

УДК 66.061.1:544.653

## ВЛИЯНИЕ СУЛЬФАТ-ИОНОВ НА КИНЕТИКУ РАСТВОРЕНИЯ ОКСИДА КОБАЛЬТА $CO_3O_4$

<sup>1</sup>Елисеева Е.А., <sup>1</sup>Березина С.Л., <sup>2</sup>Горичев И.Г., <sup>2</sup>Атанасян Т.К., <sup>1</sup>Горячева В.Н.

<sup>1</sup>Московский государственный технический университет имени Н.Э. Баумана,  
Москва, e-mail: el.yakusheva@yandex.ru;

<sup>2</sup>Московский педагогический государственный университет, Москва

В связи с истощением запасов природных ископаемых источником отечественного производства кобальта и его соединений все в большей степени являются обедненные латеритные руды, содержащие кобальт в виде примеси. Для восполнения дефицита кобальта важными являются поиски путей, основанных на технологиях выщелачивания соединений кобальта, при переработке промышленных отходов, удалении окислы с поверхности кобальтсодержащих сталей, регенерации соединений кобальта из катализаторов. Для оптимизации процессов растворения актуальным является накопление экспериментального материала по кинетике растворения оксида кобальта. Отрабатывались принципы, модели гетерогенной кинетики и механизмы кинетических процессов, протекающих на границе оксид/электролит. В работе приводятся результаты экспериментальных исследований влияния концентрации неорганической кислоты на кинетику растворения оксида d-металла. Выяснено, что перемешивание раствора не влияет на процесс его растворения. При определенных параметрах pH зафиксированы кинетические кривые. С использованием уравнений гетерогенной кинетики произведен расчет необходимых величин (удельной скорости растворения, порядка реакции). Результаты математического моделирования удовлетворительно описывают экспериментально полученные кинетические кривые процессов растворения твердых химических веществ в агрессивных растворителях.

**Ключевые слова:** кобальт, кинетика, растворение, активный центр

## THE INFLUENCE OF SULFATE IONS ON DISSOLUTION KINETICS OF COBALT OXIDES $CO_3O_4$

<sup>1</sup>Eliseeva E.A., <sup>1</sup>Berezina S.L., <sup>2</sup>Gorichev I.G., <sup>2</sup>Atanasyan T.K., <sup>1</sup>Goryacheva V.N.

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

<sup>2</sup>Moscow Teachers State University, Moscow

In connection with the reduction of natural resources, the source of domestic production of cobalt and its compounds is increasingly depleted laterite ores containing cobalt as an impurity. To fill the shortage of cobalt, it is important to search for ways based on leaching of cobalt compounds, in the processing of industrial waste, removal of scale from the surface of cobalt-containing steels, regeneration of cobalt compounds from catalysts. To optimize the dissolution processes, it is actual to accumulate an experimental material on the kinetics of dissolution of cobalt oxide. Principles, models of heterogeneous kinetics and mechanisms of the kinetic processes proceeding on the oxide / electrolyte interface were worked out. The paper presents the results of experimental studies of the effect of the concentration of inorganic acid on the kinetics of dissolution of d-metal oxide. It was found that stirring the solution does not affect the process of its dissolution. At certain pH parameters, kinetic curves are fixed. Using the equations of heterogeneous kinetics, the necessary quantities (specific dissolution rate, reaction order) are calculated. The results of mathematical modeling satisfactorily describe the experimentally obtained kinetic curves of the processes of dissolution of solid chemical substances in aggressive solvents.

**Keywords:** cobalt, kinetics, dissolution, active center

Для усовершенствования процессов растворения актуальным является накопление экспериментального материала по кинетике растворения оксида d-металла (оксида кобальта) [1, 2].

В химической и нефтехимической промышленности оксид кобальта используют в качестве катализаторов различных высокотемпературных химических процессов – гидрогенизации жиров, дегидрирования парафинов, синтеза бензина, метана, в производстве азотной кислоты, соды, сульфата аммония, при окислении метана и угарного газа [3, 4].

