

УДК 661.11:661.871:66.021.2.065.5

## Физико-химические основы технологии получения тетрагидрата ацетата марганца (II) высокой чистоты

С. В. ЛАНОВЕЦКИЙ<sup>1</sup>, В. З. ПОЙЛОВ<sup>1</sup>, А. В. СТЕПАНОВ<sup>2</sup><sup>1</sup>Пермский национальный исследовательский политехнический университет, Комсомольский проспект, 29, Пермь 614990 (Россия)

E-mail: lsv98@mail.ru

<sup>2</sup>ОАО “Элеконд”, ул. Калинина, 3, Сарапул 427968 (Россия)

(Поступила 25.04.11; после доработки 27.05.11)

### Аннотация

Исследовано влияние параметров процесса кристаллизации и подготовки исходного сырья на качество тетрагидрата ацетата марганца. Выявлены оптимальные параметры проведения процесса кристаллизации. Приведены результаты исследований по влиянию процесса выщелачивания карбоната марганца на очистку от примесей ионов кальция и хлора. Предложена малоотходная технологическая схема производства тетрагидрата ацетата марганца высокой чистоты.

**Ключевые слова:** тетрагидрат ацетата марганца, кристаллизация, выщелачивание, примеси

### ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время ацетат марганца получают в основном взаимодействием металлического марганца или его соединений с разбавленной уксусной кислотой. В результате образуется раствор ацетата марганца, который в дальнейшем подвергают упариванию и кристаллизации [1–3].

В современной промышленности тетрагидрат ацетата марганца используется для производства высокочистого диоксида марганца, марганецоксидгидрата, оксидных катализаторов, катализаторов окисления [4].

Анализ современного состояния производства и качества ацетата марганца в России показал, что выпускаемый продукт не обладает необходимой чистотой для получения диоксида марганца, используемого в производстве высококачественных конденсаторов. Существующие технологические решения не обеспечивают получения ацетата марганца высокого качества, отличаются многостадийностью,

энергоемкостью и требуют дальнейшего усовершенствования.

Кристаллизация солей из загрязненных растворов представляет собой надежный и достаточно эффективный способ очистки кристаллических продуктов [5–7]. При кристаллизации большая часть примесей вытесняется из твердой фазы в раствор. Однако этот процесс часто сопровождается сокристаллизацией изоморфных примесей, адсорбцией растворенных веществ на гранях кристаллов и окклюзионным захватом микропримесей основным кристаллизуемым веществом. На характер распределения микропримесей при кристаллизации из растворов оказывают влияние следующие факторы: природа микро- и макрокомпонентов, состав растворителя, конечная температура кристаллизации, величина рН, присутствие комплексообразователя и др. [8–10].

В связи с этим и ввиду отсутствия теории о закономерностях протекания некоторых из процессов для разработки и совершенствования

ния технологии получения тетрагидрата ацетата марганца высокой чистоты проведены экспериментальные исследования основных процессов технологии: выщелачивание примесей из исходного сырья, очистка растворов ацетата марганца от примесей, кристаллизация тетрагидрата ацетата марганца, очистка кристаллизата.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Химический состав исходного сырья (карбоната марганца), растворов и готового продукта анализировали методом спектрометрии на атомно-эмиссионном спектрометре с ионизационно-связанной плазмой Optima-3000 фирмы PerkinElmer (США) и методом химического анализа по ГОСТ 8269.1–97. Исследование процессов выщелачивания сырья и очистки растворов от примесей проводили в реакторе с программируемым режимом перемешивания и измерением рН среды. Для исследования процесса кристаллизации ацетата марганца использовали установку, состоящую из криостата с программируемым охлаждением LT-30 LIOP, кристаллизатора с рубашкой для охлаждения, вертикальной роторной мешалки с цифровым управлением WiseStir NT50DX и термометра. Съёмки роста кристаллов осуществляли в тонкослойной оптической кювете с помощью оптического микроскопа МБС-9 и цифровой камеры MYScope 560MCCD. Статистический анализ экспериментальных данных и обработку фотоизображений проводили на компьютере с использованием пакета прикладных программ Table Curve, MYScope Photo. Степень испарения растворов и выход готового продукта определяли путем прямого замера массы осадка и решением уравнений материального баланса.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Известно, что условия создания пересыщения оказывают существенное влияние на размер, форму и чистоту получаемых кристаллов [11–13]. В связи с этим нами исследована устойчивость растворов при переохлаждении.

