

УДК 544 + 546.04

ИЗУЧЕНИЕ КИНЕТИКИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ Mn_2O_3 И Mn_3O_4 С РАЗБАВЛЕННЫМИ РАСТВОРАМИ СЕРНОЙ КИСЛОТЫ

Е.Б. Годунов, И.Г. Горичев, И.В. Артамонова, Т.В. Мартынова

Московский государственный машиностроительный
Кафедра Химии металлов

Изучены особенности взаимодействия оксидов марганца Mn_3O_4 и Mn_2O_3 с разбавленными растворами серной кислоты кинетическими и электрохимическими методами. Показано, что происходит изменение поверхностного состава оксидов марганца, и предложен механизм их растворения.

Ключевые слова: оксиды марганца, серная кислота, диспропорционирование, механизм растворения.

Изучение кинетических особенностей взаимодействия оксидов марганца с растворами электролитов является актуальной задачей [1–3] при решении вопросов переработки обедненных руд в рамках комплексного решения вопросов рационального природопользования.

Цель работы – изучить особенности взаимодействия оксидов марганца (Mn_3O_4 , Mn_2O_3) с разбавленными растворами серной кислоты ($[H_2SO_4] < 5 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$) кинетическими и электрохимическими методами и на их основе предложить механизм взаимодействия и последовательность стадий растворения.

Объекты и методы исследований. Для проведения экспериментальных исследований были использованы оксиды марганца Mn_3O_4 и Mn_2O_3 марки х.ч.

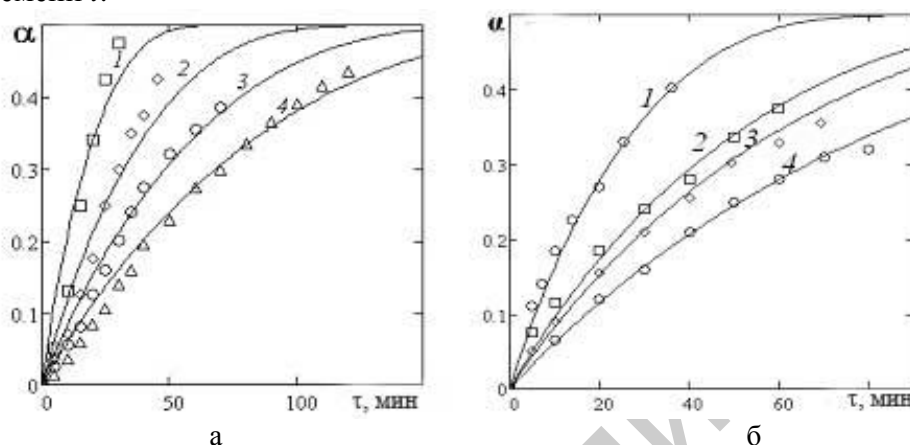
Кинетические исследования. Навеску оксида марганца, содержащую 0.001 моль (размер частиц 60–80 мкм), вводили в термостатируемый реактор объемом 1000 ± 5 мл, содержащий водный раствор серной кислоты заданной концентрации, при перемешивании магнитной мешалкой в режиме свободного витания частиц (частота вращения $\omega > 600 \text{ мин}^{-1}$). Эксперимент проводили при разных концентрациях серной кислоты и температурах (298 К, 313 К, 353 К).

Определения концентрации ионов Mn^{2+} проводили по методике [4] с использованием формальдоксима фотоколориметрическим методом на спектрофотометре СФ-56 и трилонометрическим методом [5]. Отбор проб осуществляли через определенные промежутки времени с помощью шоттовского фильтра № 16.

