

ВЛИЯНИЕ МЕХАНИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ ОКСИДА МАГНИЯ НА СКОРОСТЬ ЕГО РАСТВОРЕНИЯ

Н.Ф. Косенко, М.А. Смирнова, О.А. Бурзов, Л.А. Виноградова

Ивановский государственный химико-технологический университет, г. Иваново, Россия

Интенсификация процесса растворения путем механической активации является направлением механохимии, имеющим большое практическое значение [1,2]. Поскольку процесс химического растворения представляет собой топохимическую реакцию, в ходе которой реакционный фронт продвигается от поверхности в глубь частицы, представляется важным, чтобы область повышенной реакционной способности не ограничивалась только поверхностным слоем, а распространялась и на объем твердых частиц.

Хайнике [3] рассмотрел обстоятельства, влияющие на процесс растворения активированных твердых тел:

1) ускорение растворения твердого тела за счет роста удельной поверхности;

2) облегчение растворения в результате возникновения структурных несовершенств, а значит, увеличения избыточной энергии твердого вещества; предполагается, что именно данный фактор является решающим, определяющим ускорение растворения, так как даже при уменьшении внешней поверхности в процессе механической обработки из-за молекулярно-плотного агрегирования растворимость может существенно возрасти;

3) заметное увеличение равновесной растворимости с ростом степени разупорядоченности твердого вещества, причем ее увеличение может составлять несколько порядков по сравнению с необработанным веществом.

В работе [4] отмечено, что под влиянием механической активации наблюдается значительное возрастание растворимости для таких веществ, как оксиды железа, меди, алюминия, олова, кварц, хлорид натрия, карбонат кальция, боксит, монацит, хромистый железняк и др.

В статье [5] рассмотрено влияние различных способов механической обработки на скорость растворения труднорастворимых оксидов – $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ в растворе хромовой кислоты и $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ в насыщенном растворе карбоната аммония. Авторами установлено, что для оксидов с повышенной твердостью диспергирование при растворении вызывает повышение энергии активации и предэкспоненциального множителя.

Известно, что оксид магния относится к труднорастворимым соединениям. Считается [6,7], что в обычных условиях в воде MgO практически нерастворим. Повышенная (по сравнению с CaO) инертность оксида магния по отношению к воде связана с низкой растворимостью продукта гидратации $\text{Mg}(\text{OH})_2$, образующего непроницаемые пленки на зернах исходного материала. Последние препятствуют проникновению воды в глубь зерен. На ранних стадиях гидратации гидроксид магния выделяется в виде метастабильного геля, который с течением времени кристаллизуется. При этом растворимости свежесозданного и состаренного $\text{Mg}(\text{OH})_2$ существенно различаются: $1,61 \cdot 10^{-4}$ и $7,0 \cdot 10^{-4}$ моль/л соответственно. Произведение растворимости метастабильной и устойчивой форм составляет $6,0 \cdot 10^{-10}$ и $1,2 \cdot 10^{-11}$ соответственно [8].

Скорость растворения определяется массой вещества, отрывающегося от твердых частиц в единицу времени с единицы поверхности, и пропорциональна концентрации реагента вблизи поверхности.

При растворении оксида магния в объем жидкой фазы переходят небольшие количества ионов Mg^{2+} и OH^- . Концентрацию гидроксидных ионов удобно определять с помощью потенциометрических методов, в частности pH-метрии.

Свежеобразованный гидроксид магния существует в виде гидрогеля, обволакивающего исходные зерна. Различные микрообъемы геля имеют различную плотность, поэтому для освобождения поверхности исходных зерен и для усреднения системы целесообразно применять непрерывное перемешивание.

В работе был использован реактивный оксид магния квалификации "ч." (ГОСТ 4526-75) с удельной поверхностью $680 \text{ м}^2/\text{кг}$. Растворителем служила дважды перегнанная вода.

Температуру раствора в процессе измерений поддерживали с помощью термостата ($25 \pm 0,1^\circ\text{C}$).

Механическую обработку MgO проводили в вибрационной мельнице с энергонапряженностью $19,3 \text{ кВт/кг}$.

ВЛИЯНИЕ МЕХАНИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ ОКСИДА МАГНИЯ НА СКОРОСТЬ ЕГО РАСТВОРЕНИЯ

Величину pH измеряли универсальным иономером EV-100.

Измерение pH в процессе растворения MgO показали, что концентрация гидроксидных ионов быстро возрастает и достигает максимума (рис.1).

