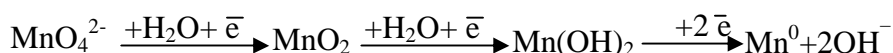


УДК 541.135.6; 542.948.6

**ВОССТАНОВЛЕНИЕ МАРГАНЦА ИЗ ЩЕЛОЧНЫХ РАСТВОРОВ****З.Г.Гасанлы, А.С.Алиев, Р.Г.Гусейнова, З.Ф.Гюльяхмедова,  
К.И.Гаджиева, Д.Г. Исмаилов***Институт химических проблем Национальной АН Азербайджана  
AZ 1143 Баку, пр.Г.Джавида, 29; e-mail: [itpcht@lan.ab.az](mailto:itpcht@lan.ab.az)*

*Изучены кинетика и механизм восстановления мanganат-анионов из щелочных растворов снятием потенциодинамических поляризационных кривых при различных температурах и скоростях развертки потенциалов. Установлено, что восстановление мanganат-анионов происходит в три стадии по следующей схеме:*



*На основании полученных данных определена природа поляризации при катодном восстановлении марганца. Установлено, что в интервале потенциалов +0.2÷-0.2 В восстановление мanganат-анионов сопровождается электрохимической поляризацией, в интервале потенциалов -0.4÷-0.71 В - смешанной поляризацией, а в интервале потенциалов -1.0÷-1.07 В скорость процесса контролируется диффузионной кинетикой.*

**Ключевые слова:** поляризационные кривые, восстановление мanganат-ионов, электрохимическая поляризация, диффузионная кинетика.

Каждый год в алюминиевой промышленности при производстве глинозема сотни тысяч тонн алюминатных растворов выбрасывается в окружающую среду. В составе этих растворов имеется ряд ценных элементов (V, Ga, Cr, Mn, Mo и др.), соединения которых отравляют окружающую среду [1]. С точки зрения науки и практики извлечение этих металлов электрохимическим методом из промышленных алюминатных растворов является весьма актуальным, и катодные шламы, полученные при электролизе указанных алюминатных растворов, можно рассматривать как источник этих ценных элементов. В составе промышленных алюминатных растворов концентрация марганца колеблется в интервале 130–150 мг/л.

В ряде работ [1–4] изучено электрохимическое получение марганца и его соединений из водных растворов. В работе [1] электролиз марганца проводился из более концентрированных растворов, содержащих 95–100 г/л  $\text{MnSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  и 150–10 г/л  $\text{MnSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  при pH=7–7.4, плотности тока 2–4 А/дм<sup>2</sup>, полученный металлический марганец имел чистоту 98.4–99.98%. В работе [2] описано электрофлотационное извлече-

ние гидроксида марганца из жидких техногенных отходов, при этом было исследовано влияние исходной концентрации ионов  $\text{Mn}^{2+}$ , плотности тока и степени очистки раствора на степень извлечения марганца и его чистоту. Эксперименты проводили для растворов, содержащих 50–250 мг/л ионов  $\text{Mn}^{2+}$ , при pH=9.5–10.5, плотности тока 60–300 А/м<sup>2</sup>, степень извлечения при этом составила 99%.

В работе [3] марганец из руды и шлама выщелачивали серной кислотой с добавлением этиленгликоля. Установлено, что на степень выщелачивания марганца положительно влияет количество добавляемого этиленгликоля, температура и концентрация раствора серной кислоты. Максимальная степень выщелачивания марганца составила 83.87%. Из полученных сернокислотных растворов проводился электролиз марганца. А в работе [4] исходным сырьем являлся природный пиролюзит, содержащий диоксид марганца. Обогащенную руду подвергали окислению в присутствии KOH. При этом получается мanganат калия, из которого электрохимическим способом получают перманганат калия.

