

ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ ГИДРОЛИЗА КАРБАМИДА В УСЛОВИЯХ ОСАЖДЕНИЯ ГИДРОКСИДОВ И СОЛЕЙ МЕТАЛЛОВ

В статті наводяться результати експериментальних досліджень кінетики гідролізу карбаміду в умовах атмосферного тиску та температурному інтервалі 80–100 °С. Визначено механізм процесу, створено математичну модель. Охарактеризовано причини недостатньої швидкості процесів осадження гідроксидів та солей металів. З'ясовано, що продукти гідролізу десорбуються з розчину, цей процес зменшує ефективність осадження за участю карбаміду

Ключові слова: карбамід, гідроліз, осадження, кінетика, швидкість реакції, дисперсність, гідроксиди, карбонати

В статье приводятся результаты экспериментальных исследований кинетики гидролиза карбамидов в условиях атмосферного давления и температурном интервале 80–100 °С. Определен механизм процесса, создана математическая модель. Охарактеризованы причины недостаточной скорости процессов осаждения гидроксидов и солей металлов. Установлено, что продукты гидролиза десорбируются из раствора, этот процесс снижает эффективность осаждения с участием карбамидов

Ключевые слова: карбамид, гидролиз, осаждение, кинетика, скорость реакции, дисперсность, гидроксиды, карбонаты

Е. Н. Корчуганова
Кандидат технических наук, доцент*
E-mail: olena.korch@gmail.com

Э. В. Танцюра
Аспирант*
E-mail: mila.tansyra@yandex.ua

К. Р. Абузарова
Аспирант*
E-mail: warfolomeya@gmail.com

П. В. Пригородов
Аспирант*
E-mail: prygorodov@gmail.com
*Кафедра общей и физической химии
Восточноукраинский национальный
университет им. В. Даля
пр. Советский, 59 а, г. Северодонецк, Украина, 93400

1. Введение

В последние годы возрос интерес к получению высокодисперсных оксидов металлов с целью изготовления источников питания, катализаторов, пигментов и прочих необходимых материалов, используемых в технике, медицине и других отраслях хозяйственной деятельности человека [1]. Большую группу методов получения предшественников высокодисперсных оксидов металлов составляют так называемые «мокрые» методы, основанные на осаждении гидроксидов и нерастворимых карбонатов металлов. Полученные осадки сушат, затем прокаливают, получая высокодисперсные оксиды [2].

Среди методов осаждения гидроксидов и карбонатов металлов часто используется метод, предполагающий использование в качестве осадителя карбамидов, который гидролизует в растворе по уравнению:



При этом образуется множество центров кристаллизации и не возникает локальных пресыщений раствора, что в свою очередь создает условия для образования большого количества высокодисперсных частиц осадка. Учитывая, что в результате гидролиза

образуются как основание – NH_4OH , так и карбонатная составляющая образующих осадков – CO_2 , в результате осаждения карбамидом возможно образование гидроксидов, карбонатов и основных карбонатов металлов.

Однако осаждение с использованием карбамидов сопровождается рядом сложностей, среди которых низкая производительность процесса, связанная со скоростью гидролиза карбамидов. Поэтому актуальным является исследование кинетических закономерностей процесса гидролиза карбамидов и влияние различных параметров на этот процесс.

2. Анализ литературных данных и постановка проблемы

Осаждение с использованием карбамидов апробировано в разных вариантах.

Так, для получения оксигидроксида железа $\text{FeO}(\text{OH})$ в [3] предложено проводить осаждение из растворов трехвалентного сульфата и нитрата железа при температуре кипения растворов, полученные осадки имеют размеры частиц ~ 40 нм.

Авторы работы [4] исследовали получение гидроксонитрата никеля $\text{Ni}_3(\text{NO}_3)_2(\text{OH})_4$ из раствора нитрата

никеля карбамидом в присутствии этилового спирта при температуре 90 °С, размеры осадка гидроксонитрата составляли ~ 2 мкм, а частицы оксида никеля, полученные термообработкой $\text{Ni}_3(\text{NO}_3)_2(\text{OH})_4$ имеют наноразмеры и высокую удельную поверхность.

Исследование процесса осаждения основного карбоната никеля было проведено авторами работы [5]. Осаждение проводили в автоклаве из раствора хлорида никеля карбамидом при температуре 85 °С, полученный осадок имеет частицы размером 5 мкм, в ходе термообработки до 600 °С, они уменьшаются до 26 нм в получаемом оксиде никеля.

