

На правах рукописи



АГЕЕВА ЛИЛИЯ СЕРГЕЕВНА

**МАКРОКИНЕТИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ
ГЕТЕРОГЕННЫХ ПРОЦЕССОВ ОКИСЛЕНИЯ ОЛОВА
И ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ЕГО ОКСИДОВ С КИСЛОТАМИ
В ЖИДКИХ СРЕДАХ**

02.00.04 – Физическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Курск – 2020

Работа выполнена на кафедре фундаментальной химии и химической технологии федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Юго-Западный государственный университет»

Научный руководитель: доктор химических наук, профессор,
Иванов Анатолий Михайлович

Официальные оппоненты: **Сульман Михаил Геннадьевич**
доктор химических наук, профессор
ФГБОУ ВО «Тверской государственный
технический университет»,
заведующий кафедрой биотехнологии, химии
и стандартизации

Шкинев Валерий Михайлович
доктор химических наук, доцент
Институт геохимии и аналитической химии
им. В.И. Вернадского Российской академии наук,
ведущий научный сотрудник
лаборатории методов концентрирования

Ведущая организация: Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский Томский государственный университет»

Защита состоится «18» июня 2020 г. в 12.00 часов на заседании диссертационного совета Д 212.263.02 при ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет» по адресу: 170002, г. Тверь, Садовый переулок, 35, ауд. 226.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет» по адресу: 170100, г. Тверь, ул. Трехсвятская, 16/31 и на сайте ТвГУ <http://dissertations.tversu.ru>.

Автореферат разослан «___» _____ 2020 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета Д 212.263.02
кандидат химических наук, доцент



М.А. Феофанова

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность работы. Металлы и сплавы широко используются в качестве основных конструкционных материалов, которые могут быть подвержены разрушениям под воздействием химических факторов. Необходимо знать, какие физико-химические закономерности лежат в основе таких процессов, однако без выявления базовых особенностей химического взаимодействия металлов с водными и неводными средами в присутствии реагентов различной природы данная проблема практически неразрешима. В этой связи изучение гетерогенных процессов окисления металлов, а также реакций их оксидов с кислотами – актуальное направление научных исследований. Анализ данных литературы, касающихся макрокинетики гетерогенных процессов окисления Cu, Zn, Al, Mn, Fe и Ni, а также взаимодействия продуктов окисления этих металлов, прежде всего оксидов, с кислотами, показывает – наряду с общими аспектами немаловажны и индивидуальные физико-химические особенности их протекания.

В настоящей работе объектом исследования является металлическое олово и его оксиды, которые по химической природе заметно отличаются от изученных ранее металлов и их оксидов, а это, несомненно, влияет на макрокинетические характеристики протекания гетерогенных процессов с участием олова. Таким образом, данное исследование не только расширяет представления о механизме взаимодействия металлов с водными и органическими средами в присутствии окислителей и кислот, а также реакций оксидов металлов с кислотами, но и открывает новые возможности получения соединений олова.

Цель диссертационной работы – установление макрокинетических закономерностей и механизмов сложных химических гетерогенных процессов окисления олова в присутствии соединений меди (II) и йода, а также взаимодействия оксидов олова с минеральными и органическими кислотами в водных, водно-органических и органических средах.

Для этого решались следующие **задачи**:

1. Экспериментальное изучение макрокинетики расходования реагентов как в гетерогенных процессах окисления олова, так и взаимодействия его оксидов в водных, водно-органических и органических средах в присутствии ряда минеральных и органических кислот.

2. Анализ найденных макрокинетических зависимостей расходования реагентов и определение, на этой основе, лимитирующих стадий и механизма сложных химических гетерогенных процессов окисления олова в водных и органических средах, содержащих соединения меди (II) и йода в качестве регенерируемых окислителей. Установление зависимости степени превращения олова от природы и концентрации окислителя, типа растворителя, природы и содержания добавок органических веществ.

3. Расчет коэффициентов массопередачи $k_{эфф}$, характеризующих лимитирующие стадии сложных химических гетерогенных процессов окисления олова и взаимодействия оксидов олова (II) и олова (IV) с карбоновыми кислотами, в зависимости от различных факторов процесса.

4. Определение технических условий получения солей олова (II) и (IV), в качестве целевых химических продуктов, на основании установленных макрокинетических закономерностей и механизмов сложных химических гетерогенных процессов окисления олова и взаимодействия его оксидов с минеральными и органическими кислотами.

Научная новизна диссертационной работы заключается в следующем:

1. Впервые установлены макрокинетические закономерности и механизмы сложных химических гетерогенных процессов окисления олова в водных и органических средах в присутствии минеральных и органических кислот и двух окислителей: расходуемого и регенерируемого (йод, соединения меди (II)).

2. Показано, что в ходе сложного химического гетерогенного процесса окисления олова с использованием двух окислителей реализуется макроциклическая стадия, в результате которой непосредственный окислитель металла регенерируется за счет восстановления расходуемого окислителя. В случае йода образуются йодиды олова (II) и (IV), что замедляет оборот йода в макроциклической стадии и увеличивает продолжительность протекания процесса.

3. Введение стимулирующих добавок органических веществ различной природы оказывает непосредственное влияние на макрокинетические характеристики сложного химического гетерогенного процесса взаимодействия оксида олова (II) с минеральными и органическими кислотами, а также на состав и выход целевого продукта.

4. В сложном химическом гетерогенном процессе взаимодействия оксида олова (IV) с минеральными и органическими кислотами, который лимитируется доставкой кислоты в зону реакции, химические факторы влияют в меньшей степени, чем физико-химические, а именно: растворимость реагентов и продуктов реакции, степень сорбции, величина рабочей поверхности.

Практическая значимость. На основе установленных макрокинетических закономерностей и механизмов исследованных сложных химических гетерогенных процессов разработаны физико-химические основы новых запатентованных селективных способов получения солей олова (II) и (IV), которые могут быть использованы при разработке технологических процессов их производства.

Степень разработанности темы. Работа представляет собой законченное научное исследование в области макрокинетики гетерогенных процессов химического взаимодействия металлов с водными и неводными средами в присутствии реагентов различной природы. В частности, установлены макрокинетические закономерности и механизмы сложных химических гетерогенных процессов окисления олова в водных и органических средах в присутствии двух окислителей: расходуемого и регенерируемого в ходе макроциклической стадии, а также взаимодействия оксидов олова (II) и (IV) с минеральными и органическими кислотами. На основании проведенных исследований разработаны физико-химические основы и запатентованы новые селективные способы получения солей олова.

Методология и методы исследования. Экспериментальные исследования выполнены с привлечением, в качестве химического реактора, бисерной мельницы вертикального типа, снабженной скоростной мешалкой. В ходе процесса использован кинетический метод исследования с текущим контролем расходования реагентов и накопления продукта реакции. Динамика изменения состава продуктов химического процесса оценивалась методом «одна точка – один опыт». Выходной контроль включал определение средней молекулярной массы получаемых продуктов по данным волюмометрического анализа. Для идентификации полученных оловосодержащих соединений использовали также современные физико-химические методы: ИК-Фурье спектроскопию, рентгенофазовый анализ и энергодисперсионную рентгеновскую спектроскопию.

Степень достоверности результатов. Достоверность результатов, представленных в работе, обеспечена совокупностью методов исследования, контроля и использованного современного оборудования для реализации волюмометрических методов анализа, ИК-Фурье спектроскопии, рентгеновской дифрактометрии и энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии. Оценка результатов измерений проведена с привлечением методов математической статистики.

Апробация результатов. Основные результаты диссертационных исследований представлены на международных и всероссийских конференциях: III Международной Российско-Казахстанской научно-практической конференции «Химические технологии функциональных материалов» (Новосибирск, 2017); III Международной научно-технической конференции «Пром-Инжиниринг» (Челябинск, 2017); XXVIII Российской молодежной научной конференции с международным участием, посвященной 100-летию со дня рождения профессора В.А. Кузнецова «Проблемы теоретической и экспериментальной химии» (Екатеринбург, 2018); Международной научно-практической конференции «Фундаментальные и прикладные исследования в области химии и экологии-2018» (Курск, 2018); VIII Всероссийской конференции с международным участием, посвященной 100-летию Воронежского государственного университета «Физико-химические процессы в конденсированных средах и на межфазных границах (ФАГРАН-2018)» (Воронеж, 2018). Ежегодно (2015-2019 г.) результаты диссертационных исследований докладывались на научно-практических семинарах кафедры «Фундаментальной химии и химической технологии» Юго-Западного государственного университета (ЮЗГУ).

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, пяти глав, заключения и списка использованных источников, включающего 179 наименований. Работа изложена на 167 страницах, содержит 65 рисунков, 46 таблиц.

