

УДК 544.431.24:[546.733'732-31 + 546.723-31

КИНЕТИКА РАСТВОРЕНИЯ ОКСИДОВ КОБАЛЬТА CO_3O_4 И ЖЕЛЕЗА Fe_3O_4 В СЕРНОЙ КИСЛОТЕ

¹Елисева Е.А., ¹Слынько Л.Е., ²Плахотная О.Н., ³Кузин А.В.,
³Горичев И.Г., ³Атанасян Т.К.

¹Московский государственный технический университет им. Н.Э. Баумана,
Москва, e-mail: el.yakusheva@yandex.ru;

²Первый Московский государственный медицинский университет им. И.М. Сеченова,
Москва, e-mail: Plahotnaya.o@mail.ru;

³Московский педагогический государственный университет, Москва, e-mail: tatanassian@mail.ru

Вопросы травления оксидных отложений с поверхности сталей, содержащих кобальт и железо, всегда имели практическую значимость и были актуальными. Изучив большое количество материала по данному вопросу, авторы констатируют, что некоторые аспекты проблемы еще не до конца изучены (к ним относятся влияние характеристик растворов электролитов, выявление механизма действия этих факторов). Оксиды кобальта и железа широко используются как катализаторы различных химических процессов (окисление метана и угарного газа, дегидрирование парафинов и др.). Их свойства зависят от особенностей поверхности, которая определяет кинетику растворения оксидов. Проведенные экспериментальные исследования по воздействию минеральных кислот (в частности, H_2SO_4) на скорость гетерогенной реакции (Co_3O_4 и Fe_3O_4 в кислой среде) выявили природу лимитирующей стадии, которая состоит в формировании поверхностных соединений вида – $\text{MeOH}_2^+ \leftrightarrow \text{HSO}_4^-$ и их последующего перехода в раствор электролита. Также разработан системный анализ кривых растворения оксидов для расчета кинетических параметров: энергии активации и порядков реакции по ионам водорода и сульфат-ионам.

Ключевые слова: оксид кобальта, оксид железа, кинетика, растворение, моделирование, модель Бартона – Странского, метод Хоугена – Ватсона

KINETICS OF DISSOLUTION OF OXIDES OF COBALT CO_3O_4 AND IRON Fe_3O_4 IN SULFURIC ACID

¹Eliseeva E.A., ¹Slynko L.E., ²Plakhotnaya O.N., ³Kuzin A.V., ³Gorichev I.G., ³Atanasyan T.K.

¹Bauman Moscow State Technical University, Moscow, e-mail: el.yakusheva@yandex.ru;

²First Moscow State Medical University named after I.M. Sechenov, Moscow, e-mail: Plahotnaya.o@mail.ru;

³Moscow Teachers State University, Moscow, e-mail: tatanassian@mail.ru

Issues of etching oxide deposits from the surface of the steel containing cobalt and iron, always had the practical significance and were relevant. Having studied the great amount of material on the subject, the authors noted that some aspects of the problem are not yet fully explored (this includes the influence of characteristics of electrolyte solutions, revealing the mechanism of action of these factors). Cobalt and iron oxides are widely used as catalysts for various chemical processes (oxidation of methane and carbon monoxide, dehydrogenation of paraffins, etc.). Their properties depend on the characteristics of the surface that defines the kinetics of dissolution of oxides. Conducted a pilot study on effects of mineral acids (in particular, H_2SO_4) at a velocity of heterogeneous reactions (Co_3O_4 and Fe_3O_4 in an acidic medium) revealed the nature of sunset stage, which consists in the formation of surface-type compounds and their subsequent transition in electrolyte solution. A systematic analysis of the curves of the dissolution of oxides to calculate kinetic parameters: activation energy and orders of reaction of the hydrogen ion and sulfate ions.

Keywords: cobalt oxides, iron oxides, kinetics, dissolution, modelling, Barton-Stranskiy model, Hougen – Watson method

Проведенные экспериментальные исследования растворения оксидных фаз позволяют детально описать процессы поведения твердой фазы в кислой среде, объяснить явления, протекающие на поверхности оксидов, с учетом их кислотно-основных характеристик и механизма растворения, провести моделирование топомимических реакций.