Анализ использованных литературных материалов показывает, что кинетика и механизм электровосстановления марганца из сильнощелочных растворов при его низких концентрациях в электролите мало изу-

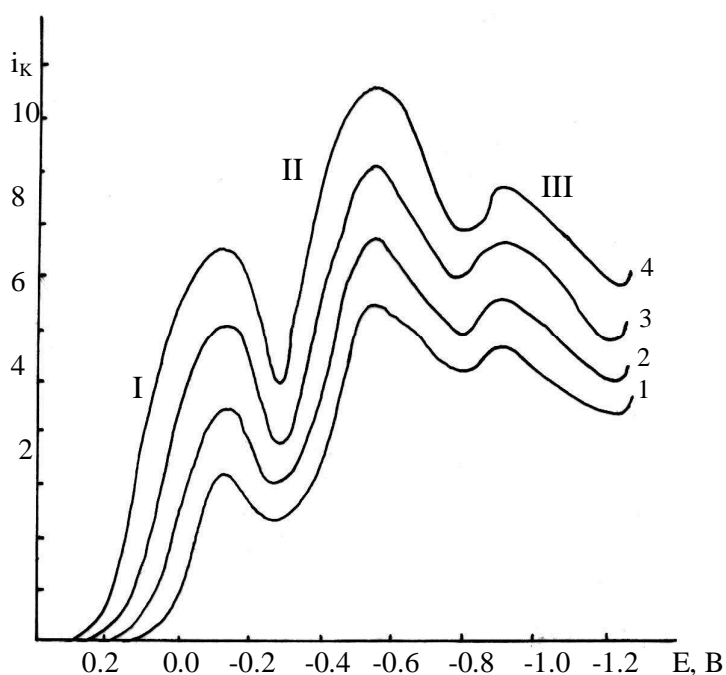
чены. В связи с этим представляет интерес изучение кинетики и механизма восстановления марганца из щелочных растворов с малым содержанием марганца.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для изучения кинетики и механизма восстановления марганца из щелочных растворов использовали электролит, содержащий 0.005 моль/л  $\text{KMnO}_4$  и 6 моль/л  $\text{NaOH}$ . При растворении  $\text{KMnO}_4$  в щелочном растворе цвет раствора изменяется от фиолетового  $[\text{MnO}_4^-]$  до темно-зеленого цвета  $[\text{MnO}_4^{2-}]$  [5]. Концентрации марганца и щелочи в данном растворе соответствовали концентрациям промышленных алюминатных растворов глиноземных заводов, полученных методом Байера [6].

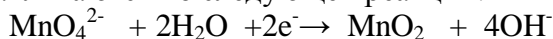
Поляризационные кривые снимали в потенциодинамических условиях с помощью потенциостата П-5827 М и регистратора НЗ07/1. Рабочим электродом служила платиновая проволока площадью  $0.22 \text{ см}^2$ , вспомогательным электродом – платиновая пластинка площадью намного превосходящей поверхность рабочего электрода. В качестве электрода сравнения применяли насыщенный хлорсеребряный электрод.

Результаты экспериментов представлены на рис. 1–7.

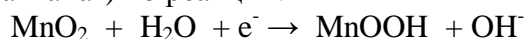


**Рис. 1.** Потенциодинамические поляризационные кривые восстановления ионов  $\text{MnO}_4^{2-}$ , полученные при различных скоростях развертки потенциала ( $T = 25^\circ\text{C}$ ). Раствор – 6М  $\text{NaOH}$  + 0,005 М  $\text{KMnO}_4$ ;  $i_k$  – плотность тока ( $\text{A}/\text{дм}^2$ ),  $E$  – потенциал (В); Скорость развертки потенциала ( $\text{мВ} \cdot \text{с}^{-1}$ ): 1-8; 2 – 40; 3 – 60; 4 – 80.

Как видно из рис. 1 (кривые 1–4), на катоде при восстановлении манганат-ионов от  $\text{MnO}_4^{2-}$  до металлического Mn, процесс протекает в три стадии. На I участке поляризационных кривых в интервале потенциалов  $-0.2 \div 0.22$  В манганат-ионы восстанавливаются по следующей реакции:

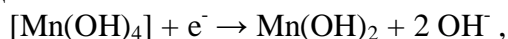


При этом на катоде получается осадок  $\text{MnO}_2$  черного цвета, который в данных условиях восстанавливается до  $\text{MnOOH}$  (манганат) по реакции:

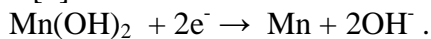


Манганат обладает ограниченной растворимостью и частично образует анионы  $[\text{Mn}(\text{OH})_4]^-$ , которые восстанавливаются до  $\text{Mn}(\text{OH})_2$  [7].