В качестве объекта исследования выбран раствор, приготовленный из очищенного тет-

рагидрата ацетата марганца реактивной чистоты (квалификации “х. ч.”), и технический раствор ацетата марганца, полученный взаимодействием технического карбоната марганца и 20 % раствора химически чистой ледяной уксусной кислоты при соотношении жидкой и твердой фаз, равном 1.5 : 1. Концентрация полученного таким образом технического раствора ацетата марганца составляла 11.8 %. Впоследствии раствор упаривали до нужной концентрации. По данным спектрометрии, технический раствор ацетата марганца содержал следующие примеси, %: Cl 0.01, Fe 0.0008, Ca 0.02, Cu 0.00066, Pb 0.0027.

Для определения устойчивости растворов ацетата марганца в экспериментах измеряли величину предельного пересыщения и переохлаждения, при которых начинается массовая кристаллизация. В результате проведенных исследований получены данные по влиянию различных факторов на устойчивость исследуемых растворов. Влияние интенсивности перемешивания ( $Re$ ) на устойчивость пересыщенных растворов ( $\Delta T$ ) имеет вид экспоненты:

$$\Delta T = a + b \exp(-Re/c) \quad (1)$$

где  $a$ ,  $b$ ,  $c$  – кинетические константы.

Установлено, что чистота растворов оказывает существенное влияние на их устойчивость (рис. 1). Так, граница предельного пересыщения для чистого раствора ацетата марганца превышает границу предельного пересыщения технического раствора. Скорее всего, приме-

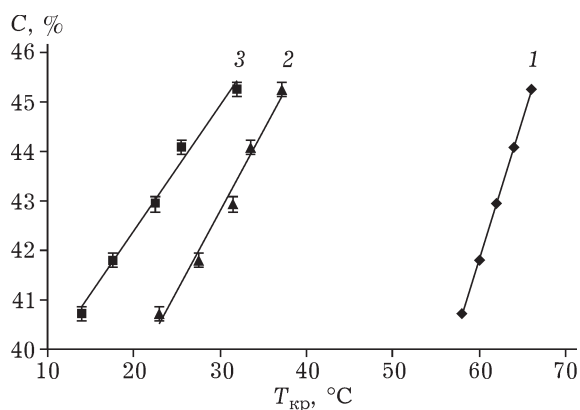


Рис. 1. Влияние чистоты раствора  $Mn(CH_3COO)_2$  на границу предельного пересыщения: 1 – кривая растворимости, 2, 3 – границы предельного пересыщения технического и чистого растворов соответственно.  $C$  – концентрация раствора, мас. %;  $T$  – температура кристаллизации, °C.

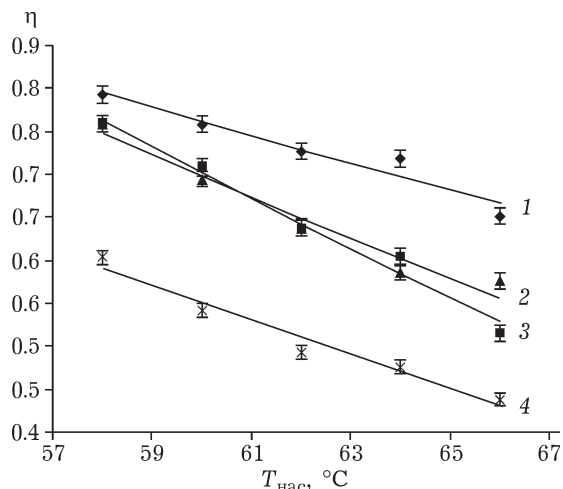


Рис. 2. Зависимость относительного предельного переохлаждения ( $\eta$ ) растворов  $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$  от температуры насыщения ( $T_{\text{нас}}$ ): 1, 2 – чистый и технический растворы без перемешивания соответственно, 3, 4 – чистый и технический растворы с перемешиванием соответственно.