Цель исследования состоит в изучении и моделировании процесса растворения Co_3O_4 и Fe_3O_4 в серной кислоте.

Материалы и методы исследования

Для исследований брали образцы массой 500 мг с $d = 80 \div 100$ мкм. Идентифика-

цию оксидов проводили методами рентгенофазового, ИК- и термоанализами.

Для выяснения механизма растворения твердых образцов оксидов металлов в кислых средах эксперимент проводился в приборе (термостатируемый реактор объемом 0,5 л) для изучения кинетики растворения твердых образцов, исключаящем влияние, каких-либо неконтролируемых факторов на изучаемое явление. Температура опыта 363 К. Эксперимент проводился при различных значениях pH и концентрациях минеральной кислоты.

Через определенные промежутки времени проводили отбор проб жидкой фазы из

реакционного сосуда стеклянным фильтром Шотта. Концентрацию ионов кобальта определяли спектрофотометрически (спектрофотометр УФ-3100) с помощью роданида аммония, а железа – с помощью о-фенантролина.

Полученные экспериментальные данные по влиянию концентрации кислоты на скорость растворения оксида кобальта Co_3O_4 и Fe_3O_4 представлены на рис. 1 (точки – данные эксперимента, линии – результат моделирования). Долю растворенного вещества α рассчитывали по уравнению: $\alpha = D_i/D_\infty$.

Результаты исследования и их обсуждение

Расчет кинетических параметров. Был проведен анализ экспериментальных кинетических данных с помощью уравнений гетерогенной кинетики, который позволил определить порядки реакций по различным ионам (n_i), удельную скорость растворения (W_i), ее зависимость от концентрации раствора, а также энергии активации реакций (E_a) [1–4].

Кинетика гетерогенных реакций базируется на обязательном учете изменения поверхности частиц в процессе растворения во времени, кроме того, как правило, гетерогенные реакции характеризуются постоянством скорости во времени (1) [5–7].

В этом случае скорость растворения оксида можно представить уравнением [8]:

$$\frac{\partial \alpha}{\partial t} = W_i \cdot f(\alpha), \quad (1)$$

где W_i – удельная скорость растворения; $f(\alpha)$ – функция, которая учитывает, как

меняется поверхность оксида с течением времени.

Для выяснения механизма растворения и моделирования этого явления брали модель Бартона – Странского (2):

$$\alpha = 1 - \exp[-A \cdot sh(W \cdot t)],$$

$$\frac{\partial \alpha}{\partial t} = W(1 - \alpha) \sqrt{A^2 + \ln^2(1 - \alpha)}, \quad (2)$$

где A – константа. Ее значение прямо пропорционально числу активных центров на поверхности одной частицы оксида.

Для нахождения значений переменных W и A использовались методы нелинейного регрессионного анализа и компьютерная программа MathCad.

Из данных таблицы и рис. 2 (точки – экспериментальные данные, линии – результат моделирования по уравнению (3)) следует, что оксид кобальта Co_3O_4 растворяется быстрее в серной кислоте, чем оксид железа Fe_3O_4 . Порядок реакции по ионам водорода для двух оксидов равен приблизительно 0,5. (все результаты получены на основе модели Бартона – Странского).

Полученные данные позволяют описать связь удельной скорости растворения оксидов Co_3O_4 и Fe_3O_4 от концентрации H_2SO_4 обобщенным уравнением

$$W = W_0 \cdot \left(\frac{[\text{H}^+]}{[\text{H}^+] + K_1} \right) \left(\frac{[\text{A}^-]}{[\text{A}^-] + K_2} \right) \cdot \left(e^{\frac{E_a}{RT}} \right), \quad (3)$$

где $[\text{A}^-] \equiv [\text{HSO}_4^-]$, W_0 – константа скорости растворения, K_1, K_2 – постоянные.

