

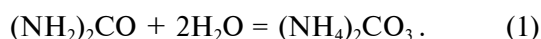
УДК 661.862.547.495.2.66.094.941

Б.І. Мельников, І.А. Василенко,
І.М. Астрелін**ДОСЛІДЖЕННЯ КІНЕТИКИ ГОМОГЕННОГО
ГІДРОЛІЗУ СУЛЬФАТУ ЗАЛІЗА(II) ПРИ НА-
ЯВНОСТІ КАРБАМІДУ****Вступ**

Гідроліз солей заліза широко використовується в промисловості для синтезу залізооксидних пігментів, каталізаторів, магнітоносіїв і інших залізовмісних матеріалів [1]. Гідроліз проводиться хімічним осадженням з розчинів до утворення гідроксидів заліза, які завдяки малій розчинності утворюють тверді осади у вигляді дрібнодисперсних продуктів. Ці продукти використовуються як готові матеріали або напівпродукти технологічного призначення з їх подальшою переробкою. При цьому дуже істотну роль відіграє можливість керування процесом синтезу з метою одержання продуктів із передбаченими характеристиками: структурою, складом, дисперсністю тощо.

Одним із методів керованого синтезу хімічним осадженням з розчинів дрібнодисперсних продуктів є використання гомогенного гідролізу за допомогою карбаміду, який виявив значні переваги порівняно з традиційними методами гідролізу солей металів лугами [2].

Для гідролізу солей заліза наведений метод реалізовано "аміачним способом" або способом Мартіна, який є кращим при одержанні залізооксидних пігментів високої якості [1]. Даний спосіб оснований на використанні як осадника аміаку або карбаміду (сечовини). Застосування карбаміду для проведення даного процесу гідролізу зумовлене його здатністю розчинятися в реакційному середовищі, не вступаючи у взаємодію, рівномірно розподілятися за об'ємом, а при підвищенні температури – повільно гідролізуватися з утворенням солі амонію:



При цьому реалізується дуже м'який режим нейтралізації солі металу без місцевого підвищення визначеного рН [1].

Про перспективність гомогенного гідролізу при наявності карбаміду свідчить розширення кількості патентів із використанням карбаміду як для синтезу залізооксидного пігменту [3], так

й інших продуктів (наприклад, гідроксидів цирконію [4] тощо).

Проте в літературі немає даних з кінетики гомогенного гідролізу солей заліза при наявності карбаміду, що стримує розширене використання методу для вдосконалення процесу гідролізу з метою одержання інших цінних матеріалів: нанодисперсних і модифікованих продуктів гідролізу, а також розширення сировинної бази для одержання залізовмісних продуктів через введення в переробку промислових викидів: травильних розчинів, відходів гальванічних виробництв тощо. Переробка їх спроможна вирішити ряд питань, серед яких виробництво більш дешевого вітчизняного продукту, здатного конкурувати на світовому ринку з іншими виробниками. Питання це дуже актуальне для України, де практично не виробляються залізооксидні пігменти, незважаючи на попит і величезну сировинну базу.

Об'єктом дослідження вибрано сульфат заліза (II), який міститься в багатотоннажних промислових відходах.

Виконані раніше дослідження [5] з гомогенного гідролізу солей інших металів при наявності карбаміду показали, що швидкість гідролізу карбаміду набагато нижча, ніж гідролізу солей металів, і залежить від рН розчину і температури. Кінетичні характеристики гідролізу кожного металу при наявності карбаміду неоднакові і потребують окремих цілеспрямованих досліджень, що і зумовило постановку даної задачі в статті.

Постановка задачі

Метою дослідження є одержання кінетичних характеристик гомогенного гідролізу сульфату заліза (II) з карбамідом у водному розчині у вигляді залежностей змін концентрації солей заліза від часу гідролізу, визначення порядку і механізму реакцій гідролізу, констант швидкості реакцій, а також аналітичних залежностей ступеня гідролізу від технологічних параметрів процесу.

Вивчення кінетики процесу дасть можливість виявити закономірності і механізм перебігу відповідних реакцій та вплив ряду факторів на швидкість цільового процесу. Необхідність одержання таких даних зумовлено можливістю за їх допомогою керувати процесом синтезу для одержання продуктів заданої структури і дисперсності, в тому числі і нанодисперсних розмірів.

