

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ И АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 532.73:546.161:546.41

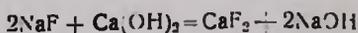
ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ РАСТВОРОВ ФТОРИДА
НАТРИЯ С ИЗВЕСТКОВЫМ МОЛОКОМ

Г. А. АРУТЮНЯН и Г. О. ГРИГОРЯН

Институт общей и неорганической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 22 VIII 1989

Изучено влияние температуры, продолжительности опыта и концентрации исходных компонентов на степень перехода фтора в CaF_2 по реакции:



Показано, что на степень перехода фтора в CaF_2 положительно влияет повышение температуры, продолжительность опыта и концентрация гидроксида кальция. При времени взаимодействия 5 мин, температуре 80° и концентрации известкового молока по CaO 26,7 г/л степень перехода фтора в осадок составляет 99,3%.

Расчитана константа скорости реакции. Вычисленное значение энергии активации составляет 6,323 кДж/моль.

Рис. 4, табл. 2, библиографические ссылки 5.

В работе [1] показано, что фторид кальция в коллоидном состоянии является инициатором направленного синтеза гидросиликатов кальция CSH . Одним из способов получения синтетического CaF_2 в коллоидном состоянии может служить реакция взаимодействия растворов фторидов металлов с известковым молоком [2].

Целью данной работы было изучение влияния температуры, продолжительности опыта и концентрации исходных компонентов на кинетику процесса. В экспериментах использовался фторид натрия марки «ч.» (ГОСТ-4463-66) и CaO марки «ч.» (ГОСТ 8677-66).

Известковое молоко определенной концентрации помещалось в реактор, погруженный в термостат, снабженный мешалкой и термометром, и интенсивно перемешивалось. По достижении заданной температуры в реактор подавалось рассчитанное количество NaF ($\text{CaO}:\text{NaF} = 1:1,1$ от стех.). По истечении времени перемешивания реакционная смесь отфильтровывалась и проводился анализ жидкой фазы на фтор по методике [8].

Полученные результаты представлены в табл. 1 и на рис. 1, 2. Из кривых (рис. 1, 2) видно, что взаимодействие идет с достаточно большой скоростью и до одной минуты степень перехода фтора из раствора в осадок достигает 87—92%. Затем скорость реакции протекает с торможением и уже при $t = 80^\circ$, концентрации известкового молока по CaO 26,7 г/л и времени взаимодействия 5 мин практически заканчивается (99,3%).

Для количественной оценки химической активности вещества определены величины константы скорости реакции. Сделана попытка

использовать уравнение Дроздова-Ротиняна [4]. Кинетические параметры определены по уравнению:

$$K = \frac{1}{\tau} \lg \frac{100}{100 - K_p} - \beta \frac{K_p}{\tau}, \quad (1)$$

где τ — время, мин; K_p — степень перехода фтора в осадок, %; β — коэффициент торможения, определяемый по тангенсу угла наклона кривых.

Данные по кинетике, представленные в табл. 1, обработаны в соответствии с уравнением (1) и в координатах $\frac{K_p}{\tau}$ от $\frac{1}{\tau} \lg \frac{100}{100 - K_p}$ получена прямолинейная зависимость (рис. 3).

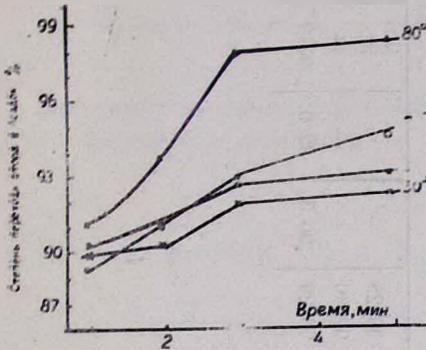


Рис. 1. Зависимость степени перехода фтора в осадок при различных температурах от продолжительности опыта.

