

РАЗДЕЛ 3. ЕСТЕСТВЕННЫЕ НАУКИ**Использование комплексонов для экологически чистых процессов растворения железоксидных отложений**

к.х.н. Артамонова И.В., д.х.н. проф. Горичев И.Г., к.х.н. Забенькина Е.О., к.х.н. Леснова Л.А.
Московский государственный технический университет «МАМИ»
(495)-674-20-29
dolgaleva_inna@mail.ru

Ключевые слова: комплексоны, удаление железоксидных отложений, магнетит, окалина, потенциалопределяющая реакция.

Введение

Комплексоны этилендиаминтетраацетат натрия (ЭДТА) и оксиэтилидендифосфоновая кислота (ОЭДФ) находят широкое применение в гидрометаллургии, в частности при выщелачивании железа из оксидно-рудного техногенного сырья, удалении окалина с углеродистой стали и могут быть использованы для промывок теплоэнергетического оборудования (паровых котлов и систем коммуникации). Использование комплексонов значительно ускоряет растворение оксидов железа, что позволяет уменьшить концентрацию минеральных кислот при одновременном снижении коррозии металлов. Кроме того, использование комплексонов является экологически чистым способом удаления железоксидных отложений.

Представляет интерес нахождение критериев оптимизации процессов растворения Fe_3O_4 в водных растворах комплексонов. Потребность в реальных моделях растворения определяется необходимостью регулирования физико-химических процессов выщелачивания оксидов, оптимизации технологий травления окалина и удаления отложений с теплоэнергетического оборудования [1, 2].

Для создания обоснованной модели по влиянию комплексонов на скорость растворения необходимо выяснить природу активных частиц и причину проявления ими автокаталитического действия. Модели должны объяснить причину прохождения скорости растворения оксидов железа через максимум от концентрации комплексонов, ионов водорода и железа(2), существенное влияние окислительно-восстановительного потенциала раствора, возникающего за счет образования комплексонов железа (2, 3), высокое значение энергии активации, порядки по ионам водорода и ионам [1, 2].

Цель работы – на основе кинетических данных предложить оптимальные условия использования комплексонов ОЭДФ и ЭДТА для экологически чистых процессов растворения железоксидных отложений.

Экспериментальная часть.

На основе проведенных систематических экспериментальных исследований определены оптимальные технологические условия растворения оксидов железа в комплексонах.

Условия проведения эксперимента. Для изучения кинетики растворения порошкообразного образца в комплексонах использовался магнетит (фракция с размером частиц 80-100 мкм), поскольку он обычно является основным компонентом оксидных отложений в контурах теплоэнергетического оборудования. Навеска (0,001 моль) Fe_3O_4 вводилась в реакционный термостатированный сосуд, содержащий 1л водного обескислороженного раствора соответствующего комплексона известной концентрации (ЭДТА: 0,005; 0,010; 0,050; 0,100; 0,120; 0,150; 0,18; 0,200; 0,300; 0,400 и ОЭДФ: 0,005; 0,010; 0,025; 0,050 моль/л). Перемешивание раствора осуществлялось в таком режиме (скорость вращения мешалки составляет около 500 об/мин), который обеспечивает постоянное нахождение частиц исходного оксида во взвешенном состоянии и позволяет устранить диффузные затруднения. Эксперимент проводился при 40, 60, 80, и 90⁰С. С целью нахождения формального порядка реакции по ио-

нам водорода, комплексонам (ЭДТА, ОЭДФ), $Fe(II)Y^{2-}$ $Fe(III)Y^{-}$ в герметизированный сосуд, содержащий обескислороженный раствор известного комплексобразующего реагента, с помощью специального приспособления вводился $FeSO_4$ (х.ч.) или $Fe_2(SO_4)_3$ (х.ч.) при различных значениях pH. Регулирование pH среды осуществлялось добавлением к раствору комплексона либо серной кислоты, либо щелочи (NaOH). Из раствора через фильтр Шота №4 (средний диаметр пор 5-15 мкм) периодически отбирались пробы фильтрата объемом 2мл и фотоколориметрическим методом с помощью о-фенантролина (ч.д.а.) определялось в них содержание Fe^{2+} , а так же суммарную концентрацию двух- и трехвалентных ионов железа [3]. Количественное содержание железа в фильтрате, найденное этим методом при помощи ФЭК-60, соответствует значению, полученному путем титрования пробы бихроматом калия после разрушения комплексона.