Исследования осаждения основного карбоната цинка [6] проводили, используя в качестве исходного раствора ацетат цинка, который смешивали с карбамидом в стехиометрическом соотношении 1:1 и вводили добавку КОН для достижения значения $\text{pH}=12$, для ускорения процесса образования основного карбоната цинка из гидроксида смесь подвергают действию микроволнового облучения в течении нескольких минут.

Для получения рентеноаморфного гидроксида, а затем оксида алюминия с высокой удельной поверхностью в [7] исследовали осаждение из раствора нитрата алюминия карбамидом. Получаемый в результате продукт осаждения, содержащий гидроксид алюминия, прокачивали для получения оксида алюминия с высокой удельной поверхностью.

Исследования влияния природы осадителей на размеры получаемых частиц осадка карбоната кальция приведены в [8], подчеркивается, что использование карбамида позволяет получить карбонат кальция с размером частиц около 12 мкм.

Учитывая, что осаждение соединений металлов проводят при низкой температуре 85–100 °С, целесообразным является изучение кинетики гидролиза карбамида в этом температурном интервале. Получение кинетического уравнения гидролиза карбамида поможет рассчитать скорость процесса осаждения гидроксидов и солей металлов в указанном температурном диапазоне и составить математическую модель осаждения для каждого из процессов.

3. Цель и задачи исследования

Целью работы является определение оптимальной температуры карбамидного осаждения гидроксидов и солей металлов.

Для достижения поставленной цели были поставлены следующие задачи:

- получение зависимости скорости гидролиза карбамида от температуры;
- получение информации о скорости накопления аммиака в растворе;
- получение информации о скорости накопления углекислого газа в разных температурных условиях.

4. Методы исследований кинетики гидролиза карбамида

Для проведения кинетических исследований использовали карбамид (ГОСТ 2081-92) и деионизированную воду. Эксперименты проводились на лабора-

торной установке, состоящей из термостатированного стеклянного реактора с установленной мешалкой. Такая конструкция обеспечивает равномерный нагрев и химический состав во всем объеме раствора. Исследования проводили в температурном интервале 80–100 °С. Количество карбамида оставалось постоянным и соответствовало 120 г/л. Каждые 10 минут контролировалось содержание карбамида в растворе по методике, предложенной в [9]. Одновременно определялось содержание свободного аммиака в растворе и углекислоты. Установленная температура (80–100 °С) поддерживалась с помощью термостата с точностью ± 1 °С, интенсивное перемешивание осуществлялось с помощью мешалки со скоростью 300 об/мин.

5. Экспериментальные исследования кинетики гидролиза карбамида

В результате исследований получены кинетические кривые гидролиза карбамида, которые показаны на рис. 1 в виде зависимостей изменения концентрации карбамида от времени гидролиза.

Как видно из рис. 1, при температуре 80 °С концентрация карбамида в растворе изменяется от 1,82 моль/дм³ до 1,70 моль/дм³, при температуре 90 °С – от 1,82 моль/дм³ до 1,66 моль/дм³, при температуре 100 °С – от 1,82 моль/дм³ до 1,37 моль/дм³, т. е. с увеличением температуры увеличивается степень превращения карбамида.

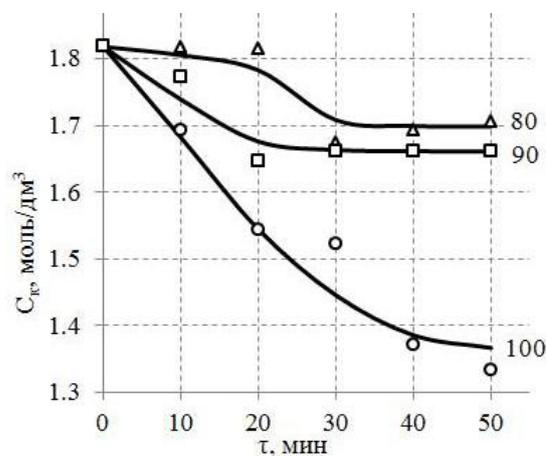


Рис. 1. Зависимость концентрации карбамида C_k от времени гидролиза при различных температурах

