

VAS(II)-SZULFÁT OXIDÁCIÓJA LEVEGŐVEL

Bóka Attila Vegyész MSc. szakos hallgató TDK dolgozata

Témavezető:

Dr. Lente Gábor

Készült a Debreceni Egyetem, Természettudományi és Technológiai Kar,
Szervetlen és Analitikai Kémiai Tanszékén

Debrecen 2014

Tartalomjegyzék

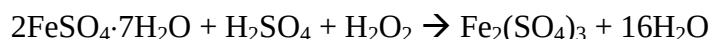
1. Bevezetés	3
2. Jelenleg alkalmazott oxidációs technológia	4
3. Irodalmi áttekintés.....	6
3.1 A reakciót befolyásoló fontosabb tényezők	6
3.1.1 A reakcióelegy hőmérséklete ¹	6
3.1.2 A pH hatása ¹⁻²	6
3.1.3 Katalizátor ³⁻⁵	6
3.1.4 A vas(III) kezdeti koncentrációja ¹	10
3.2 A szulfition kémiaja ⁶	10
3.3 A vas(III) oldatkémiaja ⁷	10
3.4 Katalizátortmentes reakció Fe^{2+} és O_2 között ^{8;9}	11
3.5 A szulfitionok biztosítása a reakció során ¹	11
3.6 Vas(II)- és vas(III)ionok meghatározása	12
4. Kísérleti rész	14
4.1 Alkalmazott eszközök	14
4.2 Felhasznált vegyszerek.....	15
5. Az elért eredmények és értékelésük	16
5.1 Előkísérlet	16
5.2 Vas(III)spektrumok felvétele különböző koncentrációknál	18
5.3 Vizsgálatok egyre nagyobb koncentrációval.....	19
5.3.1 0,01 M Fe(II) vizsgálata kénsavfölsleggel.....	19
5.3.2 0,02 M Fe(II) vizsgálata sztöchiometrikus mennyiségű kénsavval.....	20
5.3.3 0,05 M Fe(II) vizsgálata kénsavfölsleggel.....	21
5.3.4 0,05 M Fe(II) vizsgálata sztöchiometrikus mennyiségű kénsavval.....	23
5.3.5 0,5 M Fe(II) vizsgálata sztöchiometrikus mennyiségű kénsavval.....	24
5.4 Kinetikai vizsgálatok.....	25
5.4.1 Katalizátor reakciósebesség-növelő hatásának vizsgálata	25
5.4.2 Szulfít- és vaskoncentráció változtatásának reakciósebességre gyakorolt hatása	27
5.4.3 Reakciósebesség tanulmányozása különböző oxigéntartalmú és szulfít koncentrációjú mintákban	31
5.4.4 Reakciósebesség változása újabb adag oxigén és katalizátor hozzáadására	33
5.5 Gazdaságossági becslések	35
6. Összefoglalás	37
7. Irodalomjegyzék.....	39

1. Bevezetés

Az Európai Unióhoz csatlakozva a korábbinál jóval szigorúbb előírásokat léptettek életbe a szennyvíztisztító telepek működését illetően. Az új szabályozás már jóval kevesebb foszfor jelenlétét engedte meg a kimenő tisztított vízben, mint azelőtt, ugyanis az a természetes vizekbe jutva hozzájárul az eutrofizáció kialakulásához. Addig sok tisztító telepen a mikrobiológia (eleven iszap) fogyasztotta el a foszfortartalom nagy részét, amely az üledékelőcsapódó részekkel (iszappal) együtt eltávolítható a rendszerből. Az új foszforhatárérték (1 mg/l) már nem volt elérhető csupán ezzel a módszerrel. Szükségessé vált egy új módszerrel kiegészíteni a régit, vegyszer alkalmazásával eltávolítani a foszfort a rendszerből. A szennyvizekben a foszfor PO_4^{3-} (foszfátion) formában van jelen, ami Fe^{3+} -tartalmú vegyszerekkel kiválóan eltávolítható, ugyanis FePO_4 csapadékként válik ki.

Erre a leggyakrabban használt vegyszerek a vas(III)-klorid és a vas(III)-szulfát, amelyek után az új, szigorú határértékeknek köszönhetően jelentősen megnőtt a kereslet, és különböző vállalkozások jöttek létre az ország területén belül, hogy kielégítsék a szennyvíztisztító telepek hatalmas vegyszerigényét. Ezek a vállalatok folyamatos árversenyben vannak egymással, így fontos, hogy ki milyen költséggel képes előállítani a termékeit.

A vas(III)-szulfát 42%(m/m)-os vizes oldatban kerül forgalomba, előállítása vas(II)-szulfát-heptahidrátból történik, sztöchiometrikus mennyiségű kénsav, számított mennyiségű víz felhasználásával, valamint hidrogén-peroxid, mint oxidálószer alkalmazásával.



A hidrogén-peroxidot a sztöchiometrikusnál nagyobb mennyiségben szükséges a reakcióelegyhez adni, mivel a meleg reakcióelegyben a hidrogén-peroxid a hasznos redoxireakcióval párhuzamosan vízre és oxigénre bomlik, s ezt a folyamatot a keletkező vas(III)ionok katalizálják.

Az előállítási költségek közül a hidrogén-peroxid ára a legjelentősebb, így az a vállalat, amelyik olcsóbb megoldást talál a vas oxidációjára, jelentős előnyhöz jut az árversenyben. Mivel magam is egy ilyen tevékenységű vállalatnál dolgozom, hasznosnak tartottam, ha TDK dolgozatomban elkészítéséhez ezt a témát választom, és megvizsgálom, hogyan lehetne a levegő oxigénjét hatékonyan alkalmazni a vas oxidációjához.

2. Jelenleg alkalmazott oxidációs technológia

Vas(III)-szulfát-gyártás során *semibatch* konfigurációjú reaktort alkalmazunk, ahol az oxidálószer, lassan egyenletes keverés mellett vezetjük a reakcióelegyhez.

Oxidálószerként hidrogén-peroxidot alkalmazunk, amit 50 %(m/m)-os vizes oldat formájában kapunk. A reakció jelentős hő felszabadulásával jár együtt, ezért a hidrogén-peroxid beadagolását lassan, egyenletesen végezzük, hogy elkerüljük a reakcióelegy túlhevülését. A túl meleg (tapasztalatok szerint 80 °C körül) reakcióelegyben a hidrogén-peroxid igen gyorsan bomlik oxigénné és vízzé, anélkül, hogy a vas(II)ionokat oxidálná. Ha túl gyors az oxidálószer beadagolása, abban az esetben a túlmelegedés miatt jóval több hidrogén-peroxid szükséges a teljes oxidációhoz, ami jelentős költségtöbbletet okoz. Az oxidálószer adagolását vegyszeradagoló berendezés segítségével végezzük.



1. ábra
Hidrogén-peroxid beadagolására szolgáló vegyszeradagoló

A vegyszeradagoló lényegében egy membránszivattyú, amelyben szabályozható a membrán hátrahúzódása. Ha a membránt engedjük teljesen hátrahúzódni, a membránkamrába több folyadékot tud felszívni, és tovább juttatni egy ütem alatt, így növelhető a vegyszeradagolás sebessége. A sarzshoz szükséges hidrogén-peroxidot kalibrált 1m^3 -es tartályokba töltjük, amiből a vegyszeradagoló meghatározott sebességgel a reaktorba juttatja. A hidrogén-peroxid beadagolását csak akkor kezdjük meg, ha minden más reaktáns már a reaktorban van.

A reakcióelegy sűrűsége $1,5\text{-}1,6\text{ g/cm}^3$, az alkalmazott hidrogén-peroxidé, pedig $1,2\text{ g/cm}^3$, ezért a beadagolása a reaktor alsó részén történik, ez segíti az oxidálószer egyenletesebb elkeveredését a reakcióelegyben.

3. Irodalmi áttekintés

3.1 A reakciót befolyásoló fontosabb tényezők

A vas(II)ionok molekuláris oxigénnel végzett oxidációját alap kutatás szintjén már vizsgálták, s erről több tudományos közlemény is megjelent.¹⁻⁵ A folyamatra több tényező is hatással van. Ilyenek például:

- a hőmérséklet
- a pH
- az alkalmazott katalizátorának fajtája és koncentrációja
- vas(III)ion kezdeti koncentrációja.

3.1.1 A reakcióelegy hőmérséklete¹

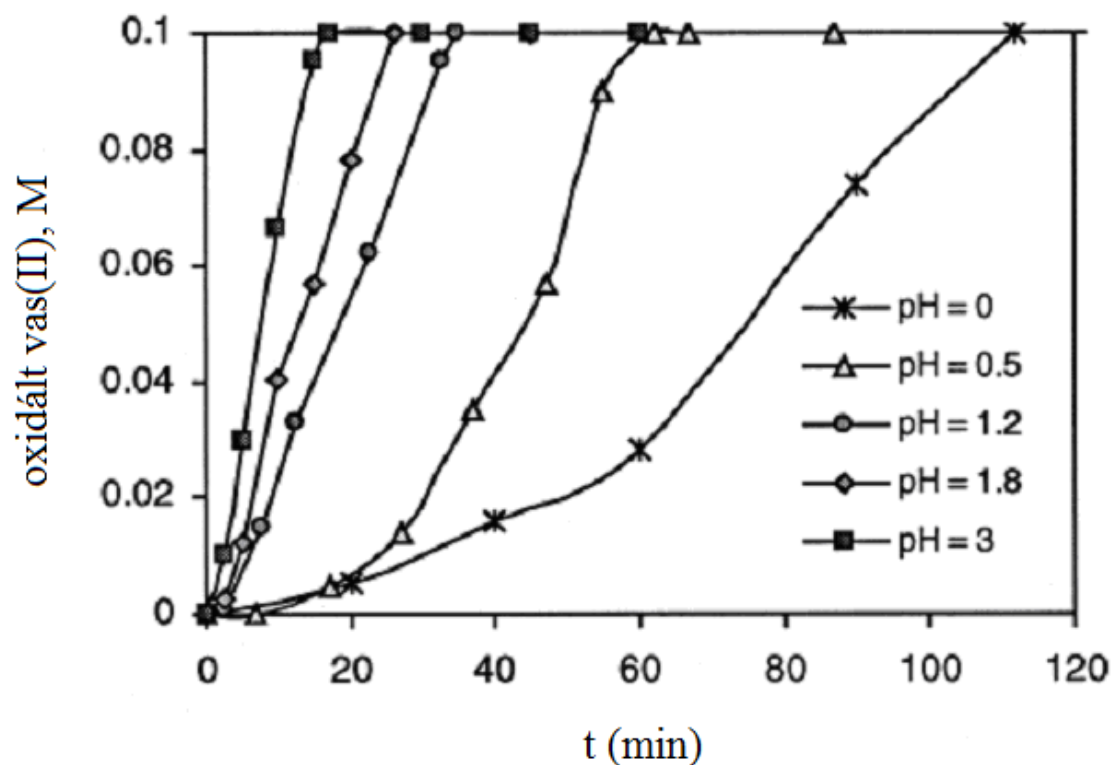
A reakcióelegy melegítés hatására egyre kevesebb gázt (O_2 -t) tud oldani, viszont a hőmérséklet növelése gyorsítja a reakciót, annak ellenére, hogy az oldott oxigén mennyisége csökken. A folyamatos bevezetés hatására, ha kisebb koncentrációban is, de az oldott oxigén folyamatosan jelen van a reakcióelegyben. A reakció $80\text{ }^\circ\text{C}$ körül játszódik le a legnagyobb sebességgel, ugyanis e hőmérséklet fölött már az oldott oxigén mennyisége olyan szintre csökkent, hogy ez a tényező válik sebesség-meghatározóvá.

3.1.2 A pH hatása¹⁻²

A 2. ábrán megfigyelhető, hogy a pH növelésével egyre nagyobb reakciósebességet érhetünk el. Ennek oka, hogy savas közegben a szulfition mennyisége folyamatosan csökken, miközben kén-dioxid keletkezik belőle. Hiába a folyamatos SO_2/O_2 bevezetés, amely a szulfitionok keletkezéséért felelős, kis pH-nál a szulfittartalom nagy része gázként távozik, így nem segíti elő a vas(II) oxidációját.

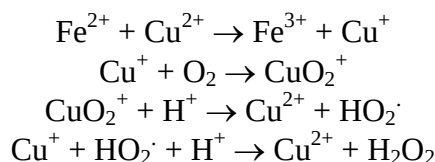
3.1.3 Katalizátor³⁻⁵

Katalizátorként használható réz(II)-iont vagy szulfitionokat (SO_3^{2-}). A szulfitionokat hozzáadhatjuk a rendszerhez valamelyik jól disszociáló szulfitlevegő formájában, vagy létrehozhatjuk kén-dioxid vizes közegben való elnyelésével.



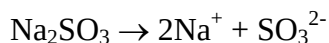
2. ábra
A pH hatása a Fe(II) oxidációjára
0,1 mol/dm³ FeSO₄ kezdeti koncentráció 80 °C 2v/v% SO₂/O₂

1. Cu(II)-t használva a katalízis a következőképpen játszódik le:



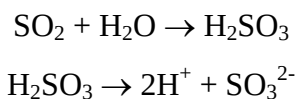
Egyrészt a réz(II)ionok képesek elektront felvenni a vas(II)ionoktól ez a vas oxidációjának egyik oka, másrészt az utolsó reakcióban hidrogén-peroxid keletkezik savas közegben, ami kiváló oxidálószer, valamint visszkapjuk a Cu(II) katalizátorunkat. A savas közeg elengedhetetlen, ugyanis két lépés is van a felírt egyenletek között, amely lejátszódásához H⁺ szükséges.

