УДК 669.054.8: 669.053.4

ИССЛЕДОВАНИЕ ОКИСЛИТЕЛЬНЫХ СВОЙСТВ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ ХЛОРА И ЕГО КИСЛОРОДНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ПРИ ОКИСЛЕНИИ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

Чупрова Л.В.

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

В статье представлен анализ опыта использования кислородных соединений хлора в качестве окислителя при окислении переходных металлов. Установлено что при окислении переходных металлов участниками окислительных процессов могут быть все компоненты растворов кислородных соединений хлора. Доля участия этих компонентов в окислительных процессах зависит от pH и природы восстановителя. Скорость протекания процесса окисления в нейтральных растворах кислородных соединений хлора обусловлена только свойствами окислительной системы. В работе представлены основные реакции, протекающие в растворах «активного хлора» в разных диапазонах pH. Установлено влияние переходных металлов на кинетику протекания окислительных процессов. Рассмотрено влияние катализаторов на скорость кислородного разложения «активного хлора». Дан анализ влияния химической природы металла на катализирующее действие в процессах кислородного разложения «активного хлора». Проанализирована возможность протекания побочных процессов в зависимости от условий проведения процесса. Отмечено, что скорость и полнота протекания процесса окислительного осаждения ионов двухвалентного марганца напрямую зависит от окислительной активности образующихся в процессе электролиза кислородных соединений хлора, а так же от способа контакта окислителя с марганецсодержащей системой.

Ключевые слова: **окислитель, кислородные соединения хлора, условия, переходные металлы, свойства**

THE STUDY OF THE OXIDIZING PROPERTIES OF AQUEOUS SOLUTIONS OF CHLORINE AND ITS COMPOUNDS WITH OXYGEN IN THE OXIDATION OF TRANSITION METALS

Chuprova L.V.

Nosov Magnitogorsk State Technical University, Magnitogorsk, e-mail: lvch67@mail.ru

The article presents the analysis of the experience of the use of oxygen compounds of chlorine as the oxidant in the oxidation of transition metals. Established that the oxidation of transition metals participants in oxidative processes can be all the components of the solutions of the oxygen compounds of chlorine. The share of these components in the oxidation processes depends on pH and nature of the reductant. The speed of the process of oxidation in neutral solutions, the oxygen of the chlorine compounds is due only to the oxidizing properties of the system. The paper presents the basic reactions occurring in solutions of «active chlorine» in different ranges of pH. The influence of transition metals on the kinetics of the occurrence of oxidation processes. The influence of catalysts on the rate of oxygen decomposition of «active chlorine». An analysis of the influence of the chemical nature of the metal on the catalytic activity in the oxygen processes of decomposition of «active chlorine». Analyzed the possibility of secondary processes depending on the process conditions. It is noted that the speed and completeness of the process for oxidative deposition of ions of bivalent manganese depends directly on oxidative activity produced by the electrolysis of oxygen compounds of chlorine, as well as the method of contact of the oxidant with the brex into the system.

Keywords: the oxidizer, oxygen compounds of chlorine, conditions, transition metals, properties

Анализ опыта использования кислородных соединений хлора в качестве окислителя при окислении переходных металлов показал, что участниками окислительных процессов могут быть все компоненты растворов кислородных соединений хлора. Доля же участия этих компонентов в окислительных процессах зависит от pH и природы восстановителя. Скорость протекания процесса окисления в нейтральных растворах кислородных соединений хлора обусловлена только свойствами окислительной системы. При этом, реакции, протекающие в растворах «активного хлора», относятся к типу реакций, катализируемых в слабокислой и нейтральной средах ионами H^+ и OH^-. Ионы H^+ и OH^- в окислительно-восстановительных реакциях могут быть как участниками процесса, так и его катализаторами. Кроме того, реакции, протекающие в растворах «активного хлора», следует отнести к типу реакций общего кислотно-основного катализа, т.к. HClO и ClO^- являются сопряженными кислотами и основанием [2, 6, 8]:

$$HClO + H_2O \leftrightarrow H_3O^+ + ClO^-$$

$$ClO^- + H_2O \leftrightarrow HClO + OH^-$$

В щелочной среде катализ ионами H^+ и OH^- отсутствует, а подвижность ионов ClO^- значительно меньше, чем в кислой и нейтральной.

В растворах кислородных соединений хлора окислительные процессы обусловлены действием атомарного кислорода, образующегося в результате разложения

«активного хлора» при взаимодействии с восстановителями (в качестве восстановителей могут выступать катионы металлов: Mn^{2+}, Fe^{2+} и др.) [5, 7]:

$$HClO \rightarrow HCl \overset{Mn^{2+}}{+} O^{\cdot}$$

На скорость кислородного разложения «активного хлора» значительно влияет присутствие катализаторов. Известно, что в качестве катализаторов могут выступать ионы переходных металлов: Mn, Cr, Fe и др. При этом процесс каталитического разложения «активного хлора» может протекать с образованием свободных радикалов $ClO^{\cdot}$, $Cl^{\cdot}$, $OH^{\cdot}$, $H^{\cdot}$, неустойчивость которых может вызывать цепные реакции. В образовании радикалов участвуют как HClO, так и ион ClO^{-} [9-12].

