

УДК 666.29.022:546.74

В. О. ЛОБОЙКО, канд. техн. наук, доц., НТУ «ХПІ»;
А. М. БУТЕНКО, д-р техн. наук, проф. НТУ «ХПІ»;
Г. О. ЮРЧЕНКО, аспірант, НТУ «ХПІ»

ВИЗНАЧЕННЯ КІНЕТИЧНИХ ПАРАМЕТРІВ ПРОЦЕСУ ТЕРМОХІМІЧНОГО ВІДНОВЛЕННЯ СПОЛУК НІКОЛУ (II)

Проведено дослідження кінетики процесу термохімічного відновлення нікол (II) гідроксиду твердим комплексним відновлювачем.

Ключові слова: нікель, порошок, кінетика, гексаметилентетрамін.

Вступ

Порошки на основі нікелю знаходять застосування у виробництві магнітів, акумуляторів, фільтруючих елементів, електроконтактів, спеціальних покриттів, барвників, каталізаторів, зварювальних електродів, композиційних клеїв, феритів, в порошкової металургії в якості складової важких і твердих сплавів, при відновленні вузлів агрегатів піддаються зносу. Нікелевий порошок використовується в полярно різних сферах промисловості: починаючи від виготовлення електродів нікелевих батарей і завершуючи виготовленням барвників та імітацією виробів зі срібла. І дійсно, порошки для напилення на основі нікелю дуже правдоподібно імітують ефект срібного покриття. В залежності від цілей застосування, порошковий нікель має розмір часток від 0,1 мкм до 0,5 мм. Застосування в металургії порошоків більш економічним, ніж робота з цільними металами.

В промисловості методи одержання металевих порошоків ділять на електролітичні і хімічні. Процес хімічного відновлення сполук нікелю (II) різними реагентами досить ретельно досліджений багатьма вченими. Як відновлювача використовують як газоподібні, так і тверді речовини. Найбільш поширеним газоподібними відновниками є водень [1-3] і моно оксид вуглецю [4]. З твердих - вуглець [5, 6]. Але спектр останніх відновників дуже широкий. Ними можуть служити деякі органічні сполуки, що містять одночасно два відновлюючи елемента (вуглець і водень). Такі відновлювачі називають «комплексними» і використовують при відновленні порошоків оксидів металів в режимі твердофазного горіння [7], в основі якого полягає метод само розповсюдженого високотемпературного синтезу [8].

У даній роботі, запропоновано технологічна стадія відновлення гідроксиду ніколу (II) до металу за допомогою гексаметилентетраміну в низькому вакуумі (340 мм.рт.ст.) і температурному інтервалі 582-673 К. Вакуум в реакторі забезпечувався лабораторним вакуумним насосом 2НВР-ОДР.

Розрахунок термодинамічних характеристик даної стадії технології показує термодинамічну можливість такого варіанту відновлення $Ni(OH)_2$ до Ni^0 (рис. 1), а експериментальні дослідження підтвердили протікання хімічної реакції (1).

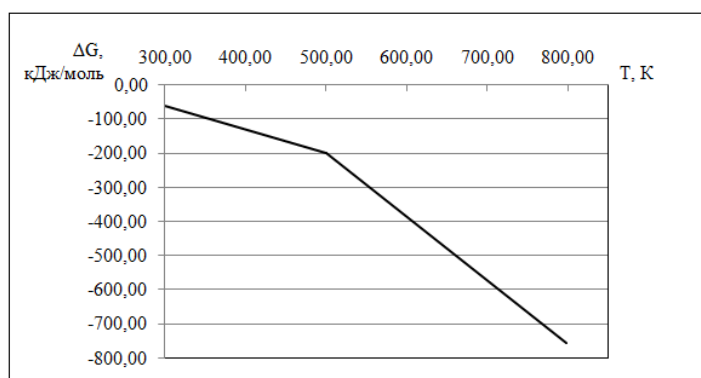
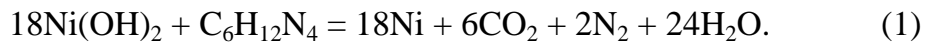


Рис. 1 – Залежність енергії Гіббса ΔG від температури T для реакції відновлення гідроксиду ніколу (II) гексаметилентетраміном (1)



Мета роботи

Метою даної роботи було встановлення кінетичних характеристик процесу відновлення нікол (II) гідроксиду, отриманого за технологією переробки вторинної ніколвмісної сировини, гексаметилентетраміном.

