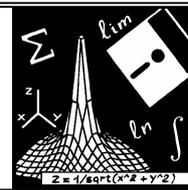


## ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА



УДК 544.422

## СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ КИНЕТИКИ РАСТВОРЕНИЯ КАРБОНАТОВ Ca, Mg, Fe, Mn

И.В.Артамонова, И.Г.Горичев\*, С.М.Крамер

## COMPARATIVE ANALYSIS OF DISSOLUTION KINETICS OF Ca, Mg, Fe, AND Mn CARBONATES

I.V.Artamonova, I.G.Gorichev\*, S.M.Kramer

Московский политехнический университет, inna741@mail.ru

\*Московский педагогический государственный университет

Изучена кинетика растворения порошкообразных образцов карбонатов кальция, магния, железа и марганца в широком диапазоне pH раствора и проведен сравнительный анализ результатов. Установлено, что с увеличением pH от 2 до 5 скорость растворения изученных карбонатов резко снижается, в интервале pH от 5 до 10 скорость растворения не зависит от концентрации  $H^+$ . При pH больше 10 происходит дальнейшее снижение скорости процесса. Установлено, что в кислой и нейтральной средах механизм растворения карбонатов различен. Найдены порядки скорости реакции по ионам водорода в интервале pH 1...5. Экспериментально изучены зависимость скорости растворения карбонатов Ca, Fe, Mg от температуры. С использованием уравнения Аррениуса рассчитаны значения энергии активации. Установлено, что логарифм скорости растворения линейно зависит от логарифма растворимости. Предложен ряд уменьшения скорости растворения исследуемых карбонатов:  $CaCO_3 > FeCO_3 > MnCO_3 > MgCO_3$ .

**Ключевые слова:** *растворение карбонатов, кальцит, магнезит, сидерит, родохрозит, удаление карбонатных отложений*

The search for effective methods of cleaning heating surfaces from precipitation of metal carbonates requires careful study of dissolution kinetics of the following elements: carbonates of calcium, magnesium, iron and manganese. There conducted a comparative analysis of kinetic curves of the powdered samples' dissolution in hydrochloric acid. It is established that with increasing pH from 2 to 5 the rate of Ca, Mg, Fe, and Mn carbonate dissolution decreases drastically. In pH range from 5 to 10, the dissolution rate does not depend on the concentration of  $H^+$ . At pH greater than 10 there is a further decrease in the rate of the process. It is established that in acidic and neutral environments, the mechanism of carbonate dissolution is different. The orders of the reaction rate by  $H^+$  in pH range from 1 to 5 were revealed. The dependence of the Ca, Fe, and Mg carbonate dissolution rate on temperature was studied experimentally; the values of the activation energy were calculated using the Arrhenius equation. It is established that the logarithm of the dissolution rate is linearly dependent on the logarithm of solubility. The decrease in dissolution rate of the investigated carbonates was ranged as follows:  $CaCO_3 > FeCO_3 > MnCO_3 > MgCO_3$ .

**Keywords:** *carbonate dissolution; carbonates of calcium, magnesium, iron and manganese; removal of carbonate sediments*

## Введение

Поиск эффективных способов очистки теплонагревательных поверхностей от осадков карбонатов металлов требует тщательного изучения кинетики растворения основных компонентов таких отложений — карбонатов кальция, магния, железа и марганца [1]. Вопросы растворения карбонатов неоднократно поднимались в зарубежной литературе с целью поиска лимитирующей стадии растворения [2-4]. В настоящее время известны оптимальные условия проведения технологических процессов растворения карбонатных отложений.

*Цель настоящей работы* — провести сравнительный анализ кинетических кривых растворения

порошкообразных образцов кальция, магния, железа и марганца в соляной кислоте.

## Экспериментальная часть

В качестве объектов исследования использовали порошкообразные образцы карбонатов кальция, магния, железа и марганца с размером частиц 80–100 мкм квалификации ч.д.а. Идентификацию образцов проводили методами ИК- и КР-спектроскопии (рис.1). Установлено соответствие экспериментально полученных спектров исследуемых образцов, представленных на рис.1, описанным в литературе спектрам карбонатов кальция, магния, железа и марганца.

