

УДК 661.874, 544.422, 544.421.3

О.М. Корчуганова, Е.В. Танцюра

Технологічний інститут Східноукраїнського національного університету ім. В. Даля, Сєверодонецьк, Україна

ДОСЛІДЖЕННЯ КІНЕТИКИ ОСАДЖЕННЯ НІКЕЛЮ З РОЗЧИНУ

Background. In the nickel-containing catalysts production there is the technological stage of the intermediate insoluble nickel compounds. The studies of the nickel precipitation kinetics by the urea from the nickel nitrate solution were carried out that are useful for the design and characteristics calculation of these processes,

Objective. The purpose is in constructing of mathematical model for the nickel precipitation process.

Methods. A thermodynamic evaluation of possible reactions in solution was carried out. In isothermal conditions at the temperatures of 90 and 100 °C the kinetic curves of nickel precipitation from solutions were obtained at different initial concentrations. On the curves several sections were marked: the induction period and the main reaction period that are analyzed by different methods. The dependence of the induction period value from the conditions of the process was analyzed using multiple regression approach. The kinetic equation of first order reaction was chosen for the main period and the temperature dependence of the rate according to Arrhenius equation was determined.

Results. It is established that the value of the induction period depends on the process temperature and the concentration of nickel, the regression equation was obtained. It is shown that the basic section of the precipitation process kinetic curves are described by the equation of the first order at the different initial concentrations of metal in all the investigated temperature range, reaction rate constant of the first order and the activation energy of the process were calculated.

Conclusions. The proposed kinetic model of precipitation that consists of equations system for calculating the time of reaction was obtained. The value of the activation energy of the process indicates a kinetic stage of process tendency.

Keywords: nickel nitrate; urea; kinetics of deposition; the induction period; the order of reaction; mathematical model; time.

Вступ

Сфери практичного використання реакцій хімічного осадження з водних розчинів постійно розширюються. Особливий інтерес становлять методи одержання металевих порошків, колоїдів і каталізаторів, що базуються на використанні реакцій хімічного осадження [1]. Речовини у формі осадів часто є проміжними продуктами при отриманні кольорових металів [2] гідрометалургічним способом. Проте з часом вимоги до отримуваних продуктів підвищуються. Так, існує необхідність створення каталізаторів нового покоління з більш високими експлуатаційними показниками (активністю, селективністю, стійкістю до дезактивації) порівняно з існуючими промисловими каталізаторами [3].

Нікелеві осадки використовують як сировину для виготовлення каталізаторів змішаного типу, зокрема для каталізаторів гідрогенізаційних процесів у нафтопереробній галузі та хімічній промисловості. Їх, як правило, осаджують із розчину нітрату або сульфату нікелю. Як осадник зазвичай застосовують карбонат натрію, проте його використання має вагомий недолік, тому що зумовлює наявність іонів натрію в цільовому продукті, що своєю чергою сприяє зниженню каталітичної активності та питомої поверхні каталізаторів. Як альтернати-

ва, можна використовувати як осадник карбамід, і таке осадження викликає інтерес з боку науковців [4]. Проте дослідження кінетики процесу та встановлення його механізму є дуже важливим для розрахунку реакторів і визначення оптимальних технологічних параметрів процесу.

Враховуючи, що осадження нікелю карбамідом протікає з використанням реакції гідролізу допоміжної речовини в розчині, слід визначити коло можливих хімічних реакцій, швидкість утворення важкорозчинних сполук нікелю та вплив окремих чинників на швидкість утворення осадів.

Постановка задачі

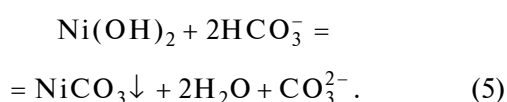
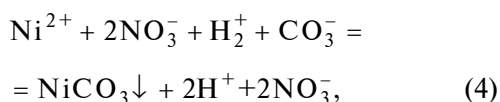
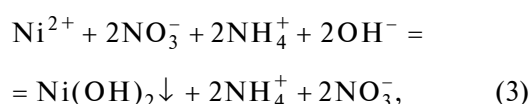
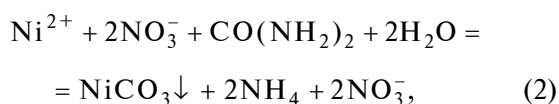
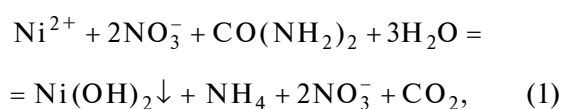
Метою дослідження є з'ясування ймовірних реакцій, що перебігають у розчині, визначення кінетичних характеристик процесу осадження нікелю з розчину та одержання математичної моделі кінетики процесу. Одержання кінетичних характеристик надасть можливість виявити вплив окремих факторів на швидкість реакції та оптимізувати процес осадження; математична модель має бути використана для розрахунків промислових реакторів.

