

шее увеличение содержания кобальта не приводит к изменению параметра обращенности. Таким образом, в процессе спекания марганец-кобальтового феррита сохраняется тенденция Mn и Co занимать кристаллохимические позиции, характерные для соответствующих моноферритов [5].

Параметр кристаллической решетки a (см. рисунок) не имеет отклонений от правила Вегарда.

1. Чалый В. П., Новосадова Е. Б. Исследование индивидуальных гидроокисей марганца (II) и железа (II).— Укр. хим. журн., 1970, 36, № 8, с. 771—776.
2. Мессбауэровские исследования системы гидроокисей марганца (II), кобальта (II) и железа (III) / Е. В. Пашкова, В. П. Иваницкий, П. О. Вознюк и др.— Там же, 1981, 47, № 11, с. 1183—1188.
3. Sawatzky G. A., Van Der Woude F., Morrish A. H. Mössbauer study of several ferrimagnetic spinels.— Phys. Rev., 1969, 187, N 2, p. 747—757.
4. Sawatzky G. A., Van Der Woude F., Morrish A. H. Cation distributions in octahedral and tetrahedral sites of the ferrimagnetic spinel CoFe_2O_4 .— Z. Appl. Phys., 1968, 39, N 2, p. 1204—1206.
5. Ситидзе Ю., Сато Х. Ферриты.— М.: Мир, 1964.—407 с.

Институт общей и неорганической химии
АН УССР

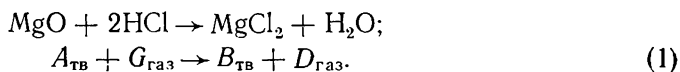
Поступила
21 мая 1982 г.

УДК 541.12.0124

ОБРАЗОВАНИЕ И РОСТ ЯДЕР ХЛОРИДА МАГНИЯ ПРИ ВЗАИМОДЕЙСТВИИ ХЛОРИСТОГО ВОДОРОДА С МАГНИЕВЫМ АКЦЕПТИРУЮЩИМ КОНТАКТОМ

А. И. Зеленина, Д. Н. Тменов, А. В. Табаков, В. Л. Бабиченко

Возможность использования контактов, содержащих оксиды металлов 1-й и 2-й групп для очистки газовых потоков от галоидводородов, в частности хлористого водорода, показана в [1, 2]. В основе процесса очистки лежит топохимическая реакция между мелкодисперсным оксидом магния и хлористым водородом:



В настоящей работе изучены закономерности протекания начальной стадии этой реакции. Исследование проводили в проточном реакторе весовым методом с помощью отсчетно-измерительной установки с механотронным преобразователем [3], которая позволила вести непрерывную запись изменения веса образца по ходу реакции. Контакт получали в виде шариков диаметром 2—3 мм по методу, описанному ранее [1, 2]. Количество оксида магния в образце контакта составляло 5,3 %. Удельная поверхность контакта, определяемая хроматографически методом тепловой десорбции азота, составляла 1,1 м²/г [4]. Удельная поверхность частиц оксида магния в контакте равна 2—17,6 м² на 1 г оксида магния. Кинетику реакции изучали в интервале температур 258—400° при разбавлении потока хлористого водорода аргоном в соотношении 1:10, линейной скорости ω газовой смеси в реакторе 5 см/с при 305° и 7,14 при температуре 400°, исключая влияние внешней диффузии (табл. 1).

Изучение кинетики реакции на гранулах различного размера, получаемых дроблением образцов контакта диаметром 2—3 мм, показало, что в транспортных порах носителя диффузионное сопротивление отсутствует. Значения наблюдаемых скоростей реакции рассчитывали дифференцированием зависимостей количества поглощенного хлористого водорода от времени. Характерные дифференциальные кривые приведены на рис. 1, из которого видно, что в начальный период скорость

реакции незначительна, затем быстро растет и, достигая максимального значения, падает. Это объясняется образованием, ростом и слиянием ядер хлорида магния на поверхности оксида и последующим продвижением поверхности раздела фаз внутрь частиц активного компонента. Максимальная поверхность раздела фаз относится к моменту, предшествующему перекрыванию ядер новой фазы, и соответствует максимальной наблюдаемой скорости реакции. В результате образова-

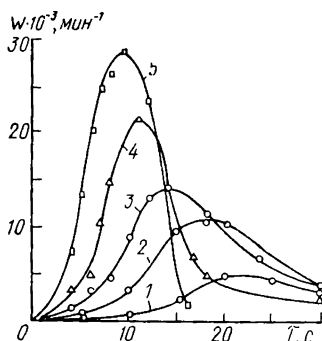


Рис. 1. Зависимости скорости реакции акцептирования хлористого водорода от времени при разных температурах, °C: 1—273; 2—305; 3—333; 4—363; 5—400.

