

УДК 669.791.046-982:541.1

А. С. АБРАМОВ

## К РАСЧЕТУ КИНЕТИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ ПРОЦЕССА ИСПАРЕНИЯ РТУТИ И ЕЕ СОЕДИНЕНИЙ ПРИ НАГРЕВАНИИ В ВАКУУМЕ

*(Представлена академиком НАН РК Р. А. Исаковой)*

Методами неизотермической кинетики рассчитаны кажущаяся энергия активации  $E$  и порядок реакции испарения металлической ртути и разложения амальгам серебра (основа  $Ag_2Hg_3$ ), меди (основа  $Cu_{15}Hg_{11}$ ), каломели ( $Hg_2Cl_2$ ), оксида ( $HgO$ ), карбоната ( $Hg_2CO_3$ ) и теллурида ( $HgTe$ ) ртути при непрерывно повышающейся температуре и различном давлении. Порядок реакции испарения (разложения), являющийся условной величиной из-за множества влияющих на процесс факторов, для большинства процессов близок к единице.

Методы неизотермической кинетики обладают рядом преимуществ перед изотермическими методами, в том числе позволяют заметно сократить количество экспериментов. При расчете кинетических параметров неизотермических процессов часто используется уравнение [1]:

$$V = k_1(m_0 - m_p)^n \exp(-E/RT), \quad (1)$$

где  $V$  – скорость реакции;  $k_1$  – константа скорости реакции;  $m_0$  – начальная масса вещества;  $m_p$  – масса вещества, вступившая в реакцию;  $n$  – порядок реакции;  $E$  – кажущаяся энергии активации;  $R$  – универсальная газовая постоянная;  $T$  – температура.

Для определения кинетических параметров необходимы значения  $m_0$ ,  $m_p$  для каждого этапа разложения, что усложняет расчеты, особенно для многоступенчатых реакций. Используя степень испарения летучих  $a$ , отнесенную к значению  $m_0$ , уравнение (1) можно преобразовать к виду

$$V = k(a_{\text{макс}} - a)^n \exp(-E/RT), \quad (2)$$

где  $k$  – константа скорости;  $a_{\text{макс}}$  – максимально возможная для данного этапа степень испарения. Из (2) получаем

$$\ln[V/(a_{\text{макс}} - a)^n] = -E/RT + B = -A/T + B. \quad (3)$$

Задаваясь различными значениями  $n$  и строя зависимость левой части (3) от обратной температуры, добиваемся того, чтобы опытные точки как можно лучше ложились на прямую линию. Этому значению  $n$  будет отвечать искомая величина кажущейся энергии активации  $E$ .

Значение  $a_{\text{макс}}$  определяется или расчетным путем, или экспериментально, например по степени испарения, соответствующей минимуму достигнутой скорости испарения (после ее максимума) на данном этапе.

Процесс испарения (разложения) в зависимости от условий эксперимента может лимитироваться разными факторами (диффузионная и кинетическая области, внешний тепло-массо-перенос и др.), поэтому значение  $n$ , соответствующее максимуму коэффициента корреляции, зависит от многих величин и лишь условно может быть названо порядком реакции.

Влияние непрерывно повышающейся температуры, а также давления на скорость испарения металлической ртути и разложения амальгам серебра (основа  $Ag_2Hg_3$ ), меди (основа  $Cu_{15}Hg_{11}$ ), каломели ( $Hg_2Cl_2$ ), оксида ( $HgO$ ), карбоната ( $Hg_2CO_3$ ) и теллурида ( $HgTe$ ) ртути определяли термогравиметрическим методом на вакуумной установке с непрерывным взвешиванием навески с помощью пружинных весов и измерением изменения массы катетометром КМ-8 [2–9]. Для амальгам серебра и меди, каломели, теллурида ртути методом точек кипения и изотенископным методом было также установлено давление пара ртути при разложении [3, 5, 9].

