КИНЕТИКА РАСТВОРЕНИЯ CR(OH)3 И AL(OH)3 В СЕРНОЙ КИСЛОТЕ

Скворцова И.В., кандидат химических наук, доцент,
Омский государственный педагогический университет,
Гололобова Е.Г.,
Московский педагогический государственный университет

Аннотация: *данная работа является продолжением исследований, связанных с кинетикой растворения оксидов и гидроксидов алюминия (III) и хрома (III). Ранее проведенные исследования показали, что оксиды и гидроксиды данных металлов лучше растворяются в серной кислоте, чем в соляной, азотной, щавелевой и фосфорной. В этой статье представлены экспериментальные исследования по влиянию концентрации серной кислоты на скорость гетерогенной реакции гидроксидов хрома (III) и алюминия (III). Установлено, что скорость растворения гидроксидов растёт с увеличением концентрации серной кислоты. Причём, скорость перехода ионов алюминия (III) из гидроксида выше, чем скорость перехода ионов хрома (III), при одинаковых условиях. Для расчёта основных кинетических параметров подобрали модель цепного механизма. Моделирование растворения осуществляли с помощью математической компьютерной программы MathCad. Потребность в реальных моделях связана с необходимостью оптимизации технологий выщелачивания руд, регулирования физико-химических процессов растворения оксидов, травления окалины и удаления отложений с теплоэнергетического оборудования. Экспериментальные исследования позволили определить, что скорость растворения лимитируется образованием и последующим переходом поверхностных соединений вида:* $MeOH_s^{x+}, MeHSO_{4s}^{x+}$ *в раствор электролита. Такие исследования помогут создать обобщённый механизм гетерогенного процесса растворения оксидов алюминия и хрома в кислых средах.*

Ключевые слова: *кинетика растворения, гидроксид алюминия (III), гидроксид хрома (III), механизм растворения, кислотно-основные равновесия, гетерогенная реакция, скорость растворения*

KINETICS OF DISSOLUTION OF CR(OH)3 AND AL(OH)3 IN SULFURIC ACID

Skvortsova I.V., Candidate of Chemical Sciences (Ph.D.), Associate Professor,
Omsk State Pedagogical University,
Gololobova E.G.,
Moscow Pedagogical State University

Abstract: *this work is a continuation of studies related to the kinetics of dissolution of oxides and hydroxides of aluminum (III) and chromium (III). Earlier studies have shown that oxides and hydroxides of these metals are better soluble in sulfuric acid than in hydrochloric, nitric, oxalic and phosphoric. This article presents experimental studies on the effect of sulfuric acid concentration on the rate of heterogeneous reaction of chromium (III) and aluminum (III) hydroxides. It is established that the rate of dissolution of hydroxides increases with increasing concentration of sulfuric acid. Moreover, the rate of transition of aluminum (III) ions from hydroxide is higher than the rate of transition of chromium (III) ions, under the same conditions. To calculate the main kinetic parameters, a model of a chain mechanism was selected. The dissolution simulation was carried out using the mathematical computer program MathCad. The need for real models is associated with the need to optimize ore leaching technologies, regulate the physico-chemical processes of oxide dissolution, scale etching and removal of deposits from thermal power equipment. Experimental studies have made it possible to determine that the rate of dissolution is limited by the formation and subsequent transition of surface compounds of the form: into an electrolyte solution. Such studies will help to create a generalized mechanism for the heterogeneous process of dissolution of aluminum and chromium oxides in acidic media.*

Keywords: *dissolution kinetics, aluminum (III) hydroxide, chromium (III) hydroxide, dissolution mechanism, acid-base equilibria, heterogeneous reaction, dissolution rate*

Цель работы: изучение и моделирование кинетики растворения гидроксидов хрома (III) и алюминия (III) в серной кислоте.

Алюминий, хром, их оксиды и гидроксиды активно используются в промышленности. Исследование влияния различных параметров на скорость растворения оксидных фаз в кислых средах вызывает большой интерес, как с точки зрения развития теории, так и с позиции практической. Вопросы растворения оксидов и гидроксидов хрома (III) и алюминия обсуждались в ряде работ [1-3]. Были изучены многие аспекты кинетики растворения данных оксидов и влияющих на неё факторов, но механизм этих процессов изучен ещё слабо. Для моделирования процессов растворения $Cr(OH)_3$ и $Al(OH)_3$ в кислых средах необходим их анализ с позиций гетерогенной кинетики.

