

УДК 669.054.8: 669.053.4

АНАЛИЗ ХИМИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ РАЗЛИЧНЫХ ОКИСЛИТЕЛЕЙ В ПРОЦЕССАХ ОСАЖДЕНИЯ ИОНОВ ПОЛИВАЛЕНТНЫХ МЕТАЛЛОВ

Ершова О.В., Чупрова Л.В.

ФГБОУ ВО «Магнитогорский государственный технический университет им. Г.И. Носова»,
Магнитогорск, e-mail: ovyr_58@mail.ru

В работе представлен анализ химической активности окислителей, используемых для осаждения поливалентных металлов. Окислительно-восстановительный процесс рассматривался применительно к иону двухвалентного марганца. В качестве окислителей рассматривались: хлорсодержащие окислители, озон, перманганат-ионы. Обоснованы достоинства, и недостатки каждого окислителя. Обозначены основные области применения данных окислителей. Рассмотрена возможность протекания побочных процессов. Изучено влияние побочных процессов на выход целевого продукта – дисперсной фазы диоксида марганца. Установлено, что исходя из физико-химических особенностей возможных способов извлечения ионов марганца из технических растворов, а также учитывая окислительную активность рассмотренных окислителей, наиболее целесообразно применять метод окислительного осаждения с использованием в качестве реагента-окислителя электролизных хлорсодержащих растворов. Экспериментальным путем проанализирована кинетика процесса окисления ионов марганца хлорсодержащими окислителями. Установлен рациональный диапазон pH для проведения процесса окислительного осаждения ионов марганца в виде дисперсной фазы. Предложен экологически безопасный метод извлечения дисперсной фазы марганца из водных растворов.

Ключевые слова: ионы металлов, окисление, осаждение, окислительная активность, эффективность

ANALYSIS OF REACTIVITY OF DIFFERENT OXIDANTS IN THE PROCESSES OF DEPOSITION OF IONS OF POLYVALENT METALS

Ershova O.V., Chuprova L.V.

Nosov Magnitogorsk State Technical University, Magnitogorsk, e-mail: ovyr_58@mail.ru

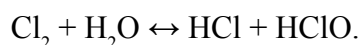
The paper presents the analysis of the reactivity of the oxidants used to precipitate the polyvalent metals. The redox process was considered in relation to the divalent ion of manganese. As oxidants have been considered: chlorine-containing oxidizing agents, ozone, and permanganate-ions. Justified the advantages and disadvantages of each oxidant. Labeled the main areas of application of these oxidants. The possibility of secondary processes. The influence of side processes on the yield of the target product – the dispersed phase of manganese dioxide. It is established that on the basis of physico-chemical characteristics of the possible methods of extraction of manganese ions from industrial solutions, and given the oxidative activity of the oxidants considered, is most expedient to apply a method of oxidizing vapor deposition using as a reagent-oxidant of chlorine-containing electrolysis solutions. Experimentally analyzed the kinetics of oxidation of manganese ions with a chlorine-containing oxidizing agent. Installed rational pH range for conducting the process of the oxidative deposition of manganese ions in the form of a dispersed phase. The proposed environmentally friendly method of extraction of dispersed phase of manganese from aqueous solutions.

Keywords: metal ions, oxidation, deposition, oxidation activity, efficiency

Извлечение ионов поливалентных металлов из сточных вод промышленных предприятий в настоящее время является одной из актуальных проблем, связанной с одной стороны, с возможностью регенерации ценного сырья в промышленности, а с другой стороны, с решением природоохранных мероприятий [5-7].

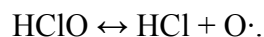
В работе представлен анализ химической активности различных окислителей по отношению к ионам марганца. В качестве окислителей рассматривались: хлорсодержащие окислители, озон и перманганат-ионы.