В нейтральной и слабокислой средах разложение «активного хлора» происходит по следующему механизму [11, 12]:

$$HClO + ClO^{-} \rightarrow O_2 + 2Cl^{-} + H^{+}$$

$$HClO + 2ClO^{-} \rightarrow ClO_3^{-} + 2Cl^{-} + H^{+}$$

В кислой среде разложение идет по следующим реакциям:

$$HClO \rightarrow O_2 + 2Cl^{-} + 2H^{+}$$

$$3HClO \rightarrow ClO_3^{-} + 2Cl^{-} + H^{+}$$

Прокопчиком А.Ю. [10] разложение гипохлорита в щелочной среде также рассматривается постадийно из двух последовательных реакций хлорид-хлоратного типа:

$$ClO^{-} + ClO^{-} \leftrightarrow ClO_2^{-} + Cl^{-}$$

$$ClO_2^{-} + ClO^{-} \leftrightarrow ClO_3^{-} + Cl^{-}$$

и хлорид-кислородного типа:

$$ClO^{-} + ClO^{-} \leftrightarrow 2Cl^{-} + O_2$$

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 [2].

На скорость кислородного разложения «активного хлора» значительно влияет присутствие катализаторов [11, 12]. Ряд авторов указывают [9, 12], что в качестве катализаторов могут выступать ионы металлов переменной валентности. При этом процесс каталитического разложения гипохлорита может протекать с образованием свободных радикалов $ClO^{\cdot}$, $Cl^{\cdot}$, $OH^{\cdot}$, $H^{\cdot}$, неустойчивость которых может вызывать цепные реакции. В образовании радикалов участвуют как хлорноватистая кислота, так и ион ClO^{-} [10].

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

$$2ClO^{-} + ClO^{\cdot} + OH^{-} \rightarrow 3Cl^{-} + OH^{\cdot} + 3/2O_2$$

(процесс, определяющий скорость разложения гипохлорита)

$$OH^{-} + OH^{\cdot} \rightarrow H_2O + O^{\cdot}$$

(быстрый процесс выделения атомарного кислорода)

$$OH^{\cdot} + ClO^{-} \rightarrow ClO^{\cdot} + OH^{-}$$

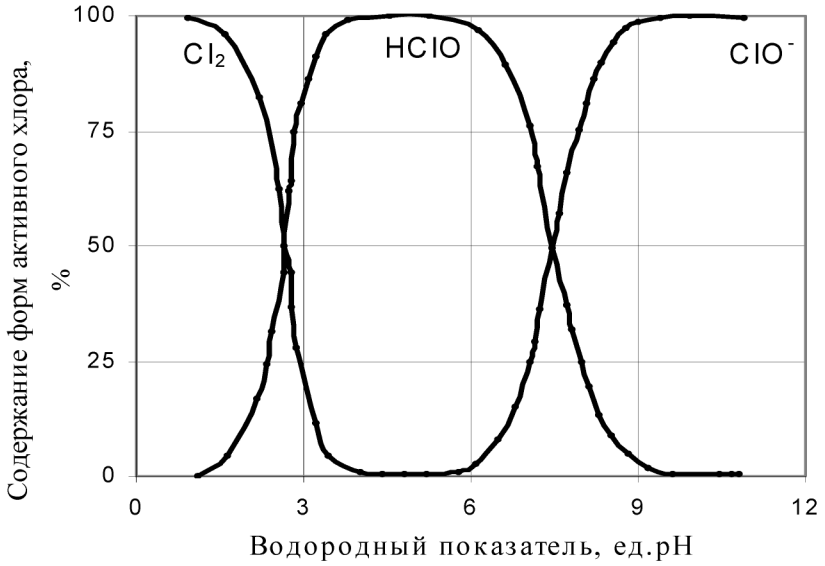
(менее вероятный процесс продолжения побочного развития цепи в сильнощелочной среде).

По данным работ [126, 131] каталитическая активность металлов уменьшается в ряду $Co^{2+} > Ni^{2+} > Cu^{2+} > Fe^{2+}$. В отличие от этих ионов соединения марганца значительно повышают степень окисления в сильнокислой и слабощелочной средах [12].