Предварительное изучение кинетики растворения оксидов железа в зависимости от количества кислорода в электролите показало, что скорость его при низких концентрациях комплексона уменьшается с повышением содержания O_2 в растворе. В связи с этим эксперимент проводили обескислороженными водными растворами ЭДТА и ОЭДФ, через которые перед опытом барботировали водород (в течение 1 часа) до введения Fe_3O_4 . Пропускание водорода в систему продолжали и при последующем процессе растворения соответствующего оксида.

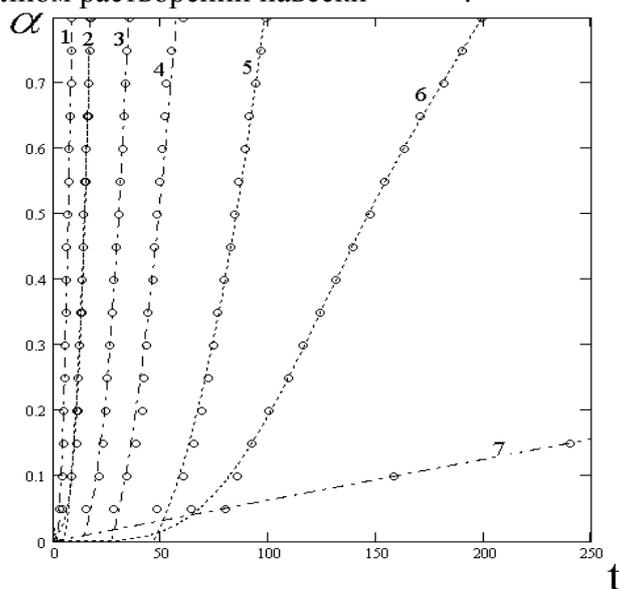
Результаты и их обсуждение

Экспериментальные данные по влиянию ЭДТА и ОЭДФ на кинетику растворения магнетита представляли и анализировали в координатах $\alpha-t$ (рисунки 1 и 2),

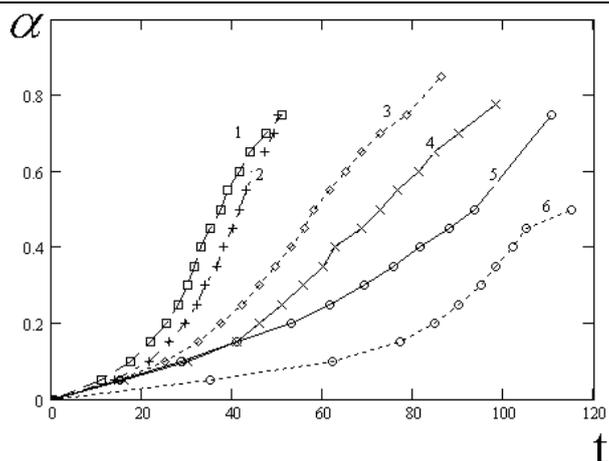
$$\alpha - \frac{t}{t_{0,5}}; \frac{\partial \alpha}{\partial t} - t; \frac{\partial \alpha}{\partial t} - \alpha$$

где: α – доля растворенного оксида железа, вычисляемая по формуле $\alpha = D_t / D_x$;

D_t и D_x – соответственно оптическая плотность фильтрата в момент времени t , отбора пробы и при полном растворении навески Fe_3O_4 .



**Рисунок 1 - Зависимость доли растворенного магнетита от времени при его растворении в ЭДТА при разных значениях pH:
1 - 2,16; 2 - 1,86; 3 - 1,5; 4 - 1,08; 5 - 0,75; 6 - 2,62; 7 - 4,49**



**Рисунок 2 - Зависимость доли растворенного магнетита от времени при его растворении в ОЭДФ при различных рН:
1 - 0,75; 2 - 1,00; 3 - 1,32; 4 - 1,81; 5 - 2,00; 6 - 2,96**

Для выявления эффективности действия комплексонов необходимо исследовать данные по растворению магнетита в серной кислоте (контроль).

