

МОЛОДЕЖНЫЙ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ ФОРУМ

УДК 544.653.22:543.422.3-75

АНОДНОЕ ПОВЕДЕНИЕ ФЕРРОМАРГАНЦА В КОНЦЕНТРИРОВАННЫХ РАСТВОРАХ ГИДРОКСИДА НАТРИЯ

© 2010 О. В. Павлова, Е. А. Беляновская, И. Д. Головки,
В. И. Супрунович, Д. А. Головки*

Изучено анодное поведение ферромарганца марки ФМн88(А) (91.90 % Мп, 4.31 % Fe) в концентрированных растворах гидроксида натрия. Установлено, что в зависимости от потенциала электрода электрохимическое окисление ферросплава сопровождается образованием как нерастворимых, так и растворимых соединений марганца и железа различных степеней окисления. Разработана методика количественного определения анионов MnO_4^{2-} и FeO_4^{2-} при их совместном присутствии в растворах, полученных путем электролиза. Определены выходы по току манганат- и феррат-ионов в процессе транспассивного растворения ферромарганца в щелочной среде.

Ключевые слова: ферромарганец, анодное растворение, феррат, манганат, перманганат.

Электрохимическому окислению железа в щелочной среде в последнее время уделяется повышенное внимание, что связано с разработкой научных основ синтеза ферратов (соединений Fe(VI)), применение которых считается перспективным для экологических целей [1 – 6]. В качестве железосодержащих анодов были изучены различные электродные материалы: электролитическое железо, серый и белый чугуны, малоуглеродистые стали, магнетит [2 – 6], и этот список дополнен в представленной статье, которая посвящена исследованию анодного поведения ферромарганца. Ранее в работах [7, 8] электрохимическое растворение этого ферросплава подробно изучалось в растворах гидроксида калия ($C_{KOH} \leq 4$ М) с целью получения аниона перманганата, однако образование аниона феррата FeO_4^{2-} в этих условиях не наблюдалось, что, вероятно, обусловлено низкой концентрацией OH^- ионов в электролите. Представляло интерес исследовать закономерности протекания электрохимических реакций при анодной поляризации ферромарганцевого электрода в концентрированных растворах гидроксида натрия ($C_{NaOH} > 10$ М), поскольку именно в этом случае возможна ситуация, когда оба компонента сплава, и марганец, и железо, находясь в транспассивном состоянии, совместно переходят в раствор в виде соответствующих оксоанионов.

Методика эксперимента

Растворы гидроксида натрия и перманганата калия готовили путем растворения навесок в соответствующих объемах бидистиллированной воды. Манганат натрия получали по методике, описанной в [9]. Растворы феррата натрия синтезировали путем анодного окисления стальных (Ст3) пластинок в 12.0 М NaOH [5]. Стандартизацию растворов проводили согласно методикам приведенным в [10, 11]. Все используемые реактивы имели квалификацию не ниже «х.ч.».

Фотометрические измерения проводили на спектрофотометре СФ–46 в кюветах с толщиной слоя 1 см относительно растворов NaOH с концентрациями, соответствующими средам анализируемых растворов.

Регистрацию вольтамперограмм осуществляли с помощью комплекта потенциостата ПИ–50–1.1. Перед измерениями поверхность рабочего электрода (площадь $1.0 \cdot 10^{-4}$ м²), изготовленного из ферромарганца (ФМн88(А)), шлифовали наждачной бумагой, обезжировали оксидом магния, активировали в 1 М растворе серной кислоты в течение 10 с, после чего промывали бидистиллированной водой. Все потенциалы рабочих электродов измерены и приведены относительно хлорсеребряного полуэлемента ЭВЛ1–М3.1 в насыщенном растворе хлорида калия.

Анодное растворение ферромарганца при анодной плотности тока $J = 200 - 400$ А/м² проводили в 12.0 М растворе NaOH в течение 2.0 ч.

* ГВУЗ «Украинский государственный химико-технологический университет», г. Днепропетровск, пр.Гагарина, 8, golovkod@mail.ru

Температуру электролитов 298 ± 0.2 К в ходе электрохимических измерений поддерживали с помощью ультратермостата U-4.

Результаты и их обсуждение

На типичных анодных поляризационных кривых ферромарганцевого электрода в концентрированных растворах гидроксида натрия наблюдаются анодный пик *abc*, пассивная область *cd*, волна *de* и зона *ef*, в которой происходит рост тока (рис. 1, кривые 1 – 4).