В металлургии оксид кобальта применяют при изготовлении постоянных магнитов с высокими показателями магнитной энер-

гией и коэрцитивной силой; в производстве сверхтвердых, жаропрочных, инструментальных и износостойких сплавов для авиа-, машино- и ракетостроения, электротехнической и атомной промышленности [5–7].

Литированный оксид кобальта входит в материал катода в литий-ионных и литий-полимерных аккумуляторах для портативных устройств, дающих рабочее напряжение выше 3 В [8, 9].

Для улучшения экологических характеристик окружающей среды оксид кобальта используют как катализатор при очистке дымовых газов от оксидов азота [10].

В новых технологиях CTL (gas to liquids technologies) по производству жидкого синтетического топлива (синтетической неф-

ти, дизельного топлива, смазочных масел, парафинов) применяют гранулы носителя, пропитанные кобальтом [11].

В связи с ростом потребления и сокращением природных запасов кобальтовых руд и богатых сульфидных месторождений, источником отечественного производства кобальта и его соединений все в большей степени являются обедненные латеритные (окисленные никелевые) руды, содержащие кобальт в виде примеси [12].

Цель исследования состоит в исследовании влияния ионов минеральных кислот ( $\text{SO}_4^{2-}$ ) на скорость растворения оксида кобальта, а также в описании этого процесса с помощью моделей Бартона – Странского, сжимающегося объема, моделей Ферхюльста и Хоугена – Ватсона.

#### Материалы и методы исследования

При изучении кинетики растворения порошкообразных образцов кобальта использовали  $\text{Co}_3\text{O}_4$  (размер частиц 80...100 мкм). Навеску оксида 0,5 г вводили в реакционный термостатированный сосуд, содержащий 0,5 л водного обескислороженного раствора серной кислоты известной концентрации. Перемешивание раствора осуществляли в режиме (скорость вращения мешалки – 500 об/мин), который обеспечивал движение частиц оксида во взвешенном состоянии, что позволяло устранить диффузные затруднения. Эксперимент проводили при 363 К. Из раствора через фильтр Шотта № 4 (средний диаметр

пор 5...15 мкм) периодически отбирали пробы фильтрата объемом 2 мл и фотоколориметрическим методом с помощью роданида калия (ч.д.а.) определяли в них содержание  $\text{Co}^{2+}$ .

В предварительно проведенных опытах установлено, что скорость растворения оксида металла слабо зависит от скорости вращения мешалки. Для устранения возможных внешних диффузионных затруднений опыты проводили в режиме свободного взвешенного состояния частиц оксида. Раствор перемешивали мешалкой (частота вращения составляла 600–700 об/мин). Кинетические кривые процесса растворения получали при различных значениях pH кислого раствора.

#### Результаты исследования и их обсуждение

Экспериментальные данные кривых растворения оксида в серной кислоте, представленные на рис. 1, анализировали в координатах  $\alpha - t$ , где  $\alpha$  – доля растворенного образца, вычисляемая по формуле ( $\alpha = A/A_\infty$  ( $A, A_\infty$  – соответственно, оптическая плотность фильтрата в момент времени отбора пробы и при полном растворении навески оксида кобальта)).

Кинетические кривые  $\alpha - t$  растворения оксида в минеральной кислоте имеют S-образный вид (рис. 1), что не противоречит литературным данным [13, 14]. При этом наблюдается полное растворение оксида.

