

УДК 661.872.23-13; 543.573

КІНЕТИКА ТЕРМОРОЗКЛАДАННЯ ЖОВТОГО ОКСИДУ ЗАЛІЗА**Корчуганова О.М., Абузарова К.Р.****KINETICS OF YELLOW IRON OXIDE THERMODESTRUCTION****Korchuganova O., Abuzarova K.**

У статті викладено результати кінетичних досліджень терморозкладання оксигідроксиду заліза $\alpha\text{-FeOOH}$ (гетиту) термогравіметричним методом. Визначено, що процес сушки має проводитись при температурі не вище $130\text{ }^\circ\text{C}$, бо підвищення температури призводить до хімічних перетворень зразка $\alpha\text{-FeOOH} \rightarrow \alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ та зміни кольору з жовтого на червоний, що може бути небажаним у виробництві пігментів. Процес одержання червоного оксиду заліза рекомендовано проводити при температурах $160\text{-}170\text{ }^\circ\text{C}$. Процес терморозкладання протікає в кінетичній області і описується рівнянням, зазначеним як модель з фронтальним переміщенням зони реакції, енергія активації 55 кДж/моль . Результати досліджень можуть бути використані при розрахунках обладнання для проведення процесів сушки та прожарювання у виробництві пігментів та каталізаторів.

Ключові слова: кінетика терморозкладання, термогравіметричний аналіз, оксигідроксид заліза (III), сушка, константа швидкості, енергія активації.

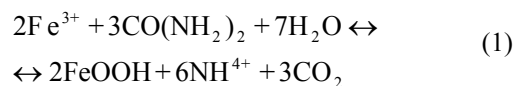
Вступ. Оксиди заліза є одним з найбільш важливих оксидів перехідних металів технологічного значення. На сьогоднішній день відомі шістнадцять кристалічних фаз оксидів та оксигідроксидів заліза. Ці оксиди можуть бути синтезовані за допомогою методів «мокрої» хімії (wet chemistry), але адаптувати діапазон розмірів і морфології частинок до конкретної області застосування все ще залишається складною задачею [1]. Оксиди заліза знаходять застосування в якості каталізаторів, сорбентів, пігментів, флокулянтів, покриттів, газових сенсорів, іонообмінників та ін. Нанорозмірні оксиди заліза можуть застосовуватися для виготовлення магнітних пристроїв зберігання даних, тонерів і чорнил для ксерографії, матеріалів для проведення магнітно-резонансної томографії, та інших, пов'язаних з медициною, галузях.

Жовтим окисом заліза називають кристалічний моногідрат хімічного складу FeOOH або $\text{Fe}_2\text{O}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$, якому властивий жовтий колір з відтінками від лимонно-жовтого до жовтогарячого. Відтінок пігменту залежить, загалом, від його дисперсності: розмір частинок світло-жовтого кольору

найменший, а жовтогарячого – найбільший. При нагріванні вище $180\text{-}200\text{ }^\circ\text{C}$ жовтий оксид заліза починає втрачати гідратну воду й переходить в червоний оксид заліза [2]. У виробництві пігментів такий процес може вважатися небажаним, бо перегрів FeOOH приведе до зміни кольору пігменту. Червоний залізооксидний пігмент одержують саме терморозкладанням FeOOH . Такі характеристики залізооксидних пігментів, як нетоксичність, високі експлуатаційні показники та відносно низька вартість обумовлюють постійно зростаючий попит на оксиди заліза (III).

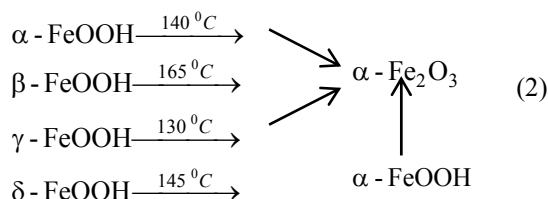
Задля оптимізації процесів прожарювання та сушки з метою проведення керованого процесу доцільно провести дослідження кінетики терморозкладання оксигідроксиду заліза (жовтого оксиду заліза) в в ізотермічних умовах – за даними термогравіметричного аналізу. Процес термообробки гідроксидів заліза – це типовий топомічний процес, що протікає за схемою $A_{\text{тв.}} = A_{\text{тв.}} + B_z$ та характеризується складністю закономірностей кінетики. Саме тому важливим є питання визначення кінетичних параметрів цих процесів та оцінка механізмів їх перебігу.