Результаты исследований и их обсуждение

Для кинетических исследований брали порошкообразные гидроксиды α – $Al(OH)_3$ и α – $Cr(OH)_3$ «х.ч.», с размерами частиц 80-100 мкм. Идентификацию данных образцов проводили с помощью

методов РФА (на дифрактометре HZG4/2, Cu-α-излучение), термогравиметрии (на дериватографе РН Q-1500D), ИК и КР спектроскопии (на спектрометрах ИК-16 и двухлучевом инфракрасном спектрометре UR-20), масс-спектроскопии (на масс-спектрометре МИ-1201) [2].

Для кинетических исследований навеску твердой фазы ($Cr(OH)_3$; $Al(OH)_3$) массой 1,0000 г растворяли в термостатируемом, специально изготовленном сосуде, содержащем раствор H_2SO_4 (V=1,000±0,005 л) заданной концентрации, при температуре 293 К. Растворение гидроксидов проводили при непрерывном перемешивании, со скоростью 500 – 600 об/мин, что позволяло устранить возможные внешние диффузионных ограничения.

Из сосуда периодически через стеклянный шоттовский фильтр №4 отбирали пробы объемом 1 мл. После чего в фильтрате концентрацию ионов хрома (III) осуществляли с помощью фотоколориметрического метода с применением дифенилкарбазида, а ионов алюминия (III) – ализарина S [4].

Для определения влияния концентрации H_2SO_4 на кинетику растворения соединений хрома (III) и алюминия (III), полученные результаты представляли в координатах: доля растворенной твердой фазы (α) – времени процесса (τ) (рис. 1-2).

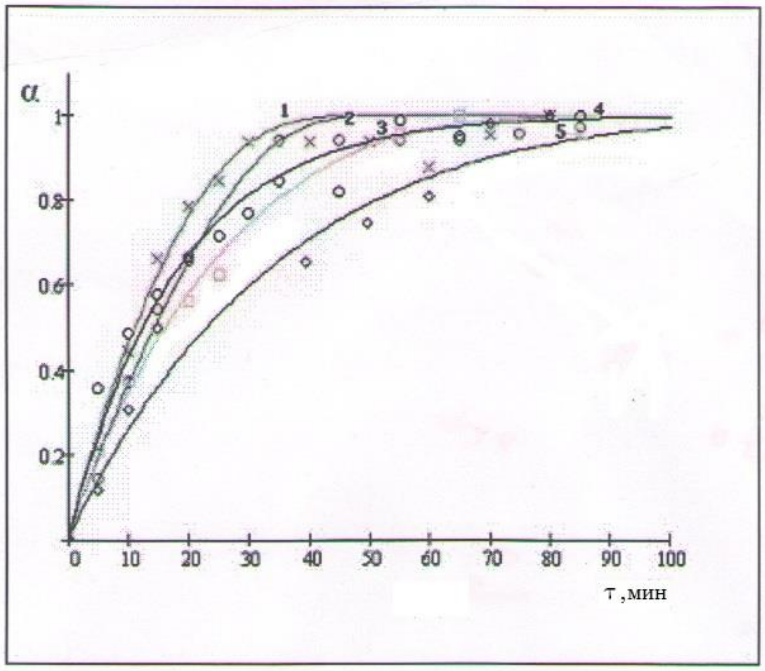

Рис. 1. Влияние концентрации H_2SO_4 ((при T= 293K, pH= const)) (моль/л): 1-0.40, 2-0.30, 3-0.25, 4-0.2, 5-0.1) на кинетику растворения $Al(OH)_3$

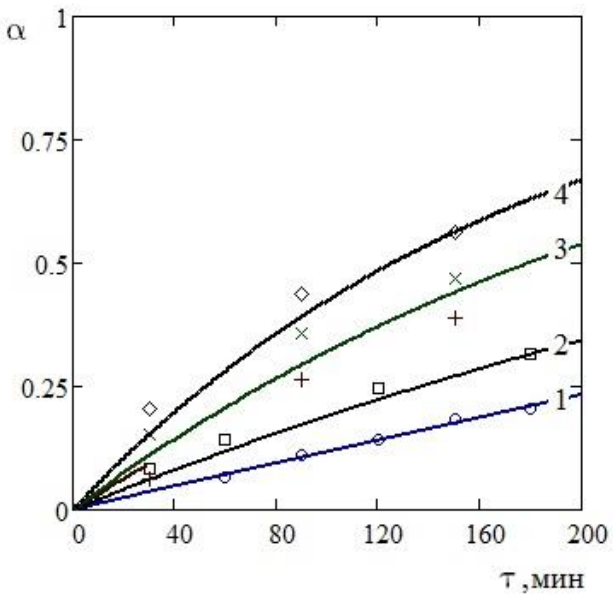

Рис. 2. Влияние концентрации H_2SO_4 ((при T= 293K, pH= const)) (моль/л): 1-0.10, 2-0.40, 3-1.0, 4-2.5) на кинетику растворения $Cr(OH)_3$

