

РАЗДЕЛ 3. ЕСТЕСТВЕННЫЕ НАУКИ**Изучение кинетики растворения диоксида марганца в растворах лимонной и щавелевой кислот**

к.х.н., доц. Артамонова И.В., д.х.н., проф. Горичев И.Г., к.х.н. Забенькина Е.О., Годунов Е.Б.,
Русакова С.М.
МГТУ «МАМИ»

8 (495) 674-20-29, 8-926-664-30-40, dolgaleva_inna@mail.ru

Аннотация. Изучено влияние цитрат- и оксалат-ионов на кинетику растворения диоксида марганца. Найдено, что скорость растворения увеличивается с ростом концентрации лимонной и щавелевой кислот. Рассчитаны порядки по цитрат- и оксалат-ионам. Предложены эмпирические формулы, описывающие зависимость скорости растворения от концентрации указанных кислот. С целью поиска оптимальных режимов выщелачивания оксидов марганца из техногенного сырья исследовано влияние рН на скорость растворения MnO_2 в щавелевой кислоте.

Ключевые слова: растворение диоксида марганца, лимонная кислота, щавелевая кислота, переработка гальванических элементов.

Введение.

В связи с тем, что в России отсутствуют месторождения оксидов марганца, возникла необходимость разработки рациональных технологий переработки обедненных руд и техногенных образований с целью извлечения соединений марганца. В настоящее время проблеме комплексной утилизации техногенного сырья, в частности выщелачиванию марганца из отработанных химических источников тока (ХИТ) уделяется повышенное внимание [1, 2]. Известно, что в сернокислых растворах диоксид марганца полностью не растворяется из-за реакций диспропорционирования [3, 4]. Проблему полного выщелачивания марганца из отработанных химических источников тока, содержащих марганец, возможно решить только при определении условий, позволяющих устранить протекание реакции диспропорционирования оксидов марганца в кислых средах.

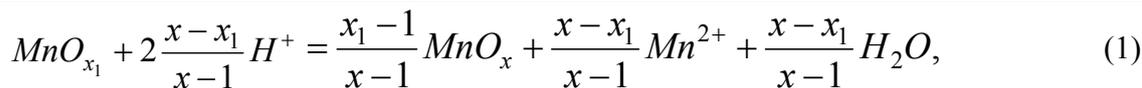
Цель работы заключалась в поиске условий интенсификации процессов растворения оксидов марганца за счет добавок стимуляторов (лимонной и щавелевой кислот), выбора рН для организации новых технологических процессов выщелачивания оксидов марганца из обедненных руд и отработанных ХИТ.

Экспериментальная часть

Для изучения кинетики растворения использовали порошкообразный γ -диоксид марганца («о.с.ч.») с размерами частиц 60-80 мкм. Навеску MnO_2 массой 0,087г вводили в термостатируемый реакционный сосуд, содержащий $0,750 \pm 0,005$ л водного раствора щавелевой, лимонной и смесей серной и щавелевой кислот заданных концентраций. Растворение оксида проводили при перемешивании смеси магнитной мешалкой (частота вращения 500 об/мин). Регулирование рН осуществляли добавлением к раствору серной кислоты. Эксперимент проводили при температуре 353°К. Периодически из реакционного сосуда через определенные промежутки времени отбирали пробы фильтрата с помощью шоттовского фильтра № 16. Концентрацию ионов марганца в пробе определяли фотоколориметрическим методом при помощи формальдоксима [5].

Результаты и их обсуждение

Особенностью взаимодействия оксидов марганца с серной кислотой является их неполное растворение вследствие протекания реакций диспропорционирования [3, 4]:



где: x_1 – исходный и x – конечный состав оксидной фазы.

По этой причине с ростом концентрации $[H^+]$ до 5 моль/л скорость процесса растворения уменьшается (таблица 1).

Таблица 1.

Зависимость кинетических параметров от концентрации серной кислоты для Mn_2O_3 , Mn_3O_4

Оксид	Кинетические параметры	Концентрация, моль-экв/л											
		0,56	1,00	2,52	5,16	7,35	9,46	12,24	15,02	18,15	20,24	23,75	34,00
Mn_2O_3	$t_{0,5}$, мин	45	53	105	93	68	51	39	31	24	17	11	8
	$W \cdot 10^5$ см/мин	2,3	2,0	1,0	1,1	1,5	2,0	2,6	3,3	4,3	6,1	9,4	12,9
Mn_3O_4		Концентрация, моль-экв/л											
		0,1	0,5	1,0	1,5	2,0	3,0	5,0					
	$t_{0,5}$, мин	15	33	42	52	75	108	186					
	$W \cdot 10^5$ см/мин	6,9	3,1	2,5	2,0	1,4	1,0	0,6					

С целью подавления реакций диспропорционирования проведены исследования по растворению диоксида марганца в лимонной и щавелевой кислотах.