си, присутствующие в техническом растворе ацетата марганца, гидратируются и тем самым снижается степень гидратации основного вещества, а следовательно, и устойчивость пересыщенного раствора. Кроме того, наличие посторонних примесей в растворе электролита приводит к некоторому изменению ионной силы раствора, что также оказывает определенное влияние на его устойчивость.

Для математического описания величины пересыщения использовали уравнение, предложенное в работе [14]. С его помощью рассчитывали предельное пересыщение растворов при различных условиях процесса кристаллизации:

$$\lg C = b \lg C_0 + a \quad (2)$$

где  $a$ ,  $b$  – константы;  $C_0$  – растворимость соли, %;  $C$  – предельная концентрация пересыщенного раствора, %.

Характер влияния температуры и перемешивания раствора на относительное предельное переохлаждение ( $\eta$ ) показан на рис. 2.

Зависимость относительного переохлаждения от температуры удовлетворительно описывается уравнением

$$\eta = 1 + K_0 \exp(K/T) \quad (3)$$

где  $K_0$  и  $K$  – эмпирические коэффициенты, зависящие от физико-химических свойств раствора.

Установлено влияние неорганических и органических примесей на устойчивость рас-

творов. Для растворов ацетата марганца обнаружено, что в присутствии примесей соляной кислоты, этиленгликоля, бутиленгликоля, толуола устойчивость растворов увеличивается. Повышение концентрации у границ зародыша молекул растворенных примесей, не участвующих в построении кристаллической решетки, в той или иной мере затрудняет поступление молекул основного вещества из жидкой фазы к зародышу, что способствует увеличению энергии активации. С ростом же энергии активации уменьшается скорость зарождения кристаллов и увеличивается пересыщение. Добавки серной кислоты, ацетата кальция, глицерина, ацетона снижают устойчивость раствора к переохлаждению.

Проведены исследования скорости роста единичных кристаллов тетрагидрата ацетата марганца при постоянных величинах переохлаждения и температуры кристаллизации на скорость роста (рис. 3).

Полученные кинетические зависимости обработаны с помощью различных математических моделей роста кристаллов. Из анализа моделей установлено, что адекватно описывает процесс уравнение Ботсариса, соответствующее сложному нуклеарно-дислокационному механизму роста кристаллов анализируемых веществ:

$$V = k_1 + k_2 e^{\left(\frac{-k_3}{\ln s}\right)} \quad (4)$$

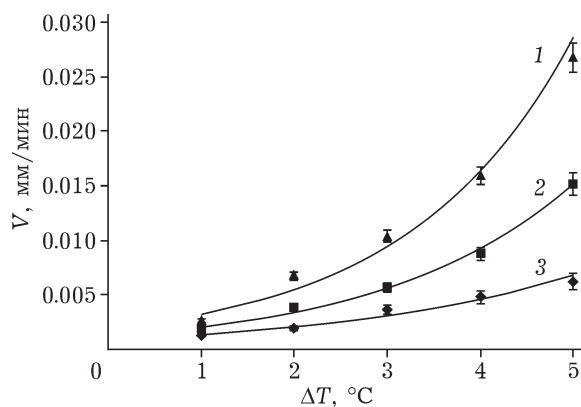


Рис. 3. Зависимость скорости роста ( $V$ ) фронтальной грани кристалла  $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  от переохлаждения раствора ( $\Delta T$ ) при различных температурах насыщения,  $^\circ\text{C}$ : 50 (1), 40 (2), 27 (3).

ТАБЛИЦА 1

Значение коэффициентов  $k_1$ ,  $k_2$ ,  $k_3$  в уравнении Ботсариса

$T_{\text{нас}}, ^\circ\text{C}$	$k_1 \cdot 10^6$	$k_2 \cdot 10^4$	$k_3$
27	2.1	0.29	0.11
40	4.5	2.2	0.23
50	6.8	2.9	0.24

где  $k_1$ ,  $k_2$ ,  $k_3$  – коэффициенты, зависящие от температуры кристаллизации;  $s$  – коэффициент пересыщения.

Из анализа данных табл. 1 следует, что повышение температуры насыщения и величины пересыщения раствора приводит к увеличению скорости роста кристаллов, что, в свою очередь, способствует захвату примесей из маточного раствора.