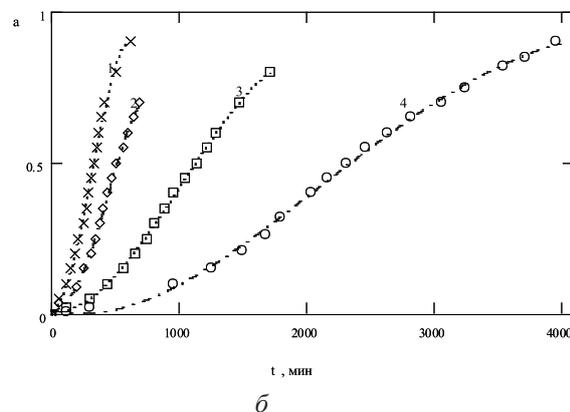
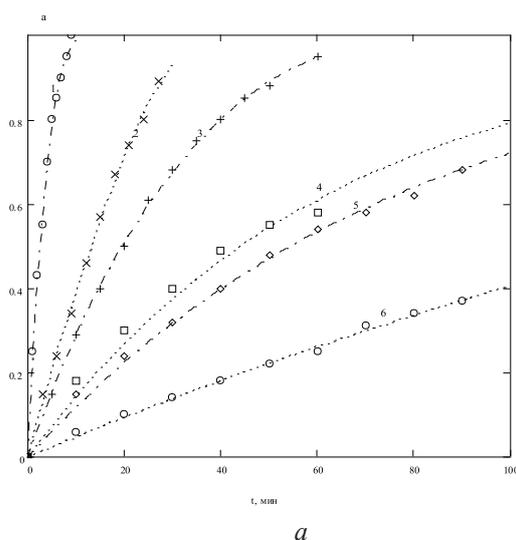


Рис. 1. а) зависимость доли растворенного оксида Co_3O_4 от времени при различных концентрациях серной кислоты (моль/л): 1 – 10,0; 2 – 5,93; 3 – 2,97; 4 – 1,0; 5 – 0,57; 6 – 0,12; $T = 363,2 \text{ K}$; б) зависимость доли растворенного оксида Fe_3O_4 от времени при различных концентрациях серной кислоты (моль/л): 1 – 10,3; 2 – 7,82; 3 – 3,86; 4 – 2,44; $T = 293 \text{ K}$

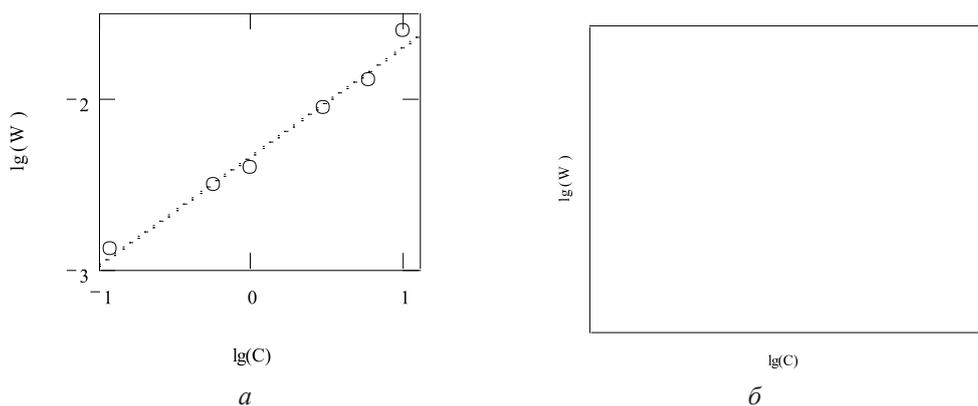


Рис. 2. а) зависимость логарифма скорости ($\lg W$) от логарифма концентрации ($\lg C(H_2SO_4)$) при растворении Co_3O_4 в серной кислоте; б) зависимость логарифма скорости ($\lg W$) от логарифма концентрации ($\lg C(H_2SO_4)$) при растворении Fe_3O_4 в серной кислоте

Таблица 1

Удельная скорость растворения оксидов Co_3O_4 и Fe_3O_4 в зависимости от концентрации H_2SO_4

