

УДК 66:628.1

*П.А. Козуб, Г.И. Гринь, Е.А. Семёнов*

## **ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССА ОСАЖДЕНИЯ СОЕДИНЕНИЙ МАРГАНЦА В ЩЕЛОЧНЫХ ОКИСЛИТЕЛЬНЫХ СРЕДАХ**

**Национальный технический университет “Харьковский политехнический институт”, г. Харьков**

Рассмотрено влияние окислительно-восстановительного потенциала на процесс осаждения соединений марганца в щелочной среде. Предложены уравнения, описывающие их осаждение в присутствии кислорода и пероксида водорода. Как при осаждении без пероксида водорода, так и при осаждении в его присутствии термодинамика процесса может быть описана предложенными уравнениями.

### ***Актуальность***

Марганец принадлежит к весьма распространенным в природе элементам, составляя около 0,030% общего числа атомов земной коры [1]. Он и его соединения широко используются в металлургии, химической технологии, текстильной и других отраслях промышленности. Одним из таких примеров служит производство синтетических алмазов, где на одной из стадий синтеза алмазов используется в качестве катализатора сплав марганца с никелем [2]. В процессе дальнейшего обогащения продукта синтеза алмазов образуются жидкие отходы с содержанием хлоридов марганца и

никеля, достигающим 50 г/л.

Одним из наиболее целесообразных способов утилизации таких отходов может быть химическое осаждение марганца и никеля в виде оксидов и гидроксидов с последующим их восстановлением до металлов и возвратом в цикл синтеза алмазов.

Химическое осаждение соединений этих металлов из их совместных растворов представляет собой сложную технологическую задачу, поскольку на процесс осаждения влияет большое число факторов. Одним из таких факторов является окислительно-восстановительный потенциал (ОВП)

[3]. В литературе данные по влиянию ОВП на процессы совместного осаждения соединений марганца и никеля практически отсутствуют, поэтому для установления механизма процесса их осаждения было изучено влияние ОВП на процесс осаждения соединений марганца и никеля как из индивидуальных, так и совместных растворов.

Первоначально был изучен процесс осаждения соединений никеля, в результате чего был установлен механизм осаждения как без окислителя, так и в присутствии пероксида водорода в качестве окислителя [4]. Это позволило приступить к изучению и установлению механизма процесса осаждения соединений марганца.

Проведенные ранее эксперименты по изучению процесса удаления соединений марганца из сточных и природных вод позволили установить, что использование  $H_2O_2$  при осаждении способствует увеличению содержания в продуктах осаждения  $Mn_3O_4$  и  $\beta$ - $MnO(OH)$  [5]. При этом, как в случае осаждения без пероксида водорода, так и в его присутствии, основным компонентом продуктов осаждения является  $Mn(OH)_2$ . Однако при осаждении в отсутствие пероксида водорода в осадках содержится значительно больше гидроксида марганца. На дифрактограммах наблюдаются размытые пики, характерные для  $Mn_3O_4$  и  $\beta$ - $MnO(OH)$ , в то время как на дифрактограммах осадков, полученных при осаждении с пероксидом водорода, пики этих соединений четкие и острые. Это указывает на большую степень упорядоченности кристаллической структуры этих соединений.

В данных литературы нет четкого мнения о составе продуктов взаимодействия в системе:  $Mn^{2+}-OH-O_2-H_2O_2$ . Это объясняется различными условиями осаждения и старения осадков, а так же различными методами их исследования, поэтому, как и для никеля, для марганца были проведены эксперименты по изучению процесса осаждения из растворов солей и выяснению влияния на него ОВП [4]. В качестве окислителя так же использовали  $H_2O_2$ .