Для определения порядка реакции гидролиза карбамида эти зависимости были аппроксимированы в виде прямых в координатах $\ln(C_k)$, $1/C_k$, $1/C_k^2=f(\tau)$, где C_k – концентрация карбамида в растворе, τ – время от начала реакции. Результаты обработки, представленные в таблице 1, свидетельствуют о том, что реакция (1) протекает по первому порядку, что согласуется с [10]. Константа скорости для температур 80–100 °С изменяется от 0,0016 до 0,0072 мин⁻¹, по этим значениям была рассчитана энергия активации. Скорость реакции гидролиза карбамида можно записать в виде:

$$\omega = K \cdot C_k \quad (2)$$

Таблица 1

Значения констант скорости гидролиза карбамида и достоверности аппроксимации

T, °C	lnC – τ		1/C – τ		1/C ² – τ	
	K	R ²	K	R ²	K	R ²
80	0.0016	0.9475	0.0010	0.9436	0.0005	0.9395
90	0.0029	0.9918	0.0016	0.9891	0.0009	0.9847
100	0.0072	0.9766	0.0044	0.9303	0.0027	0.8192

На рис. 2 представлена зависимость логарифма константы скорости от обратной температуры. На основании этой зависимости была найдена энергия активации реакции (1) и она составляет $E_A = 88$ кДж/моль, такое значение энергии активации указывает на протекание процесса в кинетической области. Величина предэкспоненциального множителя составит $K_0 = 1,53 \cdot 10^{10}$.

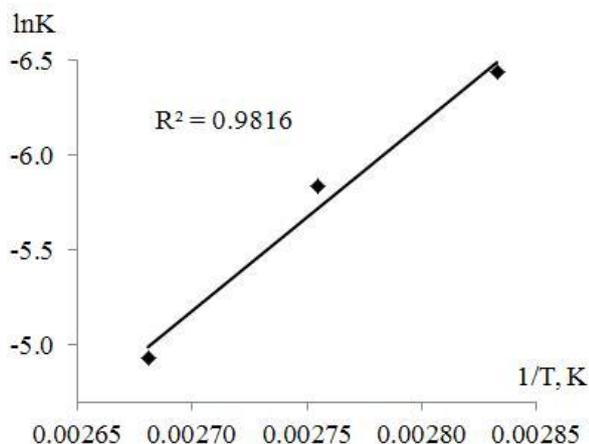


Рис. 2. Зависимость логарифма константы скорости реакции гидролиза карбамида от обратной температуры

Следовательно, кинетическое уравнение процесса гидролиза будет иметь следующий вид:

$$\omega = 1,53 \cdot 10^{10} \exp(-88361,3/T) \cdot C_k \quad (3)$$

Учитывая, что осадителями гидроксидов и солей металлов являются продукты гидролиза карбамида, аммиак осаждает гидроксиды, а карбонатная составляющая осаждает карбонаты, был проведен анализ накопления в растворе этих продуктов гидролиза.

Аммиак присутствует в растворе, как в свободном, так и в связанном с карбонат-ионом, виде. Картина накопления аммиака в растворе представлена на рис. 3.

Как видно из рис. 3, аммиак в свободном состоянии накапливается в небольших количествах (0,043–0,170 г), тогда как накопление связанного аммиака в растворе значительно больше (0,340–1,315 г). Поскольку, в растворе аммиак связывается с углекислотой, количество связанного аммиака соответствует количеству углекислоты (рис. 4).

Накопление CO_2 в растворе происходит в большей степени в первые 10 минут, далее же значения удерживаются на постоянном уровне. Так, при температуре процесса 80 °C количество CO_2 , накопившегося в растворе, составит 0,4 г, при 90 °C – 1,1 г, при 100 °C – 1,5 г.