$[H_2SO_4]$, моль/л	$\lg W$, мин ⁻¹	$[H_2SO_4]$, моль/л	$\lg W$, мин ⁻¹
Co_3O_4		Fe_3O_4	
0,12	-2,9	2,44	-3,5
0,57	-2,5	3,86	-3,1
1,00	-2,4	7,82	-2,8
2,97	-2,1	10,3	-2,6
5,93	-1,9		
10,00	-1,6		

Моделирование механизма растворения оксидов кобальта и железа в неорганической кислоте. Растворение оксидов в кислотах происходит на поверхностных дефектах кристаллической решетки, так называемых активных центрах растворения оксидов, адсорбированных ионы H^+ и ионные пары $H^+ \dots A^-$.

Метод Хоугена – Ватсона позволяет провести моделирование влияния рН и концентрации кислот на скорость растворения оксидов [8–10].

В этом случае скорость растворения оксидов кобальта и железа будет выражаться уравнением [9–10]:

$$W = W_0 \cdot \Gamma(H^+) \cdot \Gamma(MOH^+). \quad (4)$$

Предположительно на поверхности оксидов образуются частицы гидроксокомплексов металлов такого же состава, что и находящиеся в растворе. Для расчета концентрации гидроксокомплексов использовали уравнения

материального баланса в реакциях гидролиза по ионам водорода, кобальта и железа; уравнения гидролиза по всем ступеням для расчета констант гидролиза [2, 8]. Метод Хоугена – Ватсона предполагает, что зависимость концентрации ионов на поверхности оксидов и в растворе подчиняется изотерме Ленгмюра, что позволяет связать поверхностную и объемную концентрации ионов (уравнение (5)).

Зависимость удельной скорости растворения оксидов кобальта Co_3O_4 и Fe_3O_4 в разбавленной серной кислоте выражается уравнениями (5–7).

Концентрацию ионов $Co(OH)_n^{3-n}$ и $Fe(OH)_n^{3-n}$ можно выразить через общую концентрацию ионов Co^{3+} и Fe^{3+} , если установлено их содержание в растворе. В этом случае $C(Co(OH)_n^{3-n}) = C(Co(III)) \cdot \alpha_i$ и $C(Fe(OH)_n^{3-n}) = C(Fe(III)) \cdot \alpha_i$. Тогда скорость равна

$$W = k \cdot \Gamma([H^+]) \cdot \Gamma(Co(OH)_n^{3-n}) = W^0 \cdot \left(\frac{C(Co(OH)_n^{3-n})}{C(Co(OH)_n^{3-n}) + K_2} \right) \cdot \left(\frac{[H^+]}{[H^+] + [K_1]} \right) \cdot [H^+],$$

$$W = k \cdot \Gamma([H^+]) \cdot \Gamma(Fe(OH)_n^{3-n}) = W^0 \cdot \left(\frac{C(Fe(OH)_n^{3-n})}{C(Fe(OH)_n^{3-n}) + K_2} \right) \cdot \left(\frac{[H^+]}{[H^+] + [K_1]} \right) \cdot [H^+]. \quad (5)$$

Если проводить моделирование процесса растворения оксида и принять, что ионы CoOH^{2+} и FeOH^{2+} выступают в качестве поверхностно-активных частиц, то зависимость скорости процесса от концентрации ионов будет выглядеть следующим образом (α_1 – количество ионов в растворе):

$$W_2 = W_2^0 \cdot \left(\frac{[\text{Co}^{3+}] \cdot \alpha_1}{[\text{Co}^{3+}] \cdot \alpha_1 + K_2} \right) \cdot \left(\frac{[\text{H}^+]}{[\text{H}^+] + [K_1]} \right) \cdot [\text{H}^+],$$

$$W_2 = W_2^0 \cdot \left(\frac{[\text{Fe}^{3+}] \cdot \alpha_1}{[\text{Fe}^{3+}] \cdot \alpha_1 + K_2} \right) \cdot \left(\frac{[\text{H}^+]}{[\text{H}^+] + [K_1]} \right) \cdot [\text{H}^+], \quad (6)$$

