

- 1 Swain C. G., Scott C. B. Quantitative correlation of relative rates. Comparison of hydroxide ion with other nucleophilic reagents toward alkyl halides, esters, epoxides and acyl halides.— J. Amer. Chem. Soc., 1953, 75, N 1, p. 141—147.
- 2 Мелвин-Хьюз Е. А. Равновесие и кинетика реакций в растворах.— М.: Химия, 1975.—470 с.
- 3 Slator A. The chemical dynamics of the reactions between sodium thiosulphate and organic halogen compounds. Part 1. Alkyl halides.— J. Chem. Soc., 1904, 85/86, p. 1286—1297.
- 4 Кожевников И. В., Рудаков Е. С., Школьная Н. П. Гидролиз трет. бутилфторида под действием ионов металлов. Корреляция констант скорости и равновесия.— Реакцион. способн. орган. соединений, 1971, 8, № 2, с. 499—515.
- 5 Рудаков Е. С. Влияние растворителя на реакционную способность и другие физико-химические характеристики полярных частиц.— Кинетика и катализ, 1960, 1, № 4, с. 528—536.
- 6 Рудаков Е. С. Кинетика и механизм гидролиза этилбромиды под действием ионов металлов. 1. Учет эффектов высаливания и комплексообразования в реакциях между ионом и летучим субстратом.— Реакцион. способн. орган. соединений, 1970, 7, № 3, с. 779—787.
- 7 Veronius P., Pataki L. Structure and reactivity of ion pairs.— Acta chem. scand. A, 1979, 33, N 9, p. 675—680.
- 8 Пальм В. А. Основы количественной теории органических реакций.— Л.: Химия, 1977.— 360 с.

Институт физико-органической химии и углеродной химии
АН УССР, Донецк

Поступила
28.06.82

УДК 541.183.1

КИНЕТИКА КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ПОЛИСИЛИКАТА НАТРИЯ

Н. В. Турутина, В. Г. Ильин

Изучение кинетики кристаллизации цеолитов, цеолитоподобных материалов, силикатов — необходимый этап в выяснении механизма структурообразования, обоснованном выборе условий получения сорбентов. В большинстве работ, посвященных исследованию закономерностей кристаллизации цеолитов [1—3], для расчета кинетических параметров процесса используется топокинетическое уравнение А. Н. Колмогорова, выведенное для описания процессов кристаллизации расплавов [4] и аналогичное обобщенному кинетическому уравнению гетерогенных реакций [5]:

$$z = 1 - \exp(-kt^m), \quad (1)$$

где z — доля кристаллической фазы; t — время от начала кристаллизации; m — коэффициент, характеризующий скорость образования центров кристаллизации и мерность их развития; k — константа скорости кристаллизации.

В данной работе представлены результаты исследования кинетики кристаллизации микропористого полисиликата натрия, обладающего молекулярно-ситовыми свойствами, выделенного в качестве промежуточного продукта кристаллизации кварца в системе $\text{Na}_2\text{O} - \text{SiO}_2 - \text{H}_2\text{O}$ при температуре $90-200^\circ$ [6].

Кинетическое исследование выполнено для реакционной смеси $10 \text{ Na}_2\text{O} \cdot 40 \text{ SiO}_2 \cdot 50 \text{ H}_2\text{O}$ (в мас. %). Кристаллизацию проводили при температурах $90, 100$ и 110° в стальных автоклавах, футерованных тефлоном. Полученные образцы промывали, высушивали при комнатной температуре до постоянной влажности и взвешивали. Качественный контроль изменения фазового состава образцов осуществляли рентгенофазовым методом (установка УРС-55а). Метод количественного фазового анализа, использованный в работе, основан на соответствии количества кристаллической фазы в образце и его адсорбционной емкости ($p/p_s \approx 0,3$); ошибка определения не превышает 1 мас. % при содержании кристаллической фазы более 10 мас. %.

Исходной кинетической характеристикой кристаллизации полисиликата служило увеличение весовой доли кристаллов в зависимости от времени. Форма кривых зависимости выхода кристаллов от времени при разных температурах (рис. 1) типична для топохимических реакций в целом и, в частности, для процессов кристаллизации цеолитов [3—7]. На S-образных кинетических кривых можно выделить несколько периодов: индукционный (I), возрастающей скорости кристаллизации (II),

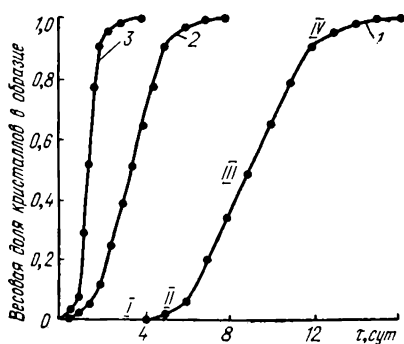


Рис. 1. Кинетические кривые кристаллизации полисиликата натрия при разных температурах, °С: 1 — 90; 2 — 100; 3 — 110.