2. Nátrium-szulfitot alkalmazva:

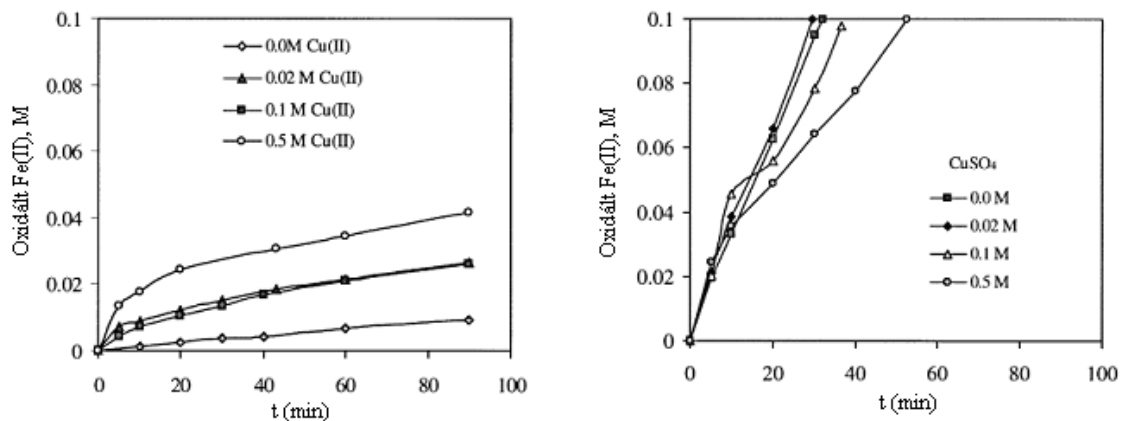


A nátrium-szulfid vizes oldatban ionjaira disszociál, így biztosított a szulfidionok jelenléte az oldatban.

3. SO₂-t használva:



A reakcióelegyben „kénessav” keletkezik, aminek a disszociációjával megkapjuk a szulfitionunkat. Itt azonban meg kell jegyezni, hogy a szervesetlen kémiai szakirodalom szerint H_2SO_3 összetételű molekulákat még soha nem sikerült kimutatni, ez a képlet és a „kénessav” név valójában a vízben oldott kén-dioxidot jelenti.



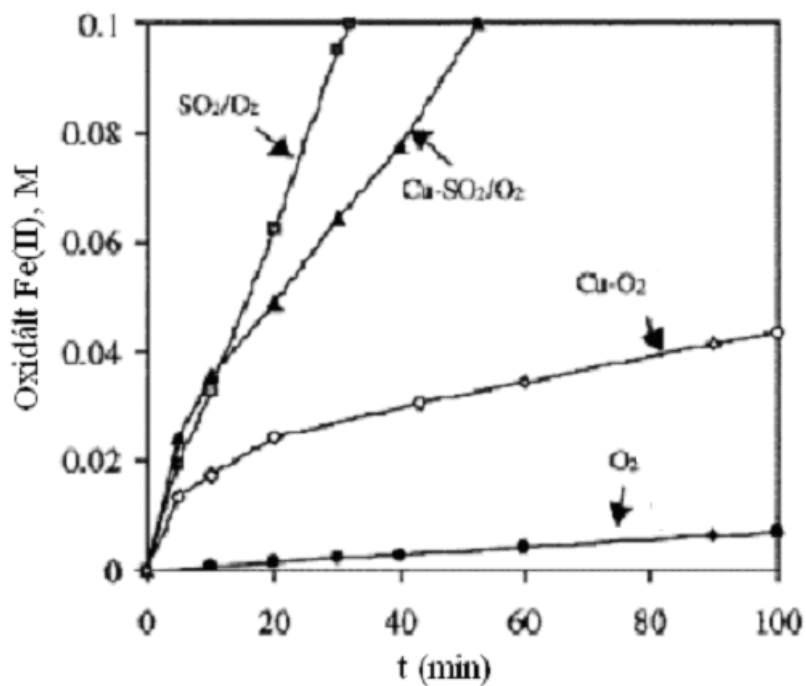
3. ábra

0,1 M FeSO_4 oldatok oxidációja 80 °C-on, pH = 1,5 csak réz(II) katalizátort alkalmazva (bal oldali ábra), réz(II) katalizátor mellett SO_2/O_2 elegyet alkalmazva (jobb oldali ábra) különböző CuSO_4 koncentrációk esetében

A 3. ábrán megfigyelhető, hogy a katalizátorként csak réz(II)iont tartalmazó reakcióelegyben a vas(II) oxidációja sokkal lassabb, mintha a kén-dioxid/oxigén keveréket együttesen alkalmaztuk volna.

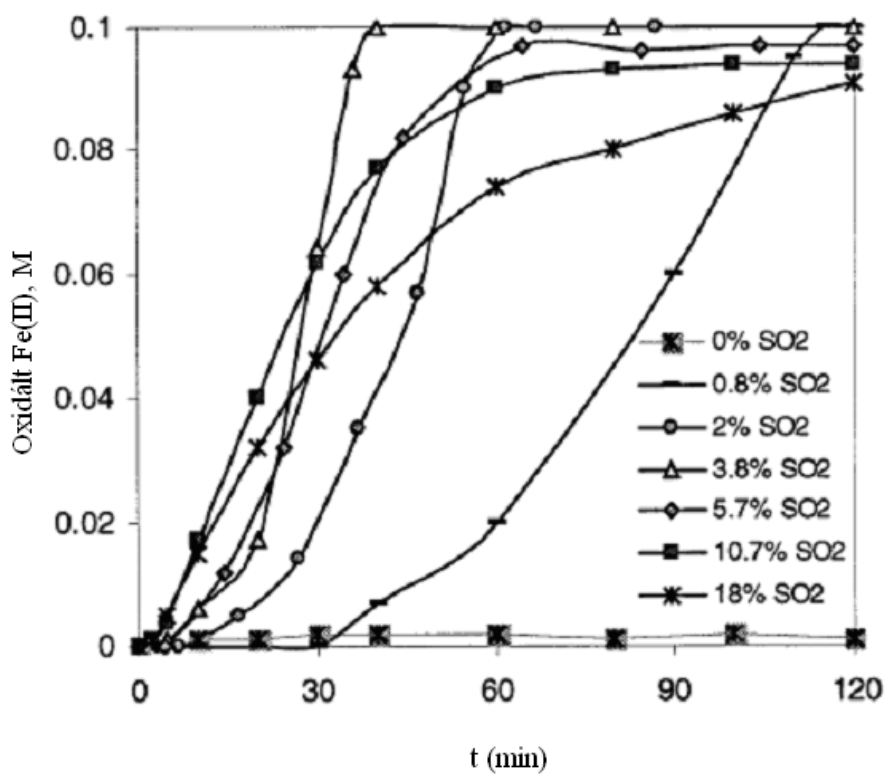
Különböző katalizátorok hatását vizsgálva a vas(II)ion oxidációjára látható, hogy kezdetben a reakciósebessége a réz(II)iont és kén-dioxidot tartalmazó rendszerben a legnagyobb, 40%-os konverzió után viszont a kén-dioxidot alkalmazó reakcióelegynél lesz a leggyorsabb a vas(II)ion oxigénnel végzett oxidációja. A katalizátor nélküli reakció valamint a csak réz(II)iont tartalmazó rendszerben a reakció sebessége túl kicsi, így azok további vizsgálata felesleges.

Esetünkben egyszerűbb elhagyni a réz(II)iont, és csak a leggyorsabb reakcióra koncentrálni.



4. ábra

Reakciósebességek összehasonlítása különböző katalizátorok alkalmazása esetén 0,1 M Fe(II) oldatban



5. ábra

Az SO_2/O_2 koncentráció hatása az oxidáció sebességére
0,1 mol/dm³ FeSO₄ kezdeti koncentráció pH: 0,1 80°C

3.1.4 A vas(III) kezdeti koncentrációja¹

Ha a reakcióelegy nem tartalmaz vas(III)ionokat, az oxidáció nagyon lassan indul meg a levegő hatására. Ahhoz, hogy a katalitikus reakció beindulhasson, nem katalitikus úton kell a vas(III)ionoknak keletkezniük. A Fe^{3+} koncentrációját növelve a reakció sebessége jelentősen nő. A szakirodalomban leírt kísérletben 0,02 M-os kezdeti vas(III)koncentráció eléréséig a reakció egyre nagyobb sebességgel játszódott le. E fölé növelve a vas(III) kezdeti koncentrációját további sebességnövekedést már nem tapasztalhatunk.

Az 5. ábrán látható, hogy a szulfitkatalizált reakció több lépéséhez is szükséges a vas(III)ionok jelenléte. Ha kezdetben jelen vannak ezek az ionok, akkor nagyobb a reakció kezdeti sebessége, nem korlátozza a sebességet a Fe^{3+} mennyisége. Mivel más reakcióúton is képződik vas(III)ion a vas(II)ionokból, ezért nagyon nehéz elképzelni, hogy a reakcióelegyben egyáltalán ne legyenek vas(III)ionok. Ha mennyiségük nagyon kicsi, akkor a Fe^{3+} koncentrációja rövid időre sebesség-meghatározóvá válhat.

3.2 A szulfition kémia⁶

A szulfition (SO_3^{2-}) kétszeresen negatív töltésű összetett ion, amelynek központi kén atomja +4-es oxidációs számú.

A szulfitiont a kénessavból származtatható savmaradékion. A kénessav létezését nem sikerült bizonyítani, így az felfogható hidratált kén-dioxidként. Vizes oldatokban kis pH-nál ($\text{pH} < 1,5$) elsősorban disszociálatlan formában van jelen ($\text{H}_2\text{O} \cdot \text{SO}_2$), nagyobb pH-nál a következő anionokra disszociál: $1,5 < \text{pH} < 6,5$ HSO_3^- $\text{pH} > 6,5$ SO_3^{2-} .

A szulfitokról elmondható, hogy redukáló tulajdonságú anyagok, esetünkben érdekes módon, a vas(II) oxidációját segíti elő.

3.3 A vas(III) oldatkémia⁷

A vas(III) híg oldatokban, a következő formákban van jelen számottevő mennyiségben:

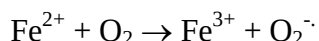
- $\text{FeOH}^{2+} + \text{H}^+$
- $\text{Fe}(\text{OH})_2^+ + 2\text{H}^+$
- $\text{Fe}_2(\text{OH})_2^{4+} + 2\text{H}^+$

A vas(III)-ionok képezhetnek egymagvú komplexeket, illetve többmagvú komplexet. Ezek a komplexek egymás mellett fordulnak elő az oldatban, körülményektől függően arányuk eltérő lehet, de a $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$ mennyisége nagyon kicsi, annyira, hogy fotometriásan nem mutatható ki, csupán potenciometriás vizsgálatokkal igazolható jelenléte. Ha az első és a

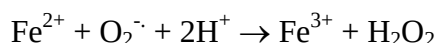
harmadik alakot összehasonlítjuk, láthatjuk, hogy a harmadik alak az elsőnek a dimerizációjából származtatható, ez az úgynevezett hidroxodimer forma. A hígítás és a savanyítás hatással van a vas(III)oldatban a hidroxodimer disszociációjára, amely elsőrendű a fémion koncentrációt tekintve. Két ellentétes hatás jelentkezik a minta hígítása közben, a mintát a kétszeresére hígítva a vas koncentráció a felére csökken, ezzel egyidejűleg a pH növekszik. A koncentrációváltozás hozzájárul a hidroxodimer disszociációjához, míg a pH növekedése a képződését segíti elő. Hígítva a mintákat a hatás kevésbé érvényesül, viszont savat adva a mintához ugrásszerűen megnő a hidroxodimer disszociációja.

3.4 Katalizátortmentes reakció Fe^{2+} és O_2 között^{8;9}

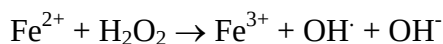
A reakció több lépéssel, gyökös mechanizmussal játszódik le. Az első lépésben gyökkeltés játszódik le. A Fe^{2+} leadja egy elektronját az oxigénnek, így oxidációs állapota megváltozik, miközben az oxigénből szuperoxid gyök keletkezik.



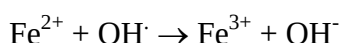
A lépés sebessége kicsi, emiatt hiába követi gyorsabb lépés, a kezdeti lassú folyamat határozza meg a reakció sebességét.



A következő lépésben, savas közegben a szuperoxidgyök rendkívüli instabilitása miatt gyorsan tovább reagál, miközben hidrogén-peroxid és Fe^{3+} keletkezik.

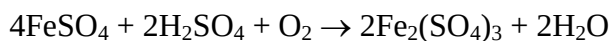


A keletkezett hidrogén-peroxid egy vas(II)iont oxidál nagy sebességgel, újabb gyök létrejötté közben.



A gyök nagy sebességgel oxidál egy Fe^{2+} -t, miközben újabb Fe^{3+} keletkezik.

A reakciók bruttó egyenlete tehát:



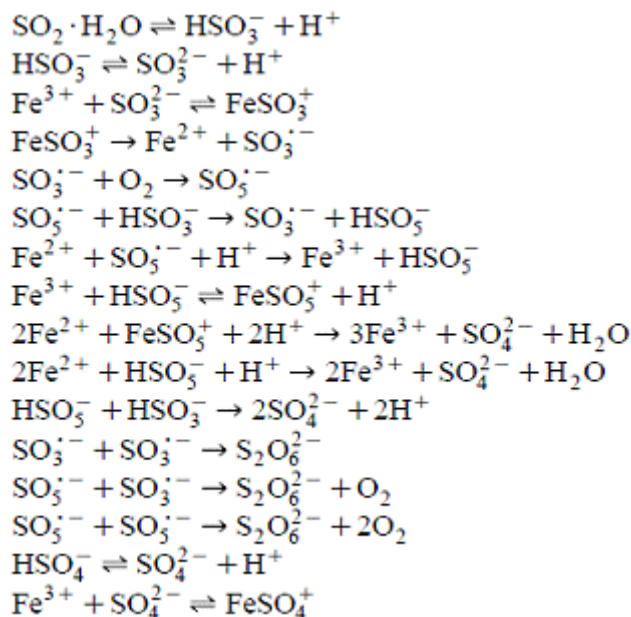
3.5 A szulfitionok biztosítása a reakció során¹

A vas(II)ionok levegővel való oxidációja másodrendű a vas(II)koncentrációra nézve, elsőrendű az oxigén parciális nyomására nézve, a reakciórend a H^+ -ra nézve pedig $-0,25$.

Az oxigénnel való oxidáció aktiválási energiája 80 kJ/mol , SO_2/O_2 -t használva az aktiválási energia csupán 22 kJ/mol . Ez annak köszönhető, hogy a két reakció teljesen más mechanizmuson keresztül játszódik le.

1. Táblázat

A vas(II) oldatban oxigén hatására szulfition jelenlétében lejátszódó folyamatok



Mivel mi nátrium-szulfitot használunk a katalízishez, ennek ellenére az 1. táblázat első két reakciója számunkra fontos lehet. A szulfition nátrium-szulfit disszociációjával jelenik meg a rendszerben, s az éppen aktuális pH-nak megfelelően protonálódik.