Методи дослідження

Для експерименту використовувались сульфат заліза $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ марки "ч" і карбамід $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ (ГОСТ 6691–77). Дослідження з вивчення кінетики проводилися в реакторі із зворотним холодильником. Досліджувалася взаємодія розчинів сульфату заліза (II) з початковими концентраціями $C_{\text{Fe}}^0 = 10\text{--}24\text{ г/дм}^3$ з карбамідом у молярному відношенні (n) початкових концентрацій карбаміду до сульфату заліза (II) $n = 10, 5, 3, 2, 1,5$. Гідроліз проводився при температурі розчинів $353\text{--}373\text{ К}$. Карбамід додавався до розчину FeSO_4 після досягнення ним заданої температури. Кінетика процесу вивчалася за допомогою відбору проб з розчину через певні проміжки часу і визначення змін концентрацій солі металу і карбаміду.

Концентрація сульфату заліза (II) визначалась методом перманганатометрії, оснований на реакціях окиснювання відновників іонами перманганату. Слід сказати, що окиснювання може проводитись як у кислому, так і в слабкому лужному середовищі [6].

Концентрація карбаміду знаходилася фотометричним методом, оснований на вимірюванні оптичної щільності комплексу, що утворюється при взаємодії сечовини з n -диметиламінобензальдегідом при хвилі завдовжки $\lambda = 420\text{ нм}$. Для вимірювання оптичної щільності використовувався концентраційний фотоелектричний колориметр КФК-2-УХЛ4.2 [7].

Результати досліджень

В результаті досліджень одержано кінетичні характеристики гомогенного гідролізу сульфату заліза (II) при наявності карбаміду, які показані на рис. 1–4 у вигляді залежностей змін концентрації солі заліза і карбаміду від часу гідролізу.

Раніше проведені дослідження гідролізу солей цирконію, алюмінію і цинку при наявності карбаміду [5] засвідчили, що стадією, яка лімітує процес гідролізу FeSO_4 , є стадія гідролізу карбаміду, продукт якого (іони амонію) кількісно за стехіометрією вступають у реакцію з сіллю металу, що експериментально підтвердилось і в даних дослідженнях для сульфату заліза (II). Тому для аналізу кінетичних характеристик було вибрано залежності концентрації карбаміду від часу (див. рис. 3, 4).

Для визначення порядку реакції гідролізу карбаміду ці залежності було апроксимовано у

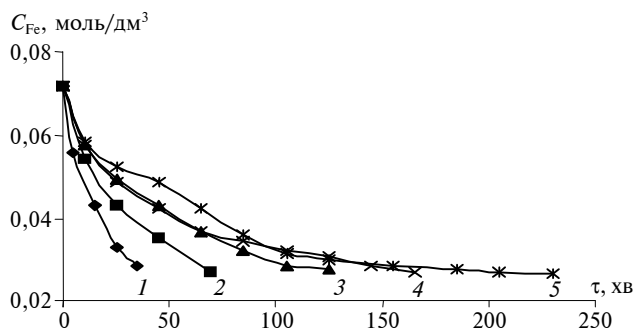


Рис. 1. Залежність зміни концентрації сульфату заліза (II) від часу гідролізу при $C_k = 10\text{ г/дм}^3$ ($0,0719\text{ моль/дм}^3$), температурі 373 К ; 1 – $n = 10$; 2 – $n = 5$; 3 – $n = 3$; 4 – $n = 2$; 5 – $n = 1,5$

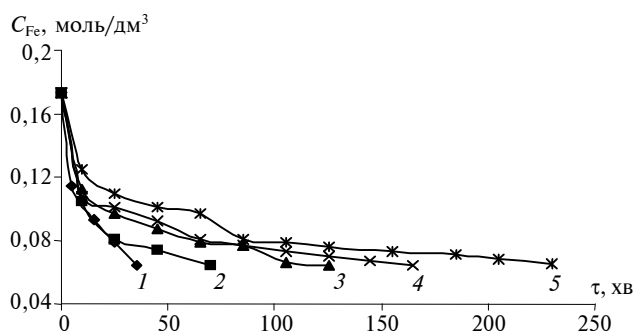


Рис. 2. Залежність зміни концентрації сульфату заліза (II) від часу гідролізу при $C_k = 24\text{ г/дм}^3$ ($0,172\text{ моль/дм}^3$), температурі 373 К ; 1 – $n = 10$; 2 – $n = 5$; 3 – $n = 3$; 4 – $n = 2$; 5 – $n = 1,5$

