

На правах рукописи

Годунов Евгений Борисович

**Влияние стехиометрического состава
оксидов марганца на скорость
взаимодействия с сернокислыми
растворами, содержащими щавелевую и
лимонную кислоты**

02.00.04 — Физическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Москва – 2015

Работа выполнена на кафедре «Химия металлов» Института инженерной экологии и химического машиностроения Московского государственного машиностроительного университета (МАМИ) / Университет машиностроения /

Научный руководитель:

доктор химических наук, профессор
Горичев Игорь Георгиевич
профессор кафедры «Химия металлов»
Московского государственного
машиностроительного университета (МАМИ)

Официальные оппоненты:

доктор химических наук, профессор
Луцик Владимир Иванович
заведующий кафедрой химии
Тверского государственного технического
университета

кандидат химических наук
Клюев Алексей Леонидович
научный сотрудник лаборатории межфазных
границ и электрокатализа Института физической
химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН

Ведущая организация:

Институт металлургии и материаловедения
им. А.А. Байкова Российской академии наук

Защита состоится « 24 » марта 2015 года в 14:00 на заседании диссертационного совета Д 212.204.11 при РХТУ им. Д. И. Менделеева (125047 г. Москва, Миусская пл., д. 9) в 443 ауд. (конференц-зал).

С диссертацией можно ознакомиться в Информационно-библиотечном центре РХТУ им. Д.И. Менделеева.

Автореферат диссертации разослан « » 2015 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета Д 212.204.11
к.х.н., доцент



Н.М. Мурашова

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Оксид марганца (IV) широко используется в марганецсодержащих химических источниках тока (МХИТ). Проблемы сбора и утилизации отработанных МХИТ в России, в настоящее время, практически не решены. Для подбора оптимальных схем переработки МХИТ необходимо детальное изучение процессов растворения оксидов марганца разного стехиометрического состава в кислых средах, содержащих органические кислоты (лимонную, щавелевую). В настоящее время не известны механизмы растворения оксидов марганца в сернокислых растворах.

Свойства химических соединений определяются составом (стехиометрическим и нестехиометрическим), то есть отношением O/Mn в оксиде, который в зависимости от условий приготовления и проведения химических реакций может различаться в широких пределах.

Одним из новых и перспективных методов комплексной утилизации МХИТ является метод выщелачивания, который основан на использовании растворов серной кислоты, содержащих добавки карбоновых кислот. Подбор условий для растворения оксидов марганца в минеральных кислотах является сложной задачей из-за разнообразия их стехиометрического состава и поведения в растворах электролитов.

Необходимо количественно описать процессы растворения оксидов марганца, в сернокислых растворах, содержащих в качестве восстановителей органические кислоты.

В отечественной и зарубежной литературе содержится недостаточно экспериментальных данных по влиянию восстановителей на скорость процесса выщелачивания оксидов марганца (MnO , Mn_3O_4 , Mn_2O_3 , MnO_2).

Цель работы — изучить влияние стехиометрического и нестехиометрического состава оксидов марганца на кинетические параметры выщелачивания ионов марганца растворами серной кислоты, содержащими добавки органических кислот (щавелевой, лимонной) и предложить оптимальные технологические условия выщелачивания марганца из отработанных МХИТ и обедненных оксидно-марганцевых руд.

Для достижения цели были поставлены **задачи:**

1. Исследовать особенности взаимодействия оксидов марганца разного стехиометрического состава с сернокислыми растворами, содержащими добавки восстановителей (карбоновых кислот).
2. Установить взаимосвязь между составом (стехиометрическим и нестехиометрическим), кислотно-основными свойствами оксидов марганца и кинетикой их взаимодействия с растворами серной кислоты, содержащими в качестве восстановителей карбоновые кислоты (щавелевую и лимонную).
3. Определить механизмы растворения оксидов марганца в сернокислых растворах, содержащих восстановители — карбоновые кислоты (щавелевую и лимонную), на основе кислотно-основной модели.

Научная новизна работы

1. Экспериментально выявлены кинетические закономерности, позволившие установить, что присутствие щавелевой и лимонной кислот в сернокислых растворах значительно увеличивает скорость процесса растворения путем изменения потенциала двойного электрического слоя и концентрации ионов H^+ .
2. Найдено, что в процессе растворения оксиды марганца изменяют свой состав, до состава с минимальным значением потенциала на границе раздела оксид марганца/раствор для полного растворения.
3. Выведена взаимосвязь между стехиометрическим и нестехиометрическим составом (x) и термодинамикой (ΔG) образования оксидов марганца (MnO , Mn_3O_4 , Mn_2O_3 , MnO_2) из простых веществ и электрохимическим ($E_{Ox/Red}$) потенциалом на границе оксид/раствор.
4. Разработаны и предложены механизмы растворения оксидов марганца в сернокислых растворах на основе их кислотно-основных свойств, адсорбции ионов водорода и органических кислот на оксидах марганца в растворах серной кислоты, позволившие установить, что скорость растворения определяется электрохимическими характеристиками процесса перехода ионов $Mn(II)$ в раствор.
5. Разработаны и предложены оптимальные условия выщелачивания оксидно-марганцевого сырья на основе кинетических и электрохимических результатов при разных значениях величины рН раствора и потенциалах на границе оксид/электролит.

Практическая ценность:

1) разработан и предложен механизм растворения оксидов марганца из отработанных МХИТ и обедненных оксидно-марганцевых руд, позволивший улучшить технологические режимы переработки отработанных МХИТ;

2) предложены оптимальные параметры процесса выщелачивания марганца из оксидно-марганцевых руд и отработанных МХИТ в смеси $C(H_2C_2O_4) = 0.005$ моль·л⁻¹, $C(H_2SO_4) = 0.2$ моль·л⁻¹, $T = 353$ К, рН 1.6 ± 0.1 ; ($C(C_6H_8O_7) = 0.8$ моль·л⁻¹, $C(H_2SO_4) = 0.2$ моль·л⁻¹, $T = 353$ К, рН 2.4 ± 0.1).

Новизна разработки подтверждена выдачей патента на изобретение «Способ переработки отработанных химических источников тока марганцевоцинковой системы для комплексной утилизации» (Пат. № 2431690 РФ).

Результаты диссертационного исследования были получены по плану научно-исследовательской работы кафедры «Химия металлов» Московского государственного машиностроительного университета (МАМИ) при финансовой поддержке государственной программы «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России на 2009—2013гг.» (контракты П205, 14.740.11.1095, 16.740.11.0679) и аналитической ведомственной целевой программы «Развитие научного потенциала

высшей школы на 2011—2012гг. и 2012—2014гг.» (контракты 5.3 и 352582011), РФФИ (проекты 14-03-00265_a, 14-03-31347_мол_a).

Апробация работы. Материалы исследований апробировались на международных и всероссийских научно-технических конференциях: Российская конференция «Физико-химия и технология неорганических материалов» (Москва, 2011—2012); III Международной научно-технической конференции «Современные методы в теоретической и экспериментальной электрохимии» (Плес, 2011); XI Международной конференция «Проблемы сольватации и комплексообразования в растворах» (Иваново, 2011); XXV Международной Чугаевской конференции по координационной химии и II Молодежной конференц-школы «Физико-химические методы в химии координационных соединений» (Суздаль, 2011); Менделеев-2013 (Санкт-Петербург, 2013); III Всероссийской научной конференции «Успехи синтеза и комплексообразования (Москва, 2014).