Об'єктом досліджень вибрано процес осадження з розчину нітрату нікелю з різною почат-

ковою концентрацією карбамідом, який було взято з великим надлишком для запобігання впливу нестачі карбаміду на перебіг процесу.

Експериментальна частина

Оскільки в реакційній суміші міститься карбамід та поступово накопичуються продукти його гідролізу $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 + 3\text{H}_2\text{O} = 2\text{NH}_4^+ + \text{HCO}_3^- + \text{OH}^-$, то можна припустити перебіг таких реакцій:



Для виявлення термодинамічно можливих реакцій було обчислено значення вільної енергії Гіббса для п'ятих реакцій в інтервалі температур 353–383 К; результати розрахунків наведено в табл. 1.

Таблиця 1. Значення енергії Гіббса (ΔG_T , кДж/моль) залежно від температури для реакцій (1)–(5)

Реакція	T, K			
	353	363	373	383
1	24,34	23,53	22,72	21,91
2	0,13	-0,14	-0,40	-0,67
3	-160,54	-159,14	-157,74	-156,34
4	-577,19	-579,84	-582,5	-585,15
5	664,22	665,17	666,12	667,07

Термодинамічні розрахунки показали, що нікель у водному розчині здатен взаємодіяти лише з продуктами гідролізу карбаміду, однак існує невелика ймовірність утворення карбона-

ту нікелю за температури 357,9–383 К ($\Delta G = 0 - (-0,67)$ кДж/моль) [5]. Негативне значення ΔG для реакції (5) вказує на можливе поступове перетворення гідроксиду нікелю на карбонат. На підтвердження цього факту свідчать значення добутоків рівноваги $\text{DP}(\text{Ni}(\text{OH})_2) = 1,6 \cdot 10^{-14}$, а $\text{DP}(\text{NiCO}_3) = 6,6 \cdot 10^{-9}$, тобто карбонат більш розчинний, аніж гідроксид.

Для проведення кінетичних досліджень використовували нітрат нікелю (ГОСТ 4055–78) кваліфікації “ч” та карбамід (ГОСТ 2081–92).

Експерименти виконували в термостатованому скляному реакторі зі встановленою мішалкою. Дослідження проводили в температурному інтервалі 363–373 К за різних концентрацій нітрату нікелю (0,014–0,056 моль/дм³). Кількість карбаміду залишалася незмінною і становила 60 г, що відповідає 15–20-кратному надлишку за реакціями (1) і (2). Проби рідкої фази відбирали через певні проміжки часу (5–10 хв) і відокремлювали від осаду фільтрацією. Вміст Ni^{2+} у розчині визначали комплексонометричним методом [6]. Визначена температура (90 або 100 °С) підтримувалася за допомогою термостата з точністю ± 1 °С, інтенсивне перемішування здійснювалося за допомогою мішалки зі швидкістю 300 об/хв.

На рис. 1 показана зміна концентрації іонів Ni^{2+} у розчині в часі при 90 °С (а) та 100 °С (б). З рисунка видно, що кінетичні криві мають виражений експоненційний характер.

Процес осадження нікелю з водного розчину, що перебігає одночасно з гідролізом карбаміду (так званий процес гомогенного осадження), належить до класу гетерогенних реакцій і характеризується виникненням великої кількості центрів кристалізації по всьому об'єму розчину. Для початкових стадій процесів утворення осаду характерна кінетична загальмованість, такі ділянки кінетичних кривих зазвичай називають індукційним періодом, надалі швидкість реакції збільшується і деякий час майже не змінюється. В цей період із розчину осаджується більша частина нікелю, його називають основним періодом реакції [7, 8]. Для визначення кінетичних характеристик процесу індукційний період та основний період реакції розглядають окремо [9].

