

УДК 621.315.613.1:53.096

ТЕРМОДИНАМИКА ПРОЦЕССА ДЕГИДРОКСИЛАЦИИ СЛЮД

Шишелова Т.И., Липовченко Е.Л.

*Иркутский национальный исследовательский технический университет, Иркутск,
e-mail: tamara.shishelova@gmail.com, egor-lip@mail.ru*

Физическая сущность механизма дегидроксиляции, имеющей место при получении композиционных материалов на основе слюд, раскрыта далеко не полностью и требует изучения. Нагрев природной слюды приводит к изменениям, связанным с удалением из межслоевого пространства не только молекулярной воды (дегидратация), но и гидроксильных ионов (дегидроксиляция). Закономерности сорбционных явлений, детали которых для минеральных слоистых материалов типа мусковита и флогопита рассматриваются в данной работе, определяются равновесием между слюдой и её гидратом. При этом положение равновесия реакций характеризуется величиной константы равновесия и в соответствии уравнением Вант-Гоффа зависит от температуры. Количество гидроксилата, как и количество воды, образующейся из гидроксильных ионов, входящих в структуру алюмо-кремниевых тетраэдров, также является функцией температуры. Функциональная зависимость константы равновесия от температуры $k(T)$ определяется изменением свободной энергии Гиббса ΔG , которая, в свою очередь, обуславливает положение равновесия реакции дегидроксиляции. Полагается, что каждой данной температуре соответствует одно определенное значение равновесного давления. Скорость протекания реакции выше, при нагреве и снижении парциального давления паров воды, которое может служить одним из контролируемых параметров при изучении кинетики процесса дегидроксиляции. Важно, что по величине константы равновесия реакции можно судить о количестве образовавшейся воды и дегидроксилата. В работе показано, что процесс дегидроксиляции флогопита происходит при температуре на 180–220 °C выше чем у мусковита. При температурах до 800 °C практически завершается удаление молекулярной воды, а выше 800 °C начинается процесс дегидроксиляции и ограничивающей стадией является переход протона от одной гидроксильной группы к другой с образованием воды и ее перенос по тетраэдрическим каналам к кромкам слюды. Для мусковита удаление воды в температурном интервале 700–900 °C происходит в кинетическом режиме, что подтверждается высоким значением величины энергии активации 122 кДж/моль. Получены температурные зависимости константы скорости дегидроксиляции изученных слюд.

Ключевые слова: константа равновесия, дегидроксиляция, мусковит

THERMODYNAMICS PROSESS OF MICA DEHYDROXYLATION

Shishelova T.I., Lipovchenko E.L.

*Irkutsk National Research Technical University, Irkutsk,
e-mail: tamara.shishelova@gmail.com, egor-lip@mail.ru*

Physical essence dehydroxylation mechanism, which takes place in the preparation of composite materials based on mica, is not fully disclosed, and requires study. Heating natural mica leads to changes associated with the removal of the interlayer space is not only the molecular water (dehydration) and hydroxyl ions (dehydroxylation). Laws of sorption phenomena for which the detailed aspects of mineral laminates such as muscovite and phlogopite are considered in this work are determined by the equilibrium between mica and its hydrate. In this case, the position of equilibrium reactions, characterized by the value of the equilibrium constant, and according to the equation Van't Hoff, depends on the temperature. Hydroxylate number as the number of water formed from hydroxyl ions within the structure of aluminum-silicon tetrahedron as a function of temperature. The functional dependence of the equilibrium constant on temperature is determined by the change in the Gibbs free energy, which, in turn, causes the equilibrium position dehydroxylate reaction. It is believed that any given temperature corresponds one definite value equilibrium pressure. The speed of reaction is higher during heating and reducing the partial pressure of water vapor that can serve as one of the controlled parameters in the study of the kinetics dehydroxylation process. It is important that the largest reactions equilibrium constants can be judged on the amount of water formed and degidroksilata. It is shown that the process dehydroxylation of phlogopite occurs at a temperature of 180–220 °C higher than that of muscovite. At temperatures up to 800 °C substantially completed the removal of molecular water and the above process starts 800 °C dehydroxylation limiting step and a proton shift from one hydroxyl group to another to form water and its transfer on to the edges of tetrahedral channels mica. Muscovite for removing water in the temperature range of 700–900 °C in the kinetic regime occurs, as evidenced by a high value of the activation energy of 122 kJ/mol. The temperature dependence of the rate constant dehydroxylation studied mica.

