

УДК 544.4.032.7

О.М. Корчуганова, К.Р. Абузарова, О.С. Зарайська, Н.Є. Курса

## ДОСЛІДЖЕННЯ ВПЛИВУ рН НА КІНЕТИКУ ГІДРОЛІЗУ КАРБАМІДУ

The homogeneous carbamide precipitation method is used for producing highly dispersed metal hydroxides. Carbamide hydrolysis is the limiting stage of such process. By determining the dependence of hydrolysis rate on solution pH, we choose the optimum conditions for the process. Hence we conduct the kinetic investigations of the process of carbamide hydrolysis in various original pH solutions (0,7–7). It was carried out in isothermal conditions under permanent solution evaporation. Through experiments conducted, we define such kinetic characteristics as the reaction order, the effective hydrolysis constant and the reaction rate constant. We obtain the equation for calculating the rate of carbamide hydrolysis depending on the hydrogen ions concentration. To create the optimum pH conditions for the precipitation process of metal hydroxides, we propose it is proposed to incorporate crystal seeds to mother liquor.

### Вступ

Останніми роками зростає інтерес до високодисперсних матеріалів. Дисперсність є причиною особливих фізико-хімічних властивостей матеріалів, серед яких підвищена міцність, висока пластичність, особливі електричні та магнітні властивості матеріалів. Значна кількість цих речовин складається з оксидів металів. Оксиди металів широко застосовуються в різних галузях промисловості як сорбенти, пігменти і каталізатори. Вимоги до якості для оксидів різних призначень дещо різні, вони наведені у відповідних стандартах і технічних умовах, але спільною вимогою є висока дисперсність одержуваних матеріалів. Ця властивість оксидів закладається саме на стадії хімічного осадження гідроксидів металів [1]. При цьому істотну роль відіграє можливість керування процесом осадження з метою одержання продуктів із передбаченими характеристиками: структурою, складом, дисперсністю тощо.

Незважаючи на велику різноманітність існуючих методів отримання дисперсних матеріалів, осадження з розчинів малодосліджене, недостатня теоретична база для вибору потрібного осадника. Підбір осадника та концентрації компонентів системи сіль металу–осадник–вода здійснюється емпірично. Існує відомий ряд методів хімічного осадження з розчинів, які використовуються в хімічній промисловості, кольоровій металургії, в лабораторній аналітичній практиці та ін. Умови, що створюються кожним із методів осадження, по-різному впливають на процеси утворення нової твердої фази, росту та старіння її частинок. За однією з класифікацій розрізняють гомогенні та гетерогенні методи осадження. Одним із методів керованого синтезу хімічним осадженням з роз-

чинів високодисперсних продуктів є використання гомогенного осадження за допомогою гідролізу карбаміду, який проявив значні переваги порівняно з традиційними методами гідролізу солей металів лугами [2]. Зацікавленість гомогенним осадженням останніми роками зростає, про що свідчить значна кількість наукових публікацій, зокрема [1, 3, 4]. Виконані раніше дослідження були направлені на визначення впливу температурних умов на швидкість гідролізу [2].

### Постановка задачі

Метою роботи є: визначення швидкості гідролізу карбаміду в умовах змінного рН середовища, що збігається з рН осадження гідроксидів металів (Fe, Al); з'ясування механізму гідролізу карбаміду в ізотермічних умовах, що забезпечують високу швидкість гідролізу, а також констант швидкості та ефективних констант гідролізу. Це дасть можливість визначити такі умови ведення процесу осадження, які сприяли б зменшенню матеріалоємності за умови збереження якісних характеристик одержаних гідроксидів металів.

Об'єктом досліджень є розчини карбаміду з різними початковими рН середовища, які створювалися штучно додаванням розрахованої кількості сульфатної кислоти. Предметом досліджень є швидкість гідролізу карбаміду в умовах постійного упарювання розчинів.