При увеличении скорости развертки потенциала v максимум тока в точке *b* растет прямо пропорционально $v^{1/2}$, а его потенциал смещается в анодную область прямо пропорционально $\ln v$, что, как известно [12], характерно для необратимых процессов, осложненных диффузионными ограничениями в электролите. Предельный ток в области *de* повышается прямо пропорционально $v^{1/2}$, что типично для процессов с ограничениями диффузии в электролите [12] или миграции в порах образующейся пленки [13].

На рис. 2 представлены вольтамперные кривые, снятые в катодном направлении после предварительной выдержки ферромарганцевого электрода при различных потенциалах E .

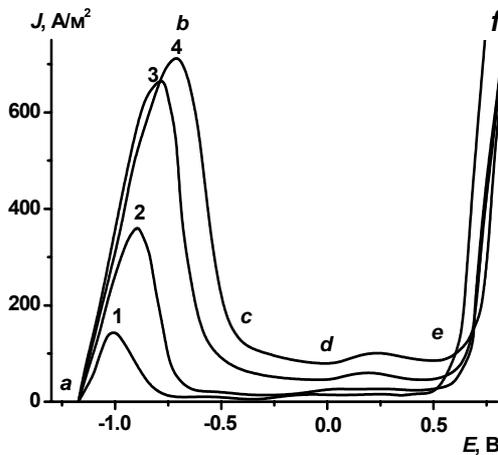


Рис. 1. Анодные вольтамперограммы ферромарганцевого электрода в 12.0 М NaOH при v , В/с: 1 – 0.01; 2 – 0.02; 3 – 0.05; 4 – 0.10.

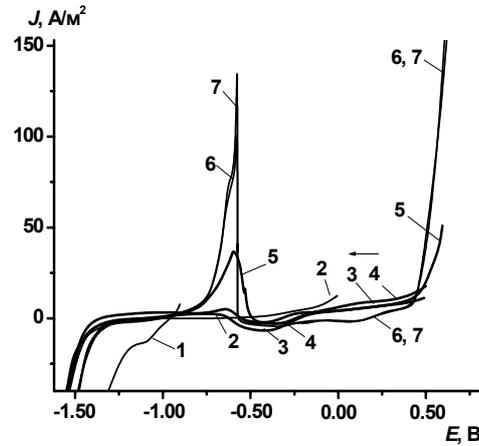


Рис. 2. Вольтамперограммы ($v = 0.01$ В/с) в 12.0 М NaOH ферромарганцевого электрода после обработки в течение 100 с при потенциале E , В: 1 – -0.9; 2 – 0.0; 3 – 0.45; 4 – 0.5; 5 – 0.6; 6 – 0.7; 7 – 0.8.

При поляризации рабочего электрода в области *abc* (рис. 1) видимых изменений в приэлектродном слое не наблюдалось, а на вольтамперограмме с катодной разверткой потенциала зарегистрирована волна при -1.0 В (рис. 2, кривая 1). После выдержки ($E = 0.0$ В) в области *de* (рис. 1) изменений в приэлектродном слое также не замечено, а анодное растворение в интервале $E = -1.0 - -0.5$ В на кривых, полученных при развертке потенциала в катодную область (рис. 2, кривая 2), не обнаружено. Не выявлено анодное растворение в этом интервале в ходе катодной развертки и на вольтамперограммах, снятых после обработки ферромарганцевого электрода при 0.45 и 0.50 В (рис. 2, кривые 3 и 4). После обработки при 0.45 В в приэлектродном слое образуется диоксид марганца в виде коричневого шлейфа. Если ферромарганцевый электрод выдерживали при $E = 0.50$ В, то одновременно с образованием MnO_2 происходило выделение кислорода. Во время потенциостатической обработки ($E = 0.6 - 0.8$ В) зафиксировано образование кислорода и манганата (зеленый шлейф), сопровождаемое ростом анодного тока, что свидетельствует о транспассивном растворении марганца. На катодных вольтамперограммах, зарегистрированных после выдержки ферромарганцевого электрода в области *ef* (рис. 2, кривые 5 – 7), обнаружен анодный пик, величина которого повышается с ростом потенциала обработки. Повышение этого пика, обусловленного образованием соединений марганца в низших степенях окисления ($Mn(II)$ и $Mn(III)$), вероятно, связано с уменьшением степени заполнения поверхности электрода диоксидом марганца, являющегося интермедиатом транспассивного растворения ферромарганца в области *ef*.

При выдержке ферромарганцевого электрода при потенциалах $E > 0.8$ В в приэлектродном слое образуется розовый шлейф (выделение перманганата), который по мере удаления от поверхности электрода изменяет окраску на зеленый, что может свидетельствовать о нестабильности MnO_4^- в этих условиях.

