

УДК 669.054.8:669.053.4

ХИМИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ КИСЛОРОДСОДЕРЖАЩИХ ИОНОВ ХЛОРА РАСТВОРОВ ПРИ РАЗНЫХ ЗНАЧЕНИЯ ДИАПАЗОНА pH

Мишурина О.А., Чупрова Л.В., Муллина Э.Р.

ФГБОУ ВПО «Магнитогорский государственный технический университет им. Г.И. Носова»,
Магнитогорск, e-mail lvch67@mail.ru

В данной статье приведен краткий обзор окислительно-восстановительной активности «хлорсодержащих окислителей» в процессе окислительного осаждения ионов марганца из сточных вод. Рассмотрены факторы, влияющие на окислительную активность хлорсодержащих окислителей в диапазоне рациональных параметров извлечения ионов марганца из сточных вод.

Ключевые слова: окислительно-восстановительная активность «хлорсодержащих окислителей», извлечение марганца, дисперсная фаза, факторы влияния

CHEMICAL TRANSFORMATIONS OF OXYGEN-CONTAINING CHLORINE IONS SOLUTIONS AT DIFFERENT VALUES OF THE RANGE OF PH

Mishurina O.A., Chuprova L.V., Mullina E.R.

Federal state budget educational institution of higher professional education «Magnitogorsk state technical university named after G.I. Nosov», Magnitogorsk, e-mail: lvch67@mail.ru

This article provides a brief overview of the redox activity of the «chlorine oxidants» during oxidative precipitation of manganese ions from wastewater. The factors affecting the oxidative activity of chlorinated oxidants in the range of rational parameters extraction of manganese ions from wastewater.

Keywords: redox activity of chlorine containing oxidizers», extraction of manganese, dispersed phase, factors of influence

В настоящее время запасы марганцевых руд в России невелики и их разработка осуществляется лишь в незначительных количествах, поэтому марганец в России стал одним из остродефицитных компонентов сталеплавильного производства. В связи с этим, как одним из вариантов решения данной проблемы может стать процесс извлечения его из техногенных вод ГОКов Южного Урала [3, 9].

С целью рассмотрения возможности селективного извлечения ионов марганца (II) из кислых рудничных вод нами был исследован

процесс извлечения его путем окислительно-восстановительного осаждения в виде осадка MnO_2 с использованием в качестве реагента-окислителя раствора гипохлорита натрия, полученного электрохимическим путем из водных растворов NaCl [4, 5].

Проведённые исследования показали, что более полное извлечение ионов марганца (II) из раствора в виде осадка окислительно-восстановительным осаждением наблюдается в интервале pH системы от 4,5 до 10,5 (рис. 1).

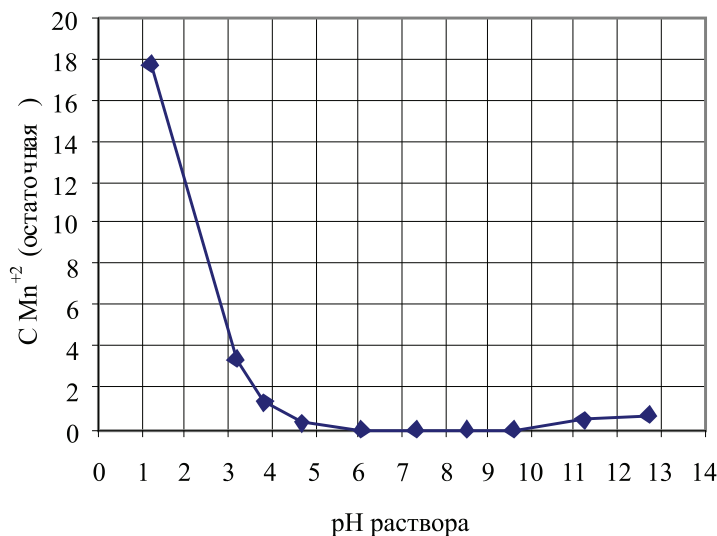
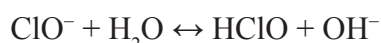
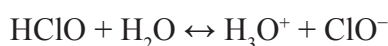


Рис. 1. Влияние pH системы на полноту извлечения Mn марганца в виде осадка MnO_2

Однако, с учетом того, что при электролизе водного раствора хлорида натрия на аноде может образовываться несколько активных формы хлор-содержащих окислителей: Cl_2 , HOCl , OCl^- , обладающих различной окислительной способностью, необходимо выявление более узкого интервала pH системы, при котором полное количественное извлечение ионов $\text{Mn}(\text{II})$ в виде осадка MnO_2 будет протекать с большей скоростью при минимальном расходе реагента-окислителя [3, 4].