Виникнення індукційного періоду може бути викликане цілою низкою причин, серед яких найімовірнішими є швидкість гідролізу карбаміду та залежність її від температури, а також початкова кислотність розчину, що по-

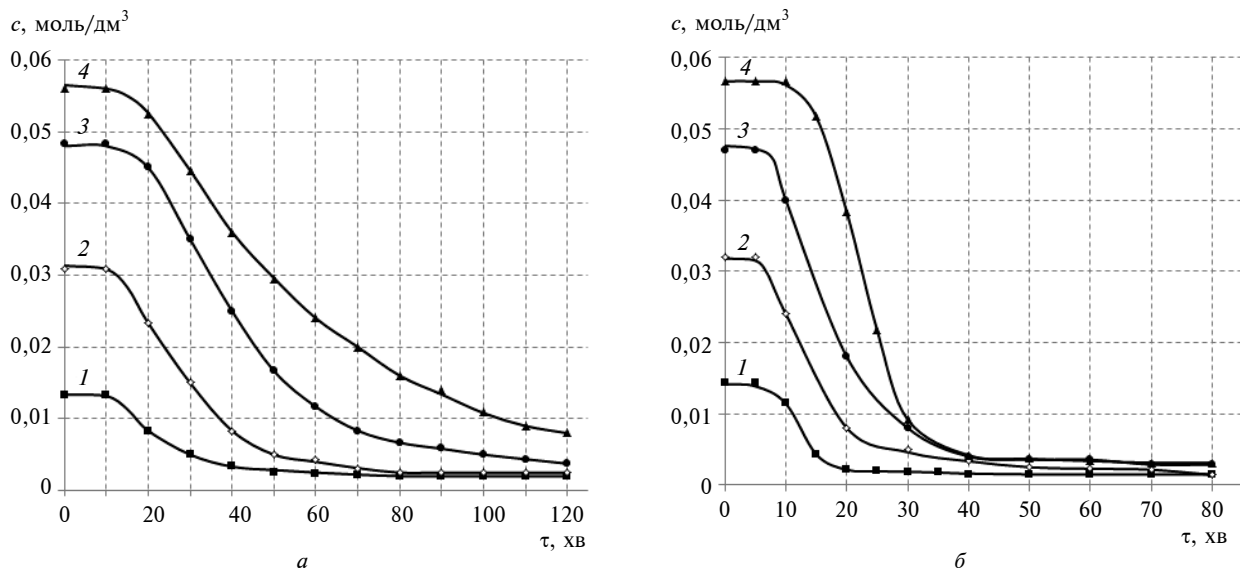


Рис. 1. Кінетичні криві осадження нікелю за температур 90 °С (а) та 100 °С (б) за різної початкової концентрації іонів Ni^{2+} у розчині С: 1 – 0,014; 2 – 0,032; 3 – 0,049; 4 – 0,056

в'язана з початковою концентрацією нітрату нікелю. Тривалість індукційного періоду визначено за методикою, запропонованою в [9]. Довжина індукційного періоду становить 4–15 хв і визначалась в окремих випадках (для всіх проведених експериментів) в умовах різної початкової концентрації нікелю та температури процесу. Графічно залежність зображено на рис. 2.

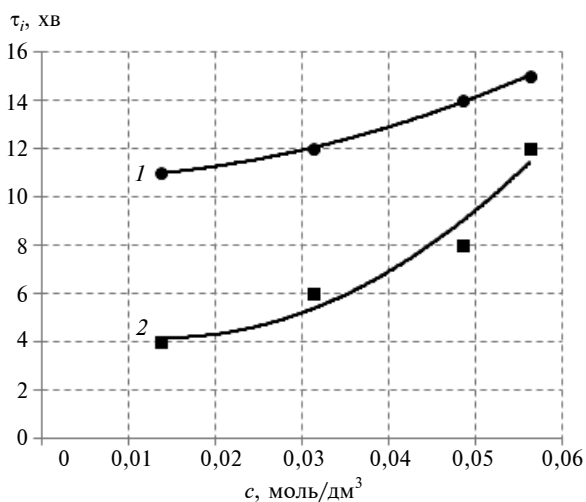


Рис. 2. Залежність тривалості індукційного періоду від початкової концентрації нітрату нікелю в розчині: 1 – 90 °С; 2 – 100 °С

Враховуючи, що тривалість індукційного періоду залежить від багатьох причин і є досить невизначеною для окремих випадків [10], для одержання моделі використовували статистичну обробку експериментальних даних. Найбільш

відповідним проведеному експерименту є метод множинної регресії. Для початку лінеаризуємо залежність між тривалістю індукційного періоду та концентрацією вихідного розчину, для чого замінимо час індукції на величину $y_i = \frac{1}{\tau_i}$.