Keywords: equilibrium constant, dehydroxylation, muscovite

Термодинамика процесса дегидроксиляции слюд

На основании анализа литературных и собственных экспериментальных данных можно полагать, что при нагревании природной слюды в ее составе происходят изменения, связанные с удалением из межсло-

евого пространства не только молекулярной воды (дегидратация), но и гидроксильных ионов (дегидроксиляция) [10, 14]. Суммарный процесс удаления различных форм воды можно представить совокупностью отдельных стадий. Для мусковита такими стадиями являются:

циональную зависимость константы равновесия от температуры $k(T)$. Константа равновесия химической реакции K связана с изменением свободной энергии Гиббса ΔG : $\Delta G = -RT \ln k$. Энергия Гиббса – функция состояния термодинамической системы, равная разности между энтальпией и произведением температуры на энтропию.

$$G = H - TS = A + PV.$$

По определению, энергия Гиббса (или потенциал Гиббса, или термодинамический потенциал) равна

$$G = U + PV - TS,$$

где U – внутренняя энергия, P – давление, V – объем, T – абсолютная температура, S – энтропия. Термодинамический потенциал Гиббса – G определяет полную химическую энергию системы. Дифференциал энергии Гиббса для системы с постоянным числом частиц:

$$dG = VdP - SdT.$$

Отсюда следует, что при $T = \text{Const}$ $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$.

В химических процессах одновременно действуют два противоположных фактора – энтропийный ($T\Delta S$) и энтальпийный (ΔH). Суммарный эффект этих противоположных факторов в процессах, протекающих при постоянном давлении и температуре, определяет изменение энергии Гиббса (G):

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S.$$

Убыль энергии Гиббса в равновесном процессе, протекающем при $P, T = \text{Const}$, равна максимальной полезной работе, произведенной системой. Из обобщенного уравнения первого и второго начал термодинамики следует неравенство

$$TdS \geq dU + PdV,$$

тогда для постоянных P и T : $d(U + PV - TS) \leq 0$ или $d(G) \leq 0$.

Важно, что величина ΔG является критерием направленности самопроизвольного процесса в закрытой системе при $P, T = \text{Const}$. При $\Delta G < 0$ процесс идет в прямом направлении, при $\Delta G > 0$ – в обратном, при $\Delta G = 0$ реализуется состояние равновесия.

Таким образом, для реакции дегидроксилации справедливо соотношение:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S, \quad (11)$$

где ΔG – изменение энергии Гиббса в процессе дегидроксилации, ΔH – изменение энтальпии этого процесса, ΔS – изменение энтропии, T – термодинамическая температура.

Термодинамические характеристики дегидроксилата можно оценить по известным характеристикам мусковита и корунда, на которые он разлагается и для которых они приводятся в соответствующей литературе [1, 3, 4]. Найденные таким образом значения гидроксилатов являются очевидно максимально допустимыми. Поэтому в качестве исходных данных приняты соответствующие значения (табл. 1). Для реакции дегидроксилации мусковита (уравнение 2) имеем



Мусковит Дегидроксилат мусковита Вода

$$\Delta H_p^\circ = \Delta H_{\text{KAl}_2[\text{AlSi}_3\text{O}_{10}]\text{O}}^\circ + \Delta H_{\text{H}_2\text{O}}^\circ - \Delta H_{\text{KAl}_2[\text{AlSi}_3\text{O}_{10}](\text{OH})_2}^\circ$$

$$\Delta H_p^\circ = (-5629,9 + (-241,2) - (-5963,7)) \text{ кДж/моль} = 92,5 \text{ кДж/моль}$$