Наиболее полно свойства растворов хлора и его кислородных соединений изучены группами ученых под руководством профессоров Флиса И.Е. и Тумановой Т.А. [7, 8]. Они установили, что участниками окислительных процессов могут быть все компоненты растворов кислородных соединений хлора. Доля же участия этих компонентов в окислительных процессах зависит от pH раствора и природы восстановителя. Показано, что реакции, протекающие в растворах «активного хлора», относятся к типу реакций, катализируемых в слабнокислой и нейтральной средах ионами H^+ и OH^- . Причем, ионы H^+ и OH^- в окислительно-восстановительных реакциях могут быть и участниками процесса, и его катализаторами. В среде, близкой к нейтральной, не катализируемых реакций нет. Кроме того, реакции, протекающие в растворах гипохлоритов, следует отнести к типу реакций общего кислотно-основного катализа, т.к. HClO и ClO^- являются сопряженными кислотами и основанием [2,3]:

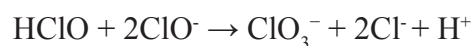
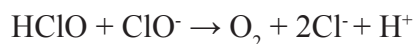


Следует учитывать, что в щелочной среде катализ ионами H^+ и OH^- отсутствует, а подвижность ионов ClO^- значительно меньше в щелочной среде, чем в кислой и нейтральной. В растворах кислородных соединений хлора окислительные процессы обусловлены действием атомарного кислорода, образующимся в результате разложения «активного хлора» при взаимодействии с восстановителями (в качестве восстановителей могут выступать катионы металлов – Mn^{2+} , Fe^{2+} и др.): $\text{HClO} \rightarrow \text{HCl} + \text{O} \cdot$

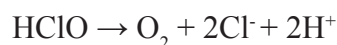
В чистых растворах гипохлоритов реакция сопровождается образованием хлоратов. Образование кислорода в результате разложения HClO термодинамически менее вероятно, чем такой же процесс разложения ионов ClO^- . При совместном присутствии в растворе хлорноватистой кислоты и гипохлорит-иона разложение их с образованием атомарного кислорода термодинамически более вероятно, чем процесс обра-

зования кислорода в результате разложения одного из компонентов [7, 8].

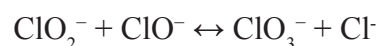
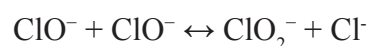
В нейтральной и слабнокислой средах разложение «активного хлора» происходит по следующему механизму:



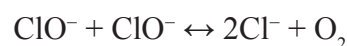
В кислой среде разложение идет по следующим реакциям:



Прокопчиком А.Ю. [6] разложение гипохлорита в щелочной среде также рассматривается постадийно из двух последовательных реакций хлорид-хлоратного типа:



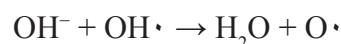
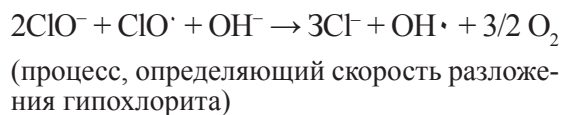
и хлорид-кислородного типа:



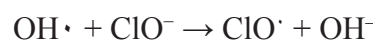
Самоокисление гипохлоритной системы и образование хлората – сравнительно медленный процесс. Условия, при которых разложение гипохлорита с образованием кислорода значительно ускоряются, приводят к быстрому уменьшению концентрации тех составляющих, окисление которых ведет к образованию хлората [7].

Ряд авторов указывают, что в присутствии гидроксидов металлов переменной валентности процесс каталитического разложения может протекать с образованием свободных радикалов $\text{ClO} \cdot$, $\text{Cl} \cdot$, $\text{OH} \cdot$, $\text{H} \cdot$, неустойчивость которых может вызывать цепные реакции. В образовании радикалов участвуют как хлорноватистая кислота, так и гипохлорит-ион [2].

Активные радикалы $\text{ClO} \cdot$ могут способствовать реакциям образования атомарного кислорода, и $\text{OH} \cdot$ радикала:



(быстрый процесс выделения атомарного кислорода)



(менее вероятный процесс продолжения побочного развития цепи в сильнощелочной среде).

При очистке сточных вод «активным хлором» без катализаторов следует рассмотреть соотношение трех процессов: саморазложения, окисления органических загрязнений (R – общий окисляемый ком-

плекс) и образования хлорированных продуктов исходных или низкомолекулярных соединений. Поэтому, расход «активного хлора» может распределяться следующим образом:

саморазложение – хлорат, хлорид, кислород

окисление – $R + \text{«активный хлор»} \rightarrow R_{\text{окис.}} + \text{Cl}^-$
(образование низкомолекулярных продуктов)

образование хлорпроизводных – $R + \text{«активный хлор»} \rightarrow R_{\text{окис.}} \times \text{Cl}\cdot +$
хлорированные низкомолекулярные продукты

Процесс саморазложения «активного хлора», характеризующийся образованием хлоратов, происходит только в чистых растворах «активного хлора» и в присутствии

трудноокисляемой органики. Самое интенсивное окисление происходит в слабокислой, нейтральной и слабощелочной средах [6, 7].