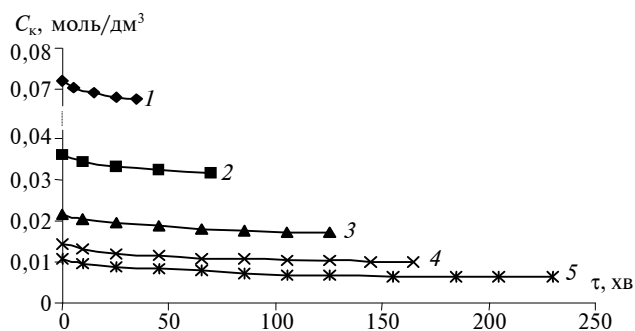


Рис. 3. Залежність зміни концентрації карбаміду C_k від часу гідролізу при $C_{\text{Fe}} = 10\text{ г/дм}^3$ ($0,0719\text{ моль/дм}^3$), температурі 373 К ; 1 – $n = 10$; 2 – $n = 5$; 3 – $n = 3$; 4 – $n = 2$; 5 – $n = 1,5$

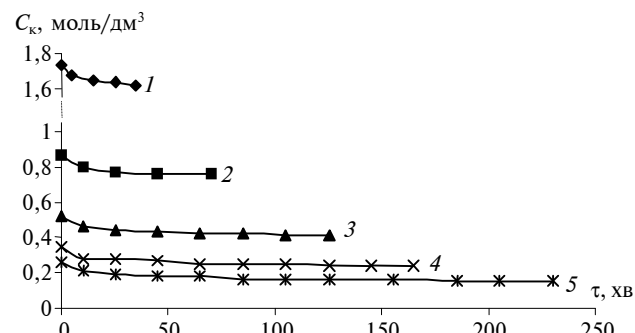


Рис. 4. Залежність зміни концентрації карбаміду C_k від часу гідролізу при $C_{\text{Fe}} = 24\text{ г/дм}^3$ ($0,172\text{ моль/дм}^3$), температурі 373 К ; 1 – $n = 10$; 2 – $n = 5$; 3 – $n = 3$; 4 – $n = 2$; 5 – $n = 1,5$

вигляді прямих у координатах C_k , $\ln(C_k)$, $1/C_k$, $1/C_k^2 = f(\tau)$, де C_k – концентрація карбаміду; τ – час від початку реакції. З кутів нахилу прямих визначено відповідні значення констант швидкостей, які наведено в таблиці.

Як видно з таблиці, найбільше значення достовірності апроксимації відповідає константі швидкості для залежності $\ln(C_k) = f(\tau)$, що свідчить про перший порядок реакції гідролізу карбаміду, значення якого узгоджується з даними [5]. При цьому константа швидкості для температури 373 К становить $K \approx 0,0020 \text{ хв}^{-1}$.

Аналогічно було визначено константи швидкості реакції (1) при інших температурах, залежність логарифмів яких від оберненої температури наведено на рис. 5. Апроксимація цієї залежності у вигляді прямої виявила достатню достовірність (в межах припустимої помилки експерименту). З рис. 5 було визначено енергію активації і передекспоненціальний множник для рівняння Арреніуса константи швидкості реакції (1), які мають відповідно такі значення: $E = 93,859 \text{ кДж/моль}$, $K_0 = 2,7 \cdot 10^{10} \text{ хв}^{-1}$.