Публикации результатов. По материалам диссертации имеется 18 публикаций, из них 5 в научных журналах из Перечня ведущих рецензируемых научных журналов и изданий, рекомендованных ВАК РФ; получен 1 патент.

Объем и структура диссертации. Диссертация состоит из введения, 5 глав, выводов, списка использованных литературных источников. Материал работы изложен на 236 страницах машинописного текста, иллюстрирован 76 рисунками и 27 таблицами. Список литературы включает 386 наименований работ.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ

Во **ВВЕДЕНИИ** обоснована актуальность диссертационной работы, сформулирована цель и аргументирована научная новизна исследований, показана практическая значимость полученных результатов.

В **ГЛАВЕ 1** рассмотрены методы синтеза оксидов марганца разного состава и зависимость физико-химических свойств от выбранных методов синтеза. Изложены современные представления о процессах, происходящих на границе оксид/электролит (адсорбция, кислотно-основные свойства, кинетика взаимодействия оксидов марганца с кислотами). Проведенный критический анализ литературных данных показал, что в настоящее время процессы взаимодействия оксидов марганца с растворами кислот, содержащими органические восстановители, детально не изучены. Представлены основные методы переработки оксидномарганцевого сырья и указаны достоинства и недостатки технологических процессов выделения соединений марганца.

В **ГЛАВЕ 2** приведены объекты кинетических, кислотно-основных, электрохимических и адсорбционных исследований, рассмотрены методы синтеза и исследования оксидов марганца разного стехиометрического состава.

Идентификацию исходных образцов оксидов марганца осуществляли*: ИК-спектроскопией; дифференциальным термическим анализом; рентгенофазовым анализом РФА. По полученным характеристикам используемых образцов было установлено, что они соответствуют стандартам.

Кинетические исследования проводили в термостатируемом реакционном сосуде объемом 1000 ± 5 мл с реакционной смесью кислоты и добавками при перемешивании смеси магнитной мешалкой в режиме свободного витания частиц с частотой вращения $600\text{—}700 \text{ мин}^{-1}$. Суммарную концентрацию ионов Mn^{2+} определяли фотоколориметрическим методом на спектрофотометре СФ-56 с использованием формальдоксима. Параллельно использовали трилометрический метод (индикатор — эриохром черный Т). Кинетические закономерности представляли в координатах доля растворенного оксида марганца (α) — время (τ), где $\alpha = D_\tau/D_\infty$ (D_τ и D_∞ — оптическая плотность раствора фильтрата пробы (спектрофотометрическим методом) в момент времени τ и при полном растворении навески оксида — τ_∞).

Кислотно-основные равновесия изучали методом потенциометрического титрования с использованием комбинированного (стеклянного и хлорсеребряного) электрода и термодатчика. Измерение рН осуществляли рН-метром («Эксперт-001»).

Адсорбционные закономерности ионов H^+ и Mn^{2+} на MnO_2 изучали в термостатируемой ячейке на 250 мл при постоянной конвекции ячейки аргоном для предотвращения попадания атмосферной углекислоты. Суспензию готовили непосредственно в ячейке, где рН регулировали с помощью раствора HCl или NaOH .

Электрохимические исследования на MnO_2 в сернокислых растворах проводили с заданными значениями рН на потенциостате IPC PRO MF при разных скоростях развертки в потенциодинамическом режиме в электрохимической ячейке.

В ГЛАВЕ 3 рассматривается особенность влияние состава ($x = \text{O}/\text{Mn}$) оксида марганца на термодинамические и кинетические процессы взаимодействия с растворами серной кислоты.

Влияние стехиометрического состава на термодинамические параметры оксидов марганца выражается уравнением (1), выведенным нами путем установления зависимости между изобарно-изотермическим потенциалом образования оксидов марганца ($\Delta G_f^\circ(\text{MnO}_x) = \Delta G_f^\circ(x)$) из простых веществ и их составом ($x = \text{O}/\text{Mn}$).

$$\frac{\Delta G_f^\circ(x)}{x} = \frac{\Delta G_f^\circ(i)}{i} - \frac{\Delta G_f^\circ(i)/i + \Delta G_f^\circ(j)/j}{(i-j)} \cdot (i-x) = -496.377 + 132.678 \cdot x \frac{\text{кДж}}{\text{г - ат.О}}, \quad (1)$$

где $\Delta G_f^\circ(i)$, $\Delta G_f^\circ(j)$ — табличные значения изобарно-изотермических потенциалов образования оксидов известного состава: MnO_i , MnO_j (таблица 1).

* ЦКП Университета машиностроения; Лаборатория спектроскопии ТвГУ; Лаборатория физико-химического анализа ТвГУ; ЦКП ИМЕТ РАН Лаборатория кристаллоструктурных исследований № 13.

Таблица 1

Значения изобарно-изотермических потенциалов образования оксидов марганца из простых веществ

Значения x в MnO_x $-\Delta G_f^0(x) / x$, кДж·(моль·ат.О) ⁻¹	1.00	1.33	1.50	2.00	2.50	3.00	3.50
Рассчитанные по (1)	363.68	319.51	297.36	231.04	164.67	98.31	32.004
Справочные данные [1]	363.60	320.93	293.51	233.51	—	98.31	—

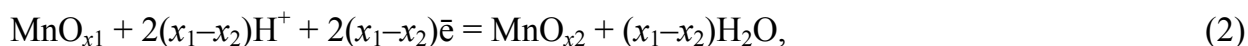
Литература: [1] Термодинамика оксидов: Справочное издание. / И.С. Куликов. М.: Металлургия, 1986. 344 с.

Полученное нами уравнение (1) позволяет рассчитывать величины ΔG для разного состава оксида любой стехиометрии. Сопоставление справочных и рассчитанных нами значений представлено в таблице 1.

Найденные закономерности позволили рассчитать окислительно-восстановительные потенциалы, возникающие на границе оксид/электролит.

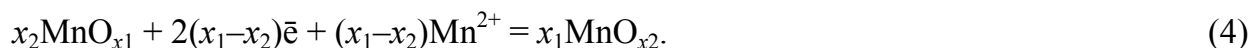
Потенциалоопределяющие реакции оксидов марганца близки к равновесным, так как ток обмена ионов оксидной фазы относительно электролита значительно превосходит ток растворения. Значение потенциала на границе оксид/электролит может определяться одной из электродных реакций, обратимых относительно:

1. Ионов водорода (кислорода):



$$E = E^0(x_1, x_2) - 1.374(x_1 + x_2) - 0.059pH. \quad (3)$$

2. Ионов металла:



3. Ионов металла и водорода (кислорода):



$$E = E^0 - \frac{x}{x-1}0.059pH - \frac{x}{x-1}0.029 \lg[Mn^{2+}] \quad (6)$$

Нами установлено, что скачок потенциала на границе раздела оксид/электролит определяется реакцией (5). Рассчитать значения потенциалов реакций (2, 4, 5) можно используя уравнение (1). Величина потенциалоопределяющей реакции может быть рассчитана по уравнению:

$$E = -\Delta G / (2(x-1)F), \quad (7)$$

где ΔG — изменение свободной энергии Гиббса для реакции (5), $2(x-1)$ — количество электронов принимающих в реакции, F — число Фарадея.