На участке II поляризационных кривых в области потенциалов  $-0.40 \div -0.71$  В происходит восстановление  $[\text{Mn}(\text{OH})_4]^-$  по реакции:



при этом цвет раствора меняется от светло-розового до бесцветного. На III участке поляризационных кривых в области потенциалов  $-0.8 \div -1.2$  В происходит восстановление  $\text{Mn}(\text{OH})_2$  до металлического Mn по реакции [8]:



Из растворов состава 6 моль/л  $\text{NaOH} + 0.005$  моль/л  $\text{KMnO}_4$  потенциостатическим методом при потенциалах  $-0.2$ ;  $-0.71$  и  $-1.07$  В были получены катодные осадки. Эти осадки были подвергнуты рентгенфазовому анализу и было установлено, что их состав соответствует соединениям  $\text{MnO}_2$ ,  $\text{MnO}$  и металлическому Mn, о чем свидетельствуют характерные дифракционные линии со следующими межплоскостными расстояниями  $\text{MnO}_2$  –  $d=3.21$ ;  $1.62$ ;  $1.30$  Å,  $\text{MnO}$  –  $d=1.37$ ;  $1.28$  Å,  $\text{Mn}$  –  $d=2.10$ ;  $1.90$  Å. Нужно отметить, что эти оксиды являются синтетическими аналогами природных минералов пиролюзита и манганозита.

Из рис. 1. также видно, что с увеличением скорости развертки потенциала от 8 до 80 МВ/с скорость катодного процесса возрастает, на участке II и III поляризационных кривых скорость процесса восстановления от  $\text{MnO}_2$  до  $\text{MnO}$  и до металлического Mn увеличивается более чем в 2-3 раза.

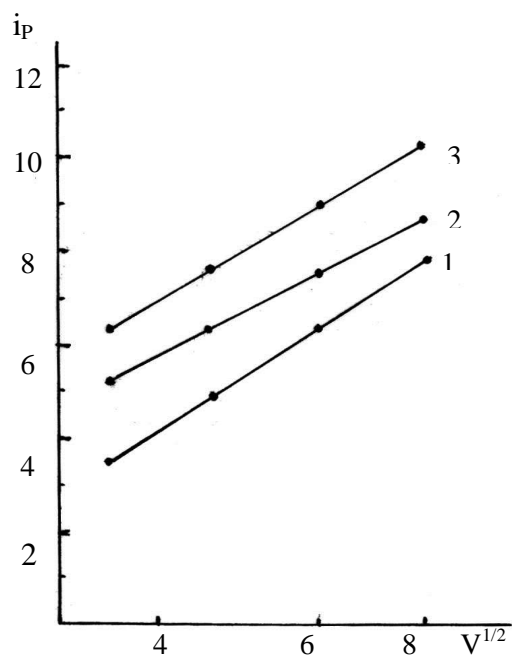
На основе данных рис. 1. было построена зависимость тока  $i_p$  от корня квадратного из скорости развертки потенциала.

Как видно из рис.2, зависимость  $i_p$  от  $V^{\frac{1}{2}}$  на всех трех участках имеет линейный характер, что подтверждает диффузионную природу процесса [6].