Окисление хлором. При взаимодействии хлора с водой протекает его гидролиз с образованием хлорноватистой кислоты по схеме:



Скорость окисления Mn (II) молекулярным хлором сильно зависит от pH раствора. Так, в кислой среде протекает обратная ре-

акция, идущая с образованием молекулярного хлора, а в нейтральной и слабощелочной среде происходит разложение хлорноватистой кислоты с образованием атомарного кислорода, который является более сильным окислителем, чем Cl_2 [2, 4, 8]:



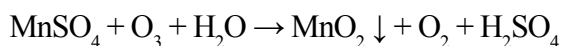
При pH =7 молекулярный хлор окисляет Mn^{2+} за 60 – 90 минут всего на 50%. При повышении pH воды до 8 путем подщелачивания ее известно процесс окисления Mn^{2+} хлором проходит более глубоко и за 60 – 90 минут завершается полностью [8]. Таким образом, использование молекулярного хлора в качестве окислителя нецелесообразно при извлечении марганца из кислых подотвальных вод, т.к. требуется дополнительный реагент для подщелачивания воды. Использование молекулярного хлора для реагентного окисления ионов Mn^{2+} не-

целесообразно и с экологической точки зрения, т. к. хлор является ядовитым веществом и в случае его утечки существует опасность не только для обслуживающего персонала, но и для населения, проживающего на территории, прилегающей к водоочистному сооружению.

Окисление двуокисью хлора. Как окислитель ClO_2 значительно сильнее Cl_2 . Он эффективен в достаточно широком диапазоне pH раствора. Двуокись хлора полностью окисляет ионы Mn^{2+} в растворе за 10–15 минут (в зависимости от исходной концентрации металла в растворе) [8, 9]. Однако, использование двуокиси хлора в качестве реагента-окислителя имеет существенные недостатки: он сильно токсичен, взрывоопасен, не может храниться и перевозиться.

Окисление озоном. Озон – сильный и эффективный окислитель. Основным достоинством озона является то, что он разлагается в воде с образованием кислорода, т. е. обладает полной экологической безопасностью [8].

Озон легко окисляет ионы Mn^{2+} с образованием нерастворимых соединений по схеме:



Процесс полного окисления Mn (II) озоном протекает за 5–10 минут при pH раствора в диапазоне от 6,5 до 7,0. Доза озона по стехиометрии составляет 1,45 мг на 1 мг двухвалентного марганца. Однако при озонировании техногенных вод озон подвержен каталитическому разложению образующимися оксидами марганца, и поэтому с увеличением концентрации ионов Mn^{2+} в воде доза вводимого озона должна пропорционально увеличиваться. Так при концентрации ионов Mn^{2+} 0,4 мг/дм³ расход озона составит 2 мг/мг Mn^{2+} , а при концентрации ионов Mn^{2+} 0,8 мг/дм³ расход O_3 составит 4 мг/мг Mn^{2+} [8, 9].

По мнению специалистов, работающих в области исследования процесса озонирования применительно к очистке сточных вод, использование озона в качестве реагента-окислителя для извлечения Mn (II) нерационально ввиду того, что данная технология имеет ряд существенных недостатков: сложность его производства на месте пользования, в связи с чем данная технология требует больших первичных затрат; большие дозы расходуемого озона и энергоёмкость при его получении, достигающая 8,4–11 кВт на получение 1 кг озона; малое время жизни молекул; низкий коэффициент полезного действия озонаторов [8].

Окисление перманганатом калия. Перманганат калия окисляет ионы Mn^{2+} с обра-

зованием коллоидного осадка марганца (IV) по схеме:

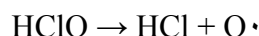


В отечественной практике использование перманганата калия в качестве окислителя при извлечении ионов Mn^{2+} из сточных вод не находит широкого применения в связи с высокой стоимостью реагента. В основном этот метод применяется при очистке поверхностных и подземных вод, характеризующихся невысоким содержанием Mn (II) [9].

Окисление хлорной известью. Хлорная известь имеет следующий состав: $\text{CaO} \cdot 3\text{Cl} \cdot \text{CaOCl} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Высококачественная хлорная известь содержит 25–27% «активного хлора» [8]. Хлорная известь в растворе так же, как и молекулярный хлор, гидролизует с образованием хлорноватистой кислоты (окислителя), однако, процесс протекает значительно медленнее, чем при гидролизе хлора, благодаря известной стойкости гипохлорита кальция в растворе. При этом техническая хлорная известь содержит много неактивных примесей, снижающих ее ценность как реагента-окислителя. Процесс полного окисления Mn (II) хлорной известью протекает за 60–90 минут при pH раствора в диапазоне от 4,5 до 10,5 [8]. Хлорная известь в качестве реагента-окислителя имеет ряд существенных недостатков: длительность протекания процесса окисления и необходимость специальных помещений для хранения и соответствующего оборудования для его подготовки.