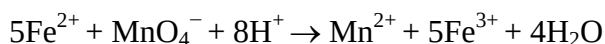
Az 1. táblázatban látható folyamatban az állandó SO_2/O_2 bevezetés biztosítja a szulfitionok folyamatos nagy koncentrációját. Jelen esetben kényelmesebb a nátrium-szulfit alkalmazása, amit a reakció során akár folyamatosan is adagolhatunk a rendszerbe, hogy fenntartsuk a szulfitionok megfelelő mennyiségét.

3.6 Vas(II)- és vas(III)ionok meghatározása

Ahhoz, hogy a vizsgálatok során nyomon tudjuk követni a rendszerben történő átalakulásokat, meg tudjuk határozni a vas(II)/vas(III) konverzió mértékét, ismernünk kell ezek koncentrációját, ezért olyan módszerekre van szükség, amelyekkel pontosan meghatározhatjuk a Fe^{2+} és Fe^{3+} ionok mennyiségét.

A vas(III)ionok kiválóan detektálhatók spektrofotométerrel, 300 nm-es hullámhosszon ugyanis a vas(III)ionoknak elnyelési maximuma van.

A vas(II)ionok meghatározására a permanganometriás titrálás kiválóan alkalmas. A kálium-permanganát a Fe^{2+} ionokat savas közegben oxidálja.



A titrálás végpontját a lilás szín megjelenés jelzi, ugyanis a végpontban már nincs jelen oxidálható Fe^{2+} , így megmaradnak a MnO_4^- ionok, amelyek az oldat lilás színét okozzák. A keletkező vas(III)ionok sárgás színének megszüntetése céljából gyakran foszforsavat is adnak a rendszerhez, de ez nem szükségszerű, a titrálási módszer ezen lépés nélkül is megbízhatóan és gyorsan alkalmazható.

4. Kísérleti rész

4.1 Alkalmazott eszközök

A Fe^{3+} ionok koncentrációjának mérése, valamint a koncentrációváltozásának nyomon követésére tökéletesen alkalmas a spektrofotometria alkalmazása, ugyanis 300 nm körül a Fe^{3+} ionoknak fényelnyelése van. A vizsgálatok során 300-310 nm között jelentkezett a csúcs, az oldat hőmérsékletétől függően, ugyanis a meleg oldat mérése során kb. 10 nm-el nagyobb értékeknél jelent meg a csúcs maximuma ezért nem csupán egy hullámhosszon vizsgáltam a mintát, hanem rendszerint hullámhossztartományok spektrumát vettem fel.

A vizsgálatokat a 6. ábrán látható Perkin Elmer Lambda2S UV/VIS spektrofotométerrel végeztem, különböző méretű kvarcküvetákban.



6. ábra

Perkin Elmer Lambda2S UV/VIS spektrofotométer

4.2 Felhasznált vegyszerek

A vizsgálatokhoz a következő analitikai tisztaságú vegyszereket használtam:

- Vas(II)-szulfát heptahidrát (Reanal)
- Kénsav (Molar)
- Nátrium-szulfít (Reanal)
- Kálium-permanganát (Spektrum 3D)

Gázok:

- Oxigén (99,9%-os)
- Argon (99,95%-os)

Egyéb:

- ioncserélt és ultraszűrőn átjuttatott víz

Oldatok készítése során folyadékok esetén ismert koncentrációjú, előre elkészített oldatokkal dolgoztam további hígítással. A szilárd vegyszereket pedig analitikai mérlegen mértem be, majd mérőlombikban hígítottam a megfelelő térfogatra.

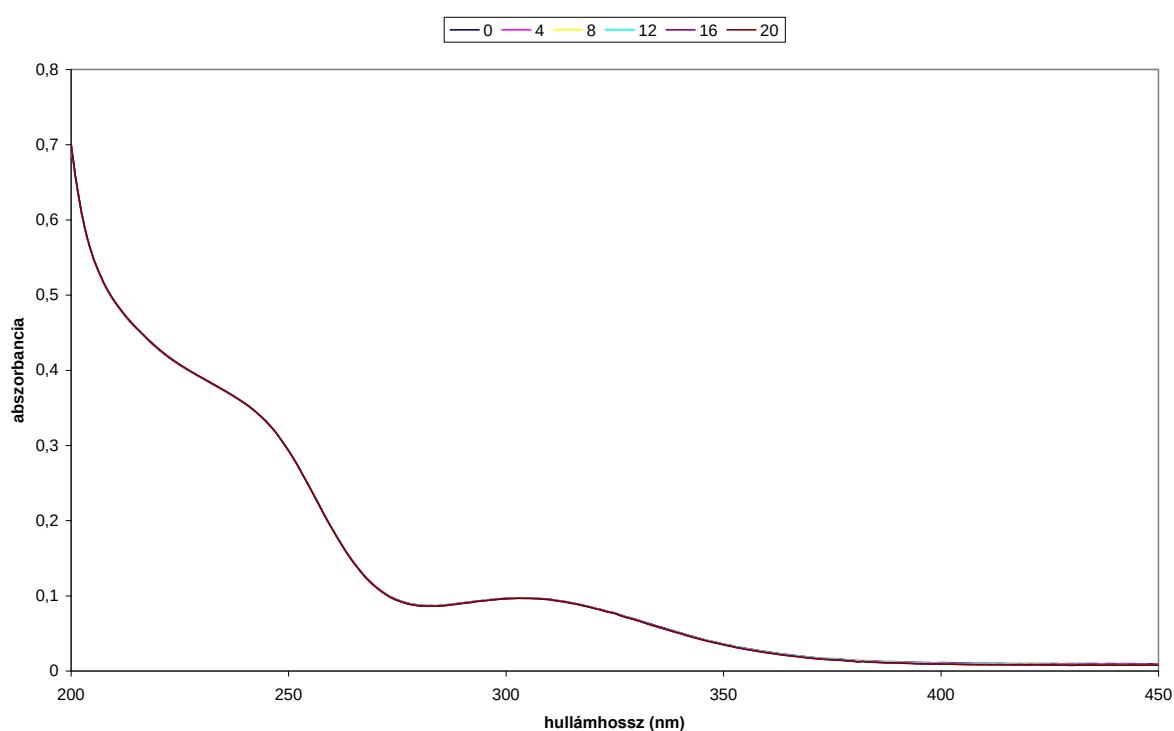
A vas(II)oldatokat minden nap frissen készítettem el, elkerülve ezzel a vizsgálaton kívüli autooxidációját a vas(II)ionoknak.

5. Az elért eredmények és értékelésük

5.1 Előkísérlet

A vizsgálatokat azzal kezdtem, hogy kiderítettem, valóban hatással van-e a szulfit-ion a vas oxidációjára.

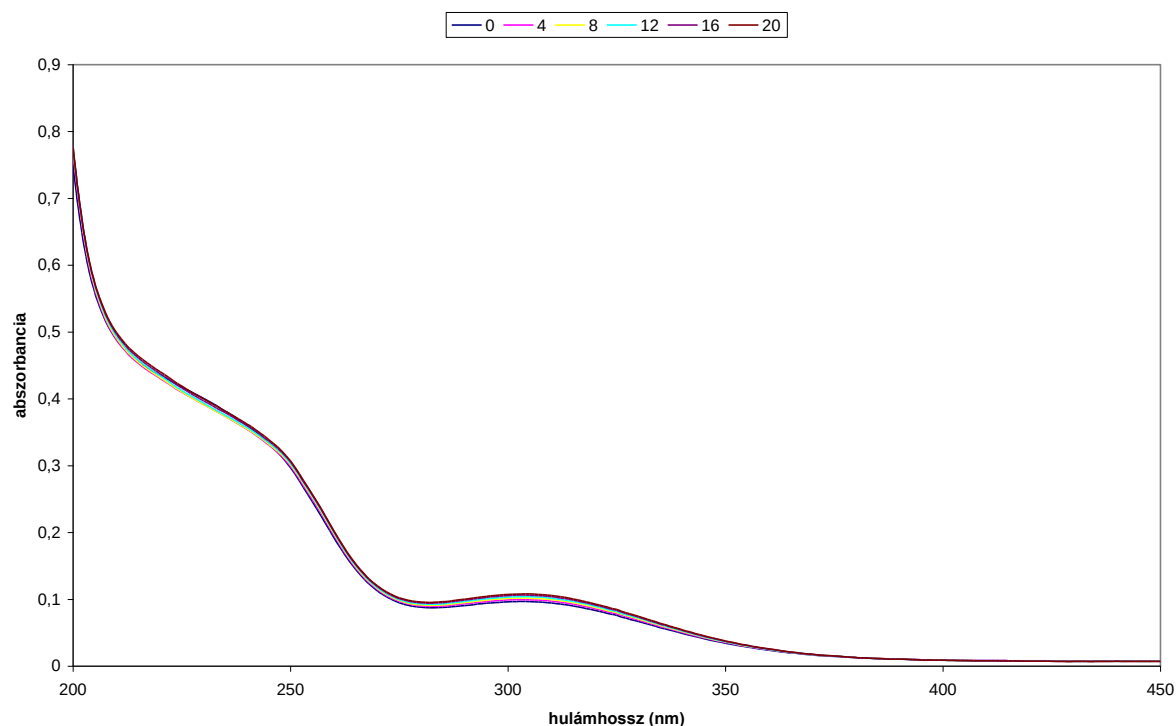
10,0 mM vas(II)-szulfátot 9,4 mM kénsavat tartalmazó, frissen elkészített oldat spektrumának stabilitását követtem 20 percen keresztül 200-450 nm között. Az egyes mérések között 4 perc telt el (7. ábra).



7. ábra
0,01 M Fe(II) és 0,01 M H₂SO₄ reakcióelegy spektruma 1 cm-es kvarcküvetében

A spektrumon nem tapasztalható jelentős változás, a 6 spektrum szinte teljesen fedl egymást.

Ezt követően 0,1 cm³ 0,32 mM koncentrációjú nátrium-szulfid oldatot adtam a küvetta tartalmához, ezzel benne a kén(IV) koncentrációját 0,011 mM-ra állítottam be. Újabb 6 spektrumot vettem fel 4 perces eltéréssel, a korábbi ábrán már bemutatott spektrumtartományban (8. ábra).



8. ábra

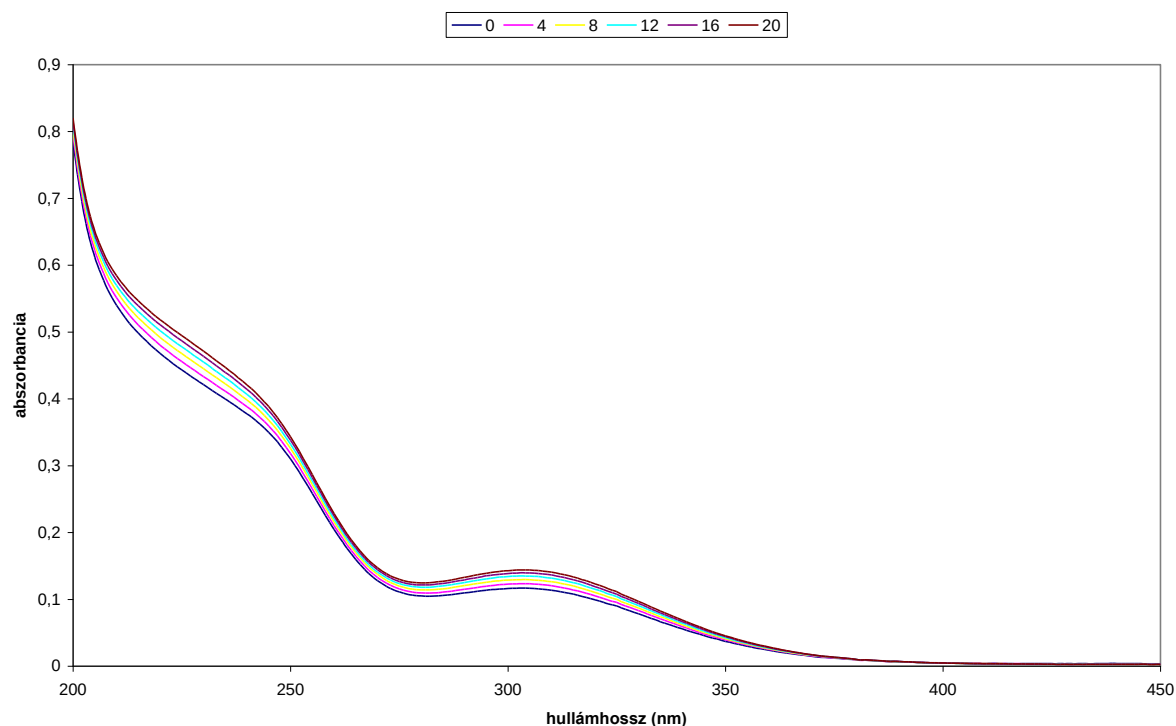
A 0,01 M Fe(II) és 0,01 M H₂SO₄ reakcióelegy spektruma, a szulfit oldat hozzáadását követően 1 cm-es kvarcküvetében

A spektrumok kissé kiléptek egymás takarásából, amely a kis mennyiségű vas(III)ion keletkezésének köszönhető, vagyis a szulfiton valószínűleg katalizálja vas(II)ion oxidációját a vízben oldott oxigén felhasználásával.

A küvetta tartalmán oxigént buborékolttam 5 percen keresztül, majd újabb 0,1 cm³ nátrium-szulfid oldatot adtam a küvetta tartamához (ezzel a kén(IV) formális koncentrációja 0.02 mM lett), és újra felvettem a spektrumot (9. ábra).

Az egyes spektrumok jól elkülönülnek 300-310 nm-es tartományban, ahol a Fe³⁺ ionoknak elnyelési maximuma van.

A küvetta tartalmához rodanidion adva vörös szín jelent meg, ami bizonyítja a Fe³⁺ ionok jelenlétét. Peroxomonoszulfát-iont adva a küvetta tartalmához a vörös szín tovább mélyült, vagyis további mennyiségű vas(III)ion keletkezett ismert redoxireakcióban. Így azt sikerült bizonyítani, hogy ilyen körülmények között a rodanidion valóban alkalmas a vas(III)ion kimutatására.



9. ábra

A 0,01 M Fe(II) és 0,01 M H₂SO₄ reakcióelegy spektruma a szulfit oldat hozzáadását, és oxigén bevezetését követően 1cm-es kvarcküvetében

5.2 Vas(III)spektrumok felvétele különböző koncentrációknál

Ahhoz, hogy megbízható adataink, és megfelelő összehasonlítási alapunk legyen, szükséges volt, hogy különböző koncentrációjú Fe³⁺ spektrumokat vegyünk fel különböző kénsav koncentrációnál.