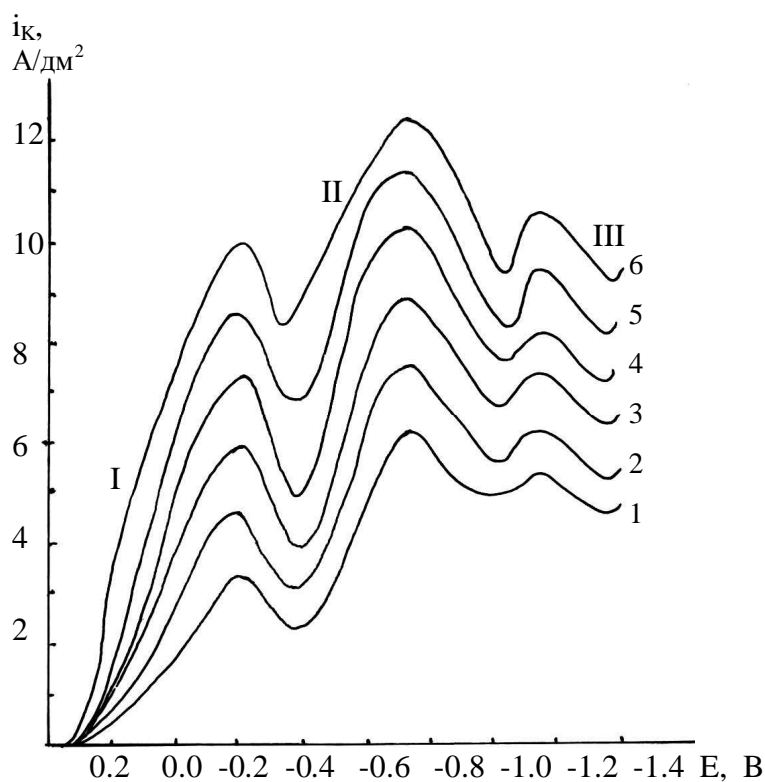
Для определения типа поляризации использовали метод температурного влияния на скорость электрохимической реакции [7] при заданной постоянной величине катодного потенциала.

Было изучено влияние температуры на скорость процесса восстановления ионов марганца в щелочных растворах. Исследование зависимости скорости катодного процесса восстановления марганцовых ионов от температуры показало, что этот фактор значительно ускоряет электрохимическую реакцию. Как видно из рис.3, при одинаковых потенциалах повышение температуры от 30 до 70<sup>0</sup>С способствует увеличению скорости на I участке поляризационных кривых 2,1 раза, а при смещении потенциала в отрицательную сторону эффективность влияния температуры на катодный процесс уменьшается. Так, при потенциале ( $-0,7\text{В}$ ) скорость процесса увеличивается в 1,68 раза (II участок), а при потенциале ( $-1,08\text{В}$ ) (III участок) примерно в 1,66 раза.

На основании данных рис. 3 был построен график зависимости  $\lg i_k - \frac{1}{T}$  при  $E = \text{const}$  методом Горбачева (рис. 4,5,6).



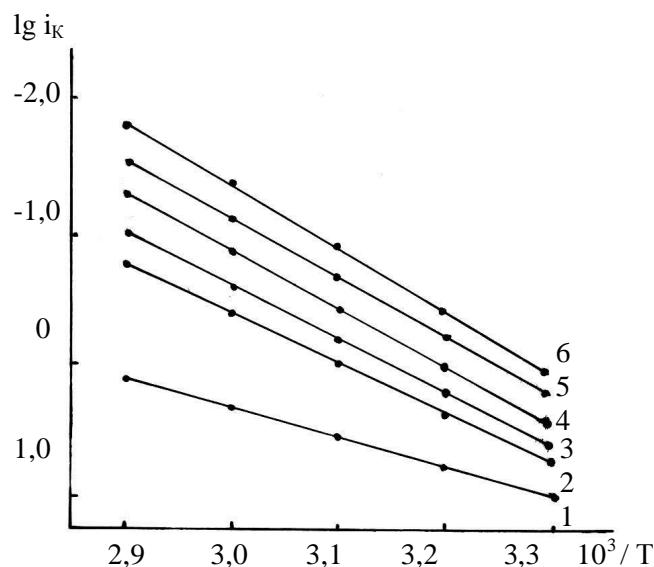
**Рис. 2.** Зависимость тока пика  $i_p$  ( $A/dm^2$ ) на участках I (1); II (2) и III (3) поляризационных кривых от квадратного корня из скорости потенциала  $V^{1/2}$  ( $mV \cdot c^{-1}$ ).