Викладення основного матеріалу. Для дослідження кінетики та механізмів процесів терморозкладання було одержано зразки FeOOH осадженням карбамідом в умовах великого надлишку осаджувача 15-45 %.



За допомогою рентгенографічного аналізу визначено, що зразки є гідроксидом заліза кристалічної модифікації $\alpha\text{-FeOOH}$, їх розмір становить 20-40 нм.

Згідно з даними опублікованих досліджень [3] процес терморозкладання моногідрату оксиду заліза у повітрі протікає відповідно до схеми перетворень:



Отже, дегідратація починається при температурі 130-165°C, в залежності від кристалічної модифікації FeOOH.

Результати досліджень та їх обговорення. Для вибору оптимальних умов процесу та підбору кінетичних рівнянь було проведено дослідження терморозкладання зразків FeOOH в ізотермічних умовах, вибір температур для дослідження процесу здійснено згідно схеми перетворень (2) таким чином, щоб було охоплено весь вказаний діапазон температур. Досліджуваний температурний діапазон складав 120 – 180 °C [2] із шагом 10 °C.

Термогравіметричні дослідження проводилися на установці, зображеній на рис. 1.

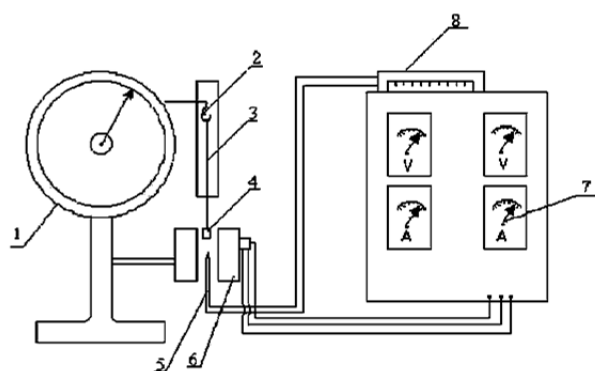
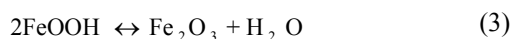


Рис. 1. Експериментальна установка для вивчення кінетики сушки оксидногидроксида заліза: 1 – торсіонні ваги ВТ-500, 2 – гачок коромисла, 3 – подовжувач гачка, 4 – тигель, 5 – термопара, 6 – електрична піч, 7 – електричний щит, 8 – терморегулятор

Основним елементом установки є торсіонні ваги 1. На жорстко закріпленій гачок коромисла 2 з подовжувачем 3 підвішується тигель 4 з наважкою досліджуваного зразка. Під час дослідження тигель опускається в електричну пічку 6, що оснащена термопарою 5. Нагрів печі регулюється електричним щитом 7, регулювання температури здійснюється за допомогою регулятора температури 8 з точністю $\pm 1^\circ\text{C}$. Реєстрація зміни маси зразка відбувалася через кожні 30 сек. до тих пір, доки маса не ставала постійною.

Кінетичні криві термічного розкладання в координатах представлені на рис. 2.

Ступінь розкладання зразка розраховувалася відносно можливої втрати ваги при перетворенні $\alpha\text{-FeOOH} \rightarrow \alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ за хімічним рівнянням:



$$\alpha = \frac{\Delta m \cdot 2 \cdot M_{\text{FeOOH}}}{m_{\text{зр}} \cdot M_{\text{H}_2\text{O}}} = 9,89 \frac{\Delta m}{m_{\text{зр}}}, \quad (4)$$

де Δm – втрата ваги, мг; $m_{\text{зр}}$ – маса зразку, мг.

Цілком логічною є поведінка кривих при температурах 120 – 170 °C: швидкість терморозкладання зростає зі збільшенням температури. Як видно з нахилу кінетичних кривих, швидкість при температурі 150 та 160°C є найбільшою та майже однаковою, терморозкладання повне. При температурі 120-130°C процес терморозкладання більш повільний, досягається ступінь розкладання невеликий навіть при тривалому нагріві, при 120°C не перевищує 20%, при температурі 130°C – 30 %. При температурі 180 °C зменшення швидкості, яка спостерігається, пояснюється утворенням досить великого шару $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ на поверхні частинок FeOOH, і як наслідок гальмуванням відведення водяної пари.