Изучено влияние интенсивности перемешивания раствора на скорость роста кристаллов. Показано, что для кристаллов тетрагидрата ацетата марганца максимум скорости роста граней достигается при интенсивности перемешивания, соответствующей значению критерия  $Re = 200$ . При малых скоростях перемешивания скорость роста кристалла увеличивается вследствие возрастания скорости конвективной диффузии вещества к поверхности кристалла. Однако при увеличении частоты вращения мешалки сверх критического значения удаление микроблоков встраиваемого в кристалл вещества начинает превышать скорость подвода вещества к граням кристалла. Микроблоки смываются с поверхности кристалла под действием гидравлических и центробежных сил, в результате чего скорость роста кристалла снижается. Следует также ожидать, что при таком гидродинамическом режиме поверхность кристаллов будет очищаться от адсорбированных примесей.

В ходе исследований процесса массовой кристаллизации ацетата марганца установлено, что увеличение массы твердой фазы описывается S-образными кривыми, имеющими разную крутизну наклона в зависимости от скорости охлаждения. Для математического описания таких кривых предложено использовать уравнение Ерофеева:

$$a = 1 - \exp(-k\tau^n) \quad (5)$$

где  $a$  – степень кристаллизации;  $\tau$  – время;  $k$ ,  $n$  – константы скорости образования кристаллов.

Определены зависимости коэффициентов  $k$  и  $n$  от скорости охлаждения раствора. Для процесса кристаллизации тетрагидрата ацетата марганца данные зависимости представлены в виде уравнений

$$k = -2.053 \cdot 10^{-6} + 1.643 \cdot 10^{-6} \exp(W_{\text{охл}}) \quad (6)$$

$$n = 3.805 + 0.304W_{\text{охл}}^2 \quad (7)$$

где  $W_{\text{охл}}$  – скорость охлаждения раствора,  $^\circ\text{C}/\text{мин}$ .

Приведенные уравнения справедливы для изученных условий кристаллизации и позволяют установить влияние этих условий на степень кристаллизации получаемых веществ. Выявленные закономерности формирования твердой фазы  $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  впоследствии использованы для выбора оптимального режима процесса кристаллизации.

В результате проведенного анализа и сопоставления составов исходного сырья – карбоната марганца и тетрагидрата ацетата марганца – установлено, что основные примеси, уровень загрязнения которых превышает допустимые значения в исходном сырье, используемом для получения готового продукта, представлены ионами хлора, кальция, железа, свинца и меди. В связи с этим основной задачей экспериментов по совершенствованию технологии получения чистого тетрагидрата ацетата марганца была разработка способов удаления указанных примесей из исходного сырья и осадков кристаллического продукта.

Процесс получения кристаллических осадков проводили в три стадии: 1) получение раствора ацетата марганца из карбоната марганца путем его взаимодействия с раствором уксусной кислоты; 2) упаривание полученного раствора до определенной концентрации с целью достижения насыщения при начальной температуре кристаллизации  $T_0$ ; 3) кристаллизация упаренного раствора путем его охлаждения.

Горячий раствор подавали в кристаллизатор, в котором при помощи криостата поддерживали постоянную температуру, близкую к температуре начала кристаллизации. По достижении в аппарате температуры насыщения раствора с помощью термостата температуру плавно понижали до конечного значения  $T_k$ , что приводило к выпадению кристаллов анализируемого вещества. По окончании каждого эксперимента получаемый кристаллизат фильтровали на вакуум-фильтре, промывали и анализировали на со-

ТАБЛИЦА 2

Содержание примесей в кристаллическом продукте после очистки

Примеси	Норма содержания примесей по стандарту фирмы Merck (Германия), %	Фактическое содержание примесей в кристаллическом продукте, %
Железо общее	<0.0005	0.00032
Медь	<0.0005	0.00001
Свинец	<0.0005	0.00038

держание микропримесей ионов хлора, кальция, железа, свинца, меди.

В качестве факторов, влияющих на качество получаемого продукта, исследовали перепад температур между началом и концом процесса кристаллизации ( $\Delta T = T_0 - T_k$ ), иницирование зародышеобразования, созревание осадка (перемешивание кристаллизата при  $T_k$ ) и промывку кристаллизата специальными растворами.

