

## МЕТОДЫ СИНТЕЗА ПЕРМАНГАНАТА КАЛИЯ

А.П. Кузьмин

*Кафедра «Химия», ФГБОУ ВПО «ТГТУ»; chemistry@nnn.tstu.ru*

*Представлена членом редколлегии, профессором Н.Ц. Гапановой*

**Ключевые слова и фразы:** диоксид марганца; надпероксид калия; перманганат; реакция; твердое тело.

**Аннотация:** Рассмотрены способы получения перманганата калия. Проведено сравнение по технологическим показателям. Отмечены особенности твердофазных реакций и показаны преимущества твердофазного синтеза из смеси порошков надпероксида калия и диоксида марганца.

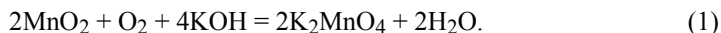
---

### Введение

Перманганат калия имеет важное промышленное значение. Его применение основано на окислительных свойствах;  $\text{KMnO}_4$  применяется как реактив для перманганатометрии, для обнаружения двойных связей, при синтезе гликолей, кислот, альдегидов и кетонов, сахарина. Перманганат калия используется для отбеливания различных материалов, в синтезе и анализе органических веществ, красителей. Известно его применение как инициатора полимеризации, в производстве катализаторов, для очистки воздуха, в пиротехнике, в антисептических препаратах, для окисления «крышек» нанотрубок.

### Известные способы получения $\text{KMnO}_4$

Исторически первый способ получения перманганата калия [1] – синтез манганата (VI) калия из пиролюзита и щелочи по реакции с кислородом при прокаливании на воздухе



Затем полученный плав выщелачивали водой, и в полученном щелоке проводили превращение манганата калия в перманганат. Стадия превращения манганата в перманганат может включать:

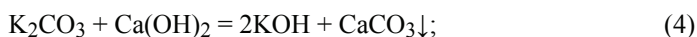
1) кипячение раствора – образование перманганата калия происходит в результате диспропорционирования манганата (VI) по уравнению реакции



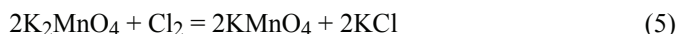
2) при обработке раствора  $\text{CO}_2$  процесс диспропорционирования ускоряется, реакция протекает по уравнению



Вследствие образования  $MnO_2$  процесс невыгоден и необходимо регенерировать  $KOH$  из образующегося поташа по реакции



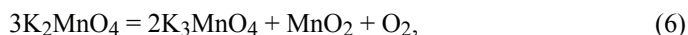
3) окисление манганата хлором по реакции



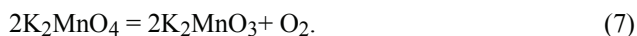
тоже невыгодно вследствие потерь калия в виде  $KCl$ , регенерация  $KOH$  из которых электролизом дорога. Поэтому развивается электрохимический способ превращения манганата в перманганат.

В настоящий момент общепринята технология получения перманганата калия комбинированным (двухстадийным) способом [2].

На первой стадии пиролюзит смешивают с  $KOH$  и подвергают сплавлению в прокалочных котлах, реакция протекает по уравнению (1). Тонко размолотый в шаровой мельнице высокосортный пиролюзит и 50%-й раствор  $KOH$  сплавляют при 473...543 К. При более высоких температурах (748...1233 К) манганат (VI) разрушается до манганата (V) калия с выделением кислорода по уравнению



и часть по реакции

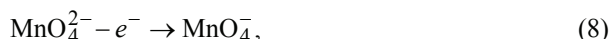


Полученный по реакции (6) диоксид теряет часть кислорода и фактически находится в плаве в виде оксида состава  $MnO_{1,8-1,75}$ ; манганат получают во вращающихся тарельчатых печах и других аппаратах непрерывного действия или в плоских чугунных котлах с мешалками скребкового типа.