Окисление гипохлоритом натрия. Водные растворы гипохлорита натрия могут быть получены как химическим, так и электрохимическим путем. Наибольшей окислительной способностью характеризуются растворы NaClO , полученные электролизным путем из водных растворов NaCl [5, 6].

Из работ Флиса И.Е. и Тумановой Т.А. известно, что 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.) [13, 14]:



В чистых растворах гипохлоритов реакция сопровождается образованием хлоратов. Образование атомарного кислорода в результате разложения HClO термодинамически менее вероятно, чем такой же процесс разложения ионов ClO^- . При совмест-

ном присутствии в растворе хлорноватистой кислоты и гипохлорит-иона разложение их с образованием атомарного кислорода термодинамически более вероятно, чем процесс образования кислорода в результате разложения одного из компонентов [1-3].

Скорость реакции, протекающей с участием атомарного кислорода, зависит от pH среды. Выводы ряда авторов по данному вопросу [11-14], говорят о том, что в щелочной среде скорость переноса кислорода в 50 раз меньше, чем в нейтральной и слабокислой средах. Следовательно, наиболее активно процесс окисления в растворах «активного хлора» протекает с участием HClO, т. е. в диапазоне pH 3,5 – 7,0 (рис. 1).

Более энергичное действие растворов гипохлоритов по наблюдается при непосредственной электрообработке растворов, содержащих одновременно ионы Mn^{2+} и Cl^- . Такая особенность может объясняться тем, что в процесс электролиза, помимо гипохлоритов, образуются и побочные продукты, обладающие сильными окислительными свойствами (ClO_2 , HClO, $ClO\cdot$, $O\cdot$, H_2O_2 , O_3 , O_2 , Cl_2) [11-14].

Использование электролизных растворов гипохлорита натрия в качестве реагента-окислителя при извлечении Mn (II) из технических растворов имеет следующие преимущества: процесс окисления обеспечивает использование безопасного реаген-

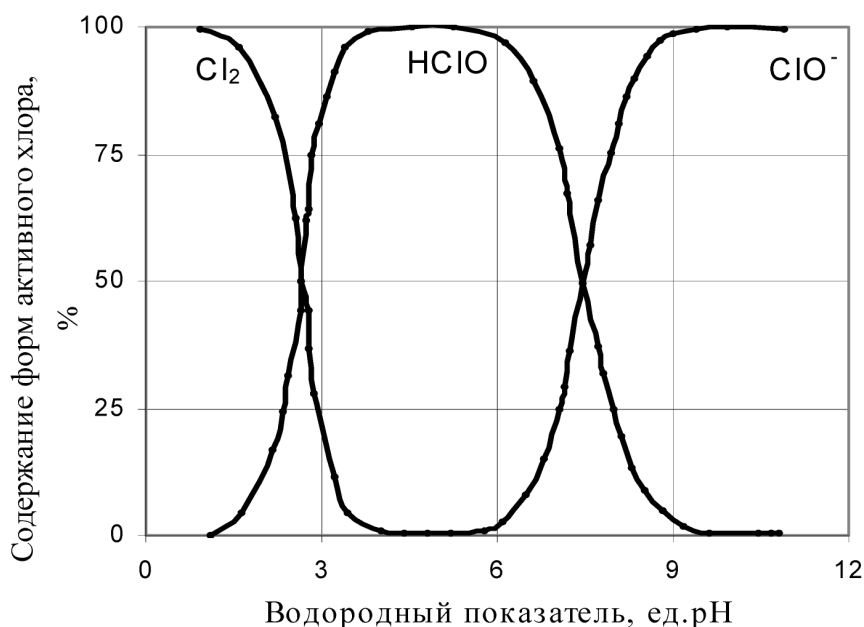
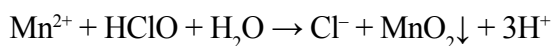
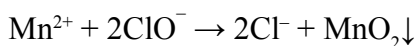