Личный вклад автора. Все экспериментальные исследования для решения поставленных в рамках диссертационной работы задач выполнены в полном объеме лично автором. Им же проведены обработка и систематизация полученного экспериментального материала, а также предложены способы получения солей олова (II) и (IV) в качестве целевых продуктов.

Публикации. По результатам диссертационных исследований опубликовано 25 работ:

- 9 статей в ведущих рецензируемых научных журналах, рекомендованных ВАК РФ;
- 1 статья, входящая в базу данных Web of Science (Core Collection);
- 1 статья, входящая в базу данных Scopus;
- 9 патентов и 5 тезисов докладов в сборниках международных и всероссийских конференций.

Результаты работы использованы при разработке методических указаний к выпускным квалификационным работам, научно-исследовательским работам студентов и лабораторным работам по курсам «Химические процессы химической технологии» и «Макрокинетика гетерогенных гетерофазных процессов», выполняемым на кафедре «Фундаментальной химии и химической технологии» ЮЗГУ.

На защиту выносятся следующие положения:

1. Макрокинетические закономерности и механизмы сложных химических гетерогенных процессов окисления олова в водных и органических средах в присутствии минеральных и органических кислот и двух окислителей. В ходе таких процессов реализуется макроциклическая стадия регенерации непосредственного окислителя металла (йод, соединения меди (II)) за счет восстановления расходуемого окислителя. В начале процесса лимитирующей стадией является химическая реакция окисления олова, в последующем – отвод продукта реакции в жидкую фазу.

2. Сложные химические гетерогенные процессы взаимодействия оксида и солей олова (II) в органических средах с карбоновыми кислотами в отсутствие и в присутствии соединений меди (II) в качестве окислителя, в ходе которых лимитирующими квазиравновесными стадиями являются адсорбция реагента и отвод продукта в жидкую фазу. В присутствии соединений меди (II) на различных этапах процесс лимитируется доставкой реагентов в зону реакции и отводом продуктов - солей олова (IV) - в жидкую фазу. Введение стимулирующих добавок органических веществ различной природы (амины или амиды) ускоряет процесс и предопределяет состав и выход солей олова (II).

3. На макрокинетические характеристики гетерогенных процессов взаимодействия оксида олова (IV) с минеральными и карбоновыми кислотами в органических средах основное влияние оказывают не химические, а физико-химические факторы, так как процессы протекают в диффузионном режиме, лимитирующей стадией которых является доставка кислоты в зону реакции.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснованы актуальность темы диссертации и выбор объектов исследования, сформулированы цель и задачи, перечислены основные положения, выносимые на защиту, показана научная новизна результатов исследований и их практическая значимость, приведены сведения об апробации и публикации результатов работы.

В первой главе проведен анализ литературных данных по макрокинетике гетерогенных процессов окисления металлов с точки зрения общих и индивидуальных аспектов протекания таких процессов. Приведены сведения о способах получения минеральных и органических солей олова (II) и (IV). Из анализа литературы следует, что олово способно к окислению йодом в ходе сложного химического гетерогенного процесса, реализуемого в органических средах. Однако процессы с участием двух окислителей: непосредственного окислителя олова и окислителя промежуточного оловосодержащего продукта до настоящего времени не исследовались. Не изучены также гетерогенные процессы взаимодействия оксидов олова (II) и (IV) с минеральными и органическими кислотами. Результаты настоящих исследований расширяют знания о макрокинетических закономерностях и механизмах окисления металлов в гетерогенных процессах, с одной стороны, и могут быть использованы на практике для разработки физико-химических основ получения солей олова (II, IV) – с другой.

Во второй главе представлены использованные реагенты, вспомогательные материалы и оборудование; приведены пооперационные схемы эксперимента, методики отбора проб и контроля процесса, методики анализа контрольных проб. Здесь же приведены результаты идентификации выделенных в ходе исследований оловосодержащих соединений с использованием физико-химических методов анализа:

1. Расчеты средней молекулярной массы целевых оловосодержащих продуктов по результатам перманганатометрического определения химического эквивалента по олову и составления материального баланса.
2. Рентгеновская дифрактометрия и энергодисперсионная спектроскопия (рис. 1) для идентификации продуктов поверхностных отложений на металлическом олове и в водной фазе.

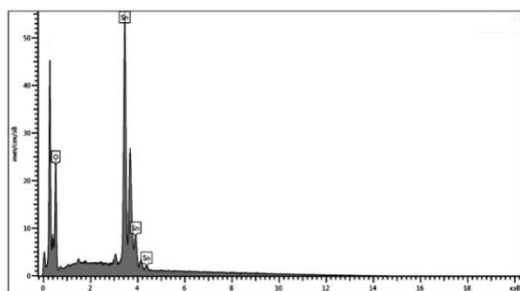


Рисунок 1 – Рентгеновский энергодисперсионный спектр твердого продукта, образующегося в жидкой фазе в ходе гетерогенного процесса окисления олова основным карбонатом меди (II) в водном растворе азотной кислоты: $O/Sn = 2,36$; $SnO \cdot 1,36H_2O$

3. ИК-Фурье спектроскопия основных и средних солей олова, получаемых в качестве целевых продуктов (примеры на рис. 2, 3).

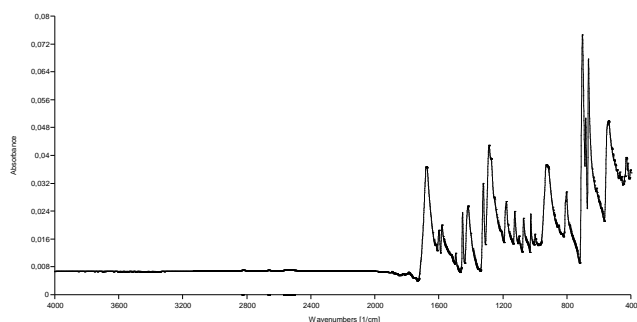


Рисунок 2 – ИК-Фурье спектр (НПВО) бензоата олова (IV): отсутствие полос поглощения в области $3500-3200 \text{ см}^{-1}$ ОН-группы, присутствие полос поглощения карбоксилат-иона в области $1600-1675 \text{ (} \nu_{as} \text{ COO}^- \text{)}$ и $1350-1420 \text{ см}^{-1} \text{ (} \nu_s \text{ COO}^- \text{)}$, а также других полос бензольного кольца

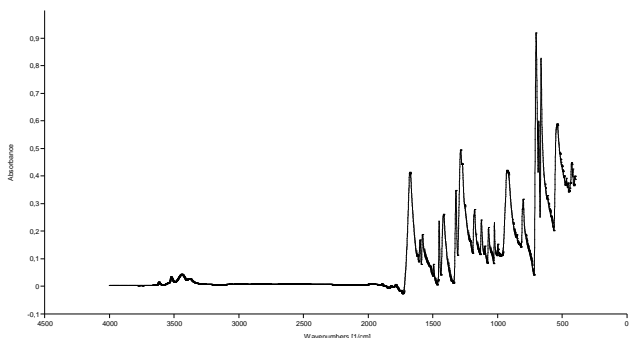
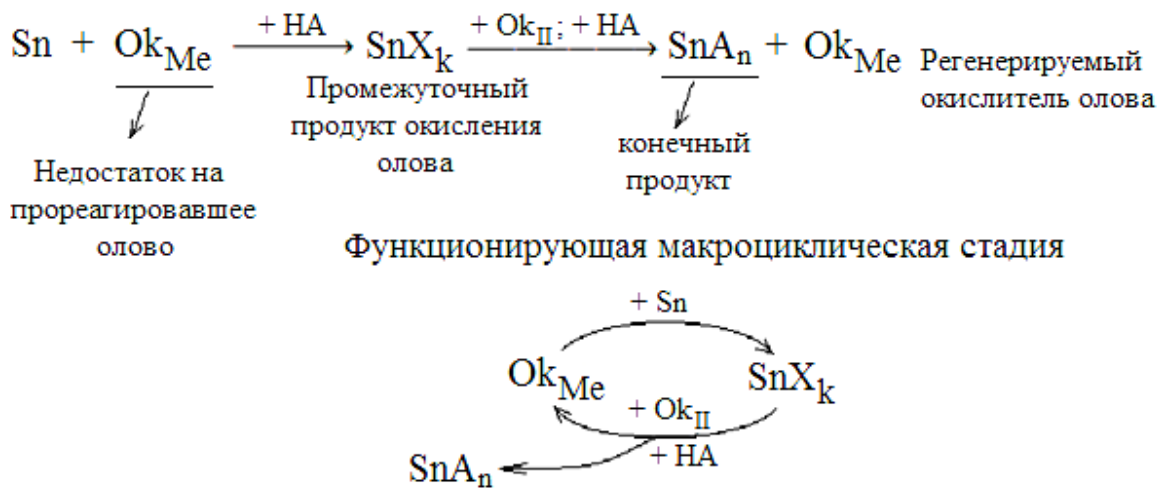


Рисунок 3 – ИК-Фурье спектр (НПВО) основного бензоата олова (II): присутствие полосы поглощения ОН-группы $3500\text{-}3400\text{ см}^{-1}$, присутствие полос поглощения карбоксилат-иона в области $1600\text{-}1675$ ($\nu_{as}\text{ COO}^-$) и $1350\text{-}1420\text{ см}^{-1}$ ($\nu_s\text{ COO}^-$), а также других полос бензольного кольца

В последующих главах рассмотрены сложные гетерогенные химические процессы, протекающие на твердой поверхности реагента, соприкасающейся с жидкой фазой, содержащей различные вторичные реагенты (твердые и жидкие, образующие отдельные фазы) в условиях интенсивного перемешивания с инертным перетирающим агентом. Их макрокинетическое описание сопряжено с выявлением лимитирующих стадий, лежащих в основе рассматриваемого химического процесса: само химическое взаимодействие, подвод реагента в зону реакции, отвод продукта реакции.