Методика експериментів

З [9] відомо, що визначення кінетичних параметрів процесу можна здійснювати як у формі ізотермічних, так і у формі неізотермічних експериментів. У рамках даної технології найбільш розповсюдженим є ізотермічний метод. В виду певних особливостей вказаного процесу, здійсненого запропонованим способом, для визначення ступеня відновлення $\text{Ni}(\text{OH})_2$ був використаний метод лазерної маспектрометрії за допомогою енергомасаналізатора ЕМАЛ-2.

Обговорювання результатів

Для встановлення кінетичних параметрів вказаного процесу, а саме: констант швидкості (k), предекспоненційних множників (k_0) та енергії активації (E), були проведені дослідження по відновленню $\text{Ni}(\text{OH})_2$ за різного часу обробки та температур, інтервал яких обирали згідно отриманих результатів дериватографічного аналізу, з яких стало відомим, що процес відновлення починається за $T = 543 \text{ K}$ та набуває найбільшої інтенсивності за $t = 583 \text{ K}$. Отримані, таким чином, результати наведені на рис. 2.

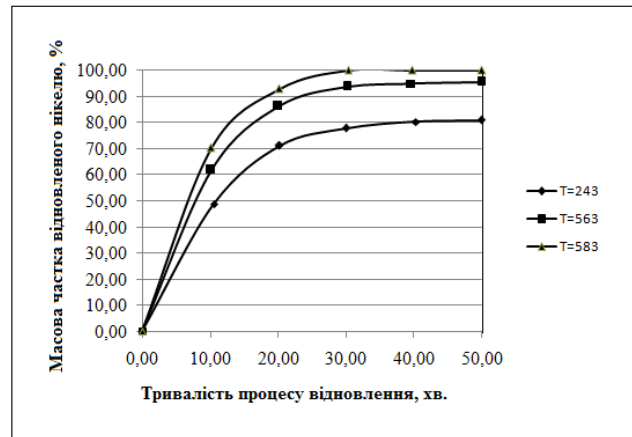


Рис. 2 – Залежність ступеня відновлення $\text{Ni}(\text{OH})_2$ від температури

З рис. 2 видно, що найбільший ступінь відновлення досягається при обробці не менш 30 хв. Слід відмітити, що досягти практично 100 %-й ступінь відновлення вдається лише за $t = 573\text{-}583 \text{ K}$. Найвище значення даного показника за температури 543 та 563 K склало ~ 80 та 96 % відповідно. Таку малу ступінь відновлення за $T = 543 \text{ K}$ можна пояснити тим, що за цієї температури відновлювач тільки локально починає розкладатися на газові продукти, які і є відновлювачами. Отже підвищення температури позитивно впливає на відновлення $\text{Ni}(\text{OH})_2$ при використанні уротропіну як відновника.

Як відомо даний процес (реакція 1) відноситься до так званих топохімічних, тому розрахунок константи швидкості слід проводити за рівнянням першого порядку [9]:

$$k = \frac{1}{\tau} \ln \frac{\omega_0}{\omega}, \quad (2)$$

де k – константа швидкості, с^{-1} ;

τ – час, с^{-1} ;

ω_0 – початкова масова частка $\text{Ni}(\text{OH})_2$, %;

ω – поточна масова частка металевого Ni, %;

Отримані дані були використані для графічного визначення енергії активації даного процесу, згідно якого була побудована залежність $\ln k$ від $1/T$ (рис. 3).

Згідно даному методу E вираховується за рівнянням (3):

$$E = R \cdot tg \beta, \quad (3)$$

де R – універсальна газова стала, Дж/(моль · K);

β – кут нахилу експериментальної прямої до вісі $1/T$.

Таким чином, було отримано значення енергії активації, яке склало ≈ 30 кДж/моль. Це значення відповідає умовам першого порядку реакції та вказує на дифузійну область перебігу даного процесу.

Продовження отриманої графічної залежності (рис. 3) до перетину з оссю у при $1/T = 0$ дало можливість графічно визначити предекспонійний множник. В даному випадку воно склало $k_0 = 1,701 \text{ с}^{-1}$.

