

ДЕРИВАТОГРАФІЧНЕ ДОСЛІДЖЕННЯ ПРОЦЕСІВ ТЕРМОДЕСТРУКЦІЇ ГІДРОКСИДУ Fe(III)

Іванюк О. В., Супрунчук В. І.

ДЕРИВАТОГРАФИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ТЕРМОДЕСТРУКЦИИ ГИДРОКСИДА Fe(III)

Иванюк Е. В., Супрунчук В. И.

DERIVATOGRAPHIC RESEARCH OF PROCESSES THERMODESTRUCTION OF HYDROXIDE Fe (III)

Ivanyuk E., Suprunchuk V.

Національний технічний університет України
«Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського»

Київ, Україна

olenaivanyuk@ukr.net

Встановлено, що підвищена реакційна спроможність хромофорного Fe(III) гідроксиду який є основою промислових відходів, пов'язана зі спонтанною кристалізацією оксиду із осадженого Fe(III) гідроксиду. На це вказують кінетичні параметри протікаючих процесів.

Ключові слова: відходи, осажені гідроксиди, кінетичне рівняння, масовтрати

Установлено, что реакционная способность хромофорного Fe(III) гидроксида который является основой промышленных отходов, связана со спонтанной кристаллизацией оксида из осажженного Fe(III) гидроксида. На это указывают кинетические параметры протекающих процессов.

Ключевые слова: отходы, осажденные гидроксиды, кинетическое уравнение, массопотери

It has been established that the reactivity of chromophoric Fe (III) hydroxide, which is the basis of industrial waste, is associated with the spontaneous crystallization of oxide from precipitated Fe (III) hydroxide. This is indicated by the kinetic parameters of the proceeding processes.

Keywords: waste, precipitated hydroxides, kinetic equation, mass loss

Вступ

Очищення промислових стічних вод від важких металів у гальванотехніці, дубильному процесі виробництва шкіри, різання монокристалів тощо, яке ґрунтується на методі осадження гідроксидів лужними агентами генерує вторинні тверді відходи. Аналіз складу шламів вказує, що вони придатні для промислового виробництва мінеральних пігментів як сировинного джерела заліза(III), хрому(III) тощо [1].

Враховуючи підвищену хімічну активність гідроксидів в порівнянні з оксидами аналогічних металів, шламові відходи повинні проявляти підвищену активність також і в топохімічних реакціях синтезу сполук-хромофорів, які обумовлюють інтенсивність та стійкість кольору пігментів. Тому дослідження процесів, що відбуваються при високотемпературній обробці пігментів, в яких чисті оксиди металів-хромофорів замінено на співосажденні гідроксиди заліза(III), хрому(III) тощо є актуальним.

Постановка задачі

Дослідження проводили з застосуванням термогравіметричного методу. Метою досліджень є виявлення особливостей процесів термодеструкції Fe(III) гідроксиду шляхом апроксимації дериватограм з використанням кінетичних топохімічних рівнянь [2].

Аналіз досліджень

Характерним для дериватограм є наявність двох стадій втрати маси. Впродовж першої стадії процесу, починаючи з температури 308 K та при максимумі швидкості масовтрат при 393 K, втрачається в середньому до (35...40) % маси наважки шламу. Ці масовтрати інтерпретовано як видалення адсорбційної вологи, що супроводжується поглинанням теплоти. На це вказує мінімум ДТА-кривої при температурі 393 K. Друга стадія процесу протікає в інтервалі температур (473...693) K. В цьому температурному інтервалі спостерігається максимум на ДТА-кривій, тобто процес йде з виділенням теплоти. Ці явища характеризують, як обґрунтовується нижче, хімічний процес видалення конституційної вологи із Fe(III) гідроксиду і екзотермічну кристалізацію новоутвореного оксиду.

Математична обробка даних масовтрат на першій та другій стадіях з використанням кінетичних топохімічних рівнянь [2] вказує, що процес видалення вологи із осажденного ферум(III) гідроксиду описується формальними кінетичними рівняннями арреніусівського типу, які характерні для миттєвого зародкоутворення при гомотетичній зміні реагуючої частини. Ці рівняння мають загальний вигляд такого типу:

$$\frac{dX}{d\tau} = A \cdot \exp\left(-\frac{E_A}{RT}\right) \cdot \frac{(1-X)^a}{1-(1-X)^{0,33}}$$

Для ферум (III) гідроксиду з вологістю 40 % при температурі 393 K спостерігається ендотермічний ефект, який супроводжується масовтратами, що кількісно дорівнюють адсорбційній вологості зразка. Ця стадія масовтрат закінчується за температури 473 K. Формальне кінетичне рівняння, що описує швидкість масовтрат цього зразка на першій стадії в інтервалі температур (361...473) K, має вигляд:

$$\frac{dX}{d\tau} = 6,57 \cdot 10^6 \cdot \exp\left(-\frac{76950}{RT}\right) \cdot \frac{(1-X)^{1,74}}{1-(1-X)^{0,33}}.$$

Порівняно низьке значення енергії активації та підвищене значення показників степені концентраційного члену $\alpha = 1.74$ свідчать про дифузійне лімітування процесу масовтрат, що відповідає ендотермічному процесу виділення адсорбційної вологи зі зразка.

Втрата маси зразком більш ніж на 40 % супроводжується мало інтенсивним тепловиділенням в інтервалі температур (473...673) К. Ці масовтрати описуються формальним кінетичним рівнянням:

$$\frac{dX}{d\tau} = 7,54 \cdot 10^{12} \cdot \exp\left(-\frac{187326}{RT}\right) \cdot \frac{(1-X)^{0.732}}{1-(1-X)^{0.33}}.$$

Високе значення енергії активації процесу $E_A = 187326$ Дж/моль характеризує лімітування процесу хімічною стадією термодеструкції гідроксиду заліза(III) в оксид заліза(III), а значення показника $\alpha = 0.732$ вказує на гальмування процесу за рахунок стадії зародкоутворення кристалів оксиду заліза(III). Загальне тепловиділення є результатом складання ендотермічного процесу видалення конституційної вологи та екзотермічного процесу кристалізації оксиду заліза(III) з аморфного гідроксиду при втраті останнім води.

Висновки

У результаті дослідження встановлено, що компонент шламових відходів Fe(III) гідроксид який знаходиться у вигляді співосаджених гідроксидів, які утворюються у процесі очищення стічних вод. Це є позитивною характеристикою шламів для синтезу неорганічних пігментів, тому що спонтанна кристалізація оксидів із співосаджених гідроксидів прогнозує зниження температури зародкоутворення нових фаз, на що вказують кінетичні параметри протікаючих процесів.

Література

1. Астрелін І. М. Регенерація SiC кислотною обробкою шламу різання монокристалічного кремнію та реагентно-флокуляційне очищення утворених промивних вод / І. М. Астрелін, О. І. Янушевська, О. В. Іванюк // Міжвузівський збірник «Наукові нотатки». – 2017. – Випуск 57 (Технічні науки). – С. 22-26.
2. Шестак Я. Теория термического анализа. – М. : Мир, 1987. – 447 с.