Після проведення регресійного аналізу з використанням програмного пакета StatGraphics (версія 17) одержимо рівняння множинної регресії:

$$y_i = 0,00778 \cdot t_i - 2,1203 \cdot c_i - 0,543,$$

де c_i – вихідна концентрація розчину нітрату нікелю в досліді, моль/дм³; t_i – температура розчину в досліді, °С.

Критерій Фішера за отриманим рівнянням становить 9,45, що вказує на адекватність моделі при рівні значущості 0,05.

Отже, тривалість індукційного періоду залежно від концентрації та температури в досліджуваному інтервалі може розраховуватися за рівнянням

$$\tau_i = \frac{1}{0,00778 \cdot t_i - 2,1203 \cdot c_i - 0,543}$$

Для характеристики основного періоду реакції проводили обробку експериментальних даних за кінетичними рівняннями 1 та 2-го порядку. Для визначення спостережуваного порядку реакції та константи швидкості реакції отримані дані були оброблені в координатах залежностей $\ln C - \tau$; $1/C - \tau$; $1/C^2 - \tau$, де C – концентрація Ni^{2+} ; τ – час від початку реакції.

Таблиця 2. Значення констант швидкості й достовірності апроксимації для різних температур і порядків реакції

Початкова концентрація Ni ²⁺ у розчині C ₀ , г/дм ³	T, °C	k ₁ , хв ⁻¹	R ²	k ₂ , хв ⁻¹	R ²
1,220	90	0,0235	0,998	2,2500	0,974
2,821		0,0190	0,997	1,6652	0,946
4,575		0,0171	0,997	0,9476	0,945
5,124		0,0124	0,999	0,4836	0,983
Середнє		0,0180	0,998	1,3366	0,962
1,220	100	0,0513	0,990	6,3194	0,983
2,821		0,0490	0,942	6,1719	0,999
4,575		0,0321	0,999	5,7181	0,925
5,124		0,0323	0,961	5,5588	0,920
Середнє		0,0412	0,975	5,9421	0,957

Оскільки графік кривої $\ln C - \tau$ має лінійний характер, то можна припустити, що реакція перебігає за першим порядком. Результати обробки кривих та визначені константи для різних концентрацій наведені у табл. 2.

Як видно з табл. 2, найбільше значення достовірності апроксимації відповідає рівнянню швидкості першого порядку, що підтверджує припущення. Отже, час, необхідний для проведення реакції, можна розрахувати за рівнянням

$$\tau = \frac{1}{k_1} \ln \frac{C_0}{C},$$

де k_1 – час від початку реакції; C_0 – початкова концентрація розчину; C – концентрація Ni²⁺ у момент часу τ .

Отже, константа швидкості для 90 °C буде дорівнювати $k_1 = 1,3366 \text{ хв}^{-1}$, для 100 °C $k_1 = 5,9421 \text{ хв}^{-1}$. Після обробки за рівнянням Арреніуса одержимо значення енергії активації $E \approx 104133,6 \text{ Дж/моль}$ та передекспоненційного множника $A = 1,77 \cdot 10^{13}$.

Залежність константи швидкості від температури можна розрахувати за рівнянням

$$k_1 = A \exp(-E/RT) = 1,77 \cdot 10^{13} \exp(-12524/T).$$

У ході проведення кінетичних досліджень контролювався також рН розчину, який становив на початку процесу 6,09–6,77, по закінченні процесу – 7,76–8,67.

За різними літературними джерелами, осадження нікелю з розчину відбувається при рН від 6,5 до 9. Як відомо з [11], нікель при більш високому рН розчину виділяється у вигляді основних вуглекислих солей, при подальшому зниженні – у вигляді Ni(OH)₂, а за низьких рН

розчину з нього здатні утворюватися осадки основних нітратів нікелю.

Висновки

За результатами термодинамічних розрахунків визначено найімовірніші реакції, які перебігають у розчині. Ними виявились реакції осадження нікелю з розчину продуктами гідролізу карбаміду.

Показано, що в процесі осадження у всіх досліджуваних випадках наявний індукційний період процесу, тривалість якого пов'язана з вихідною концентрацією розчину і температурою процесу. Тривалість періоду індукції із задовільною точністю визначається за рівнянням множинної регресії.