Установлено, что на снижение содержания ионов железа, кальция и свинца положительно влияет операция созревания осадка при  $T_k$ , которая способствует разрушению агломератов кристаллов и снижению захвата маточника, и последующая промывка осадка. Обращает на себя внимание и тот факт, что сдвиг температурного интервала кристаллизации в область 40–20 °С приводит к снижению содержания железа, кальция, свинца и меди. В данном температурном интервале скорость возникновения зародышей ниже скорости их роста, что способствует формированию крупнокристаллического продукта, обладающего меньшей удельной поверхностью по сравнению с мелкими кристаллами. Это, в свою очередь, способствует уменьшению захвата примесей кристаллической поверхностью фазообразующего вещества.

Промывка осадка чистым насыщенным раствором ацетата марганца позволила снизить содержание ионов хлора в пробе в три раза.

Заметное влияние на снижение примесей железа, свинца и кальция оказывает подщелачивание раствора аммиачной водой до pH 7.5–8, при котором происходит соосаждение примесей на формирующемся осадке гидроксида марганца. Последующая стадия фильтрации суспензии позволяет отделить полученный осадок от раствора. Потери марганца, ушедшего со шламом, не превышают 1.5–2 %.

Установлено, что в случае, если иницирование кристаллизации тетрагидрата ацетата марганца проводится постепенно (сразу же после начала охлаждения раствора), то получаются кристаллы более крупной формы, а это также способствует получению чистого продукта.

В результате проведенных экспериментов по кристаллизации кристаллогидратов ацетата марганца установлено, что существенная очистка кристаллов  $Mn(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$  от ионов железа, свинца и меди обеспечивается при следующих условиях процесса: подщелачивание раствора ацетата марганца аммиачной водой до pH 7.5–8, температурный интервал кристаллизации раствора 40–20 °С, интенсивное перемешивание суспензии во всем объеме ( $Re = 200$ ), время созревания осадка 20–30 мин, промывка осадка чистым насыщенным раствором при соотношении жидкой и твердой фаз не менее 3 : 1 (табл. 2).

Снизить содержание примесей кальция и хлора в готовом продукте ниже рекомендуемой нормы не удалось ни промывкой, ни кристаллизацией.

В связи с этим нами проведены исследования по очистке исходного сырья – карбоната марганца, применяемого для получения раствора ацетата марганца. По данным химического анализа, карбонат марганца содержит следующие примеси, %: хлориды 0.0173, Ca 0.09614, Fe 0.001, Pb 0.005, Cu 0.0018.

Для очистки карбоната марганца проведено две серии исследований по выщелачиванию примесей: раствором уксусной кислоты и раствором азотной кислоты.

В первой серии исследований исходный порошок карбоната марганца обрабатывали 5 % раствором уксусной кислоты при непрерывном перемешивании в течение 30 мин, соотношении жидкой и твердой фаз в диапазоне (5–10)/1 и температурах 25–50 °С. Далее оса-

ТАБЛИЦА 3

Содержание примесей в тетрагидрате ацетата марганца, полученном по разработанной технологии

Вещества	Норма содержания примесей по стандарту фирмы Merck (Германия), %	Фактическое содержание примесей в полученном продукте, %
Основное вещество	>99.0	99.9
Хлорид-ион	<0.001	0.0005
Сульфат-ионы	–	<0.005
Железо общее	<0.0005	0.0002
Кальций	<0.001	0.001
Медь	<0.0005	<0.000005
Кадмий	<0.0005	0.000046
Кобальт	<0.0005	0.00003
Свинец	<0.0005	0.00038
Никель	<0.0005	0.0001
Цинк	<0.0005	0.00002
Фторид-ионы	–	0.00047

док карбоната марганца фильтровали на вакуумном фильтре, промывали дистиллированной водой и сушили в сушильном шкафу. Потери марганца при выщелачивании составили 4–5 %.

Результаты очистки показали, что повышение температуры нагрева суспензии незначительно сказывается на эффективности выщелачивания кальция, поэтому процесс целесообразно проводить при комнатной температуре. Повышение соотношения фаз Ж : Т при выщелачивании с 5 : 1 до 10 : 1 повышает потери марганца, но слабо влияет на эффективность выщелачивания, поэтому рекомендуемое соотношение фаз Ж : Т не превышает 5 : 1.