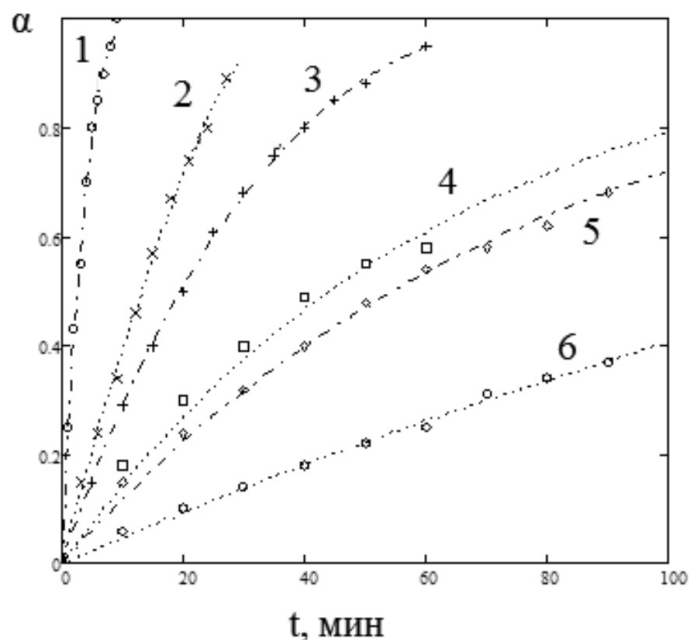


Рис. 1. Зависимость степени растворенного образца ( $\text{Co}_3\text{O}_4$ ) от времени при различной концентрации сульфат-ионов (моль/л): 1 – 10,0; 2 – 5,93; 3 – 2,97; 4 – 1,0; 5 – 0,57; 6 – 0,12 при  $T = 363,2$  К. Точки – экспериментальные значения, линии – расчет по уравнению (2)

*Вычисление кинетических данных.* Представляет интерес рассчитать кинетические параметры процесса растворения твердого образца в серной кислоте. Скорость взаимодействия оксидов с минеральной кислотой согласно принципам гетерогенной кинетики лимитируется стадией перехода ионов в раствор электролита. Это позволяет выразить скорость растворения оксида d-металла в виде функции с разделяющимися переменными [14, 15]:

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

где  $W$  – удельная скорость растворения оксида, которая определяется концентрациями  $H^+$  и  $SO_4^{2-}$  и температурой,  $f(\alpha)$  – функция изменения реакционной поверхности в процессе растворения.

Уравнение (1) позволяет объяснить S-образный вид кинетических кривых, согласующихся с экспериментальными данными на рис. 1. Процесс растворения оксида идет по активным центрам (точечные дефекты, дислокации), распределение которых определяется плотностью вероятности на поверхности образца.

Представляют интерес кинетические обоснования процесса растворения. В данной работе мы используем дискретный биномиальный закон распределения вероятностей перехода ионов в раствор.

Интерпретация полученных данных с использованием критерия Фишера показала, что наиболее оптимально описывают исследуемые процессы модели Бартона – Странского и сжимающегося объема [14]. На рис. 2 представлены результаты растворения твердого образца в неорганической кислоте.

Как следует из рис. 2, две предложенные модели идентично описывают кинетические кривые  $\alpha$ - $t$  при определенных значениях ( $E_a$ , порядки реакции).

Для объяснения процесса растворения d-металлов можно использовать также дискретный биномиальный закон распределения вероятностей перехода ионов в раствор.

В каждом из вероятных переходов ионов случайное событие (A) может осуществиться с вероятностью (p). Тогда случайная величина X – число появлений события A в данной серии испытаний, имеет биномиальное распределение и соответствует вероятности Бернулли:

$$P_i = P_n^{x_i} = C_n^{x_i} p^{x_i} q^{n-x_i}, \quad (2)$$

где  $n$  – число независимых переходов ионов с поверхности оксидов в раствор,  $p$  – вероятность перехода ионов в раствор (события A) в каждом испытании;  $q = 1 - p$  – вероятность неперехода ионов с поверхности в раствор;  $C$  – представляют собой члены бинома Ньютона.