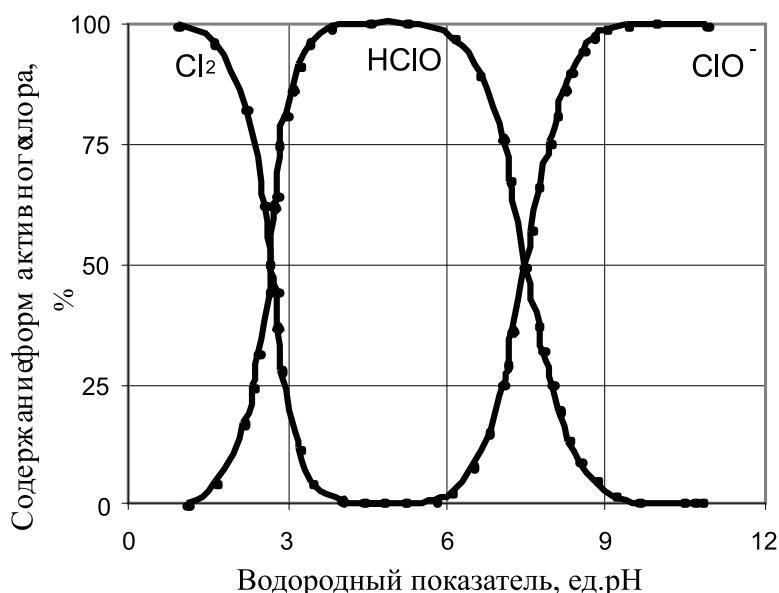


Рис. 2. Содержание форм активного хлора в растворе при различных значениях pH

При участии катализаторов, в процессе восстановления «активного хлора» до хлоридов восстанавливаться могут даже хлораты [6]. Поэтому можно предположить, что атомарный кислород можно получить каталитическим разложением «активного хлора» во всем диапазоне pH, в котором хлор находится в виде кислородных соединений (рис. 2).

Реакции с участием кислорода также зависят от кислотности среды. В щелочной среде скорость переноса кислорода в 50 раз меньше, чем в нейтральной и слабокислой средах, что отражается на процессе окисления [6]. Этим объясняются выводы ряда

авторов о том, что окислительные процессы в гипохлоритных растворах протекают с участием хлорноватистой кислоты. При рассмотрении работ данных авторов можно констатировать, что окислительный процесс в растворах протекает с участием преимущественно хлорноватистой кислоты. Во многих случаях процесс окисления происходит с разложением «активного хлора» на атомарный кислород и хлорид-ион. Атомарный кислород участвует в окислительном процессе, а ион Cl^- остается в растворе.

В данной работе не ставилась задача экспериментального подтверждения этих положений, нами сделаны только некото-

рые обобщения применительно к процессу окислительно-восстановительного осаждения ионов марганца (II) с образованием дисперсной фазы диоксида марганца, позволяющие выбрать направление исследований по интенсификации окисления ионов Mn (II).

На основании результатов представленных выше очевидно, процесс окислительно-восстановительного осаждения ионов марганца (II) до нерастворимых форм Mn (IV) будет протекать с большей скоростью при минимальном расходе реагента-окислителя в диапазоне pH от 7,0 до 7,6.

Список литературы

1. Бахир В.М., Леонов Б.И., С.А. Паничева, В.И. Прилуцкий, Н.Ю. Шомовская. Химический состав и функциональные свойства хлорсодержащих дезинфицирующих растворов // Вестник новых медицинских технологий, № 4, 2003 г.
2. Краснобородько И.Г. Деструктивная очистка сточных вод от красителей. Л.: Химия., 1988. – 193 с.
3. Мишурина О.А. Электрофлотационное извлечение марганца из гидротехногенных ресурсов горных предприятий // Вестник Магнитогорского государственного технического университета им. Г.И. Носова. 2009. № 3. С. 72-74.
4. Мишурина О.А., Муллина Э.Р. Химические закономерности процесса селективного извлечения марганца из техногенных вод // Вестник Магнитогорского государственного технического университета им. Г.И. Носова. 2012. № 3. С. 58-62.
5. Мишурина О.А., Чупрова Л.В., Муллина Э.Р. Деманганация сточных вод растворами хлорной извести. // Альманах современной науки и образования. 2013. № 9 (76). С. 115-118.
6. Прокопчик А.Ю. разложение некоторых окислителей в щелочной среде. – Дисс. д-ра хим. наук. – Вильнюс: ИХ и ХТАН Лит. ССР, 1963. – 425 с.
7. Туманова Т.А. Исследование окислительных свойств водных растворов хлора и его кислородных соединений в связи с отбелкой целлюлозы. – Дисс. д-ра хим. наук.- Л.: ЛТА им. Кирова, 1974. – 519 с.
8. Флис И.Е. Исследование процессов и равновесий в растворах кислородных соединений хлора, применяемых при отбелке целлюлозы и тканей. – Дисс. д-ра хим. наук. – Л.: ЛТИ им. Ленсовета, 1958. – 521 с.
9. Chanturia V.A., Shadrinova I.V., Medyanik N.L., Mishurina O.A. Electric flotation extraction of manganese from hydromineral wastes at yellow copper deposits in the South Ural // Journal of Mining Science. 2010. T. 46. № 3. С. 311-316.