При совместном решении уравнений (1) и (7) нами было найдено, что потенциалоопределяющая реакция (5) имеет эмпирическое уравнение вида:

$$E = -1.198 + 0.687 \cdot \frac{x^2 - 0.211 \cdot x}{x-1} - \frac{x}{x-1} \cdot 0.059 \cdot pH - \frac{0.029}{x-1} \cdot \lg[Mn^{2+}]. \quad (8)$$

Кинетика взаимодействия оксидов марганца разного стехиометрического состава с растворами серной кислоты изучалась для построения моделей,

отражающих влияние концентрации кислоты (C , М), температуры (T , К) и рН раствора на величину удельной скорости растворения (W , мин⁻¹) с использованием ортогонального факторного планирования эксперимента. В качестве функции отклика принимали $\lg W$, в качестве влияющих факторов — $\lg C$, $1/T$, рН. На основе проведенных нами экспериментов были получены кинетические кривые в координатах α — τ , которые обрабатывали уравнениями гетерогенной кинетики (9—11) для расчета значений W :

а) модель участия всей поверхности в процессе растворения:

$$1 - (1 - \alpha)^{\frac{1}{d}} = \frac{W \cdot \tau}{r_0}, \quad \frac{d\alpha}{d\tau} = dW(1 - \alpha)^{\frac{d-1}{d}}, \quad (9)$$

где d — фрактальная размерность объема растворяющихся частиц.

б) уравнение зависимости доли растворенного оксида от времени при разном количестве активных центров дислокаций и дефектов:

$$-\ln(1 - \alpha) = A \cdot \text{sh}(W \cdot \tau) = A \cdot \text{sh}(t), \quad (10)$$

где $W = t_{0.5}/\tau_{0.5}$; $t_{0.5} = W \cdot \tau_{0.5} = 1.965$ при $\alpha = 0.5$ и $A = 0.2$; A — константа, пропорциональная среднему числу активных центров или числу дефектов кристаллической решетки на поверхности одной частицы оксида; величина $t_{0.5}$ постоянная для данного процесса, определяется путем решения уравнения (10).

в) уравнение обратимой реакции первого порядка:

$$\alpha = \alpha_{\infty}(1 - \exp(-W \cdot \tau)), \quad (11)$$

где α_{∞} — равновесная доля ионов Mn^{2+} в растворе.

В логарифмической форме на рис. 1 представлена обобщенная зависимость влияния концентрации серной кислоты на удельную скорость растворения оксида.

Из рис. 1 следует, что в разбавленных и концентрированных растворах серной кислоты процессы растворения оксидов марганца существенно отличаются.

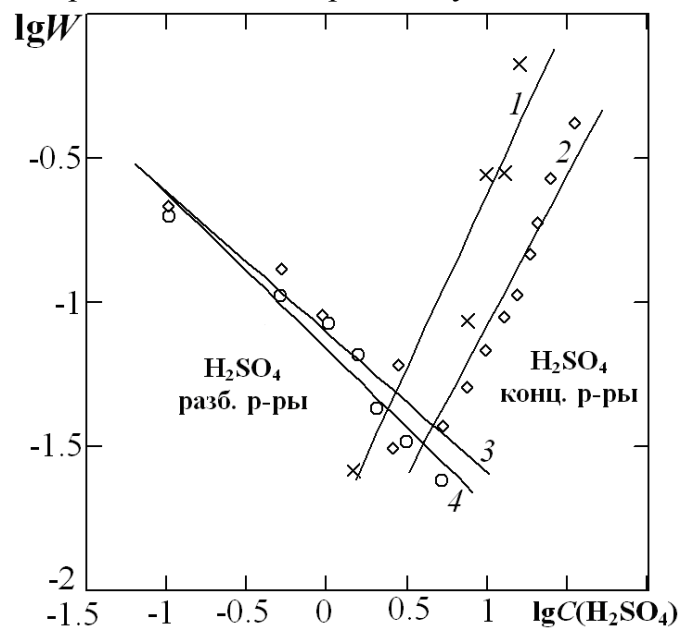


Рис. 1. Логарифмическая зависимость скорости растворения (W , мин⁻¹) оксидов марганца (1 — MnO ; 2,3 — Mn_2O_3 ; 4 — Mn_3O_4) от концентрации H_2SO_4 (C , моль/л) при $T = 353$ К.

Кинетика растворения оксидов в растворах H_2SO_4 с $C(H_2SO_4) = 0.5...5.0$ М.

Из анализа данных рис. 1 (линии 2 и 3) видно, что увеличение $C(H_2SO_4)$ приводит к уменьшению W . Из зависимостей $\lg W - pH$ и $\lg W - \lg C(Mn^{2+})$ рассчитаны **порядки реакции** взаимодействия Mn_3O_4 и Mn_2O_3 с растворами H_2SO_4 низких концентраций **по ионам H^+ и Mn^{2+}** , соответственно равные -0.5 ± 0.1 и $+0.5 \pm 0.1$. Из полученных значений следует, что ионы Mn^{2+} ускоряют процесс растворения. По зависимости $\lg W - \lg C(H_2SO_4)$ рассчитан **порядок реакции по H_2SO_4** (рис. 1) равный -1.2 ± 0.1 , который слабо зависит от стехиометрии оксида.

Средняя **энергия активации** растворения изученных оксидов марганца в растворах серной кислоты низких концентраций составила 70 ± 2 кДж·моль⁻¹.

Эмпирическое уравнение зависимости удельной скорости растворения от концентрации ионов водорода и ионов марганца (II):

$$W = W^0 \cdot [H^+]^{-0.5} \cdot [Mn^{2+}]^{0.5} = W_1^0 \left(\frac{[H^+]}{[H^+] + K_{a1}} \right) \left(\frac{[Mn^{2+}]}{[Mn^{2+}] + K_{a2}} \right) \exp\left(-\frac{E_a}{R \cdot T}\right), \quad (12)$$

где W — удельная скорость растворения, мин⁻¹; W^0 , W_1^0 — константы скорости растворения, мин⁻¹; E_a — энергия активации, кДж·моль⁻¹; R — универсальная газовая постоянная; T — температура, К; K_{a1} , K_{a2} — константы адсорбционных равновесий по ионам H^+ и ионам $Mn(II)$; $[H^+]$ — концентрация ионов водорода в растворе, М; $[Mn^{2+}]$ — концентрация ионов марганца (II) в растворе, М.

Процесс взаимодействия Mn_2O_3 и Mn_3O_4 с растворами серной кислоты низких концентраций можно описать следующими суммарными уравнениями реакций:



Кинетика растворения оксидов в растворах H_2SO_4 с $C(H_2SO_4) = 5.0...35.0$ М.

Рассчитан **порядок реакции по H^+** с использованием функции Гаммета (H^0) равный $+0.33 \pm 0.2$, по H_2SO_4 — $+1.4$. Установлено, что W увеличивается с увеличением $C(H_2SO_4)$. **Порядок реакции по ионам $Mn(II)$** при растворении Mn_2O_3 в H_2SO_4 — $+0.5$ (расчет по уравнению (9)). Ионы Mn^{2+} ускоряют процесс растворения.

Экспериментально выявлено, что с повышением температуры удельная скорость растворения оксидов марганца резко увеличивается. Рассчитаны значения энергии активации (E_a) растворения оксидов в растворах H_2SO_4 приведены в таблице 2.