На рисунке 1 представлены кинетические кривые растворения MnO_2 в лимонной кислоте.

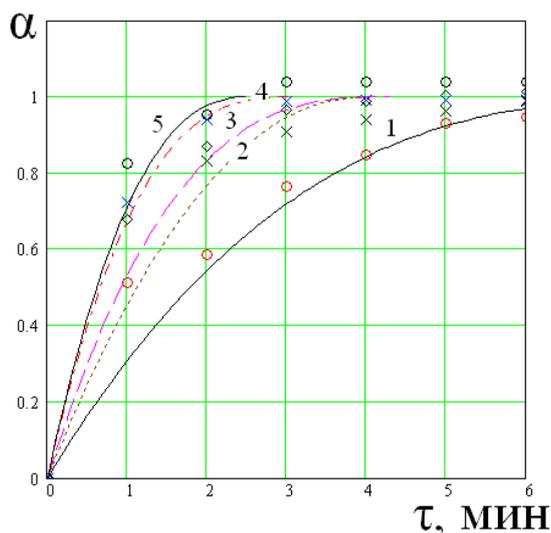


Рисунок 1 - Зависимость доли растворенного вещества (α) от времени (τ) при растворении 0,087 г MnO_2 ($T = 353^\circ K$, $\omega = 500$ об/мин) в лимонной кислоте разных концентраций: 1 – 0,2М; 2 – 0,4М; 3 – 0,6М; 4 – 0,8М; 5 – 1М:

точки – экспериментальные данные, линии - расчет по уравнению (2)

Из данных рисунка 1 видно, что MnO_2 полностью растворяется в лимонной кислоте, причем с увеличением концентрации цитрат-ионов доля растворенного вещества возрастает.

Расчет скорости растворения производили с использованием уравнения сжимающегося объема [6, 7, 8]:

$$1 - (1 - \alpha)^{1/3} = W \cdot t, \quad (2)$$

где W - постоянная скорости, $мин^{-1}$.

Из данных зависимости логарифма скорости растворения MnO_2 от концентрации лимонной кислоты, представленной на рисунке 2, был определен порядок реакции по цитрат-ионам, который составил 0,7. Найдена экспериментальная зависимость логарифма скорости растворения MnO_2 от концентрации лимонной кислоты:

$$\lg(W) = -0,413 + 0,719 \cdot \lg(C) \quad (3)$$

Данная зависимость позволяет проводить расчет скорости растворения MnO_2 при любой концентрации лимонной кислоты не проводя эксперимента. Ускоряющее действие лимонной кислоты связано с ее восстановительной способностью, благодаря которой ионы $Mn(IV)$ восстанавливаются до $Mn(II)$, которые являются центрами растворения.

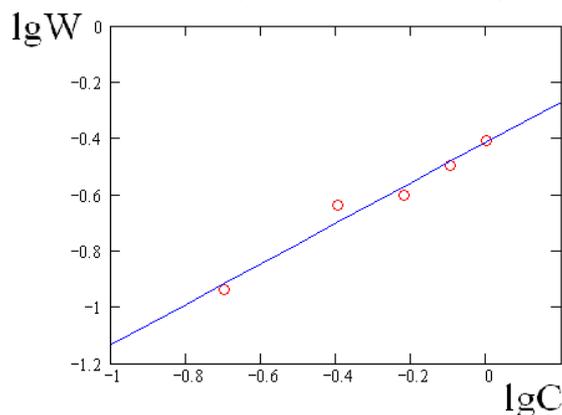


Рисунок 2 - Зависимость логарифма скорости растворения MnO_2 от логарифма концентрации лимонной кислоты при растворении 0,087 г MnO_2 ($T = 353^{\circ}K$, $\omega = 500$ об/мин)

На рисунке 3. представлены кинетические кривые растворения диоксида марганца в щавелевой кислоте различных концентраций.