Это предположение подтверждают специально проведенные эксперименты по изучению устойчивости перманганата в растворах с различной концентрацией гидроксид-ионов C_{OH^-} . Как видно из рис. 3, скорость разложения ионов MnO_4^- увеличивается с ростом C_{OH^-} (кривые 1 – 7), а в 11.0 – 12.0 М растворах NaOH концентрация перманганат-ионов уменьшается от 10^{-3} М практически до нуля в течение 25 – 30 мин. (кривые 6 и 7).

Необходимо добавить, что в области ef (рис. 1) наряду с выделением кислорода, манганат- и перманганат-ионов возможно образование аниона феррата FeO_4^{2-} [2 – 4]. Но вследствие ряда причин (низкая концентрация феррата в растворе, обусловленная незначительным содержанием железа в ферросплаве, наличие интенсивно окрашенных анионов MnO_4^{2-} и MnO_4^-) визуальную идентификацию FeO_4^{2-} в системе затруднительно. Поэтому для ее анализа была освоена новая фотометрическая методика. Чтобы исключить влияние на значения оптических плотностей A нестабильных оксоанионов MnO_4^- , растворы, полученные путем электролиза, анализировали через 30 – 40 мин. после приготовления.

На рис. 4 приведены индивидуальные спектры оксоанионов (кривые 1, 2), теоретический спектр, полученный суммированием кривых 1 и 2 (кривая 3), а также спектр модельной смеси, где феррат- и манганат-ионы взяты в тех же концентрациях, что и для получения индивидуальных спектров (кривая 4). Поскольку теоретическая сумма отдельных спектров двух компонентов (кривая 3) совпадает со спектром модельной смеси (кривая 4), можно утверждать, что феррат- и манганат-ионы в смеси не вступают в химическое взаимодействие и феррат-манганатная смесь подчиняется правилу аддитивности оптических плотностей. Последнее обстоятельство было использовано для спектрофотометрического определения указанных ионов при их совместном присутствии в системе. Концентрации феррата и манганата рассчитывали по оптическим плотностям, измеренным при двух длинах волн: 505 нм (максимум поглощения феррата и минимум манганата) и 610 нм (максимум поглощения манганата). При этом использовали следующие молярные коэффициенты поглощения, рассчитанные из спектров индивидуальных растворов: $\epsilon_{505}(\text{FeO}_4^{2-}) = 1150$, $\epsilon_{505}(\text{MnO}_4^{2-}) = 190$, $\epsilon_{610}(\text{FeO}_4^{2-}) = 680$, $\epsilon_{610}(\text{MnO}_4^{2-}) = 1540$.

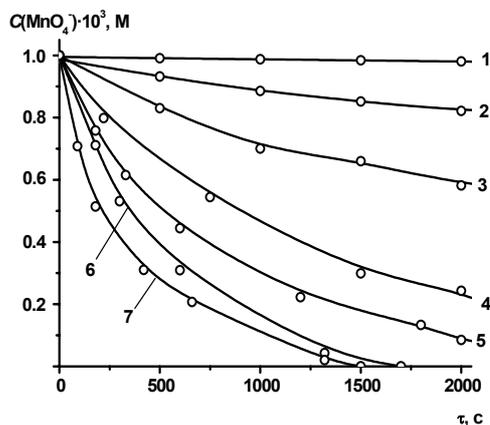


Рис. 3. Кинетика разложения перманганата в зависимости от концентрации NaOH: 1 – 1.0 М, 2 – 3.0 М; 3 – 5.0 М; 4 – 7.0 М; 5 – 9.0 М; 6 – 11.0 М; 7 – 12.0 М

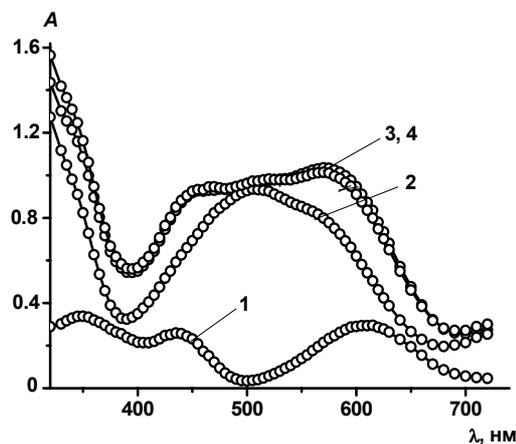


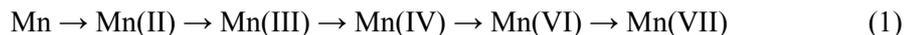
Рис. 4. Спектры поглощения индивидуальных анионов и их смеси: 1 – $1.91 \cdot 10^{-4}$ М MnO_4^{2-} , 2 – $8.12 \cdot 10^{-4}$ М FeO_4^{2-} , 3 – смесь $1.91 \cdot 10^{-4}$ М MnO_4^{2-} и $8.12 \cdot 10^{-4}$ М FeO_4^{2-} , 4 – теоретическая сумма кривых 1 и 2.