Ділянки кінетичних кривих, які відповідають процесу осадження основної кількості нікелю, описуються рівнянням першого порядку за різних початкових концентрацій металу в усьому досліджуваному діапазоні температур. Розраховано константи швидкості реакції першого порядку та енергію активації процесу. Значення енергії активації вказує на перебіг процесу в кінетичній області. Загальну тривалість перебігу процесу запропоновано визначити з використанням системи рівнянь

$$\begin{cases} \tau_{\text{пер.}} = \tau_i + \tau, \\ \tau_i = \frac{1}{0,00778 \cdot t_i - 2,1203 \cdot c_i - 0,543}, \\ \tau = \frac{1}{1,77 \cdot 10^{13} \exp(-12524/T)} \cdot \ln \frac{C_0}{C}. \end{cases}$$

Як відомо, на процес осадження впливає такий важливий чинник, як рН розчину, значення якого істотно обумовлює хімічний склад

осадів малорозчинних сполук, які утворюються в результаті процесу. Отже, подальші дослідження повинні бути спрямовані на визначення складу утворених осадів за допомогою хімічно-

го, рентгенографічного та диференційного термографічного аналізів і залежності складу осадів від умов одержання.

Список літератури

1. *Colloid chemistry of nanocatalysts: A molecular view* / K. An, S. Alayoglu, T. Ewers, G.A. Somorjai // *J. Colloid Interface Sci.* – 2012. – № 373. – P. 1–13.
2. *Rhamdhani M.A., Jak E., Hayes P.C.* Basic nickel carbonate: Part I. Microstructure and phase changes during oxidation and reduction processes // *Metallurg. Mater. Transact.* – 2008. – **39**. – P. 218–233.
3. *Kung H.H., Kung M.C.* Nanotechnology: applications and potentials for heterogeneous catalysis // *Catal. Today.* – 2004. – **4**. – P. 219.
4. *Fabrication of flower-like Ni₃(NO₃)₂(OH)₄ and their electrochemical properties evaluation* / L.-B. Kong, L. Deng, X.-M. Li et al. // *Mater. Res. Bull.* – 2012. – **47**, is. 7. – P. 1641–1647.
5. *Танцюра Э.В.* Исследования процессов осаждения основного карбоната никеля // *Вісник СХУ ім. В. Даля.* – 2014. – № 9. – С. 164–168.
6. *Шарло Г.* Методы аналитической химии. Количественный анализ неорганических соединений. – М.: Химия, 1965. – 976 с.
7. *Химическое осаждение металлов из водных растворов* / Под ред. В.В. Свиридова. – Мн.: Изд-во “Университетское”, 1987. – 270 с.
8. *Дельмон Б.* Кинетика гетерогенных реакций / Пер. с фр. – М.: Мир, 1972. – 556 с.
9. *Безденежных А.А.* Инженерные методы составления уравнений скоростей реакций и расчета кинетических констант. – Л.: Химия, 1973. – 256 с.
10. *A stochastic model for nucleation kinetics determination in droplet-based microfluidic systems* / L. Goh, K. Chen, V. Bhamidi et al. // *Crystal Growth Design.* – 2010. – **10**. – P. 2515–2521.
11. *Вольдман Г.М., Зеликман А.Н.* Теория гидрометаллургических процессов. – М.: Интернет Инжиниринг, 2003. – 464 с.

References

1. K. An *et al.*, “Colloid chemistry of nanocatalysts: A molecular view”, *J. Colloid Interface Sci.*, no. 373, pp. 1–13, 2012.
2. M.A. Rhamdhani *et al.*, “Basic nickel carbonate: Part I. Microstructure and phase changes during oxidation and reduction processes”, *Metallurg. Mater. Transact.*, vol. 39, pp. 218–233, 2008.
3. H.H. Kung and M.C. Kung, “Nanotechnology: applications and potentials for heterogeneous catalysis”, *Catal. Today*, vol. 4, p. 219, 2004.
4. L.-B. Kong *et al.*, “Fabrication of flower-like Ni₃(NO₃)₂(OH)₄ and their electrochemical properties evaluation”, *Mater. Res. Bull.*, vol. 47, is. 7, pp. 1641–1647, 2012.
5. E.V. Tantsyura, “The investigations of basic nickel carbonates precipitation process”, *Visnyk SNU im. V. Dalya*, no. 9, pp. 164–168, 2014 (in Russian).
6. G. Sharlo, *Methods of Analytical Chemistry. The Quantitative Analysis of Inorganic Compounds*. Moscow, Russia: Himiya, 1965, 976 p. (in Russian).
7. *Chemical Vapor Deposition of Metals from Aqueous Solutions*, V.V. Sviridova, Ed. Minsk, Belarus: Izdatelstvo “Universitet-skoe”, 1987, 270 p. (in Russian).
8. B. Delmon, *Kinetics of Heterogeneous Reactions*. Moscow, Russia: Mir, 1972, 556 p. (in Russian).
9. A.A. Bezdenezhnyih, *Engineering Methods for the Equations of Reaction Rate and Calculate the Kinetic Constants*. Leningrad, USSR: Himiya, 1973, 256 p. (in Russian).
10. L. Goh *et al.*, “A stochastic model for nucleation kinetics determination in droplet-based microfluidic systems”, *Crystal Growth Design*, vol. 10, pp. 2515–2521, 2010.
11. G.M. Voldman and A.N. Zelikman, *Theory of Hydrometallurgical Processes*. Moscow, Russia: Internet Inzhiniring, 2003, 464 p. (in Russian).