Рис. 1. Содержание форм «активного хлора» в растворе при различных значениях pH

В общем случае процесс окисления ионов Mn^{2+} электролизными растворами «активного хлора» до нерастворимых форм протекает по схеме:



Согласно представленным уравнениям реакций, скорость и полнота протекания процесса окислительного осаждения ионов Mn^{2+} из растворов напрямую зависит от окислительной активности образующихся в процессе электролиза кислородных соединений хлора, а так же от способа контакта окислителя с марганецсодержащей системой [6, 10].

та; позволяет проводить окисление всего объема сточной воды без создания зон с повышенной концентрацией реагента благодаря его дозированной и пропорциональной обрабатываемому потоку воды подаче; отсутствует вторичное загрязнение воды [4].

Таким образом, исходя из физико-химических особенностей возможных способов извлечения Mn (II) из технических растворов, а также учитывая окислительную активность рассмотренных окислителей, наиболее целесообразно для количественного извлечения ионов Mn^{2+} применять метод окислительного осаждения с использованием в качестве реагента-окислителя электролизных хлорсодержащих растворов.

Процесс окислительного осаждения Mn (II) «активным хлором» сопровождается образованием осадка, что обуславливает необходимость последующего применения процессов извлечения его отделения из водных растворов [6]. Наиболее эффективным и экологически безопасным методом извлечения дисперсной фазы металлов из водных растворов является электрофлотационный, который в сочетании процессов «осаждение-флотация» позволяет достигать высоких показателей извлечения марганца из растворов.

Список литературы

1. Бондаренко Л.В. Исследование процесса восстановления активного хлора в условиях хлорного производства. – Автореф. дис. канд. техн. наук. – М.: МХТИ им. Д.И. Менделеева, 1980. – 18 с.
2. Галкова Л.И., Птицын А.Н. Переработка хлоридных растворов с получение качественного марганцевого концентрата // КИМС, 1987, №5. – С. 88 – 90.
3. Ковалев В.В. Интенсификация электрохимических процессов водоочистки. – Кишнев.: Штгница, 1986. – 136 с.
4. Краснобородько И.Г., Яковлев С.В. Технология электрохимической очистки воды. – Л.: Стройиздат, Ленингр. Отд-е, 1987. – 312 с.
5. 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
6. Мишурина О.А. Технология электрофлотационного извлечения марганца в комплексной переработке гидротехногенных георесурсов медноколчеданных месторождений – автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата технических наук / Магнитогорский государственный технический университет им. Г.И. Носова. – Магнитогорск, 2010.
7. 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.
8. 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.
9. Мишурина О.А., Чупрова Л.В., Муллина Э.Р. Особенности химических способов извлечения марганца из технических растворов. // Молодой ученый. 2013. № 5. С. 84-86.
10. Мишурина О.А., Чупрова Л.В., Муллина Э.Р. Химические превращения кислородсодержащих ионов хлора растворов при разных значения диапазона рН. // Международный журнал прикладных и фундаментальных исследований. – 2014. – № 2-2. – С. 43-46.
11. Никитин И.В. Химия кислородных соединений галогенов. – М.: Наука, 1986. – 104 с.
12. Прокопчик А.Ю. Разложение некоторых окислителей в щелочной среде. – Дис. д-ра хим. наук. – Вильнюс: ИХ и ХПЯ Лит.ССР, 1963. – 425 с.
13. Туманова Т.А. Исследование окислительных свойств водных растворов хлора и его кислородных соединений в связи с отделкой целлюлозы. – Дисс.д-ра... хим. наук. – Л.: ЛТА им. Кирова, 1974. – 519 с.
14. Туманова Т.А, Флис И.Е. Физико-химические основы отбелки целлюлозы: Химические и физико-химические свойства хлора и его кислородных соединений / Под ред. Мищенко К.П. – М.: Лесн. пром-ть, 1972. – 262 с.