Растворы, полученные путем электролиза при анодной плотности тока $J = 200 - 400$ А/м², содержат определенное количество феррат-ионов (табл.), т.е. в этих условиях протекает процесс транспассивного растворения не только марганца, но и железа.

Таблица. Выходы по току манганат- и феррат-ионов в 12.0 М растворе NaOH

$J, \text{ A/m}^2$	200	300	400
$Bm(\text{MnO}_4^{2-}), \%$	23.08	28.23	27.28
$Bm(\text{FeO}_4^{2-}), \%$	3.06	2.03	3.18

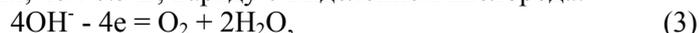
Анализируя полученные данные с учетом сведений, приведенных в [2 – 5, 14 – 16], и термодинамической возможности осуществления электродных процессов в изучаемых условиях [14, 15], можно предположить следующие реакционные схемы многостадийного окисления ферросплава:



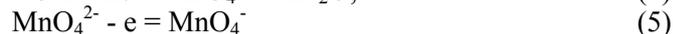
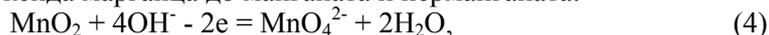
В области *abc* термодинамически возможно, как следует из диаграмм потенциал – pH системы Mn – H₂O и Fe – H₂O [14, 15], последовательное анодное окисление марганца и железа до нерастворимых соединений Mn(II) и Mn(III) (Mn(OH)₂ и Mn₃O₄), а также Fe(II) и Fe(III) (Fe(OH)₂, FeOOH и Fe₃O₄). Волну катодного тока при -1.0 В (рис. 2, кривая 1) можно связать с восстановлением гидроксидов Mn(II) и Fe(II) до металлов.

В области волны *de* могут происходить последовательные реакции электроокисления Mn₃O₄ до Mn₂O₃ и MnO₂.

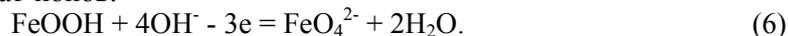
При потенциалах более положительных, чем 0.5 В, наряду с выделением кислорода:



протекают процессы окисления диоксида марганца до манганата и перманганата:



Параллельно реакциям (3) – (5) в области *ef* (рис. 1) происходит окисление метагидроксида железа(III) FeOOH [2 – 4] до феррат-ионов:



Таким образом, в отличие от анодного растворения ферромарганца в щелочных электролитах с $C_{\text{OH}^-} < 4 \text{ M}$, в результате которого образуются в основном анионы перманганата, в концентрированных растворах ($C_{\text{OH}^-} > 10 \text{ M}$) накапливаются только манганат- и феррат-ионы.

Выводы

Изучено анодное поведение ферромарганца марки ФМн88(А) (91.90 % Mn, 4.31 % Fe) в концентрированных щелочных растворах. Показано, что с увеличением анодной поляризации электрода электрохимическое окисление ферросплава сопровождается образованием растворимых и нерастворимых соединений марганца и железа различных степеней окисления.

Установлено, что в области потенциалов 0.6 – 0.8 В реализуется процесс транспассивного растворения ферромарганца, в результате которого на поверхности электрода выделяется кислород, а в растворе накапливаются анионы манганата и феррата.

Разработана и апробирована новая спектрофотометрическая методика количественного определения оксоанионов Mn(VI) и Fe(VI) в щелочной среде.

Литература

1. Stanford C., Jiang J.-Q., Alsheyab M. Electrochemical Production of Ferrate (Iron VI): Application to the wastewater treatment on a laboratory scale and comparison with Iron (III) coagulant // *Water Air Soil Pollut.* – 2010. – V. 209. – P.483–488.
2. Macova Z., Bouzek K., Sharma V. K. The influence of electrolyte composition on electrochemical ferrate(VI) synthesis. Part I: anodic dissolution kinetics of pure iron // *J. of Applied Electrochemistry* – 2010. – V.40. – P.1019–1028.
3. Mácová Z., Bouzek K., Hives J., Sharma V.K., Terryn R.J., Baum J.C. Research progress in the electrochemical synthesis of ferrate(VI) // *Electrochimica acta.* – 2009. – V.54. – P.2673–2683.
4. Головки И.Д., Головки Д.А., Данилов Ф.И. Анодное поведение железа в концентрированных растворах гидроксида натрия // *Вісник НТУ "ХПІ"*. – 2008. – №16. – С. 30–33.