В третьей главе обосновывается первое положение, выносимое на защиту. Приведены результаты макрокинетических исследований гетерогенного химического процесса окисления металлического олова в водных, водно-органических и органических средах в присутствии двух окислителей: регенерируемого (Ok_{Me}) и расходуемого (Ok_{II}) в макроциклической стадии согласно схеме (1):



где Ok_{Me} – соединения меди (II) или молекулярный йод; Ok_{II} – соединения олова (IV), кислород воздуха, пероксид водорода, диоксиды марганца и свинца; SnA_n и SnX_k – соли олова.

В частности, показано, что окисление олова в водной среде соединениями меди (II) возможно как в обычном окислительно-восстановительном процессе (реагенты введены в стехиометрических количествах), так и в процессе, когда соединение меди (II) вводится в недостатке (вплоть до очень малых количеств) с

регенерацией в ходе процесса за счет окисления образующихся соединений меди (I) кислородом воздуха (рис. 4, 5).

Вначале гетерогенного химического процесса окисления лимитирующей стадией является скорость химической реакции, соответствующая кинетическому уравнению нулевого порядка (табл. 1). В дальнейшем скорость процесса определяется лимитирующей стадией отвода продукта реакции. Степень превращения олова (α_{Sn}), главным образом, зависит от природы используемого медьсодержащего соединения (близка к 100% для основного хлорида меди (II)). Влияние природы кислоты и солевой добавки незначительно.

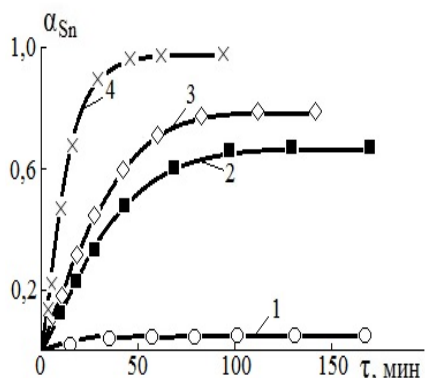


Рисунок 4 – Степень расщепления олова (1,2 моль/кг) в ходе гетерогенного процесса его окисления основным карбонатом меди (II) (0,1 моль/кг) в подкисленном азотной кислотой водном растворе NH_4NO_3 (0,15 моль/кг): 1, 2 – 0,4 моль/кг HNO_3 ; 3, 4 – 3 моль/кг HNO_3 ; 1, 3 – без ввода основного карбоната меди (II); температура $20 \pm 2^\circ\text{C}$

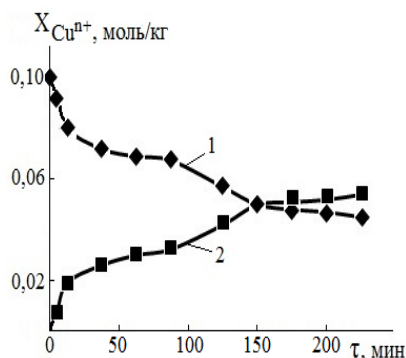


Рисунок 5 – Расщепление соединений меди (II) (1) и накопление соединений меди (I) (2) в гетерогенном процессе окисления олова основным карбонатом меди (II). Условия указаны в подписи к рис. 4

Наиболее эффективными медьсодержащими окислителями по степени расщепления олова являются продукты окисления меди, бронзы и латуни, содержание которых можно снизить до низких количеств без существенных потерь в скорости и степени превращения металла.

Из результатов материального баланса по олову, определения средней молекулярной массы (157 ± 3), рентгенофазового анализа и энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии следует, что в продуктах окисления доминирует гидроксид $\text{SnO} \cdot 1,36\text{H}_2\text{O}$ с небольшими примесями оксида олова (II) и основной соли. Гетерогенный химический процесс окисления олова соединениями меди (II) в органической среде в присутствии карбоновых кислот на начальной стадии лимитируется скоростью протекания химической реакции с последующим переходом в диффузионный режим с лимитирующими стадиями подвода карбоновой кислоты и отвода образующегося продукта (рис. 6). При этом достигается практически 100% превращение олова в среднюю соль олова (II), которая накапливается в виде суспензии в жидкой фазе и может быть выделена в качестве целевого продукта.

Таблица 1 – Макрокинетические характеристики процесса окисления олова в водно-солевых растворах азотной кислоты в зависимости от природы и содержания соединения меди (II)

Условия проведения процесса	Варианты проведения процесса								
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
HNO ₃ , моль/кг	0,34	0,37	0,37	0,35	0,35	0,35	0,35	0,33	0,33
NH ₄ NO ₃ , моль/кг	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25	0,17	0,17
Медьсодержащий окислитель	Cu(NO ₃) ₂	CuCl ₂	CuSO ₄	CuO	Cu(OH) ₂	Cu(OH)NO ₃	Cu(OH)Cl	Продукты окисления бронзы	Продукты окисления меди
моль/кг	0,011	0,011	0,011	0,022	0,022	0,041	0,005	0,005	0,005
Олово, моль/кг	1,0	1,0	0,75	1,5	2,0	2,0	1,0	1,0	1,0
$k \cdot 10^{-3}$, моль/(кг·мин)	2,2	3,1	3,0	9,0	7,5	4,1	7,5	4,2	5,3
Длительность, мин	350	300	200	350	350	300	170	200	200
α_{Sn} , %	81	84	64	70	53	49	~ 100	97	~ 100

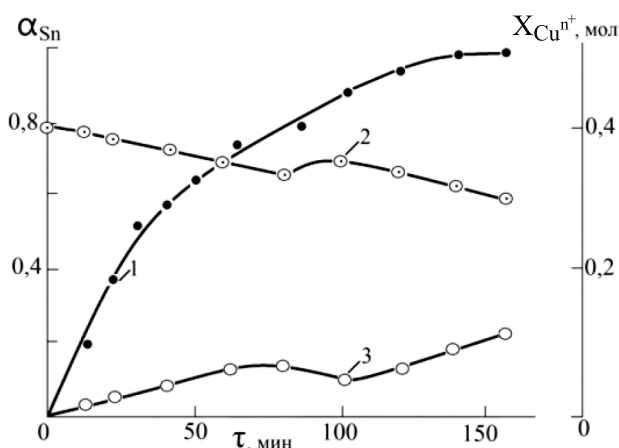


Рисунок 6 – Макрокинетические кривые, получаемые в процессе гетерогенного окисления олова (0,25 моль/кг) Cu(OH)NO₃ (0,4 моль/кг) в присутствии бензойной кислоты (0,55 моль/кг) в среде уайт-спирита при подаче воздуха в зону реакции: 1 – степень превращения олова, 2 – расходование соединений меди (II), 3 – накопление соединений меди (I); температура 20±2⁰С

На рис. 7 приведены макрокинетические кривые расходования йода в гетерогенном процессе окисления олова в отсутствие (1) и в присутствии (2) добавки бензойной кислоты. По форме они мало отличаются друг от друга и от аналогичных кривых, полученных ранее при окислении Mn и Fe йодом. Но по длительности процесса различия значительны.

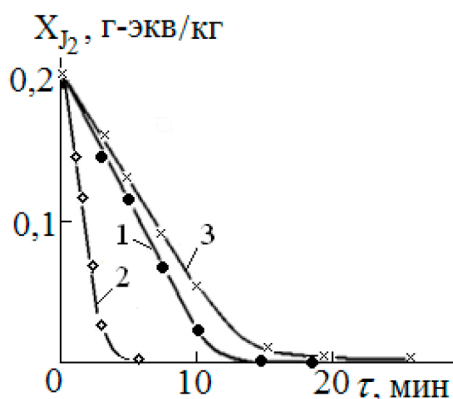


Рисунок 7 – Макрокинетические кривые расходования йода при взаимодействии с 0,1 моль/кг олова в отсутствие (1, 2) и в присутствии 0,25 моль/кг бензойной кислоты (3); жидкая фаза – уайт-спирит; температура 20±2⁰С (1, 3), 40±4⁰С (2)

Так, состояние реакционной смеси, приближающееся к нулевому содержанию йода, достигается в случае марганца за 1-1,5 минут, железа – 2-3 минут. Напротив, в случае олова требуется уже более 15 минут, а в присутствии бензойной кислоты – более 25 минут. При этом мольное соотношение металла, прореагировавшего к указанному моменту, к мольному соотношению йода, введенного в загрузку, $(\Delta n_{Me}/n_{0J_2})$ для марганца и железа близко к 1, для олова приближается к 0,85. Все это указывает на реализацию макроциклической стадии с участием SnJ_2 и SnJ_4 :



Наличие звена «Б» в макроциклической стадии приводит к накоплению дополнительных количеств SnJ_2 , что способствует замедлению окисления металла йодом.