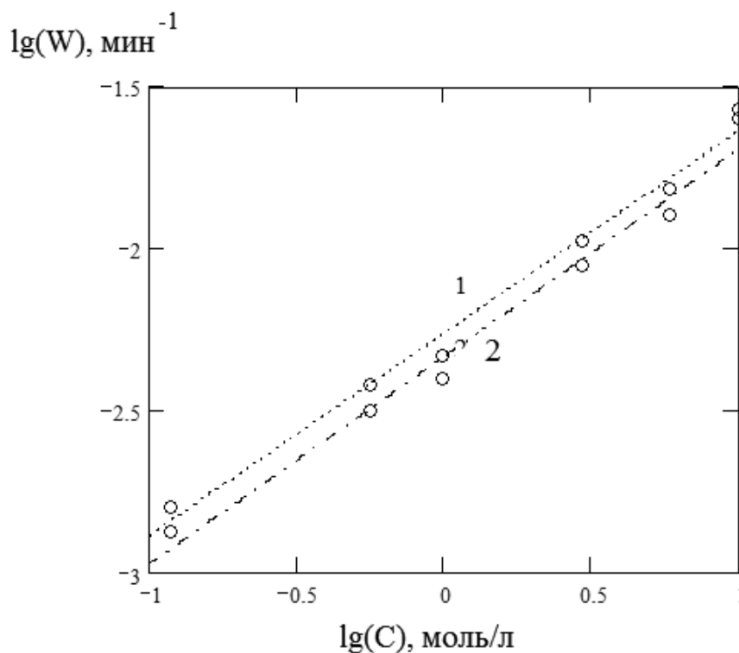


Рис. 2. Зависимость  $lg(W)$  от  $lg(C)$  для моделей Бартона – Странского (1) и сжимающегося объема (2) при растворении оксида  $Co_3O_4$  в серной кислоте

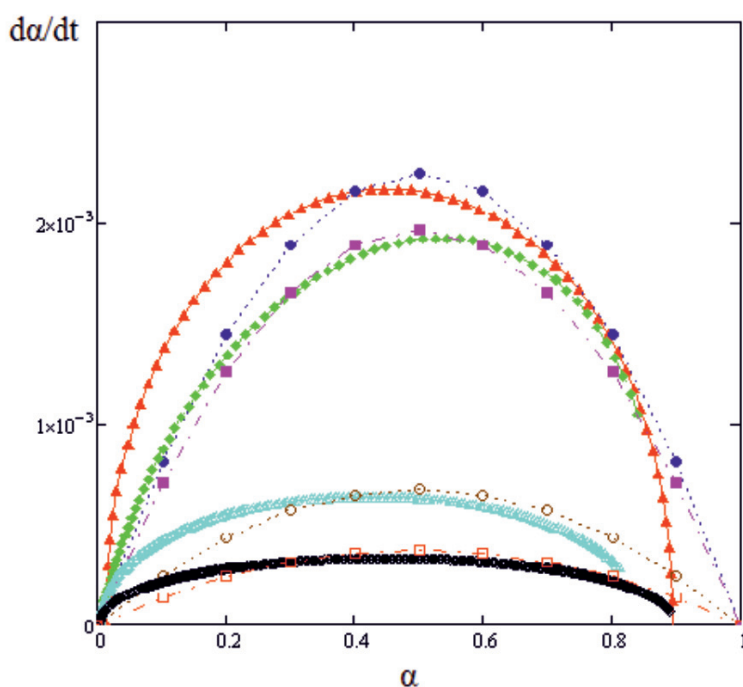


Рис. 3. Скорость растворения оксида d-металла (на примере  $Fe_3O_4$ ) ( $W$ ,  $мин^{-1}$ ) от  $\alpha$  при разных концентрациях серной кислоты. Точками обозначены экспериментальные значения, линиями – графическое изображение уравнения (3)

Для описания кинетики растворения оксидов d-металлов в минеральных кислотах применима модель Ферхюльста. Для анализа эмпирических данных использовали уравнение Ферхюльста:

$$\frac{d\alpha}{dt} = W_{уд} \alpha^n (1 - \alpha)^m, \quad (3)$$

где  $m$  и  $n$  – эмпирические константы.