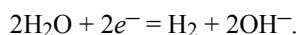
В печи загружают влажную пасту  $MnO_2$  после второй стадии и пиролюзит, подсушивают, затем малыми порциями добавляют  $KOH$  (50%-й раствор); массовое отношение  $m_{MnO_2}:m_{KOH} = 1:1,45$ ; мольное отношение:  $\nu_{MnO_2}:\nu_{KOH} = 1:2,25$ . В некоторых случаях пиролюзит со щелочью смешивают в смесителях, а потом загружают смесь в прокалочные котлы. Операция плавки продолжается около суток при непрерывном перемешивании.

Выход манганата не превышает 60 %. Состав плава: 30–35 %  $K_2MnO_4$ , 25 %  $KOH$ , много  $MnO_2$ , кроме того имеются карбонат калия и другие примеси. Такие примеси, как  $Al_2O_3$  и  $SiO_2$ , образуют с  $KOH$  низкоплавкие растворимые соединения, что приводит к увеличению липкости плава. Иногда плавку проводят в закрытых котлах, в которые вдувается воздух в два приема, с предварительным измельчением плава в шаровых мельницах, при этом расход  $KOH$  – 210 %,  $MnO_2$  – 150 % от теоретического.

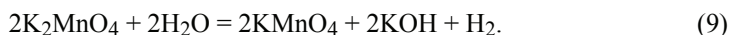
На второй стадии плав выщелачивают и полученный раствор подвергают электролизу. При этом на аноде окисляется ион  $MnO_4^-$ :



а на катоде образуются щелочь и водород:



Суммарное уравнение



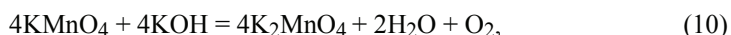
Манганатный плав выщелачивается в резервуарах с мешалкой маточным щелоком, полученным после электролиза. Растворение манганата при 343 К продолжается 1...1,5 ч.

Настоявшийся раствор направляют на электролиз, а шлам поступает на барабанные вакуум-фильтры, там отделяется от раствора и потом возвращается на получение манганатного плава. В шламе содержится 35–50 %  $\text{MnO}_2$  и другие примеси, перешедшие из пиролюзита. Периодически шлам выбрасывают (при накоплении примесей).

Электролиз щелочного раствора манганата производится в ваннах, представляющих собой железные цилиндры с коническим днищем, по которому уложен змеевик (для обогрева и охлаждения). В ванне есть мешалка и спускной кран. Железные аноды в виде концентрических цилиндров расположены на расстоянии 100 мм друг от друга (применяют также никелевые аноды). Между анодами помещаются железные катоды – стержни диаметром 20...25 мм. Суммарная поверхность катодов в 10 раз меньше поверхности анодов. При электролизе ток поддерживается так, чтобы анодная плотность тока составляла  $j_{\text{ан}} = 60...70 \text{ А/м}^2$ ; катодная плотность тока  $j_{\text{кат}} = 700 \text{ А/м}^2$ . Анодные и катодные пластины опираются на стеклянные и фарфоровые изоляторы.

Диаметр ванны 1,3...1,4 м, высота цилиндрической части 0,7...0,8 м, конической – 0,5 м. В ванну помещается 900...1000  $\text{дм}^3$  раствора электролита. Электролиз проводят при 333 К. В начале электролиза напряжение  $\Delta U = 2,7 \text{ В}$ , ток 1400...1600 А; в конце электролиза  $\Delta U = 3 \text{ В}$ , а ток падает. Ванны работают сериями по несколько штук. Число ванн определяется характеристикой питающего их источника (генератора) постоянного тока.

Расход энергии на 1 т  $\text{KMnO}_4$  составляет 700 кВт·ч. Электролиз ведут без диафрагмы (она засоряется  $\text{MnO}_2$ ). Выход по току определяется восстановлением ионов  $\text{MnO}_4^-$  на аноде. Выделение на аноде кислорода и переход  $\text{KMnO}_4$  в  $\text{K}_2\text{MnO}_4$  снижают выход по току:



реакция каталитически ускоряется диоксидом марганца  $\text{MnO}_2$ . Низкая анодная плотность тока  $j_{\text{ан}}$  и перемешивание электролита увеличивают выход по току (вследствие снижения концентрационной поляризации на аноде). Выход по току и степень окисления увеличиваются при электролизе насыщенного раствора  $\text{K}_2\text{MnO}_4$  в присутствии его кристаллов. Состав электролита: 180  $\text{г/дм}^3$   $\text{K}_2\text{MnO}_4$ , 30...40  $\text{г/дм}^3$   $\text{KMnO}_4$ , 150  $\text{г/дм}^3$   $\text{KOH}$  и 50  $\text{г/дм}^3$   $\text{K}_2\text{CO}_3$ . Электролиз идет несколько часов (14...16 ч), пока концентрация  $\text{K}_2\text{MnO}_4$  не упадет до 15...30  $\text{г/дм}^3$ ;  $\text{KMnO}_4$  плохо растворим и частично выделяется в виде кристаллов. После окончания электролиза раствор поступает в стальные холодильники с мешалками, охлаждаемые водяными рубашками. Кристаллы отделяют на центрифуге и промывают водой, маточные щелоки и промывочные воды возвращаются на выщелачивание манганатного плава. В нижней части электролизера скапливаются кристаллы  $\text{KMnO}_4$ , его растворимость составляет 6  $\text{г/дм}^3$ . Кристаллы выгружают, промывают и подвергают перекристаллизации, после чего сушат и расфасовывают [2]. Условия электролиза: плотность тока 75...150  $\text{А/м}^2$ ; соотношение плотностей анодного и катодного токов 1:10 [3]. Товарный  $\text{KMnO}_4$  упаковывают в стальные барабаны и банки, запаивают и завальцовывают, а также в мелкие стеклянные банки (1 л и менее) [1]. Состав товарного перманганата калия 1–3 сортов согласно ГОСТ 5777–84 показан в табл. 1.

Таблица 1

## Состав товарного перманганата калия

Вещество	Сорт		
	1	2	3
КМnO <sub>4</sub> , %	99,0	98,0	95,0
MnO <sub>2</sub> , %, не более	0,3	0,75	1,0
Сульфатов в пересчете на SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , %	0,05	0,2	0,3
H <sub>2</sub> O, %	0,5	0,5	2,0

Описанная здесь комбинированная технология получения перманганата калия имеет следующие недостатки: длительность стадии щелочного сплавления, низкий выход манганата калия, высокие энергозатраты. Поэтому постоянно проводились работы по улучшению производства, целью которых было снижение энергозатрат и повышение выхода продукта. Эти работы рассмотрены далее.

Направления развития способов производства КМnO<sub>4</sub>

Работы по улучшению производства перманганата калия велись в направлении совершенствования отдельных процессов и аппаратов, применяемых в промышленности.

Различные разработки были направлены на улучшение стадии синтеза манганата (VI) калия.

По одному из способов [3] во вращающиеся барабанные печи подают смесь молотого пиролюзита и 85%-й КОН при 523 К, откуда смесь поступает в гранулятор, нагретый до 623 К, затем – в печь дожигаания, где смесь выдерживают при 413...523 К не более четырех часов. Получают манганат более высокого качества.

Другой способ получения манганата: MnO<sub>2</sub> смешивают с расплавленной 75–85 % щелочью и полученную смесь гранулируют на вальках. Плав сушат при 433...453 К, затем окисляют воздухом. В образующемся плаве содержится 60–65 % K<sub>2</sub>MnO<sub>4</sub>, 12–13 % MnO<sub>2</sub>, 8–9 % суммы КОН и K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, расход сырья и топлива уменьшается.

Еще один вариант получения манганата: подача суспензии MnO<sub>2</sub> в 80%-й КОН на наружную поверхность вращающихся в разные стороны вальцов, обогреваемых изнутри топочным газом  $T = 623...653$  К, время 1 мин. Плав соскабливают ножами. Производительность 50 кг/(м<sup>2</sup>·ч). При площади рабочей поверхности  $S = 5$  м<sup>2</sup> мощность производства составит 1000 т/год K<sub>2</sub>MnO<sub>4</sub>.

В патенте [4] предложено получать манганат в три стадии.