На рисунке 3 представлены экспериментальные кинетические кривые зависимости доли растворенного магнетита (α) от времени (t) при различных концентрациях серной кислоты (моль/л) при $T = 298$ К.

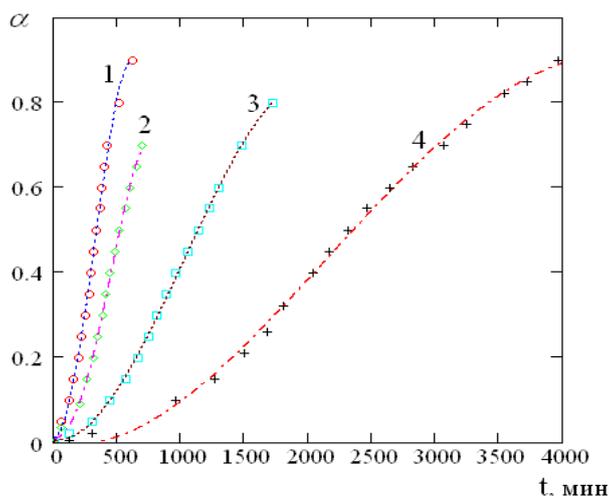


Рисунок 3 - Зависимость доли растворенного магнетита (α) от времени (t) при различных концентрациях серной кислоты (моль/л): 1 - 10,3; 2 - 7,82; 3 - 3,86; 4 - 2,44

Из анализа данных рисунка 3 следует, что с повышением концентрации серной кислоты доля растворенного оксида увеличивается.

Изучение влияния различных факторов на кинетику растворения магнетита в серной кислоте, содержащей добавки комплексона.

Сравним влияние различных факторов на растворения Fe_3O_4 в растворах серной кислоты, содержащей добавки ОЭДФ и ЭДТА [25-35].

Влияние рН среды. Из анализа данных, представленных на рисунке 4, следует, что скорость растворения магнетита в ЭДТА и ОЭДФ проходит через максимум от величины рН, причем в фосфорсодержащем комплексе рН точки максимума скорости растворения рН $1,5 \pm 0,2$ зависит от концентрации в растворе этого реагента. Для ЭДТА рН максимальной скорости растворения соответствует значению рН $2,3 \pm 0,2$. Величина максимальной скорости

взаимодействия магнетита с ЭДТА примерно в 6 раз больше, чем максимальная скорость растворения Fe_3O_4 в ОЭДФ. Максимальная скорость растворения магнетита в серной кислоте, содержащей добавки ОЭДФ, находится при более низких значениях pH, чем с ЭДТА. Полученные кинетические закономерности совпадают с данными, опубликованными в работах [4-12].

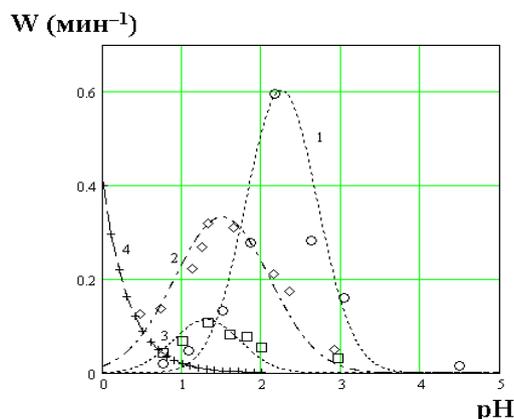


Рисунок 4 - Зависимость скорости растворения магнетита в серной кислоте от pH при концентрации ЭДТА – 0,01М (1), ОЭДФ - 0,1М (2) - 0,01М (3), H_2SO_4 контроль без добавок комплексонов (4)

Влияние концентрации комплексонов[9-12]. Как видно из рисунка 5, скорость растворения магнетита зависит от концентрации ЭДТА в интервале 0,025-0,200 моль/л и проходит через максимум при концентрации 0,007 моль/л. Аналогичные результаты получены при исследовании растворения магнетита в ОЭДФ.