Как видно из анализа кинетических кривых (рис. 1, 2), с повышением концентрации H_2SO_4 доля растворенных $Cr(OH)_3$ и $Al(OH)_3$ увеличивается. Причём, при одинаковых условиях, гидроксид $Al(OH)_3$ растворяется лучше в серной кислоте, чем $Cr(OH)_3$. Ускорение процесса растворения гидроксидов, в начальный момент времени, вероятно, связано с растравливанием поверхности. Из графика видно, что гидроксиды не полностью растворяются, причиной может быть установление в системе оксид-вода-анион кислоты, химического равновесия [1]. σ-образный вид кривых указывает на большое количество активных центров растворения. Для определения основных кинетических параметров: (W_i) удельной скорости растворения и (n_i) порядков скорости реакции, применяли модель цепного механизма [5-6]:

$$\alpha = 1 - \exp\left[-A \cdot sh(W \cdot \tau)\right] \qquad (1)$$

где A – величина, пропорциональная числу активных центров на поверхности одной частицы гидроксида, W – постоянная скорости растворения; τ – время растворения;

В расчётах использовали методы нелинейной регрессии с применением математической программы MathCad.

Таблица 1

Расчетные данные зависимости удельной скорости растворения гидроксидов хрома (III) и алюминия (III) от $C(H_2SO_4)$

$C(H_2SO_4)$, моль/л	$W \cdot 10^4$, мин$^{-1}$	(H_2SO_4), моль/л	$W \cdot 10^4$, мин$^{-1}$
Гидроксид алюминия		Гидроксид хрома (III)	
0,1	1.02	0,1	0,26

Продолжение таблицы 1

0,2	1.30	0,4	0,46
0,25	1.40	1,0	0,79
0,3	1.61	2,5	1,08
0,40	1.75		

На основании полученных экспериментальных данных (W) (табл. 1), вывели математическую зависимость скорости растворения гидроксидов хрома (III) и алюминия (III) от концентрации серной кислоты.

Которую можно представить в виде уравнений (2-3):

$$W = W_0 \cdot \left(\frac{[H^+]}{[H^+] + K_1} \right) \left(\frac{\left[Cr^{3+}\right] \cdot \alpha_0}{\left[Cr^{3+}\right] \cdot \alpha_0 + K_2} \right) \quad (2)$$

$$W = W_0 \cdot \left(\frac{[H^+]}{[H^+] + K_1} \right) \left(\frac{\left[Al^{3+}\right] \cdot \alpha_0}{\left[Al^{3+}\right] \cdot \alpha_0 + K_2} \right) \quad (3),$$

где W_0 – константа скорости растворения, K_1, K_2 – величины, обратные константам равновесия при адсорбции ионов H^+.

С целью выбора поверхностно-активной частицы и проверки верности выбора представленных уравнений проводили моделирование влияния pH на скорость растворения (для гидроксида алюминия моделирование аналогичное). Результаты представлены на рис. 3.

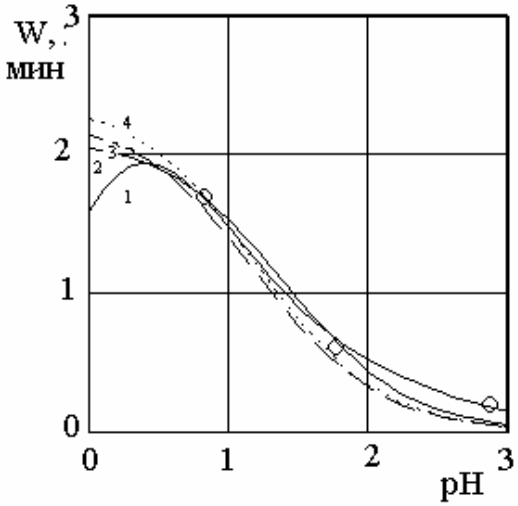

Рис. 3. Моделирование влияния вида частиц и pH и на кинетику растворения гидроксида хрома (III) (точки – данные эксперимента), линии – графическое изображение уравнения:
1 – поверхностная частица ($CrHSO_4^{2+}$); 2 – (Cr^{3+}); 3 – ($CrOH^{2+}$); 4 – ($Cr(OH)_2^+$)