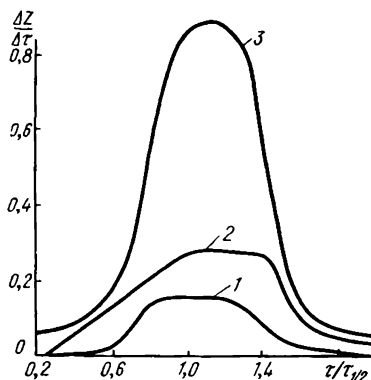


Рис. 2. Зависимость скорости кристаллизации полисиликата натрия от времени при разных температурах, °С: 1 — 90; 2 — 100; 3 — 110.

постоянной скорости кристаллизации (III), уменьшающейся скорости кристаллизации (IV).

Кривые, построенные в безразмерных координатах (отношение приращения весовой доли кристаллов в образце ко времени, за которое это приращение произошло, то есть скорость кристаллизации, и отношение времени отбора пробы ко времени полупревращения аморфной массы $\tau_{1/2}$ в кристаллическую — рис. 2), свидетельствуют об определенном сходстве кинетических особенностей процесса кристаллизации полисиликата при температурах 90 и 110° и отличии начального периода кристаллизации при температуре 100°.

Экспериментальные данные по кинетике кристаллизации полисиликата анализировали с помощью уравнения (1) в линейной форме. Константы k и m находили из соотношения

$$\lg[-\lg(1-z)] = m \lg \tau + \lg k + \lg \lg e. \quad (2)$$

Значения $\lg \tau$ и $\lg[-\lg(1-z)]$ рассчитывали по величинам τ и z , определенным экспериментально для разных температур. Линейная зависимость $\lg[-\lg(1-z)]$ от $\lg \tau$ (рис. 3) подтверждает правомочность использования уравнения (1) для описания кристаллизации полисиликата. Константу m определяли по тангенсу угла наклона прямой в координатах $\lg \tau - \lg[-\lg(1-z)]$ к оси абсцисс; $\lg k$ — по уравнению (2) при $\lg \tau = 0$.

Используя уравнение Г. В. Саковича [8], рассчитывали константу скорости реакции:

$$K = mk^{\frac{1}{m}}. \quad (3)$$

Коэффициенты m и $\lg k$, а также константы скорости K , полученные из уравнений (1) и (3), приведены в таблице.

Как видно из рис. 1, в основной части ход кинетических кривых кристаллизации близок к прямолинейному. Это дает основание считать процесс гидротермальной кристаллизации полисиликата натрия реакцией первого порядка, подчиняющейся уравнению [5]:

$$\lg N = -K\tau + \lg N_0, \quad (4)$$

где N — доля кристаллической фазы к моменту времени τ ; N_0 — то же в начальный момент времени; τ — время от начала нагрева; K — константа скорости реакции.

По прямолинейным участкам кинетических кривых (см. рис. 1) в интервале степеней превращения 0,1—0,75 рассчитаны константы скорости кристаллизации при разных температурах (см. таблицу). С ростом температуры на 10° скорость гидротермальной кристаллизации полисиликата натрия увеличивается в 2—3 раза. Удовлетворительное соответствие констант скорости реакции, рассчитанных по уравнениям (1), (3) и (4), подтверждает предположение о первом порядке изученной реакции. Значения коэффициента m (см. таблицу), характеризующего скорость ядрообразования [4], различны (в зависимости от температуры). Для температур 90 и 110°

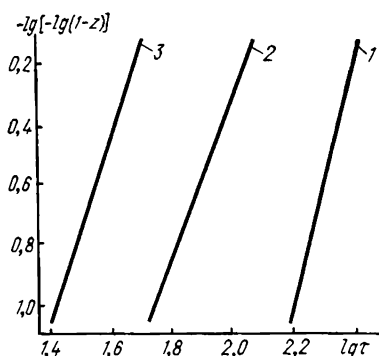


Рис. 3. Зависимость $\lg[-\lg(1-z)]$ от $\lg t$ (время кристаллизации в ч) для процесса кристаллизации полисиликата натрия при разных температурах, $^\circ\text{C}$: 1 — 90; 2 — 100; 3 — 110.

$m \approx 4$, для температуры 100° $m \approx 3$. По Колмогорову [4], значение $m=4$ соответствует постоянной скорости образования центров кристаллизации в течение всего периода кристаллизации, а $m=3$ соответствует случаю образования центров кристаллизации к началу кристаллизации. Исходя из этого, можно предположить, что при 100° соотношение скоростей растворения кремнезема и образования зародышей кристаллов обеспечивает появление достаточного количества устойчивых зародышей к началу кристаллизации. Понижение температуры (90°) приводит к замедлению растворения исходного кремнезема и отставанию роста числа зародышей. С повышением температуры (110°) растворимость исходного кремнезема и образовавшихся зародышей кристаллов увеличивается. Очевидно, отмеченные ранее различия зависимости скорости кристаллизации от времени для 90, 110 и 100° (см. рис. 2 — начальные участки кривых) также обусловлены этим явлением.