На первой стадии смесь MnO<sub>2</sub> и КОН подают на вальцы, нагретые до 723 К, для инициирования реакции образования манганата калия разбрызгивают воду в то место, где заканчивается сушка.

На второй стадии производится измельчение плава до размеров частиц 0,05...0,1 мм.

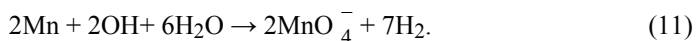
На третьей стадии проводится окисление при 483 К в печи с кипящим слоем (контакт с O<sub>2</sub> и парами H<sub>2</sub>O). Длина вальцов 5 м, диаметр 0,8 м. Производительность в сутки 39,5 т плава, содержащего 35 % K<sub>2</sub>MnO<sub>4</sub>.

Предложено усовершенствование технологической схемы электрохимического окисления манганата в перманганат – способ быстрого приготовления ис-

ходной суспензии 200 г/дм<sup>3</sup> K<sub>2</sub>MnO<sub>4</sub> и 150 г/дм<sup>3</sup> KOH – там же. После электролиза смесь, содержащую K<sub>2</sub>MnO<sub>4</sub> – 30, KMnO<sub>4</sub> – 175 и KOH 200 г/дм<sup>3</sup>, направляют на кристаллизацию. Процесс электрохимического окисления раствора, содержащего: KOH – 80...90 г/дм<sup>3</sup>, K<sub>2</sub>MnO<sub>4</sub> – 120...130 г/дм<sup>3</sup>, KMnO<sub>4</sub> – 10...30 г/дм<sup>3</sup>, K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> – 30 г/дм<sup>3</sup>, можно интенсифицировать применением диафрагмы из стеклоткани, пропитанной лаком ХСЛ [5]. Диафрагма в виде чехла одевается на катод и снижает потери продукта. Параметры процессов приведены в табл. 2.

По электрохимическому способу получение манганата происходит в расплаве KOH при температуре 468...473 К. Выход – не более 60 % от теоретического. Состав щелока после электролиза: 23 г/дм<sup>3</sup> KMnO<sub>4</sub>, 16 г/дм<sup>3</sup> K<sub>2</sub>MnO<sub>4</sub>, 210 г/дм<sup>3</sup> KOH, 60 г/дм<sup>3</sup> K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. После промывки и высушивания получают технический перманганат калия 80–95 % чистоты. Примеси – MnO<sub>2</sub>, K<sub>2</sub>MnO<sub>4</sub>, сульфаты, поташ и щелочь. Перекристаллизацию проводят путем растворения при температуре 368 К и охлаждения; кристаллы отфуговывают и сушат. Если KOH получают каустификацией поташа известью, то расход основных материалов на 1 т KMnO<sub>4</sub>: пиролюзита (100 % MnO<sub>2</sub>) – 0,8 т, поташа (100 %) – 0,85 т и извести (100 % CaO) – 0,7 т. Часть щелока необходимо выводить из цикла (вследствие накопления примесей – алюминатов, ванадатов и др.), можно каустифицировать с помощью CaO или Ca(OH)<sub>2</sub> и, отделив осадок, возвратить на выщелачивание манганата. Можно утилизировать маточный щелок, восстановив KMnO<sub>4</sub> и K<sub>2</sub>MnO<sub>4</sub> 37%-м раствором формалина до MnO<sub>2</sub>. Оставшийся после отделения MnO<sub>2</sub> раствор KOH и K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> при нейтрализации азотной кислотой позволяет получить калийную селитру 3 сорта.