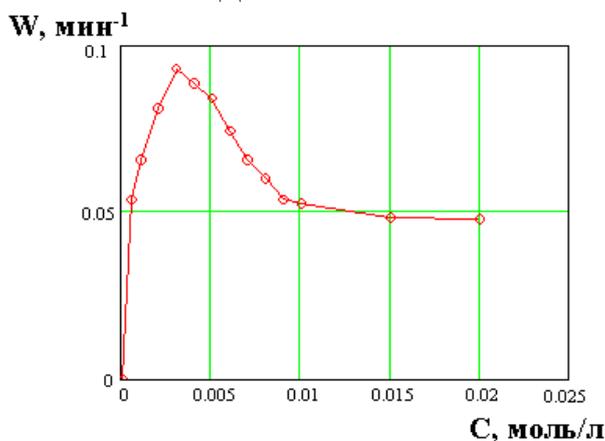


Рисунок 5 - Зависимость скорости растворения магнетита от концентрации ЭДТА при pH = 3,7 и С (Fe(II)) = 0,001 моль/л [10]

Влияние температуры раствора. С повышением температуры раствора процесс растворения Fe_3O_4 в ОЭДФ и ЭДТА значительно интенсифицируется. Величина эффективной энергии активации процесса составляет 60 ± 6 кДж/моль и не зависит от природы комплексообразователя. Это может свидетельствовать об одинаковой природе лимитирующей стадии растворения Fe_3O_4 в исследованных комплексонах.

Влияние добавок ионов железа (II) и комплексных соединений железа (II) [6, 9, 10-12]. При растворении магнетита в зависимости от pH среды в растворах ЭДТА и ОЭДФ могут присутствовать комплексы Fe(II) и Fe(III) различного состава. Для определения формальных порядков реакций по железосодержащим ионам в обескислороженный водный раствор ЭДТА (или ОЭДФ) с постоянным значением pH вводили в качестве добавок вышеуказанные

соли железа. Как следует из рисунка 6, добавки Fe(II) ускоряют процесс растворения Fe_3O_4 . В ЭДТА и ОЭДФ формальные порядки реакций по ионам железа (II) равны +0,5.

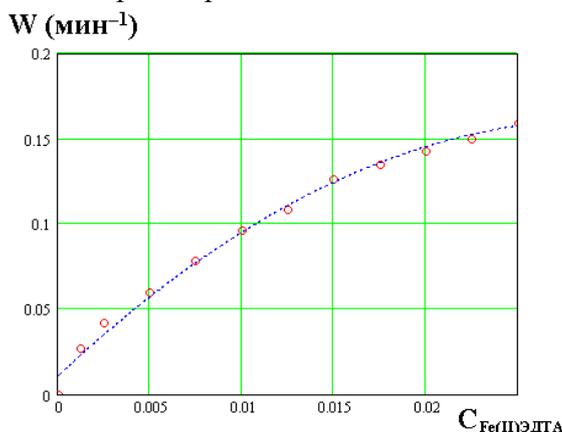


Рисунок 6 - Влияние концентрации комплексонов Fe (II) с ЭДТА на скорость растворения магнетита при pH = 3,7 и $C(ЭДТА) = 0,02$ моль/л, $T = 25^0$ C [10]

Влияние окислительно-восстановительного потенциала раствора, содержащего комплексные ионы Fe(II) и Fe(III) [10].

Как видно из таблицы 1, добавки комплексонов и комплексонов изменяют окислительно-восстановительный потенциал раствора.

Из анализа данных табл. 1 следует, что величина потенциала раствора, содержащего ионы $Fe(II)HY^-$ и $Fe(III)Y^-$, определяется реакцией вида: $FeY^- + H^+ + e = FeHY^-$ и может быть рассчитана по уравнению:

$$E = E^0 - 0.060 \cdot \lg[ЭДТА] - 0.280 \cdot pH - 0.060 \cdot \lg \frac{Fe(III)Y^-}{Fe(II)HY^-} \quad (1)$$

Ускорение процесса растворения магнетита связано со смещением скачка потенциала на границе магнетит – раствор в катодную область, при котором наблюдается максимум растворения оксидной фазы.

Влияние скачка потенциала на кинетику растворения магнетита. Исследовано влияние потенциала на кинетику растворения магнетита при различных pH. Показано, что с ростом pH скорость катодного процесса уменьшается (рисунок 7). Скорость растворения магнетита проходит через максимум от величины потенциала поляризации ($\varphi_{max} = +0,2$ В).