Таблица 2

Значения E_a процессов растворения оксидов в 5.0 М растворе H_2SO_4

Оксид марганца	MnO	Mn ₃ O ₄	Mn ₂ O ₃	MnO ₂
$E_a \pm 2$, кДж·моль ⁻¹	68	80	86	90

Экспериментальные данные по кинетике и анализу продуктов растворения оксидов марганца в концентрированных растворах серной кислоты показывают, что суммарный процесс реакции взаимодействия можно представить в виде уравнений: $Mn_2O_3 + 4H^+ = 2Mn^{2+} + 1/2O_2 + 2H_2O$ и $MnO_2 + 2H^+ = Mn^{2+} + 1/2O_2 + H_2O$, которые подтверждаются экспериментальными спектрофотометрическими исследованиями

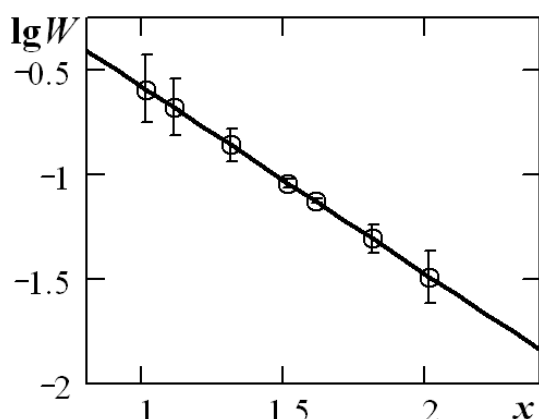


Рис. 2. Зависимость $\lg W$ от состава оксида x в 10 М H_2SO_4 при 353 К.

продуктов растворения и изучения влияния соотношения моль ионов Mn^{2+} переходящих в раствор к числу моль выделившегося O_2 , которое составляет 4 : 1.

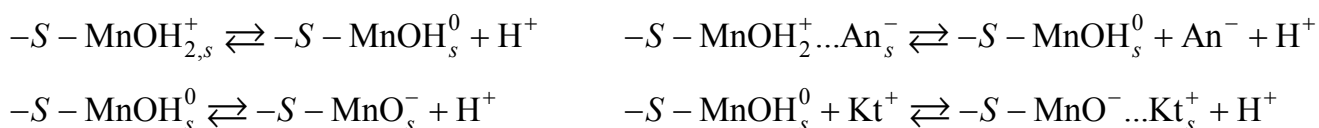
Состав (стехиометрический и нестехиометрический) оказывает влияние на W растворения оксидов в растворах H_2SO_4 , что подтверждено кинетическими исследованиями (рис. 2) и полученным в результате их анализа эмпирическим уравнением зависимости $\lg W$ от x :

$$\lg W = 0.298 - 0.894 \cdot x. \quad (13)$$

Особенности кинетики взаимодействия оксидов с растворами H_2SO_4 в широком диапазоне концентраций представлены на рис. 1, из анализа которого следует, что при $C(\text{H}_2\text{SO}_4) < 5$ моль·л⁻¹ удельная скорость растворения с ростом $C(\text{H}_2\text{SO}_4)$ уменьшается и порядок реакции по ионам водорода составляет -0.5, а при $C(\text{H}_2\text{SO}_4) > 5$ моль·л⁻¹ — увеличивается и по серной кислоте порядки соответственно равны для $\text{Mn}_2\text{O}_3 + 1.5$ и $\text{MnO} + 1.4$.

ГЛАВА 4 содержит экспериментальные исследования кислотно-основных и электрохимических свойств оксидов марганца с целью поиска механизма растворения оксидов.

Кислотно-основные равновесия на границе оксид/электролит изучены экспериментально методом потенциометрического титрования суспензий оксидов марганца и установлено существование 4 кислотно-основных равновесий:



где $-S-$ — поверхность изучаемого оксида марганца; $-S - \text{MnOH}_{2,s}^+$, $-S - \text{MnOH}_s^0$, $-S - \text{MnO}_s^-$, $-S - \text{MnO}^- \dots \text{Kt}_s^+$, $-S - \text{MnOH}_2^+ \dots \text{An}_s^-$ — промежуточные соединения процесса взаимодействия оксидов марганца с сернокислыми растворами, которых достаточно чтобы описать поэтапно кривые титрования.

1. Расчет кривых титрования фонового электролита (без оксида марганца):

$$a_{\text{H}^+}^2 - a_{\text{H}^+} \cdot \gamma \cdot C_{\text{KOH}} \cdot \frac{(V_e - V_i)}{(V_0 + V_i)} - K_w = 0 \quad (14)$$

где a_{H^+} — активность ионов водорода; V_0 — объем исходного раствора, л; V_e — объем раствора щелочи, соответствующий точке эквивалентности, л; V_i — объем добавленной щелочи, л; γ — коэффициент активности ионов водорода, K_w — ионное произведение воды.

2. Математическое описание кривых титрования суспензии и расчет концентрации адсорбированных ионов водорода $[H_s^+]$:

$$a_{H^+}^2 - a_{H^+} \cdot \gamma \cdot C_{\text{КОН}} \cdot \left(\frac{(V_e - V_i)}{(V_0 + V_i)} - [H_s^+] \right) - K_w = 0 \quad (15)$$

3. Расчет заряда поверхности q :

$$q = [H_s^+] \cdot F / (mS) \quad (16)$$

где m — масса оксида в суспензии ($\text{г} \cdot \text{л}^{-1}$), S — поверхность оксида ($\text{см}^2 \cdot \text{г}^{-1}$).

4. Константы равновесий рассчитаны с помощью уравнения (17), расчет которых основан на сопоставлении экспериментальных данных зависимостей q —pH и теоретических значений заряда.

$$q = -N_s \cdot F \frac{\frac{K_1^0 \cdot C}{K_3^0} \operatorname{sh} \left(\frac{q \cdot F}{K_1^0 \cdot R \cdot T} + \ln \left(\frac{[H_0^+]}{[H^+]} \right) \right) + \operatorname{sh} \left(\frac{\Phi_0 \cdot F}{R \cdot T} + \ln \left(\frac{[H_0^+]}{[H^+]} \right) \right)}{\frac{K_1^0 \cdot C}{K_3^0} \operatorname{ch} \left(\frac{q \cdot F}{K_1^0 \cdot R \cdot T} + \ln \left(\frac{[H_0^+]}{[H^+]} \right) \right) + \operatorname{ch} \left(\frac{\Phi_0 \cdot F}{R \cdot T} + \ln \left(\frac{[H_0^+]}{[H^+]} \right) \right) + \frac{K_1^0}{2[H_0^+]}} \quad (17)$$

Результаты расчета констант кислотно-основных равновесий pK_1^0 — pK_4^0 и величины точки нулевого заряда $pH_{\text{т.н.з}}$ представлены в таблице 3.

