

4840977

Панкратов Дмитрий Васильевич

**Изучение кинетических закономерностей растворения оксидов
железа в системе
1-гидроксиэтилидендифосфоновая кислота (ОЭДФ)-HCl-H₂O**

**Специальность 02.00.01 – неорганическая химия;
02.00.04 – физическая химия**

АВТОРЕФЕРАТ

**диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук**

17 MAR 2011

Москва-2011

Работа выполнена на кафедре общей и аналитической химии биолого-химического факультета Московского педагогического государственного университета.

Научный руководитель

доктор химических наук,
профессор
Горичев Игорь Георгиевич

Официальные оппоненты:

доктор химических наук,
профессор
Ковальчукова Ольга Владимировна

доктор химических наук,
профессор
Мансуров Герман Николаевич

Ведущая организация:

Институт металлургии и материаловедения им. А. А. Байкова РАН

Защита диссертации состоится 4 апреля 2011г. в 17⁰⁰ часов на заседании диссертационного совета Д 212.154.25 при Московском педагогическом государственном университете по адресу: 119021, Москва, Несвижский переулок, д.3.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке МПГУ по адресу: 119991, Москва, ул. Малая Пироговская, д.1., стр. 1.

Автореферат разослан "2" марта 2011 г

**Ученый секретарь
диссертационного совета**



Пугашова Н.М.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность проблемы. Оксиды железа являются объектами, на которых отрабатывались принципы и модели каталитических и кинетических процессов, протекающих на границе оксид/газ, оксид/раствор. Многочисленные исследования по изучению влияния различных факторов на кинетику растворения оксидов железа в растворах электролитов были направлены на проверку применимости различных модельных представлений гетерогенной, электрохимической и химической кинетики. Несмотря на огромный теоретический и практический материал, накопленный за последние десятилетия, неизвестен механизм и природа лимитирующей стадии растворения оксидов железа, не до конца изучены детали стимулирования процессов растворения железистоокисных фаз, что не позволяет оптимизировать процесс удаления отложений, травления окалин, выщелачивания полиметаллических руд с целью удаления оксидов железа. Наиболее актуальной проблемой гидрометаллургии и химической технологии обработки материалов является поиск новых стимуляторов процесса растворения оксидных фаз. Наиболее перспективными реагентами являются неводные растворители, комплексоны, однако их широкое применение ограничено недостаточной изученностью протекающих в их присутствии процессов.

Результаты систематических исследований позволяют детально описать процессы растворения оксидов и связать поверхностные электрохимические явления на оксидах железа с их кислотно-основными свойствами и механизмами растворения. Для решения этих вопросов представляется актуальным обобщение большого количества кинетических данных в теоретическом плане и поиск стимуляторов процесса растворения железосодержащих оксидов.

Цель работы состоит в изучении особенностей влияния ОЭДФ на кинетику растворения оксидов железа в солянокислых растворах и разработке обобщенной электрохимической модели процесса растворения, основанной на влиянии потенциала и градиента концентраций ионов водорода на границе оксид/электролит.

Для реализации этих целей были поставлены следующие задачи:

а) экспериментально установить особенности влияния различных факторов: состава раствора, pH, температуры, - на скорость растворения оксидов железа в водных, неводных и смешанных средах;

б) исследовать влияние добавок ОЭДФ на кислотно-основные и адсорбционные равновесия на границе оксиды железа/растворы электролитов и дать количественное описание этих явлений;

в) изучить природу окислительно-восстановительных реакций на границе оксид/раствор в присутствии ОЭДФ в водных и смешанных растворах;

г) усовершенствовать методики обработки экспериментальных данных и провести системный анализ кинетических процессов растворения оксидов железа в солянокислых водно-неводных растворах ОЭДФ с использованием представлений фрактальной геометрии поверхности растворения оксидных фаз;

д) предложить схему механизма растворения оксидов железа в присутствии ОЭДФ и на ее основе разработать рекомендации по созданию новых композиций для растворения железосодержащих фаз.

Научная новизна работы.

1. На основе анализа экспериментальных данных предложен электрохимический механизм катодного растворения магнетита, основанный на сопряженном переходе ионов H^+ и $Fe(OH)^+$.

2. Впервые проведено обобщение уравнений гетерогенной кинетики для анализа кривых растворения оксидов железа на основе вероятностного подхода описания кинетических процессов. Разработанный метод позволяет учитывать фрактальную размерность растворяющейся поверхности, выявить условия возникновения точки бифуркации и диссипативной структуры.

3. Предложены новые компьютерные методики расчета кислотно-основных и адсорбционных характеристик оксидных фаз, позволяющие идентифицировать природу активных центров, виды равновесий, возникающих на границе оксид/раствор.

4. На основании анализа кинетических данных предложена обобщенная схема механизма растворения оксидов железа, применимая в широком диапазоне концентраций фонового электролита в водных и смешанных растворах. Данная схема позволила

- объяснить наличие максимума скорости растворения и адсорбции комплексных ионов от pH;

- установить, что процесс растворения определяется адсорбцией и переходом ионов в раствор, зависит от потенциала, возникающего на границе оксид/раствор;

- выявить особенности строения ДЭС, связанные с адсорбцией потенциалопределяющих ионов и кислотно-основными характеристиками;

- теоретически обосновать зависимости удельной скорости растворения от различных параметров (E, pH, температуры, концентрации комплексонов и неводных компонентов).

Практическая значимость. Результаты проведенных исследований и теоретическое моделирование процессов растворения позволяет оптимизировать технологические режимы:

- удаления окалина с поверхности теплоэнергетического оборудования;

- выщелачивания железа из обедненных железосодержащих руд и продуктов вторичной переработки техногенных отходов;

- травления окалина с поверхности углеродистых сталей.

Оптимальный режим заключается в использовании растворов ОЭДФ концентрации 0,01 М при pH 1,5-2,5; $T \leq 90^\circ C$ в присутствии протонированного комплекса $Fe(II)$ -ОЭДФ или добавок неводных компонентов (pH<1,5).

На защиту выносятся:

1) экспериментальные результаты по изучению влияния внешних факторов (pH, температура, величина потенциала на границе оксид/электролит) на

процесс растворения оксидов железа в водных и водно-неводных растворах хлороводородной кислоты и ОЭДФ, а также на адсорбцию ионов на оксидах;

2) методики системного анализа и обработки экспериментальных данных по кинетике растворения оксидов железа с использованием уравнений гетерогенных процессов;

3) схема многостадийного механизма растворения оксидов железа в кислых средах, содержащих ОЭДФ.

Диссертация выполнена по плану НИР кафедры общей и аналитической химии Московского педагогического государственного университета, в рамках федеральной целевой программы «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009-2013 годы, проект «Разработка новых технологий стимулирования растворения оксидов и гидроксидов металлов с целью утилизации отходов техногенных образований и переработки обедненных руд» (Государственный контракт № П205 от 22 июля 2009 г.), гранта РФФИ на 2009-2011 гг. 09-03-00119а.

Апробация работы. Материалы исследований докладывались на научно-технических конференциях: «Вопросы экологии и природопользования в Южном Нечерноземье России» (Брянск, 2005 г.), научно-практической конференции студентов и аспирантов (Брянск, 2007 г.), Московском педагогическом государственном университете (2008-09 гг.), на XLV-XLVI научных конференциях факультета физико-математических и естественных наук Российского университета дружбы народов (2009-2010 гг.), конференции «Актуальные проблемы химической науки, практики и образования» (Курск, 2009 г.), I Международной конференции «Ресурсо- и энергосберегающие технологии в химической и нефтехимической промышленности» (Москва, РХТУ, 2009 г.), XVII Международной конференции по химической термодинамике в России (Казань, 2009 г.), 5-й Международной конференции по химии и химическому образованию «Свиридовские чтения 2010» (Минск, 2010г.)