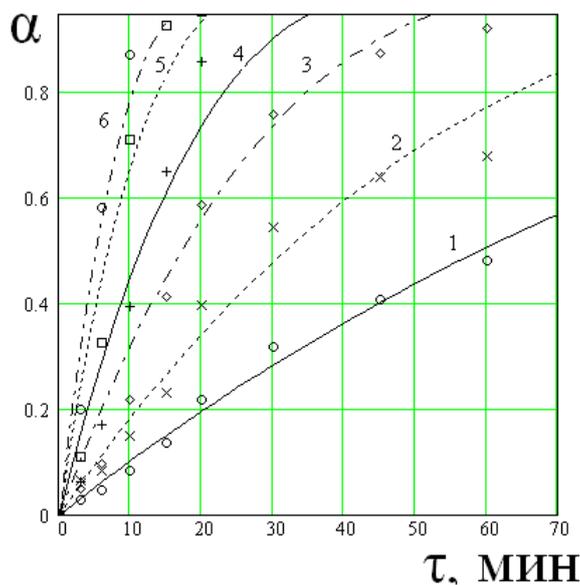


Рисунок 3 - Зависимость доли растворенного оксида (α) от времени (t , мин) при растворении диоксида марганца в щавелевой кислоте различных концентраций (моль/л): 1 – 0,005; 2 – 0,0075; 3 – 0,01; 4 – 0,02; 5 – 0,03; 6 – 0,04. ($T = 353^{\circ}K$): точки – экспериментальные данные, линии - расчет по уравнению (2)

Зависимость логарифма скорости растворения MnO_2 от концентрации щавелевой ки-

слоты представлена на рисунке 4.

Порядок реакции по оксалат-ионам составил 1,0. Простейшая эмпирическая зависимость логарифма скорости растворения MnO_2 от концентрации щавелевой кислоты:

$$\lg(W) = 0,17 + 1,0 \cdot \lg(C) \quad (4)$$

Согласно проведенных систематических исследований по влиянию различных концентраций щавелевой кислоты на растворение оксидов марганца (рисунке 3.) найдено, что соотношение концентраций оксалат-ионов и ионов марганца при 353°K должно быть не меньше чем 1:5, чтобы стимулировать комплексообразование, в противном случае выпадает нерастворимый осадок MnC_2O_4 и полного растворения MnO_2 не происходит.

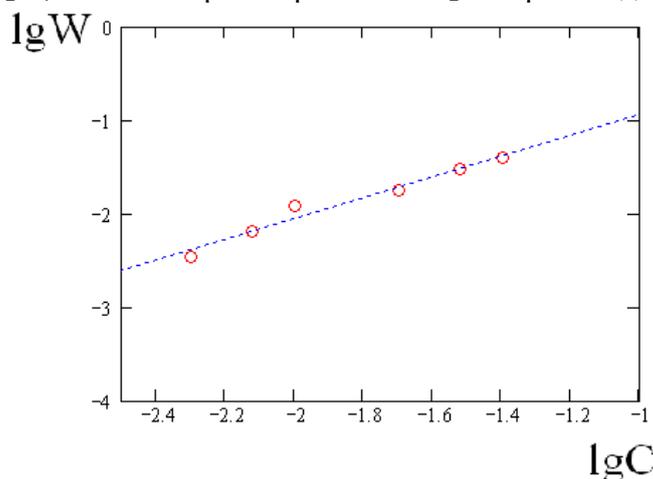


Рисунок 4 - Зависимость логарифма скорости растворения MnO_2 от логарифма концентрации щавелевой кислоты при растворении 0,087 г MnO_2 ($T = 353^\circ K$, $\omega = 500$ об/мин)

С ростом температуры раствора от 293 до 353°K скорость растворения диоксида увеличивается. Используя уравнение Аррениуса и экспериментальные данные, рассчитаем энергию активации процесса растворения, которая составила 120 ± 2 кДж/моль.