или

$$\Delta H^\circ = 92,5 \text{ кДж/моль}. \quad (12)$$

$$\Delta H_p^\circ = 92,50 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$$

$$\Delta S_p^\circ = \Delta S_{\text{KAl}_2[\text{AlSi}_3\text{O}_{10}]\text{O}}^\circ + \Delta S_{\text{H}_2\text{O}}^\circ - \Delta S_{\text{KAl}_2[\text{AlSi}_3\text{O}_{10}](\text{OH})_2}^\circ$$

$$\Delta S_p^\circ = 156,2 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{град}}. \quad (13)$$

Таблица 1

Исходные термодинамические характеристики [1, 7, 8]

Вещество	ΔG° кДж/моль	ΔH° кДж/моль	ΔS° Дж/моль град
Мусковит	- 5586	- 5963,7	296,5
Микроклин	- 3733,6	- 3958,2	213,7
Флогопит	- 5826,3	- 6209,6	318,9
Санидин	- 3730,9	- 3950,1	232,2
Корунд	- 1578,5	- 1670,3	50,8
Дегидроксилат мусковита	- 5312	- 5629,9	264,5
Дегидроксилат флогопита	- 5646,3	- 5758,4	375
Периклаз	- 567,9	- 601,3	26,9
Вода	- 228	- 241,2	188,3
Каолинит	- 3796,7	- 4090,5	203,1
Силлиманит	- 2440,2	- 2583,2	95,7
Кварц	- 848,1	- 898,7	46,8
Калисилит	- 2018,9	- 2106,7	133,1
Лейцит	- 2654,3	- 3013,8	200
Шпинель	- 2187,8	- 3954,3	80,5
Серпентин	- 8071,1	- 8719,5	441,4
Энстатит	- 1466,3	- 1567,5	67,8
Оливин	- 2051,4	- 2169,4	95,1

Таблица 2

Температурная зависимость константы равновесия реакции дегидроксиляции мусковита

$T, ^\circ K$	$\Delta G, \text{кДж/моль}$	k_p	$P_{\text{H}_2\text{O}}, \text{Па}$
298	46,44	- 8,14	-
373	34,78	- 4,88	-
473	19,35	- 0,14	-
573	3,89	- 0,35	-
673	- 11,58	0,90	7,91
773	- 27,04	1,83	67,30
873	- 42,51	2,55	351,56
973	- 57,98	3,12	1303,16
1073	- 73,86	3,58	3784,43
1173	- 88,90	3,96	9162,20
1273	- 104,37	4,29	19319,68

Таблица 3

Температурная зависимость константы равновесия реакции дегидроксиляции флогопита

$T, ^\circ K$	$\Delta G, \text{кДж/моль}$	$\lg k_p$	$P_{\text{H}_2\text{O}}, \text{Па}$
298	137,73	- 24,15	-
373	119,55	- 16,76	-
473	96,30	- 10,53	-
573	71,02	- 6,48	-
673	46,82	- 3,64	-
773	22,57	- 1,51	-
873	- 1,67	0,10	1,26
973	- 25,92	1,40	24,72
1073	- 50,16	2,44	277,97
1173	- 7440	3,31	2074,91
1273	- 98,65	4,05	1271,97

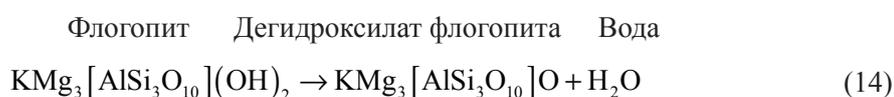
Используя уравнение (11), определяем величину энергии Гиббса процесса дегидроксиляции мусковита при интересующей температуре. Результаты расчетов представлены в табл. 2.