#### Методика проведения эксперимента

Для проведения экспериментов были приготовлены растворы, содержащие хлорид марганца с концентрацией  $Mn^{2+}$  0,5–20 г-ион / л. Исследуемый раствор помещался в стеклянный сосуд, перемешивание в котором осуществлялось с помощью магнитной мешалки. В качестве осадителя был выбран  $NaOH$ , подаваемый порциями по 0,1–0,2 см<sup>3</sup> при постоянном перемешивании. После каждого добавления порции  $NaOH$  проводились замеры рН и ОВП раствора. По достижению заданного значения рН перемешивание прекращали, а полученную суспензию отфильтровывали на вакуум-фильтре. Такие же эксперименты были проведены в присутствии  $H_2O_2$  в качестве окислителя. Рентгенофазовый анализ осадков, полученных при

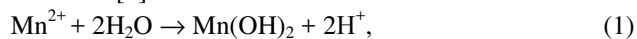
осаждении, проводили с использованием рентгенофазового дифрактометра ДРОН-3М.

#### Результаты исследований и их обсуждение

Для выяснения химизма процесса полученные кривые осаждения в координатах  $\varphi=f(pH)$  на примере раствора с начальной концентрацией 2 г-ион / л  $Mn^{2+}$  были нанесены на диаграмму Пурбе для соединений марганца, построенную в интервале исследуемых концентраций 0,5–20 г-ион / л  $Mn^{2+}$  (на диаграмме им соответствуют логарифмы –2,02, –1,46 и –0,43) [6].

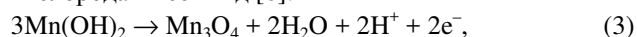
При построении модели процесса осаждения было учтено влияние всех веществ, участвующих в процессе осаждения:  $Mn^{2+}$ , кислорода и пероксида водорода. В отсутствие  $H_2O_2$  уравнение электродного потенциала включает в себя только активности  $H^+$  и  $Mn^{2+}$ ,  $Mn(OH)_2$  и  $Mn_3O_4$ . Появление небольшого количества  $\beta$ - $MnO(OH)$  можно объяснить свойством влажных осадков, содержащих  $Mn(OH)_2$ , постепенно окисляться на воздухе, что было доказано проведенным рентгенофазовым анализом осадка.

Уравнение образования  $Mn(OH)_2$  можно записать [6]:



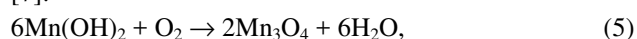
$$\varphi_1 = 0,452 - 0,0591 \cdot pH + 0,02955 \cdot \lg[Mn^{2+}]. \quad (2)$$

Образованный  $Mn(OH)_2$  начинает окисляться кислородом до  $Mn_3O_4$  [7]. Уравнение электродного процесса образования  $Mn_3O_4$  из  $Mn(OH)_2$  без кислорода имеет вид [6]:



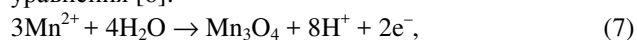
$$\varphi_2 = 0,462 - 0,0591 \cdot pH. \quad (4)$$

В литературе показано, что только при  $pH > 9,5$  можно добиться значительной скорости окисления марганца кислородом [1]. Это объясняет пересечение полученной экспериментальной кривой осаждения в точках  $pH = 8,0$  и  $9,5$  в области преобладания  $Mn_3O_4$  (уравнение 4). Окисление  $Mn(OH)_2$  кислородом протекает по реакции [7]:



$$\varphi_3 = 0,865 + 0,014775 \cdot \lg[P_{O_2}]. \quad (6)$$

Суммарное уравнение образования  $Mn_3O_4$  из  $Mn^{2+}$  может быть получено путем вычитания из уравнения (3) уравнения (1) предварительным умножением его на три. В результате получаем уравнение электродного потенциала для суммарного уравнения [6]:



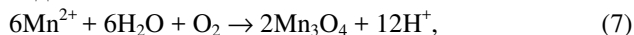
$$\varphi_4 = 1,824 - 0,2364 \cdot pH - 0,0886 \cdot \lg[Mn^{2+}]. \quad (8)$$