5. Головко И.Д., Данилов Ф.И. Электрохимический синтез феррата натрия в щелочной среде с использованием анода из стали марки ст 3 // *Вопр. химии и хим. технологии.* – 2007. – № 2. – С.167 – 170.
6. Ding Z., Yang C., Wu Q. The electrochemical generation of ferrate at porous magnetite electrode // *Electrochim. Acta.* – 2004. – V. 49. – № 19. – P.3155 – 3159
7. Электрохимия марганца: Сборник работ под ред. Р.И. Агладзе. – Тбилиси: Мецниереба, 1988. – Т.9. – 190с.
8. Химия и технология соединений марганца: Сборник научн. трудов. – М.: НИИТЭ-ХИМ, 1975. – Вып.1. – 112с.
9. Руководство по неорганическому синтезу / Ред. Г. Брауэр. – М.: Мир, 1985. – Т.5. – С.1687
10. Головко Д.А., Супрунович В.И., Гиренко А.А., Павлова О.В. Определение MnO_4^- и MnO_4^{2-} -ионов в щелочной среде // Тез. докл. VIII Укр. конф. по аналит. химии с междунар. участием. – Одесса, 2008. – С.97.
11. Супрунович В.И., Павлова О.В., Головко И.Д., Головко Д.А. Экспрессный метод определения ферратов в щелочной среде с помощью гидросокомплексов хрома(III) // *Вопр. химии и хим. технологии.* – 2009. – №6. – С.83 – 87.
12. Галюс З. Теоретические основы электрохимического анализа. – М.: Мир, 1974. – 552 с.
13. Calandra R.J., de Tacconi N.R., Pereiro R., Arvia A.J. Potentiodynamic current/potential relations for film formation under ohmic resistance control // *Electrochim. Acta.* – 1974. – V. 19, № 12. – P. 901 – 905.
14. Messaoudi B., Joiret S., Keddou M., Hisasi T. Anodic behaviour of manganese in alkaline medium // *Electrochimica Acta.* – 2001. – V.46, № 16. – P.2487 – 2498.
15. Сухотин А.М. Физическая химия пассивирующих пленок на железе. – Л.: Химия, 1989. – 320 с.
16. Subramanian K., Gomathi K. G., Asokan K. Electrosynthesis of Potassium Permanganate in a Cation Exchange Membrane Cell // *Ind. Eng. Chem. Res.* – 2008. – V.47, № 22. – P.8526 – 8532.

Поступила в редакцию 9 августа 2010 г.

О. В. Павлова, О. А. Беляновська, І. Д. Головко, В. І. Супрунович, Д. А. Головко. Анодна поведінка ферромангану в концентрованих розчинах натрій-гідроксиду.

Вивчено анодну поведінку ферромангану марки ФМн88(А) (91.90 % Mn, 4.31 % Fe) в концентрованих розчинах натрій-гідроксиду. Встановлено, що залежно від потенціалу електрода електрохімічне окиснення ферросплаву супроводжується утворенням як нерозчинних, так і розчинних сполук мангану та феруму різних ступеней окиснення. Розроблена методика кількісного визначення аніонів MnO_4^{2-} і FeO_4^{2-} при їх сукупній присутності в розчинах, які отримані шляхом електролізу. Визначені виходи за струмом манганат- та ферат-іонів у процесі транспасивного розчинення ферромангану в лужному середовищі.

Ключові слова: ферроманган, анодне розчинення, ферат, манганат, перманганат.

O. V. Pavlova, E. A. Belaynovskaya, I. D. Golovko, V. I. Suprunovich, D. A. Golovko. Anodic behavior of ferromanganese in concentrated solutions of sodium hydroxide.

Anodic behavior of ferromanganese (grade ФМн88(А) (91.90 % Mn, 4.31 % Fe)) in concentrated sodium hydroxide solutions was studied. It was found that electrochemical oxidation of this ferrous alloy is accompanied by the formation of both insoluble and soluble manganese and ferrous compounds with different oxidation levels depending on the electrode potential. The method of quantitative determination of MnO_4^{2-} and FeO_4^{2-} anions jointly present in electrolytically obtained solutions was developed. Current yields of manganate- and ferrate-ions during transpassive dissolution in alkaline media were estimated.

Key words: ferromanganese, anodic dissolution, ferrate, manganate, permanganate.