для ионов $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$ и $\text{Co}(\text{OH})_2^+$:

$$W_2 = W_2^0 \cdot \left(\frac{[\text{Co}^{3+}] \cdot \alpha_2}{[\text{Co}^{3+}] \cdot \alpha_2 + K_2} \right) \cdot \left(\frac{[\text{H}^+]}{[\text{H}^+] + [K_1]} \right) \cdot [\text{H}^+],$$

$$W_2 = W_2^0 \cdot \left(\frac{[\text{Fe}^{3+}] \cdot \alpha_2}{[\text{Fe}^{3+}] \cdot \alpha_2 + K_2} \right) \cdot \left(\frac{[\text{H}^+]}{[\text{H}^+] + [K_1]} \right) \cdot [\text{H}^+], \quad (7)$$

где α_2 – доля ионов $\text{Co}(\text{OH})_2^+$ и $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$, W_2^0 – удельная константа скорости растворения; K_1 , K_2 – величины обратные константам адсорбции.

Чтобы выбрать поверхностно-активную частицу и проверить верность представленных уравнений, было проведено моделирование влияния различных значений pH на скорость растворения оксидов кобальта при различных значениях pH [10]. (Для магнетита моделирование аналогичное.) Результаты, полученные при моделировании, показаны на рис. 3.

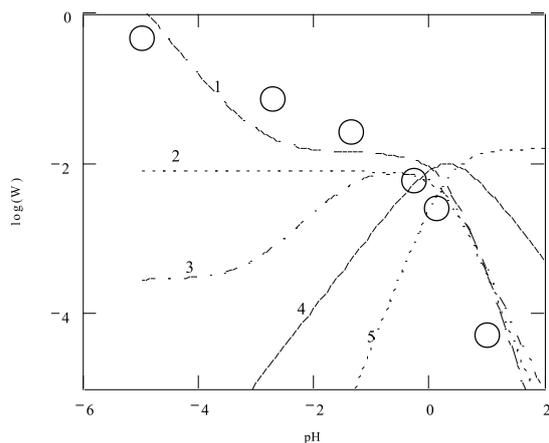


Рис. 3. Результаты моделирования влияния концентрации серной кислоты на удельную скорость растворения Co_3O_4 с учетом присутствия в растворе сульфато- и гидроксокомплексов кобальта (3+).

Точки – эксперимент, линии – моделирование с участием ионов: 1 – CoHSO_4^{2+} ; 2 – CoOH^{2+} ; 3 – $\text{Co}(\text{OH})_2^+$; 4 – CoSO_4 ; 5 – CoOHSO_4^0

Результаты моделирования показали, что на поверхности оксида кобальта Co_3O_4 и железа Fe_3O_4 присутствует активная частица CoOH^{2+} и FeOH^{2+} в случае низкой концентрации ионов водорода. При увеличении концентрации серной кислоты скорость растворения начинает определять другая поверхностно-активная частица, а именно CoHSO_4^{2+} и FeHSO_4^{2+} .

Выводы

1. На основе изучения кинетики растворения твердых фаз в растворах кислот показано, что необходимо учитывать влияние природы центров растворения оксидов на скорость реакции.

2. Разработан анализ кривых растворения (α -t) оксидов для расчета кинетических параметров (W_p , n_{H^+} , $E_{\text{ак}}$). Модель Бартон – Странского оптимальна для описания механизма растворения с учетом фрактальной геометрии.

3. Нами установлено, что оксид кобальта Co_3O_4 растворяется быстрее в серной кислоте, чем оксид железа Fe_3O_4 . Порядок реакции по ионам водорода для двух оксидов равен приблизительно 0,5.

4. При моделировании процессов растворения показано, что на поверхности оксида кобальта Co_3O_4 и Fe_3O_4 присутствует активная частица FeOH^{2+} и CoOH^{2+} .

Список литературы

1. Бокштейн Б.С., Менделев М.И., Похвиснев Ю.В. Физическая химия: термодинамика и кинетика. – М.: Изд-во «МИСИС», 2012. – 258 с.