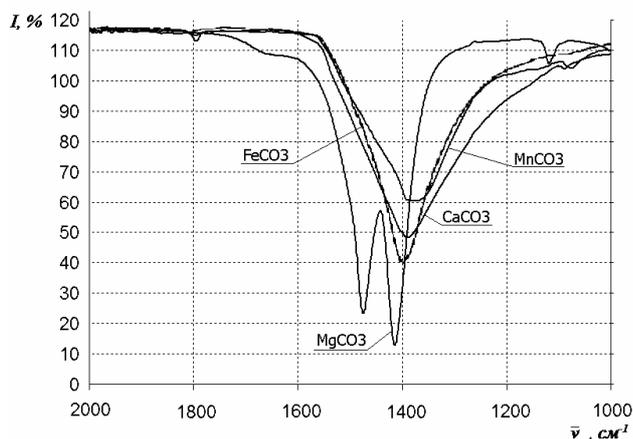


Рис.1. ИК-спектры карбонатов

Для исследования кинетики растворения в термостатируемый реактор, содержащий 1 л 0,7 М КСl и НСl концентрации ( $10^{-2}$ – $10^{-5}$  М) помещали 0,001 моль порошкообразного карбоната. Эксперимент проводили при различных значениях рН (от 2 до 12) и числе оборотов вращения мешалки 10 об/с, при разных температурах в атмосфере азота  $1 \cdot 10^5$  Па. Анализ на содержание кальция и магния проводили методом комплексонометрического титрования 0,05 М трилоном Б до устойчивого изменения окраски индикатора эриохрома Т черного с вишневой на синюю [5]. Анализ на содержание железа проводили на спектрофотометре СФ-56 с использованием офенентролина [5]. Анализ на содержание марганца проводили с использованием формальдоксима [5]. После определения текущей концентрации ионов металла ( $C_x$ ) и предельной  $C_\infty$  рассчитывали долю растворенного карбоната:  $\alpha = C_x / C_\infty$ .

### Обсуждение результатов

Для расчета удельной скорости растворения порошкообразных карбонатов использовали уравнения кинетики гетерогенных реакций [6]. Согласно критерию Фишера, кинетические кривые описываются уравнением Ерофеева:

$$\alpha = 1 - \exp(-Wt^2), \quad (1)$$

где  $\alpha$  — доля растворенного карбоната;  $W$  — удельная скорость растворения,  $\text{с}^{-1}$ ;  $t$  — время, с.

Применимость уравнения Ерофеева для обработки экспериментальных данных по растворению карбонатов доказана в работе [1]. Наблюдается сходимость результатов, полученных экспериментальным путем и рассчитанных теоретически с использованием данного уравнения.

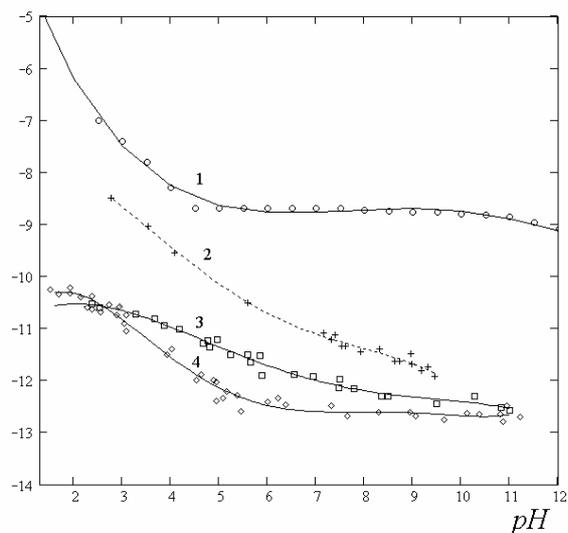
Скорость растворения ( $W$ ), рассчитанная по уравнению (1) имеет размерность  $\text{с}^{-1}$  и может быть пересчитана в  $\text{моль} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$ .

Зависимость логарифма скорости растворения исследуемых карбонатов от рН представлена на рис.2.