Таблица 3

Значения констант кислотно-основных равновесий для оксидов марганца

Оксид	$pK_1^0 \pm 0.2$	$pK_2^0 \pm 0.2$	$pK_3^0 \pm 0.2$	$pK_4^0 \pm 0.2$	$pH_{\text{т.н.з.}} \pm 0.2$
MnO	9.0	13.0	10.5	11.0	10.50
Mn ₃ O ₄	7.5	12.0	9.0	10.5	9.75
Mn ₂ O ₃	6.4	10.8	7.7	9.5	8.60
MnO ₂	0.6	4.3	1.6	3.3	2.45

Экспериментальная зависимость заряда поверхности MnO₂ от величины pH раствора ($pH_{\text{т.н.з.}} 2.45$) представлена на рис. 3, из которой видно, что при $pH < pH_{\text{т.н.з.}}$ — поверхность положительно заряжена (за счет адсорбции ионов H^+), при $pH > pH_{\text{т.н.з.}}$ — отрицательно (за счет десорбции ионов H^+). Полученные значения констант кислотно-основного равновесий позволяют рассчитать распределение разных частиц на поверхности оксидов ($MnOH_{2,s}^+$, $MnOH_s^0$, MnO_s^- , $MnO^- \dots Kt_s^+$, $MnOH_2^+ \dots An_s^-$).

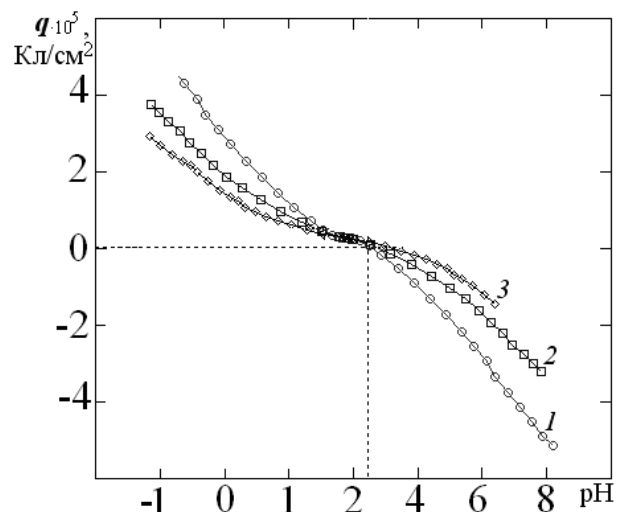


Рис. 3. Зависимость $q \cdot 10^5$ —pH раствора электролита при $C(\text{KCl})$: 0.1 (1), 0.01 (2), 0.001 (3) М. Точки — экспериментальные данные, линии — решение уравнения (17).

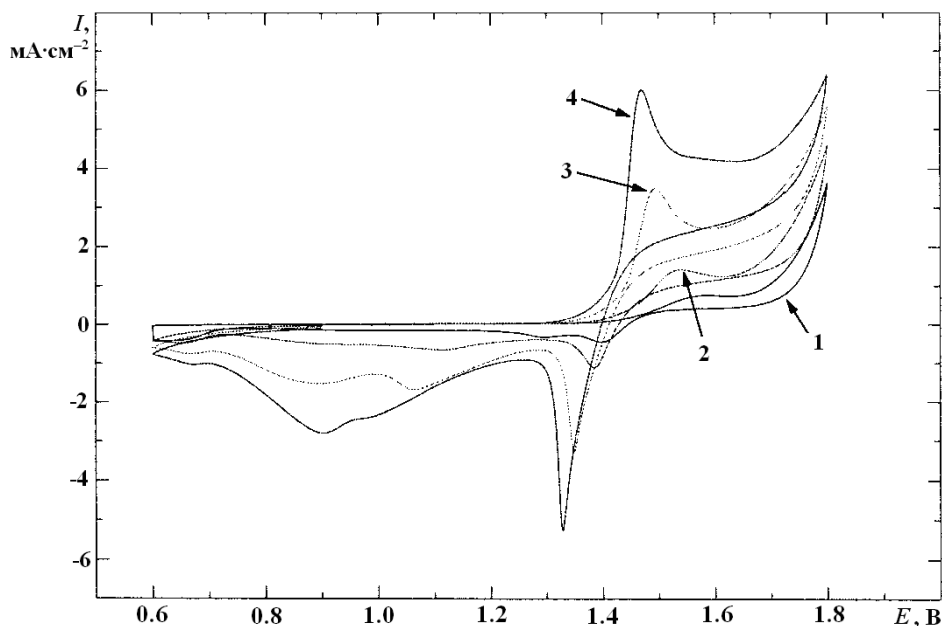


Рис. 4. Зависимость силы тока анодного и катодного процесса от величины потенциала поляризации на MnO_2 , полученного окислением ионов Mn^{2+} на Pt-электроде в растворе, содержащем 2.0 М H_2SO_4 и $C(\text{MnSO}_4)$ 0.02 (1), 0.1 (2), 0.2 (3), 0.7 (4) М (308 К, скорость сканирования $10 \text{ мВ} \cdot \text{с}^{-1}$).

Электрохимические исследования. Установлено, что при анодной поляризации (рис. 4) наблюдается пик окисления ионов Mn^{2+} до MnO_2 , а при катодном восстановлении MnO_2 наблюдается два пика по схеме: $\text{MnO}_2 \rightarrow \text{MnOOH} \rightarrow \text{Mn}^{2+}$.

Найденные нами зависимости потенциала пика E_{max} и логарифма силы тока $\lg I$ от величины рН описываются соответствующими эмпирическими уравнениями вида:

$$E_{\text{max}} = 1.131 - 0.079 \cdot \text{pH}, \quad (18)$$

$$\lg I_{\text{max}} = 0.627 - 0.129 \cdot \text{pH}. \quad (19)$$

Величина стационарного потенциала ($E_{\text{ст}}$) на границе $\text{MnO}_2/\text{электролит}$, согласно нашим измерениям, описывается преобразованным уравнением Нернста:

$$E_{\text{ст}} = E^\circ - 0.120 \text{pH} - 0.03 \lg[\text{Mn}^{2+}]. \quad (20)$$

где $E_{\text{ст}}$ — величина стационарного потенциала при разомкнутой цепи, В; E° — величина стандартного электродного потенциала при рН 0 и $\lg[\text{Mn}^{2+}] = 0$.

При логарифмировании данных рис. 4 в координатах $\lg(I) - E$ зависимость скорости катодного процесса растворения от потенциала (E_h) в области первого пика для MnO_2 определяется уравнением Вермилия:

$$I = \frac{2I_{\text{max}}}{\exp\left(\frac{z\beta_1 F \eta}{RT}\right) + \exp\left(-\frac{z\beta_2 F \eta}{RT}\right)}, \quad (21)$$

где $I_{\text{max}} = k \cdot [\text{H}^+]^n \cdot \exp\left[-\frac{(1-\beta_0)z}{RT} E_{\text{max}}\right]$, E_{max} — потенциал максимальной скорости восстановления оксида (зависит от рН), В; I — сила тока катодного растворения, зависящая от рН и потенциала (E_h), $\text{А} \cdot \text{см}^{-2}$; I_{max} — сила тока при E_{max} , $\text{А} \cdot \text{см}^{-2}$; $\beta_0, \beta_1, \beta_2$ — коэффициент переноса; z — количество электронов, принимающих участие в восстановлении оксида; η — перенапряжение ($\eta = E_{\text{max}} - E_h$), В; n — порядок реакции по ионам H_{aq}^+ ; F — число Фарадея.

Сдвиг потенциала, согласно уравнению (21), в катодную область от $E_{ст}$ должен приводить к увеличению W растворения оксида, возникающего на границе раздела оксид/электролит. Порядок реакции по ионам водорода при постоянном значении потенциала и $\beta_+ = 0.25$ составляет $n = 0.8—1.0$.