Публикации. По материалам диссертации имеется 15 публикаций, из них 5 в журналах из Перечня ведущих рецензируемых научных журналов и изданий, рекомендованных ВАК.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, 5 глав, выводов и списка использованных литературных источников, включающего 308 наименований. Работа изложена на 196 страницах машинописного текста, содержит 73 рисунка и 18 таблиц.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ

В главе 1 представлен критический анализ работ, посвященных влиянию физико-химических характеристик оксидных соединений железа различного стехиометрического состава на кинетические процессы растворения в кислых средах. Дана оценка имеющихся экспериментальных данных и разработанных кинетических моделей растворения Fe_2O_3 , Fe_3O_4 в растворах с различными параметрами.

В главе 2 описаны объекты и методы исследования. В качестве объектов исследования использовали оксиды железа: Fe_3O_4 ; $\alpha, \gamma-Fe_2O_3$ квалификации "ХЧ".

а) *Методика кинетических исследований растворения.* Для кинетических исследований выделялась фракция оксидов железа размером 80-60 мкм. Навеску оксидов 200 мг вводили в термостатируемый реакционный сосуд, содержащий 0.400 ± 0.005 л исследуемого раствора заданной концентрации. Растворение оксидов проводили при перемешивании с частотой вращения 600-700 об/мин, (для снятия диффузионных ограничений).

Для разделения диффузионных и кинетических явлений, расчета кинетических постоянных, характеризующих скорость химического (кинетического) равновесия (W) первичные данные перестраивались в координатах, соответствующих уравнению:

$$\lg W = \lg W^0 + p \lg \left(1 - \frac{W}{W_0} \right) = \lg W^0 + p \lg \left(1 - \frac{W}{a \cdot \omega} \right)$$

где W^0 – постоянная скорости, $W_0 = 0.62k \cdot D^{2/3} \cdot \nu^{1/6} \cdot c_i \cdot \sqrt{\omega}$, p – порядок гетерогенной химической реакции, k – постоянная, c_i – объемная концентрация ионов вида i , D_i – коэффициент диффузии ионов вида i .

Регулирование pH осуществлялось добавлением к раствору соляной кислоты. Суммарную концентрацию ионов Fe(II) в пробе определяли фотоколориметрическим методом при помощи о-фенантролина с использованием спектрофотометра СФ-56.

б) *Методика адсорбционных исследований.* Изучение адсорбции ОЭДФ проводили в термостатируемой ячейке, в которую добавляли фоновый электролит (0,1М KCl, V=50мл) с различными значениями pH (0,5-6,0) и варьируемым составом, затем помещали навеску оксида Fe_3O_4 или Fe_2O_3 (1г). После установления равновесия (около 40 мин) отбиралась проба фильтрата (10 мл), в которой определяли концентрацию ионов. По убыли концентрации рассчитывали количество адсорбата. Адсорбция катионов водорода определялась из данных потенциометрического титрования оксидных суспензий.

в) *Методика исследования кислотно-основных характеристик* основана на использовании экспериментальных данных потенциометрического титрования суспензий оксидов железа, адсорбции катионов и анионов при различных значениях pH и анализе литературной зависимости электрокинетического потенциала от pH.

г) *Электрохимические измерения.* Изучение электрохимического поведения магнетита осуществляли с использованием потенциостатов IPC-Pro M и Solartron SI 1287. Магнетитовые электроды готовили из порошкообразных препаратов Fe_3O_4 . Образцы спекались и отжигались в инертной атмосфере аргона при $1100^\circ C$, а затем клеивались в стеклянные трубки. В качестве электрода сравнения использовали хлорсеребряный электрод, вспомогательным

служил платиновый электрод. Все электрохимические исследования проводили в стандартных электрохимических ячейках.

д) *Термический анализ* оксидов железа, ОЭДФ и ее калиевой соли проводился на приборах ДТА-М-5 и «Термоскан-2».

е) *ИК-спектроскопия* оксидных фаз осуществлялась на ИК Фурье-спектрометре ФСМ 1211 на приставке МНПВО, призма ZnSe.

ж) *Электронная микроскопия*. Микрофотографии исследуемых образцов были получены с использованием микроскопа JEM-100CX («Jeol», Япония)

з) *Рентгенофазовый анализ* структуры оксидов железа и ОЭДФ проводился на рентгеновском дифрактометре с гониометром Ultima IV(185mm).

ГЛАВА 3. Результаты экспериментального изучения влияния различных факторов на кинетику растворения оксидов железа (Fe_3O_4 , α - Fe_2O_3) в солянокислых растворах ОЭДФ.

В главе приводятся экспериментальные данные по влиянию ОЭДФ при различных условиях (температура, концентрация ионов водорода и хлорид-анионов) на кинетику растворения магнетита, гематита и маггемита в солянокислых растворах ОЭДФ.

3.1 Изучение влияния ОЭДФ на кинетику растворения Fe_3O_4 , Fe_2O_3 в хлороводородной кислоте.

Влияние концентрации ОЭДФ и pH на кинетику растворения оксидов железа.

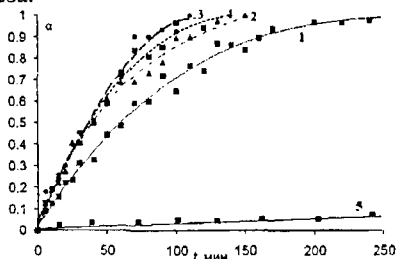


Рис.1. Влияние концентрации ОЭДФ (моль/л) на кинетику растворения γ - Fe_2O_3 в растворе HCl: 1-0,005; 2-0,01; 3-0,02; 4-0,05; 5-фоновый раствор ($T=298$ K, $pH=2$)

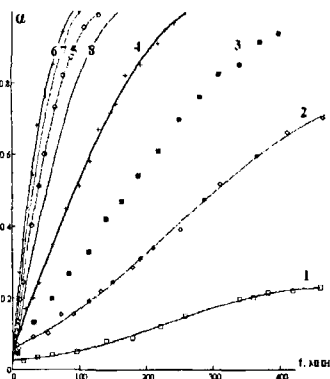


Рис.2. Зависимость доли растворенного оксида от времени при растворении γ - Fe_2O_3 ($T=323$ K) в солянокислом растворе ОЭДФ (0,01M) от pH: 1-4; 2-3,5; 3-3; 4-2,5; 5-2; 6-1,75; 7-1,6; 8-1,5.

Из кинетических кривых, представленных на рис.1 и рис.2, видно, что зависимость доли растворенного оксида от времени с увеличением концентрации ОЭДФ и рН проходит через максимум. Добавление комплексона значительно ускоряет процесс растворения по сравнению с раствором хлороводородной кислоты.

Влияние температуры. Изучение кинетики растворения оксидов железа в кислых растворах различного состава в интервале температур от 293 до 353 К показало, что средняя энергия активации растворения достаточно высока и составляет 66 и 72 кДж/моль для магнетита и маггемита соответственно. Это позволяет судить о том, что процесс растворения лимитируется кинетическими, а не диффузными процессами.