Из анализа кинетических закономерностей, представленных на рис.1, установлено, что с увеличением рН скорость растворения резко понижается в интервале рН от 2 до 5. В интервале рН от 5 до 10 наблюдается почти постоянная скорость растворения,

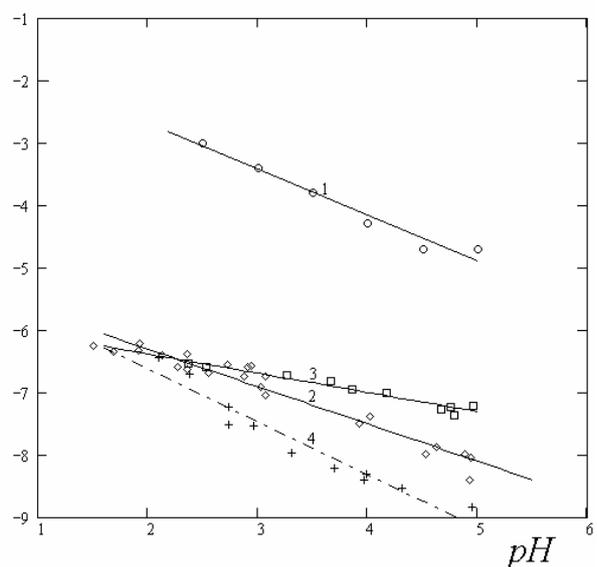
не зависящая от концентрации ионов  $\text{H}^+$ . При рН больше 10 происходит дальнейшее снижение скорости процесса.

$\lg W$ ,  $\text{МОЛЬ} \cdot \text{М}^{-2} \cdot \text{С}^{-1}$


 Рис.2. Зависимость логарифма скорости растворения от рН для карбонатов: 1 —  $\text{CaCO}_3$ ; 2 —  $\text{FeCO}_3$ ; 3 —  $\text{MnCO}_3$ ; 4 —  $\text{MgCO}_3$ 

Из данных рис.1 следует, что механизм растворения карбонатов различен в кислой и нейтральной средах в зависимости от рН. В кислой области лимитирующая стадия растворения определяется переходом ионов металла и гидрокарбонат-ионов в раствор.

$\lg W$ ,  $\text{МОЛЬ} \cdot \text{М}^{-2} \cdot \text{С}^{-1}$


 Рис.3. Линеинизированная зависимость  $\lg W$  от рН для карбонатов: 1 —  $\text{CaCO}_3$ ; 2 —  $\text{FeCO}_3$ ; 3 —  $\text{MnCO}_3$ ; 4 —  $\text{MgCO}_3$ 

Порядки скорости реакции растворения исследуемых карбонатов по ионам водорода в хлороводородной кислоте, рассчитанные из данных рис.3, в интервале рН = 1...5 равны:

$n(\text{H}^+)$	$\text{CaCO}_3$	$\text{FeCO}_3$	$\text{MnCO}_3$	$\text{MgCO}_3$
	$0,7 \pm 0,05$	$0,6 \pm 0,05$	$0,3 \pm 0,05$	$0,8 \pm 0,05$

В нейтральной среде скорость растворения определяется диффузией (отводом) с поверхности в раствор ионов металла и карбонат-ионов. Изменение порядков от 0,8 до 0,3 связано с концентрацией активных центров растворения. Чем больше концентрация гидрокарбонат-иона на поверхности, тем выше порядок реакции. В кислой области выше концентрация, поэтому и порядок выше. В кислой области концентрация кислорода слабо влияет на процесс растворения. Дробный порядок по ионам водорода говорит о том, что скорость растворения зависит от адсорбции ионов водорода на поверхности, в результате чего возникает гидрокарбонат-ион. Сильная зависимость от давления кислорода наблюдается в нейтральной и слабощелочной среде, что связано с окислением поверхности.

Экспериментально изучена зависимость скорости растворения карбонатов Ca, Fe, Mg от температуры (рис.4).

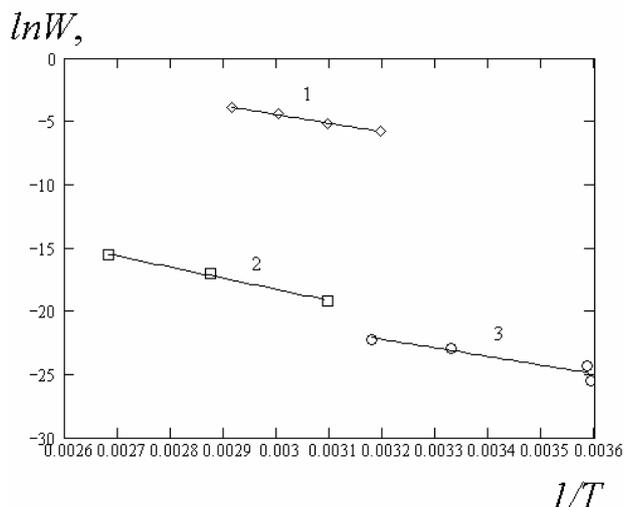


Рис.4. Экспериментальная зависимость логарифма скорости растворения карбонатов от величины обратной температуре: 1 — MgCO<sub>3</sub>; 2 — FeCO<sub>3</sub>; 3 — CaCO<sub>3</sub>

Из данных рис.4 с использованием Аррениуса рассчитаны значения энергии активации:  $E_a(\text{MgCO}_3) = 57$  кДж/моль;  $E_a(\text{CaCO}_3) = 56$  кДж/моль;  $E_a(\text{FeCO}_3) = 73$  кДж/моль.