Экспериментально выявлено, возможно ли ускорение процесса за счет ввода дополнительных окислителей йодида олова (II), в частности оксида олова (IV), а также его солей с анионами органических и минеральных кислот (рис. 8).

Видно, что гетерогенный процесс окисления олова с использованием SnO_2 в качестве окислителя характеризуется высокой начальной скоростью накопления продукта ($k_{эф} = (1,3-1,5) \cdot 10^{-3}$ моль/(кг·мин)), которая затем быстро снижается до величины $k_{эф} = (1,6-3,0) \cdot 10^{-4}$ моль/(кг·мин) и стабилизируется на этом уровне, оставаясь такой в течение длительного времени. Увеличение начальной дозировки металла приводит к повышению скорости как вначале, так и после стабилизации процесса, но в целом макрокинетический характер процесса не меняет.

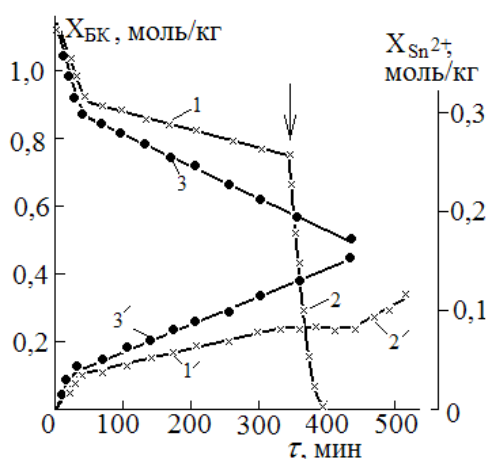


Рисунок 8 – Расходование бензойной кислоты (1-3) и накопление соединений олова (II) (1'-3') в ходе гетерогенного процесса окисления металлического олова в среде уайт-спирита: 1 – 0,25 моль/кг Sn; 1,05 моль/кг C_6H_5COOH ; 0,25 моль/кг SnO_2 ; 0,02 моль/кг J_2 ; 2 – реакционная смесь (1) после ввода $1 \cdot 10^{-2}$ моль/кг *n*-аминоазобензола (отмечено стрелкой); 3 – загрузка (1) с удвоенным количеством металла; $20 \pm 2^\circ C$

Ввод в такой процесс *n*-аминоазобензола в качестве стимулирующей добавки приводит к быстрому превращению оксида олова (IV) в среднюю соль, что коррелирует с расходом кислоты (рис. 8, кривая 1 после стрелки). Однако это практически никак не отражается на кинетике накопления соли олова (II) в соответствии со стехиометрическим уравнением: $SnJ_2 + SnA_4 \rightarrow 2SnA_2 + J_2$.

Следовательно, в условиях проведения процесса или SnA_4 является слабым окислителем SnJ_2 , или имеет место другая причина прогрессирующего замедления процесса. Замена окислителя SnO_2 на SnA_4 и $\text{Sn(OH)}_2\text{A}_2$ (табл. 2) в аналогичных условиях проведения процесса показывает, что причина наблюдаемого замедления процесса не обусловлена природой оловосодержащего окислителя, так как независимо от природы соли олова (IV) окисление олова протекает вплоть до полного расходования реагента, взятого в недостатке, хотя и с разными, но соизмеримыми скоростями. При этом селективность по солям олова (II) во всех изученных случаях приближалась к 100%.

Таблица 2 – Влияние природы кислоты (НА) с одноименным анионом окислителя SnA_4 , $\text{Sn(OH)}_2\text{A}_2$ на гетерогенный процесс окисления олова в присутствии йода в качестве стимулирующей добавки (0,05 моль/кг) в среде уайт-спирита

Кислота с одноименным анионом соли олова (IV)	Продолжительность процесса окисления олова в диапазоне степеней превращения соли олова (IV), мин					
	0 – 0,05	0,06 – т.п.*	от начала до т.п.	т.п. – 0,70	0,71 – 0,90	0,90 – 0,99
Муравьиная	26	34	60	32	38	120
Уксусная	30	32	62	34	47	137
Пропионовая	31	33	64	35	53	145
Трихлоруксусная	10	32	42	13	16	63
Стеариновая	14	31	45	22	21	64
Гидрокориичная	10	31	41	11	18	51
Коричная	13	32	45	18	23	67
Феруловая	12	30	42	13	13	45
Бензойная	10	30	40	15	15	30
Салициловая	13	28	41	19	30	60
<i>n</i> -Оксибензойная	13	31	44	13	23	30
Галловая	14	30	44	16	27	23
Антраниловая	12	28	40	30	45	60
<i>n</i> -Аминобензойная	13	31	44	11	25	30
<i>o</i> -Хлорбензойная	13	29	42	14	29	45
<i>n</i> -Нитробензойная	12	29	41	17	32	50
<i>m</i> -Нитробензойная	15	29	44	16	40	55
5-Аминсалициловая	12	30	42	14	29	45
Ацетилсалициловая	13	29	42	18	23	33
Фенилантраниловая	8	30	38	16	20	26
Фтороводородная	24	34	58	27	37	93
Азотная	8	32	40	17	24	36
Основная соль: $\text{Sn(OH)}_2(\text{NO}_3)_2$	12	30	42	33	20	30

* т.п. – Точка перегиба на кинетической кривой расходования SnA_4 или накопления SnA_2 по схеме $\text{Sn} + \text{SnA}_4 \rightarrow 2\text{SnA}_2$.

Экспериментально подтверждено, что точка перегиба на макрокинетической кривой лежит в интервале $51 \pm 2\%$ степени превращения соли олова (IV). Следовательно, в этом интервале любая макрокинетическая кривая, независимо от природы окислителя (табл. 2, столбец 2), может быть совмещена с одной произвольно выбранной кривой перемещением по оси абсцисс на разницу во времени достижения 50% степени превращения. Из данных табл. 2 (столбец 4-6) также следует, что для большинства солей олова (IV), использованных в качестве окислителя, такое совмещение можно распространить и на степень превращения 65-70% и более. Таким образом, для интервала основного расходования окислителя, отвечающие ему участки макрокинетических кривых разных солей олова, используемых в качестве окислителей, могут быть совмещены друг с другом перемещением по оси абсцисс на разницу в длительности индукционного периода. Этот экспериментально установленный факт свидетельствует о том, что природа аниона соли олова (IV) и обусловленная этим разница в физических свойствах окислителя (растворимость, сорбционная активность и др.) практически не оказывают влияния на макрокинетические закономерности процесса окисления металлического олова. Очевидно, что лимитирующей стадией процесса является окисление олова молекулярным йодом, которая, в свою очередь, определяется, с одной стороны, сорбцией йода на поверхности олова и протеканием химической реакции окисления металла – с другой. Вклад каждого из этих факторов может меняться по ходу процесса, а причина замедления процесса связана с начальной дозировкой йода (рис. 9).

Видно (рис. 9), что при малых исходных дозировках йода (0,01 моль/кг) процесс начинается, но быстро замедляется с выходом на близкую к постоянной, но весьма малую скорость ($k_{эфф} = 1,5 \cdot 10^{-4}$ моль/кг·мин) в течение длительного периода времени. При более высоких дозировках йода (0,05 моль/кг) замедление отсутствует: макрокинетическая кривая накопления соли олова (II), как конечного продукта, принимает вид S-образной кривой с близким к 100% расходом соли олова (IV).