### Методика експерименту

Для експерименту використовувався карбамід марки А  $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$  (ГОСТ 2081–75). Дослідження проводилися на установці, яка складалася з тригорлої колби, що була обладнана

прямим холодильником, пробовідбірним пристроєм і термометром для постійного контролю температури. Прямий холодильник закінчувався алонжем, з якого конденсат стікав у мірний циліндр. Тригорла колба нагрівалася в гліцериновій бані.

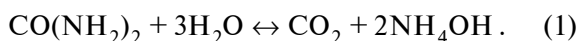
Експерименти проводили за такою методикою: 270 мл водного розчину карбаміду з розрахованою (відповідно до значення рН) додатковою кількістю сульфатної кислоти поміщали в тригорлу колбу. Підігрів проводився у гліцериновій бані (220 V) до температури кипіння  $t = 100^\circ\text{C}$ , зазначеної в [2] як температура, за якої швидкість гідролізу карбаміду найвища. Крім того, постійне упарювання розчину зазначено в умовах одержання гідроксидів металів у [5, 6].

У ході експерименту через рівні проміжки часу (20 хв) проводився відбір проб розчину, які аналізувалися на вміст карбаміду та вільного аміаку. Одночасно з відбором проб вимірювалася кількість конденсату, який у свою чергу аналізувався на вміст аміаку та розчиненого діоксиду вуглецю. Для контролю рН використовувався рН-метр, для досліджень складу розчину та конденсату використовувалися методи кислотно-лужного титрування, які є стандартними у виробництві карбаміду [7].

Для визначення швидкості використовували метод аналізу початкових ділянок кінетичних кривих.

### Результати досліджень і їх обговорення

Гідроліз карбаміду протікає за реакцією



Для проведення осадження гідроксидів металів важливе накопичення в розчинні  $\text{OH}^-$ .

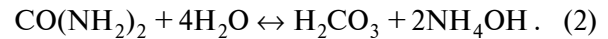
Загальна швидкість реакції гідролізу (1) описується рівнянням

$$w_1 = k_1[\text{CO}(\text{NH}_2)_2]^{n_k} [\text{H}_2\text{O}]^{n_b}.$$

Але в розчинах вода, крім того, що вона є реагентом, є ще й середовищем, оскільки її кількість (концентрація) в багато разів перевищує необхідну для реакції (1). За правилом надлишку Оствальда порядок реакції за водою  $n_b = 0$ , і, таким чином, швидкість гідролізу буде визначатися концентрацією карбаміду:

$$w_1 = k_1 \cdot [\text{CO}(\text{NH}_2)_2]^{n_k}.$$

Продуктам гідролізу карбаміду властиві деякі особливості. Так, діоксид вуглецю  $\text{CO}_2$  реагує з водою з утворенням карбонатної кислоти. Тому реакція (1) може бути записана таким чином:



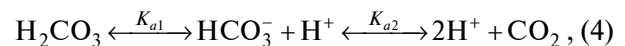
З рівняння реакції (2) випливає

$$n_{\text{CO}(\text{NH}_2)_2}^{\text{гідр}} = n_{\text{H}_2\text{CO}_3}^{\text{утв}}, \quad (3)$$

де  $n_{\text{CO}(\text{NH}_2)_2}^{\text{гідр}}$  – кількість гідролізованого карбаміду,  $n_{\text{H}_2\text{CO}_3}^{\text{утв}}$  – кількість утвореної карбонатної кислоти.

Швидкість реакції (2) в цілому визначається швидкістю відгонки  $\text{CO}_2$ , остання пропорційна парціальному тиску  $\text{CO}_2$  в системі, що в свою чергу пропорційний концентрації  $\text{H}_2\text{CO}_3$  в розчині. На означених властивостях  $\text{CO}_2$  заснована одна з аналітичних методик визначення його концентрації.[8]

По суті збільшення кислотності розчину впливає на ступінь дисоціації карбонатної кислоти:



де  $K_{a1}, K_{a2}$  – константи дисоціації карбонатної кислоти 1 та 2-го ступенів відповідно.