0,011 mol/dm³ koncentrációjú FeSO₄ oldatból indultam ki, melynek kénsav koncentrációja 0,01 mol/dm³ volt. Ezt hidrogén peroxid fölösleggel oxidáltam, majd két hígítási sorozatot készítettem belőle. Az első sorozat mintáinak kénsav-koncentrációja 0,01 mol/dm³ volt, a második sorozatban pedig 0,2 mol/dm³ volt a kénsavtartalom. A különböző kénsav-koncentrációjú, de azonos Fe³⁺ koncentrációjú oldatok spektrumát a szokásos módon rögzítettem a spektrofotométeren.

2. Táblázat

Különböző Fe^{3+} koncentrációk abszorbanciaértékei eltérő kénsav koncentráció esetén (305 nm)

Fe^{3+} koncentráció	0,01 mol/dm ³ kénsavtartalmú oldatok abszorbanciaértékei	0,2 mol/dm ³ kénsavtartalmú oldatok abszorbanciaértékei
0,005 mol/dm ³	Túl nagy abszorbancia, nem értékelhető	Túl nagy abszorbancia, nem értékelhető
0,0025 mol/dm ³	Túl nagy abszorbancia, nem értékelhető	Túl nagy abszorbancia, nem értékelhető
0,00125 mol/dm ³	0,8555	0,9197
0,000625 mol/dm ³	0,4402	0,4549
0,0003125 mol/dm ³	0,1875	0,2834
0,00015625 mol/dm ³	0,0855	0,1493

A táblázatból látható, hogy a különböző kénsav-koncentráció hatására megváltozik a Fe^{3+} ionok moláris abszorpciós koefficiense, ezért a Fe^{3+} meghatározásnál figyelembe kell vennünk az oldat kénsav-koncentrációját. Az így kapott moláris abszorpciós koefficiens, a mérés során kapott abszorbanciaérték, valamint a Lambert–Beer-törvény segítségével kiszámítható az oldat Fe^{3+} koncentrációja.

5.3 Vizsgálatok egyre nagyobb koncentrációval

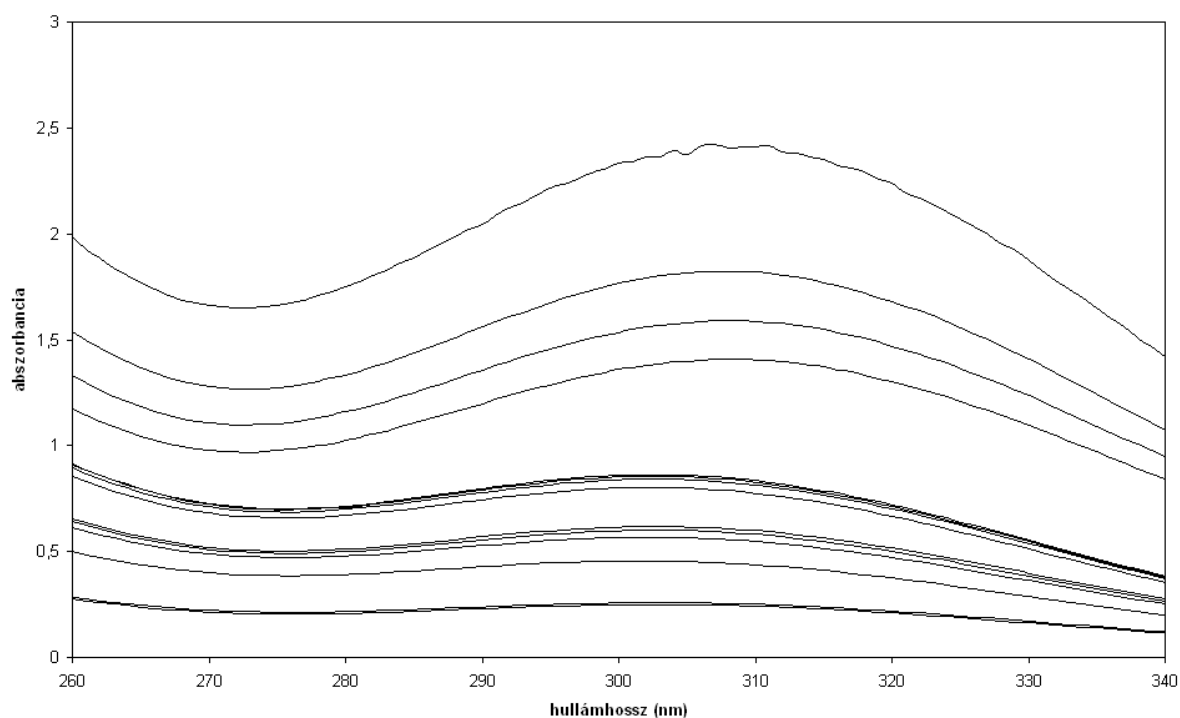
5.3.1 0,01 M Fe(II) vizsgálata kénsavfölsleggel

Az első vizsgálatot 100 cm³ 0,01 mol/dm³ koncentrációjú FeSO_4 -oldattal végeztem, melynek kénsav-koncentrációja is 0,01 mol/dm³ volt. Ez a kénsavtartalom a kétszerese a sztöchiometrikus mennyiségnek. A kénsavfelesleget azért alkalmaztam, hogy elkerüljem az esetleges vas(III)-tartalmú hidroxocsapadék kiválást. A reakcióelegyhez hozzáadtam 2 mg nátrium-szulfitot, majd a reakcióelegyen egyenletes sebességgel oxigéngázt buborékolttam, és 5 percenként mintát vettem az elegyből.

A méréseket spektrofotométeren végeztem 340-260 nm között, 120 nm/perc pásztázási sebességgel. Kezdetben a vizsgálatokat szobahőmérsékletű reakcióeleggyel végeztem, majd megnöveltem a reakcióelegy hőmérsékletét egy lépcsőben 70 °C-ra.

A diagramon (10. ábra) szobahőmérsékletű reakcióelegy abszorbanciaértékei 1-es érték alatt találhatóak, a melegített reakcióelegyben a csúcsok 1-es abszorbanciaérték fölött helyezkednek el. Megfigyelhető, hogy a meleg reakcióelegyek abszorbanciamaximuma kb. 10 nm-el pozitív irányba tolódott el.

A méréseket közel azonos időközönként végeztem. Észrevehető, hogy a meleg reakcióelegyben a vas oxidációja jóval nagyobb sebességgel megy végbe. Az oxigén oldhatósága romlik a reakcióelegy hőmérsékletének növelésével, de ebben az esetben a reakció sebességét nem az oxigén beoldódásának sebessége szabta meg, hanem az oxidációs folyamat sebessége, amely növekszik a hőmérséklet növelésével.



10. ábra

0,01 M Fe(II) és 0,01 M kénsav koncentrációjú reakcióelegy spektrumai azonos időközönként 1 cm-es kvarcküvetében (megfigyelhetők az ugrásszerű változások a szulfitkoncentráció és a hőmérséklet növelésével)

5.3.2 0,02 M Fe(II) vizsgálata sztöchiometrikus mennyiségű kénsavval

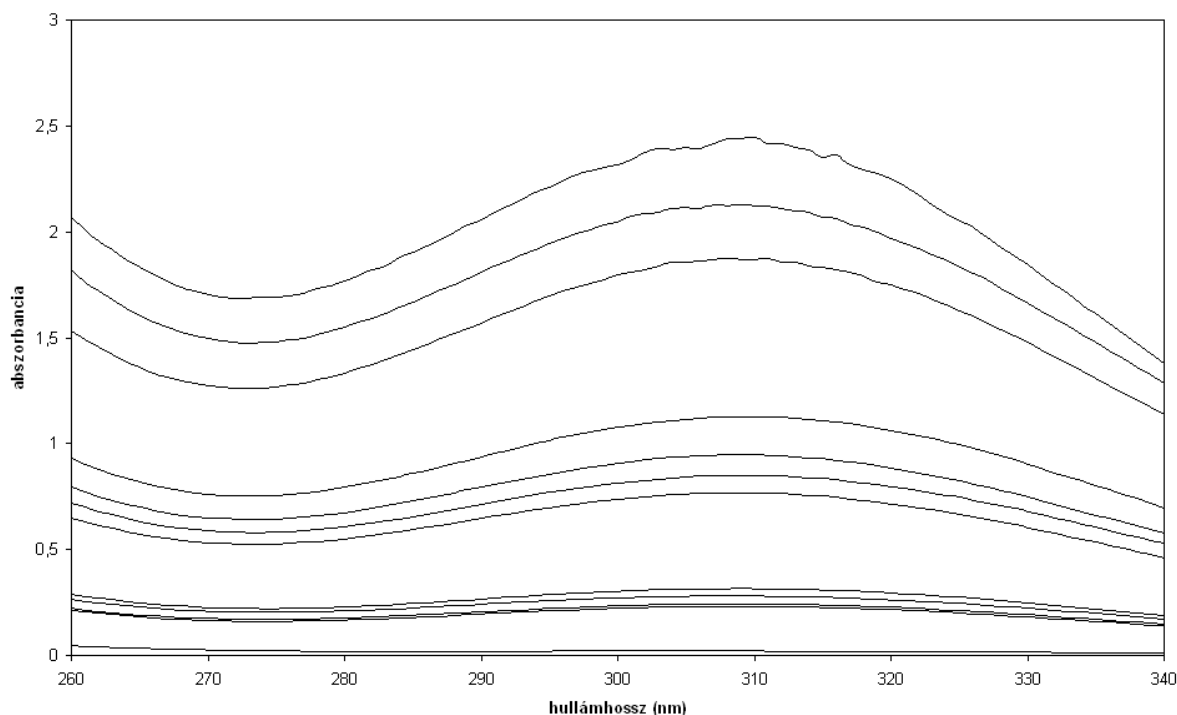
Az újabb kísérletsorban ismét 100 cm³ oldatot készítettem, melynek Fe²⁺ koncentrációja 0,02 mol/dm³ H₂SO₄ koncentrációja pedig 0,01 mol/dm³.

A 70 °C-os reakcióelegyen egyenletes sebességgel oxigéngázt áramoltattam keresztül. Megvizsgáltam, hogyan hat a reakcióra újabb adag nátrium-szulfit hozzáadása. Az első spektrum, amely a savas vas(II)-szulfát oldat spektruma (11. ábra), nem tartalmaz látható csúcsot. Ehhez fogom viszonyítani a később megjelenő csúcsokat. 0,3 mg nátrium-szulfitot adtam az elegyhez, majd 5 percenként vettem mintát a reakcióelegyből. Négy spektrumot felvettem, majd újabb 0,3 mg nátrium-szulfitot adtam a reakcióelegyhez és négy újabb

spektrumot vettem fel, majd további 0,3 mg Na_2SO_3 hozzáadása után újabb három spektrumot vettem fel.

Látható, hogy az újabb adag Na_2SO_3 hatására minden esetben ugrásszerűen megnő a reakció sebessége, viszont a nagy ugrásokat követően a reakció közel sem halad tovább a kezdeti sebességgel. Ennek valószínűleg az az oka, hogy a savas közegben a hozzáadott nátrium-szulfit egy része kén-dioxid formájában távozik a rendszerből, illetve a katalizátor-hozzáadáskor pillanatszerűen felgyorsuló reakcióelegyben a katalitikusan ténylegesen aktív részecskék koncentrációja jelentősen csökken.

Összességében egyre nagyobb mennyiségű kén(IV)-et adunk a rendszerhez, s ennek hatására a reakció egyre nagyobb sebességgel játszódik le, ahogy az megfigyelhető az egyes csúcsmagasságok különbségéből.



11. ábra

0,02 M Fe(II) és 0,01 M kénsav koncentrációjú reakcióelegy spektrumai azonos időközönként 1cm-es kvarcküvetében (megfigyelhetők az ugrásszerű változások a szulfit koncentráció növelésével)

5.3.3 0,05 M Fe(II) vizsgálata kénsavfölséggel

A vizsgálatot 100 cm^3 $0,05\text{ mol/dm}^3$ koncentrációjú FeSO_4 oldattal végeztem, melynek kénsavkoncentrációja $0,1\text{ mol/dm}^3$. Ez a kénsavtartalom a négyszerese a

szstöchiometrikus mennyiségnek. A kénsavfelesleget azért alkalmaztam, hogy elkerüljem az esetleges vas(III)-tartalmú hidroxocsapadék kiválást.

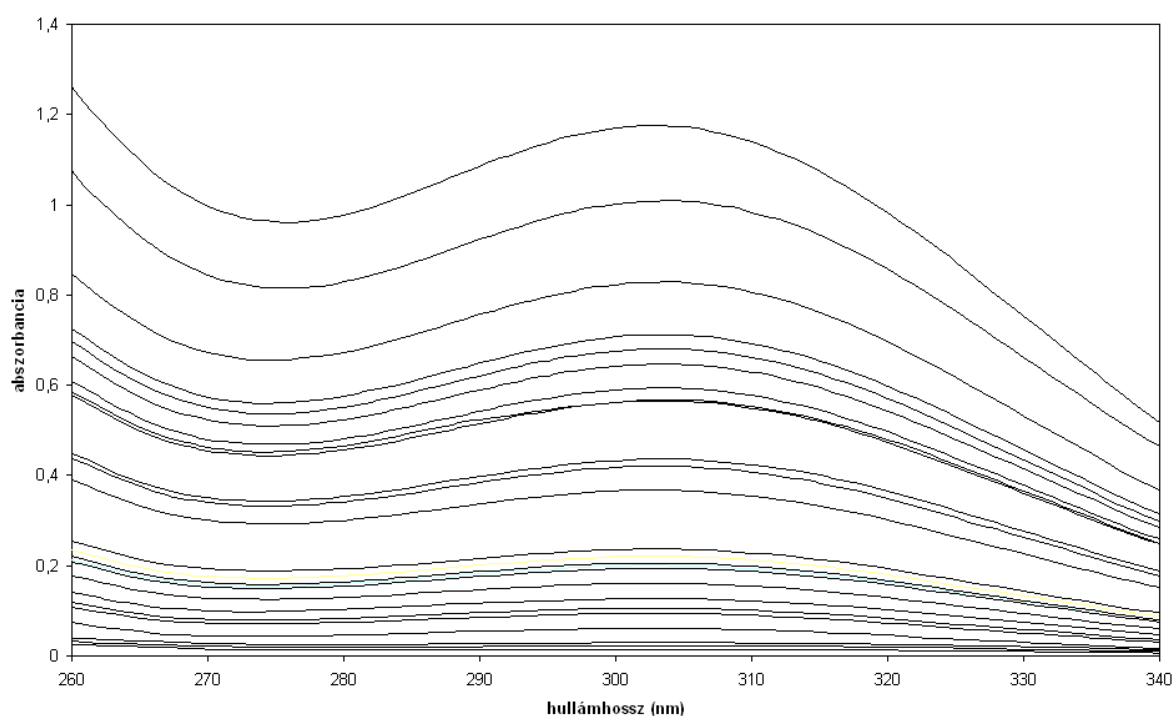
A vizsgálatot úgy végeztem, hogy egy gázmosóba öntöttem a reakcióelegyet, a gázmosó felső részét lezártam résnyire, hogy minél kevesebb folyadék párologhasson el. A gázmosót állványra rögzítettem, majd alá kristályosító csészét helyeztem, amelyet elektromos melegítővel tartottam melegen (70 °C). Az oxigént a gázmosó bevezetésére csatlakoztattam, amely a folyadék alján lépett be egy porózus felületen, így apró oxigénbuborékok lépnek be az oldatba, ezáltal nagyobb a fajlagos felület, ami elősegíti a beoldódását (12. ábra).