Скорость испарения (разложения) повышается с ростом температуры, затем снижается, что связано с уменьшением тепловоспринимающей поверхности или с увеличением сопротивления испарению через слой нелетучих компонентов,

сокращением концентрации летучих, понижением температуры поверхности за счет скрытой теплоты испарения. С ростом давления процесс испарения сдвигается в сторону более высоких температур. Для амальгамы серебра, теллурида и карбоната ртути отмечено ступенчатое разложение.

Обработку экспериментальных данных проводили по уравнению (3). За величину  $a_{\text{макс}}$  принимали значение  $a$ , соответствующее минимуму скорости после достигнутого максимума. Результаты приведены в таблице. В круглых скобках даны значения теплоты разложения, вычисленной нами из температурной зависимости давления разложения, в квадратных – литературный источник.

Как видно из таблицы, кажущаяся энергия

диссоциации  $E$  процесса испарения ртути увеличивается с повышением давления, что связано с переходом процесса из области «кипения», где температура печи превышает температуру насыщения ртути, в диффузионно-кинетическую область [2]. Значение  $E$  при обычном давлении близко к стандартной теплоте испарения ртути. Степень зависимости скорости испарения от оставшегося количества вещества (порядок реакции  $n$ ) возрастает с переходом в область «кипения».

Из амальгамы серебра, основой которой являлось соединение  $\text{Ag}_2\text{Hg}_3$ , с включениями металлической ртути при нагревании в вакууме вначале испаряется ртуть, затем амальгама разлагается с выделением ртути, которая испаряется, а с повышением температуры эти стадии, возможно, идут параллельно с образованием ртути,

**Кинетические параметры процесса испарения (разложения) ртутьсодержащих соединений при различном давлении**

Материал	Давление, кПа	Температура, °С	Степень испарения, %	Порядок реакции, $n$	Кажущаяся энергия активации $E$ , кДж/моль	Теплота испарения или разложения, кДж/моль
Ртуть металлич.	0,13	200-340	3,6-88,5	1,5	54	61,4 [10] (стандарт. тепл. испарения)
	1,33	240-355	3,4-88,4	0,7	58,3	
	13,3	280-375	4,6-89,7	0,45	62,6	
Амальгама серебра	0,13	190-390	4,8-54,4	1,2	43,6	(64,1) [3]
	1,33	210-330	6,6-48,6	1,4	64,9	
	6,67	210-330	2,3-30,8	0,5	67,7	
	33	270-385	2,4-29,9	1	76,6	
	92	320-420	1,9-22,5	0,5	133	
Амальгама меди	0,13	190-355	1,5-80,1	0,5	58,1	(72,8) [4]
	1,33	225-355	2,3-79,6	0,5	69,1	
	13,3	250-365	1,5-70,8	0,5	92,2	
	90	300-470	2,9-87,1	0,5	112	
Каломель	0,13	200-335	2,3-82,3	1	86,1	(131,6)
	1,33	230-375	1,3-83,3	1	97,7	
	13,3	280-415	1,2-87,2	1	131	
	92	300-470	2,9-87,1	1	116	
Оксид ртути	0,13	420-585	4,1-92,2	1	169,3	151,8 (сумма станд. тепл. разл-я $\text{HgO}$ и испар-я $\text{Hg}$ по [10])
	1,33	470-625	6,1-86,65	0,8	147,2	
	13,3	445-645	5,6-89,8	0,8	148,6	
	92	440-640	0,8-84,6	1,2	139,5	
	0,13	190-275	1,3-10,4	1	71,8	
	0,13	310-430	12,9-32,9	1	65,4	
Карбонат ртути	0,13	460-550	36,5-92,2	0,6	165,6	
	0,13	280-440	1,8-56,2	1	76,8	
	1,33	300-460	1,2-61,1	0,95	89,7	
	2,66	335-510	1,6-63,7	1,1	114	
	13,3	400-540	4-62,6	0,5	128	
Теллурид ртути (разложение с испарением ртути)	92	440-600	0,9-47,6	1,1	129	(111–122) [9] 105-107 [16]

раствора (AgHg) и металлического серебра [3]. При повышении температуры первый максимум скорости более заметен, чем второй. Значение  $E$  (первый этап разложения) возрастает с увеличением давления, сравнимо с теплотой разложения и близко к стандартной теплоте испарения ртути. Порядок реакции близок к единице.