Згідно з [9], реакції по впливу рН на швидкість поділяються на такі типи: ті, в яких протон чи гідроксильний аніон можуть самі брати безпосередню участь в реакції, та ті, в яких реакційна здатність зазвичай змінюється при відщепленні чи приєднанні протону. Реакція (1) належить до реакцій, у яких зміна рН збільшує реакційну здатність сполук, тому що сприяє виведенню з розчину  $\text{CO}_2$ , який є продуктом реакції гідролізу карбаміду, що в свою чергу запобігає зміщенню рівноваги.

Однак для процесу гідролізу карбаміду існує деяка подвійність. Так, при зниженні рН прискорюється дисоціація  $\text{H}_2\text{CO}_3$ , а при збільшенні рН – дисоціація  $\text{NH}_4\text{OH}$ .

Оскільки осадження гідроксидів металів протікає в області кислих середовищ, розглядаємо варіант, пов'язаний із протіканням реакцій (2), (4).

З урахуванням сказаного вище загальну швидкість реакції (2) можна записати так:

$$w_1 = k_1 \cdot [\text{H}_2\text{CO}_3].$$

З рівняння рівноваги реакції (4) по 1-му ступеню маємо

$$K_{al} = \frac{[\text{HCO}_3^-] \cdot [\text{H}^+]}{[\text{H}_2\text{CO}_3^{\text{HД}}]},$$

де  $[\text{H}_2\text{CO}_3^{\text{HД}}]$  – концентрація карбонатної кислоти, що не продисоціювала.

Тоді

$$[\text{H}_2\text{CO}_3^{\text{HД}}] = \frac{[\text{HCO}_3^-] \cdot [\text{H}^+]}{K_{al}}.$$

З рівняння матеріального балансу реакції (4) маємо

$$[\text{H}_2\text{CO}_3] = [\text{HCO}_3^-] + [\text{H}_2\text{CO}_3^{\text{HД}}],$$

Тоді

$$[\text{H}_2\text{CO}_3] = [\text{HCO}_3^-] + \frac{[\text{HCO}_3^-] \cdot [\text{H}^+]}{K_{al}}.$$

Отже,

$$\begin{aligned} w_1 &= k_1 \cdot \left( [\text{HCO}_3^-] \cdot \left( 1 + \frac{[\text{H}^+]}{K_{al}} \right) \right) = \\ &= k_1 \cdot \left( 1 + \frac{[\text{H}^+]}{K_{al}} \right) \cdot [\text{HCO}_3^-]. \end{aligned}$$

За малих значень концентрації іонів водню  $[\text{H}^+] \ll K_{al}$ ,  $k_{\text{еф1}} = k_1$  – константа не залежить від рН. В умовах експерименту константа швидкості, ймовірно, залежить від рН. Отже, при великих значеннях  $[\text{H}^+] \gg K_{al}$  матимемо

$$\log k_{\text{еф1}} = \log k_1 + \log [\text{H}^+]$$

або

$$\log k_{\text{еф1}} = \log k_1 - \text{pH}. \quad (5)$$

З рівняння матеріального балансу (3) впливає

$$[\text{H}_2\text{CO}_3] = [\text{CO}(\text{NH}_2)_2^{\text{гидр}}].$$

Оскільки карбамід – єдина речовина з усіх учасників, що лишається в розчині та не випаюється в ході проведення процесу, залежність швидкості процесу визначаємо за швидкістю його гідролізу.

Для уточнення значень рН осадження металів було проведено дослідження в ізотермічних умовах у діапазоні рН, що визначається умовами ведення процесів осадження гідроксидів заліза та алюмінію. Початкові концентрації згідно з [5, 6] становили: сульфату заліза – 1,17 моль/л, нітрату алюмінію – 2,11 моль/л, їм відповідають значення рН 1,031 і 2,34 відповідно.