12. ábra
A kísérlethez alkalmazott „reaktor”

A méréseket az előzőekben leírtakhoz hasonlóan mintavételezés után spektrofotométeren végeztem 340-260 nm között, 120 nm/perc pásztázási sebességgel.

A diagram adataiból (13. ábra) látszik, hogy a koncentrációnövelés ellenére is viszonylag elfogadható relatív sebességgel megy végbe az oxidáció, vagyis a készülék megfelelően működik, a beoldódó oxigén mennyisége nem lényeges korlátozó tényező, s a párolgási veszteség sem jelentős. Az oxigén buborékoltatását a meleg reakcióelegybe összesen 5 órán át végeztem, így értem el 1,18-as abszorbanciaértéket.



13. ábra

0,05 M Fe(II) és 0,1 M kénsav koncentrációjú reakcióelegy spektrumai azonos időközönként 10-szeres hígításban 1 cm-es küvettában (megfigyelhetők az ugrásszerű változások a szulfid koncentráció és a hőmérséklet növelésével)

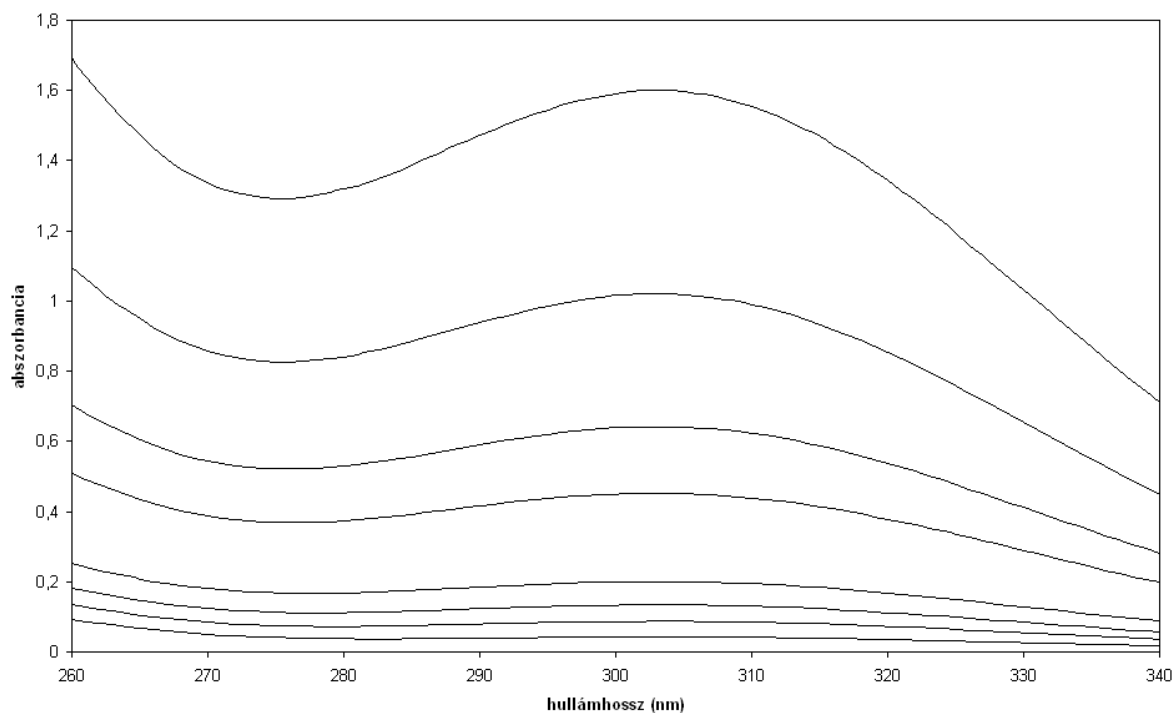
5.3.4 0,05 M Fe(II) vizsgálata sztöchiometrikus mennyiségű kénsavval

A vizsgálatot 100 cm^3 $0,05\text{ mol/dm}^3$ koncentrációjú FeSO_4 oldattal végeztem, melynek kénsav-koncentrációja $0,025\text{ mol/dm}^3$. Ez a kénsavtartalom a sztöchiometrikus mennyiség.

Fontos lépés volt a sztöchiometrikus mennyiségű kénsav alkalmazása, mivel az iparban is sztöchiometrikus mennyiséget használnak a kénsavból (a késztermék kénsav koncentrációja 1% alatt kell legyen). A reakcióra vonatkozó korábbi információk alapján azt vártam, hogy kisebb kénsav-koncentrációnál gyorsabb lesz a reakció.

A méréseket a korábbiakkal azonos módon spektrofotométeren végeztem 340-260 nm között, 120 nm/perc pásztázási sebességgel.

Az oxigén buborékoltatását a meleg (70 °C-os) reakcióelegybe összesen 4 órán át végeztem, így 1,6-os abszorbanciaértéket értem el (14. ábra), szemben az előző, kénsavfelesleget használó kísérlettel, ahol 5 óra alatt értem el 1,18-as abszorbanciaértéket. A két reakcióelegy között a különbség mindössze a kénsav koncentrációja volt. Az eredményekből arra következtethetünk, hogy kisebb kénsav-koncentrációnál az oxidáció sebessége nagyobb.



14. ábra
0,05 M Fe(II) és 0,025 M kénsav koncentrációjú reakcióelegy spektrumai nem egyenletes időközönként 10-szeres hígításban 1cm-es küvettában

5.3.5 0,5 M Fe(II) vizsgálata sztöchiometrikus mennyiségű kénsavval

A vizsgálatot 250 cm³ 0,5 mol/dm³ koncentrációjú FeSO₄ oldattal végeztem, melynek kénsav-koncentrációja 0,25 mol/dm³. Ez a kénsavtartalom a sztöchiometrikus mennyiség. A vas koncentrációját az előző kísérlethez képest 10-szeresére emeltem. A reakcióelegyhez két részletben összesen 5 mg nátrium-szulfidot adtam.

A meleg (70 °C-os) reakcióelegyen egyenletes sebességgel oxigént áramoltattam keresztül. A reakció előrehaladását spektrofotométer segítségével követtem nyomon 340-260 nm között, 120 nm/perc pásztázási sebességgel. Erre csak azért volt szükséges, hogy folyamatosan lássam, hogy a rendszerünkben nő a Fe³⁺-koncentrációja.

A folyamat végén a reakcióelegyben meghatároztam a megmaradt Fe^{2+} koncentrációját. Ehhez tudnom kell, mennyi víz párolog el a rendszerből a kísérlet folyamán. Megmértem a berendezés tömegét a kísérlet előtt és után, ebből kiderült, hogy 20 g víz (20 cm^3) párologt el a reakcióelegyből. A végső térfogat így 230 cm^3 -re változott.

A reakcióelegyből 10 cm^3 -t, és $0,01 \text{ M}$ -os KMnO_4 oldattal titráltam, ebből a mérőoldatból $20,4 \text{ cm}^3$ fogyott. Ez azt jelenti, hogy $0,00102 \text{ mol Fe}^{2+}$ volt az oldat 10 cm^3 -ében. A teljes 230 cm^3 reakcióelegyben így összesen $0,02346 \text{ mol Fe}^{2+}$ maradt a kísérletet követően. Kezdetben $0,125 \text{ mol Fe}^{2+}$ -t tartalmazott a reakcióelegy. A megmaradt Fe^{2+} így a kezdetinek csupán $18,8 \%$ -a.

A kísérlet végén a készüléket szétszedve vas(III)szulfát kiválást tapasztaltam a gázbevezetésnél, valószínűleg a száraz gáz miatt a porózus felületen betöményedett a reakcióelegy.

5.4 Kinetikai vizsgálatok

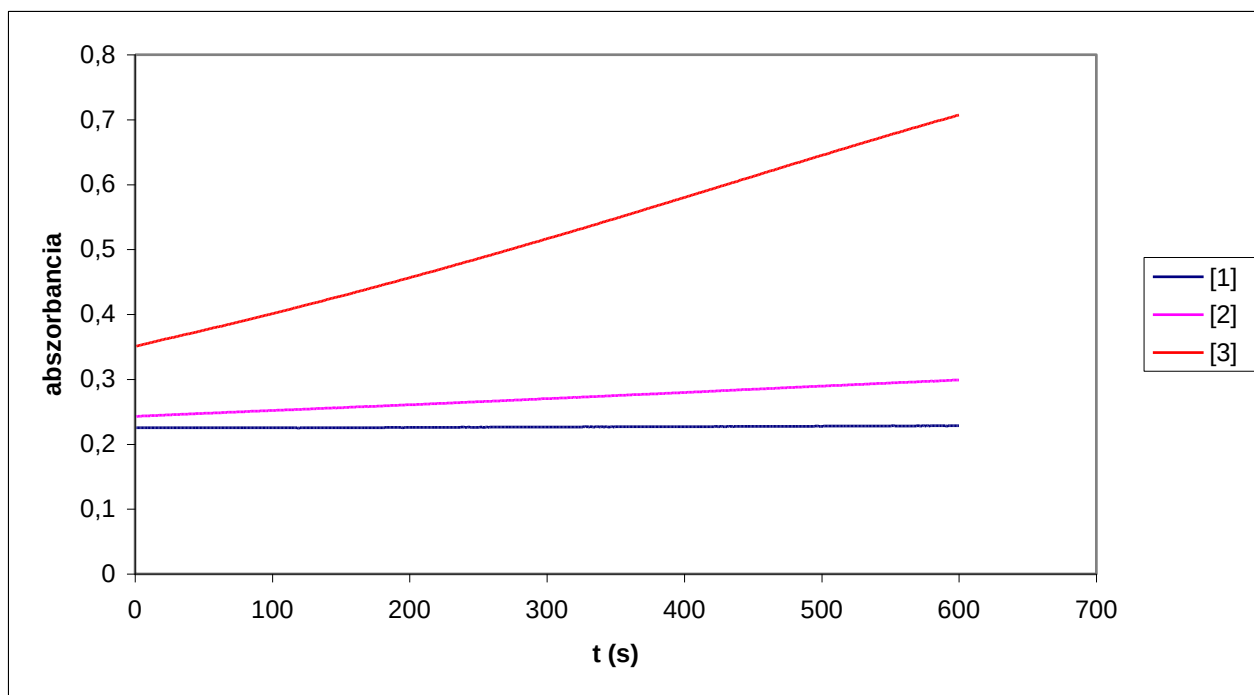
A reakciósebességek összehasonlításához a következő módszert alkalmaztam: Grafikusan ábrázoltam az abszorbanciát az idő függvényében, majd kiválasztottam azokat a részeket, amelyeknek a sebességére kíváncsi voltam. Az adott intervallum legkisebb és legnagyobb abszorbanciaértékének különbségét osztottam a hozzájuk tartozó időértékek különbségével.

Így megkaptam hogy az adott időegység alatt, milyen mértékű volt az abszorbancia változása (minél nagyobb az értéke, annál meredekebb a kinetikai görbe, vagyis annál nagyobb a reakciósebesség. A továbbiakban ezeket a számított értékeket mint (átlagos) reakciósebességet említem meg, amely ebben az esetben abszorbanciaváltozás/s-ként értelmezhető ($\Delta A/s$).

5.4.1 Katalizátor reakciósebesség-növelő hatásának vizsgálata

1. vizsgálat

$0,10 \text{ mol/dm}^3$ koncentrációjú FeSO_4 -oldatot készítettem, melynek kénsavkoncentrációja $0,050 \text{ mol/dm}^3$. 10 percen keresztül vizsgáltam az oldatot 305 nm -en (15. ábra) ([1] görbe), majd $0,5 \text{ mg}$ nátrium-szulfidot adtam a kuvetta tartalmához. Újabb 10 perces vizsgálatot végeztem 305 nm -en ([2] görbe). A kuvettába oxigént buborékolttam, majd újabb 10 percen keresztül vizsgáltam a reakcióelegyet ([3] görbe).