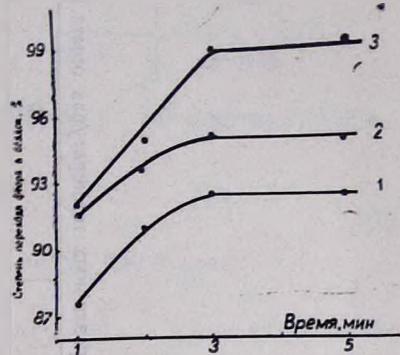


Рис. 2. Зависимость степени перехода фтора в осадок при различной концентрации известкового молока от продолжительности опыта.

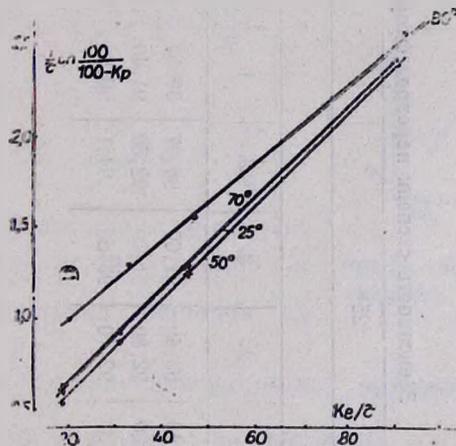


Рис. 3. Проверка уравнения (1) на данных по скорости взаимодействия фторида натрия с известковым молоком.

Рассчитаны средние константы скорости реакции и коэффициент торможения в интервале температур 25—80° (табл. 2).

Зависимость степени перехода фтора в осадок при различных температурах опыта и продолжительности

Таблица 1

Конц. известкового молока (СаО, г/л), °С	25°				50°				70°				80°			
	время, мин															
	1	2	3	5	1	2	3	5	1	2	3	5	1	2	3	5
13,3	88,40	90,40	91,60	94,07	89,50	89,9	90,20	90,25	—	—	—	—	87,7	91,00	92,4	92,3
17,8	91,90	92,80	91,70	92,50	91,40	91,90	94,32	92,30	—	—	—	—	91,60	93,60	95,10	94,80
26,7	91,20	92,10	93,60	94,1	90,90	91,2	92,90	93,20	90,3	92,0	93,9	94,6	92,10	94,70	98,90	99,30

Сравнение констант скорости реакции указывает на довольно быстрое возрастание коэффициента скорости реакции с повышением температуры. При температуре 50° наблюдается отклонение от общей зависимости, что можно объяснить повышением диффузионных факторов над кинетическими.

Таблица 2

$t, ^\circ\text{C}$	β	$K \cdot 10$	$\ln K$	$\frac{1}{T} \cdot 10^3$	$\left(\frac{1}{T}\right)^2 \cdot 10^3$	$\frac{1}{T} \ln K \cdot 10^{-3}$
25	0,025	1,47	0,385	3,35	11,42	1,3013
50	0,0242	1,02	0,0198	3,09	9,54	0,061
70	0,0246	3,27	1,1847	2,91	8,46	3,440
80	0,0208	6,05	1,8000	2,81	8,00	5,094
			3,3895	12,21	37,42	9,8964

Зависимость константы скорости реакции от абсолютной температуры выражается функцией:

$$K = K_0 e^{-\frac{E}{RT}} \quad (2)$$

Приводя функцию (2) к линейному виду, получаем:

$$\ln K = \ln K_0 - \frac{E}{R} \cdot \frac{1}{T} \quad (3)$$

Используя данные табл. 2, по уравнению (3) составлена система уравнений с двумя неизвестными $\ln K_0$

и $\frac{E}{R}$:

$$\begin{aligned} 3,3895 &= 4 \ln K_0 - 12,21 \cdot 10^{-3} \frac{E}{R} \\ 9,8964 \cdot 10^{-3} &= \\ &= 12,21 \cdot 10^{-3} \ln K_0 - 37,42 \cdot 10^{-6} \frac{E}{R} \end{aligned}$$

Решая два уравнения с двумя неизвестными, находим $\ln K_0 = 10,53$ и $\frac{E}{R} = 3193,62$. Подставив значения K_0

и $\frac{E}{R}$ в уравнение (2), получаем формулу, выражающую зависимость константы скорости реакции от температуры:

$$K = 374,21 e^{-\frac{3,193 \cdot 10^3}{T}}$$

В координатах $\lg k$ от $1/T$ рассчитана энергия активации (рис. 4), численно равная 6,245 кДж/моль. Вычисленное значение E по уравнению Аррениуса (2) составляет 6,323 кДж/моль. Они удовлетворительно совпадают.