Предложенное уравнение (21) позволяет объяснить кинетические закономерности растворения оксидов марганца.

Моделирование механизма реакции растворения оксидов марганца в сернокислых растворах позволило вывести эмпирическое уравнение зависимости удельной скорости растворения оксидов марганца от $C(H_2SO_4)$, T , E_a и электрохимических параметров (потенциала, коэффициента переноса электронов):

$$W = W^0 \left(\frac{[H^+]}{[H^+] + K_{a1}} \right) \left(\frac{[SO_4^{2-}]}{[SO_4^{2-}] + K_{a2}} \right) \exp\left(-\frac{E_a}{R \cdot T}\right) \exp\left(-\frac{(1-\beta) \cdot z \cdot F}{R \cdot T} \cdot E_h\right), \quad (22)$$

где $[SO_4^{2-}]$ — концентрация сульфат-ионов в растворе, моль·л⁻¹; K_{a1}, K_{a2} — величины, обратные константам равновесия при адсорбции ионов H^+ и анионов.

Найденное экспериментальным путем эмпирическое уравнение (22) позволило объяснить: 1) увеличение удельной скорости диспропорционирования с уменьшением концентрации ионов водорода и увеличением концентрации ионов марганца приводящим к сдвигу потенциала в отрицательную сторону; 2) полученные экспериментальные результаты показывают, что в раствор переходят ионы $Mn(III)$, а образование твердой фазы MnO_2 есть процесс вторичный — возникает из объема раствора по уравнению реакции: $MnO^+ = MnO_2 + Mn^{2+}$.

ГЛАВА 5 содержит кинетические и электрохимические результаты и моделирования механизма растворения MnO_2 в сернокислых растворах, содержащих щавелевую и лимонную кислоты.

Влияние добавок щавелевой кислоты.

Изучена зависимость W растворения MnO_2 от концентрации $H_2C_2O_4$ (при $C(H_2SO_4) = 0.2$ М, рН 1.5, $T = 353$ К), которая представлена в таблице 4 и в логарифмической форме на рис. 5, из которых видно, что увеличение $C(H_2C_2O_4)$ приводит к росту W . Из рис. 5 найдена экспериментальная зависимость, позволяющая проводить расчет W растворения MnO_2 при заданных концентрациях $H_2C_2O_4$:

$$\lg W = 0.62 + 0.925 \cdot \lg C(H_2Ox). \quad (23)$$

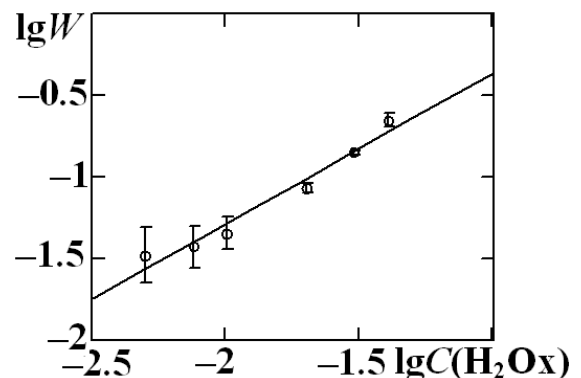


Рис. 5 Зависимость логарифма удельной скорости растворения MnO_2 $\lg W$ от логарифма концентрации щавелевой кислоты $\lg C(H_2Ox)$. Точки — экспериментальные данные, линии — расчет по уравнению (23).

Таблица 4

Кинетические параметры растворения MnO_2 в смеси $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ и H_2SO_4

$C(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4)$, М	0.005	0.0075	0.01	0.02	0.03	0.04
$\tau_{0.5 \pm 1}$, мин.	108	30	18	12	8	5
$W \pm 0.05$, мин^{-1} (по уравнению (11))	0.033	0.037	0.045	0.085	0.14	0.22

Порядок скорости процесса по щавелевой кислоте 0.9 при постоянном значении рН (рис. 5). Влияние величины рН раствора на удельную скорость растворения показало наличие максимума удельной скорости при рН 1.6 ± 0.2 . Сопоставление полученной зависимости $\lg W$ —рН с распределительной диаграммой H_2Ox показали, что частица HOx^- определяет удельную скорость растворения MnO_2 .

Эмпирическая зависимость удельной скорости растворения от значения величины рН, $[\text{H}_2\text{Ox}]$ и $[\text{H}^+]$ определяется уравнением (24), правильность которого подтверждено линейной зависимостью $1/W$ от $1/C$.

$$W = W^0 [\text{H}^+]^{0.5} [\text{H}_2\text{Ox}]^{0.9} = k \frac{[\text{H}^+]}{[\text{H}^+] + K_{a1}} \frac{[\text{HOx}^-]}{[\text{HOx}^-] + K_{a2}}. \quad (24)$$

где K_{a1} , K_{a2} — константы адсорбционного равновесия ионов водорода $[\text{H}^+]$ и оксалат-ионов $[\text{HOx}^-]$ (соответственно) на поверхности MnO_2 ; W^0 , k — константы скорости растворения, мин^{-1} ; $[\text{HOx}^-]$ — концентрация гидрооксалат-ионов в растворе, М; $[\text{H}_2\text{Ox}]$ — концентрация щавелевой кислоты в растворе, М.

Влияние температуры на удельную скорость растворения позволило рассчитать по уравнению Аррениуса энергию активации равную 80 ± 2 кДж·моль $^{-1}$.

Из экспериментальных исследований, проведенных нами, следует, что полное растворение MnO_2 в серной кислоте, содержащую щавелевую кислоту, наблюдается при соотношении концентраций ионов марганца и щавелевой кислоты равном 1 : 5, величине рН 1.6 ± 0.2 и $T = 353$ К.

Электрохимические исследования анодного окисления щавелевой кислоты на Pt-электроде показали, что скорость электрохимического процесса проходит через максимум при $E = 1400$ мВ по нормальному водородному электроду. Установлено, что величина силы тока зависит от концентрации адсорбционных центров $[\text{MnOH}_{2,s}^+]$ и от концентрации ионов HOx^- , максимум распределения которых приходится на величины рН 1.7 и рН 2.5 соответственно. Скорость анодного процесса окисления $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ на оксиде марганца (IV) может быть описана уравнением:

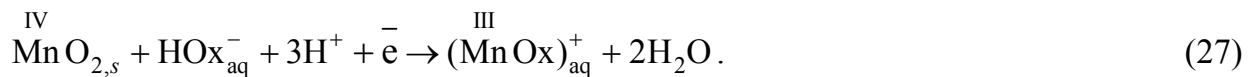
$$I_+ = k_+ \left[\frac{[\text{H}^+]}{[\text{H}^+] + K_{a1}} \right] \left[\frac{[\text{HOx}^-]}{[\text{HOx}^-] + K_{a2}} \right] \exp \left[\frac{\beta_1 \cdot z_1 \cdot F \cdot E_{\text{ст}}}{2 \cdot R \cdot T} \right]. \quad (25)$$

По нашим представлениям, лимитирующей стадией является реакция: $\text{HOx}^- - \bar{e} = \bullet\text{HOx}$, дальнейшее окисление протекает быстро: $\bullet\text{HOx} - \bar{e} = 2\text{CO}_2 + \text{H}^+$. Как следует из экспериментальных данных — окисление щавелевой кислоты — одноэлектронный ступенчатый процесс.