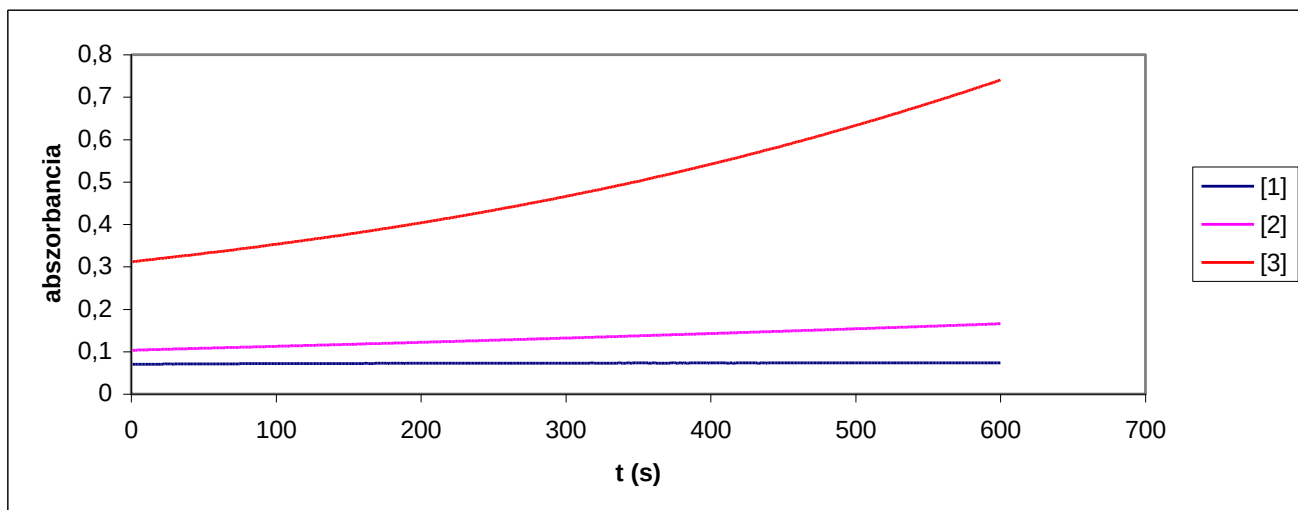
15. ábra

0,1 M FeSO_4 és 0,05 M H_2SO_4 koncentrációjú oldatban a vas(III)ionok keletkezésének sebessége alapesetben [1], szulfition hozzáadásával [2], szulfition hozzáadását követő oxigén bevezetéssel [3] Kvarcküvetta, optikai úthossz 1 cm, 305 nm

Az első esetben a reakció sebessége $0,000001 \Delta A/s$, ami szinte elhanyagolhatóan kicsi változás. Nátrium-szulfid hozzáadása után $0,000091 \Delta A/s$ értéket vett fel a reakciósebesség, ami azt jelenti, hogy a reakciósebességet a 91-szeresére sikerült megnövelni szulfid alkalmazásával. Oxigénbevezetés hatására $0,000506 \Delta A/s$ értékre nőtt a reakciósebesség, ami az első esethez képest 506-szoros sebességnövekedésnek felel meg a második esethez képest pedig 5,56-szoros a sebességnövekedés.

2. vizsgálat

$0,20 \text{ mol/dm}^3$ koncentrációjú FeSO_4 -oldatot készítettem, amelynek kénsav-koncentrációja $0,10 \text{ mol/dm}^3$. 10 percen keresztül vizsgáltam az oldatot 305 nm-en (16. ábra) ([1] görbe), majd 0,5 mg nátrium-szulfidot adtam a küvetta tartalmához. Újabb 10 perces vizsgálatot végeztem 305 nm-en ([2] görbe). A küvettaiba oxigént buborékolttam, majd újabb 10 percen keresztül vizsgáltam a reakcióelegyet ([3] görbe).



16. ábra

0,2 M FeSO_4 és 0,1 M H_2SO_4 koncentrációjú oldatban a vas(III)ionok keletkezésének sebessége alapesetben [1], szulfition hozzáadásával [2], szulfition hozzáadását követő oxigén bevezetéssel [3]
Kvarcküvetta, optikai úthossz 1 cm, 305 nm

Ebben a vizsgálatban a vas és a kénsav koncentrációját a duplájára növeltem, és a kapott eredményeket összevetettem az előző vizsgálat eredményeivel, ahol hígabb oldatot alkalmaztam. Az első esetben a reakció sebessége $0,000017 \Delta A/s$, ez a 17-szerese az előző vizsgálatban mért értéknek. Nátrium-szulfit hozzáadása után $0,000093 \Delta A/s$ értéket vett fel a reakciósebesség, ami közel megegyezik az előző vizsgálat reakciósebességével. Oxigén bevezetés hatására $0,000416 \Delta A/s$ értékre nőtt a reakciósebesség ami szintén nagy hasonlóságot mutat az előző méréssel. A töményebb oldat alkalmazása során csupán a spontán lejátszódó oxidáció sebessége nőtt meg jelentősen, szulfition és oxigén hatására közel azonos sebességgel folytak a reakciók.

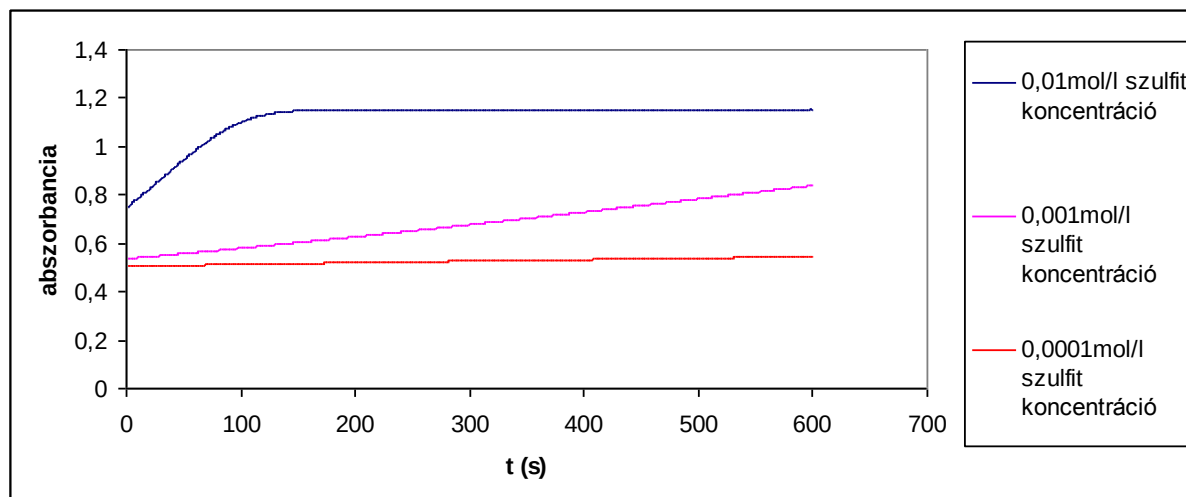
5.4.2 Szulfit- és vaskoncentráció változtatásának reakciósebességre gyakorolt hatása

Az egyes összetevők koncentrációját változtatva a rendszerben vizsgáltam a reakció sebességét, hogy kiderítsem melyik milyen mértékben befolyásolja a reakciósebességet.

1. vizsgálat

Különböző szulfit koncentrációknál vizsgáltam a reakció sebességét. $0,10 \text{ mol/dm}^3$ koncentrációjú FeSO_4 -oldatot készítettem, melynek kénsav-koncentrációja $0,050 \text{ mol/dm}^3$. Ebből $1,0\text{-}1,0 \text{ cm}^3$ -t 3 db küvettába mértem, majd közvetlenül a mérések előtt hozzáadtam az

1,0-1,0 cm³ 0,010 mol/dm³, 0,0010 mol/dm³ és 0,00010 mol/dm³ koncentrációjú nátrium-szulfit oldatot, ezeket 305 nm-en vizsgáltam 10 percen keresztül (17. ábra).



17. ábra

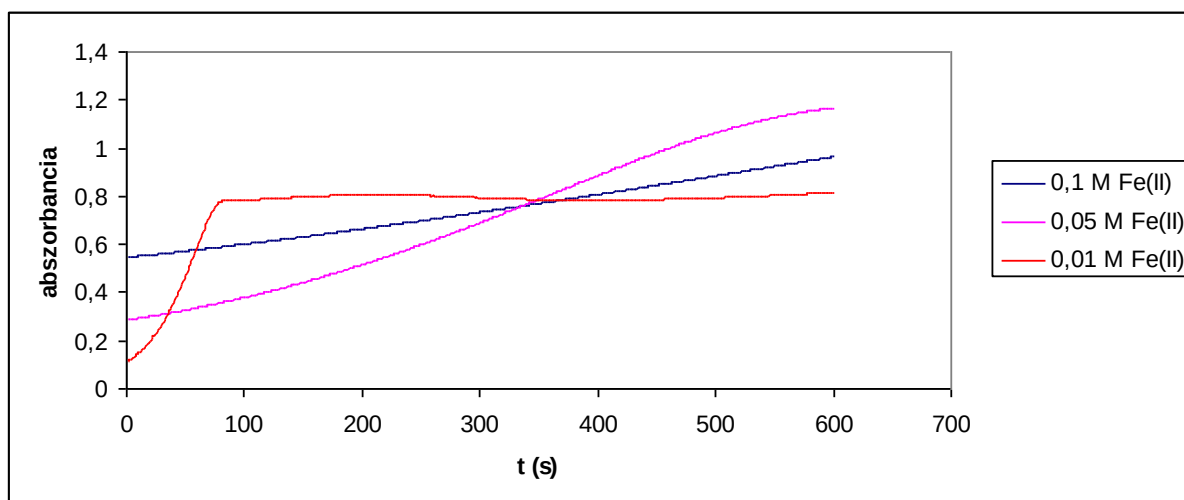
0,05 M FeSO₄ és 0,025 M H₂SO₄ koncentrációjú oldatban a vas(III)ionok keletkezésének sebessége 0,00005 M szulfít koncentrációnál [1], 0,0005 M szulfít koncentrációnál [2], 0,005M szulfít koncentrációnál [3]

Kvarcküvetta, optikai úthossz 1 cm, 305 nm

0,00010 mol/dm³ nátrium-szulfít-koncentrációjú elegyben a reakció sebessége 0,000078 ΔA/s. Ha tízszeresre növeltem a szulfition koncentrációját, a reakciósebesség 0,000428 ΔA/s lett, ami 5,45-szörös sebességnövekedést eredményez. Újabb lépésben emeltem a szulfít-koncentrációt 0,010 mol/dm³-re, a reakció sebessége 0,0039 ΔA/s lett, ami 9,0-szeres sebességnövekedést eredményezett tízszeres szulfít koncentrációnál.

2. vizsgálat

A vizsgálatot úgy folytattam, hogy minden paramétert változatlanul hagytam, csupán a vas(II)koncentrációkat változtattam, és így vizsgáltam a reakció sebességét. Három küvettába mértem 1,0-1,0 cm³ 0,10 mol/dm³, 0,050 mol/dm³ és 0,010 mol/dm³ koncentrációjú FeSO₄-oldatot. Ezekhez hozzáadtam 1,0-1,0 cm³ 0,0010 mol/dm³ koncentrációjú Na₂SO₃-oldatot. A reakcióelegyeket 305 nm-en vizsgáltam 10 percen keresztül (18. ábra).



18. ábra

0,00050 M szulfid koncentrációjú oldatban a vas(III)ionok keletkezésének sebessége 0,005 M vas(II)koncentrációnál [1], 0,025 M vas koncentrációnál [2], 0,050 M vas koncentrációnál [3]
Kvarcküvetta, optikai úthossz 1 cm, 305 nm

0,10 M-os vas koncentrációnál a reakciósebesség 0,000534 $\Delta A/s$. A vas(II) koncentrációját 0,050 M-ra csökkentve a reakciósebesség értéke 0,000903 $\Delta A/s$ -ra változik. Kis túlzással: a vas(II)koncentrációt a felére csökkentve a duplájára nőtt a reakció sebessége is. 0,010 M-os vas(II)koncentrációnál 0,009334 $\Delta A/s$ a reakciósebesség értéke. Az első esethez képest a vas(II) koncentrációja a tizedrészére csökkent, a reakciósebesség pedig 17,5-szerese. A második esethez viszonyítva a vas(II)koncentráció az ötöde, a reakciósebesség pedig a 10,3-szerese.

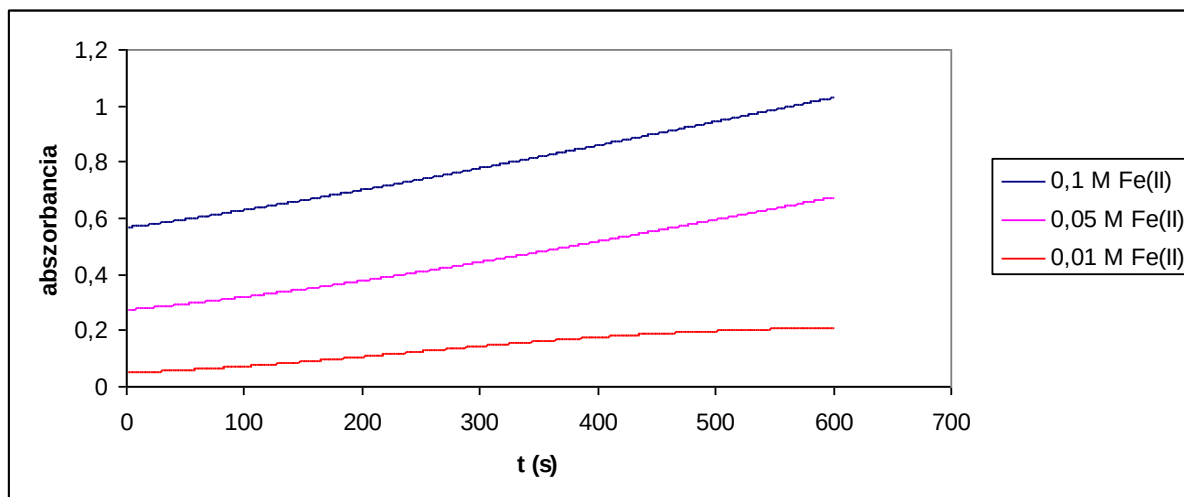
A vas(II) koncentrációját megközelítőleg felére csökkentve a duplájára nő a reakció sebessége, ötödére csökkentve a reakciósebesség pedig tízszeres értéket vesz fel, tizedére csökkentve a reakcióelegy vas(II)tartalmát a sebesség közel 20-szorosára növekszik.

Nem szabad figyelmen kívül hagyni, hogy az egyes esetekben a vas mennyiségére vetített szulfidkoncentráció jóval nagyobb volt, ez is hozzájárult a reakciósebesség jelentős növekedéséhez. Ezért a következő vizsgálatban a szulfidion koncentrációját a vas koncentrációjával megegyezően csökkentettem a vizsgálatok során.

3. vizsgálat

A vizsgálat során a vas(II)koncentrációval arányosan csökkentettem a szulfidkoncentrációt is. Három küvetába mértem 1,0-1,0 cm^3 0,10 mol/dm^3 , 0,050 mol/dm^3 és 0,010 mol/dm^3 koncentrációjú $FeSO_4$ -oldatot. Ezekhez hozzáadtam 1,0-1,0 cm^3 0,0010

mol/dm^3 , $0,00050 \text{ mol/dm}^3$ és $0,00010 \text{ mol/dm}^3$ koncentrációjú Na_2SO_3 -oldatot. (A szulfitkoncentrációt a vas(II)koncentrációval arányosan csökkentettem.) A reakcióelegyeket 305 nm -en vizsgáltam 10 percen keresztül (19. ábra).