Электрохимические исследования на MnO_2 -электроре в сернокислых растворах проводили в трехэлектродной электрохимической ячейке в растворах серной кислоты при значениях величины рН раство-

ра равных 1.01, 2.02, 3.01. Оксид марганца (IV) получали электрохимическим осаждением на платиновом электроде при $[H_2SO_4] = 2.0 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$, $[MnSO_4] = 0.2 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ и $T = 313 \text{ К}$ по методике [6]. Электрод сравнения — хлорсеребряный, вспомогательный электрод — платиновый. Измерения проводили при разных скоростях развертки в потенциодинамическом режиме на потенциостате IPC PRO-2000.

Результаты и их обсуждение. Полученные экспериментальные данные представляли в координатах доля растворенного оксида (α) – время (τ). Долю растворенной оксидной фазы (α) рассчитывали по уравнению $\alpha = A(\tau)/A_\infty$, где A_∞ – оптическая плотность раствора при полном растворении навески оксида, $A(\tau)$ — оптическая плотность в момент времени t .



Р и с . 1. Зависимость доли растворенного оксида марганца (α) от времени (τ) при 353 К , $\omega = 500 \text{ мин}^{-1}$ для оксидов марганца: *а* – Mn_2O_3 в H_2SO_4 ($\text{моль} \cdot \text{л}^{-1}$): 0.1 (1), 0.51 (2), 0.91 (3), 2.71 (4); *б* – Mn_3O_4 в H_2SO_4 ($\text{моль} \cdot \text{л}^{-1}$): 0.1 (1), 0.5 (2), 1.0 (3), 1.5 (4). Точки – экспериментальные данные; линия – графическое решение уравнения (1)

Результаты кинетических исследований в разбавленных растворах серной кислоты представлены на рис. 1, где $\alpha_{\text{пред}}(Mn_2O_3) = 0.5$, $\alpha_{\text{пред}}(Mn_3O_4) = 0.42$.

Кинетические данные по растворению оксидов марганца в серной кислоте низких концентраций (до $5 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$) представлены на рис. 1.

Расчет удельной скорости растворения W изучаемых оксидов марганца в разбавленных растворах серной кислоты проводили с использованием уравнения обратимой реакции первого порядка (1) [7–9] (с учетом критерия Фишера) и корреляцией 0.9 [9]:

$$\alpha = \alpha_\infty (1 - \exp(-W\tau)), \quad (1)$$

где α – доля растворенного оксида, выраженная в долях от единицы; α_∞ – равновесная доля ионов Mn^{2+} в растворе; W – удельная скорость растворения (значения указаны в таблице 1), мин^{-1} ; τ – время, мин.

Рассчитанные по уравнению (1) значения удельной скорости растворения W оксидов марганца в разбавленных растворах серной кислоты приведены в таблице.

Таблица 1.
Зависимость удельной скорости растворения (W) от концентрации разбавленной серной кислоты ($T = 353$ К)

Mn_3O_4				
C , моль·л ⁻¹	0.1	0.51	0.91	2.71
$W \pm 0.02$, мин ⁻¹	0.035	0.018	0.012	0.009
$\tau_{0.5}$, мин	15.4	25.8	37.4	55.8
Mn_2O_3				
C , моль·л ⁻¹	0.1	0.5	1.00	1.5
$W \pm 0.02$, мин ⁻¹	0.026	0.014	0.012	0.087
$\tau_{0.5}$, мин	16.8	31.5	39.1	50.2

Для определения порядка реакции по серной кислоте $n(H_2SO_4)$ строили график зависимости логарифма удельной скорости растворения $\lg W$ от логарифма концентрации ($\lg[H_2SO_4]$) разбавленной серной кислоты (рис. 2).