Установлено, что логарифм скорости растворения линейно зависит от логарифма растворимости (рис.5), которая рассчитывалась как разность между энергиями гидратации и энергии кристаллической решетки.

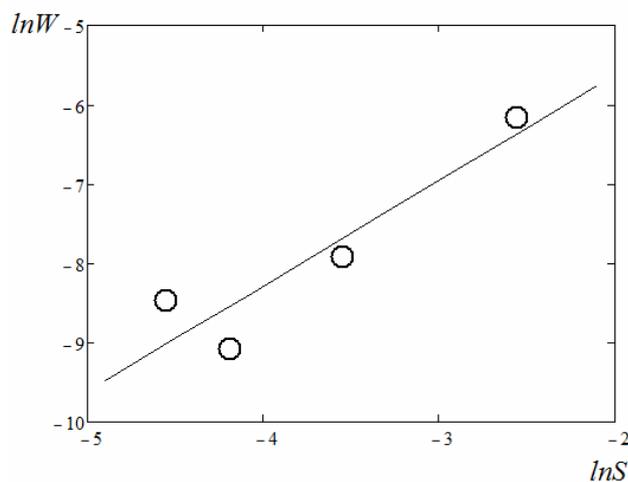


Рис.5. Зависимость логарифма скорости растворения карбонатов Mg, Ca, Fe от логарифма их растворимости

Представляет интерес выяснить механизм действия хлороводородной кислоты на процесс растворения исследуемых карбонатов.

В данной работе развивается идея, что двойной электрический слой (ДЭС) возникает не только на поверхности оксидов, но и карбонатов металлов.

Для определения констант кислотно-основных равновесий и параметров ДЭС необходимо рассчитать зависимость заряда и потенциала на границе карбонат-раствор от pH.

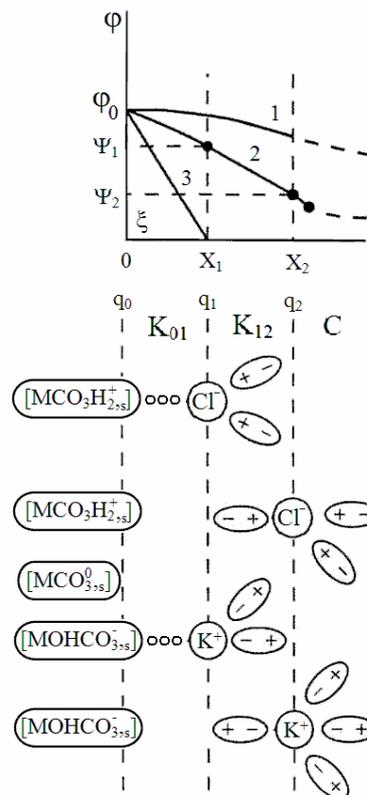
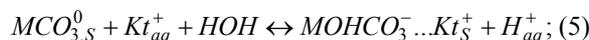
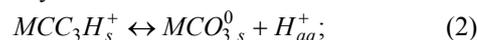


Рис.6. Схематическая модель двойного электрического слоя на границе раздела карбонат/электролит

Как видно из рис.6, ДЭС в карбонатах включает твердую поверхность карбоната и две плоскости (внутреннюю и внешнюю), прилегающие к поверхности, в которых происходит адсорбция анионов и катионов.