Таблица 1
Влияние линейной скорости газового потока на величину максимальной скорости реакции

$t, ^\circ\text{C}$	$\omega, \text{см/с}$	$W_{\text{Макс}}, \text{мин}^{-1}$
305	1,47	2,68
	2,1	5,27
	2,8	7,13
	3,57	9,28
	4,83	11,75
400	7,14	10,88
	5,17	21,5
	7,14	28,5
	9,0	28,1

ния сплошного слоя хлорида магния на поверхности оксида и увеличения его толщины скорость реакции снижается, что связано с уменьшением реакционной поверхности и ростом диффузионного сопротивления в нем.

Удельные скорости реакции могут быть найдены на основании кинетических данных суммарного процесса, включающего различные его

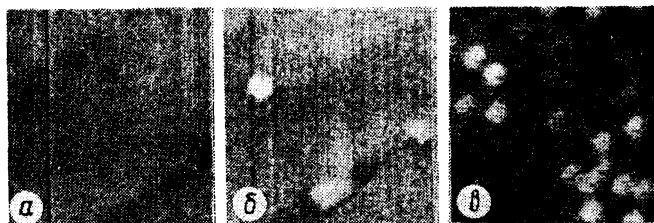


Рис. 2. Микрофотографии поверхности монокристалла оксида магния: а — исходное состояние; б — при обработке хлористым водородом 1 с; в — 2 с.

стадии [5]. Форму ядер новой фазы (хлорида магния) определяли, изучая поверхность кристаллов окиси магния после взаимодействия с HCl методом электронной микроскопии.

Образцы кристаллического оксида магния получали раскалыванием монокристаллов оксида вдоль базисных граней. Образцы обрабатывали в проточном реакторе при 300° газообразным хлористым водородом в смеси с аргоном при отношении $\text{HCl}:\text{Ar}=1:10$ с последующим охлаждением в токе аргона, затем снимали из реактора и поверхность скола монокристалла оттеняли слоем золота, нанесенного методом вакуумной конденсации. Полученные образцы подвергали микроскопическому исследованию на растровом электронном микроскопе JSM-U3.

Фотографии сколов кристаллов при увеличении $\times 18000$ приведены на рис. 2. Видно, что на поверхности исходного оксида магния имеются четко выраженные кристаллографические дефекты. На рис. 2, б, в приведен участок поверхности оксида магния после обработки газообразным хлористым водородом. Видны зародыши фазы хлорида магния, локализованные в местах кристаллографических

дефектов. Ядра имеют сферическую форму, размеры и количество их увеличивается во времени. Для сферических частиц, исходя из допущения о независимом росте ядер, скорость образования ядер фазы твердого продукта можно выразить уравнениями степенного или экспоненциального законов [5].

Используя данные, полученные гравиметрическим методом, определили закон образования ядер на поверхности магниевого акцепти-

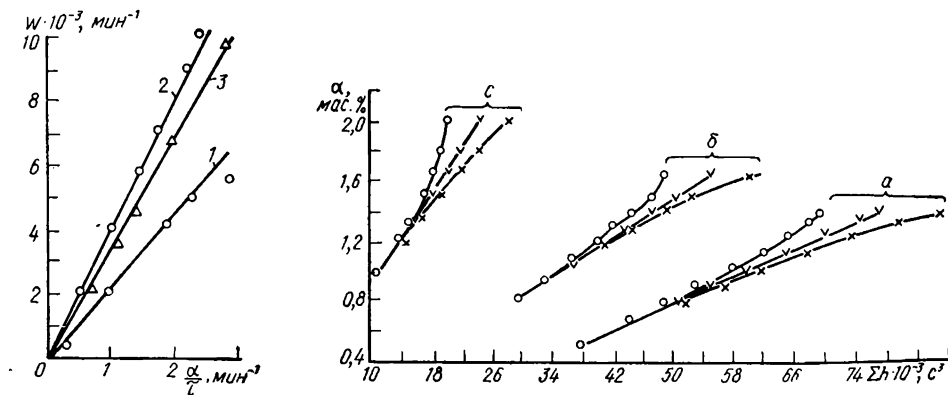


Рис. 3. Линеаризация степенного закона образования зародышей фазы хлорида магния при $t, ^\circ\text{C}$: 1—273; 2—305; 3—333.

Рис. 4. Определение количества перекрывающихся ядер в момент максимальной скорости реакции при $t, ^\circ\text{C}$: а — 273; б — 305; в — 333.

рующего контакта в начальный период реакции. Экспериментальные данные хорошо укладываются на прямую в координатах степенного уравнения (рис. 3). Вблизи максимума скорости реакции наблюдается некоторое отклонение от линейной зависимости, по-видимому, в результате перекрывания ядер продукта реакции.

Следовательно, удельные скорости реакции могут быть рассчитаны на основании степенного закона образования зародышей по формуле [4]

$$W_{\text{уд}} = \frac{2q\alpha_{\text{макс}}}{\pi g S_g \tau_{\text{макс}} c},$$

где $\alpha_{\text{макс}}$ — степень превращения в момент максимума; g — вес навески, г; S_g — удельная поверхность твердого оксида магния; $\tau_{\text{макс}}$ — время достижения максимальной скорости; c — содержание MgO в контакте.