Результаты термодинамических расчетов (табл. 2) достаточно хорошо согласуются с экспериментальными данными авторов [5, 6, 13], изучавших разложение мусковита при повышенных температурах. Полученные данные свидетельствуют о том, что дегидроксиляция мусковита начинается при температуре, превышающей 400 °С. В результате дальнейшего повышения температуры степень дегидратации очень быстро растет. Это значит, что на-

гревание слюды до 400 °С приводит лишь к удалению молекулярной воды, в том числе и сорбированной, в то время как химически связанная вода, представленная гидроксильными ионами, остается в мусковите практически в неизменном виде.

Тот факт, что каждому значению температуры соответствует вполне определенная равновесная величина парциального давления воды, дает основание утверждать, что любые факторы, приводящие к понижению парциального давления паров воды, будут неизбежно вызывать снижение температуры гидроксидации мусковита.

Аналогичные расчеты дегидроксиляции флогопита по уравнению



приводят к следующим результатам:

$$\Delta H_p^\circ = \Delta H_{\text{KMg}_3[\text{AlSi}_3\text{O}_{10}]\text{O}}^\circ + \Delta H_{\text{H}_2\text{O}}^\circ - \Delta H_{\text{KMg}_3[\text{AlSi}_3\text{O}_{10}](\text{OH})_2}^\circ$$

$$\Delta H_p^\circ = (-5758,4 + (-241,2) - (-6209,9)) \text{ кДж/моль} = 209,96 \text{ кДж/моль}$$

или

$$\Delta H^\circ = 209,96 \text{ кДж/моль}. \quad (15)$$

$$\Delta S_p^\circ = \Delta S_{\text{KMg}_3[\text{AlSi}_3\text{O}_{10}]\text{O}}^\circ + \Delta S_{\text{H}_2\text{O}}^\circ - \Delta S_{\text{KMg}_3[\text{AlSi}_3\text{O}_{10}](\text{OH})_2}^\circ, \quad (16)$$

$$\Delta S^\circ = 244,36 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{град}}.$$

Сравнивая полученные данные по дегидроксиляции флогопита с данными для мусковита, становится ясным, что флогопит является более высокотемпературным минералом. Его заметная дегидроксиляция происходит примерно на 180–220 °С выше, чем дегидроксиляция мусковита, что согласуется с экспериментальными данными других авторов [5, 9–12], включая данные ЯМР.

Таким образом, результаты термодинамических расчетов позволяют сделать следующие выводы:

1. Определены условия дегидроксиляции флогопита и мусковита при повышенных температурах.

2. Показано, что процесс дегидроксиляции флогопита происходит при температуре на 180–220 °С выше, чем у мусковита. Результаты термодинамических процессов согласуются с экспериментальными данными (табл. 3).

Список литературы

1. Дорогокупец П.И., Карпов И.К. Термодинамика минералов и минеральных равновесий. – Новосибирск: Наука, Сиб.отд.-ние, 1984. – 185 с.
2. Мецник М.С. Физика расщепления слюд. – Иркутск: В-С. кн.изд-во, 1967. – 208 с.
3. Новосадов В.К. Методы решения уравнений квантовой химии. – М.: Наука, 1985. – 183 с.
4. Степанов Н.Ф. Квантовая механика и квантовая химия. – М.: Мир, 2001. – 519 с.
5. Степанов Н.Ф., Пупышев В.И. Квантовая механика и химия. – М.: Изд-во МГУ, 1991. – 384 с.
6. Фларри Р. Квантовая химия. Введение. – М.: Мир, 1985. – 472 с.
7. Шишелова Т.И. Вода в минералах: монография. – Иркутск: Изд-во ИрГТУ, 2011. – 112 с.
8. Шишелова Т.И. Слюдосодержащие композиционные материалы. Дисс. д.т.н. – Ленинград, 1990. – 350 с.
9. Шишелова Т.И., Мецник М.С., Соколов К.Я. Изменение ИК-спектров слюд при нагревании // Журнал прикладной спектроскопии. – 1974. – Т. 20, Вып.6. – С. 1042–1044.
10. Шишелова Т.И., Мецник М.С., Соколов К.Я. Исследование дегидратации слюд и слюдопластовых материалов