2. Батлер Дж. Ионные равновесия. – Л.: Химия, 1973. – 448 с.
3. Дельмон Б. Кинетика гетерогенных реакций. – М.: Мир, 1972. – 555 с.
4. Барре П. Кинетика гетерогенных процессов. – М.: Мир, 1976. – 400 с.
5. Киселев М.Ю. Механизм и кинетика растворения пирита методом электрохимической хлоринации // Известия высших учебных заведений. Горный журнал. – 2010. – № 4. – С. 101–104.
6. Корценштейн Н.М., Самуйлов Е.В. Объемная конденсация при гетерогенных реакциях // Коллоидный журнал. – 2013. – Т. 75, № 1. – 84 с.
7. Колесников В.А., Капустин В.А., Капустин Ю.И., Исаев М.К., Колесников А.В. Оксиды металлов – перспективные материалы для электрохимических процессов // Стекло и керамика. – 2016. – № 12. – С. 23–28.
8. Якушева Е.А., Горичев И.Г., Атанасян Т.К., Изотов А.Д. Изучение кинетики растворения оксидов кобальта (Co_3O_4 , Co_2O_3) при различных концентрациях H_2SO_4 , HCl , ЭДТА и рН // Волгоград: Тезисы XIX Менд. съезда по общей и прикладной химии. – 2011. – Т. 3 – С. 366.
9. Якушева Е.А., Горичев И.Г., Атанасян Т.К., Лайнер Ю.А. Кинетика растворения оксидов кобальта в кислых средах // Металлы. – 2010. – № 2. – С. 21–27.
10. Якушева Е.А., Горичев И.Г., Атанасян Т.К., Плахотная О.Н., Горячева В.Н. Моделирование кинетических процессов растворения оксидов кобальта и меди в серной кислоте // Вестник МГТУ им. Н.Э. Баумана. Сер. Естественные науки. – 2017. – № 3. – С. 124–134.

References

1. Bokshtejn B.S., Mendelev M.I., Pohvisnev Ju.V. Fizicheskaja himija: termodinamika i kinetika. M.: Izd-vo «MISIS», 2012. 258 p.
2. Batler Dzh. Ionnye ravnovesija. L.: Himija, 1973. 448 p.
3. Delmon B. Kinetika geterogennyh reakcij. M.: Mir, 1972. 555 p.
4. Barre P. Kinetika geterogennyh processov. M.: Mir, 1976. 400 p.
5. Kiselev M.Ju. Mehanizm i kinetika rastvorenija p-rita metodom jelektrohimičeskoj hlorinacii // Izvestija vysshih uchebnyh zavedenij. Gornyj zhurnal. 2010. no. 4. pp. 101–104.
6. Korcenshtejn N.M., Samujlov E.V. Obemnaja kondensacija pri geterogennyh reakcijah // Kolloidnyj zhurnal. 2013. T. 75, no. 1. 84 p.
7. Kolesnikov V.A., Kapustin V.A., Kapustin Ju.I., Isaev M.K., Kolesnikov A.V. Oksidy metallov perspektivnyje materialy dlja jelektrohimičeskih processov // Steklo i keramika. 2016. no. 12. pp. 23–28.
8. Jakusheva E.A., Gorichev I.G., Atanasjan T.K., Izotov A.D. Izuchenie kinetiki rastvorenija oksidov kobalta (Co_3O_4 , Co_2O_3) pri razlichnyh koncentracijah H_2SO_4 , HCl , JeDTA I rN // Volgograd: Tezisy XIX Mend. sezda po obshhej i prikladnoj himii. 2011. T. 3. pp. 366.
9. Jakusheva E.A., Gorichev I.G., Atanasjan T.K., Lajner Ju.A. Kinetika rastvorenija oksidov kobalta v kislyh sredah // Metally. 2010. no. 2. pp. 21–27.
10. Jakusheva E.A., Gorichev I.G., Atanasjan T.K., Plahotnaja O.N., Gorjacheva V.N. Modelirovanie kineticheskih processov rastvorenija oksidov kobalta i medi v sernoj kislotte // Vestnik MGTU im. N. Je. Baumana. Ser. Estestvennye nauki. 2017. no. 3. pp. 124–134.