Сб. тр. Моск. инж.-стр. института им. В. В. Куйбышева, 1965, стр. 50.
7. М. В. Дарбинян, Изв. АН Арм. ССР, 7, 4 (1954).
8. Г. О. Григорян, Е. М. Хечумян, Дж. И. Алумян, Арм. хим. ж., 30, 927 (1977).
9. Л. А. Хачатрян, Автореферат канд. дисс., Л., 1969.
10. Н. Ю. Банзаракисев, А. М. Калинин, И. В. Матяш, М. В. Мохосоев, Изв. АН СССР, неорг. матер., 14, 550 (1978).
11. H. H. Horowitz, G. Metzger, Anal. Chem., 35, 1464 (1963).
12. Н. Д. Топор, Вестник МГУ, сер. IV, Геология, 1967, стр. 84.
13. Г. О. Пилоян, О. С. Новикова, О кинетике дегидратации синтетических цеолитов, Изв. АН СССР, неорг. матер., 2, 1298 (1966).
14. A. V. Coats, J. P. Redfern, Nature, 201, 68 (1964).