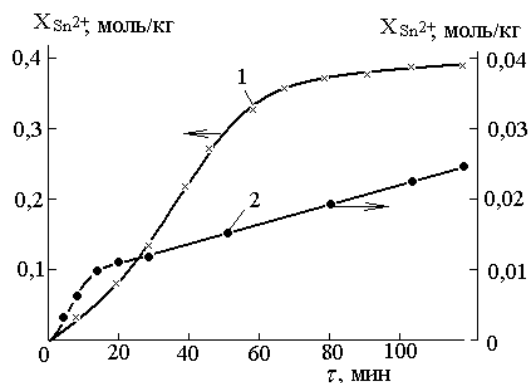


Рисунок 9 – Накопление 5-аминосалицилата олова (II) в процессе окисления олова (0,63 моль/кг) солью олова (IV) (0,2 моль/кг) в среде уайт-спирита в присутствии 0,05 моль/кг 5-аминосалициловой кислоты в зависимости от начальной дозировки йода: 1 – 0,05; 2 – 0,01 моль/кг; температура $20 \pm 2^\circ\text{C}$

Если макрокинетические кривые $X_{Sn^{2+}} = f(\tau)$ при разных исходных нагрузках йода представить в виде функций $\chi = X_{SnA_2} / X_{O_{J_2}} = f(\tau)$ в широком диапазоне вплоть до практически полного превращения соли олова (IV), взятой по отношению к металлу в стехиометрическом недостатке, то можно получить серию кривых, одна из которых приведена на рис. 10. Она отражает динамику

роста числа элементарных циклов макроциклической стадии в зависимости от начальной дозировки йода при достижении степени расходования окислителя $\alpha_{SnA_4} \rightarrow 1$ (рис. 11). Оптимальный концентрационный диапазон стимулирующей добавки йода (0,03-0,05 моль/кг в рассматриваемом случае) отвечает положению максимума на зависимости $\chi/\tau_{SnA_4 \rightarrow 1} = \varphi(X_{0J_2})$ (кривая 3 рис. 11). В таком случае средняя длительность цикла макроциклической стадии минимальна.

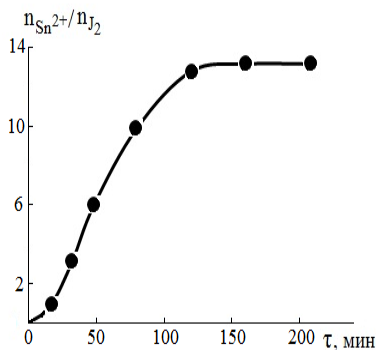


Рисунок 10 – Количество макроциклов, реализующихся в гетерогенном процессе окисления олова (0,4 моль/кг) бензоатом олова (IV) (0,2 моль/кг) в присутствии 0,03 моль/кг йода; жидкая фаза – уайт-спирит; температура $20 \pm 2^\circ\text{C}$

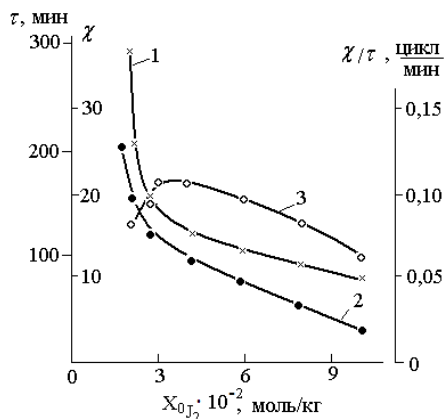


Рисунок 11 – Продолжительность (1) гетерогенного процесса окисления олова со степенью расходования 5-аминосалицилата олова (IV) $\alpha_{SnA_4} \rightarrow 1$, количество элементарных циклов макроциклической стадии (2), а также количество циклов за единицу времени (3) в зависимости от начального содержания молекулярного йода (условия эксперимента приведены в подписи к рис. 9)

Таким образом, по ходу гетерогенного процесса окисления олова с использованием SnO_2 содержание «активных» йода и йодидов олова по отношению к исходной загрузке в значительной степени снижается. Часть йода по ходу процесса консервируется в виде SnJ_4 , который в отсутствие йода и при его малом содержании будет очень медленно возвращать йод в процесс в ходе следующих реакций: $\text{Sn} + \text{SnJ}_4 \xrightarrow{J_2, HA} 2\text{SnJ}_2$ и $\text{Sn} + \text{SnA}_4 \xrightarrow{J_2, HA} 2\text{SnA}_2$. Не исключено и образование соединений, содержащих в своем составе один анион J, например SnAJ , Sn(OH)J , OSn(OH)J , OSnAJ и других, из которых выделять йод сложнее, чем из SnJ_2 и SnJ_4 .

Это подтверждается тем, что при окислении олова в присутствии йода и азотной кислоты другими, более сильными, чем SnO_2 окислителями макрокинетические кривые накопления соединений Sn^{2+} (рис. 12) в качественном плане аналогичны приведенным на рис. 8, где окислитель SnO_2 . Наиболее быстро процесс окисления олова протекает при участии пероксида водорода:

$\text{Sn} + \text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{HA} \rightarrow \text{SnA}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$, а медленнее всего – при использовании диоксида олова (рис. 8). В ходе процесса происходит накопление сопутствующих продуктов: $\text{Sn} + \text{MeO}_2 + 4\text{HA} \rightarrow \text{SnA}_2 + \text{MeA}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$, где Me – Pb, Mn, что не-

желательно с точки зрения выделения солей олова в качестве целевых продуктов.

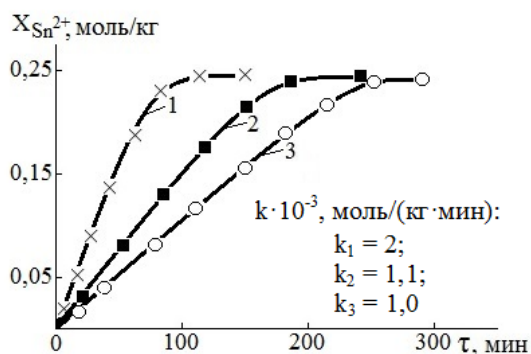


Рисунок 12 – Накопление соли олова (II) при окислении олова в системе Sn-J₂-Ok_{II} в присутствии азотной кислоты: 1 – H₂O₂; 2 – PbO₂; 3 – MnO₂. Условия: Sn (0,4 моль/кг); Ok_{II} (0,25 моль/кг); J₂ (0,05 моль/кг); HNO₃: (0,52 моль/кг) – в случае H₂O₂; (1,05 моль/кг) – в случае PbO₂ и MnO₂; жидкая фаза – этилцеллозольв; температура 20±2⁰С

Экспериментально показано, что в ряду SnO₂ → Sn(OH)₂F₂ → SnOF₂ → Sn(OH)F₃ → SnF₄ наиболее высокой эффективностью окислителей йодида олова (II) (формально олова) являются Sn(OH)₂F₂ и SnF₄. Сравним с ними SnO₂, но лишь на начальном этапе развития окислительного процесса. Затем скорость процесса резко снижается.

Не исключено, что причина того, что соли олова (IV) представляют собой более эффективные окислители, чем SnO₂, обусловлена местом протекания той или иной окислительно-восстановительной стадии: поверхность металла и его приповерхностный слой (слой поверхностных отложений), поверхность твердого окислителя (например, SnO₂) и его приповерхностный слой, а также жидкая среда. Абсолютно «чистых» вариантов, скорее всего, быть не может, но в определенных условиях можно говорить о доминировании одного из них. Так, в системе Sn-SnO₂-HA-J₂, по крайней мере, в начале процесса нет оловосодержащего окислителя, который бы адсорбировался на поверхности олова: диоксид олова практически нерастворим, а превращение его в соль и накопление последней потребует определенного времени. Следовательно, образование йодидов олова (II) и (IV) будет протекать на поверхности металла, а регенерация йода – на поверхности и в приповерхностном слое SnO₂, как это схематично показано на рис. 13.

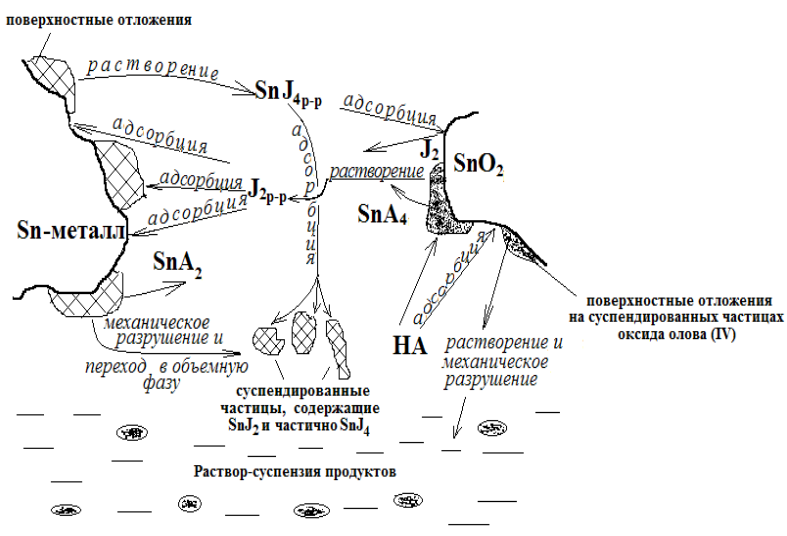
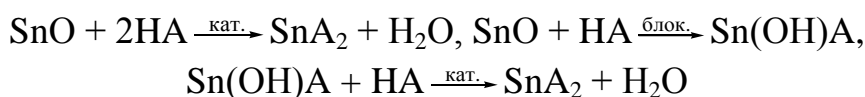


Рисунок 13 – Направления возможного перемещения материальных потоков в ходе гетерогенного процесса окисления олова SnO₂ в присутствии стимулирующей добавки йода

При этом процессы растворения некоторых промежуточных продуктов при малых значениях движущих сил, как следствие их малой и очень малой растворимости, не могут быть быстрыми. С учетом диффузионного характера протекания процессов, в которых стадия растворения может оказаться лимитирующей, ясно, что скорость такого варианта гетерогенного процесса окисления олова невелика.