Полученные экспериментальные результаты и расчеты, по влиянию концентрации серной кислоты на скорость растворения гидроксидов хрома (III) и алюминия (III), позволили:

1. Рассчитать основные кинетические параметры (значения удельной скорости приведены в таблице 1; порядки n_{H^+} = 0.46 для гидроксида хрома (III), n_{H^+} = 0.69 для гидроксида алюминия).

2. Определить поверхностно-активную частицу (ионы $CrOH^{2+}$ и $AlOH^{2+}$), которая определяет скорость растворения, с ростом концентрации H_2SO_4 поверхностно-активной частицей становится ион $CrHSO_4^{2+}$ и $AlHSO_4^{2+}$.

Литература

1. Горичев И.Г., Кутепов А.М., Горичев А.И., Изотов А.Д., Зайцев Б.Е. Кинетика и механизм растворения оксидов и гидроксидов железа в кислых средах. М. Изд-во. РУДН.1999. 121 с.

2. Доровских И.В., Горичев И.Г., Шелонцев В.А. Кинетика и механизм растворения оксидов хрома (III) в кислых средах: монография. Омск: Изд-во ОмГПУ, 2006. 74 с.

3. Скворцова И.В., Гололобова Е.Г., Алехина Е.А. Изучение влияния комплексонов ЭДТА на кинетику растворения гидроксида алюминия // В сборнике: Познание и деятельность: от прошлого к настоящему: Материалы I Всероссийской междисциплинарной научной конференции / Отв. ред. И.П. Геращенко. 2019. С. 371 – 375.

4. Марченко З. Фотометрическое определение элементов. М.: Мир, 1971. 502 с.

5. Плахотная О.Н., Скворцова И.В., Жукова А.А., Елисеева Е.А., Горичев И.Г., Кузьменко А.Н., Краснюк (мл.) И.И., Нарышкин С.Р., Мазяркин Е.В. Моделирование процессов растворения оксида хрома (III) и оксида меди в кислых средах // Вестник Московского университета. Серия 2, Химия. 2020. Т. 61. № 1. С. 11 – 18.

6. Лайнер Ю.А., Горичев И.Г., Тужилин А.С., Гололобова Е.Г. О механизме растворения гидроксидов алюминия в кислых средах // Металлы. 2008. № 4. С. 29 – 37.

References

1. Gorichev I.G., Kutepov A.M., Gorichev A.I., Izotov A.D., Zajcev B.E. Kinetika i mehanizm rastvorenija oksidov i gidroksidov zheleza v kislyh sredah. M. Izd-vo. RUDN.1999. 121 s.

2. Dorovskih I.V., Gorichev I.G., Sheloncev V.A. Kinetika i mehanizm rastvorenija oksidov hroma (III) v kislyh sredah: monografija. Omsk: Izd-vo OmGPU, 2006. 74 s.

3. Skvorcova I.V., Gololobova E.G., Alehina E.A. Izuchenie vlijanija kompleksonov JeDTA na kine-tiku rastvorenija gidroksida aljuminija. V sbornike: Poznanie i dejatel'nost': ot proshlogo k nastojashhemu: Materialy I Vserossijskoj mezhdisciplinarnoj nauchnoj konferencii. Otv. red. I.P. Gerashhenko. 2019. S. 371 – 375.

4. Marchenko Z. Fotometricheskoe opredelenie jelementov. M.: Mir, 1971. 502 s.

5. Plahotnaja O.N., Skvorcova I.V., Zhukova A.A., Eliseeva E.A., Gorichev I.G., Kuz'menko A.N., Krasnjuk (ml.) I.I., Naryshkin S.R., Mazjarkin E.V. Modelirovanie processov rastvorenija oksida hroma (III) i oksida medi v kislyh sredah. Vestnik Moskovskogo universiteta. Serija 2, Himija. 2020. T. 61. № 1. S. 11 – 18.

6. Lajner Ju.A., Gorichev I.G., Tuzhilin A.S., Gololobova E.G. O mehanizme rastvorenija gidroksidov aljuminija v kislyh sredah. Metally. 2008. № 4. S. 29 – 37.