При погружении карбонатов в раствор происходит адсорбция потенциалопределяющих ионов  $\text{H}^+$  и  $\text{OH}^-$ . В результате адсорбции поверхность приобретает заряд и потенциал при разных значениях pH и устанавливаются кислотно-основные равновесия, которые имеют следующий вид:



где  $[MCC_{3,s}^0]$ ,  $[MCC_3H_s^+]$ ,  $[MCO_3H^+ \dots An_s^-]$ ,  $[MOHCO_3^- \dots Kt_s^+]$  и  $[MOHCO_{3,s}^-]$  — поверхностные

Значения констант кислотно-основных равновесий (2)-(5) для суспензий карбонатов магния, кальция, марганца

Карбонат	pH <sub>т.н.з.</sub> ±0,2	pK <sub>1</sub> <sup>0</sup> ±0,2	pK <sub>2</sub> <sup>0</sup> ±0,2	pK <sub>3</sub> <sup>0</sup> ±0,2	pK <sub>4</sub> <sup>0</sup> ±0,2	Ns×10 <sup>4</sup> Кл/см <sup>2</sup>
MgCO <sub>3</sub>	8,2	6,9	9,5	9,1	7,3	1,3
CaCO <sub>3</sub>	6,7	4,3	9,1	5,7	7,7	4,0
MnCO <sub>3</sub>	3,9	1,9	5,9	3,5	4,3	3,2

концентрации адсорбированных частиц (моль/см<sup>2</sup> или Кл/см<sup>2</sup>);  $\varphi_0$  — потенциал на границе раздела карбонат—раствор;  $\psi_1$  — потенциал на границе раздела внутренней и внешней плоскостей ДЭС.

Таким образом, на поверхности исследуемых карбонатов находятся пять различных частиц, вид которых для разных карбонатов аналогичен. Для вывода зависимости pH –  $V_i$  для карбонатов использовали методику, разработанную Батлером [6], позволяющую рассчитать поверхностную концентрацию образующихся частиц [6].

Константы кислотно-основных равновесий (2)-(5) могут быть выражены следующими уравнениями:

$$K_1 = K_1^0 \exp\left[\frac{\varphi_0 F}{RT}\right] = \frac{[MCO_{3,S}^0] \cdot [H_{aq}^+]}{[MCO_3 H_s^+]}, \quad (6)$$

$$K_2 = K_2^0 \exp\left[\frac{\varphi_0 F}{RT}\right] = \frac{[MOHCO_{3,S}^-] \cdot [H_{aq}^+]}{[MCO_{3,S}^0]}, \quad (7)$$

$$K_3 = K_3^0 \exp\left[\frac{(\varphi_0 - \psi_1)F}{RT}\right] = \frac{[MCO_{3,S}^0] \cdot [H_{aq}^+] \cdot [An_{aq}^-]}{[MCO_3 H^+ \dots An_S^-]}, \quad (8)$$

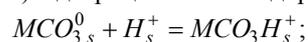
$$K_4 = K_4^0 \exp\left[\frac{(\varphi_0 - \psi_1)F}{RT}\right] = \frac{[MOHCO_{3,S}^-] \cdot [Kt_{aq}^+]}{[MCO_{3,S}^0] \cdot [Kt_{aq}^+]}, \quad (9)$$

где поверхностные концентрации адсорбированных частиц измеряются в (М/см<sup>2</sup>, Кл/см<sup>2</sup>);  $\varphi_0$  и  $\psi_1$  — значения потенциалов в различных плоскостях ионной части ДЭС;  $F = 96485$  Кл/моль;  $R = 8,314$  Дж/моль·К. Кислотно-основные характеристики поверхности изученных карбонатов представлены в таблице.

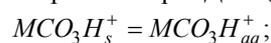
На поверхности карбонатов, согласно предложенной в работе [7] кислотно-основной модели, скорость растворения определяется концентрацией активных центров на поверхности карбонатов.

На основе анализа констант кислотно-основных равновесий можно предложить механизм растворения карбонатов, определить природу лимитирующей стадии и вид частицы, которая переходит в раствор:

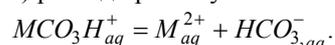
1) Адсорбция ионов водорода



2) Переход промежуточного соединения в раствор электролита через ДЭС (лимитирующая стадия)



2) распад промежуточного соединения



## Выводы

Из анализа данных следует, что в пределах значений от 2 до 5 скорость растворения определяется кинетическим процессом. Частицей, которая переходит в раствор на границе карбонат—раствор, является ион HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>. Дробный порядок скорости растворения карбонатов в кислой среде связан с адсорбцией ионов водорода на поверхности.

Установлено, что логарифм скорости растворения линейно зависит от логарифма растворимости, которая рассчитывалась как разность между энергией гидратации и энергией кристаллической решетки.