$W, \text{ мин}^{-1}$

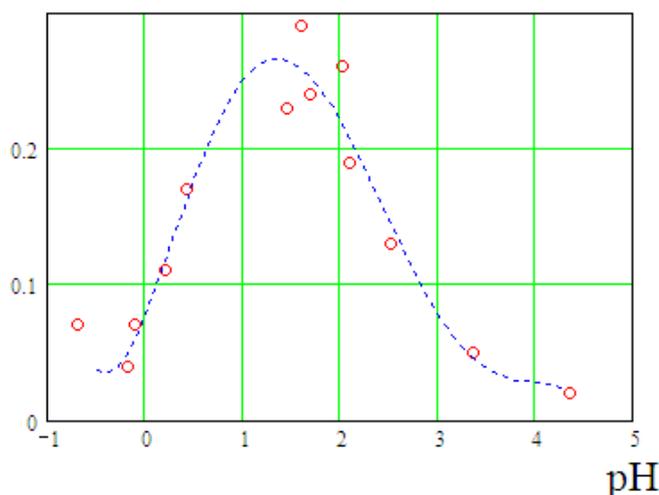


Рисунок 5 - Зависимость удельной скорости растворения MnO_2 от pH при $C_{ox} = 0,01$ моль/л, $T = 353^\circ K$.

С целью поиска оптимальных режимов выщелачивания оксидов марганца из техногенного сырья исследовано влияние pH. Результаты представлены на рисунке 5, из анализа дан-

ных которого следует, что максимум скорости выщелачивания оксидов марганца (MnO_2 и Mn_2O_3) находится при $pH = 1.6 \pm 0,2$.

Таким образом, оптимальный режим растворения диоксида марганца приходится на $pH 1,6 \pm 2$, соотношение концентраций ионов марганца к оксалат-ионам 1:5, температура $353^\circ K$.

Выводы

Лимонная и щавелевая кислоты могут быть использованы для растворения диоксида марганца как в чистом виде, так и в смеси с серной кислотой. Скорость растворения возрастает с увеличением концентрации цитрат- и оксалат ионов. Порядок по оксалат - ионам выше, поэтому использование растворов щавелевой кислоты для растворения MnO_2 предпочтительнее. Оптимальное значение pH для проведения процессов растворения в щавелевой кислоте $1,6 \pm 0,2$ при соотношении концентраций ионов марганца и оксалат ионов не менее 1:5.

Проведенные исследования позволят разработать оптимальные технологии выщелачивания оксидов марганца из обедненных марганцевых руд, техногенного сырья и отработанных химических источников тока.

Работа выполнена при поддержке договора № П 205 Программы: «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России на 2009-2013годы».

Литература

1. Куприков Ю.П. Производство тяжелых цветных металлов из лома и отходов. Харьков, изд. «Основа» при Харьковском гос. университете, 1992, 269с.
2. Пат. N 2164955 Российская Федерация, МПК7 С 22 В 7/00, 19/00, 47/00 Способ утилизации отработанных химических источников тока / Птицын А.Н., Галкова Л.И., Ледвий В.В., Скопов С.В., заявитель и патентообладатель ОАО «Елизаветинский опытный завод». – № 99115669/02, заявл. 14.07.1999; опубл. 10.04.2001, Бюл. № 10. – 14с.
3. Blesa M.A., Morando P.J., and Regazzoni A.E. Chemical Dissolution of Metal Oxides. CRC Press, Boca Raton, FL., 1994. 310p.
4. Н.А. Кишкина, И.Г. Горичев, Б.Е. Зайцев, А.Д. Изотов, В.С. Духанин Влияние 1-гидроксиэтилидендифосфоновой кислоты на кинетику и механизм взаимодействия Mn_3O_4 с растворами серной кислоты. Журнал физической химии, 1999, Т. 73, №4, с. 653-660.
5. Марченко З., Бельцежак М. Методы спектрофотометрии в УФ и видимой областях в неорганическом анализе/ Пер. с польск. – М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2007, 712с.
6. Дельмон Б. Кинетика гетерогенных реакций. М.: Мир, 1972. 554с.
7. Браун М., Доллимор Д., Галвей А. Реакции твердых тел. М.: Мир, 1983. 360с.
8. Барре П. Кинетика гетерогенных реакций. М.: Мир, 1976. 399с.

Метод прогнозирования усталостной долговечности в условиях квазимонотонной деградации физико-механических свойств объекта

д.т.н. проф. Боровских В.Е., Подвойский А.О.
Саратовский государственный технический университет
+7-937-221-18-75, podvoiskijalex@mail.ru

Аннотация. Предлагается метод оценки ресурса объекта в условиях квазимонотонного ухудшения параметров качества системы, инвариантный относительно класса в общем случае нестационарного стохастического процесса сложной структуры.

Ключевые слова: стохастический процесс; деградационный процесс; вычет предела выносливости; энергия выброса.

Проблемам теории управления ресурсом посвящено большое количество монографий и обзоров, но, несмотря на это, задача прогнозирования усталостной долговечности объекта в