Энергия активации кристаллизации полисиликата натрия, рассчитанная по уравнению Аррениуса [8] для интервала температур 90— 110° , составляет 21 ккал/моль. Сравнение полученного значения с энергией активации кристаллизации цеолитов (NaA — 11 ккал/моль, NaX — 14, NaY — 15 [1]) свидетельствует о большей энергоёмкости

Коэффициенты m , $\lg k$ и константы скорости реакций K , полученные для изученных температур

$T, ^\circ\text{C}$	m	$-\lg k$	$K \cdot 10^2$	
			по (1), (3)	по (4)
90	4,25	9,79	1,96	2,04
100	2,95	5,54	3,91	3,35
110	3,92	6,44	8,92	10,59

изученного процесса. Объяснить это можно, исходя из представлений о структурообразующей роли катионов. Находясь в фиксированных положениях у отрицательно заряженных алюмоокислородных тетраэдров, они обеспечивают высокую степень упорядочения цеолитообразующего алюмокремнегеля, что облегчает кристаллизацию цеолитов. В случае кремнегеля (исходного при синтезе полисиликата натрия) столь же прочная фиксация катионов в определенных положениях менее вероятна.

Рассчитанная нами энергия активации несколько выше энергии для полимеризации кремневой кислоты — 16—17 ккал/моль [9] и близка к энергии активации роста граней (0001) кварца — 22 ккал/моль [10]. Это является еще одним подтверждением представлений [6] о природе полисиликатов натрия как промежуточных продуктов превращения аморфного кремнезема в плотное кристаллическое состояние — кварц, кристобалит.

Согласно [11], в основе гидротермальных фазовых превращений кремнезема лежит один и тот же молекулярный процесс — гидроксिलирование — дегидроксिलирования кремнезема. Его скорость и энергия активации зависят от реакционной среды, в частности от наличия активирующих агентов — гидроксильных ионов, катализирующих растворение, полимеризацию, поликонденсацию и фазовые превращения.

Применительно к структурообразованию в целом и образованию, в особенности, метастабильных кристаллических фаз силикатов и алюмосиликатов (цеолитов) в щелочных гидротермальных средах следует учитывать также важную кристаллохимическую роль катионов металлов, их специфическое сорбционное взаимодействие с кремнеземом (алюмокремнеземом).

1. *Breck D. W., Flanigen E. M.* Synthesis and properties of union carbide zeolites L, X and Y.— In: Molecular sieves. London, 1968, p. 47—61.
2. *Пирожков В. В., Мирский Я. В.* Кинетические закономерности изотермической кристаллизации цеолитов.— В кн.: Цеолиты и цеолитсодержащие катализаторы. Грозный, 1974, ч. 1, с. 16—22.
3. *Жданов С. П., Самулевич Н. Н.* Проблемы синтеза и кристаллизации цеолитов.— В кн.: Адсорбенты, их получение, свойства и применение. Л.: Наука, 1978, с. 10—15.
4. *Колмогоров А. Н.* Кинетика роста кристаллов в расплавах.— Изв. АН СССР. Сер. мат., 1937, № 3, с. 355—359.
5. *Еремин Е. Н.* Основы химической кинетики.— М.: Высш. школа, 1976.—541 с.
6. *Ильин В. Г., Турутина Н. В.* О кристаллических фазах, предшествующих образованию кварца в системе $\text{Na}_2\text{O} - \text{SiO}_2 - \text{H}_2\text{O}$.— Геохимия, 1974, № 4, с. 644—647.
7. *Киреев В. А.* Краткий курс физической химии.— М.: Химия, 1974.— 624 с.
8. *Сакович Г. В.* Кинетика разложения твердых веществ.— Учеб. зап. Томск. ун-та, 1955, № 26, с. 103—108.
9. *Per R. K.* Polymerisation of silicic acid: catalytic effect of fluoride.— J. Phys. Chem., 1952, 56, N 5, p. 680—683.
10. *Кузнецов В. А.* Кинетика кристаллизации корунда, кварца, цинкита.— В кн.: Гидротермальный синтез кристаллов. М.: Наука, 1968, с. 77—92.
11. *Мицюк Б. М., Горогоцкая Л. И.* Физико-химические превращения кремнезема в условиях метаморфизма.— Киев: Наук. думка, 1980.— 235 с.

Институт физической химии
им. Л. В. Писаржевского АН УССР, Киев

Поступила
24.10.82

УДК 511.183

ГИДРОТЕРМАЛЬНОЕ МОДИФИЦИРОВАНИЕ АЛЮМОТИТАНОВЫХ АДСОРБЕНТОВ РАЗНОГО СОСТАВА

В. М. Чертов, Т. Ф. Маковская

Бинарные окисные адсорбенты весьма перспективны для различных адсорбционных и каталитических процессов, поэтому разработка методов их синтеза, в частности изыскание способов воздействия на их пористую структуру, фазовый и химический состав [1—3], имеет важное значение. В настоящей работе изучены закономерности гидротермального модифицирования алюмотитановых адсорбентов разного состава [4—6].

Исходные образцы $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{TiO}_2$ синтезировали методом соосаждения. К раствору, полученному смешением соответствующих объемов 1 М раствора азотнокислого алюминия и 0,5 М раствора четыреххлористого титана, медленно приливали при комнатной температуре и ин-