Таблица 2

Удельная скорость реакции акцептирования, $\frac{1}{\text{мин} \cdot \text{м}^2}$

Участок кинетической кривой	Температура, $^\circ\text{C}$		
	273	305	333
Начальный	0,4717	0,9623	1,3962
Максимум скорости	0,5717	1,0613	1,1887
Снижение скорости	0,4830	0,0169	1,3660
Среднее	0,5094	0,9477	1,3019

Результаты расчета приведены в табл. 2. Как уже отмечалось, вблизи максимума скорости реакции наблюдается перекрывание ядер продукта, вызывающее изменение поверхности раздела твердых фаз, что соответственно изменяет значение наблюдаемой скорости реакции. Допуская независимость роста ядер и одновременное их соприкосновение, можно определить взаимную конфигурацию зародышей на повер-

хности оксида магния. Теоретически на плоскости возможно одновременно соприкосновение трех, четырех или шести ядер, определяющихся числом h [5]. Для равновеликих ядер, суммарный объем которых при $\tau = \tau_{\text{макс}}$ соответствует количеству превращенного вещества, в отрезке времени $\tau_{\text{макс}} \leq \tau \leq 1,4 \tau_{\text{макс}}$ были рассчитаны $\Sigma h = f(\tau, \tau_{\text{макс}})$ по формулам, приведенным в [5].

Линейные зависимости в координатах $\alpha - \Sigma h$ были получены для случая касания четырех ядер (рис. 4).

Для расчета удельных скоростей реакции на участке после максимума скорости применяли уравнение

$$W_{\text{уд}} = \frac{6\tau_{\text{макс}}^2 \varphi}{\pi g S_{gC}},$$

где φ — тангенс угла наклона прямых (рис. 4).

Удельные скорости также могут быть рассчитаны из условий максимума скорости реакции по уравнению

$$W_{\text{уд}} = \frac{2W_{\text{макс}}}{\pi g S_{gC}},$$

где $W_{\text{макс}}$ — наблюдаемая скорость в момент максимума (мин^{-1}). Значения удельной скорости реакции, рассчитанные разными методами, достаточно близки (см. табл. 2). Это свидетельствует о применимости расчета удельной скорости реакции по методике, предложенной в [6].

Исходя из стационарного приближения, на основе удельных скоростей топохимической реакции определяли энергию активации, равную 40 ± 4 кДж/моль.

Поскольку для начальной стадии реакции, характеризующей период образования и роста ядер хлорида магния до образования сплошного слоя твердого продукта реакции, достоверным является предположение об отсутствии влияния диффузионного сопротивления, вычисленная величина энергии активации относится к реакции взаимодействия оксида магния с газообразным хлористым водородом.

Таким образом, изучение начальной стадии реакции оксида магния с хлористым водородом показывает, что сферические зародыши новой фазы локализуются вблизи макродефектов кристаллов. Рост зародышей хлорида магния сопровождается образованием новых ядер в менее энергетически выгодных точках поверхности. Изменение их числа во времени удовлетворительно описывается степенным уравнением вплоть до перекрывания ядерных полей. Величина удельной скорости реакции линейно связана с концентрацией хлористого водорода в газовом потоке и при низких степенях превращения не зависит от содержания активного компонента в контакте. Зависимость удельной поверхности активного компонента от его содержания в контакте не является линейной [2]. Снижение скорости реакции, наблюдаемой во времени, объясняется уменьшением поверхности раздела фаз по мере ее продвижения вглубь частиц активного компонента и возрастающими диффузионными затруднениями транспорту газообразного реагента к реакционной поверхности через увеличивающийся слой хлорида магния.

1. Зеленина А. И., Тменов Д. Н., Табаков А. В. Взаимодействие хлористого водорода с акцептирующими контактами, содержащими окись магния.— Хим. технология, 1978, № 2, с. 13—15.
2. Исследование взаимодействия хлористого водорода с магниевым акцептирующим контактом / А. И. Зеленина, Д. Н. Тменов, А. В. Табаков, М. Л. Дворецкий.— Там же, 1979, № 1, с. 46—49.
3. Зайцевский И. Л., Зеленина А. И., Тменов Д. Н. Микровесы с механотронным преобразователем.— Приборы и техника эксперимента, 1979, № 5, с. 254—257.
4. Буянова И. Б., Гудкова Г. Б., Карнаухов А. П. Определение удельной поверхности твердых тел методом тепловой десорбции аргона.— Кинетика и катализ, 1965, 6, вып. 6, с. 1085—1091.
5. Розовский А. Я. Кинетика топохимических реакций.— М.: Химия, 1974.— 217 с.

Отделение нефтехимии
Института физико-органической химии АН УССР

Поступила
25 мая 1982 г.