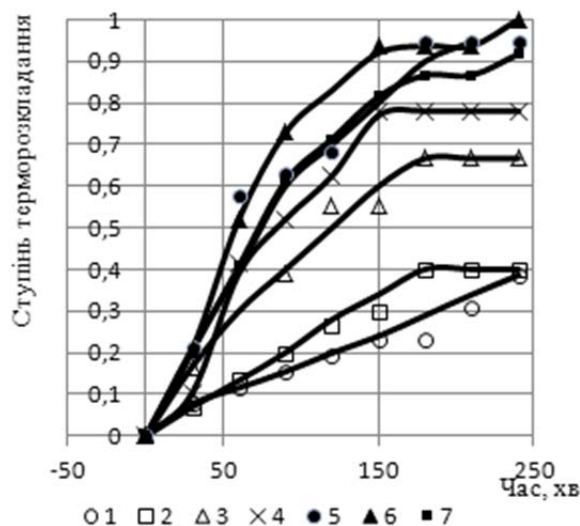


Рис. 2. Кінетичні криві розкладання гетиту: 1 – 120, 2 – 130, 3 – 140, 4 – 150, 5 – 160, 6 – 170, 7 – 180°C

Для визначення механізму процесу терморозкладання було апробовано декілька можливих рівнянь, які характеризують такі механізми топохімічних реакцій [4]:

- випадок, коли вся поверхня кристалу вкрита зародками таким чином, що утворюється суцільний шар твердого продукту, який описують рівнянням:

$$1 - (1 - \alpha)^{1/3} = k\tau \quad (5)$$

- випадок, який характеризується зміною концентрації одного з реагентів на поверхні взаємодії

$$(1 - \alpha)^{-2/3} - 1 = k\tau \quad (6)$$

Т а б л и ц я

Оцінка точності кінетичних моделей зразка гетиту α -FeOOH

Температура, К	Точність апроксимації за рівняннями				k, константа швидкості з рівняння (5), сек ⁻¹
	$1 - (1 - \alpha)^{1/3} = k\tau$	$(1 - \alpha)^{-2/3} - 1 = k\tau$	$(1 - \alpha)^{2/3} - 1 = k\tau$	$1 - \frac{2}{3}\alpha - (1 - \alpha)^{2/3} = k\tau$	
393	0,97	0,98	0,91	0,94	0,0006
403	0,99	0,96	0,96	0,82	0,0008
413	0,97	0,97	0,97	0,88	0,0017
423	0,98	0,97	0,94	0,86	0,0025
433	0,91	0,95	0,94	0,79	0,0030
443	0,95	0,91	0,96	0,83	0,0036
453	0,99	0,57	0,93	0,93	0,0028

- випадок, який характеризується лімітуванням швидкості процесу швидкістю утворення зародків:

$$1 - \frac{2}{3}\alpha - (1 - \alpha)^{2/3} = k\tau \quad (7)$$

- випадок терморозкладання сферичних часток, швидкість якого лімітується дифузією:

$$(1 - \alpha)^{2/3} - 1 = k\tau \quad (8)$$

Виходячи з розрахованого значення коефіцієнту детермінації, цілком достовірно процес терморозкладання гетиту в температурному діапазоні 120-170 °С описує рівняння (5), яке характерне для терморозкладання гідроксидів металів.

Виходячи із значень констант швидкостей, що одержані при різних температурах для рівняння (5), було визначено енергію активації E_a та передекспоненційний множник K_0 рівняння Арреніуса графічним методом:

$$K = K_0 \cdot \exp(-\frac{E_a}{RT})$$

де K_0 – передекспоненційний множник; R – універсальна газова стала; T – температура, К.

За результатом графічного визначення одержано значення $E_a = 55$ кДж, $K_0 = 14328$.

Таким чином, кінетика процесу терморозкладання гетиту описується наступним рівнянням:

$$1 - (1 - \alpha)^{1/3} = 14328 \cdot e^{-6661/T} \cdot \tau$$

Значення енергії активації 55 к Дж засвідчує, що процес проходить в кінетичній області (>41,9 кДж) при температурах 120-170 °С. При 180 °С процес наймовірніше переходить в дифузійну область перебігу процесу і потребує опису іншим рівнянням. Такий перехід може бути обумовлений швидким утворенням Fe_2O_3 у поверхневому шарі твердих частинок та уповільненням виділення водяної пари з нижче розташованих шарів FeOOH.

Висновки. У роботі досліджено кінетику терморозкладання нанорозмірного гетиту при температурах 120 – 180°С. У дослідженому інтервалі температур процес протікає в кінетичній області, про що свідчить найбільш підходящий механізм, що найбільш точно описує процес терморозкладання, та значення енергії активації, запропоновано кінетичну модель процесу.