Висновки

Наявність кутової точки на графіку функції $\Delta G = f(T)$ (рис. 1) відповідає тій температурі (при атмосферному тиску), при якій реакція відновлення $\text{Ni}(\text{OH})_2$ гексаметилентетраміном в результаті сублимації останнього переходить з твердої фази в газу. Встановлені кінетичні параметри даного процесу: $E_{\text{акт}} = 30$ кДж/моль, k за температури 583 К дорівнює $k = 0,002762 \text{ с}^{-1}$, а предекспоненційний множник $k_0 = 1,701 \text{ с}^{-1}$. Даний процес має перший порядок та перебігає у дифузійній області.

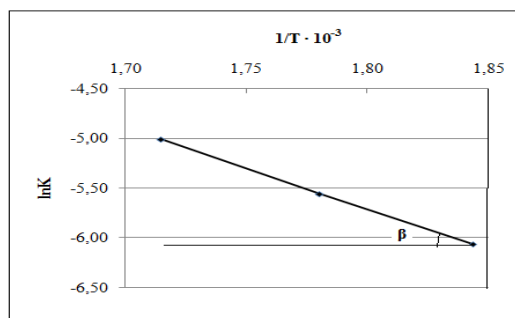


Рис. 3 – Залежність $\ln k$ від $1/T$

Список літератури: 1. Булгаков Н. Н. О природе каталитического действия продукта при восстановлении окислов металлов / Булгаков Н. Н., Болдырев В. В. // Кинетика и катализ, 1973. – Т.14. – № 6. С 1402-1405. 2. Байбов В. В. Закономерности восстановления никеля водородом / В. В. Байбов, М. Г. Крашенинников, С. И. Филиппов // Известия ВУЗов. Черная металлургия, 1964. № 1. С. 13-19. 3. Катаяма Хидэси Восстановление окислов никеля в жидком шлаке с помощью водорода / Катаяма Хидэси, Тагути Сэйси, Цутія Нобуи, Окабэ Кедзи // Tetsu to hagane, J. Iron and Steel Inst. Jap., 1978. V. 64. № 11. P. 12. 4. Байков А. А. Восстановление окислов твердым углеродом / Байков А.А., Тумарев А. С. // Известия АН СССР. ОТН, 1967. № 1. С. 25-45. 5. Герасимов Я. И. Химическая термодинамика в цветной металлургии / Я.И. Герасимов, А.Н. Крестовников, А.С. Шахов. – М.: Металлургиздат, 1961. Т 2. 6. Ванюков А. В. Комплексная переработка медного и никелевого сырья / А.В. Ванюков, Н.И. Уткин. – Челябинск: Металлургия, 1988.–432 с. 7. Merzhanov A.G. // Ceram. Intern. 1995. V. 21. P. 371/ 8. Куликов И. С. Термодинамика оксидов: справ. изд. / И.С. Куликов. – М.: Металлургия, 1986. – 137 с. 9. Продан Е. А. Неорганическая топочимия / Е. А. Продан. – Минск : Наука и техника, 1986. – 134 с.

Надійшла до редколегії 20.11.2012

УДК 666.29.022:546.74

Визначення кінетичних параметрів процесу термохімічного відновлення сполук ніколу (II) / В. О. Лобойко А. М. Бутенко, Г. О. Юрченко // Вісник НТУ «ХПІ». Серія: Нові рішення в сучасних технологіях. – Х: НТУ «ХПІ», – 2012. - № 66 (972). – С. 91-93. – Бібліогр.: 9 назв.

Проведені дослідження кінетики процесу термохімічного відновлення нікель (II) гідроксида твердим комплексним відновителем.

Ключевые слова: никель, порошок, кинетика, гексамаэтилентетрамин.

The investigations of the kinetics of thermochemical reduction nickel (II) hydroxide complex solid reductant.

Keywords: nickel, a powder, kinetics, Methenamine (INN).

УДК 541.127: 542.943

А. Г. ГАЛСТЯН, канд. хім. наук, доц., декан, Східноукраїнський національний університет ім. В.Даля Інститут хімічних технологій, Рубіжне

КІНЕТИКА ТА ПРОДУКТИ ОКИСНЕННЯ 3-АМІНОТОЛУЕНУ ОЗОНОМ У РІДКІЙ ФАЗІ

Вивчено рідиннофазне окиснення 3-амінотолуену озоном в оцтовому ангідриді в присутності

© А. Г. ГАЛСТЯН, 2012