Розрахований за запропонованою методикою [10] рН початку осадження становить для  $\text{Al}^{3+} = 3,99$ ,  $\text{Fe}^{3+} = 2,3$ ; довідниковий –  $\text{Al}^{3+} = 4,0$ ,  $\text{Fe}^{3+} = 2,3$  [11]; визначений експериментально потенціометричним титруванням –  $\text{Al}^{3+} = 4,7$ ,  $\text{Fe}^{3+} = 2,95$ .

Враховуючи, що робочим рН розчину, необхідним як умова осадження гідроксидів алюмінію та заліза (III), є діапазон 2–4, так зване кисле середовище, визначимо константи гідролізу карбаміду, порядок реакції та константи швидкості. Для визначення впливу рН на швидкість гідролізу було проведено 6 експериментів з додаванням попередньо розрахованої кількості сульфатної кислоти, яка відповідала таким початковим значенням рН розчину – 0,7; 1,2; 1,6; 1,8; 2,3; 3,0, та виконано контрольний експеримент без попереднього додавання кислоти.

За результатами експериментів були побудовані кінетичні криві гідролізу карбаміду, виділення з конденсатом діоксиду вуглецю та аміаку (рис. 1–3). За початковими ділянками кінетичних кривих було визначено швидкості процесів гідролізу карбаміду, відгонки аміаку та діоксиду вуглецю методом графічного диференціювання в початковий період процесу. Результати визначення швидкостей процесів подані в табл. 1.

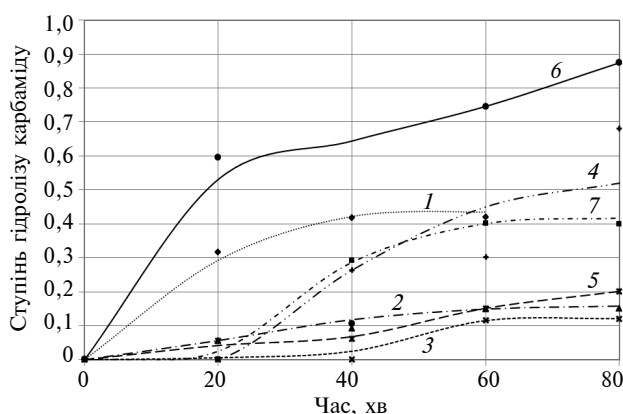


Рис. 1. Кінетичні криві гідролізу карбаміду при початковому рН розчину: 1 – 0,7; 2 – 1,2; 3 – 1,6; 4 – 1,8; 5 – 2,3; 6 – 3; 7 – 7

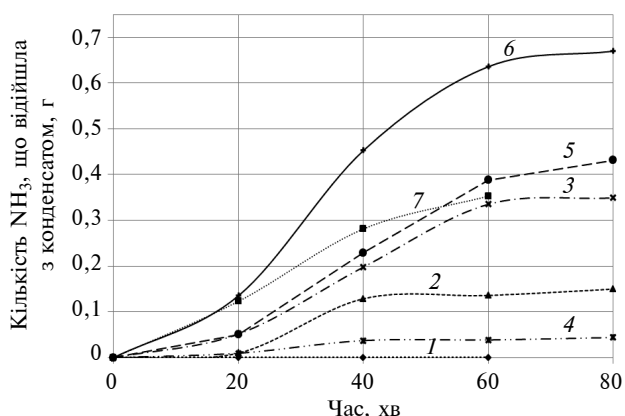


Рис. 2. Кінетичні криві виділення  $\text{NH}_3$  при початковому рН розчину: 1 – 0,7; 2 – 1,2; 3 – 1,6; 4 – 1,8; 5 – 2,3; 6 – 3; 7 – 7