Непосредственное получение KMnO<sub>4</sub> анодным растворением марганца в щелочном электролите, содержащем KOH и K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> при электролизе с анодами из ферромарганца с 70 % Mn и 1–6 % углерода, протекает по уравнению



Если в аноде меньше 44 % Mn, KMnO<sub>4</sub> не образуется. Катод может быть медным при  $t \sim 16...18$  °С, в электролите 20...30 % KOH или K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> [6]. Повыше-

Таблица 2

Параметры электролиза

Параметр	Без диафрагмы	С катодным чехлом
Ток, кА	5	5
Плотность тока, А/м <sup>2</sup>		
анодного	80	80
катодного	800	90
Объемная плотность тока, /дм <sup>3</sup>	1,114	2,1
Δφ, В	2,6...2,7	1,9...2,0
Выход по току, %	60...70	84
Объем электролизера, м <sup>3</sup>	4,4	2,4
Содержание K <sub>2</sub> MnO <sub>4</sub> , г/дм <sup>3</sup>	200...220	35...40

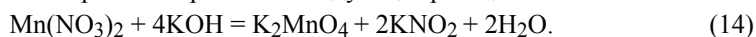
ние температуры приводит к увеличению превращения  $\text{KMnO}_4$  в  $\text{K}_2\text{MnO}_4$ , в результате чего снижается выход целевого продукта. Электролизу мешает оксидная пленка на ферромарганцевых анодах. Лучшие аноды – из силикомарганца. Они пассивируются только при малых концентрациях электролита. При содержании в электролите  $300 \text{ г/дм}^3 \text{ K}_2\text{CO}_3$  плотность тока  $j = 16 \dots 18 \text{ А/дм}^2$ , а при  $200 \dots 250 \text{ г/л KOH}$  –  $j = 30 \dots 40 \text{ А/дм}^2$ ; выход по току  $\eta \leq 50 \%$  и общий выход  $x = 85\text{--}80 \%$  (переход растворившегося  $\text{Mn}$  в  $\text{MnO}_4^-$  ион). Расход энергии составляет  $12 \text{ кВт}\cdot\text{ч}$  на  $1 \text{ кг KMnO}_4$ . Продукт – мелкие кристаллы, смешанные с электролитическим шламом, фильтруют на барабанном вакуум-фильтре и осадок обрабатывают горячей водой. Фильтрованием горячей (343...363 К) электролизной пульпы для отделения шлама, получают 99,7%-й  $\text{KMnO}_4$ . Но нет устойчивого в этих условиях фильтрующего материала. Этот способ является одностадийным, но кроме очень высоких энергозатрат и перечисленных здесь недостатков расходуется металлический марганец, получение которого из пиролюзита требует дополнительной затраты энергии. Авторы [7] предлагали способ получения манганата по реакции



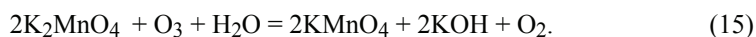
На этой стадии перманганат расходуется. Стадия получения перманганата калия из манганата авторами не рассматривалась. Патенты [8] и [9] относятся к способам получения манганатного плава. Авторы [10] предложили окислять диоксид марганца гипохлоритом натрия в присутствии катализатора ( $\text{CuCl}_2$ ,  $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{AgNO}_3$ ,  $\text{CoCl}_2$ ) по реакции, протекающей по уравнению



Процесс имеет следующие недостатки: целевой продукт загрязнен хлоридами, способ непригоден для производства товарного перманганата калия, растворы  $\text{NaClO}$  выделяют свободный хлор. В патенте [11] предложено получать перманганат калия в две стадии. На первой стадии смесь нитрата марганца (II) с гидроксидом калия нагревают. При этом протекает следующая реакция:



Основной недостаток метода – использование нитрата марганца. Кроме того, этот способ непригоден для получения перманганата из пиролюзита  $\text{MnO}_2$ . Полученный на этой стадии манганат калия обрабатывают раствором щелочи и окисляют озонно-кислородной смесью. Перманганат образуется по реакции:



Одностадийную технологию получения перманганата калия из диоксида марганца предложил автор американского патента [12]. Эта технология заключается в электрохимическом окислении суспензии  $\text{MnO}_2$  в растворе гидроксида калия с применением катода в пористом контейнере и высокой концентрации щелочи –  $10 \dots 25 \text{ моль/дм}^3$  внутри этого контейнера. Метод предложен для регенерации перманганата в травильных ваннах и отличается очень высоким расходом электроэнергии –  $14 \text{ кВт}\cdot\text{ч/кг}$ , что в 20 раз превышает расход электроэнергии ( $0,7 \text{ кВт}\cdot\text{ч/кг}$ ) в комбинированной технологии.