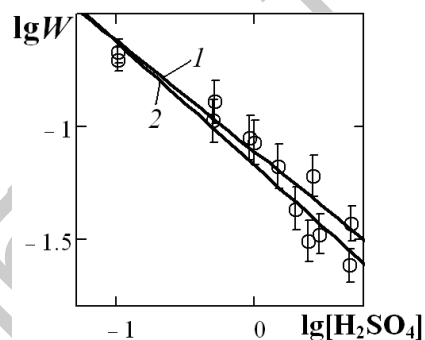


Рис. 2. Зависимость логарифма удельной скорости растворения $\lg W$ оксидов марганца (1 – Mn_2O_3 , 2 – Mn_3O_4) от логарифма концентрации серной кислоты $\lg[H_2SO_4]$

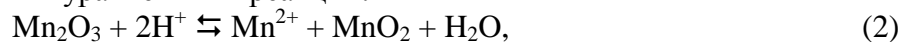
Порядок реакции растворения оксидов марганца по ионам водорода, рассчитанный с использованием функции Гаммета (H_0) [10], составил: $n(Mn_2O_3) = -0.44 \pm 0.05$, $n(Mn_3O_4) = -0.54 \pm 0.05$.

Из данных рис. 2 видно, что с увеличением числа атомов кислорода в оксиде марганца скорость растворения в растворах H_2SO_4 низких концентраций уменьшается (для Mn_3O_4 и Mn_2O_3).

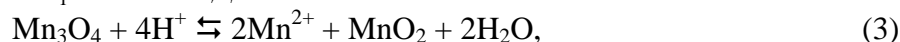
Энергию активации рассчитывали на основе полученных экспериментальных данных по кинетике растворения при температурах 298 К, 313 К, 353 К и $[H_2SO_4] = 5$ моль·л⁻¹ по уравнению Аррениуса [11]. Для Mn_2O_3 энергия активации составила 86 ± 2 кДж·моль⁻¹, а для Mn_3O_4 – 80 ± 2 кДж·моль⁻¹. Полученные значения энергии активации

указывают на кинетическую область протекания процесса растворения оксидов марганца в серной кислоте.

Оксиды марганца (Mn_3O_4 и Mn_2O_3) в кислой среде являются термодинамически нестойкими фазами, что следует из расчетов стандартной энергии Гиббса ΔG°_p (см. уравнения 2 и 3). Изменение состава происходит за счет протекания реакций диспропорционирования, описываемых уравнениями реакции:



$$\Delta G_1^\circ = -52,01 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$$



$$\Delta G_2^\circ = -114,25 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}.$$

Образование оксида марганца (IV) подтверждено экспериментальными результатами рентгенофазового анализа, полученными для образцов оксида марганца (III), обработанными разбавленным раствором серной кислоты концентрацией $0,5 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$. Анализ полученных результатов (рис. 3) показал, что с образованием и накоплением в растворе ионов $Mn(II)$ происходит изменение поверхностного состава оксида, который преимущественно содержит оксид марганца (IV).

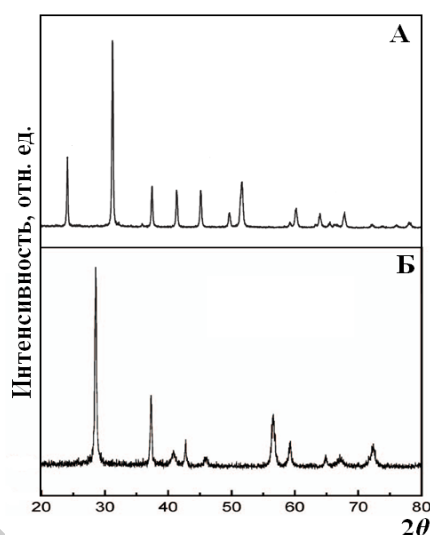


Рис. 3. Результаты рентгенофазового анализа образца Mn_2O_3 до обработки (А) разбавленным раствором серной кислоты и после обработки (Б) разбавленным раствором серной кислоты

Представляет интерес исследовать скорость реакции растворения оксида марганца (IV) электрохимическими методами.

Для исследования влияния потенциала на удельную скорость растворения оксида марганца (IV), осажденного на платиновом электроде проводили электрохимические исследования по методике [6]. Полученные результаты представлены на рис. 4.