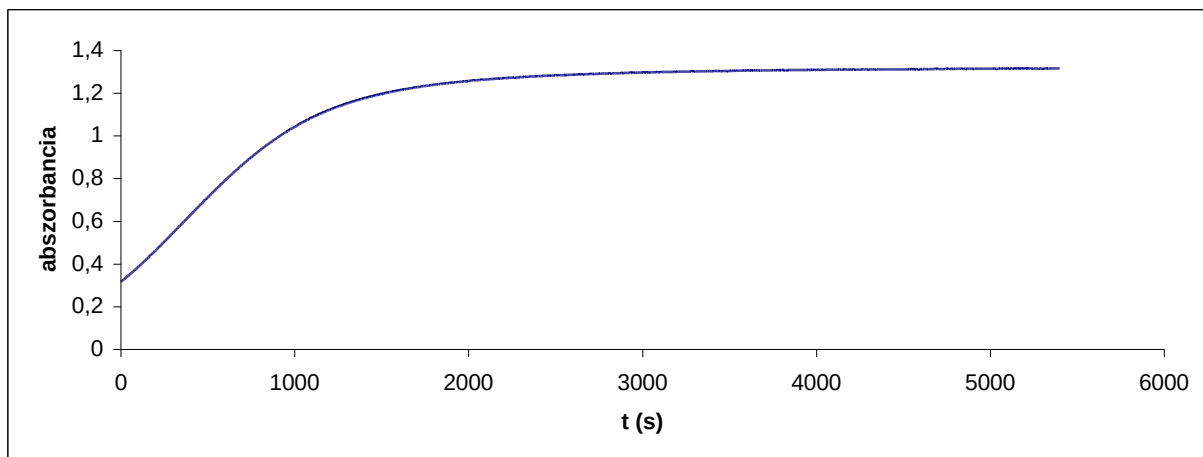
19. ábra

Vas(III)ionok keletkezésének sebessége $0,0050 \text{ M}$ vas és $0,00050 \text{ M}$ szulfit koncentrációnál, $0,025 \text{ M}$ vas és $0,00025 \text{ M}$ szulfitkoncentrációnál, $0,050 \text{ M}$ vas és $0,00050 \text{ M}$ szulfitkoncentrációnál
Kvarcküvetta, optikai úthossz 1 cm , 305 nm

Az első esetben a reakciósebesség $0,000674 \Delta\text{A/s}$, ami a második esetben $0,000522 \Delta\text{A/s}$ -ra változott. A reakciósebesség az 1,29-ed részére csökkent. A harmadik esetben a reakciósebesség $0,00029 \Delta\text{A/s}$. Az első esethez képest a vas(II) koncentrációja a 10-ed részére csökkent, a reakció sebessége pedig 2,32-ed részére, a második esethez képest a koncentráció az ötödére csökkent, míg a reakció sebessége az 1,8-ed részére.

4. vizsgálat

Hosszabb mérési időre váltottam, hogy kiderítsem, melyik az a pont, ahol a reakció sebessége jelentősen lelassul. A küvettába bemértem $1,0 \text{ cm}^3$ $0,050 \text{ mol/dm}^3$ koncentrációjú FeSO_4 oldatot, majd hozzáadtam $1,0 \text{ cm}^3$ $0,00050 \text{ mol/dm}^3$ koncentrációjú nátrium-szulfit oldatot, majd 90 percen keresztül vizsgáltam 305 nm -es hullámhosszon a reakcióelegyet, két másodpercenkénti vizsgálattal (20. ábra).



20. ábra

Vas(III)ionok keletkezési sebességének vizsgálata 0,025 M Fe(II), 0,0125 M H₂SO₄ és 0,00025 M koncentrációjú mintában
Kvarcküvetta, optikai úthossz 1 cm, 305 nm

A reakció sebessége 20 perc elteltével csökkenni kezdett, majd 50 perc után a folyamat szinte meg is állt. A továbbiakban érdemes megvizsgálni, hogy újabb adag nátrium-szulfit, vagy újabb oxigén bevezetés hogyan növelné meg a reakció sebességét.

5.4.3 Reakciósebesség tanulmányozása különböző oxigéntartalmú és szulfid koncentrációjú mintákban

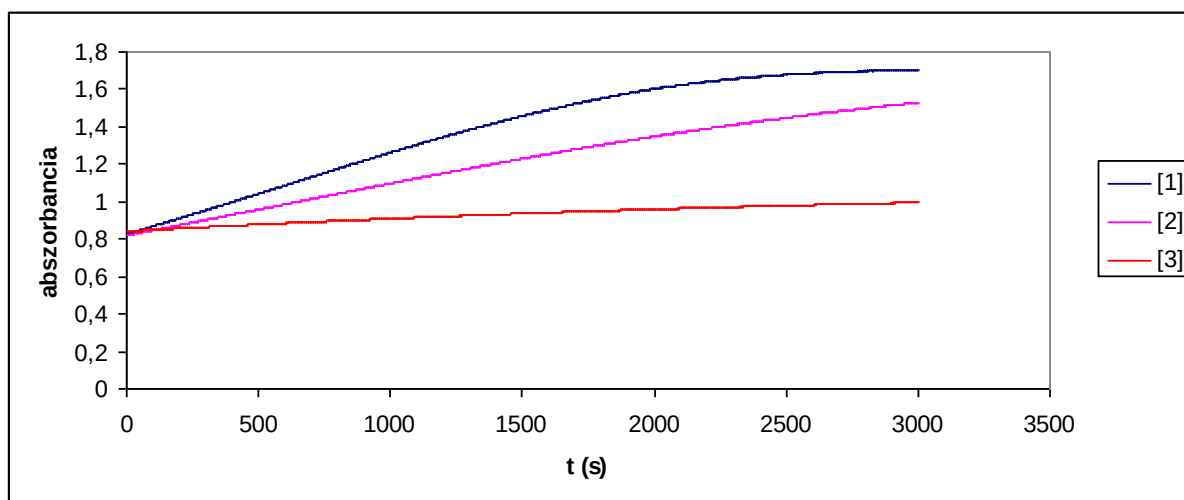
1. vizsgálat

Különböző katalizátor koncentrációkat vizsgáltam azonos FeSO₄ koncentrációknál. A vizsgálatot 305 nm-es hullámhosszon végeztem el, 50 percen keresztül, másodpercenként egy adat rögzítésével (21. ábra).

[1] 1,0 cm³ 0,10 mol/dm³-es FeSO₄-oldat, amelynek kénsav-koncentrációja 0,050 mol/dm³ + 1,0 cm³ 0,0010 mol/dm³-es Na₂SO₃-oldat.

[2] 1,0 cm³ 0,10 mol/dm³-es FeSO₄-oldat, amelynek kénsav-koncentrációja 0,050 mol/dm³ + 1,0 cm³ 0,00050 mol/dm³-es Na₂SO₃-oldat.

[3] 1,0 cm³ 0,10 mol/dm³-es FeSO₄-oldat, amelynek kénsav-koncentrációja 0,050 mol/dm³ + 1,0 cm³ 0,00010 mol/dm³-es Na₂SO₃-oldat.



21. ábra

Vas(III)ionok keletkezési sebességének vizsgálata 0,05 M vas(II), 0,025 M kénsav koncentrációjú oldatban 0,00050 M szulfitkoncentrációnál [1], 0,0025 M szulfit koncentrációnál [2], 0,000050 M szulfitkoncentrációnál [3]
Kvarcküvetta, optikai úthossz 1 cm, 305 nm

A első mérés során a reakciósebesség 0,000437 $\Delta A/s$ a katalizátor koncentrációját csökkentve 0,000278 $\Delta A/s$ -ra csökkent a reakciósebesség, ami az első mérés 1,57-ed részére. Tovább csökkentve a szulfitkoncentrációt a reakciósebesség 0,0000692 $\Delta A/s$ -nak adódott. Az első vizsgálathoz képest a katalizátor koncentrációja a tized része, míg a reakciósebesség a 6,31-ed része. A második esethez képest a szulfitkoncentráció az ötöd része, míg a reakciósebesség 4,02-ed része lett.

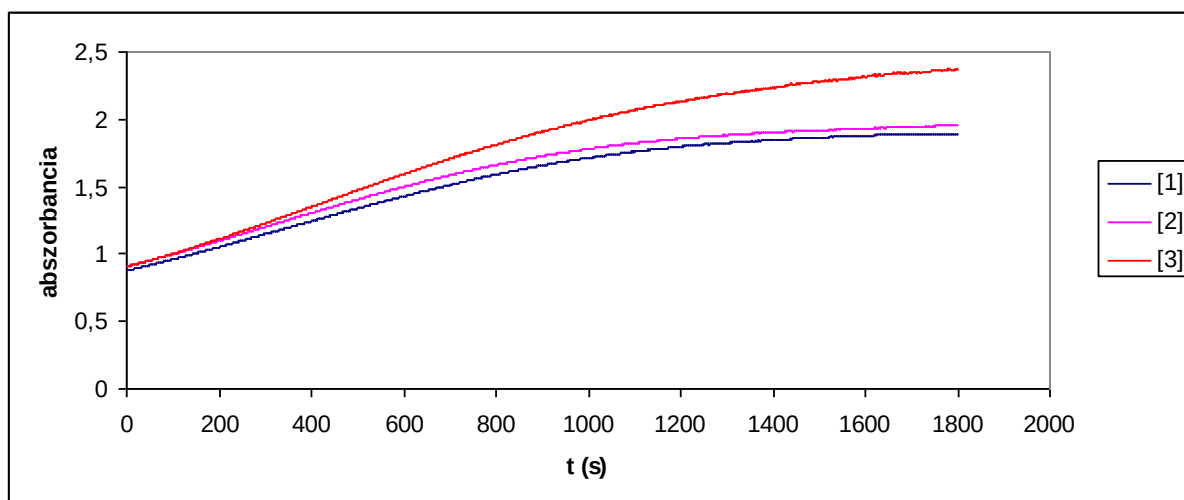
2. vizsgálat

Különböző oxigéntartalmú mintákkal végeztem a méréseket 305 nm-en (20. ábra).

[1] 1,0 cm³ 0,10 mol/dm³-es FeSO₄-oldat, melynek kénsav koncentrációja 0,050 mol/dm³ és a vizsgálatot megelőzőleg 5 percen keresztül argon vezettem át rajta + 1,0 cm³ 0,0010 mol/dm³-es Na₂SO₃ oldat.

[2] 1,0 cm³ 0,10 mol/dm³-es FeSO₄-oldat, melynek kénsav koncentrációja 0,050 mol/dm³ + 1,0 cm³ 0,0010 mol/dm³-es Na₂SO₃ oldat.

[3] 1,0 cm³ 0,10 mol/dm³-es FeSO₄-oldat, melynek kénsav koncentrációja 0,050 mol/dm³ és a vizsgálatot megelőzőleg 10 percen keresztül oxigént vezettem át rajta + 1,0 cm³ 0,0010 mol/dm³-es Na₂SO₃ oldat.



22. ábra

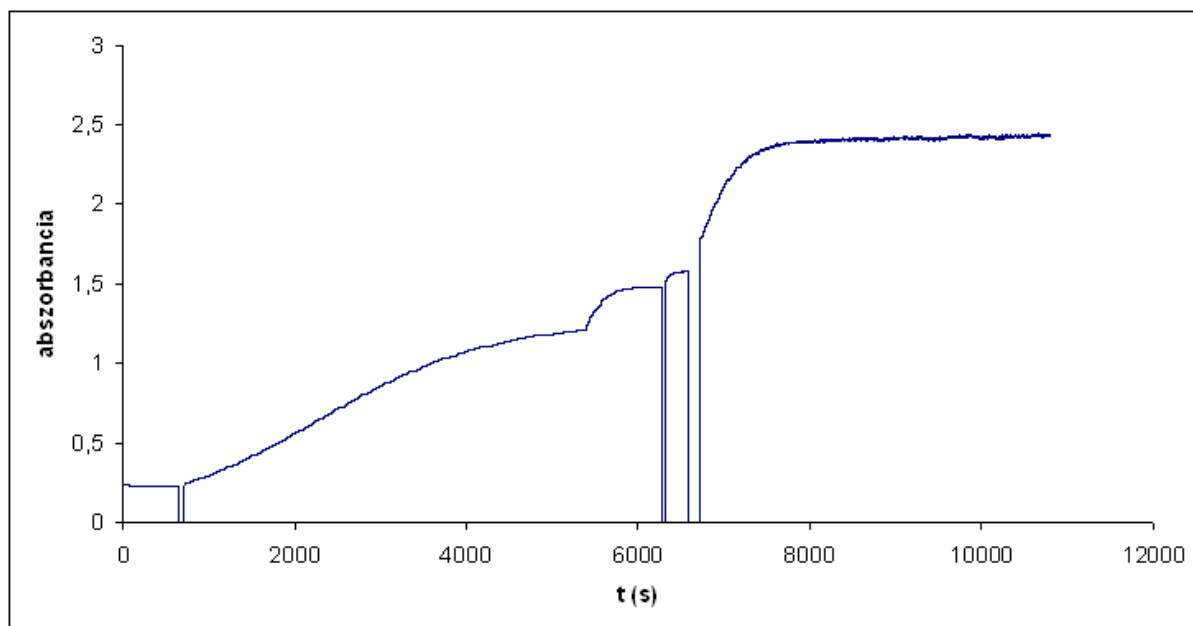
Vas(III)ionok keletkezési sebességének vizsgálata 0,050 M vas(II), 0,025 M kénsav, és 0,00050 M szulfitkoncentrációjú oldatban amely: argonnal kezelt [1] kezeletlen [2], oxigénnel telített [3]
Kvarcküvetta, optikai úthossz 1 cm, 305 nm

A vizsgálat során az argonnal buborékolatott és a gázbevezetés nélkül vizsgált reakcióelegyben a reakciósebesség szinte azonos volt. Ezek értéke argonos mintánál 0,000835 $\Delta A/s$ gázbevezetés nélküli mintánál 0,000874 $\Delta A/s$. Reakciósebesség-növekedés csak az oxigénnel dúsított minta esetén tapasztalható, ahol a sebességértéke 0,00108 $\Delta A/s$.

5.4.4 Reakciósebesség változása újabb adag oxigén és katalizátor hozzáadására

1. vizsgálat

Megvizsgáltam, hogy a reakció lassulását követően újabb adag nátrium-szulfid hatására hogyan változik a reakció sebessége (23. ábra). 0,025 mol/dm³-es FeSO₄ oldatot készítettem, amelynek kénsav-koncentrációja 0,0125 mol/dm³. Ebből 3,0 cm³-t küvetta mérték, és vizsgáltam 305 nm-es hullámhosszon, majd 0,10 cm³ 0,0075 mol/dm³ koncentrációjú Na₂SO₃-oldatot adtam hozzá. Folytattam a spektrum felvételét, majd újabb 0,10 cm³ 0,0075 mol/dm³ koncentrációjú Na₂SO₃-oldatot adtam hozzá, és tovább folytattam a mérést. A küvetta oxigént buborékolattam, és folytattam a vizsgálatot.