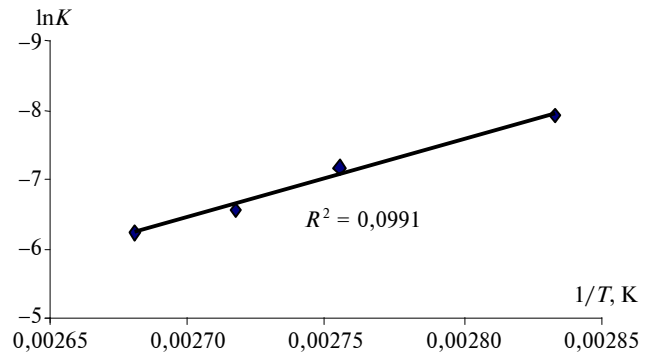


Рис. 5. Залежність логарифма константи швидкості гідролізу сульфату заліза (II) від температури при $C_{\text{Fe}} = 10 \text{ г/дм}^3$, $n = 10$

Таким чином, швидкість реакції (1) ω_k можна записати у вигляді рівняння реакції першого порядку:

$$\omega_k = \frac{dC_k}{d\tau} = KC_k \quad (4)$$

з константою швидкості:

$$K = K_0 e^{E/RT} = 2,7 \cdot 10^{10} e^{-93,859/RT} = 2,7 \cdot 10^{10} e^{-110289/T} \text{ хв}^{-1}.$$

Таблиця. Значення констант швидкості реакції (1) при обробці в різних координатах (за даними рис. 3, 4)

C_{Fe}^0	n	$K(C_k)$, моль/(дм ³ ·хв) (R^2)*	$K(\ln C_k)$, хв ⁻¹ (R^2)	$K(1/C_k)$, дм ³ /моль (R^2)	$K(1/C_k^2)$, (дм ³) ² /моль ² (R^2)
10	10	0,00123 (0,915)	0,0018 (0,969)	0,002 (0,949)	0,001 (0,838)
	5	0,00063 (0,884)	0,0019 (0,960)	0,005 (0,851)	0,005 (0,840)
	3	0,00035 (0,879)	0,0019 (0,949)	0,009 (0,895)	0,017 (0,867)
	2	0,00027 (0,809)	0,0022 (0,899)	0,018 (0,863)	0,056 (0,758)
	1,5	0,00019 (0,798)	0,0022 (0,875)	0,029 (0,827)	0,123 (0,851)
	Середнє	0,00053 (0,857)	0,0020 (0,930)	0,005 (0,877)	0,041 (0,830)
24	10	0,003 (0,814)	0,0018 (0,912)	0,001 (0,872)	0,002 (0,665)
	5	0,0015 (0,661)	0,0019 (0,868)	0,002 (0,867)	0,01 (0,879)
	3	0,00086 (0,690)	0,0018 (0,819)	0,004 (0,717)	0,033 (0,94)
	2	0,00065 (0,645)	0,0022 (0,890)	0,007 (0,790)	0,093 (0,931)
	1,5	0,00046 (0,686)	0,0023 (0,905)	0,011 (0,795)	0,183 (0,943)
	Середнє	0,00132 (0,699)	0,0020 (0,896)	0,005 (0,810)	0,064 (0,702)

* R^2 – значення достовірності апроксимації.

Як відомо з [8], для реакції першого порядку можна кінетичне рівняння (4) зобразити через ступінь перетворення реагенту. Тоді після інтегрування рівняння матимемо зручний для технологічного аналізу вигляд

$$x_k = 1 - e^{-K\tau} = (1 - e^{-2,7 \cdot 10^{10} \tau e^{-110289/T}}). \quad (5)$$

Для визначення кінетики гідролізу сульфату заліза (II) було проведено за експериментальними даними розрахунки матеріального балансу реагуючих компонентів, які показали, що іони амонію, утворювані при гідролізі карбаміду, кількісно нейтралізують сульфатні іони, а тому швидкість ω_{Fe} реакції гідролізу сульфату заліза (II) можна подати як швидкість ω_k реакції (1) із врахуванням співвідношення реагентів n :

$$\omega_{\text{Fe}} = n\omega_k. \quad (6)$$

Тоді із врахуванням рівняння (5) можна виразити ступінь перетворення сульфату заліза (II) кінетичним рівнянням

$$x_{\text{Fe}} = n(1 - e^{-K\tau}) = n(1 - e^{-2,7 \cdot 10^{10} \tau e^{-110289/T}}). \quad (7)$$

Це рівняння визначає аналітичну залежність ступеня гідролізу сульфату заліза (II) при наявності карбаміду від основних технологічних параметрів: температури, співвідношення початкових концентрацій реагентів і часу гідролізу.