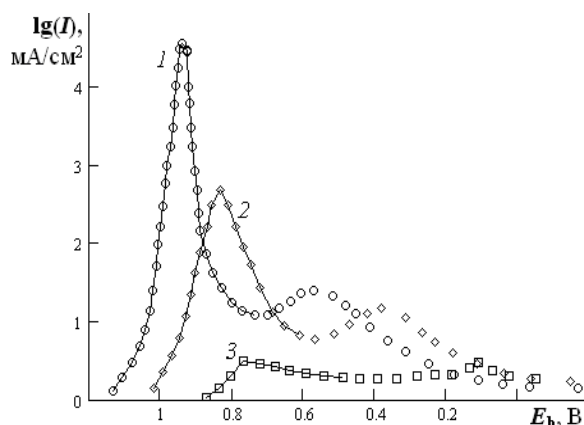


Рис. 4. Зависимость логарифма тока $\lg I$ катодного процесса растворения оксида марганца (IV) в растворах серной кислоты от потенциала поляризации E_h (относительно водородного электрода) при разных значениях величины рН: 1 – 1.01; 2 – 2.02; 3 – 3.01. Точки – экспериментальные данные; линии – решение уравнения (4)

Зависимость удельной скорости катодного процесса растворения оксида марганца (IV) от потенциала E_i в области первого пика определяется уравнением Вермилия (см. рис. 3) [12]:

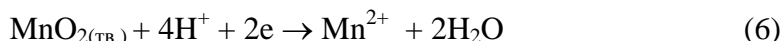
$$I = \frac{I_{\max}}{\exp\left(\frac{z\beta_1 F \eta}{RT}\right) + \exp\left(-\frac{z\beta_2 F \eta}{RT}\right)}, \quad (4)$$

$$I_{\max} = k \cdot [H^+]^n \cdot \exp\left[-\frac{(1-\beta_0)z}{RT} \cdot E_{\max}\right], \quad (5)$$

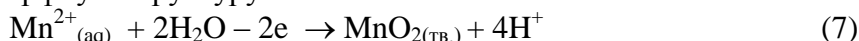
где E_{\max} – потенциал максимальной скорости растворения (зависит от величины рН раствора), В; I_{\max} – сила тока, зависящая от величины рН (показывает максимальную скорость растворения), А; $\beta_0, \beta_1, \beta_2$ – коэффициент переноса (доля участия электрического тока); z – количество электронов, которые принимают участие в переносе; η – перенапряжение ($E_{\max} - E_h$); k – константа скорости; n – порядок скорости растворения по ионам H^+ равный +1.0; R – универсальная газовая постоянная; F – число Фарадея; $[H^+]$ – концентрация ионов водорода, моль·л⁻¹; T – температура, К.

Из данных рис. 4 следует, что между экспериментальными данными и теоретическим уравнением (4) имеется соответствие и сдвиг потенциала в катодную область (рис. 4, кривая 1) приводит к увеличению скорости растворения осажденного оксида марганца (IV).

Суммарное уравнение восстановительного растворения оксида марганца (IV) в растворах серной кислоты (катодное растворение) может быть описано уравнением вида:

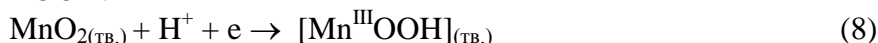


На аноде происходит образование оксида марганца (IV), имеющего аморфную структуру:



Следствием необратимости протекающих реакций (6) и (7) является напряжение около 0,4 В.