методом ИК-спектроскопии: тр. ИПИ. – Иркутск: Изд-во ИПИ, 1972. – Вып. 7. – С. 15–17.

11. Шишелова Т.И., Липовченко Е.Л. Механизм де-гидроксиляции минералов с позиций квантовой механики // Журнал «Фундаментальные исследования». – 2015. – № 6–2. – С. 311–315.

12. Мотт Н., Снеддон И. Волновая механика и её применения. – М.: Изд-во КОМКНИГА Теоретическая физика, 2007. – 432 с.

13. Alcover J.R., Giese R.F. Energie de liaison des feuillets de talk, pyrophyllite, muscovite et phlogopite // Clay Miner. – 1986. – Vol. 21, № 2. – P. 159–169.

14. Vedder W., Wilkins R.W.T. Dehydroxylation and rehydroxylation, oxidation and reduction of micas. American Mineralogist. – 1969. – № 54. – P. 482–509.

References

1. Dorogokupec P.I., Karpov I.K. Termodinamika mineralov i mineral'nyh ravnovesij. Novosibirsk: Nauka, Sib.otd-nie, 1984. 185 p.

2. Mecik M.S. Fizika rasshheplenija sljud. Irkutsk: V-S. kn.izd-vo, 1967. 208 p.

3. Novosadov V.K. Metody reshenija uravnenij kvantovoj himii. M.: Nauka, 1985. 183 p.

4. Stepanov N.F. Kvantovaja mehanika i kvantovaja himija. M.: Mir, 2001. 519 p.

5. Stepanov N.F., Pupyshev V.I. Kvantovaja mehanika i himija. M.: Izd-vo MGU, 1991. 384 p.

6. Flarri R. Kvantovaja himija. Vvedenie. M.: Mir, 1985. 472 p.

7. Shishelova T.I. Voda v mineralah: monografija. Irkutsk: Izd-vo IrGTU, 2011. 112 p.

8. Shishelova T.I. Sljudosoderzhashhie kompozicionnye materialy. Diss. d.t.n. Leningrad, 1990. 350 p.

9. Shishelova T.I., Mecik M.S., Sokolov K.Ja. Izmenenie IK-spektrov sljud pri nagrevanii // Zhurnal prikladnoj spektroskopii. 1974. T. 20, Vyp. 6. pp. 1042–1044.

10. Shishelova T.I., Mecik M.S., Sokolov K.Ja. Issledovanie degidratacii sljud i sljudoplastovyh materialov metodom IK-spektroskopii: tr. IPI. Irkutsk: Izd-vo IPI, 1972. Vyp. 7. pp. 15–17.

11. Shishelova T.I., Lipovchenko E.L. Mehanizm de-gidroksilacii mineralov s pozicij kvantovoj mehaniki // Zhurnal «Fundamental'nye issledovanija». 2015. no. 6–2. pp. 311–315.

12. Mott N., Sneddon I. Volnovaja mehanika i ejo primenenija. M.: Izd-vo KOMKNIGA Teoreticheskaja fizika, 2007. 432 p.

13. Alcover J.R., Giese R.F. Energie de liaison des feuillets de talk, pyrophyllite, muscovite et phlogopite // Clay Miner. 1986. Vol. 21, no. 2. pp. 159–169.

14. Vedder W., Wilkins R.W.T. Dehydroxylation and rehydroxylation, oxidation and reduction of micas. American Mineralogist. 1969. no. 54. pp. 482–509.