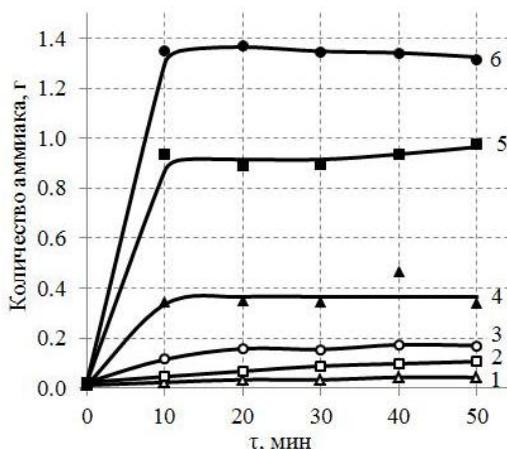


Рис. 3. Накопление аммиака в растворе: свободного при: 1 – 80 °C, 2 – 90 °C, 3 – 100 °C; общего (свободный + связанный) при: 4 – 80 °C, 5 – 90 °C, 6 – 100 °C

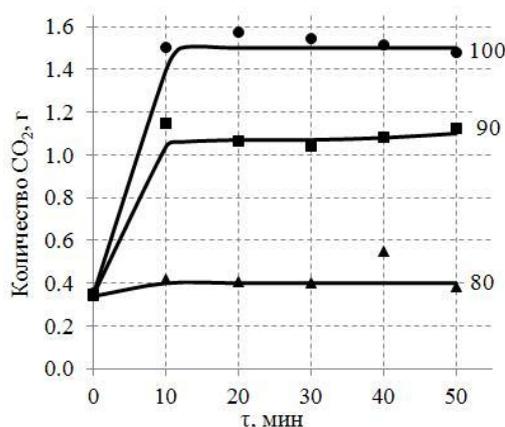


Рис. 4. Накопление CO_2 в растворе при различных температурах

6. Анализ кинетики накопления продуктов гидролиза в растворе

По количеству карбамида, принявшего участие в реакции (1) и определяемого по результатам химического анализа, были рассчитаны ожидаемые количества продуктов гидролиза – аммиака и углекислого газа. Сравнительный анализ ожидаемых количеств и тех, что были определены по результатам химического анализа, показал, что не все образующиеся продукты гидролиза карбамида накапливаются в растворе. Как критерий оценки использовали долю продуктов гидролиза, накапливающихся в растворе, рассчитанную как отношение количеств аммиака и углекислоты, определенных по результатам химического анализа к их ожидаемым количествам.

На рис. 5 приведены сведения о степени накопления аммиака и углекислоты в растворе.

Характерно, что с течением времени происходит уменьшение доли аммиака, накапливающегося в растворе, это связано, безусловно, и с уменьшением доли связанного аммиака. Доля аммиака, остающегося в растворе, зависит также и от температуры. Причем при температуре 90 °C, доля накапливаемого аммиака

наибольшая, это можно объяснить разницей в скоростях химической реакции гидролиза карбамида и скорости десорбции аммиака из раствора. Однако с увеличением температуры до 100 °С количество аммиака в растворе уменьшается из-за реакции разложения карбоната аммония.

Степень аммиака, накапливаемого в растворе, несколько выше, чем CO₂, за счет присутствия свободного аммиака.

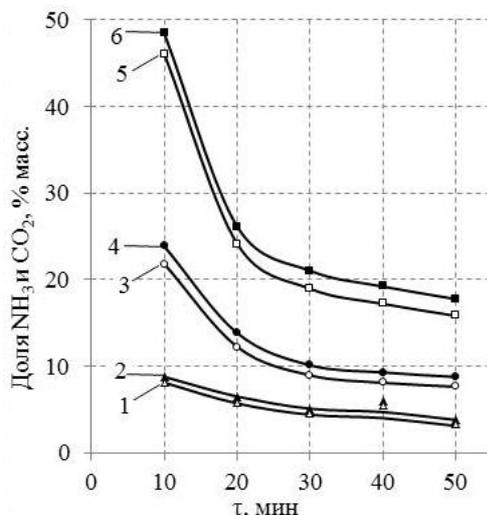


Рис. 5. Доля углекислоты, накапливаемой в растворе при 1 – 80 °С, 3 – 90 °С, 5 – 100 °С; доля аммиака, накапливаемого в растворе при 2 – 80 °С, 4 – 90 °С, 6 – 100 °С

С ростом температуры раствора ускоряется реакция гидролиза карбамида, продукты гидролиза являются летучими, и достаточно быстро уходят из раствора. Так, при температуре 96–98 °С разлагаются карбонаты аммония и CO₂ покидает раствор [11], что существенно затрудняет образование гидрокарбонатов в реакциях осаждения карбамидом. Эта проблема затронута в работах [5, 6], где авторы предприняли дополнительные меры по ускорению процесса образования карбонатов. Анализ степени выделения CO₂ показывает уменьшение его количества в растворе при 100 °С по сравнению с 90 °С.