Перечисленные выше методы свидетельствуют о непрерывном поиске в этой области, что связано с разработкой методов, обеспечивающих полное использование сырья (превращение в конечный продукт большей доли исходного сырья) и повышение выхода конечного продукта. Известны десятки патентов. Разрабатываются одностадийные технологии. Но в промышленности используется один метод – это электрохимическое окисление манганата (VI) калия.

## Недостатки существующего способа получения перманганата калия

1. Длительность процесса щелочного сплавления манганата. Эта стадия длится не менее 24 часов.

2. Недостаточный выход манганата (VI) калия на стадии сплавления – не более 60 %, и, как следствие, – большой расход сырья на сплавление.

3. Процесс производства  $\text{KMnO}_4$  включает много операций с сильнощелочным раствором.

4. При длительном контакте с воздухом образуется поташ и, вследствие этого, возникает необходимость регенерации щелочи. При каустификации поташа негашеной –  $\text{CaO}$  или гашеной известью –  $\text{Ca(OH)}_2$ , расход составляет 0,7 т (в пересчете на 100 %  $\text{CaO}$ ) на тонну перманганата.

5. Высокий удельный расход энергии – 1383 кДж/моль перманганата. Поэтому целесообразна разработка новых способов получения перманганата калия, обладающих улучшенными характеристиками.

Авторами патента [13] предложен твердофазный синтез перманганата калия из диоксида марганца и надпероксида калия.

## Твердофазные реакции

**Понятие твердофазной реакции.** К твердофазным реакциям можно отнести все реакции, протекающие с участием твердых веществ. Твердофазные реакции называют также топохимическими. Топохимические реакции – это твердофазные реакции, протекающие локально, в определенных участках твердого тела на поверхности раздела твердых исходных веществ и твердых продуктов реакции [14]. Существует много типов таких реакций. Впервые классификацию твердофазных реакций предложил Яндер [15]. Позднее были предложены различные классификации. Наиболее полный анализ типов реакций с участием твердых фаз провели Будников и Гинстлинг [16]. Основные типы реакций, которые они предложили:

– реакции, протекающие за счет непосредственного взаимодействия между частицами твердых веществ;

– при участии газовой фазы;

– при участии жидкой фазы;

– при одновременном участии газовой и жидкой фаз.

Реакции же, происходящие только между твердыми веществами, ранее (до 30-х годов XX века) часто считали невозможными [17]. Возможны классификации по различным признакам: по элементному составу; виду и числу фаз, участвующих в процессе; типу превращения – разложения, соединения или реакция обмена. Так же важен учет кинетических закономерностей. Теоретически число возможных комбинаций очень велико. Если учитывать только закономерности одного явления, лимитирующего процесс в смесях твердых веществ, то классификация упрощается:

– реакции, лимитируемые скоростью собственно химического превращения;

– лимитируемые скоростью диффузии;

– одновременно лимитируемые скоростью химического превращения и диффузии;

– лимитируемые скоростью плавления или возгонки.

Здесь еще следует указать процессы плавления. Каждый класс можно разбить на подклассы: например, первый – по порядку и механизму химической реакции.



**Сравнительные энергетические характеристики способов получения  $KMnO_4$** 

Способ	Расход энергии, кДж/моль	Эксергетическая эффективность $\eta_e$ , %
Двухстадийный	1383	8,3
Одностадийный	140	56,3

Типичные топохимические реакции – выщелачивание горных пород, обжиг, хлорирование руд, приготовление катализаторов, ферритов, цементация стали, производство цемента, силикатного кирпича, керамики и огнеупоров [14]. Среди типов реакций не встречаются виды окислительно-восстановительного взаимодействия между твердыми веществами с образованием твердого продукта без участия газовой или жидкой фаз.

Топохимические реакции обладают рядом особенностей. В отличие от гомогенных реакций, протекающих в жидкой и газовой фазах, рассматриваемые процессы происходят в гетерогенных системах, вместо частиц – ионов, молекул, радикалов – возникают и исчезают новые фазы. Топохимические реакции имеют большое число промежуточных стадий, механизм может меняться в ходе реакции. Реакционная способность твердого вещества определяется, кроме состава, также структурой и меняется от точки к точке.