Влияние кислорода может быть учтено через уравнение электродного потенциала кислородного электрода [7]:



$$\varphi_5 = 1,229 - 0,0591 \cdot \text{pH} + 0,014775 \cdot \lg [P_{O_2}]. \quad (10)$$

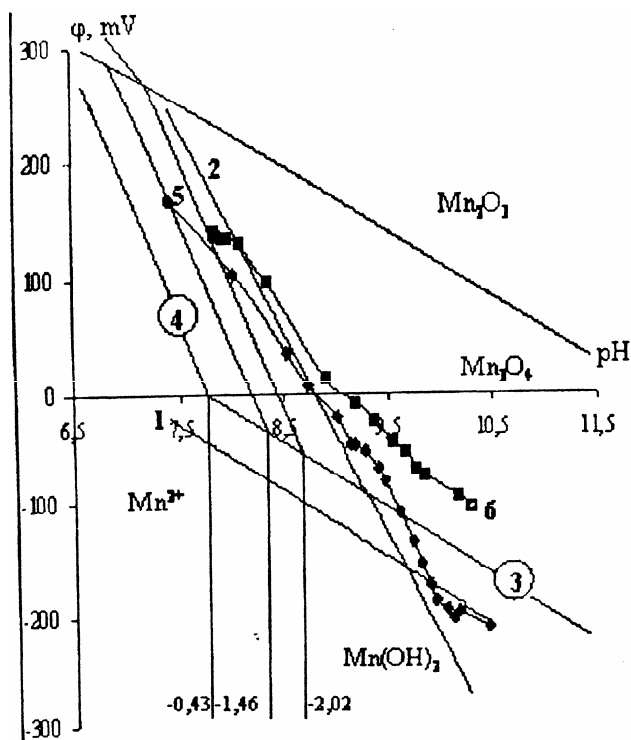
В результате, суммарное уравнение окисления двухвалентного марганца кислородом будет иметь вид:



а уравнение, описывающее окислительно-восстановительный потенциал раствора, который устанавливается в растворе в результате протекания реакции (11), будет равен:

$$\begin{aligned} \delta\varphi &= E_3^0 - E_4^0 + \frac{0,0591}{4} \cdot \lg \frac{[\text{H}^+]^2}{[\text{Mn}^{2+}]^6 \cdot [P_{O_2}]} = \\ &= 1,421 - 0,1773 \cdot \text{pH} - 0,08865 \cdot \lg [\text{Mn}^{2+}] - \\ &- 0,014775 \cdot \lg [P_{O_2}]. \end{aligned} \quad (12)$$

Из уравнения (12) видно, что на величину ОВП влияет концентрация катионов марганца в растворе, при увеличении которой должно происходить снижение величины ОВП и смещение кривой осаждения вниз по оси  $\varphi$ . Проведенные эксперименты с концентрациями марганца от 0,5

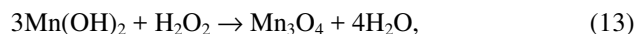


Влияние ОВП на процесс осаждения соединений марганца из растворов: 1 – теоретическая зависимость осаждения Mn(OH)<sub>2</sub> без учета влияния кислорода (уравнение 2); 2 – теоретическая зависимость осаждения соединений марганца в присутствии кислорода (уравнение 12); 3 – теоретическая зависимость образования Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> из Mn(OH)<sub>2</sub> при отсутствии кислорода (уравнение 4); 4 – теоретическая зависимость образования Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> из катиона Mn<sup>2+</sup> (уравнение 8); 5 – экспериментальная зависимость осаждения соединений марганца при отсутствии H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>; 6 – экспериментальная зависимость осващения соединений марганца в присутствии H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

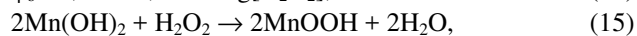
до 20 г-ион / л Mn<sup>2+</sup> подтвердили такое влияние.