3.2. Этапы анализа кинетических кривых растворения оксидов железа в растворах ОЭДФ.

Для характеристики кинетических процессов растворения оксидов нами разработана методика последовательного анализа экспериментальных данных. Системный анализ кинетических кривых ($\alpha-t$) проводился с целью определения удельной скорости растворения (W).

3.2.1. *Анализ кинетических кривых с помощью метода аффинных преобразований.* Экспериментальные данные перестраивались в координатах $\alpha-t/t_{0.5}$, где $t_{0.5}$ -время растворения 50% навески. Найденная инвариантность этих кривых по отношению к рН, температуре и составу раствора указывает на то, что механизм растворения оксидов железа не изменяется при варьировании перечисленных параметров и во времени, т.е. последовательность стадий процесса остается одной и той же.

3.2.2. *Методы расчета удельной скорости растворения с использованием представлений фрактальной геометрии.* Для определения величины W все кинетические кривые в координатах $\alpha-t$ описывались уравнениями гетерогенной кинетики, учитывающими фрактальную размерность поверхности растворения (d) и распределение активных центров на поверхности оксида.

Для математического моделирования использовалось более 20 уравнений гетерогенной кинетики. Анализ кинетических кривых показал, что наиболее простой моделью, дающей достоверные результаты по критерию Фишера, является модель «сжимающегося объема» с поправкой на фрактальную размерность (1), что позволяет рассчитать удельную скорость растворения.

$$\alpha = d \cdot \int_0^{\xi} (1-\xi)^{d-1} d\xi = 1 - (1-Wt)^d \quad (1)$$

где ξ – относительный радиус частицы.

Кинетические кривые, имеющие как σ -, так и S-образный характер, описываются уравнениями цепного механизма (Бартона-Странского) вида:

$$\alpha = 1 - \exp(-A \cdot sh(Wt)) \quad (2)$$

где A – постоянная, пропорциональная количеству активных центров.

Две модели дают идентичные результаты по формальным порядкам и энергиям активации.

3.2.3. Зависимость удельной скорости растворения от различных параметров. Найдено, что зависимость удельной скорости растворения W_1 от концентрации ОЭДФ проходит через максимум (см. рис. 12). В интервале pH 1.5-2, при $C_{\text{ОЭДФ}} \leq 0,01\text{M}$ порядок по ОЭДФ составляет 0.6-0.7, данную зависимость можно описать эмпирическим уравнением:

$$W = W^0 \left(\frac{[H^+]}{[H^+] + K_1} \right) \left(\frac{[H_3L^+]}{[H_3L^+] + K_2} \right), \quad (3)$$

где $W^0 = 1,078 \text{ мин}^{-1}$; $K_1 = 10^{-2} \text{ моль/л}$, $K_2 = 0,058 \text{ моль/л}$ - кинетические постоянные ($C_{\text{ОЭДФ}} = 0,01 \text{ моль/л}$), $[H^+]$ и $[H_3L^+]$ - соответственно концентрации ионов.

Систематическое изучение влияния pH на скорость растворения оксидов железа в растворах ОЭДФ показало, что средний порядок по ионам водорода составляет 0,5, но W , в зависимости от концентрации ионов водорода, проходит через максимум при $\text{pH} \sim 1,5 \pm 0,2$ (см. рис. 12), который коррелирует с распределением концентраций ионов (H_3L^+).

3.3. Зависимость удельной скорости растворения оксидов железа в растворах хлороводородной кислоты от различных параметров.

Эффективный порядок скорости растворения по ионам водорода всех изученных оксидов железа составляет $(0,5 \pm 0,1)$.

Порядок по хлорид-аниону для изученных оксидов составил $1,5 \pm 0,1$. Таким образом, суммарный порядок по хлороводородной кислоте составил $2 \pm 0,2$. В диапазоне высоких концентраций влияние хлороводородной кислоты сводится к образованию аниона $[FeCl_4^-]$.

С ростом температуры раствора от 293 до 373 К скорость растворения оксидов увеличивается. На основе использования уравнения Аррениуса была рассчитаны эффективные энергии активации растворения оксидов ($E_{\text{ак}}$), которые составляют для $Fe_2O_3 - 80 \pm 2 \text{ кДж/моль}$; $Fe_3O_4 - 70 \pm 2 \text{ кДж/моль}$ в водных растворах.

3.4. Влияние неводных сред на кинетику растворения оксидов железа в солянокислых растворах, содержащих добавки ОЭДФ.

3.4.1. Влияние неводных растворителей (ацетилацетона, этиленгликоля, ацетона, глицерина, диметилформамида, диметилсульфоксида и др.) на скорость растворения оксидов. Изучено влияние неводных растворителей на кинетику растворения магнетита в HCl (таб. 1). Порядок скорости химической реакции по растворителям составляет для всех экспериментов $1,5 \pm 0,1$.

Таблица 1. Зависимость приведенного времени растворения и коэффициента эффективности (γ) при растворении магнетита в 5н HCl от объемной доли добавленного растворителя ($T=295\text{K}$).

	ацетилацетон				
об. %	0	5	10	15	20
$t_{0,5 \pm 2}$, мин	49	46	33	30	26
$\gamma = \frac{W_i, p}{W_i}$	1	1,06	1,19	1,67	1,85

ЭТИЛЕНГЛИКОЛЬ						
об. %	0	10	20	30	40	50
$t_{0,5} \pm 2$, мин	49	40	32	24	17	7
γ	1	1,23	1,56	2,06	2,97	6,84
ацетон						
об. %	0	10	20	30	50	
$t_{0,5} \pm 2$, мин	49	41	32	24	20	
γ	1	1,19	1,54	2,01	2,50	

Влияние неводных растворителей на энергию активации процесса растворения.

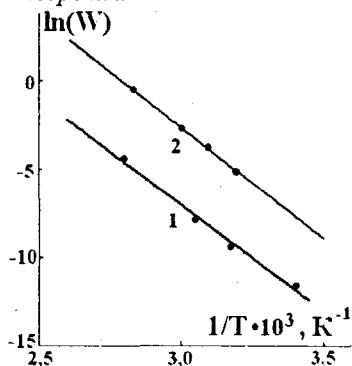
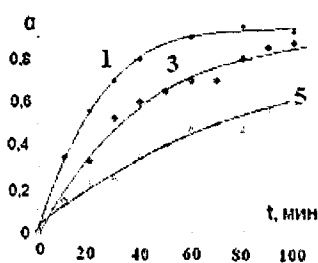


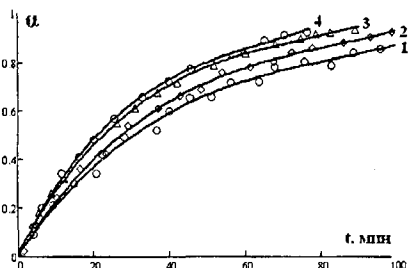
Рис.3. Зависимость логарифма скорости растворения магнетита от обратной температуры при растворении в 2н НСl (1) и в 2н НСl с 50% добавкой этиленгликоля (2)

Данные рис.3 позволяют рассчитать энергию активации растворения магнетита в водно-этиленгликолевом растворе, которая составляет 70 ± 2 кДж/моль, что идентично таковой для водного раствора (см. ранее). Предэкспоненциальные множители уравнения Аррениуса для водного и смешанного растворов соответственно равны $5,0 \cdot 10^{12}$ и $1,8 \cdot 10^{15}$.