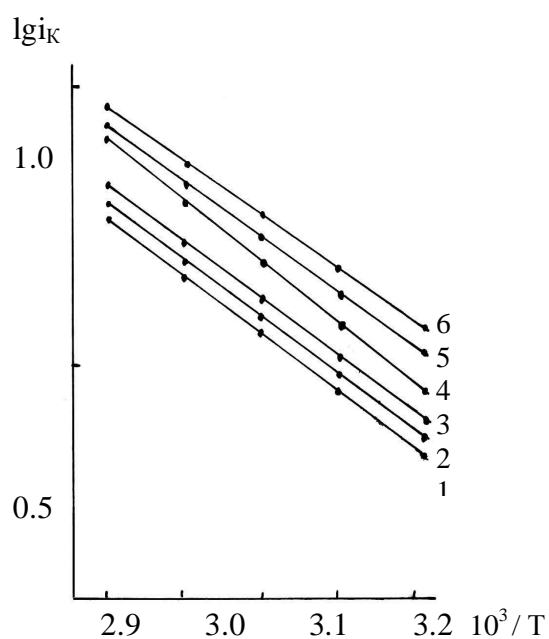
**Рис.3.** Поляризационные кривые восстановления  $MnO_4^{2-}$  в щелочном растворе при различных температурах. Раствор – 6M NaOH + 0.005 M  $KMnO_4$ ;  $i_k$  – плотность тока ( $A/dm^2$ ), E – потенциал (В); Скорость развертки  $8mV \cdot c^{-1}$ ; Температура ( $^{\circ}C$ ): 1-20; 2-30; 3 – 40; 4 – 50; 5 – 60; 6 – 70.

Определена эффективная энергия активации  $A_{эф}$  на различных стадиях электродного процесса восстановления манганат-анионов ( $MnO_4^{2-}$ ). Как видно из рис. 4,5,6 зависи-

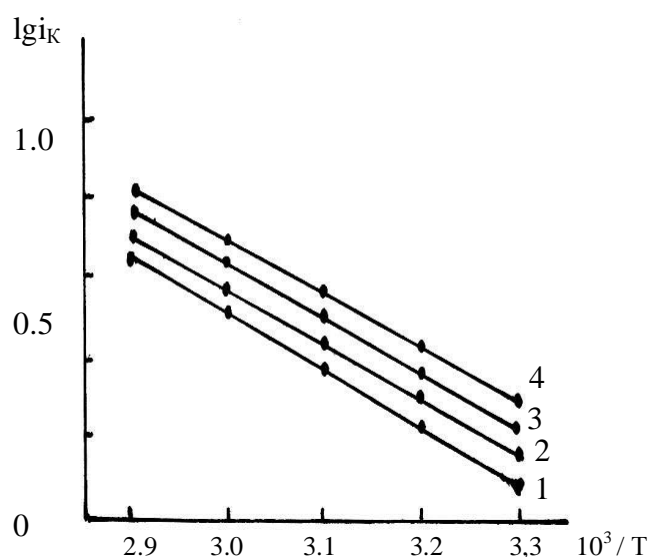
мость скорости электродного процесса от обратного значения температуры при различных значениях катодного потенциала довольно хорошо выражается прямыми с различными углами наклона.



**Рис. 4.** Зависимость логарифма плотности тока  $lg i_k$  ( $i_k$ , А/дм<sup>2</sup>) от  $1/T$  (Т, К) при различных потенциалах.  $E(B)$ : 1 – (+0.2); 2 – (+0.10); 3 – 0.0; 4 – (-0.10); 5 – (-0.15); 6 – (-0.2)



**Рис. 5.** Зависимость логарифма плотности тока  $lg i_k$  ( $i_k$ , А/дм<sup>2</sup>) от  $1/T$  (Т, К) при различных потенциалах.  $E(B)$ : 1 – (-0.4); 2 – (-0.45); 3 – 0.50; 4 – 0.55; 5 – (-0.60); 6 – (-0.70).



**Рис. 6.** Зависимость логарифма плотности тока  $lg i_k$  ( $i_k$ , А/дм<sup>2</sup>) от  $1/T$  (Т, К) при различных потенциалах;  $E(B)$ : 1 – (-1.0); 2 – (-1.02); 3 – (-1.04); 4 – (-1.06).