Во второй серии экспериментов для очистки порошка карбоната марганца от примесей использовали 5 % раствор азотной кислоты. Исходные вещества помещали в реактор, где осуществляли непрерывное перемешивание компонентов в течение заданного времени, соотношение жидкой и твердой фазы составляло 5 : 1, температура процесса – 25 °С. Далее осадок карбоната марганца фильтровали на вакуумном фильтре, промывали дистиллированной водой и сушили в сушильном шкафу. При этом потери марганца составили 5–6 %.

Таким образом, предварительная очистка карбоната марганца раствором азотной кислоты при комнатной температуре и соотношении фаз Ж : Т = 5 : 1 представляется достаточно эффективным способом. Так, в случае раствора уксусной кислоты степень

очистки от ионов кальция и хлора составляет 68 и 9 % соответственно, а при использовании раствора азотной кислоты – 73 и 94 % соответственно.

Выявленные оптимальные параметры процесса выщелачивания исходного сырья позволили довести степень очистки от сопутствующих примесей кальция и хлора до 73–94 %. Промывочные растворы, содержащие нитрат марганца, впоследствии направляются на переработку с целью получения кристаллогидрата нитрата марганца.

Из анализа полного состава тетрагидрата ацетата марганца высокой чистоты (табл. 3), полученного по представленной технологии, следует, что он соответствует стандарту фирмы Merck (Германия).

#### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате проведенных исследований разработана малоотходная технология получения кристаллогидрата ацетата марганца высокой чистоты, которая включает следующие операции: выщелачивание исходного сырья раствором  $\text{HNO}_3$ ; растворение очищенного карбоната марганца в уксусной кислоте; осаждение примесей тяжелых металлов из раствора с последующей фильтрацией; выпаривание очищенного раствора до заданной концентрации; управляемая кристаллизация  $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ; созре-

вание осадка и десорбция примесей из кристаллизата; фильтрация кристаллического продукта. Выход марганца в конечный продукт при использовании разработанной технологии составит порядка 80–85 %.

Разработанный вариант малоотходной технологии может быть рекомендован для практической реализации. Он позволит заменить дорогое импортное сырье более дешевым сырьем низкого качества при минимальных затратах на очистку и выпускать высококачественный конечный продукт, отвечающий требованиям мировых стандартов.

Работа выполнена в рамках договора № 13.G 25.31.0094. от 22.10.2010 с Минобрнауки РФ.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Пат. 2294921 РФ, МПК С 07 С 53/10, С 07 F 13/00. Способ получения ацетата марганца (II).
- 2 Pat. 1626495 CN, С 07 С 51/41, С 07 С 53/10. Method for Preparing Manganese Acetate.
- 3 Pat. 235417 CS, С 07 С 53/10. Method of Crystalline Manganese Acetate Production for Special Purposes.
- 4 Химическая энциклопедия / Гл. ред. И. Л. Кнунянц. Т. 2. М.: Сов. энциклопедия, 1990. 671 с.
- 5 Хамский Е. В. Кристаллизация в химической промышленности. М.: Химия, 1979. 344 с.
- 6 Лановецкий С. В., Пойлов В. З., Косвинцев О. К. // Хим. пром-сть сегодня. 2010. № 4. С. 35–39.
- 7 Факеев А. А., Сухановская А. И. // ЖПХ. 2006. Т. 79, № 1. С. 3–7.
- 8 Мелихов И. В. Физико-химическая эволюция твердого вещества. М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2006. 309 с.
- 9 Голованова О. А., Пономарева Е. Ю., Франк-Каменецкая О. В. // Хим. уст. разв. 2008. Т. 16, № 3. С. 253–258.
- 10 Солоненко А. П., Бельская Л. В., Голованова О. А. // Хим. уст. разв. 2010. Т. 18, № 1. С. 71–78.
- 11 Матусевич Л. Н. Кристаллизация из растворов в химической промышленности. М.: Химия, 1968. 304 с.
- 12 Arunmozhi G., Gomes E. de M. // Cryst. Res. Technol. 2004. No. 1. P. 34–39.
- 13 Kubota N., Yokota M., Mullin J. W. // J. Cryst. Growth. 2000. Vol. 212, No. 3. P. 480–488.
- 14 Ахумов Е. И. // Тр. ВНИИГ. Л.: Госхимиздат. 1960. Вып. 42. С. 1–128.