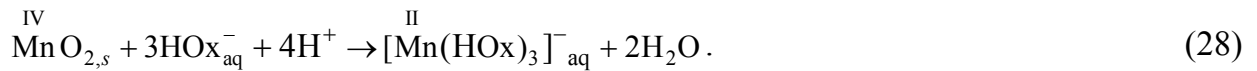
Электрохимические исследования по восстановлению MnO_2 в сернокислых растворах щавелевой кислоты показали, что кинетика растворения определяется количеством активных центров растворения, процесс можно описать уравнением: $MnO_2 + H^+ + 1\bar{e} = MnOOH$. Экспериментальная зависимость силы тока катодного процесса (I_k) от потенциала в присутствии H_2Ox описывается уравнением:

$$I_- = k_- \left[\frac{[H^+]}{[H^+] + K_{a1}} \right] \left[\frac{[HOx^-]}{[HOx^-] + K_{a2}} \right]^{-0.5} \exp \left[\frac{(1 - \beta_2) \cdot z_2 \cdot F \cdot E_{ct}}{R \cdot T} \right]. \quad (26)$$

Полученной зависимости величины силы тока I от величины стационарного потенциала E_{ct} соответствует реакция:



Таким образом, восстановление MnO_2 в $H_2C_2O_4$ можно представить как:



Влияние добавок лимонной кислоты. Изучена зависимость W растворения MnO_2 от концентрации лимонной кислоты (H_3Cit) при $C(H_2SO_4) = 0.2$ М, pH 2.01, $T = 353$ К. Полученные результаты представлены в таблице 5 и в логарифмической форме на рис. 6, где видно, что увеличение $C(H_3Cit)$ приводит к росту W . Из логарифмической зависимости $\lg W - \lg C(H_3Cit)$ выведена эмпирическая зависимость:

$$W = W^0 \left(\frac{[H_2Cit^-]}{[H_2Cit^-] + K_{a1}} \right) \approx W^0 [H_2Cit^-]^n. \quad (29)$$

Найдена экспериментальная зависимость $\lg W - \lg C(C_6H_8O_7)$, позволяет проводить расчет удельной скорости растворения MnO_2 :

$$\lg W = -0.777 + 0.591 \cdot \lg C(H_3Cit). \quad (30)$$

Порядок реакции по цитрат-ионам составил $n(H_2Cit^-) = 0.6 \pm 0.1$.

Изучение влияния величины pH раствора на удельную скорость растворения показало, что максимум W растворения MnO_2 наблюдается при pH 2.3 ± 0.1 .

Изучение влияния температуры на удельную скорость растворения MnO_2 при $C(C_6H_8O_7) = 1.00$ М, $C(H_2SO_4) = 0.2$ М и pH 2.00 ± 0.01 позволило рассчитать E_a по уравнению Аррениуса, из зависимости $\lg W - 1/T$, которая составила 47 ± 2 кДж·моль⁻¹.

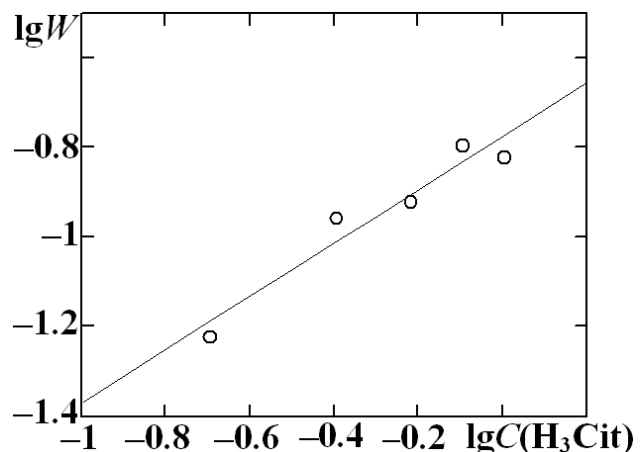


Рис. 6. Зависимость логарифма скорости растворения MnO_2 $\lg W$ от логарифма концентрации лимонной кислоты в растворе $\lg C(H_3Cit)$. Точки — экспериментальные данные, линии — расчет по уравнению (29).

Таблица 5

Кинетические параметры растворения MnO_2 в смеси H_3Cit и H_2SO_4

$C(H_3Cit)$, М	0.20	0.40	0.60	0.80	1.00
$\tau_{0.5 \pm 1}$, мин.	5	3	3	2	3
$W \pm 0.05$, $мин^{-1}$ (по уравнению (10))	0.17	0.28	0.27	0.34	0.30

Найдена эмпирическая зависимость удельной скорости растворения MnO_2 в лимонной кислоте:

$$W = W^0 \left[\frac{[H_2Cit^-]}{[H_2Cit^-] + K_{a1}} \right] \left[\frac{[H^+]}{[H^+] + K_{a2}} \right] \exp\left(-\frac{E_a}{R \cdot T}\right). \quad (31)$$

где $[H_2Cit^-]$ — концентрация цитрат-ионов, М.

Увеличение скорости растворения связано с восстановлением MnO_2 лимонной кислотой до ионов Mn^{2+} , которые являются центрами растворения. Кроме того, при окислении лимонной кислоты образуется CO_2 .

Оптимальные параметры растворения MnO_2 : 0.2 М раствор H_2SO_4 , содержащий $C_6H_8O_7$ (0.8 М), рН 2.4 ± 0.1 и 353 К.

В результате анализа экспериментальных данных предложена композиция: на 1 моль MnO_2 необходимо 5 моль щавелевой кислоты и 1 моль лимонной кислоты. Композиция имеет максимальную скорость растворения при величине рН 1.5...2.4 и эффективна при температуре от 343 до 363 К.

ВЫВОДЫ

1. Определен оптимальный режим проведения процесса растворения оксида марганца (IV) на основе анализа систем: а) оксиды марганца + щавелевая, лимонная и серная кислоты; б) оксиды марганца + щавелевая и серная кислоты; в) оксиды марганца + лимонная и серная кислоты (Пат. №2431690 РФ).

2. Предложены механизмы растворения оксидов марганца на основе моделирования кинетических процессов растворения, изученных кислотно-основных, адсорбционных и электрохимических свойств оксидных фаз, основанные на восстановлении оксидов марганца органическими кислотами (щавелевой и лимонной кислотой).

3. Установлены максимумы скоростей растворения оксидов марганца, при которых происходит образование протонированных комплексов ионов марганца с щавелевой и лимонной кислотой, соответствующие максимальным потенциалам восстановления.

4. На основе экспериментальных результатов установлены особенности взаимодействия оксидов марганца с растворами электролитов:

а) между стехиометрическим составом оксидной фазы и скоростью растворения — $\lg W = 0.298 - 0.894 \cdot x$;

б) между величиной рН точки нулевого заряда и $\lg W$ — $\lg W = const + 0.4 \cdot pH_{ТНЗ}$;

в) между приведенной свободной энергией Гиббса образования оксидов марганца из простых веществ и составом (x):

$$\Delta G_f^\circ(\text{MnO}_x / x) = -496.377 + 132.678 \cdot x \text{ кДж} / (\text{г} - \text{ат.О});$$

г) зависимость электродного потенциала на границе оксид/электролит определяется уравнением:

$$E = -1.340 + 0.687 \cdot \frac{x^2 - 0.211 \cdot x}{x - 1} - \frac{0.059 \cdot x}{x - 1} \cdot \text{pH} - \frac{0.029}{x - 1} \cdot \lg[\text{Mn}^{2+}].$$

5. Доказано наличие двух механизмов взаимодействия оксидов марганца с растворами серной кислоты разных концентраций:

- а) диспропорционирование (при $C(\text{H}_2\text{SO}_4) < 5 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$) — с увеличением концентрации серной кислоты при котором наблюдается уменьшение скорости растворения;
- б) полное растворение наблюдается при $C(\text{H}_2\text{SO}_4) > 5 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ — скорость растворения увеличивается с ростом концентрации серной кислоты.