Возможно, решением проблемы могло бы быть ведение процесса при повышенном давлении, либо пред-

варительное подщелачивание раствора для получения карбонатов. Для получения гидроксидов металлов контроль pH раствора можно было бы проводить добавкой затравки осадка. Как известно, растворы солей металлов часто имеют кислую реакцию среды, добавка затравки получаемого осадка частично может раствориться, повысив тем самым концентрацию исходной соли в растворе и повысив значение pH, также создается поверхность осаждения, что обычно приводит к уменьшению длительности зародышеобразования.

7. Выводы

С целью определения оптимальной температуры карбамидного осаждения гидроксидов и солей металлов была исследована кинетика гидролиза карбамида при температурах 80–100 °С.

1. Получено кинетическое уравнение, выражающее зависимость скорости гидролиза карбамида от температуры.

$$\omega = 1,53 \cdot 10^{10} \exp(-88361,3 / T) \cdot C_k.$$

Установлено, что реакция гидролиза протекает по 1-му порядку.

2. Результаты химического анализа растворов на аммиак (свободный и связанный) и последующие расчеты показали, что в растворе остается не более 50 % аммиака, образовавшегося в результате реакции гидролиза карбамида. По мере протекания реакции это количество снижается, наибольшая степень накопления аммиака в ходе гидролиза соответствует температуре 90 °С.

3. В ходе изучения кинетики гидролиза был проведен химический анализ растворов на содержание CO₂. Установлено, что количество присутствующего в растворе CO₂, не превышает 46 % образовавшегося в результате гидролиза карбамида, максимальное количество соответствует температуре 90 °С.

Таким образом, температура 90 °С для накопления продуктов гидролиза является оптимальной.

Для увеличения эффективности осаждения возможно также использование избыточного давления для увеличения накопления продуктов гидролиза в растворе. Для увеличения скорости гидролиза карбамида существуют и другие инструменты – изменение pH [12], ферментативный катализ с участием уреазы [13].

Литература

- Wang, L. S. Synthesis, Surface Modification and Characterization of Nanoparticles [Text] / L. S. Wang, R. Y. Hong // *Advances in Nanocomposites - Synthesis, Characterization and Industrial Applications*. – 2011. – Vol. 19. – P. 289–323. doi: 10.5772/10540
- Gerko, O. Metal oxide nanoparticles: synthesis, characterization and Application [Text] / O. Gerko // *Journal of Sol-Gel Science and Technology*. – 2006. – Vol. 37, Issue 3. – P. 161–164. doi: 10.1007/s10971-005-6621-2
- Корчуганова, О. М. Синтез дрібнодисперсних оксигідроксидів заліза(III): карбамідне осадження [Текст] / О. М. Корчуганова, О. Л. Овсієнко, К. Р. Абузарова // *Наукові вісті КНУ*. – 2014. – № 6. – С. 115–119.
- Hu, L. Low-temperature preparation of ultrathin nanoflakes assembled tremella-like NiO hierarchical nanostructures for high-performance lithium-ion batteries [Text] / L. Hu, B. Qu, L. Chen, Q. Li // *Materials Letters*. – 2013. – Vol. 108. – P. 92–95. doi: 10.1016/j.matlet.2013.06.060
- Yao, Y. Hydrothermal Synthesis of Porous NiO Nanosheets and Application as Anode Material For Lithium Ion Batteries [Text] / Y. Yao, J. Zhang, Z. Wei, A. Yu // *Int. J. Electrochem. Sci*. – 2012. – Vol. 7. – P. 1433–1442.
- Marinho, J. Z. Urea-Based Synthesis of Zinc Oxide Nanostructures at Low Temperature [Text] / J. Z. Marinho, F. C. Romeiro, S. C. S. Lemos, F. V. Motta, C. S. Riccardi, M. S. Li, E. Longo, R. C. Lima // *Journal of Nanomaterials*. – 2012. – Vol. 3. – P. 1–7. doi: 10.1155/2012/427172