Так же для кинетики характерна S-образная форма зависимости степени превращения от времени. Кинетические зависимости описываются различными уравнениями. Эмпирически установленное уравнение недостаточно для установления механизма. Требуется дополнительные исследования с привлечением прежде всего структурно-физических методов и микроскопии [18].

**Твердофазный синтез**

Для твердофазного синтеза [13] перманганата калия из диоксида марганца и надпероксида калия характерны все особенности твердофазных реакций, описанные выше, кроме того, здесь происходит окислительно-восстановительная реакция между твердыми фазами с образованием твердого продукта. В статье [19] проведен эксергетический анализ известного промышленного и твердофазного способов получения  $KMnO_4$ . В таблице 3 приведены полученные автором сравнительные данные для применяемого и нового способов производства перманганата калия. При этом в табл. 3 не учтены энергозатраты на получение исходных веществ. Эксергетический КПД нового способа оказался в несколько раз больше, чем для традиционной технологии.

Относительные показатели нового способа: энергозатраты снижены в 9,9 раз, эксергетическая эффективность возросла в 6,8 раз.

**Заключение**

Твердофазный синтез перманганата калия [13] из диоксида марганца и надпероксида калия свободен от недостатков описанных выше способов. Показано, что новый синтез эффективнее традиционного и является перспективным для промышленного применения.

Преимущества твердофазного синтеза:

- протекает в одну стадию;
- превосходит по энергоэффективности известные способы;
- позволяет утилизировать отходы производства.



*Список литературы*

1. Позин, М.Е. Технология минеральных солей. В 2 ч. Ч. I / М.Е. Позин. – Изд. 4-е, испр. – Л. : Химия, 1974. – 792 с.
2. Смирнова, М.Г. Электросинтез окислителей и восстановителей / М.Я. Фиошин, М.Г. Смирнова. – 2-е изд., перераб. и дополн. – Л. : Химия, 1981. – 212 с.
3. Фиошин, М.Я. Успехи в области электросинтеза неорганических соединений / М.Я. Фиошин. – М. : Химия, 1974. – 216 с.
4. Пат. 32784 ГДР, МПК<sup>6</sup> С 01G 45/12. Способ получения манганата щелочного металла / А. Ланге, В. Дрешер. – Оpubл. 1962.17.09.
5. О новом методе производства перманганата калия / В.М. Маркова [и др.] // Химия и технология соединений марганца : сб. науч. тр. / Науч.-исслед. ин-т технико-экон. исслед. – М., 1975. – Вып. 1. – С. 78–82.
6. Берикашвили, В.Г. Усовершенствование технологии производства перманганата калия. : автореф. дис. ... канд. хим. наук / В.Г. Берикашвили. – Тбилиси, 1956. – 19 с.
7. А. с. 865813 СССР, МПК<sup>6</sup> С 01G 45/12. Способ получения кристаллического манганата калия / Писный В.М., Попова А.П., Маркова В.М. – № 2867154/23–26 ; заявл. 1980.01.04 ; опубл. 1981.23.09, Бюл. № 35. – 2 с.
8. Пат. 2427757 США, МПК<sup>6</sup> С 01G 045/12. Получение химической контактной массы и способ получения кислорода / заявитель Linde Air Products. – Оpubл. 1947.24.10.
9. Пат. 2486530 США, МПК<sup>6</sup> С 01G 045/12. Получение контактной массы / Заявитель Linde Air Products. – Оpubл. 1949.12.07.
10. Пат. 1049428 СССР, МПК<sup>6</sup> С 01G 45/12. Способ получения перманганата щелочного металла / Добрышин К. Д., Кириллов В. В., Головкина М. Т. ; заявитель и патентообладатель Ленинградский технологический институт холодильной промышленности. – № 3330198/23–26 ; заявл. 1981.07.01 ; опубл. 1983.23.10, Бюл. № 39. – 3 с.
11. Пат. SU 1541190., СССР, МПК<sup>6</sup> С 01G 45/12. Способ получения перманганата калия / Чкония Т.К., Пурцеладзе Б.Х., Масленцова Т.А., Шошиашвили Э.Н., Цхведиани В.А., Чхаидзе И.В. ; заявитель и патентообладатель Институт неорганической химии и электрохимии АН ГССР 4246700/31–26 ; заявл. 1981.03.24 ; опубл. 1990.02.07, Бюл. № 5. – 4 с.
12. Pat. 4853095, United States, Int. Cl. : C25B 001/28. Conversion of Manganese Dioxide to Permanganate / D'Ambrisi Joseph J. ; Assignee: MacDermid, Incorporated (Waterbury, CT) ; Filed on March 9, 1988 as Appl. No.: 165752, Prior Publication US August 1, 1989.
13. Пат. 2069183, Российская Федерация, МПК<sup>6</sup> С 01G 45/12. Способ получения перманганата калия / Кузьмин А.П., Лебедева Г.М. ; заявитель и патентообладатель ТамбовНИХИ. – № 93057654/26 ; заявл. 1993.12.28 ; опубл. 1996.20.11, Бюл. № 32. – 2 с.
14. Химическая энциклопедия. В 5 т. Т. 4. Полимерные – Трипсин / редкол. : Н.С. Зефирова (гл. ред.) [и др.]. – М. : Большая Рос. энцикл., 1995. – 639 с.
15. Jander, W. Solid State Reactions at High Temperature / Jander W. // Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie. – 1927. – В. 163. – S. 1.
16. Будников, П.П. Реакции в смесях твердых веществ / П.П. Будников, А.М. Гинстлинг. – М. : Стройиздат, 1965. – 473 с.
17. Реми, Г. Курс неорганической химии : пер. с нем. В 2 т. Т. II / Г. Реми. – М. : Мир, 1966. – 833 с.