В рассмотренных гетерогенных процессах окисления олова образуются или дополнительно вводятся оловосодержащие соединения и, прежде всего, оксиды олова (II) и (IV). Поэтому в последующих главах рассмотрены макрокинетические закономерности гетерогенных процессов превращения соединений олова (II) и (IV) при воздействии органических и минеральных кислот.

В четвертой главе обосновывается второе положение, выносимое на защиту, где рассмотрены макрокинетические закономерности и механизмы сложных гетерогенных химических процессов взаимодействия оксида олова (II) с кислотами в присутствии добавки органических веществ, играющих роль трибохимического катализатора (кат.) или блокиратора (блок.) ОН-группы:



(НА – карбоновая кислота), а также соединений олова (II) с соединениями меди (II) в качестве окислителя. Получаемые при этом типичные макрокинетические кривые для бензойной кислоты приведены на рис. 14. Обработка макрокинетических кривых с построением линейных анаморфоз в координатах $\ln(1/(1-\alpha)) = f(\tau)$, где α степень расходования НА, τ время (мин) показывает, что на значительном участке процесс может быть описан уравнением аналогичным по своей структуре кинетическому уравнению необратимой реакции первого порядка с лимитирующей стадией адсорбции кислоты на поверхности SnO. Как видно по результатам определения эффективных констант, процессы образования средней соли из оксида и основной соли олова (II) протекают значительно быстрее процесса получения основной соли. При этом экспериментальный подбор трибохимического катализатора или блокиратора ОН-группы оказывает значительное влияние на скорость и полноту протекания таких процессов (табл. 3).

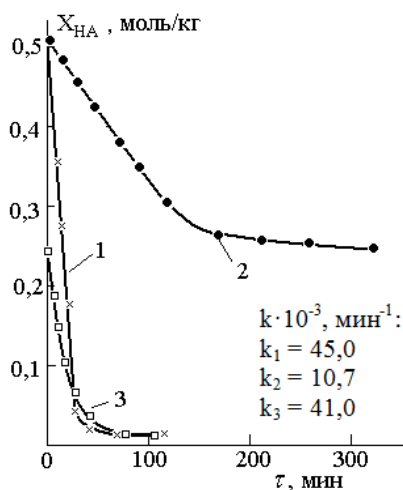


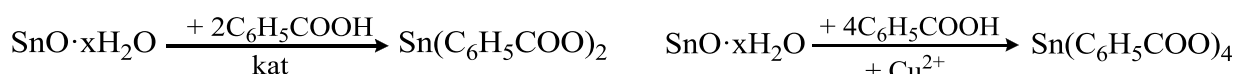
Рисунок 14 – Расходование бензойной кислоты на избирательное превращение 0,25 моль/кг оксида олова (II) в среднюю (1) и основную (2) соль и основной соли в среднюю (3) в присутствии $1 \cdot 10^{-2}$ моль/кг *n*-аминоазобензола (1,3) и мочевины (2); жидкая фаза – уайт-спирит; температура $20 \pm 2^\circ\text{C}$

Таблица 3 – Влияние природы трибохимического катализатора и блокиратора ОН-группы ($1 \cdot 10^{-2}$ моль/кг) на скорость и полноту протекания селективных гетерогенных процессов получения средней и основной соли из оксида олова (II); жидкая фаза – уайт-спирит

Трибохимический катализатор	Бензойная кислота		Салициловая кислота		5-Амино-салициловая кислота	
	$k_{эф}, \text{мин}^{-1}$	$\alpha_{k=\text{konst}}$	$k_{эф}, \text{мин}^{-1}$	$\alpha_{k=\text{konst}}$	$k_{эф}, \text{мин}^{-1}$	$\alpha_{k=\text{konst}}$
<i>n</i> -Аминоазобензол	0,045	0,82	0,038	0,85	0,035	0,79
Бензидин	0,033	0,74	0,032	0,69	0,029	0,70
1-Нафтиламин	0,024	0,78	0,028	0,81	0,024	0,68
<i>n</i> -Аминофенол	0,035	0,60	0,022	0,65	0,030	0,67
2-Аминопиридин	0,017	0,65	0,026	0,77	0,022	0,63
4-Аминопиридин	0,019	0,70	0,021	0,75	0,018	0,62
4-Октиламинопиридин	0,025	0,75	0,024	0,74	0,023	0,70
4-Амино-1,2,4-триазол	0,027	0,73	0,018	0,55	0,023	0,66
<i>o</i> -Аминофенол	0,035	0,80	0,021	0,56	0,024	0,68
2,4-Динитроанилин	0,025	0,79	0,018	0,63	0,019	0,59
Блокиратор ОН-группы						
Мочевина	0,0107	0,50	0,0123	0,70	0,0117	0,67
Тиомочевина	0,0105	0,69	0,0113	0,63	0,0107	0,61
N-фенилтиомочевина	0,0114	0,71	0,0107	0,67	0,0090	0,60
Бензолсульфамид	0,0113	0,65	0,0119	0,72	0,0115	0,68
Амид салициловой кислоты	0,0105	0,63	0,0080	0,62	0,0100	0,65
Диметилформаид	0,0100	0,62	0,0106	0,61	0,0112	0,70
Дициандиаид	0,0096	0,59	0,0085	0,63	0,0096	0,64

Из результатов эксперимента следует, что для избирательного получения основных и средних карбоксилатов олова (II) необходимо использовать различные по природе добавки органических веществ. В случае средних карбоксилатов, это амины, в случае основных – амиды кислот. При этом различие в каталитической активности амидов заметно меньше, чем для аминов. Возможно также и получение средних солей олова (II) из основных с использованием аминов в качестве трибохимического катализатора. В отсутствие трибохимического катализатора гетерогенный процесс расходования оксида олова (II) замедляется вплоть до прекращения, а конечный продукт представляет собой смесь основной и средней соли.

Найденные макрокинетические закономерности исследованных гетерогенных процессов позволили предложить два способа переработки продуктов, образующихся при окислении олова в водных средах по схемам:



Экспериментально установлено также, что и основная, и средняя соли олова (II) могут быть переведены в среднюю соль олова (IV) окислением медь-содержащими соединениями в ходе гетерогенного процесса в органической среде по схемам (рис. 15):

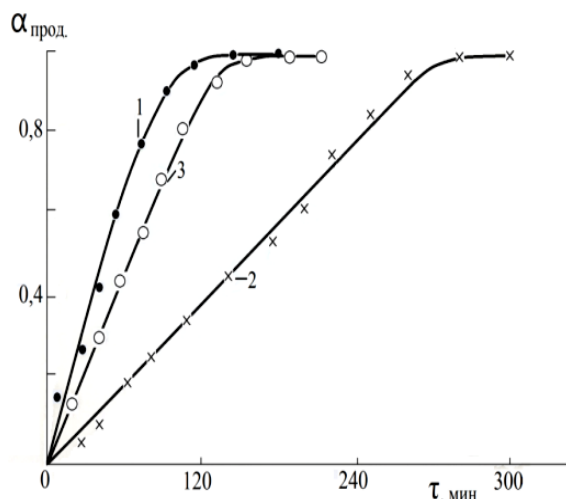
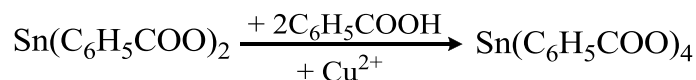
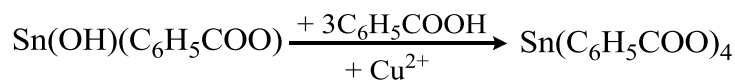


Рисунок 15 – Степень превращения восстановителя в процессе окисления 0,22 моль/кг хлоридом меди (II) с образованием средней соли олова (IV): 1 – основной бензоат олова (II), 2 – средний бензоат олова (II), 3 – продукты окисления металлического олова, получаемые в водно-солевых средах; жидкая фаза – уайт-спирит

В главе приведены массивы экспериментальных результатов для различных вариантов реализации гетерогенных химических процессов переработки продуктов, полученных при окислении олова в водных средах, с высоким выходом средних карбоксилатов олова (II). Рассматриваются также варианты реализации с окислением этих продуктов соединениями меди (II) с последующей регенерацией соединений меди (I) в первоначальное состояние при подаче воздуха в зону реакции. Наиболее сильным восстановителем оказался основной бензоат олова (II), наиболее слабым – средний бензоат олова (II). Продукты окисления металла в водных средах занимают промежуточное положение.