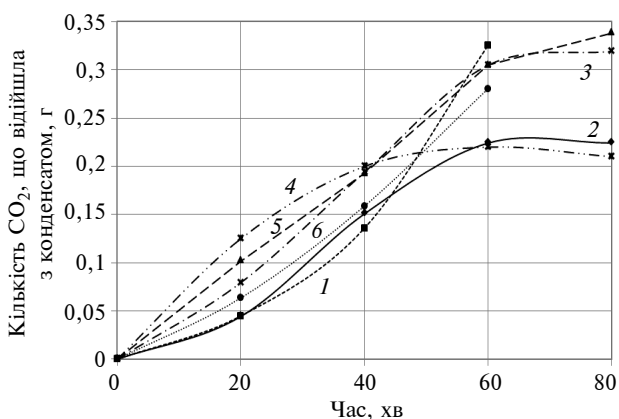


Рис. 3. Кінетичні криві виділення  $\text{CO}_2$  при початковому рН розчину: 1 – 0,7; 2 – 1,2; 3 – 1,6; 4 – 1,8; 5 – 2,3; 6 – 3

Таблиця 1. Значення швидкостей процесів гідролізу карбаміду, відгонки аміаку і діоксиду вуглецю

Початковий рН розчину	Швидкість гідролізу $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ , г/хв	Швидкість відгонки $\text{CO}_2$ , г/хв	Швидкість відгонки $\text{NH}_3$ , г/хв
0,7	0,13	0,02	—
1,2	0,025	0,027	0,034
1,6	0,017	0,029	0,038
1,8	0,043	0,0014	0,015
2,3	0,022	0,035	0,064
3,0	0,1	—	0,081
7,0	0,06	—	—

Для визначення оптимальних умов осадження гідроксидів металів більш цікавою є інформація про частку аміаку, що відходить з розчину внаслідок підвищення його рН. Розрахувати цю частку можна за рівняннями матеріального балансу:

$$x_{\text{NH}_3} = \frac{m_{\text{NH}_3}^{\text{конд}}}{m_{\text{NH}_3}^{\text{заг}}};$$

$$m_{\text{NH}_3}^{\text{заг}} = 0,567 \cdot m_{\text{CO}(\text{NH}_2)_2}^{\text{гідр}},$$

де  $m_{\text{NH}_3}^{\text{конд}}$  – кількість аміаку, яка визначається за результатами аналізу концентрації аміаку в конденсаті та кількості конденсату;  $m_{\text{CO}(\text{NH}_2)_2}^{\text{гідр}}$  – кількість карбаміду, що було гідролізовано до певного моменту часу.

Аналіз залежності ступеня розкладання гідроксиду амонію від значення рН розчину показує, що вона має визначений мінімум в області рН 1,2–2,3 (рис. 4). Визначений діапазон рН є більш кислим, ніж рН осадження гідроксидів металів, зазначених на початку статті. В процесах утворення гідроксидів з розчинів їх сульфатів та нітратів такі умови можна створити штучно – додаванням кислоти або луку.

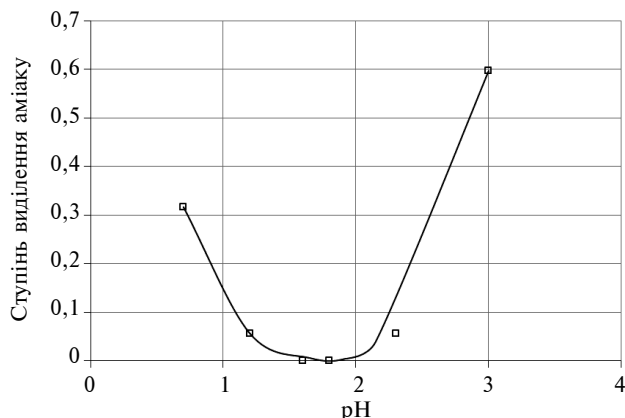


Рис. 4. Залежність ступеня виділення аміаку від рН розчину

Для визначення впливу рН на швидкість гідролізу карбаміду необхідно визначити ефективні константи швидкості, а це, в свою чергу, приводить до необхідності визначення порядку реакції.