7. Корчуганова, О. М. Дослідження процесу осадження гідроксиду алюмінію карбамідом з розчину нітрату алюмінію [Текст] / О. М. Корчуганова, В. О. Суворін, О. О. Светіков // Хімічна промисловість України. – 2002. – № 1. – С. 16–20.
8. Архипова, В. В. Исследование размеров частиц карбоната кальция, полученных химическим осаждением из растворов [Текст] / В. В. Архипова, Б. И. Мельников, Н. П. Макаренко // Вісник Національного Технічного Університету «ХПІ». – 2010. – № 10. – С. 26–34.
9. Аналитический контроль производства в азотной промышленности Вып. 14 [Текст] / под ред. В. И. Щеголева. – М.: Химия, 1965. – 100 с.
10. Мельников, Б. І. Дослідження кінетики гомогенного гідролізу сульфату заліза(II) при наявності карбаміду [Текст] / Б. І. Мельников, І. А. Василенко, І. М. Астрелін // Наукові вісті КПІ. – 2008. – № 3. – С. 130–134.
11. Рамм, В. М. Абсорбция газов [Текст] / В. М. Рамм. – М.: Химия, 1976. – 656 с.
12. Корчуганова, О. М. Дослідження впливу рН на кінетику гідролізу карбаміду [Текст] / О. М. Корчуганова, К. Р. Абузарова, О. С. Зарайська, Н. Є. Курса // Наукові вісті КПІ. – 2012. – № 3. – С. 50–55.
13. Jones, C. Factors affecting Nitrogen Ferti [Electronic resource] / C. Jones, B. D. Brown, R. Engel, D. Horneck, K. Olson-Rutz. – 2013. – Available at: <http://landresources.montana.edu/soilfertility/documents/PDF/pub/UvolfactEB0208.pdf>

Шляхом попереднього осадження розчином аміаку аморфних гідроксидів металів з водних розчинів відповідних хлоридів синтезовано ферит-хроміти магнію системи $Mg(Fe_xCr_{2-x})O_4$. Проведено порівняльний аналіз кристалохімічних параметрів отриманих зразків із аналогічними за складом зразками, виготовленими за керамічною технологією. Прослідковано зміни дисперсності та ступеня іонності хімічного зв'язку в залежності від складу та методу синтезу

Ключові слова: ферит, шпінель, кристалічна ґратка, метод осадження, керамічна технологія

Путем предварительного осаждения раствором аммиака аморфных гидроксидов металлов из водных растворов соответствующих хлоридов синтезированы феррит-хромиты магния системы $Mg(Fe_xCr_{2-x})O_4$. Проведен сравнительный анализ кристаллохимических параметров полученных образцов с аналогичными по составу образцами, изготовленными по керамической технологии. Прослежены изменения дисперсности и степени ионности химической связи в зависимости от состава и метода синтеза

Ключевые слова: феррит, шпинель, кристаллическая решетка, метод осаждения, керамическая технология

УДК 546.72.76.46+
DOI: 10.15587/1729-4061.2015.51058

ОСОБЛИВОСТІ КРИСТАЛОХІМІЧНОЇ СТРУКТУРИ ШПІНЕЛІДІВ СИСТЕМИ $Mg(Fe_xCr_{2-x})O_4$, ОДЕРЖАНИХ ЗА ГІДРООКИСНОЮ ТА КЕРАМІЧНОЮ ТЕХНОЛОГІЄЮ

А. В. Луцась

Кандидат хімічних наук, доцент*
E-mail: alutsas@gmail.com

І. П. Яремій

Доктор фізико-математичних наук, професор**
E-mail: yaremiy@rambler.ru

М. П. Матківський

Кандидат технічних наук, доцент*
Заступник директора з навчальної роботи
Інститут природничих наук***
E-mail: pryg_dep@pu.if.ua

*Кафедра неорганічної та фізичної хімії***

Кафедра матеріалознавства і новітніх технологій*

***Прикарпатський національний університет ім. В. Стефаника

вул. Шевченка, 57, м. Івано-Франківськ, Україна, 76018

1. Вступ

Магнію оксид, феруму та хрому сесквіоксиди є основою для створення перспективних і високотехнологічних феритових матеріалів [1], у зв'язку з чим закономірності їх формування є об'єктом всеохоплюючого вивчення. Ферит-хроміти магнію системи $MgO-Fe_2O_3-Cr_2O_3$ використовується в довгохвильовій частині НВЧ-діапазону завдяки великому питомому опору та малим втратам на високих частотах, характеризуються високою активністю та низькими втратами енергії в прямому напрямку розповсюдження хвилі