Для амальгамы меди (содержание меди 12 и 31%) величина  $E$  также возрастает с увеличением давления, и приближается к теплоте разложения. Порядок реакции равен 0,5 [4].

Каломель при нагревании выше 400°C по данным [11, 12] диспропорционирует на Hg и  $HgCl_2$  с выделением тепла, а образовавшаяся  $HgCl_2$  диссоциирует на ртуть и хлор. Пар над  $Hg_2Cl_2$  состоит из молекул сулемы  $HgCl_2$  и атомов Hg. В работе [13] при исследовании возгонки каломели в вакууме в остатках от опытов обнаружена каломель, в возгонах – металлическая ртуть и частично каломель. Наличие Hg в конденсате свидетельствует о диссоциативном испарении, а появление в конденсате  $Hg_2Cl_2$  может быть связано с частичным молекулярным испарением либо с взаимодействием ртути и хлора при охлаждении парогазовой смеси. Значение  $E$  для каломели, полученное для реакции первого порядка, возрастает с увеличением давления и при высоком давлении близко к рассчитанной по давлению пара теплоте разложения.

Порядок реакции разложения оксида ртути около единицы, а кажущаяся энергия активации изменяется в пределах 140–169 кДж/моль, что близко к сумме стандартной теплоты разложения оксида ртути на элементы и теплоты испарения металлической ртути (151,8 кДж/моль), и находит объяснение при представлении процесса как разложения на элементы с образованием металлической ртути и ее испарением с соответствующей суммарной затратой тепла.

Карбонат ртути в равновесных условиях при нагревании разлагается на  $HgO$ , Hg и  $CO_2$  [14], на кинетической кривой перед наиболее заметным высокотемпературным максимумом видны два более слабых [7]. Если принять, что карбонат в вакууме вначале разлагается с выделением  $CO_2$ , металлической ртути и оксида ртути, тогда стандартная теплота этой реакции, рассчитанная по данным [10,15], составит 69,4 кДж/моль, что близко к полученной величине  $E$  для первого низкотемпературного участка. Для

второго участка значение  $E$  близко к стандартной теплоте испарения ртути. Величина кажущейся энергии активации самого высокотемпературного участка близка к значению  $E$  для разложения оксида ртути.

При нагревании  $HgTe$  диссоциирует на теллур и испаряющуюся ртуть, при дальнейшем повышении температуры происходит испарение и теллура. На кривой зависимости скорости от температуры заметны два максимума [8]. Кажущаяся энергия активации разложения теллурида увеличивается с ростом давления, изменяясь в пределах 76,8–129 кДж/моль. Эти значения близки к определенной в [9,16] теплоте разложения, а также к сумме стандартных теплот испарения ртути и разложения теллурида (93,6 кДж/моль [3]).

Таким образом, значение кажущейся энергии активации, рассчитанной методами неизотермической кинетики, при разложении и испарении для большинства исследованных соединений возрастает с увеличением давления. Величина  $E$  близка к экспериментально определенной теплоте разложения или к сумме стандартной теплоты реакции и теплоты испарения продуктов реакции. Сравнение энергии активации с теплотой разложения (испарения) предполагаемых продуктов реакции позволяет идентифицировать отдельные этапы процесса с образованием и разложением того или иного промежуточного продукта, а влияние давления на  $E$  – определить область протекания процесса.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Уэндландт У. Термические методы анализа. М., 1978. 526 с.
2. Абрамов А.С. О лимитирующих факторах процесса испарения ртути при пониженном давлении // Вестн. НАН РК. 2004. № 5. С. 182-186.
3. Храпунов В.Е., Абрамов А.С., Жунусова Г.Ж., Садвакасов Д.А., Требухов С.А., Кляцицкая Н.Д. Разложение амальгамы серебра при пониженном давлении // КИМС. 2002. №4. С. 52-59.
4. Молдабаев М., Храпунов В.Е., Абрамов А.С. К кинетике разложения амальгамы меди при пониженном давлении // КИМС. 2005. №2.
5. Садвакасов Д.А., Абрамов А.С., Храпунов В.Е., Молдабаев М., Исакова Р.А. Поведение каломели при нагревании в вакууме // КИМС. 2004. № 1. С. 51-54.
6. Жунусова Г.Ж., Храпунов В.Е., Абрамов А.С. Садвакасов Д.А., Исакова Р.А., Шендятин А.С., Кляцицкая Н.Д. Исследование скорости разложения оксида ртути из смесей с нелетучими компонентами в вакууме // КИМС. 2001. №2. С. 34-38.