Порядок реакції та константи швидкості було визначено інтегральним методом – було апробовано рівняння реакцій 1 і 2-го порядків. З'ясовано, що в умовах експерименту реакція гідролізу карбаміду більш точно описується кінетичним рівнянням 2-го порядку. Результати розрахунків наведено в табл. 2.

Обробку даних табл. 2 було проведено в координатах  $(-\log k_{\text{еф}}, \text{рН})$ , у такому випадку абсциса точки перетину дотичних до гілок рН-залежності (рис. 5) дорівнює  $\text{р}K_{\text{ат}}$  [9], з якого і

було визначено  $K_{a1}$ . Тоді з рівняння (5) одержимо значення  $k_1$ :

$$\log k_1 = \log k_{\text{еф}} + \text{pH}. \quad (6)$$

Таблиця 2. Константи швидкостей гідролізу карбаміду

Початковий рН розчину	1-й порядок		2-й порядок	
	$k_{\text{еф}}$	$R^2$	$k_{\text{еф}}$	$R^{2*}$
0,7	0,0111	0,7495	0,0145	0,7972
1,2	0,0023	0,9416	0,0025	0,9416
1,6	0,0018	0,9602	0,0019	0,9614
1,8	0,004	0,9405	0,0045	0,9455
2,3	0,0026	0,9363	0,0029	0,9262
3,0	0,0256	0,9187	0,0733	0,8761
7,0	0,0074	0,9219	0,0095	0,9346
Середній	—	0,9098	—	0,9118

\*  $R^2$  – значення достовірності апроксимації.

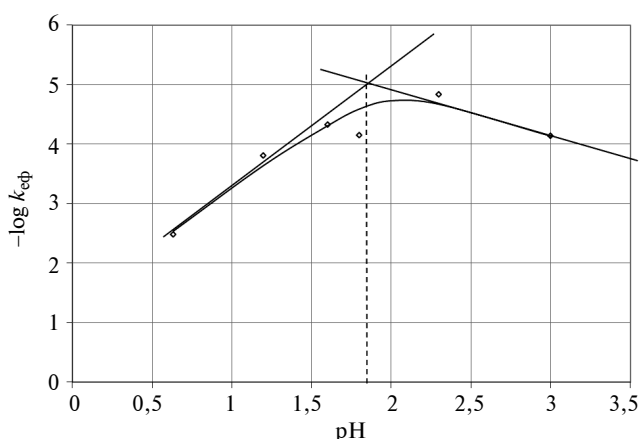


Рис. 5. Визначення  $K_a$  розчину

Таким чином, в умовах постійного упарювання розчину  $K_{a1}$  дорівнює  $10^{-1,8}$ , а константа швидкості процесу гідролізу карбаміду, розрахована за рівнянням (6), становитиме 0,001 л/(моль·хв).

## Висновки

У роботі визначено кінетичні характеристики гідролізу карбаміду в умовах постійного упарювання розчину (температура 100 °С), перемінних початкових значень рН, близьких до рН осадження гідроксидів металів (алюмінію та

заліза): порядок реакції, константу гідролізу та константу швидкості реакції.

На швидкість гідролізу карбаміду впливає рН розчину. Рівняння для розрахунку швидкості гідролізу карбаміду залежно від концентрації іонів водню має вигляд

$$w_1 = 0,001 \left( 1 + \frac{[\text{H}^+]}{10^{-1,8}} \right) [\text{CO}(\text{NH}_2)_2]^2.$$

Результатами досліджень [2] показано, що при гомогенному осадженні повільний гідроліз карбаміду лімітує процес осадження гідроксидів металів. У ході виконання досліджень встановлено, що максимальна швидкість гідролізу спостерігається при значенні рН, близькому до рН осадження гідроксидів металів. Отже, для того щоб створити умови для більш швидкого осадження, треба підвищити рН розчину до значення 2–3. В області рН від 1,2 до 2,3 спостерігається мінімум розкладання гідроксиду амонію, що також сприятиме збільшенню швидкості осадження гідроксидів металів.