23. ábra

Vas(III)ionok keletkezési sebességének vizsgálata 0,025 M vas(II), 0,0125 M kénsav-koncentrációjú oldatban újabb adag szulfit és oxigén hozzáadása hatására
Kvarcküvetta, optikai úthossz 1 cm, 305 nm

Az ábrán látható, hogy az újabb adag szulfit hatására a reakciósebesség meredeken emelkedett két esetben is, de rövid időn belül le is lassult. A reakció sebessége az egyes szulfitrészletek hozzáadását követően a következőképpen alakult:

-0,000274 $\Delta A/s$

-0,000664 $\Delta A/s$

-0,000319 $\Delta A/s$

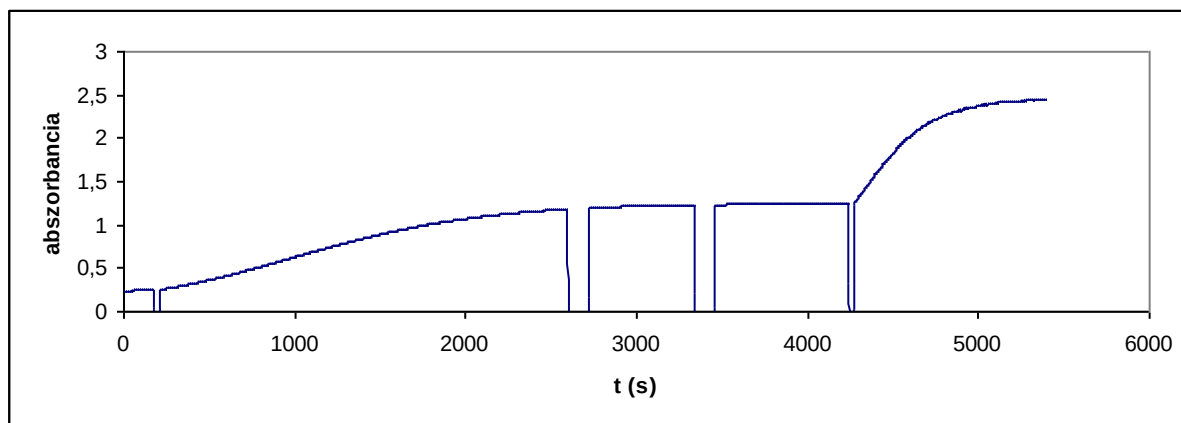
Az oxigén hozzáadásával a reakció sebessége jelentősen nőtt, értéke 0,000972 $\Delta A/s$ lett, de rövid időn belül újra lelassult. A reakció sebességét feltehetőleg az oldott oxigén mennyisége határozta meg, és az újabb adag szulfit hozzáadásánál némi oxigén is beoldódott a reakcióelegybe. Ennek mennyisége az elegyben lévő szulfit hatására gyorsan csökkent, elfogyva viszont rövid időn belül lelassult a reakció.

2. vizsgálat

A reakciósebesség csökkenését követően vizsgáltam a rendszert, hogyan nő a reakció sebessége újabb adag oxigén hatására (24. ábra). 0,025 mol/dm³-es FeSO₄-oldatot készítettem, amelynek kénsav koncentrációja 0,0125 mol/dm³.

Ebből 3,0 cm³-t küvetába mértem, és vizsgáltam 305 nm-es hullámhosszon, majd 0,10 cm³ 0,0075 mol/dm³ koncentrációjú Na₂SO₃-oldatot adtam hozzá. A küvetába oxigént

buborékolattam, és folytattam a vizsgálatot. Újabb adag oxigént áramoltattam keresztül a küvetán, folytattam a mérést, majd újabb $0,1 \text{ cm}^3$ $0,0075 \text{ mol/dm}^3$ koncentrációjú Na_2SO_3 -oldatot adtam hozzá, és tovább folytattam a mérést.



24. ábra

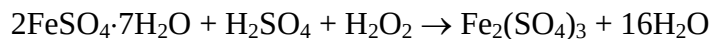
Vas(III)ionok keletkezési sebességének vizsgálata 0,025 M vas(II), 0,0125 M kénsav-koncentrációjú oldatban újabb adag oxigén és szulfid hozzáadása hatására
Kvarcküvette, optikai úthossz 1 cm, 305 nm

A reakciósebesség oxigén hozzáadásával szinte alig változott, majd nátrium-szulfid hatására ugrásszerűen növekedett. Míg az első oxigénnel való dúsítás után a reakciósebesség $0,0005 \Delta A/s$ volt és folyamatosan csökkent az értéke újabb adag oxigén átvezetése után is. A második adag szulfid hozzáadását követően a reakciósebesség $0,002255 \Delta A/s$ lett, ami az eredeti. Valószínűleg a szulfid kicsi vagy folyamatosan csökkenő mennyisége miatt lassult a reakció, miközben két lépésben is telítettem oxigénnel. A reakciósebesség csak akkor tudott megnőni, amikor az újabb adag szulfid a rendszerbe került.

5.5 Gazdaságossági becslések

Könnyen kiszámolható, hogy milyen oxigén-felhasználási hatásfoknál érdemes az itt bemutatott a módszerrel kiváltani a hidrogén-peroxidot. Kiszámítjuk, hogy 1 tonna alapanyag késztermékké oxidálása mennyibe kerül hidrogén-peroxiddal.

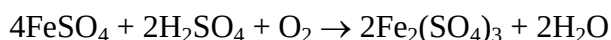
1 tonna 42 % (m/m)-os vas(III)-szulfát oldat 420 kg $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ -at tartalmaz. Ennek vas(III)tartalma 117,6 kg, amit teljes egészében vas(II)ből oxidálódik.



A reakcióegyenlet alapján kiszámítható, hogy 112 kg vas(II) oxidációjához 34 kg hidrogén-peroxidra van szükség.

A hidrogén-peroxid 50 %(m/m)-os vizes oldatban kerül forgalomba, amiből 68 kg-ra van szükség akkor, ha a hidrogén-peroxid 100 %-os hatásfokkal hasznosul. Az 50 %(m/m)-os hidrogén-peroxid ára 265 €/t, 300 Ft/€ árfolyammal számolva a 68 kg 50 %-os hidrogén-peroxid 5400 Ft-ba kerül.

A következő egyenlet alapján megvizsgáljuk, hogy mennyibe kerülne 1 t késztermék előállítása, ha a levegő bevezetését elektromos kompresszorral oldanánk meg:



1 tonna késztermék 117,6 kg vasat tartalmaz, amely előállításához elméletileg 16,8 kg oxigén szükséges. 1,0 m³ standard állapotú levegő kb. 274 g oxigént tartalmaz, így hozzávetőlegesen 62 m³ standard állapotú levegőre van szükségünk.

Egy 7,5 kW-os kompresszor percnként 1124 dm³ standard állapotú levegőt képes szivattyúzni, így a 62 m³ levegőt 55 perc alatt szivattyúzná be, ez 0,92 óra. Ez alatt 6,9 kWh áramot fogyaszt.

Az ipari áram ára minden fizetendő díjat figyelembe (alapidj, rendszerhasználati díj, elosztói díj, stb.) véve kb. 52 Ft/kWh. 360 Ft-ba kerülne a kompresszor üzemeltetése. Valamint a technológia üzemeltetésére nátrium-szulfitra van szükség, melynek ára 205 Ft/kg. Ha 100%-os lenne az oxigén hatásfoka, valamint abban az esetben, ha 1 kg nátrium-szulfitra lenne szükség 1 t késztermék előállításához (ez a dolgozatban használt mennyiségeknél lényegesen több), az oxidáció 565 Ft-ba kerülne.

Ez az összeg 9,56-od része a hidrogén-peroxidot használó technológia költségeinek. Mivel a 100 %-os hatásfok elképzelhetetlen, ezért a dolgot megfordítva, 10%-os oxigén hasznosulás fölött a technológia üzemeltetése már gazdaságos.

6. Összefoglalás

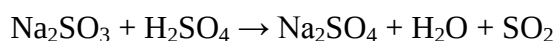
A vas(III)-szulfát-oldat gyártása vas(II)-szulfátból történik, úgy, hogy hidrogén-peroxiddal oxidáljuk a vas(II)-szulfát savas oldatát. A hidrogén-peroxid igen drága, ezáltal ennek ára számottevő a késztermék előállításának költségeiben, ezért érdemes lehet új oxidációs eljárás felkutatása, amellyel az előállítási költségek is kisebbek lennének. Alternatíva lehet a molekuláris oxigén használata, amely a levegőből könnyen hozzáférhető, és a reakció spontán is lejátszódik, a levegőn hagyott vas(II)oldat megbarnul, a keletkező vas(III)ionok miatt. A hátránya, hogy a reakció nagyon lassú, ezért katalizátor segítségével növelni kell a sebességét. Szakirodalomból kiderült, hogy a folyamat lehetséges katalizátora lehet a szulfition, ezért megvizsgáltam milyen hatása van a szulfit jelenléte a vas oxidációjára.

A vizsgálatok során igazoltam, hogy a nátrium-szulfit elősegíti a vas(II)-szulfát autooxidációját savas közegben, növeli annak sebességét, úgy, hogy az oxidáció más reakcióúton keresztül játszódik le.

Az egyre nagyobb koncentrációkkal végzett vizsgálatok során az oldatban lévő vasnak több mint 80%-át sikerült oxidálni. Ha ezt ipari méretekben is sikerülne reprodukálni, akkor a hidrogén-peroxid felhasználást az ötödrészt csökkenthetnénk, ami jelentős megtakarítás lehetne.

Fontos volt kideríteni, hogy melyek azok a tényezők, amelyek legmeghatározóbbak a reakció sebességére nézve, ezért kinetikai vizsgálatokat végeztem, amelyek során kiderült, hogy a vizsgálataim során a szulfitionok és az oxigén koncentrációja volt a legnagyobb hatással a reakció sebességére.

A nátrium-szulfit alkalmazásának hátránya, hogy a szulfitionok savas közegben elbomlanak, SO_2 keletkezése közben, mennyiségük folyamatosan csökken, sok esetben, az oldatban lévő szulfit anélkül bomlik, hogy segítené a vas oxidációját. A reakció során nem érdemes nagy szulfit koncentrációt alkalmazni, csak az oxigén koncentrációjával összemérhető szulfit mennyiségnek van jelentősége, ugyanis azok a szulfitionok, amelyek éppen nem vesznek részt az oxidációs reakcióban, ki vannak téve annak, hogy a kénsav hatására kén-dioxiddá bomlanak.



Így ezeket a szulfitionokat főlegesen adtuk a rendszerhez. Fontos a szulfit mennyiségének folyamatos pótlása a reakció ideje alatt.

A legjobb hatásfokot akkor lehetne elérni, ha szulfitionokat saját magunk generálnánk, oly módon, ha SO_2/O_2 elegyét vezetnénk a reakcióelegyhez. Ebben az esetben nagyobb valószínűséggel tartózkodik a frissen keletkező szulfition és az oxigén egy térrészben, így javítható az oxidáció hatásfoka. A vizsgálatok során is látszott, hogy a reakció sebessége csökkent, majd újabb adag szulfit hatására ismét megnőtt, ezért fontos a szulfitionok folyamatos pótlása.

Ipari alkalmazás szempontjából vizsgálva a dolgot, a kén-dioxidos módszer ellen szól a nagy beruházási költség, ugyanis a kén égetésére alkalmas berendezés beszerzési és üzemeltetési költségei jelentősek. Ennél olcsóbb megoldás nátrium-szulfit-oldat folyamatos adagolása a reakcióelegyhez. Akár az új technológiával fölöslegessé vált hidrogén-peroxid adagoló is befogható erre a célra, így a technológiának ez a része már adott.

A laborkísérletek ipari léptékekbe való átültetése igen hosszú folyamat lenne, ugyanis számtalan más tényező is befolyásolhatja a reakciót, amit még nem vizsgáltam. Például, ilyen lehet a nyomás növelése a reaktorban, növelve ezzel az oxigén oldódásának mennyiségét a reakcióelegyben. Ezen kívül a léptékek megváltoztatásával számos olyan technológiai probléma adódhat, amelyet meg kell oldani, ezért az esetleges gyakorlatba való alkalmazáshoz nagyon sok idő (és a próbálkozásokhoz talán még több pénz) szükséges.

7. Irodalomjegyzék

- ¹ Wensheng Zhang; David M. Muir; Pritam Singh Iron(II) oxidation by SO₂/O₂ in acidic media Part I. Kinetics and mechanism - Hydrometallurgy 55 (2000) 229–245
- ² Barak Morgan and Ori Lahav The effect of pH on the kinetics of spontaneous Fe(II) oxidation by O₂ in aqueous solution – basic principles and a simple heuristic description - Chemosphere 68 (2007) 2080–2084
- ³ K. Bal Reddy; R. van Eldrik Kinetics and mechanism of the sulfite-included autoxidation of Fe(II) in acidic aqueous solution- *Atmospheric Environment* Vol. 26A, No. 4, pp. 661-665, 1992
- ⁴ Wensheng Zhang; David M. Muir; Pritam Singh Iron(II) oxidation by SO₂/O₂ in acidic media Part II. Effect of copper - Hydrometallurgy 58 (2000) 117–125
- ⁵ R. P. Colborn; M. J. Nicol An investigation into the kinetics and mechanism of the oxidation of iron (II) by oxygen in aqueous chloride solutions - Journal of the south african institute of mining and metallurgy 1973 April (281-289)
- ⁶ Dóka Éva A kén(IV) autooxidációja ezüst(I) és peroxodiszulfát-ion jelenlétében, Debreceni Egyetem, Szervetlen és Analitikai Kémiai Tanszék (2008)
- ⁷ Gábor Lente Reactions of the iron(III) hydroxo dimer with inorganic ligands
- ⁸ Werner Stumm and G. Fred Lee Oxygenation of Ferrous Iron - Department of Sanitary Engineering, Harvard University, Cambridge, Mass.
- ⁹ J. Michael Trapp; Frank J. Millero The Oxidation of Iron(II) with Oxygen in NaCl Brines - J Solution Chem (2007) 36: 1479–1493