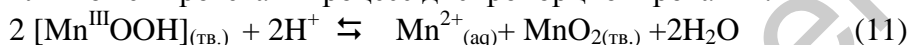
На самом деле, реакция растворения (6) включает в себя два последующих пошаговых переноса электронов. Можно, как следствие, гипотетически предположить, что образуется промежуточное соединение типа $\text{Mn}^{\text{III}}\text{OOH}$:



Образованное соединение состава $\text{Mn}^{\text{III}}\text{OOH}$ еще быстрее растворяется в кислоте:



или может протекать процесс диспропорционирования:



Данные реакции (9) и (11) можно объяснить значением величины рН приготовленного раствора. В целом, областью стабильности иона $\text{Mn}(\text{III})$ является значение величины рН раствора 4,4, которое является настолько узким, что выход за его пределы приводит к протеканию одновременно реакций (8) и (9) при растворении оксидов марганца (Mn_3O_4 и Mn_2O_3).

Из анализа данных рис. 5 и уравнений (6)—(11) следует, что при катодном растворении оксида марганца (IV) наблюдается два пика последовательного восстановления $\text{MnO}_2 \rightarrow \text{Mn}^{\text{III}}\text{OOH} \rightarrow \text{Mn}(\text{OH})_2$. Скорость растворения в этом случае определяется катодным процессом [1; 12]. Таким образом, чем сильнее восстанавливается оксид — тем быстрее он растворяется.

На основе анализа экспериментальных данных по взаимодействию оксидов марганца с растворами серной кислоты низких концентраций в зависимости от концентрации кислоты, электродного потенциала и температуры, нами предложено эмпирическое уравнение, позволяющее производить расчет удельной скорости растворения (W):

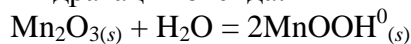
$$W = k \left[\frac{[\text{H}_2\text{SO}_4]}{[\text{H}_2\text{SO}_4] + K} \right] \exp\left(-\frac{(1 - \beta_+)Fz_+}{RT}\right) \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right), \quad (12)$$

где $[\text{H}_2\text{SO}_4]$ — концентрация серной кислоты, моль·л⁻¹; K — величина обратная константам равновесия при адсорбции серной кислоты; $\beta_+ = 0.5$; $n = 1.0$; $z_+ = 1.0$.

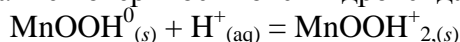
Моделирование механизма растворения оксида марганца (III) в разбавленных растворах серной кислоты.

Уравнения (6)—(12) позволяют установить следующие стадии механизма процесса диспропорционирования оксида марганца в растворах серной кислоты низких концентраций:

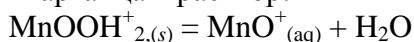
1. Поверхностная гидратация оксида:



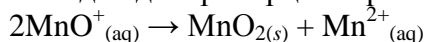
2. Протонирование поверхности оксигидроксида марганца:



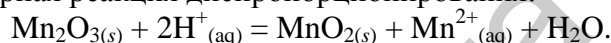
3. Переход ионов марганца в раствор:



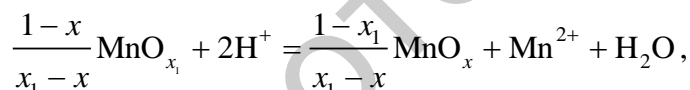
4. Лимитирующая стадия диспропорционирования:



5. Суммарная реакция диспропорционирования:



Лимитирующий процесс условно можно представить схемой, учитывающей изменение стехиометрического состава оксида марганца в процессе взаимодействия его с разбавленными растворами серной кислоты:



где x_1 — исходный и x — конечный состав оксидной фазы.

Предложенная нами схема процесса диспропорционирования оксида марганца (III) в растворах серной кислоты низких концентраций хорошо согласуется с полученными экспериментальными результатами.

ВЫВОДЫ

1. На основе анализа экспериментальных данных установлена зависимость удельной скорости растворения оксидов марганца от концентрации разбавленных растворов серной кислоты ($[\text{H}_2\text{SO}_4] > 5 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$) — неполное растворение.

2. Из анализа экспериментальных данных, представленных в координатах $\lg W - \lg[\text{H}^+]$ рассчитан порядок реакции по ионам водорода в разбавленных растворах серной кислоты, который составляет $n(\text{H}^+) = -0.5 \pm 0.1$.