Уравнение (3) позволяет рассчитать зависимость доли растворенного оксида d-металла от времени (рис. 1). Использование критерия Фишера показывает, что зависимость скорости растворения от доли растворенного образца описывается уравнением логистического типа (3).

Модель Ферхюльста применима для описания кинетики растворения оксидов d-металлов в минеральных кислотах.

Данная модель растворения может быть использована для описания кинетических процессов растворения любых оксидов d-металлов, в том числе для нашего образца –  $Co_3O_4$ . Кривые будут иметь вид аналогичный, представленному на рис. 3.

По Хоугену – Ватсону скорость растворения объекта описывается уравнением [14, 15]:

$$W = W^0 \cdot \Gamma(H^+) \cdot \Gamma(MOH^+), \quad (4)$$

где  $\Gamma(H^+)$ ,  $\Gamma(MOH^+)$  – поверхностные концентрации ионов  $H^+$  и соответствующей частицы на поверхности оксида.

На рис. 4 представлены результаты моделирования процесса растворения оксида кобальта в минеральной кислоте по модели Хоугена – Ватсона. При увеличении концентрации сульфат-ионов  $CoHSO_4^{2+}$  будет определять скорость процесса [13, 14].

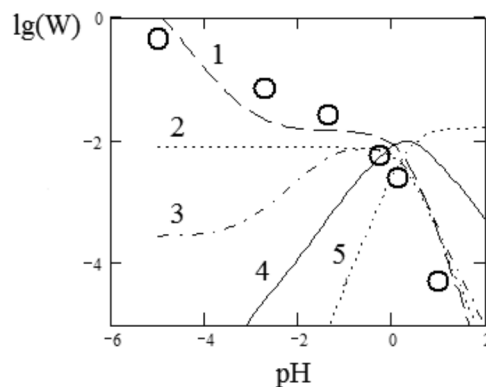


Рис. 4. Модель Хоугена – Ватсона для растворения  $Co_3O_4$  в серной кислоте. Точками обозначены экспериментальные данные; линиями – графическое решение уравнения (4): 1 –  $CoHSO_4^{2+}$ ; 2 –  $CoOH^{2+}$ ; 3 –  $Co(OH)_2^+$ ; 4 –  $CoSO_4^+$ ; 5 –  $CoOHSO_4^0$

Для определения значений удельной скорости растворения оксида применяли методы нелинейной регрессии с помощью программы MathCad.

Полученные экспериментальные данные (таблица) показали, что порядок реакции по  $H^+$  для оксида  $Co_3O_4$  равен приблизительно 0,5. Зависимость  $\lg W - \lg C$  является линейной, что согласуется с экспериментальными данными, представленными на рис. 2.

Зависимость удельной скорости растворения объекта  $Co_3O_4$  от концентрации  $SO_4^{2-}$

$[SO_4^{2-}]$ , моль/л	$\lg W$ , мин <sup>-1</sup>
$Co_3O_4$	
0,12	-2,9
0,57	-2,5
1,00	-2,4
2,97	-2,1
5,93	-1,9
10,00	-1,6

Уравнение (4) показывает связь удельной скорости растворения образца  $Co_3O_4$  с концентрацией  $[SO_4^{2-}]$ :

$$W = W_0 \cdot \left( \frac{[H^+]}{[H^+] + K_1} \right) \left( \frac{[A^-]}{[A^-] + K_2} \right) \cdot \left( e^{-\frac{E_a}{RT}} \right), \quad (4)$$

где  $[A^-] \equiv [HSO_4^-]$ ,  $W_0$  – константа скорости растворения,  $K_1, K_2$  – постоянные.

### Выводы

1. Анализ полученных экспериментальных данных показал, что логистическое уравнение (3) позволяет рассчитать кинетические параметры растворения оксидов в кислых растворах с позиций неравновесной термодинамики.