Экспериментально определена последовательность изменения скорости растворения от вида карбоната. Несмотря на то, что растворение карбонатов имеет одинаковый механизм, можно построить ряд уменьшения скорости растворения исследуемых карбонатов: CaCO<sub>3</sub>>FeCO<sub>3</sub>>MnCO<sub>3</sub>>MgCO<sub>3</sub>.

1. Артамонова И.В., Горичев И.Г., Чернышова Е.Н. и др. // Разработка методики экспериментального изучения процессов растворения кальция и расчета кинетических параметров // Научно-технический вестник Поволжья. 2013. №6. С.61-65.
2. Pokrovsky O.S., Mielczarski J.A., Barres O., Schott J. Surface Speciation Models of Calcite and Dolomite / aqueous Solution Interfaces and Their Spectroscopic Evaluation // Langmuir. 2000. №16. P.2677-2688.
3. Artamonova I.V., Gorichev I.G., Godunov E.B. Materials science and corrosion protection: study of calcium and iron carbonate dissolution kinetics in order to resolve corrosion problems in carbonate solutions // Chemical and petroleum engineering. 2014. V.50. №9-10. P.605-609.
4. Pokrovsky O.S., Golubev S.V., Jordan G. Effect of organic and inorganic ligands on calcite and magnesite dissolution rates at 60°C and 30atm pCO<sub>2</sub> // Chemical Geology. 2009. №265. P.33-43.
5. Марченко З. Фотометрическое определение элементов: пер. с польск. / Под ред. Ю.А.Золотова. М.: Мир, 1971. 502 с.
6. Дельмон Б. Кинетика гетерогенных реакций. М.: Мир. 1972. 555 с.
7. Артамонова И.В., Горичев И.Г., Лайнер Ю.А., Годунов Е.Б. Исследование кислотно-основных свойств суспензий карбонатов магния, кальция, стронция, марганца и кобальта // Перспективные материалы. 2015. №9. С.71-79.

## References

1. Artamonova I.V., Gorichev I.G., Chernyshova E.N., Godunov E.B., Rusakova S.M. Razrabotka metodiki eksperimental'nogo izucheniia protsessov rastvorenii kal'tsita i rascheta kineticheskikh parametrov [Development of calcite dissolution processes technique experimental studying and calculation of kinetic parameters]. Nauchno-tekhnicheskii vestnik Povolzh'ia – Scientific and Technical Volga region Bulletin, 2013, no. 6, pp. 61-65.

2. Pokrovsky O.S., Mielczarski J.A., Barres O., Schott J. Surface speciation models of calcite and dolomite / aqueous solution interfaces and their spectroscopic evaluation. *Langmuir*, 2000, no. 16, pp. 2677-2688.
3. Artamonova I.V., Gorichev I.G., Godunov E.B. Materials science and corrosion protection: study of calcium and iron carbonate dissolution kinetics in order to resolve corrosion problems in carbonate solutions. *Chemical and Petroleum Engineering*, 2014, vol. 50, no. 9-10, pp. 605-609.
4. Pokrovsky O.S., Golubev S.V., Jordan G. Effect of organic and inorganic ligands on calcite and magnesite dissolution rates at 60°C and 30atm pCO<sub>2</sub>. *Chemical Geology*, 2009, no. 265, p.33-43.
5. Marczenko Z. Kolorymetryczne oznaczanie pierwiastkow. Warszawa, WNT, Wyd. I, 1968. 716 s. (Russ. ed.: Marchenko Z.; Zolotov Iu.A., ed. Fotometricheskoe opredelenie elementov [Spectrophotometric determination of elements]. Moscow, "Mir" Publ., 1971. 502 p.).
6. Delmon B. Introduction a la cinetique heterogene. Paris, Editions Technip, 1969. 712 p. (Russ. ed.: Del'mon B. Kinetika geterogennykh reaktsii [Kinetics of heterogeneous reactions]. Moscow, "Mir" Publ., 1972. 555 p.).
7. Artamonova I.V., Gorichev I.G., Lainer Iu.A., Godunov E.B. Issledovanie kislotno-osnovnykh svoystv suspenzii karbonatov magniia, kal'tsiia, strontsiia, margantsa i kobal'ta [Study of the acid-base properties of the suspensions of carbonates of magnesium, calcium, strontium, cobalt and manganese]. *Perspektivnye materialy – Journal of Advanced Materials*, 2015, no. 9, pp. 71-79.