Из данных, полученных на рис.4, 5, 6 с помощью уравнения  $A_{эф.} = 4.64 \operatorname{tg} \alpha$  была рассчитана эффективная энергия активации катодного процесса, и зависимость ее от значения потенциала приведена на рис.7. На участке I поляризационных при потенциалах  $+0.20 \div -0.22\text{В}$  величина  $A_{эф.}$  достигает значения  $48.6 \text{ кДж/моль}^{-1}$ . С увеличением ка-

тодной поляризации значение  $A_{эф.}$  довольно резко уменьшается, а при  $(-0.22\text{В})$  составляет  $20 \text{ кДж/моль}^{-1}$ . На участке II поляризационных кривых в интервале потенциалов  $(-0.40) \div (-0.71\text{В})$  величина  $A_{эф.}$  снижается с  $19.4$  до  $10.6 \text{ кДж/моль}^{-1}$ , а на III участке в интервале потенциалов  $(-1.0 \div -1.07\text{В})$  значение  $A_{эф.}$  снижается от  $9.5$  до  $4.6 \text{ кДж/моль}^{-1}$ .

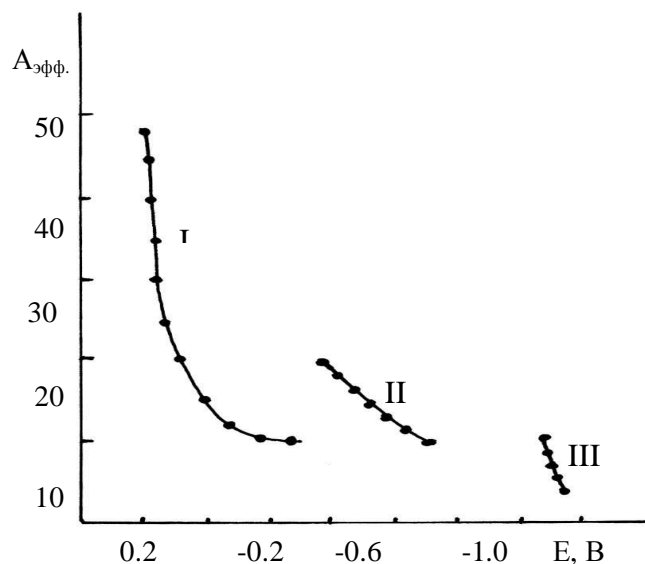
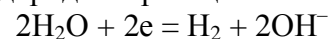


Рис. 7. Зависимость эффективной энергии активации  $A_{эф.}$  ( $\text{кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ ) от потенциала  $E(\text{В})$

Полученные данные показывают, что на I участке поляризационных кривых процесс восстановления манганат-анионов от  $\text{MnO}_4^{2-}$  до  $\text{MnO}_2$  регулируется электрохимической кинетикой, на II участке поляризационных кривых при восстановлении  $\text{MnO}_2$  до  $\text{MnO}$  контролируется смешанной кинетикой, а на III участке поляризационных кривых процесс восстановления ионов  $\text{MnO}$  до металла лимитируется диффузионной кинетикой. При дальнейшем смещении катодного потенциала в отрицательную сторону

начиная с  $(-1.23\text{В})$  происходит резкое увеличение катодного тока и наблюдается бурное выделение водорода по реакции:



Таким образом, температурно-кинетические данные подтверждают выводы, сделанные на основе результатов, полученных при изучении влияния скорости развертки потенциала на катодный процесс. Полученные результаты могут быть использованы для извлечения марганца электрохимическим методом из промышленных алюминатных растворов.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Рипан Р., Четяну И. Неорганическая химия. М.: 1972. Т.1. С.390–435. // *Ripan R., Chetenu I. Neorganicheskaya khimiya. M.: 1972. T.1. S.390–435.*
2. Непочатов В.М., Колесников В.А., Крючкова Л.А., Титов В.М. Электрофлотацион-

ное извлечение гидроксида марганца из жидких техногенных отходов. //Хим. промышленность сегодня. 2009. №2. С. 29–33. // *Nepochatov V.M., Kolesnikov V.A., Kruchkova L.A., Titov V.M. Elektroflotatsionnoe izvlechenie gidroksida marqansa iz jidkikh tekhnogennikh ot-*

*xodov. //Khim. Promishlennost seqodnya. 2009. №2. S. 29–33.*

3. Чиладзе Г.Б., Джапаридзе Л.Н., Мдивани В.М., Гвасалия Л.Г. Сернокислотное выщелачивание марганца в присутствии гидроксилламинсульфата. //Химический журнал Грузии. 2009. т. 9. (1). 15-17. //Chiladze Q.B., Djararidze L.N., Mdivani V.M., Qvasaliya L.Q. Sernokislotnoe vishelachivanie marqansa v prisutstvii qidroksilaminsulfata. //Khimicheskiy jurnal Gruzii. 2009. t. 9. (1). 15-17.