6. Установлено, что скорость растворения оксидов в растворах серной кислоты уменьшается в ряду $\text{MnO} > \text{Mn}_3\text{O}_4 > \text{Mn}_2\text{O}_3 > \text{MnO}_2$, определяется градиентом концентрации ионов водорода и скачком потенциала на границе оксид/электролит.

Основное содержание диссертации изложено в следующих публикациях:

1. **Годунов Е.Б.**, Артамонова И.В., Горичев И.Г., Лайнер Ю.А. Взаимодействие оксида марганца (IV) с водными растворами лимонной и серной кислот // *Металлы*. 2012. № 1. С. 51—56.
2. **Годунов Е.Б.**, Артамонова И.В., Горичев И.Г., Лайнер Ю.А. Влияние щавелевой кислоты на кинетику растворения оксидов марганца // *Металлы*. 2012. № 6. С. 22—29.
3. **Годунов Е.Б.**, Артамонова И.В., Горичев И.Г. Изучение кинетики растворения диоксида марганца с целью рационального использования отработанных химических источников тока // *Металлург*. 2011. № 5. С. 80—82.
4. **Годунов Е.Б.**, Горичев И.Г., Артамонова И.В., Мартынова Т.В. Изучение кинетики взаимодействия Mn_2O_3 и Mn_3O_4 с разбавленными растворами серной кислоты // *Вестник ТвГУ. Серия «Химия»*. 2013. Вып. 16. С. 116—124.
5. **Годунов Е.Б.** Изучение кинетики растворения оксидов марганца в растворах серной кислоты высоких концентраций // *Научно-технический вестник Поволжья*. 2013. № 6. С. 73—76.
6. Артамонова И.В., Забенькина Е.О., Русакова С.М., **Годунов Е.Б.** Разработка новых технологий стимулирования растворения оксидов и гидроксидов металлов с целью утилизации отходов техногенных образований и переработки обедненных руд // *Труды «НАМИ»*. 2011. № 246. С. 150—159.
7. Artamonova, I.V., Gorichev I.G., **Godunov E.B.** Kinetics of Manganese Oxides Dissolution in Sulphuric Acid Solutions Containing Oxalic Acid // *Engineering*. 2013. Vol. 5, No. 9. pp. 714—719. doi: 10.4236/eng.2013.59085.
8. Патент № 2431690 РФ МПК, С22В47/00, С22В7/00. Способ переработки отработанных химических источников тока марганцевоцинковой системы для комплексной утилизации. / И.Г. Горичев, И.В. Артамонова, Ю.А. Лайнер, Е.О. Забенькина, **Е.Б. Годунов**; заявитель ГОУ ВПО «Московский государственный

- технический университет «МАМИ». — № 2010125551/02; заявл. 23.06.2010; опубл. 20.10.2011; Бюл. № 29.
9. **Годунов Е.Б.**, Горичев И.Г., Артамонова И.В. Кислотно-основные характеристики оксида марганца (IV) // Материалы III Международной научно-технической конференции «Современные методы в теоретической и экспериментальной электрохимии» (3—7 октября 2011г.) / ФГБОУ ВПО Иван. гос. хим.-техн. ун-т. — Иваново, 2011. С. 71.
 10. **Годунов Е.Б.**, Горичев И.Г., Артамонова И.В. Использование щавелевой кислоты в качестве комплексообразователя для извлечения диоксида марганца из отработанных химических источников тока // XXV Международную Чугаевскую конференцию по координационной химии и II Молодежную конференцию-школу «Физико-химические методы в химии координационных соединений». — Суздаль, 2011. С. 377—378.
 11. **Годунов Е.Б.** Выщелачивание марганца лимонной кислотой // VIII Российская ежегодная конференция молодых научных сотрудников и аспирантов «Физико-химия и технология неорганических материалов». — М.: ИМЕТ РАН, 2011. С. 515—516.
 12. **Годунов Е.Б.**, Горичев И.Г., Артамонова И.В. К вопросу взаимодействия MnO_2 с растворами лимонной кислоты // Ресурсосберегающие и энергоэффективные технологии в химической и нефтехимической промышленности: III Международная конференция Российского химического общества им. Д.И. Менделеева: тезисы докладов. — М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2011. С. 146—148.
 13. **Годунов Е.Б.**, Горичев И.Г., Артамонова И.В., Русакова С.М., Забенькина Е.О. Решение вопроса утилизации отработанных ХИТ // Приоритетные направления развития науки и технологий: доклады XI Всероссийской научн.-техн. конф. — Тула, 2012. С. 3—4.
 14. **Годунов Е.Б.**, Горичев И.Г., Артамонова И.В. Особенности взаимодействия оксидов марганца с растворами серной кислоты // Наука и образование в XXI веке: сборник научных трудов по материалам Международной заочной научно-практической конференции 31 мая 2012г.: в 5 ч. Ч. 3. Минобрнауки РФ. Тамбов: Изд-во ТРОО «Бизнес-Наука-Общество», 2012. С. 19—20.
 15. **Годунов Е.Б.** Особенности взаимодействия оксида марганца (IV) с растворами серной кислоты, содержащими щавелевую кислоту // IX Российская ежегодная конференция молодых сотрудников и аспирантов «Физико-химия и технология неорганических материалов». — Москва. 23—26 октября 2012г. / Сборник материалов. — М.: ИМЕТ РАН, 2012. С. 424—425.
 16. **Godunov E.B.**, Gorichev I.G., Artamonova I.V. Impact on reducing the rate of reaction of manganese oxides with sulfuric acid solution // European Applied Studies modern approaches in scientific researches, 2nd International scientific conference (Volume 1). — ORT Publishing. Stuttgart, Germany. — February 18—19, 2013. P. 214—217.
 17. **Годунов Е.Б.**, Горичев И.Г., Артамонова И.В. Влияние концентрации серной кислоты и стехиометрического состава оксидов марганца на кинетику их взаимодействия // Менделеев-2013. Неорганическая химия. VII всероссийская конференция молодых учёных, аспирантов и студентов с международным участием по химии и нанотехнологиям. Тезисы докладов. — СПб.: Изд-во Соло, 2013. С. 57—59.
 18. **Годунов Е.Б.**, Горичев И.Г., Казакова Г.Д. Методика определения нестехиометричности оксидов марганца потенциометрическим титрованием перманганата. // Третья Всероссийская научная конференция (с международным участием): «Успехи синтеза и комплексообразования»: тезисы докладов. Ч. 2: Секции «Неорганическая и координационная химия», «Физическая и коллоидная химия». — Москва, 21—25 апреля 2014 г. — Москва: РУДН, 2014. С. 78.