Для створення оптимальних умов можна виконати попереднє підвищення рН розчину додаванням аміаку, наприклад, як запропоновано в [3]. Але перевищення дозування аміаку може призвести до перебільшеного значення рН в локальних об'ємах розчину, а отже – до порушення “гомогенності” осадження та збільшення розмірів частинок гідроксидів.

Іншим, більш перспективним, способом створення відповідних рН-умов є введення в маточний розчин кристалів осаду, який планують одержувати. В цьому випадку таке введення дасть змогу не тільки досягти певного рН середовища без надлишкової кількості осадника, але й створити додаткову реакційну поверхню та збільшити концентрацію металу в розчині, що сприятиме повноті осадження гідроксидів металів при збереженні їх якісних характеристик. Крім того, це дасть можливість законотити досить дорогий осадник – карбамід.

У подальшому одержане рівняння швидкості гідролізу карбаміду з урахуванням рН розчину буде використане в процесі математичного моделювання карбамідного осадження гідроксидів металів з сульфатних або нітратних розчинів з метою вдосконалення існуючих технологічних процесів і розроблення нових.

1. *Синтез* и физико-химические свойства гидроксо- и гидроксокарбонатных соединений железа (III) / М.П. Чернов, В.В. Молчанов, И.С. Мартыненко и др. // Ползуновский вестник. – 2009. – № 3. – С. 92–94.
2. *Мельников Б.І., Василенко І.А., Астрелін І.М.* Дослідження кінетики гомогенного гідролізу сульфату заліза (II) при наявності карбаміду // Наукові вісті НТУУ “КПІ”. – 2008. – № 3. – С. 130–135.
3. *Пат. 2061009* Россия, МПК 5 C09, C 001/24. Способ получения железокисного пигмента / А.А. Бубнов, Н.А. Леонтьева. – № 94007848; заявл. 05.03.1994; Опубл. 27.05.1996. – 3 с.
4. *Фетисова Т.Н., Миролюбов В.Р., Катъшев С.Ф.* Получение нанокристаллических пленок SnO<sub>2</sub> методом химического осаждения // II Всерос. конф. по наноматериалам “НАНО 2007”, 13–16 марта 2007, Новосибирск. – Новосибирск, 2007. – С. 252–253.
5. *Абузарова К.Р., Черноусова І.А., Ковальов Б.П.* Одержання залізооксидного пігменту осадженням карбамідом // Зб. тез допов. наук.-практ. конф. “Всеукр. конкурс студ. наукових робіт за напрямом “Хімічна технологія та інженерія”, 22–24 березня 2010, Донецьк. – Донецьк, 2010. – С. 109–111.
6. *Корчуганова О.М., Суворін В.О., Светіков О.О.* Дослідження процесу осадження гідроксиду алюмінію карбамідом з розчину нітрату алюмінію // Хім. промисловість України. – 2002. – № 1. – С. 16–20.
7. *Аналитический контроль производства в азотной промышленности* / Под. ред. В.И. Щеголева. – М.: Химия, 1965. – Вып. 14. – 100 с.
8. *ГОСТ Р 51153-98.* Напитки безалкогольные газированные и напитки из хлебного сырья. Метод определения двуокиси углерода. – Введ. 23.03.98. – М.: Изд-во стандартов, 1998. – 4 с.
9. *Дженкс В.* Катализ в химии и энзимологии. – М.: Мир, 1972. – 430 с.
10. *Перельгин Ю.П., Рашевская И.В.* Расчет относительной доли ионов металла, перешедших в нерастворимый гидроксид, в зависимости от рН раствора // *Фундаментальные исследования.* – 2006. – № 2. – С. 11–13.
11. *Справочник химика. Т. 4.* Аналитическая химия, спектральный анализ, показатели преломления / Под ред. Б.П. Никольского. – Л.: Химия, 1967. – 920 с.

Рекомендована Радою  
хіміко-технологічного факультету  
НТУУ “КПІ”

Надійшла до редакції  
26 березня 2012 року