Таблица 1

Зависимость окислительно-восстановительного потенциала $E_{on}^{FeY^-/FeHY^-}$ от pH и концентрации ЭДТА.

pH	-lgCЭДТА, моль/л						
	2,0	2,5	3,0	3,5	4,0	4,5	5,0
Eh, мВ							
0,20	630	660	620	720	735	740	740
0,43	570	610	635	660	700	725	-
1,03	410	470	475	505	540	575	600
1,23	330	360	400	425	460	420	525
1,56	260	290	330	350	320	430	460
2,21	170	180	200	240	275	310	340
4,22	140	140	140	-	-	-	-

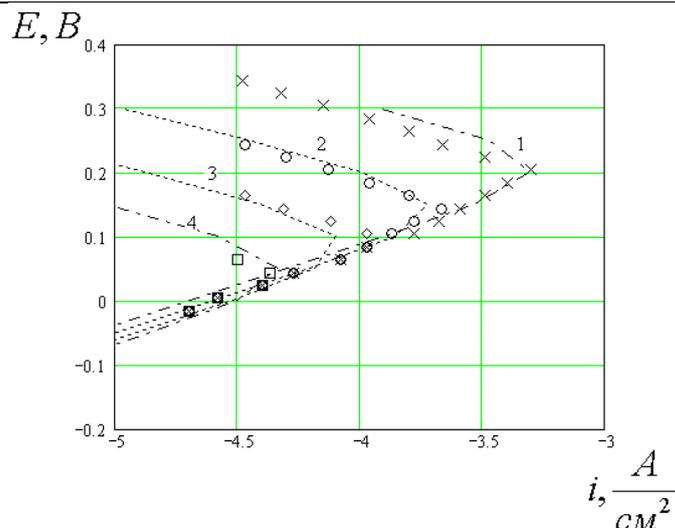


Рисунок 7 - Влияние потенциала на ток катодного процесса растворения магнетита при различных значениях pH: 1 – 1,0; 2 – 2,0; 3 – 2,6; 4 – 3,0

При этом потенциале происходит ускорение растворения твердой фазы на 2-3 порядка. Процесс определяется следующими электролитическими параметрами:

$$\frac{\partial \varphi}{\partial \lg i} \approx 120 \text{ мВ} \quad ; \quad \frac{\partial \lg i}{\partial \text{pH}} = -1$$

Аналитически зависимость тока растворения от потенциала описывается уравнением вида:

$$i = \frac{2i_0}{\exp\left(\frac{\alpha_1 \cdot z \cdot F}{R \cdot T} \eta\right) + \exp\left(-\frac{\alpha_2 \cdot z \cdot F}{R \cdot T} \eta\right)} \quad (2)$$

где: i_0 - ток растворения при потенциале максимума растворения;

η – перенапряжение $\eta = \varphi_{cm} - \varphi$; φ – потенциал поляризации;

φ_{cm} - величина скачка потенциала на границе магнетит-электролит без тока;

α – коэффициент переноса ($\alpha_1 = 0,6$; $\alpha_2 = 0,47$).

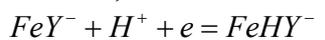
Из анализа представленной зависимости следует, что при добавлении комплексонов потенциал смещается в катодную сторону, что приводит к ускорению процесса растворения.

Выводы

1. В результате проведенных исследований следует, что комплексоны значительно увеличивают эффективность растворения основного компонента окалина - магнетита, а следовательно, и эффективность удаления железооксидных отложений с поверхности стальных изделий.

2. Оптимальные условия использования комплексонов: концентрация 0,002-0,007 моль/л; pH = 1,5 (ОЭДФ) и pH = 2,5-3,5 (ЭДТА), $T = 60 - 110$ °C.

2. Ускорение процессов растворения магнетита в серной кислоте с добавками ОЭДФ при pH 1-3 связано с изменением скачка потенциала на границе оксид-раствор за счет окислительно - восстановительного потенциала, описываемого уравнением:



3. Комплексоны сдвигают величину потенциала в катодную область, где наблюдается максимум растворения за счет их адсорбции на поверхности магнетита.