18. Дельмон, Б. Кинетика гетерогенных реакций / Б. Дельмон. – М. : Мир, 1972. – 554 с.

19. Кузьмин, А.П. Энергосберегающая технология производства перманганата калия / А.П. Кузьмин // Химическая технология (ХТ' 07) : тез. докл. Междунар. конф. по хим. технологии / под ред. А.А. Вошкина, А.И. Холькина. – М., 2007. – Т. 2. – С. 168–170.

---

## Methods of Synthesis of Potassium Permanganate

A.P. Kuzmin

*Department "Chemistry", TSTU;  
chemistry@nnn.tstu.ru*

**Key words and phrases:** manganese dioxide; potassium dioxide; permanganate; reaction; solid body.

**Abstract:** The paper explores the methods of preparation of potassium permanganate; the comparison by technological parameters has been made. The peculiarities of solid-phase reactions have been revealed; the advantages of solid-phase synthesis of a mixture of powders of potassium dioxide and manganese dioxide have been shown.

---

## Methoden der Synthese des Kaliumpermanganates

**Zusammenfassung:** Es sind die Verfahren des Erhaltens des Kaliumpermanganates betrachtet. Es ist die Vergleichung nach den technologischen Kennwerten durchgeführt. Es sind die Besonderheiten der Hartphasenreaktionen betont, und es sind die Vorteile der Hartphasensynthese aus dem Pulvergemisch des Kaliumhyperoxides und des Mangandioxides gezeigt.

---

## Méthodes de la synthèse de permanganate de potassium

**Résumé:** Sont examinés les moyens de l'obtention de permanganate de potassium, est faite une comparaison d'après les indices technologiques. Sont marquées les particularités des réactions de la phase solide et sont montrés les avantages de la synthèse de la phase solide à partir du mélange des poudres de surperoxyde de potassium et de dioxyde de manganèse.

---

**Автор:** *Кузьмин Александр Петрович* – кандидат технических наук, старший преподаватель кафедры «Химия», ФГБОУ ВПО «ТГТУ».

**Рецензент:** *Килимник Александр Борисович* – доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой «Химия», ФГБОУ ВПО «ТГТУ».

---