Корчуганова О.М., Танцюра Е.В.

ДОСЛІДЖЕННЯ КІНЕТИКИ ОСАДЖЕННЯ НІКЕЛЮ З РОЗЧИНУ

Проблематика. При отриманні нікельовмісних катализаторів неминуче утворюються як проміжний продукт малорозчинні сполуки нікелю. Для проектування і розрахунку цих процесів проведено дослідження кінетики осадження нікелю карбамідом із розчину нітрату нікелю.

Мета дослідження. Отримання математичної моделі процесу осадження нікелю.

Методика реалізації. Проведена термодинамічна оцінка можливих реакцій, що протікають в розчині. В ізотермічних умовах за температур 90 і 100 °С отримано кінетичні криві осадження нікелю з розчинів різної початкової концентрації. На отриманих кривих виділено ділянки: індукційний період і основний період реакції, які проаналізовано за різними методиками. Зв'язок величини індукційного періоду з умовами процесу було проаналізовано методом множинної регресії. Для основного періоду реакції підібрано кінетичне рівняння першого порядку і визначено залежність швидкості від температури за рівнянням Арреніуса.

Результати досліджень. Встановлено, що величина індукційного періоду залежить від температури процесу і концентрації нікелю, отримано рівняння регресії. Показано, що основні ділянки кінетичних кривих процесу осадження описуються рівнянням першого порядку за різних початкових концентрацій металу в усьому досліджуваному діапазоні температур; розраховано константи швидкості реакції першого порядку та енергію активації процесу.

Висновки. Запропоновано кінетичну модель процесу осадження, що являє собою систему рівнянь для розрахунку часу проведення реакції. Значення енергії активації вказує на перебіг процесу в кінетичній області.

Ключові слова: нітрат нікелю; карбамід; кінетика осадження; індукційний період; порядок реакції; математична модель; час перебування.

Корчуганова Е.Н., Танцюра Э.В.

ИССЛЕДОВАНИЯ КИНЕТИКИ ОСАЖДЕНИЯ НИКЕЛЯ ИЗ РАСТВОРА

Проблематика. При получении никельсодержащих катализаторов неизбежно образование в качестве промежуточного продукта малорастворимых соединений никеля. Для проектирования и расчета этих процессов проведены исследования кинетики осаждения никеля карбамидом из раствора нитрата никеля.

Цель исследования. Получение математической модели процесса осаждения никеля.

Методика реализации. Проведена термодинамическая оценка возможных реакций, протекающих в растворе. В изотермических условиях при температурах 90 и 100 °С получены кинетические кривые осаждения никеля из растворов разной начальной концентрации. На полученных кривых выделены участки: индукционный период и основной период реакции, которые проанализированы по разным методикам. Связь величины индукционного периода с условиями процесса была проанализирована методом множественной регрессии. Для основного периода реакции подобрано кинетическое уравнение первого порядка и определена зависимость скорости от температуры по уравнению Аррениуса.

Результаты исследований. Установлено, что величина индукционного периода зависит от температуры процесса и концентрации никеля, получено уравнение регрессии. Показано, что основные участки кинетических кривых процесса осаждения описываются уравнением первого порядка при различных начальных концентрациях металла во всем исследуемом диапазоне температур; рассчитаны константы скорости реакции первого порядка и энергия активации процесса.

Выводы. Предложена кинетическая модель процесса осаждения, представляющая из себя систему уравнений для расчета времени проведения реакции. Значение энергии активации указывает на протекание процесса в кинетической области.

Ключевые слова: нитрат никеля; карбамид; кинетика осаждения; индукционный период; порядок реакции; математическая модель; время пребывания.

Рекомендована Радою
хіміко-технологічного факультету
НТУУ "КПІ"

Надійшла до редакції
2 квітня 2015 року