3. Из данных зависимостей $\lg W - \lg[\text{H}_2\text{SO}_4]$ и $\lg W - \lg I$ найдено, что процесс растворения оксидов марганца в растворах серной кислоты лимитируется кинетикой проникновения ионов водорода из раствора кислоты в объем твердой фазы.

4. На основе системного анализа (в зависимости от концентрации кислоты, температуры и электродного потенциала) предложено эмпирическое уравнение для расчета удельной скорости растворения.

Работа выполнена при финансовой поддержке государственной программы «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России на 2009—2013гг.» (контракты 14.740.11.1095) и аналитической ведомственной целевой программы (заявка 352582011).

Список литературы

1. Blesa M.S., Morando P.J., Regazzoni A.E. *Dissolution of Metal Oxides*. CRC Press in Boca Raton, 1994. 401 p.
2. Stone A.T. // *Environ. Sci. Technol.* 1987. V. 21. P. 979—988.
3. Wang Y., Stone A.T. // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 2006. V. 70. P. 4463—4476.
4. Марченко З. Методы спектрофотометрии в УФ и видимой областях в неорганическом анализе. М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2007. 711 с.
5. Шарло Г. Методы аналитической химии. Количественный анализ неорганических соединений. М.: Химия, 1965. 976 с.
6. Nijjer S., Thonstad, Haarberg G.M. // *Electrochem. Acta*. 2000. V. 46. № 2—3. P. 395—399.
7. Дельмон Б. Кинетика гетерогенных реакций. М.: Мир, 1972. 554 с.
8. Русакова С.М., Горичев И.Г., Клюев А.Л., Артамонова И.В., Лайнер Ю.А. // *Химическая технология*. 2011. № 3. С. 179—184.
9. Розовский А.Я. Гетерогенные химические реакции (кинетика и макрокинетика). М.: Химия, 1980. 323 с.
10. Гамет Л. Основы физической органической химии. М.: Мир, 1972. 534 с.
11. Годунов Е.Б., Артамонова И.В., Горичев И.Г., Лайнер Ю.А. // *Металлы*. 2012. № 1. С. 51—56.
12. Vermilyea D.A. // *J. Electrochem. Soc.* 1968. V. 117. P. 1179—1183.

STUDY OF KINETICS OF INTERACTION BETWEEN Mn_2O_3 AND Mn_3O_4 WITH DILUTE SULFURIC ACID SOLUTION

E.B. Godunov, I.G. Gorichev, I.V. Artamonov, T.V. Martynov

Moscow State Engineering University
Chair Chemistry of metals

The features of the interaction of manganese oxides Mn_3O_4 and Mn_2O_3 with dilute solutions of sulfuric acid kinetic and electrochemical methods. It is shown that a change in the composition of the surface oxide of manganese and the mechanism of dissolution.

Keywords: *manganese oxide, sulfuric acid, disproportionation, dissolution mechanism.*

Об авторах:

ГОДУНОВ Евгений Борисович – заведующий лабораторией кафедры «Химия металлов», Московский государственный машиностроительный университет (МАМИ), e-mail: gen225@mail.ru

ГОРИЧЕВ Игорь Георгиевич – доктор химических наук, профессор, профессор кафедры «Химия металлов», Московский государственный машиностроительный университет (МАМИ), e-mail: chem@mami.ru

АРТАМОНОВА Инна Викторовна – кандидат химических наук, доцент, заведующая кафедрой «Химия металлов», Московский государственный машиностроительный университет (МАМИ), e-mail: artamonova@mami.ru

МАРТЫНОВА Татьяна Викторовна – кандидат химических наук, доцент, доцент кафедры «Химия металлов», Московский государственный машиностроительный университет (МАМИ), e-mail: tvmartinova@rambler.ru