Сравнив полученную теоретическую кривую зависимости ОВП от pH для случая осаждения в присутствии кислорода (кривая 2) с экспериментальными данными для случая осаждения в отсутствие пероксида водорода (кривая 5), можно сделать вывод о том, что на участке pH=7,5–9,5 они практически полностью совпадают друг с другом. При этом процесс осаждения достаточно точно описывается уравнением (11). Несоответствие теоретической кривой с экспериментальными данными при pH>9,5 можно объяснить недостатком растворенного кислорода в растворе, при этом процесс осаждения описывается уравнением (2) образования Mn(OH)<sub>2</sub>. Это подтверждается совпадением экспериментальной кривой осаждения (кривая 5) с теоретической кривой осаждения при отсутствии кислорода (кривая 1).

В случае осаждения в присутствии пероксида водорода процесс осаждения соединений марганца отличается образованием темно-коричневых или черных осадков, идентифицированных нами как соединения Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> и β-MnOOH. Окисление Mn(OH)<sub>2</sub> в присутствии H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> до образования Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> и β-MnOOH можно описать уравнениями [8,9]:



$$\varphi_6 = 1,298 + 0,02955 \cdot \lg [\text{H}_2\text{O}_2], \quad (14)$$



$$\varphi_7 = 1,222 + 0,02955 \cdot \lg [\text{H}_2\text{O}_2]. \quad (16)$$

Как видно из приведенных уравнений электродных потенциалов (13,15), в каждое из них не входят ионы водорода, следовательно, ОВП не зависит от pH, что и объясняется практически полным совпадением кривых осаждения для случая осаждения в присутствии H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> и его отсутствия (кривая 5 и 6) на участке pH=7,5–9,0.

На участке pH>9,0–10,5 при осаждении в присутствии пероксида водорода кривая осаждения находится значительно выше теоретической кривой и в области преобладания Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, при этом процесс осаждения нельзя описать ни одним из уравнений с достаточной точностью. При этом происходит выделение газа, поддерживающего горение, идентифицированного нами как кислород.

Образование кислорода может происходить наряду с осаждением соединений марганца в результате разложения пероксида водорода до кислорода по реакции:



$$\varphi_8 = 1,078 + 0,0591 \cdot \lg [\text{H}_2\text{O}_2] - 0,02955 \cdot \lg [P_{O_2}]. \quad (18)$$

Это подтвердили авторы [10], исследовав каталитическое разложение H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> на оксидах марганца, выбрав для исследования ряд оксидов:

$\beta$ -MnO<sub>2</sub>,  $\beta$ -Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> и MnO, применяя метод электродных потенциалов. Для измерения электродных потенциалов оксидов марганца использовали электроды, приготовленные из этих оксидов прессованием смеси их порошка с графитом вокруг платиновой проволоки. Потенциалы измеряли относительно хлорсеребряного электрода. С помощью измерений электродных потенциалов было показано, что степень окисления поверхности оксидов марганца резко изменяется в среде H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Происходит перестройка кристаллической структуры приповерхностного слоя всех оксидов [10]. По данным Роде [8], в среде пероксида водорода не могут быть устойчивыми соединения, более восстановленные, чем Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. Позже было установлено, что оксиды марганца после длительной работы в среде пероксида водорода имеют степень окисления поверхности, соответствующую степени окисления марганца в Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> [11]. Авторы предполагают механизм, согласно которому на катализаторе идут процессы [10]:



$$\varphi_9 = 1,76 - 0,0591 \cdot \text{pH} + 0,02955 \cdot \lg[\text{H}_2\text{O}_2], \quad (20)$$



$$\varphi_{10} = 0,693 - 0,0591 \cdot \text{pH} + 0,02955 \times \lg[P_{\text{O}_2}] - 0,02955 \cdot \lg[\text{H}_2\text{O}_2]. \quad (22)$$

Процесс катализа возможен в том случае, когда для электродного потенциала катализатора выполняется соотношение:  $\varphi_{10} < \varphi < \varphi_9$  [12]. Если потенциал оксида будет ниже  $\varphi_9$ , будет идти окисление оксида, если выше  $\varphi_9$  – восстановление оксида. Потенциал Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> и MnOОН лежит между значениями  $\varphi_{10}$  и  $\varphi_9$  [10], что указывает на термодинамическую возможность разложения пероксида водорода по предложенному механизму.