Оптимальні температури для проведення досліджуваного процесу слід рекомендувати відповідно до його цільового призначення. Для одержання жовтого залізооксидного пігменту температура не повинна перевищувати 130°С, це дозволить зберегти стійкий колір пігменту під час сушки, терморозкладання та зміна кольору відбувається в цьому температурному інтервалі з маленькою швидкістю. Для одержання червоного залізооксидного пігменту достатньо температури 160-170°С, при подальшому підвищенні температури зменшується видима швидкість процесу, що може бути пов'язано зі спіканням часток та зменшенням дисперсності кінцевого продукту.

Л і т е р а т у р а

1. M. Mohapatra and S. Anand, "Synthesis and applications of nano-structured iron oxides/hydroxides – a review", *International Journal of Engineering, Science and Technology*, vol. 2, no. 8, 2010, pp. 127-146.
2. Беленький Е. Ф. Химия и технология пигментов / Беленький Е. Ф., Рискин И. В. – Л. : Химия, 1974. – 656 с.
3. Чалый В.П. Гидроокиси металлов (Закономерности образования, состав, структура и свойства) / Чалый В.П. – К. : Наукова думка, 1972. – 141 с.
4. Розовский А.Я. Кинетика топокхимических реакций. – М.: Химия. – 1974. – 224 с.

R e f e r e n c e s

1. M. Mohapatra and S. Anand, "Synthesis and applications of nano-structured iron oxides/hydroxides – a review", *International Journal of Engineering, Science and Technology*, vol. 2, no. 8, 2010, pp. 127-146.
2. Belenkii E. F. Khimiia i tekhnologiiia pigmentov / Belenkii E.F., Riskin I.V. – L. : Khimiia, 1974. – 656 s.
3. Chalyi V.P. Gidrookisi metallov (Zakonomernosti obrazovaniya, sostav, struktura i svoistva) / Chalyi V.P. – K. : Naukova dumka, 1972. – 141 s.
4. Rozovskii A.YA. Kinetika topokhimicheskikh reaktsii. – M.: Khimiia. – 1974. – 224 s.

Корчуганова Е. Н., Абузарова К. Р. Кинетика терморазложения желтого оксида железа

В статье изложены результаты кинетических исследований терморазложения оксигидроксида железа α -FeOOH (гетита) термогравиметрическим методом. Определено, что процесс сушки должен проводиться при температуре не выше 130 °С, так как повышение температуры приводит к химическим превращениям образца α -FeOOH \rightarrow α -Fe₂O₃ и изменению цвета с желтого на красный, что может быть нежелательным в производстве пигментов. Процесс получения красного оксида железа рекомендуется проводить при температурах 160-170 °С. Процесс терморазложения протекает в кинетической области и описывается уравнением, указанным как модель с фронтальным перемещением зоны реакции, энергия активации 55 кДж/моль. Результаты исследований могут быть использованы при расчетах оборудования для проведения процессов сушки и прокаливания в производстве пигментов и катализаторов.

Ключевые слова: кинетика терморазложения, термогравиметрический анализ, оксигидроксид железа (III), сушка, константа скорости, энергия активации.

Korchuganova O., Abuzarova K. Kinetics of yellow iron oxide thermodestruction

The article presents the results of iron oxyhydroxide α -FeOOH (goethite) thermodestruction kinetic studies by thermogravimetric method. It is determined that the drying process has to be conducted at temperatures above 130 °C, because the temperature increasing leads to chemical reactions like α -FeOOH \rightarrow α -Fe₂O₃ and to color changes from yellow to red, which may not be desirable in the pigments production. The process of red iron oxides obtaining is recommended to at temperatures 160-170 °C. The thermodestruction process takes place in the kinetic region and described by the specified model with a front reaction zone moving, the activation energy is 55 KJ/mol. The research results can be used in the calculation of equipment for drying and calcining processes in pigments and catalysts production.

Keywords: thermodestruction kinetics, thermogravimetric analysis, iron (III) oxyhydroxide, drying, rate constant, activation energy.

Корчуганова Елена Николаївна – к.т.н, доцент, доцент кафедри загальної та фізичної хімії, Технологічний інститут Східноукраїнського національного університету імені Володимира Даля (м. Сєвєродонецьк)

Абузарова Каміла Рамилівна – аспірант кафедри загальної та фізичної хімії, Технологічний інститут Східноукраїнського національного університету імені Володимира Даля (м. Сєвєродонецьк)

Рецензент: **Суворін О. В.** – д.т.н., доцент.

Статья подана 23.11.2014