3.4.2. Влияние добавок неводных сред на кинетику растворения оксидов в растворах, содержащих ОЭДФ



А



Б

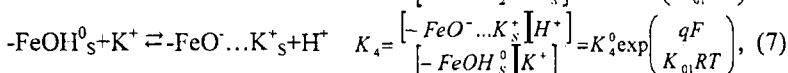
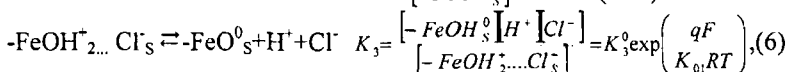
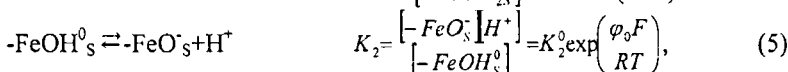
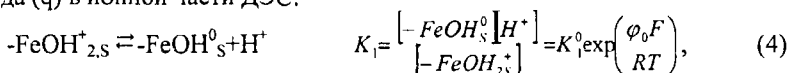
Рис.4. Зависимость доли растворенного магнетита от времени при рН=1(Б), 2(А) ($T=323$ К, $C(\text{ОЭДФ})=0,01$ М) при различных концентрациях этиленгликоля, %: 1-0; 2-10; 3-20; 4-30; 5-40.

В растворах, содержащих ОЭДФ, с рН, соответствующим максимуму скорости растворения, добавки неводных компонентов замедляют скорость процесса (рис. 4(А)). С понижением рН (особенно в сильноокислых средах) добавки растворителей приводят к некоторому повышению скорости растворения оксидов железа (рис. 4(Б)).

ГЛАВА 4. Исследование и моделирование влияния кислотно-основных характеристик и строения ДЭС на кинетику растворения оксидов железа.

4.1. Экспериментальное изучение кислотно-основных равновесий на границе оксид/электролит. Скорость растворения оксидов железа зависит от концентрации адсорбированных частиц, которые принимают участие в реакции. Нами изучено влияние рН на адсорбцию ионов водорода и комплексонов на оксидной поверхности.

При описании ионного двойного электрического слоя на границе оксид/электролит допускают, что между оксидом и раствором электролита существует четыре вида равновесий, зависящих от скачка потенциала (φ_0) и заряда (q) в ионной части ДЭС:



Результаты расчета констант кислотно-основных равновесий на границе оксид/электролит

Методика 1. На основе разработанных методик расчета констант равновесий (4)-(7) по анализу экспериментальных кривых потенциометрического титрования суспензий оксидов железа были рассчитаны значения констант, приведенные в табл.2.

Таблица 2. Значения отрицательных логарифмов констант кислотно-основных равновесий (4)-(7) из данных потенциометрического титрования суспензий.

Оксиды железа	$\text{p}K_1^0 \pm 0,2$	$\text{p}K_2^0 \pm 0,2$	$\text{p}K_3^0 \pm 0,2$	$\text{p}K_4^0 \pm 0,2$	$\text{pH}_{\text{ТНЗ}} \pm 0,2$
Fe_3O_4	4,6	9,0	6,3	7,3	6,8
$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	5,1	10,7	7,8	8,0	7,9
$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$	4,4	10,8	7,0	8,2	7,6

Методика 2. Расчет констант по зависимости ζ -потенциала от рН. Данные, полученные из анализа литературной зависимости электрокинетического

потенциала оксидов железа от pH (таб.3), согласуются с константами, полученными по методике 1.

Таблица 3. Значения отрицательных логарифмов констант кислотно-основных равновесий (4)-(7) из данных зависимости электрокинетического потенциала от pH.

Оксиды железа	$pK_1^0 \pm 0,2$	$pK_2^0 \pm 0,2$	$pK_3^0 \pm 0,2$	$pK_4^0 \pm 0,2$	$pH_{ТНЗ} \pm 0,2$
Fe_3O_4	4,4	9,0	6,2	7,1	6,7
$\alpha-Fe_2O_3$	6,2	10,2	8,1	8,3	8,2
$\gamma-Fe_2O_3$	4,0	11,0	7,3	7,7	7,5

Имеется линейная зависимость $\lg K_i^0 - \sqrt{C_{\text{ж}}}$, позволяющая проверять значения констант равновесий.

4.2. Влияние добавок растворителей на кривые титрования ОЭДФ и суспензий оксидов. Добавки неводных растворителей (рис.5) приводят к повышению величины pK, снижению кислотных свойств и уменьшению степени диссоциации различных форм ОЭДФ (таб.4). Значения pK для ОЭДФ в водных растворах рассчитаны по методу Бьеррума и составили: $pK_1=1,75$; $pK_2=2,50$; $pK_3=6,82$; $pK_4=10,29$; $pK_5=11,13$.

Таблица 4. Влияние добавок растворителей на pK_1 - pK_3 ОЭДФ

	N,N-диметилформамид			этиленгликоль			ацетон				
	pK_1	pK_2	pK_3		pK_1	pK_2	pK_3		pK_1	pK_2	pK_3
контр.	1,75	2,50	6,82	контр.	1,75	2,5	6,82	контр.	1,75	2,50	6,82
20%	2,02	2,91	7,05	20%	1,42	2,61	7,02	20%	1,78	2,65	6,95
40%	2,42	3,31	7,38	50%	1,35	2,75	7,12	30%	1,80	2,75	7,05
50%	2,87	3,70	7,65	70%	1,2	3,28	7,38	40%	1,82	3,25	7,25
60%	3,35	4,11	8,25	80%	1,2	3,3	7,58	50%	1,85	3,45	7,45
				92%	-	3,32	7,68				

Причины изменения констант заключается в изменении диэлектрической проницаемости среды при добавлении неводного компонента, что приводит к ослаблению кислотных свойств ионов ОЭДФ.

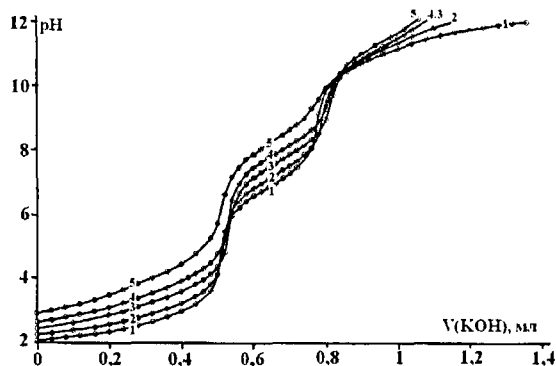


Рис.5. Зависимость pH от объема прилитой щелочи (1M KOH) при титровании ОЭДФ в водном (1) и водно-диметилформамидном (2-5) растворе с объемной долей растворителя: 2-20%; 3-40%; 4-50%; 5-60%.

4.3. Изучение адсорбции ионов водорода и анионов на оксидах железа в присутствии ОЭДФ и неводных сред.

4.3.1. Изучение адсорбции ионов водорода в водных растворах HCl.