В пятой главе обосновывается третье положение, выносимое на защиту. Рассматриваются макрокинетические закономерности и механизмы гетерогенных химических процессов взаимодействия оксида олова (IV) с органическими и минеральными кислотами согласно схемам:

$\text{SnO}_2 + 4\text{HA} \rightarrow \text{SnA}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ и $\text{SnO}_2 + 2\text{HA} \rightarrow \text{Sn(OH)}_2\text{A}_2$ с получением средних органических солей олова (IV) и минеральных средних и основных солей олова (IV) (рис. 16 и 17). Достигается практически 100% превращение исходного оксида в целевую соль, причем влияние трибохимического катализатора незначительно (кривая 1 рис. 16). Макрокинетические кривые, получаемые в ходе протекания процесса соответствуют структуре кинетического уравнения для необратимой реакции нулевого порядка (табл. 4). Лимитирующая стадия – доставка кислоты в зону реакции.

Из анализа значений эффективных констант следует, что природа и число заместителей в разной степени оказывают влияние на скорость процесса: от не-

больших различий констант скорости процесса до практически отсутствия какого-либо влияния (например, салициловая и 5-аминосалициловая кислота) или изменения типа наблюдаемой кинетической кривой, например в случае галловой кислоты (кривая 5 рис. 16). Так как процесс диффузионный, то, как и следует ожидать, химические факторы влияют в меньшей степени, чем физико-химические и другие факторы: растворимость реагентов, степень сорбции, величина рабочей поверхности и др.

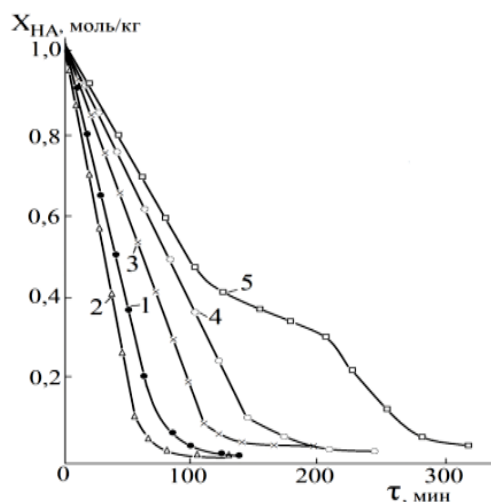


Рисунок 16 – Расходование бензойной (1-3), *n*-нитробензойной (4) и галловой (5) кислоты в процессе взаимодействия с оксидом олова (IV) в среде уайт-спирита при мольном соотношении кислота:оксид = 4,2:1; 1, 4, 5 – отсутствует трибохимический катализатор; 2 – *n*-аминоазобензол, $1 \cdot 10^{-2}$ моль/кг; 3 – основной нитрат меди (II), $5 \cdot 10^{-3}$ моль/кг

Таблица 4 – Эффективные константы скорости расходования карбоновых кислот (НА) в процессе их взаимодействия с оксидом олова (IV) в среде уайт-спирита при мольном соотношении НА:SnO₂ = 4,2:1

Кислота	$\alpha_{k=const}$	$k_{эф}$, МОЛЬ/(КГ·МИН)	Кислота	$\alpha_{k=const}$	$k_{эф}$, МОЛЬ/(КГ·МИН)
Бензойная*	0,97	0,0208	<i>n</i> -Окси-бензойная	0,85	0,0065
Бензойная	0,90	0,0139	<i>n</i> -Нитро-бензойная	0,87	0,0064
Бензойная**	0,85	0,0086			
Антраниловая	0,94	0,0109	Анисовая (<i>n</i> -метокси-бензойная)	0,75	0,0071
Фенилантраниловая	0,93	0,0108	<i>m</i> -Нитро-бензойная	0,88	0,0065
Салициловая	0,85	0,0104	5-Амино-салициловая	0,84	0,0100
Ацетилсалициловая	0,33	0,0081	Галловая (3,4,5-триокси-бензойная)	0,58	0,0059
<i>o</i> -Хлорбензойная		0,0102			
<i>n</i> -Аминобензойная		0,0107			

* в присутствии $1 \cdot 10^{-2}$ моль/кг *n*-аминоазобензола; ** в присутствии $5 \cdot 10^{-3}$ моль/кг Cu(OH)NO₃

На рис. 17 представлены кинетические кривые, полученные в ходе гетерогенного процесса взаимодействия оксида олова (IV) с некоторыми минеральными кислотами с образованием средних и основных солей олова (IV). Эксперимен-

тально подтверждено, что процесс можно вести и без ввода трибохимического катализатора с высоким выходом средней соли олова (IV) в качестве целевого продукта. Напротив, для получения основных солей олова (IV) с минеральными кислотами необходимо вводить блокиратор ОН-группы. В частности, при взаимодействии оксида олова (IV) и основных солей олова (IV) с фтороводородной кислотой в присутствии блокиратора ОН-группы удалось реализовать следующие превращения:

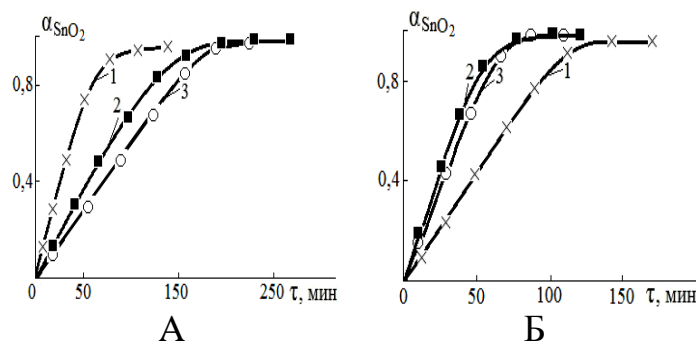


Рисунок 17 – Степень превращения 0,25 моль/кг оксида олова (IV) в ходе гетерогенного процесса получения основных (А, блокиратор ОН-группы $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$, $1\cdot 10^{-2}$ моль/кг) и средних (Б, трибохимический катализатор *n*-аминоазобензол, $1\cdot 10^{-2}$ моль/кг) солей олова (IV) взаимодействием с минеральными кислотами в этилцеллозольве: 1 – фтороводородной; 2 – бромоводородной; 3 – азотной (концентрация кислоты А – 1,05 моль/кг; Б – 1,13 моль/кг)

ВЫВОДЫ

1. Сложные химические гетерогенные процессы окисления металлического олова в водной, водно-органической и в органической среде в присутствии кислот, медьсодержащих и других окислителей протекают с высокой скоростью с реализацией макроциклической стадии при добавке йода или подаче воздуха в зону реакции. Лимитирующей стадией вначале процесса является скорость химической реакции, затем реализуется диффузионный режим, обусловленный скоростью отвода продуктов реакции.

2. Доминирующим продуктом процесса окисления олова в водных средах, независимо от природы кислоты и медьсодержащего окислителя, является $\text{SnO}\cdot x\text{H}_2\text{O}$ ($x = 0-2$) с примесями основной соли и оксида олова (II). В случае низких содержаний окислителя необходим интенсивный контакт реакционной смеси с воздухом, поставляющим кислород для макроциклической стадии, в которой происходит регенерация медьсодержащего окислителя. Получаемые таким образом продукты можно перевести с высокой селективностью в средние соли олова (II) взаимодействием с кислотой в присутствии соответствующего трибохимического катализатора или в средние соли олова (IV) окислением соединениями меди (II).

3. Добавка молекулярного йода в качестве регенерируемого окислителя олова обеспечивает быстрое протекание процесса с практически количественным восстановлением расходуемого оловосодержащего окислителя с образованием солей олова (II). В отличие от SnO_2 , использование средних и основных солей олова (IV) наиболее эффективно.

4. Лимитирующая стадия гетерогенных химических процессов взаимодействия оксида олова (II) с карбоновыми кислотами в среде уайт-спирита обусловлена адсорбцией кислоты на поверхности SnO . Экспериментальный подбор стимулирующих добавок органических веществ оказывает значительное влияние на скорость и полноту протекания таких процессов. Определены эффективные константы скорости процессов образования солей олова (II), показывающие, что образование средней соли из оксида и основной соли олова (II) протекает значительно быстрее процесса образования основной соли.

5. Лимитирующая стадия гетерогенных химических процессов взаимодействия оксида олова (IV) с карбоновыми кислотами в среде уайт-спирита обусловлена доставкой кислоты в зону реакции. Определены эффективные константы скорости гетерогенных процессов с образованием солей олова (IV), показывающие, что химические факторы влияют в меньшей степени, чем физико-химические и другие факторы: растворимость реагентов, степень сорбции, величина рабочей поверхности и др.