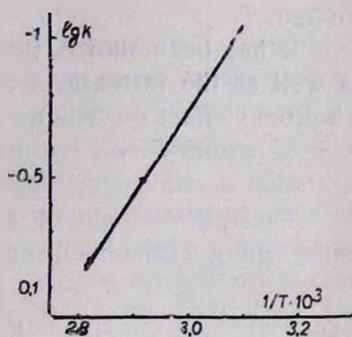
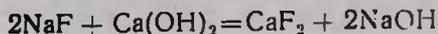


Рис. 4. Зависимость константы скорости взаимодействия от температуры.

ԿՐԱԿԱԹԻ ԵՎ ՆԱՏՐԻՈՒՄԻ ՋՏՈՐԻ ԼՈՒՍՈՒՑԹՆԵՐԻ
ԱԶԴԵՑՈՒԹՅԱՆ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆԸ

Գ. Ա. ՉԱՐՈՒԹՅՈՒՆՅԱՆ և Գ. Չ. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ

Ուսումնասիրված է շերմաստիճանի, փորձի տևողության, ելանյութերի կոնցենտրացիայի ազդեցությունը ֆտորի կալցիումի ֆտորիդի անցման աստիճանի վրա, ըստ ռեակցիայի՝



Ցույց է տրված, որ ֆտորի անցման աստիճանի վրա դրականորեն է ազդում շերմաստիճանի բարձրացումը, փոխազդեցության տևողությունը և կալցիումի հիդրօքսիդի կոնցենտրացիան:

80°-ի շերմաստիճանի, 5 ըրպե տևողության և կրակաթի մեջ CaO 26,7 գ/լ-ի դեպքում ֆտորի անցման աստիճանը նստվածքում կազմում է 99,3 %:

Հաշվված է ռեակցիայի արագության հաստատունը: Էներգիայի ակտիվացման հաշվարկային արժեքը կազմում է 6,323 կՋ/մոլ:

STUDY OF INTERACTION OF SODIUM FLUORIDE
SOLUTIONS WITH LIME MILK

G. A. HAROUTYUNIAN and G. H. GRIGORIAN

The influence of temperature, the test duration and concentration of the initial components on the conversion degree of fluorine into CaF₂ in accordance with 2NaF + Ca(OH)₂ = CaF₂ + 2NaOH reaction has been studied.

It has been shown, that the temperature rise, the test time extension as well as the increase of the concentration of calcium hydroxide have wholesome effect on fluorine conversion into CaF₂. It has been found that at 80°C within 5 min of reaction time and 26,7 g/l of lime milk concentration a conversion degree of fluorine into precipitate is 99,3%.

The rate constant of the reaction has been determined. An activation energy calculated was 6,323 kJ/mol.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Авт. свид. 1357352, СССР/Григорян Г. О., Григорян О. В., Мурадян А. Б., Григорян К. Г. — Бюлл. изобр., 1987, № 45.
2. Позин М. Е. — Технология минеральных солей, ч. II, изд. 4-е испр., Л., Химия, 1974, с. 1161.
3. Кельман Ф. И., Бруцкус Е. Б., Ошерович Р. X. — Методы анализа при контроле производства серной кислоты и фосфорных удобрений. М., Госхимиздат, 1963, с. 238.
4. Дроздов Б. В. — Труды II Всесоюзной конференции по теоретической и прикладной электрохимии, Киев, 1949, с. 106.
5. Практикум по физической химии/под ред. С. В. Горбачева. М., Высшая школа, 1966, изд. 2-е, с. 392.