Как видно из уравнений (4)-(7), адсорбция ионов H^+ на Fe_3O_4 в кислой среде сопровождается образованием поверхностных комплексонов $FeOH^{+2S}$ и $FeOH^{+2...}Cl^+_S$. В первом приближении адсорбционные закономерности описываются уравнениям Лэнгмюра с поправкой на строение ДЭС:

$$\Gamma_{H^+} = \Gamma_{H^+, \infty} \frac{[H^+]}{[H^+] + K} \quad (8)$$

где $K = K^0 \exp\left(\frac{\varphi^0 F}{RT}\right)$ - величина, обратная константе адсорбции, зависящая от потенциала, $\varphi^0 = \gamma \frac{RT}{F} \ln \left[\frac{[H^+]_0}{[H^+]} \right]$. Полученные закономерности подтверждаются кислотно-основной моделью (см. разд 4.1).

4.3.2. Исследование и моделирование коадсорбции хлорид-анионов и катионов водорода на поверхности магнетита.

Результаты изучения адсорбции хлорид-ионов на магнетите в области $0 \leq pH \leq 6$ для концентраций электролита 10^{-3} -1 моль/л представлены на рис. 6(A)

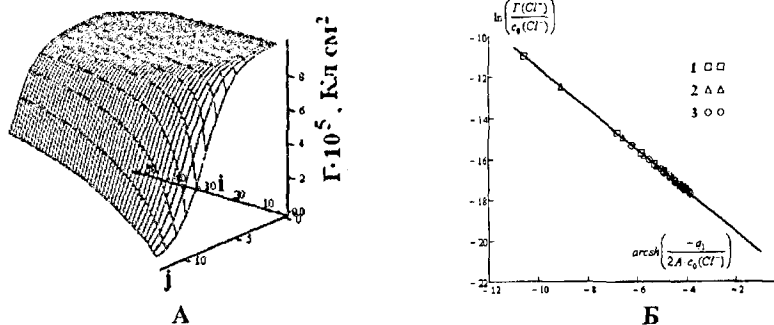


Рис.6. Результаты исследования зависимости адсорбции хлорид-ионов на магнетите от концентрации KCl ($C(Cl^-)=i/50$) и pH ($j/2$) (A); спрямленная изотерма адсорбции хлорид-ионов (9) на магнетите при различных pH: 1-3; 2-4; 3-5 (B)

Из анализа данных рис.6 следует, что с ростом концентрации хлорид-ионов величина адсорбции (Γ) увеличивается и стремится к предельному значению, что в первом приближении описывается изотермой Лэнгмюра с поправкой на строение ДЭС. С изменением значения pH ход изотермы имеет S-образный вид и характеризуется уравнением вида:

$$\Gamma(Cl^-) = kc_0(Cl^-) \cdot \exp \left(-\operatorname{arcsinh} \left(\frac{zq_1}{2A \cdot c_0(Cl^-)} \right) \right), \quad (9)$$

где $A = N_s \frac{[H_0^+]}{K_3^0}$.

Применимость уравнения (9) к данной системе доказывается спрямлением графиков в координатах $\ln\left(\frac{\Gamma(CI^-)}{c_0(CI^-)}\right) - \operatorname{arcsch}\left(\frac{-q_1}{2A \cdot c_0(CI^-)}\right)$ (рис.6Б). Рассчитанное

значение k не зависит от рН и концентрации электролита, незначительно зависит от природы оксида и составляет для Fe_3O_4 и Fe_2O_3 $(4,3 \pm 0,1) \cdot 10^{-10}$.

4.3.3. Влияние ОЭДФ на адсорбцию ионов водорода на поверхности магнетита в водных и смешанных растворах

Из анализа результатов адсорбционных данных влияния ОЭДФ на адсорбцию катионов водорода на магнетите следует, что адсорбция ионов ОЭДФ от рН проходит через два максимума и растет с увеличением концентрации H_3L^+ (подчиняется изотермам Ленгмюра с учетом распределения форм и потенциала от рН). Добавки неводных растворителей смешают величину рН точки нулевого заряда (ТНЗ) в щелочную область (рис.8) и уменьшает величину адсорбции катионов водорода. В первом приближении в области рН 1-3 двуволновая изотерма адсорбции ионов водорода описывается уравнением Ленгмюра (рис.7 и рис.8).

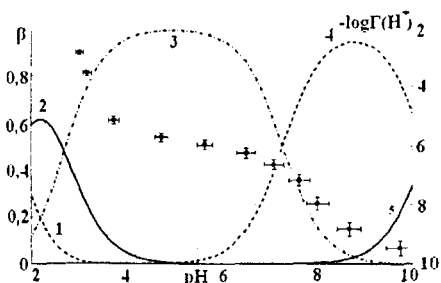


Рис.7. Адсорбция ионов водорода ($\Gamma(H^+)$, $Kл/см^2$) на $\alpha-Fe_2O_3$ в присутствии 0,01 М ОЭДФ (точки) и распределение форм ОЭДФ в зависимости от рН (β , линии): 1- H_4L ; 2- H_3L ; 3- H_2L^2 ; 4- HL^3 ; 5- L^4 (фоновый электролит - 0,1 М КСl).

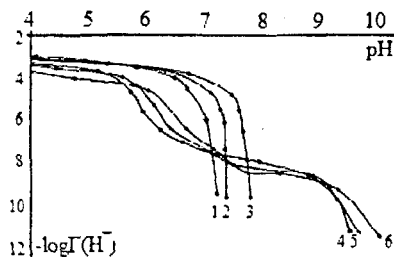


Рис.8. Влияние ДМФА и ОЭДФ на зависимость адсорбции катионов водорода ($\Gamma(H^+)$, $Kл/см^2$) от рН: 1 - фон; 2 - фон + 20% ДМФА; 3 - фон + 40% ДМФА; 4 - фон + 0,01 М ОЭДФ; 5 - фон + 0,01 М ОЭДФ + 20% ДМФА; 6 - фон + 0,01 М ОЭДФ + 40% ДМФА

4.4. Влияние потенциала и строения ДЭС на процессы, протекающие на границе твердая фаза/раствор

Результаты экспериментального изучения зависимости величины окислительно-восстановительного потенциала на границе Pt/раствор и магнетит/раствор. Из анализа данных, представленных на рис.9 и рис.10, следует, что с повышением концентрации и увеличением рН происходит снижение окислительно-восстановительного потенциала от 700 (рН=1) до -300 мВ (рН=5,87; $[H_4L]=0,022M$).

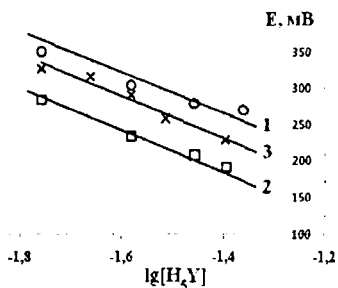


Рис.9. Зависимость потенциала системы Fe(III)-Fe(II)-серноокислый раствор ОЭДФ от концентрации комплексона на платиновом (1,2) и магнетитовом (3) электродах при различных рН: 1-1; 2-2 3-0,8.

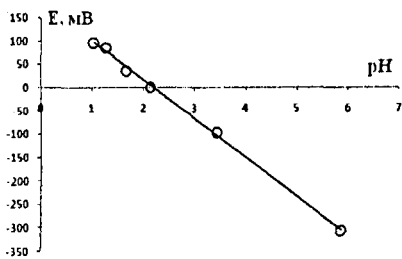
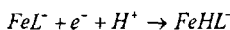


Рис.10. Зависимость потенциала системы Fe(III)-Fe(II)-серноокислый раствор ОЭДФ от рН на платиновом электроде.