6. На основании установленных макрокинетических закономерностей и механизмов изученных гетерогенных химических процессов разработаны физико-химические основы и запатентованы новые, технологически привлекательные способы получения солей олова (II) и (IV) в качестве целевых продуктов.

СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

Статьи в рецензируемых научных журналах, рекомендованных ВАК:

1. Пожидаева С.Д., Григорьев Д.А., **Агеева Л.С.**, Иванов А.М. Быстрое и глубокое разрушение белого олова под воздействием суспендированного малахита в подкисленном водном растворе нитрата аммония // *Технология металлов.* – 2017. – №7. – С. 12-18.
2. Пожидаева С.Д., **Агеева Л.С.**, Иванов А.М. Блокировка гидроксильной группы основного бензоата олова (II) в повышении селективности взаимодействия оксида олова (II) с бензойной кислотой по этому промежуточному продукту // *Известия Юго-Западного государственного университета. Сер. Техника и технологии.* – 2017. – Т. 7. – №2(23). – С. 143-152.
3. Пожидаева С.Д., **Агеева Л.С.**, Иванов А.М. Избирательное получение бензоатов олова (II и IV) из металла, его оксидов и продуктов окисления в различных условиях // *Технология металлов.* – 2017. – №10. – С. 2-5.
4. Пожидаева С.Д., **Агеева Л.С.**, Иванов А.М. Избирательное получение бензоатов олова (II и IV) из металла, его оксидов и продуктов окисления в различных условиях (окончание) // *Технология металлов.* – 2017. – №11. – С. 2-7.
5. Пожидаева С.Д., **Агеева Л.С.**, Иванов А.М. Влияние природы замещенных бензойных кислот на балансовые и кинетические закономерности взаимодейст-

вия с оксидом олова (IV) в бисерной мельнице при комнатной температуре // Известия Юго-Западного государственного университета. Сер. Техника и технологии. – 2017. – Т. 7. – №3(24). – С. 166-175.

6. Пожидаева С.Д., **Агеева Л.С.**, Иванов А.М. Некоторые особенности функционирования молекулярного йода в брутто-процессе окисления олова солями олова (IV) // Известия Юго-Западного государственного университета. Сер. Техника и технологии. – 2017. – Т. 7. – №4(25). – С. 194-202.

7. Пожидаева С.Д., **Агеева Л.С.**, Иванов А.М. Некоторые особенности окисления олова соединениями олова (IV) в присутствии молекулярного йода // Технология металлов. – 2018. – №8. – С. 3-12.

8. Пожидаева С.Д., **Агеева Л.С.**, Иванов А.М. Превращение молекулярного йода и иодидов олова (II и IV) в системе металл – соли олова (IV) – стимулирующая добавка кислоты и прочие добавки в среде уайт-спирита при комнатных температурах // Известия Юго-Западного государственного университета. Сер. Техника и технологии. – 2019. – Т. 9. – №1(30). – С. 110-118.

9. Пожидаева С.Д., **Агеева Л.С.**, Иванов А.М. Основные и средний фториды олова (IV). Получение и их взаимодействие с кислотой и металлом // Химическая технология. – 2019. – №7. – С. 290-298.

10. Pozhidaeva S.D., **Ageeva L.S.**, Ivanov A.M. Comparative Analysis of Zinc and Tin Oxidation with Acids at Room Temperatures // Journal of Mining Institute. – 2019. – Vol. 235. – P. 38-46. (*Web of Science*)

11. Borshch N.A., **Ageeva L.S.**, and Frolova A.Yu. Effect of 4(2)-Octylaminopyridine Distribution in a Water (HCl)/Chloroform System on the Extraction of Metal Ions from Chloride Solutions // Russian Journal of Physical Chemistry A. – 2019. – Vol. 93. – N. 5. – P. 828–834. (*Scopus*)

Патенты

12. Иванов А.М., Пожидаева С.Д., **Агеева Л.С.** Способ получения бензоата олова (II) // Пат. РФ №2630310. – Заявл. 22.11.2016. – Оpubл. 07.09.2017. – Бюл. №25.

13. Иванов А.М., **Агеева Л.С.**, Пожидаева С.Д. Способ получения основного бензоата олова (II) // Пат. РФ №2650893. – Заявл. 28.02.2017. – Оpubл. 18.04.2018. – Бюл. №11.

14. Пожидаева С.Д., **Агеева Л.С.**, Иванов А.М. Способ получения бензоата и замещенных бензоатов олова (IV) // Пат. РФ №2660905. – Заявл. 13.04.2017. – Оpubл. 11.07.2018. – Бюл. №20.

15. Иванов А.М., **Агеева Л.С.**, Пожидаева С.Д. Способ получения нитрата олова (IV) // Пат. РФ №2655142. – Заявл. 19.05.2017. – Оpubл. 23.05.2018. – Бюл. №15.

16. Пожидаева С.Д., **Агеева Л.С.**, Карнаухова Е.Ю., Иванов А.М. Способ получения карбоксилатов олова (II) // Пат. РФ №2670199. – Заявл. 15.11.2017. – Оpubл. 19.10.2018. – Бюл. №29.

17. Иванов А.М., **Агеева Л.С.**, Пожидаева С.Д. Способ получения карбоксилатов олова (II) // Пат. РФ №2671197. – Заявл. 15.11.2017. – Оpubл. 30.10.2018. – Бюл. №31.

18. Иванов А.М., **Агеева Л.С.**, Пожидаева С.Д. Способ получения бензоата и замещенных бензоатов олова (IV) из вторичного сырья // Пат. РФ №2673470. – Заявл. 08.11.2017. – Оpubл. 27.11.2018. – Бюл. №33.
19. Иванов А.М., **Агеева Л.С.**, Пожидаева С.Д. Двухстадийный способ получения карбоксилатов олова (II) из металла // Пат. РФ №2678092. – Заявл. 17.08.2017. – Оpubл. 23.01.2019. – Бюл. №3.
20. Иванов А.М., **Агеева Л.С.**, Пожидаева С.Д. Способ получения основного нитрата олова (IV) $\text{Sn}(\text{OH})_2(\text{NO}_3)_2$ // Пат. РФ №2680065. – Заявл. 09.09.2017. – Оpubл. 14.02.2019. – Бюл. №5.

Материалы конференций

21. **Агеева Л.С.**, Пожидаева С.Д., Иванов А.М. Глубокие и быстрые при комнатных температурах превращения олова, его оксидов, гидроксидов и солей в присутствии кислот и механической активации процессов // Химические технологии функциональных материалов: материалы III Международной Российско-Казахстанской научно-практической конференции, 27-29 апреля 2017 г. – Новосибирск: Изд-во НГТУ, 2017. – С.52-55.
22. Пожидаева С.Д., **Агеева Л.С.**, Иванов А.М. Металлическое олово как реагент в получении основных и средних солей олова (II) и олова (IV) // Пром-Инжиниринг: труды III международной научно-технической конференции, С.Петербург-Челябинск-Новочеркасск-Владивосток, 16-19 мая 2017 г. – Челябинск: Издательский центр ЮУрГУ, 2017. – С. 106-111.
23. **Агеева Л.С.**, Пожидаева С.Д., Иванов А.М. Использование окисления олова диоксидом и солями олова (IV) при комнатных температурах в технологии избирательного получения галогенидов и нитрата олова (II) // Проблемы теоретической и экспериментальной химии: тезисы докладов XXVIII Российской молодежной научной конференции с международным участием, посвященной 100-летию со дня рождения профессора В.А. Кузнецова, 25-27 апреля 2018 г. – Екатеринбург: Изд-во Урал. ун-та, 2018. – С. 313.
24. **Агеева Л.С.**, Иванов А.М., Пожидаева С.Д. Макрокинетика окисления олова солями олова (IV) в присутствии молекулярного йода // Фундаментальные и прикладные исследования в области химии и экологии-2018: материалы международной научно-практической конференции. Юго-Западный государственный университет, 24-26 сентября 2018 г. – Курск: Изд-во ЗАО «Университетская книга», 2018. – С. 88-90.
25. **Агеева Л.С.**, Пожидаева С.Д., Иванов А.М. Блокировка твердого реагента поверхностными отложениями продукта(ов) и его реакционная способность в гетерогенных гетерофазных взаимодействиях // Физико-химические процессы в конденсированных средах и на межфазных границах (ФАГРАН-2018): материалы VIII Всероссийской конференции с международным участием, посвященной 100-летию Воронежского государственного университета, 8-11 октября 2018 г. – Воронеж: Издательско-полиграфический центр «Научная книга», 2018. – С. 221-222.

Подписано в печать 02.04.2020 г.
Заказ № 93
Формат 60×84 ¹/₁₆
Усл. печ. л. 1,5. Тираж 100 экз.
Автореферат отпечатан
ИП Бескровный Александр Васильевич
Адрес: 305029, г. Курск, ул. Карла Маркса, 61Б
Тел.: +7(4712) 36-09-45