7. *Абрамов А.С., Молдабаев М., Храпунов В.Е., Марки И.А., Стивак М.М., Кляцицкая Н.Д.* Термическое поведение карбоната ртути в вакууме // КИМС. 2003. №6. С. 16-19.

8. *Храпунов В.Е., Молдабаев М.М., Абрамов А.С., Марки И.А., Требухов С.А., Кляцицкая Н.Д.* Термическое поведение теллурида ртути в вакууме // КИМС. 2003. №5. С. 54-58.

9. *Абрамов А.С., Храпунов В.Е., Молдабаев М., Садуакасов Д.А., Шендянин А.С., Исакова Р.А.* Определение давления диссоциации теллурида ртути // КИМС. 2003. №4. С. 23-28.

10. Термические константы веществ: Справочник / Под ред. В. П. Глушко. М., 1972. Вып. 6, ч. 1. 370 с.

11. *Герасимов А.И., Крестовников А.Н., Горбов С.М.* Химическая термодинамика в цветной металлургии. М.: Металлургия, 1973. Т. 5. 296 с.

12. *Славинский М.П.* Физико-химические свойства элементов. М., 1957. 762 с.

13. *Жунусова Г.Ж., Челохсаева Г.Л., Требухов С.А., Акимжанов Ж.Е., Храпунов В.Е.* Термическое поведение хлорида ртути (каломели) при нагревании в вакууме // Тез. междунар. научно-практич. конф. «Компл. исп. мин. ресурсов Казахстана». Караганда, 1998. С. 206.

14. *Боев В.И., Москаленко А.И., Боев А.М.* Успехи в области методов органических соединений ртути // Успехи химии. 1997. Т. 66, № 9. С. 874-901.

15. Термические константы веществ: Справочник / Под

ред. В.П. Глушко. М., 1970. Вып. 4, ч. 1. 510 с.

16. *Goldfinger P., Jehomme I.* // Trans. Faraday Soc. 1963. V. 59. P. 2751.

### Резюме

Изотермиялық болмаған кинетика әдістерімен байқалмалы активтендәру энергиясы  $E$  және металдық сынап булану реакциясының тәртібі мен күміс (негізі  $\text{Ag}_2\text{Hg}_3$ ), мыс (негізі  $\text{Cu}_{15}\text{Hg}_{11}$ ), каломель ( $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ ), тотық ( $\text{HgO}$ ) карбонат ( $\text{Hg}_2\text{CO}_3$ ) және теллурид ( $\text{HgTe}$ ) амальгамаларын үздіксіз жоғарлаушы және әртүрлі қысымдардағы мәндері есептелініп шығарылды. Булану (ыдырау) реакциясының тәртібі, үрдіске әсер етуші факторлардың көптігінен шартты шама болып табылып, көптеген үрдістер үшін бірге жақын.

### Summary

Specific energy of activation,  $E$ , and order of evaporation reaction of metallic mercury and decomposition of silver amalgam (base  $\text{Ag}_2\text{Hg}_3$ ), copper amalgam (base  $\text{Cu}_{15}\text{Hg}_{11}$ ), calomel ( $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ ), of mercury oxide ( $\text{HgO}$ ), of mercury carbonate ( $\text{Hg}_2\text{CO}_3$ ) and of mercury telluride ( $\text{HgTe}$ ) under continuously increasing temperature and pressure have been calculated by the methods of non-isothermic kinetics. Order of evaporation (decomposition) reaction, which is the conditioned value because of the great number of factors, influencing the process, for the most of the processes, is near to one.