Представляет интерес определить природу потенциалоопределяющей реакции, которая соответствует следующим электрохимическим параметрам, рассчитанным из данных рис.9 и рис.10:

$$\left(\frac{\partial E}{\partial pH}\right)_{C(H_4L), \lg \frac{[Fe(III)]}{[Fe(II)]}} = -83 \quad \left(\frac{\partial E}{\partial \lg[H_4L]}\right)_{pH, \lg \frac{[Fe(III)]}{[Fe(II)]}} = -287 \quad \left(\frac{\partial E}{\partial \lg \frac{[Fe(III)]}{[Fe(II)]}}\right)_{pH, C(H_4L)} = 59$$

Сопоставляя кривые распределения форм существования комплексона в растворе от рН с данными рис.9 и рис.10, можно сделать вывод, что потенциалоопределяющей является реакция:

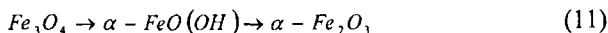


В этом случае уравнение Нернста с учетом распределения комплексных ионов и зависимости потенциала от рН имеет вид:

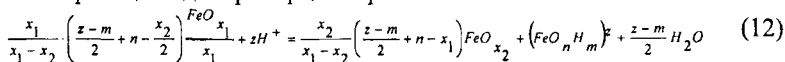
$$E(pH) = -0,480 + 0,059 \lg \frac{[FeL^-]}{[FeHL]} - 0,083 pH$$

где $[FeL^-]$, $[FeHL]$ - соответственно формы комплексонат-ионов Fe^{3+} и Fe^{2+} от рН

4.5.Термодинамический механизм диспропорционирования магнетита на границе оксид/раствор. Результаты изучения изменения состава оксидной фазы при растворении магнетита в хлороводородной кислоте методом рентгенофазового анализа позволяют сделать вывод, что поверхностный состав изменяется по схеме:



Это изменение осуществляется за счет обмена с раствором как ионов железа, так и ионов кислорода. Суммарный стехиометрический процесс будет определяться реакцией диспропорционирования:



Из анализа уравнения (12) следует, что стехиометрический состав поверхности оксидов железа принимает такое значение x_2 , которое соответствует минимальному значению свободной энергии Гиббса реакции.

4.6. Влияние потенциала на скорость катодного растворения магнетита. Экспериментально изучено электрохимическое поведение магнетитового электрода при различных значениях потенциала поляризации и рН (рис. 11).

В области небольших катодных перенапряжений ($\eta = \varphi - \varphi_{max}$) наблюдаются следующие электрохимические параметры: до максимума - $\left(\frac{\partial \varphi}{\partial \lg i}\right)_{[H^+][Cr]r} = 0,12B$;

$$(z-)(\beta-) = 0,5; \left(\frac{\partial \lg i}{\partial \lg [H^+]}\right)_{[Cr]r} \approx 1; \quad \left(\frac{\partial \varphi_{max}}{\partial pH}\right)_{[Cr]r} = -0,060; \quad \left(\frac{\partial \lg i_{max}}{\partial pH}\right)_{[Cr]r} = -0,5,$$

$$\left(\frac{\partial \lg i_{max}}{\partial \lg [Cl^-]}\right)_{[H^+]r} = +1 \text{ и после максимума } - \left(\frac{\partial \varphi}{\partial \lg i}\right)_{[H^+][Cr]r} = 0,12B; \quad \left(\frac{\partial \lg i}{\partial \lg [H^+]}\right)_{[Cr]r} \approx 0$$

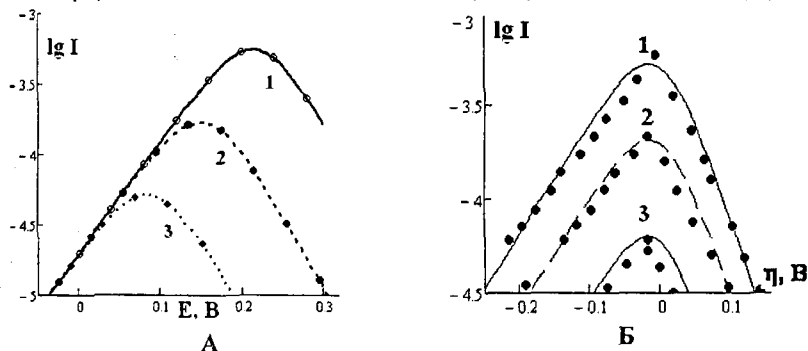
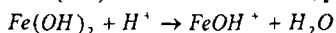
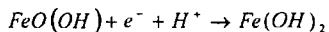
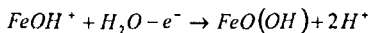


Рис.11. Зависимость логарифма плотности катодного тока $[A/cm^2]$ от потенциала (А) и перенапряжения на магнетитовом электроде в потенциостатическом режиме при различных значения рН: 1-1; 2-2; 3-3 (точки – экспериментальные данные, линии – графическое изображение уравнения (13))

Из анализа данных следует, что процесс при катодной поляризации магнетитового электрода, сопряженный с растворением, можно описать уравнениями:



Анодный процесс при электрохимической поляризации магнетита описывается уравнениями:



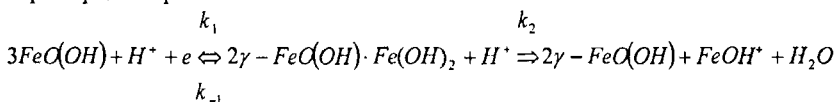
Зависимость катодного тока восстановительного растворения магнетита (i_k) от потенциала с учетом сопряженного перехода ионов $Fe(OH)^+$ и H^+ можно

в первом приближении представить уравнением классической теории, использующей подход Вермилия:

$$i_k = \exp\left(-\frac{(\beta-)(z-)F\eta}{RT}\right)^{2i_0} + \exp\left(\frac{(\beta+)(z+)F\eta}{RT}\right), \quad (13)$$

где $i_0 = k[A^-]^m[H^+]^n \exp\left(-\frac{(\beta+)(z+)F E_{max}}{RT}\right)$, $[A^-]$, $[H^+]$ -концентрации анионов A^- и H^+ , m и n – порядки реакции по соответствующим ионам.

Более детальное рассмотрение процесса восстановительного растворения с учетом диспропорционирования (12) приводит к уравнению быстрой стадии электрохимической реакции восстановления поверхностных слоев, осложненной медленной химической стадией гетерогенной реакции диспропорционирования:



По модели Б.Б.Дамаскина зависимость тока от потенциала принимает вид:

$$i_k = k[H^+]^p \left[\left[\exp\left(-\frac{zF\eta}{RT}\right) + \theta \left[1 - \exp\left(-\frac{zF\eta}{RT}\right) \right] \right] \right]^n - 1 \quad (14)$$

где $\theta = \frac{1}{1 + K_1[H^+]^1} \exp\left[\frac{(E-\eta)F}{RT}\right]$, $k=1,65 \cdot 10^{-2}$, $K_1=10^{-5}$, $p=1$.

Детальный анализ двух моделей показал их эквивалентную применимость для описания изучаемых процессов. Для точного выявления типа процесса необходимо более глубокое изучение стадий растворения.

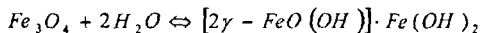
ГЛАВА 5. Моделирование механизма растворения оксидов железа в водных и водно-неводных солянокислых растворах ОЭДФ.