Висновки

За результатами виконаних досліджень виявлено, що гідроліз сульфату заліза (II) при наявності карбаміду лімітується гідролізом карбаміду за реакцією першого порядку. Визначено кінетичні параметри процесу спільного гідролізу сульфату заліза з карбамідом. Виведено кінетичне рівняння залежності ступеня перетворення сульфату заліза (II) від основних технологічних параметрів, за допомогою якого можна керувати процесом. Досліджені закономірності і характеристики процесу гідролізу FeSO_4 будуть використані для обґрунтування технології виробництва якісних залізооксидних пігментів на основі вітчизняної сировини.

Б.И. Мельников, И.А. Василенко, И.М. Астрелин

ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ ГОМОГЕННОГО ГИДРОЛИЗА СУЛЬФАТА ЖЕЛЕЗА(II) ПРИ НАЛИЧИИ КАРБАМИДА

Получены кинетические характеристики совместного гидролиза сульфата железа с карбамидом в водном растворе. Определены порядок реакции, константа скорости, предэкспоненциальный множитель, энергия активации. Выведены уравнения зависимости степени гидролиза сульфата железа от времени процесса.

B.I. Melnykov, I.A. Vasylenko, I.M. Astrelin

INVESTIGATION OF THE KINETICS TO REACTIONS OF JOINT HYDROLYSIS OF THE FERRIC(II) SULPHATE IN WHITNESS OF CARBAMIDE

In this paper, we describe the kinetic features of a joint hydrolysis of the ferric sulphate with carbamide in water solution. Moreover, we determine the order of reactions, velocity constant, preexponential factor and activation energy. Through experiments performed, we obtain the equation of the dependency degree of the ferric sulphate hydrolysis from the process life.

1. Шабанова Н.А., Попов В.В., Саркисов П.Д. Химия и технология нанодисперсных оксидов. — М.: ИКЦ "Академкнига", 2006. — 309 с.
2. Мельников Б.И. Методы управляемого синтеза нанодисперсных неорганических веществ и материалов химическим осаждением из растворов // III Українська наук.-техн. конф. з технології неорганічних речовин "Сучасні проблеми технології неорганічних речовин": Тези доп. — Дніпропетровськ: УДХТУ, 2006. — С. 122.
3. Пат. 2061009 Россия, МПК⁵ C 09, C 001/24. Способ получения железоокисного пигмента / А.А. Бубнов, Н.А. Леонтьева. — № 94007848; Заявл. 05.03.1994; Опубл. 27.05.1996. — 3 с.
4. Пат. 39672 А Україна, МПК⁵ C 01, G 25/00, G 25/02. Спосіб одержання порошку діоксиду цирконію / Б.І. Мельников, Р.В. Смотраєв; Укр. держ. хіміко-технол. ун-т. — № 2000127112; Заявл. 11.12.2000; Опубл. 15.06.2001 // Бюл. № 5. — 2 с.

5. *Исследование* кинетики реакции совместного гидролиза солей алюминия с карбамидом / Р.В. Смотраев, Б.И. Мельников, Е.В. Землянухина, Н.П. Макаrenchенко // *Вопр. химии и хим. технологии.* – 2004. – № 2. – С. 78–80.
6. *Крешков А.П.* Основы аналитической химии. Качественный и количественный анализ. – М.: Химия, 1970. – 456 с.
7. *Технический* анализ и контроль в производстве неорганических веществ / Под ред. В.М. Торочешникова. – М.: Высш. шк., 1976. – 344 с.
8. *Теорія* процесів виробництв неорганічних речовин / І.М. Астрелін, А.К. Запольський, В.І. Супрунчук, Г.М. Прокоф'єва; За ред. А.К. Запольського. – К.: Вища шк., 1992. – 400 с.

Рекомендована Радою хіміко-технологічного факультету НТУУ "КПІ"

Надійшла до редакції
21 січня 2008 року