#### Выводы

Таким образом, проведенные исследования позволили установить механизм процесса осаждения соединений марганца в щелочной среде как без окислителя, так и в его присутствии. При этом, как при осаждении без H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, так и при его присутствии до значения pH=9,0 потенциалопределяющей реакцией являются реакция окисления кислородом катиона Mn<sup>2+</sup> до Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. Участвующий при осаждении пероксид водорода реагирует по двум механизмам: по первому – ведет себя как окислитель по отношению к соединениям марганца, окисляя их, по второму – происходит разложение H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> на образованных оксидах марганца с выделением кислорода по механизму самовосстановления-самоокисления. При осаждении в присутствии избытка пероксида водорода его из-

быток расходуется на разложение и выделение кислорода, при этом выделяющегося кислорода значительно больше, чем требуется для окисления Mn(OH)<sub>2</sub>, в результате чего он выделяется в свободном виде.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Золотова Е.Ф., Асс Г.Ю. Очистка воды от железа, марганца, фтора и сероводорода. – М.: Стройиздат, 1975. – 176 с.

2. Анализ основных причин загрязнения окружающей среды в производстве искусственных алмазов / Семенов Е.А., Сеницкая А.М., Ковальчук О.А. и др. // Сборник докладов Междунар. научно-металлической конф. “Экология – образование, наука и промышленность”. – Часть 3. – Белгород: БелГГАСМ. – 2002. – С.211-212.

3. Очистка сточных вод от соединений поливалентных металлом / Гринь Г.И., Козуб П.А., Семенов Е.А. и др. // Материалы IV Всеукраин. научно-методич. конф. с междунар. Участием “Экология и инженерия. Состояние, последствия, пути создания экологично чистых технологий.” – Днепродзержинск: ДДТУ. – 2002. – С.119-120.

4. Семенов Е.А., Козуб П.А., Гринь Г.И. Изучение процесса осаждения соединений никеля в окислительных средах // Вестник НТУ “ХПИ”. – 2003. – № 13. – С. 33-36.

5. Гринь Г.И., Семенов Е.А., Козуб П.А. Изучение процесса удаления соединений марганца из природных и сточных вод // Вестник НТУ “ХПИ”. – 2003. – № 11. – С. 53-56.

6. Pourbaix M. Atlas d'equilibres electrochimique. – Paris: 1963.

7. Ахметов Н.С. Общая и неорганическая химия: Учебник для вузов. – М: Высшая школа. 1981. – 679 с.

8. Роде Е.Я. Кислородные соединения марганца. Искусственные соединения, минералы и руды. – М.: АН СССР, 1952. – 398 с.

9. Получение и свойства игольчатых кристаллов  $\gamma$ -MnOОН (манганита) / Титенко А.Н., Лазурик Т.Е., Пугачева Л.С. и др. // Неорганические материалы. – 1983. – № 4. – С.625-628.

10. Садыков В.А., Цырульников П.Г. Каталитическое разложение перекиси водорода на окислах марганца. 1. Применение метода электродных потенциалов // Кинетика и катализ. – 1976. – № 3. – С.618-625.

11. Садыков В.А., Цырульников П.Г. Каталитическое разложение перекиси водорода на окислах марганца. III. Определение “стационарных” кинетических параметров процесса // Кинетика и катализ. – 1977. – № 1. – С.129-136.

12. Беренблит В.М., Павлова Г.Л. Каталитическое разложение H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> на платине // Журн. прикл. химии. – 1970. – № 1. – С. 51-58.

Поступила в редакцию 4.07.2006