Литература

1. Дятлова Н.М., Темкина В.Я., Попов К.И. Комплексоны и комплексонаты металлов. М.: Химия 1988. 554 с.
2. Дятлова Н.М., Горичев И.Г. и др. Влияние комплексонов на кинетику растворения оксидов металлов. // Координационная химия. 1986. Т. 12. № 1. с. 3-27.
3. Марченко З. Фотометрическое определение элементов. М.: Мир. 1971. 501 с.
4. Blesa M.A., Weisz A. D., Morando P.J., Salfity J.A., Magaz G. E., Regazzoni A.E. The interaction of metal oxide surface with complexing agents dissolved in water. // Coordination Chemistry Reviews. 2000. V.196. p. 31-61.
5. Frenier W.W., Growcock F.B. Mechanism of Iron Oxide Dissolution. A Review of Recent Literature. // Corrosion (NACE). 1984. V.40. № 12. p. 663-668.
6. Nowack B., Sigg L Adsorption of EDTA and Metal-EDTA Complexes onto Goethite. // J. Colloid Interface Sci. 1996. V.177. № 2. p. 106-121.
7. Suter D., Stumm W. Dissolution of Hydrous Iron(III) Oxides by Reductive Mechanisms. // Langmuir. 1991. № 7. p. 809-813.
8. Stumm W., Sulzberger B., Sinniger J. The coordination chemistry of the oxide-electrolyte interface: the Dependence of Surface Reactivity (Dissolution, Redox Reactions) on Surface Structure. // Croat. Chem. Acta. 1990. V.63. № 242 3. p. 277-312.
9. Blesa M.A., Boch E.B., Maroto A.J.G., Regazzoni A.E. Adsorption of EDTA and Iron-EDTA Complexes on Magnetite and the Mechanism of Dissolution of Magnetite by EDTA. // J. Colloid Interface Sci. 1984. V.98. № 2. p. 295-305.
10. Borchini E.B., Regazzoni A.E., Maroto J.G., Blesa M.A. Reductive Dissolution of Magnetite by Solutions Containing EDTA and Fe²⁺. // J. Colloid Interface Sci. 1989. V.130. № 2. p. 299-309.
11. Blesa M.A., Marinovich H.A., Baumgartner E.C., Maroto A.J.G. Mechanism of Dissolution of Magnetite by Oxalic Acid-Ferrous Ion Solutions. // Inorg.Chem. 1987. V.26. p. 3713-3717.
12. Rueda E.H., Grassi R.L., Blesa M.A. Adsorption and Dissolution in the System Goethite/Aqueous EDTA. // J. Colloid Interface Sci. 1985. V.106. № 1. p. 243-246.

О растекании тонкого пластического слоя

к.т.н. доц. Бодунов М.А., к.ф.-м.н. Бодунов Д.М., к.ф.-м.н. доц. Исаев В.П.,
к.ф.-м.н. доц. Кийко Л.К.
МГТУ «МАМИ»
d-bodounov@mail.ru

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 09-08-00799-а

Ключевые слова: течение в тонком слое, линии тока, контур области, уравнение растекания.

Задача о форме контура тонкого пластического слоя, сжимаемого параллельными сближающимися плоскостями, впервые поставлена в диссертации В.Н. Безухова; математически это задача Коши для нелинейного эволюционного уравнения. В [1] получены некоторые решения этой задачи и доказана предельная теорема: если начальный контур – замкнутая кусочно-гладкая кривая, то при больших степенях сжатия он как угодно мало отличается от окружности. Результаты [1] обобщены на случай сжимаемого материала [2], упругодеформируемых плоскостей [3], анизотропии материала слоя и контактного трения [4]. Исследованы некоторые задачи о возможной неустойчивости течения.

В представленной работе приводится общая постановка задачи течения в тонком слое [5, 6]; выделяется, как основная, кинематическая часть задачи – определение линий тока и контура области, поскольку давление со стороны слоя на поверхности контакта находится простой квадратурой.

Уравнение растекания изучается в классе автомодельных решений; под ними подразумеваются такие решения нелинейных уравнений в частных производных, конкретный вид