2. Результаты моделирования процесса растворения оксида кобальта в серной кислоте по модели Хоугена – Ватсона показали, что активными центрами являются частицы  $CoHSO_4^{2+}$ .

3. Для объяснения кинетических процессов растворения оксида кобальта неорганических кислотах наиболее оптимальной (по критерию Фишера) является модель Бартона – Странского.

### Список литературы

1. Лапидус А.Л., Цапкина М.В., Крылова А.Ю., Тонконогов Б.П. Биметаллические кобальтовые катализаторы синтеза углеводородов из CO и  $H_2$  // Успехи химии. – 2005. – Т. 74, № 6. – С. 634–645.
2. Фатхутдинов А.И., Ибрагимова Д.А., Иванова И.А., Шарафиева З.Ф., Мухаметзянова А.А. Катализаторы в процессах гидрокрекинга остаточного сырья // Вестник Казанского технологического университета. – 2017. – Т. 20, № 7. – С. 74–77.
3. Виноградова Е.Н. Исследование катализаторов на основе оксидов никеля, меди и кобальта в процессе окисления метана // Успехи в химии и химической технологии. – 2009. – Т. 23, № 2 (95). – С. 43–47.
4. Байрачная Т.Н., Савченко В.О., Штефан В.В., Ведь М.В., Сахненко Н.Д. Каталитические материалы на основе сплавов Co – W, Ni – W, Co – Mo, Fe – Co для экотехнологий // Вестник Харьковского национального автомобильно-дорожного университета. – 2009. – № 44. – С. 111–114.
5. Розин П.А., Акимов А.В. Применение магнитотвердых материалов в электрических машинах на транспортных средствах // Известия Московского государственного технического университета МАМИ. – 2014. – Т. 1, № 2 (20). – С. 12–18.
6. Меньшова. С.Б., Вергазов Р.М., Андреев В.Г. Ферриты – изделия стратегического значения // Труды Международного симпозиума «Надежность и качество». – 2008. – Т. 1. – С. 16–19.
7. Касиков А.Г. Исследования и разработки ИХТРЭМС КНЦ РАН в области химии и технологии кобальта // Вестник Кольского научного центра РАН. – 2015. – № 3. – С. 54–63.
8. Ненастина Т.А., Глушкова М.А., Гапон Ю.К., Ведь М.В., Сахненко Н.Д. Экологические аспекты формирования многокомпонентных покрытий сплавами кобальта // Вестник Харьковского национального автомобильно-дорожного университета. – 2015. – № 70. – С. 69–75.
9. Тарнопольский В.А. Некоторые тенденции усовершенствования катодных материалов для литий-ионных аккумуляторов // Электрохимическая энергетика. – 2008. – Т. 8, № 1. – С. 3–11.
10. Павлович Л.Б., Шалаева Н.А. Каталитическая очистка выбросов воздушников коксохимического производства // Вестник Сибирского государственного индустриального университета. – 2017. – № 2 (20). – С. 54–59.
11. Михайловский А.А., Терентьева Н.А. Получение синтетических углеводородов из природного газа по технологии GTL // Вестник Казанского технологического университета. – 2015. – Т. 18, № 23. – С. 31–36.
12. Производство никеля и кобальта. Информационно-технический справочник по наилучшим и доступным технологиям. – М.: Бюро НДТ, 2016. – 202 с.
13. Елисеева Е.А., Слынько Л.Е., Плахотная О.Н., Кузин А.В., Горичев И.Г., Атанасян Т.К. Кинетика растворения оксидов кобальта  $Co_3O_4$  и железа  $Fe_3O_4$  в серной кислоте // Успехи современного естествознания. – 2017. – № 8. – С. 19–23.
14. Атанасян Т.К., Горичев И.Г., Якушева Е.А. Неорганическая химия. Часть I. Поверхностные явления на границе оксид/электролит в кислых средах. – М.: Прометей, 2013. – 173 с.
15. 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.