4. Агладзе Р.И. Прикладная электрохимия. М.: Химия. 1984. 208 с. //Agladze R.I. Prikladnaya elektrokimiya. M.: Khimiya. 1984. 208 s.

5. Коттон Ф., Уилкинсон Дж. Современная неорганическая химия. 1969. 592 с. //Kotton F., Uilkinson Dj. Sovremennaya neorqanicheskaya khimiya. 1969. 592 s.

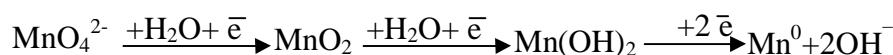
6. Иванов Р.В. Химия и технология галлия М.: Металлургия. 1973. 392 с. // Ivanov R.V. Khimiya i texnologiya qalliya. M.: Metallurgiya. 1973. 392 s.

7. Горбачев С.В. Влияние температуры на скорость электролиза. // ЖФХ. 1950. Т.24. №17. С. 888-896. //Gorbachev S.V. Vliyaniye temperaturi na skorost elektroliza. // Jurnal fizicheskoy khimii. 1950. T.24. №17. S. 888-896.

### MANQANIN QƏLƏVİ MƏHLULLARDAN REDUKSIYASI

Z.H.Həsənli, A.S.Əliyev, R.H.Hüseynova, Z.F.Güləhmədova, K.İ.Hacıyeva, C.Q.İsmayilov

*Manqanat anionlarının qələvi məhlullardan reduksiyasının kinetika və mexanizmini öyrənmək üçün potensiodinamik polyarizasiya əyriləri çəkilmişdir. Müəyyən edilmişdir ki, manqanat anionları qələvi mühitdə ardıcılıqla üç mərhələdə reduksiya olunur:*



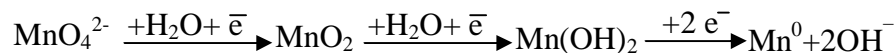
*Alınan nəticələr əsasında katod prosesinin təbiəti müəyyənləşdirilmişdir. Aşkar edilib ki, katodda +0.2 ÷ -0.22 B potensial intervalında manqanat ionlarının reduksiyası elektrokimyəvi, -0.4 ÷ -0.71 B intervalında qarışıq kinetika və -0.8 ÷ -1.2B intervalında isə diffuzion kinetikaya tabe olur.*

*Açar sözlər: polyarizasiya əyriləri, manqanat anionlarının reduksiyası, elektrokimyəvi polyarizasiya, diffuzion kinetika.*

### REDUCTION OF MANGANESE FROM ALKALI SOLUTIONS

Z.G.Hasanly, A.S.Aliyev, R.Q.Huseynova, Z.F.Gulahmedova, K.İ.Hadjiyeva, C.Q.İsmayilov

*The kinetics and mechanism of reduction of manganate-anions from alkali solutions have been studied by taking potentiodynamic polarization curves at different temperatures and rates of potential involutes. It found that the reduction of manganate-anions takes place through three stages by the scheme as follows:*



*On the basis of data obtained, the nature of polarization curves at cathode reduction of manganese has been determined. Reduction of manganate-anions is followed by electrochemical polarization in the range of +0.2 ÷ -0.2,2 V, however, in the range of potentials -0.40 ÷ -0.71 V it is followed by mixed polarization, and in the range of potentials -1,0 ÷ -1.07 V the process rate is controlled by diffusive kinetics.*

**Keywords:** polarization curves, reduction of manganate-ions, electrochemical polarization, diffusive kinetics

*Поступила в редакцию 14.12.2013.*