Анализ влияния различных параметров на удельную скорость растворения оксидов железа в кислых растворах хлороводородной кислоты показал, что такую зависимость можно представить уравнением:

$$W = W^0 \left(\frac{[H^+]}{[H^+] + K_1} \right) \left(\frac{[Cl^-]}{[Cl^-] + K_2} \right) \exp\left(-\frac{E_{at}}{RT}\right) \exp\left(-\frac{(1-\beta_+)(z_+)F E}{RT}\right) \quad (15)$$

5.1. Схема механизма растворения магнетита в хлороводородной кислоте. Совокупность, полученных экспериментальных данных позволяет предложить следующую схему механизма растворения магнетита.

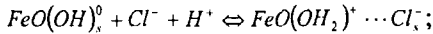
1. Поверхностная гидратация магнетита (по результатам ИК-спектроскопии)



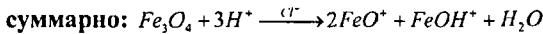
2. Диспропорционирование (ионный обмен) на поверхности оксидов (ИК-спектроскопия, РФА):



3. Протонирование связей металл-кислород (Fe-O-Fe-O) и их разрыв (ИК-спектроскопия, кислотно-основные характеристики):



4. Ионный обмен (растворение): $FeO(OH_2)^+ \dots Cl_s^- \xrightarrow{-w} FeO^+ + H_2O + Cl^-$;



Используя метод стационарных концентраций при анализе кинетической схемы, найдено, что скорость лимитирующей стадии определяется теоретическим уравнением:

$$W = W^0 \left(\frac{[H^+]}{[H^+] + K_1} \right) \left(\frac{[Cl^-]}{[Cl^-] + K_2} \right) \left(\frac{[FeOH^+]}{[FeOH^+] + K_3} \right). \quad (16)$$

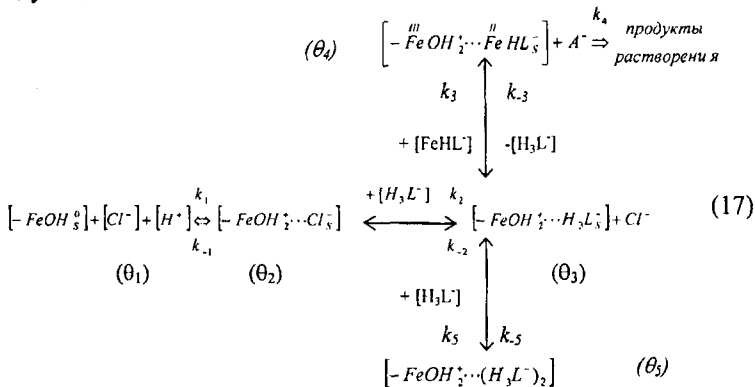
где K_1, K_2, K_3 – обратные константы адсорбционных равновесий по указанным ионам. Найденная зависимость соответствует эмпирическому уравнению (15).

5.2. Результаты моделирования кинетических процессов в растворах электролитов, содержащих добавки ОЭДФ.

Из анализа данных по влиянию pH, концентрации ОЭДФ следует, что ускорение растворения Fe_3O_4 и Fe_2O_3 может быть связано как с адсорбцией ионов H^+ , и ОЭДФ (H_3L), так и при стационарном режиме адсорбцией протонированных комплексов Fe(II) с ОЭДФ.

Замедляющее влияние неводных сред в области максимума, определяемого влиянием ОЭДФ, связано с повышением устойчивости комплексов в смешанных растворах и изменением скачка потенциала на границе оксид/раствор.

Детальный анализ кинетических механизмов позволяет остановиться на следующей схеме:



Ускоряющее действие ОЭДФ, согласно схеме (17), определяется восстановительными свойствами $[FeHL^-]$, заключающимися в том, что за счет адсорбции отрицательных комплексных ионов железа (II) с ОЭДФ на положительно заряженной поверхности происходит перенос электрона, в результате чего прочность связи $FeOH_2^+ \dots Cl_s^-$ с поверхностью уменьшается, что стимулирует растворение оксидов. Участки, заполненные ионами $[H_3L^-]$, не подвергаются восстановлению.

В основу моделирования процессов положена схема (17). Для этого составлялись уравнения баланса концентраций промежуточных и конечных продуктов, возникающих в процессе растворения. Используя принцип Боденштейна-Семенова, находились степени покрытия поверхностных соединений, которые позволили рассчитать скорость лимитирующей стадии, которая описывалась уравнением вида: $W = k_4 \cdot [-FeOH_2^+ \dots FeHL_s^-]$.

С учетом зависимости потенциала на границе оксид железа/раствор от pH и проведенных преобразований получено уравнение:

$$W = W^0 \frac{[H_3L^-] \{ [FeHL^-] [H^+] + K_1 \}}{[H_3L^-]^2 + K_2 \{ [H_3L^-] [FeHL^-] [H^+] + K_3 \} + K_4}, \quad (18)$$

где $W^0 = k_4 \theta_4$; $K_2 = \frac{k_2}{k_{-2}}$, $K_3 = \frac{k_3}{k_{-3}}$ - адсорбционные постоянные равновесия по ионам H_3L^- и $FeHL^-$. Проверка адекватности модели осуществлялась путем сопоставления экспериментальных и теоретических данных.

Полученные результаты позволяют связать максимум скорости растворения с распределением ионов $[FeHL^-]$ в растворе. Графическое решение уравнения (18) лучше описывает кинетические кривые зависимости W от pH, чем эмпирическое уравнение (15). Полученные результаты доказывают, что максимум зависимости W от pH связан с адсорбцией ионов $[FeHL^-]$ и $[H^+]$, а не $[H^+]$ с $[H_3L^-]$, и позволяет предсказать уменьшение скорости растворения с ростом концентрации $[H_3L^-]$ при $[FeHL^-] = const$.

Из анализа уравнения (18) видно, что скорость растворения увеличивается с ростом концентрации $[FeHL^-]$, а зависимость ее от pH имеет максимум (рис. 12)

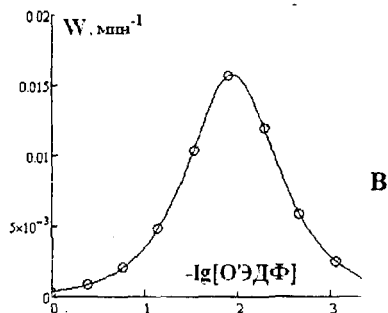
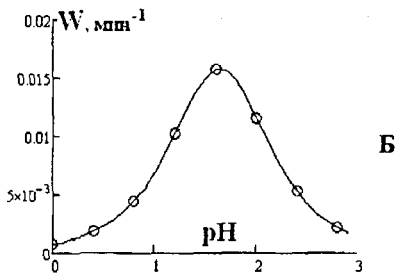
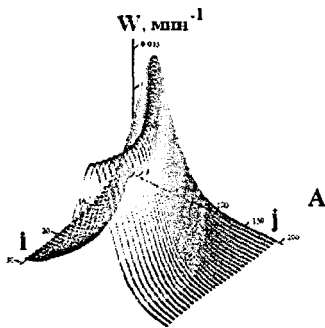


Рис.12.

А. Зависимость скорости растворения магнетита в солянокислых растворах ОЭДФ от pH (i/10) и $-\lg[\text{OЭДФ}]$ (j/50)

Б. Зависимость скорости растворения магнетита от pH при $[\text{OЭДФ}] = 0,01\text{M}$

В. Зависимость скорости растворения магнетита от $-\lg[\text{OЭДФ}]$ при pH=1,5 ($T=330\text{K}$, линии – графическое изображение уравнения (20), точки – экспериментальные данные)

Основные выводы.