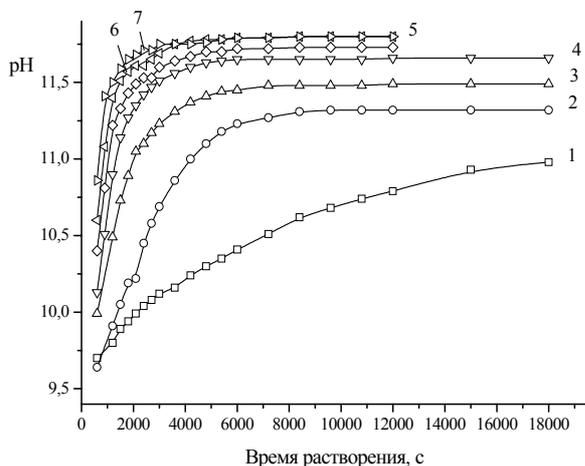


Рисунок 1 – Изменение pH в процессе растворения MgO после механической обработки. Время обработки, мин.: 1 – 0; 2 – 1; 3 – 3; 4 – 5; 5 – 7,5; 6 – 10; 7 – 12,5

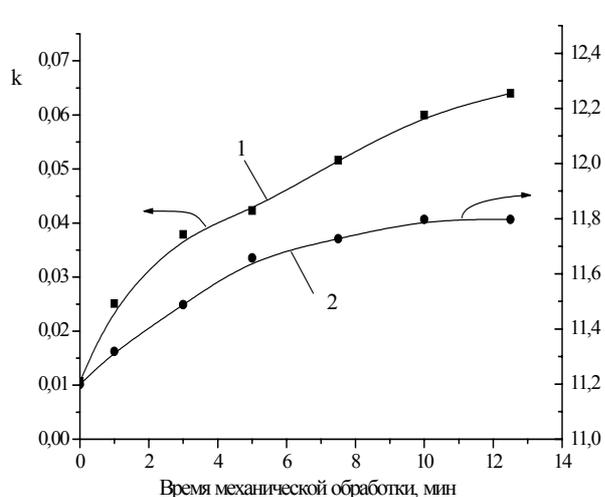


Рисунок 2 – Влияние длительности механической обработки в вибрационной мельнице на константу скорости растворения MgO (1) и максимально достижимое значение pH раствора (2)

Скорость достижения предельного значения pH зависит от длительности механической обработки. Вначале полученные зависимости прямолинейны, поэтому в качестве количественной характеристики процесса растворения (константы скорости k) была

принята величина тангенса угла наклона линейных участков.

При увеличении времени механической активации порошка значения констант скорости (рисунок 2, кривая 1) и предельных величин pH (рисунок 2, кривая 2) возрастают.

Следует отметить, что тангенсы угла наклона экспериментальных зависимостей возрастают непрерывно во всем диапазоне длительности механической обработки, что связано с увеличением толщины слоя материала, в котором под влиянием ударных воздействий происходит структурное разупорядочение. Гидроксирование ионов магния в дефектных позициях с последующим их переходом в раствор при этом облегчается. Максимально достигаемые показатели pH при этом стремятся к постоянной величине (11,80). Данный факт связан с низкой равновесной растворимостью гидроксида магния, образующегося при химическом растворении.

В насыщенном растворе $Mg(OH)_2$ растворимость S гидроксида составляет [9]:

$$S = \sqrt[3]{\frac{PP_{Mg(OH)_2}}{4}}$$

Так как в растворе отсутствуют посторонние электролиты, ионную силу допустимо считать равной нулю, а для расчета можно использовать табличное значение произведения растворимости, равное $6,0 \cdot 10^{-10}$ [10]. Тогда величина растворимости S составит $2,5 \cdot 10^{-3}$ моль/л. Этой же величине равна и концентрация ионов OH^- , а значит $pOH = 2,60$ или $pH = 11,40$, причем, как показывает кривая 1 (рис.1), равновесное состояние устанавливается очень медленно. Механическая активация порошка ускоряет этот процесс, кроме того, максимальная величина pH возрастает до 11,80, что соответствует концентрации OH^- , равной $6,3 \cdot 10^{-3}$ моль/л.

Поскольку количество переходящего в раствор гидроксида магния пропорционально массе растворенного MgO, то можно сделать вывод о том, что растворимость оксида магния в условиях кратковременной виброобработки данного эксперимента возрастает в ~ 2,5 раза.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ:

1. Аввакумов Е.Г. Механические методы активации химических процессов. – Новосибирск: Наука, 1986. – С. 111.
2. Болдырев В.В. Механические методы активации неорганических веществ // Журн.

- ВХО им. Д.И. Менделеева. – 1988. – Т. 3. № 4. – С.14-23.
3. Хайнике Г.Е. Трибохимия. – М.: Мир, 1987. – С.466-467.
 4. Болдырев В.В., Авакумов Е.Г. Механохимия твердых неорганических веществ // Успехи химии. – 1971. – Т. 40. Вып. 10. – С. 1835-1856.
 5. Широков Ю.Г., А.П. Ильин, И.П. Кириллов Влияние диспергирования на кинетику растворения труднорастворимых окислов // Изв. СО АН СССР. – 1979. Вып. 7. – С.45-50.
 6. Некрасов Б.В. Основы общей химии. Т.2. – М.: Химия, 1996. – С.267.
 7. Реми Г. Курс неорганической химии. Т.1. – М.: Мир, 1974. – С.257.
 8. Пащенко А.А., Сербин В.П., Старчевская Е.А. Вяжущие материалы. – Киев: Вища шк., 1985. – С.90.
 9. Васильев В.П. Аналитическая химия. В 2 ч. Ч.1. Гравиметрический и титриметрический методы анализа. – М.: Высш.шк., 1989. – С.83.
 10. Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии. – М.: Химия, 1979.