МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ КИНЕТИКИ ОБРАЗОВАНИЯ ТВЕРДОЙ ФАЗЫ ОКСИГИДРОКСИДОВ ЖЕЛЕЗА ИЗ ЖЕЛЕЗОСОДЕРЖАЩИХ РАСТВОРОВ

Василенко И.А., Мельников Б.И., Куманев С. А.
ГВУЗ «Украинский государственный химико-технологический университет»

Оксигидроксиды и оксиды железа являются одними из наиболее распространенных дисперсных материалов, широко используемых при производстве неорганических пигментов и наполнителей, магнитных носителей информации, катализаторов и сорбентов [1, 2]. Для их получения в основном применяется методы химическое осаждение из растворов железосодержащих солей.

Осаждение дисперсных порошков из кислых железосодержащих растворов осуществляют нейтрализацией раствора и последующим осаждением ионов железа щелочными реагентами, как гетерогенными, так и гомогенными методами. При гетерогенных методах в качестве осадителя используют водные растворы щелочей или газообразный аммиак, а при гомогенном осаждении - карбамид. Условия осаждения в этих методах различны и существенно влияют на свойства полученных материалов и в первую очередь на их дисперсность и однородность состава, которые зависят от кинетики образования твердой фазы [3].

При получении дисперсных материалов технологического назначения к их качеству предъявляются высокие требования, особенно к дисперсности частиц и однородности состава. Однако в настоящее время в литературе отсутствуют данные о кинетике образования твердой фазы в процессе гидролиза солей железа.

Задачей данной работы является разработка математической модели кинетики образования твердой фазы железа гидроксида на примере его осаждения из растворов железа сульфата с целью получения кинетических характеристик и проведение сравнительного анализа гетерогенного и гомогенного методов осаждения. Полученные материалы дадут возможность прогнозировать и регулировать дисперсный состав твердой фазы для получения высококачественных пигментов и других железосодержащих дисперсных материалов.

Для составления математической модели было принято, что процесс образования твердой фазы представляет собой коагуляцию молекул малорастворимого оксигидроксида железа, образовавшегося в результате химических реакций гидролиза железа сульфата, в двоичные, троичные, четвертичные и т.д. частицы. В результате коагуляции образуются агрегаты с разным количеством молекул гидроксида, представляющие собой твердую фазу.

Для анализа методов осаждения было выбрано два варианта расчета: для условий гетерогенного осаждения и гомогенного. При расчете гетерогенного осаждения было принято допущение, что раствор осадителя в стехиометрическом соотношении мгновенно вводиться в раствор соли и сразу образуется малорастворимый продукт гидролиза. Поэтому начальная концентрация одиночных частиц перед образованием твердой фазы равна стехиометрической концентрации железа сульфата.

При расчете гомогенного осаждения, когда в качестве осадителя применяется карбамид, использованы результаты проведенных ранее исследований кинетики гомогенного гидролиза солей железа с карбамидом [4]. Исследованиями был установлено, что гидролиз железа сульфата в присутствии карбамида лимитируется гидролизом последнего по реакции первого порядка с константой скорости:

$$K_r = 2.7\cdot10^{10} e^{-11289.3/T}\ мин.^{-1} \qquad (1)$$

Для расчетов были выбраны параметры процесса осаждения соответствующие реальным технологическим условиям: концентрация сульфата железа – 0,863 моль/л, карбамида – 0,863 моль/л, температура 80^0С. Для этих условий константа скорости быстрой коагуляции К, рассчитанная через коэффициент диффузии, составила 10^8 моль/л, а константа скорости разложения карбамида, $K_r = 0{,}12$ с$^{-1}$.

В результате расчета были получены зависимости изменения среднего числа в агрегате (N_{cp}) во времени для двух вариантов расчета гетерогенного и гомогенного методов осаждения, представленные на рис. 1 и 2. При этом время окончания выполнения расчетов определялось динамически, когда значение (N_{cp}) приближались к асимптоте.

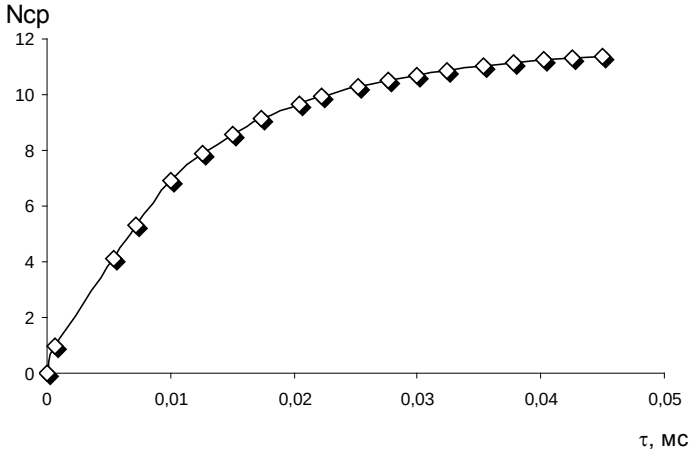

Рис. 1. Зависимость изменения среднего числа частиц дисперсной фазы в агрегатах (N_{cp}) от времени при гетерогенном гидролизе.

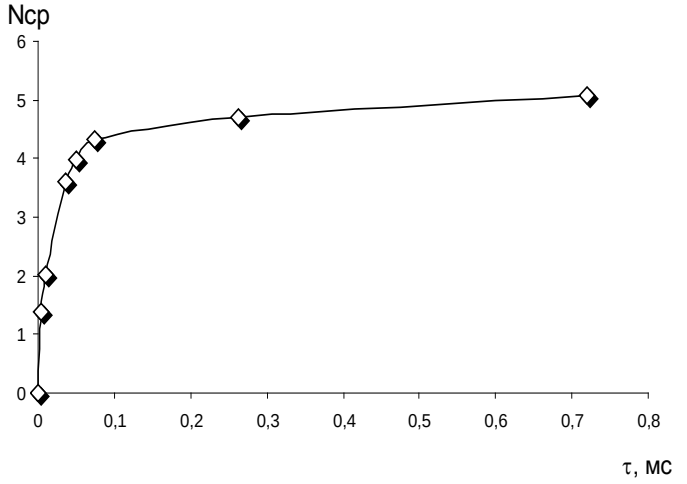

Рис. 2. Зависимость изменения среднего числа частиц дисперсной фазы в агрегатах (N_{cp}) от времени при гомогенном гидролизе.

Как видно из рис. 1 и рис. 2 изменение среднего числа частиц в агрегатах (N_{cp}) при гомогенном гидролизе с карбамидом более медленное и растянутое во времени, чем при гетерогенном гидролизе, что дает возможность управлять размерами образующихся агрегатов твердой фазы. Кроме того, при гомогенном гидролизе конечное значение (N_{cp}) значительно меньше, чем при гетерогенном, т. е. твердая фаза образуется более дисперсной, с меньшими размерами частиц.

1. Ермилов П.И., Индейкин Е.А., Толмачев И.А. Пигменты и пигментированные лакокрасочные материалы. Л.: Химия,1987. 200 с.
2. Физико-химические основы синтеза оксидных катализаторов. Дзесько В.А., КарнауховА.П, Тарасова Д.В. Новосибирск, «Наука», 1978. 384 с.
3. Вассерман И.А. Химическое осаждение из растворов. Л.: Химия,1980. 208 с.
4. Мельников Б. І., Василенко І. А., Астрелін І. М. Дослідження кінетики гомогенного гідролізу заліза сульфату (ІІ) при наявності карбаміду // Наукові вісті, 2008. – № 3(59). – с. 130-134.