1. На основе систематического анализа влияния различных факторов (рН, концентрации хлорид-ионов, ионов железа, ОЭДФ, неводных сред, температуры) установлена природа лимитирующей стадии процесса растворения магнетита в солянокислых растворах ОЭДФ, заключающаяся во влиянии потенциала и концентрации ионов водорода на строение ДЭС, возникающего на границе оксид/электролит.

2. Экспериментально доказано, что стимулирующая роль ОЭДФ в процессе растворения заключается в образовании комплекса $[FeHL]$, который смещает скачок потенциала в сторону катодного максимума восстановительного растворения.

3. Разработан системный анализ процессов растворения оксидов железа с целью расчета кинетических параметров (эффективных порядков по различным ионам, энергии активации, констант скорости). Методы основаны на применении принципов гетерогенной и электрохимической кинетики и фрактальной геометрии.

4. Разработаны новые методики расчета констант кислотно-основных равновесий на границе оксид/электролит, основанные на анализе зависимостей заряда поверхности, электрокинетического потенциала и адсорбционных данных от рН.

5. Анализ кинетических данных растворения оксидов железа с помощью разработанной кислотно-основной модели позволил:

-предложить новые многостадийные схемы механизмов растворения оксидов, влияния стимуляторов и ингибиторов и подтвердить их применимость методами компьютерного моделирования,

-установить, что лимитирующая стадия растворения определяется электрохимическим переходом ионов оксида в раствор, зависящим от потенциала,

-объяснить причину возникновения максимумов в зависимости скорости растворения оксидов от адсорбции ионов, потенциала, концентрации ионов водорода и других параметров.

Основное содержание диссертации изложено в следующих публикациях:

1. Изотов А.Д., Горичев И.Г., Панкратов Д.В. / Вероятностные и фрактальные принципы вывода уравнений кинетики гетерогенных процессов растворения оксидов// Неорганические материалы, 2010, том 46, № 6, с. 738-744. (0,44 п.л., авторский вклад 40%)

2. Горичев И.Г., Батраков В.В., Изотова В.О., Панкратов Д.В. / Расчет термодинамических констант кислотно-основных равновесий на границе оксид/электролит из экспериментальных зависимостей электрокинетического потенциала от pH // Неорганические материалы, 2010, том 46, № 7, с. 843-849. (0,38 п.л., авторский вклад 40%)

3. Горичев И.Г., Лайнер Ю.А., Панкратов Д.В. / Использование логистических уравнений для описания кинетических кривых растворения оксидов железа, марганца, меди в водных растворах серной кислоты и ОЭДФ.// Химическая технология, 2010, том 11, №10, с. 634-640. (0,4 п.л., авторский вклад 40%)

4. Горичев И.Г., Панкратов Д.В., Курилкин В.В. / Экологические аспекты очистки промывочных растворов за счет адсорбции 1-гидроксиэтилидендифосфоновой кислоты (ОЭДФК) на поверхности магнетита. // Вестник Московского государственного областного университета. Серия «Естественные науки», 2009. №4. С. 71-73. (0,13 п.л., авторский вклад 40%)

5. Горичев И.Г., Панкратов Д.В., Курилкин В.В. / Теоретическое обоснование экологических процессов ионного обмена на границе магнетит/раствор. // Вестник Московского государственного областного университета. Серия «Естественные науки», 2010. №2. С. 138-141. (0,2 п.л., авторский вклад 40%)

6. Горичев И.Г., Панкратов Д.В., Гегеле Ф.Ф. Использование программ Mathcad для расчета констант образования многоосновных кислот по данным потенциометрического титрования.- М.: МПГУ, 2010. – 52 с. (3,0 п.л., авторский вклад 40%)

7. Панкратов Д.В., Кузнецов С.В. / Растворение $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ в растворах оксиэтилидендифосфоновой кислоты.// Вестник Брянского государственного университета. №4 (2007): Биология. География. Математика. Медицина. Физика. Химия. – Брянск: РИО БГУ, 2007. С. 232-234. (0,15 п.л., авторский вклад 60%)

8. Панкратов Д.В., Горичев И.Г. / Влияние N,N-диметилформамида (ДМФА) на кинетику растворения $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ в кислых растворах ОЭДФ с использованием принципов гетерогенной кинетики.// Актуальные проблемы приоритетных направлений развития естественных наук: Сборник статей.- М.: Издательство «Прометей» МПГУ, 2008. С. 14-20. (0,43 п.л., авторский вклад 60%)

9. Горичев И.Г., Панкратов Д.В. / Влияние комплексообразования с ОЭДФ на термодинамические параметры равновесия системы Fe(III)-Fe(II).// Юбилейный сборник статей преподавателей Брянского государственного университета. (2010): Гуманитарные науки. Естественные науки. Педагогика. Экономика.- Брянск: РИО БГУ, 2010. - С. 180-183. (0,12 п.л., авторский вклад 50%)

10. Панкратов Д. В., Кузнецов С.В. / Влияние катионов металлов и фенола на смещение pH нулевого заряда Fe_2O_3 и Al_2O_3 .// Вопросы экологии и природопользования в Южном Нечерноземье России. Материалы научной конференции, Брянск, 20 апреля 2005 г. - Брянск: Изд-во БГУ, 2005. С. 87. (0,05 п.л., авторский вклад не разделен)

11. Горичев И.Г., Панкратов Д.В., Курилкин В.В. / Использование модифицированного метода Бьеррума для расчета констант кислотно-основных равновесий в водных растворах ОЭДФ.// XLV Всероссийская конференция по проблемам математики, информатики, физики и химии: Тезисы докладов. Секции химии. – М.: РУДН, 2009. С. 11-12. (0,1 п.л., авторский вклад не разделен)

12. Горичев И.Г., Панкратов Д.В. / Влияние добавок неводных растворителей на кинетику растворения магнетита в водных растворах хлороводородной кислоты.// XLV Всероссийская конференция по проблемам математики, информатики, физики и химии: Тезисы докладов. Секции химии. – М.: РУДН, 2009. С. 9-10. (0,1 п.л., авторский вклад не разделен)

13. Gorichev I.G., Pankratov D.V. / Effect of nonaqueous solvent on the acid-base and adsorptive properties in «magnetite-hydroxyethylendiphosphonic acid muriatic solution» system.// 5-th International Conference on Chemistry and Chemical Education «Sviridov Readings 2010». - Minsk: Krasiko-Print, 2010. P. 45. (0,02 п.л., авторский вклад не разделен)

14. Gorichev I.G., Pankratov D.V. / The theoretical thermodynamical justification of disproportionation of magnetite in sulphuric acid solutions.// Abstracts of the XVII International Conference on Chemical Thermodynamics in Russia: In 2 Volumes; Vol. 2. - Kazan: Innovation Publishing House "Butlerov Heritage" Ltd, 2009. P.457. (0,02 п.л., авторский вклад не разделен)

15. Горичев И.Г., Панкратов Д.В., Курилкин В.В. / Экспериментальное исследование влияния ОЭДФ на адсорбцию ионов водорода на поверхности α - Fe_2O_3 .// XLVI Всероссийская конференция по проблемам математики, информатики, физики и химии: Тезисы докладов. Секции химии. - М.: РУДН, 2010. – С. 157-158. (0,1 п.л., авторский вклад не разделен)