Высокую окислительную способность растворов «активного хлора» в присутствии марганца также отмечают в работе [9]. Марганец, по сравнению с другими металлами, имеет отличительную особенность − он способен менять свою валентность на 4 и 5 единиц (от Mn^{+2} до Mn^{+7}), оставаясь устойчивым в водном растворе. Энергетические затраты при последующем окислении марганца мало зависят от степени его окисления, т.е. ион марганца может одновременно взаимодействовать с несколькими молекулами «активного хлора». Этим можно объяснить высокую активность марганца [11].

В присутствии ионов металлов переменной валентности, помимо процесса восстановления «активного хлора» до хлорид-ионов могут так же протекать процессы восстановления хлоратов до ионов Cl^{-} [8, 12]. Поэтому можно предположить, что атомарный кислород можно получить каталитическим разложением «активного хлора» во всем диапазоне pH, в котором хлор находится в растворе в виде кислородных соединений (рисунок).

Таким образом, на основании вышеизложенного, можно констатировать, что процесс окисления ионов Mn^{2+} в растворе до нерастворимых форм Mn^{+3} и Mn^{+4} будет протекать под действием атомарного кислорода, образующегося в результате разложения «активного хлора» ионами Mn^{2+}. Причем в реакции разложения «активного хлора» Mn (II) будет выступать не только как восстановитель, но и как катализатор, что значительно ускоряет время протекания процесса.



Содержание форм активного хлора в растворе при различных значениях pH [8]

В общем случае процесс окисления ионов Mn^{2+} электролизными растворами «активного хлора» до соединений Mn^{+3}, Mn^{+4} протекает по схеме:

$$2Mn^{2+} + ClO^{-} + 6OH^{-} \rightarrow Cl^{-} + \\ +2MnO(OH)_2 \downarrow + H_2O$$

$$Mn^{2+} + HClO + H_2O \rightarrow Cl^{-} + MnO(OH)\downarrow + 2H^{+}$$

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 технологическим параметров процесса электрообработки хлорсодержащих растворов.

Концентрация «активного хлора», образующегося в процессе электролиза, зависит от материала анода, исходной концентрации ионов Cl^{-} в растворах, плотности тока на электродах, продолжительности электролиза и ионного состава растворов.

При электролизе растворов, содержащих ионы Cl^{-}, на аноде возможно протекание реакций выделения хлора и кислорода. Для того чтобы в процессе электролиза преимущественно выделялся хлор, в работе использовался титановый анод с рутениевым покрытием, на котором Cl_2 выделяется с минимальным, а O_2 с максимальным перенапряжением.

Экспериментальные исследования влияния основных параметров процесса электролиза на выход «активного хлора» показали, что, исходя из экономической и экологической целесообразности, процесс электрообработки хлоридсодержащих растворов рекомендуется проводить при исходной концентрации ионов Cl^{-} в системе не менее 600 мг/дм^3. Кроме того установлено, что концентрация «активного хлора» в процессе электролиза возрастает с увеличением плотности тока, подаваемой на электроды, и времени электрообработки.

Также следует отметить, что выход по току «активного хлора» существенно зависит от исходной концентрации в обрабатываемых растворах ионов SO_4^{2-}и CO_3^{2-}. Данные ионы имеют примерно одинаковую с хлорид-ионами подвижность в растворах, поэтому могут одновременно разряжаться на анодах, тем самым снижая выход целевого продукта электродной реакции – «активного хлора». При этом карбонаты и гидрокарбонаты могут также окислять выделяющийся в процессе электролиза хлор.

Проведенные экспериментальные исследования по установлению оптимальных параметров работы электролизера при электроокислительном осаждении ионов Mn (II) в виде дисперсной фазы ($C_{исх.}$ Mn^{2+} до 200 мг/дм^3) показали, что процесс электрообработки растворов эффективно и экономически целесообразно проводить при исходной концентрации ионов Cl^{-} не менее 600 мг/дм^3, в интервале анодной плотности тока (Is_A) от 100 до 300 А/м^2 (в зависимости от исходной концентрации ионов Mn^{2+} в растворе), в течение 1 минуты.

Выводы. Таким образом, для количественного осаждения ионов поливалентных металлов (и в частности ионов Mn^{2+})

из технических растворов в качестве реагента-окислителя наиболее эффективно использовать электролизные растворы, образующиеся при электрообработке хлоридсодержащих водных систем.

На основании проведенного анализа изменения окислительных свойств кислородных соединений хлора, можно констатировать, что окислительный процесс во многих случаях происходит с разложением «активного хлора» на атомарный кислород и хлорид-ион. Атомарный кислород участвует в окислительном процессе, а хлорид-ион остается в растворе. Присутствие катионов поливалентных металлов оказывает катализирующее действие на процесс восстановления «активного хлора», что значительно ускоряет время протекания процесса.

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. – Кишенев: Штиница, 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., 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.

7. Мишурина О.А., Чупрова Л.В., Муллина Э.Р. Демангацация сточных вод растворами хлорной извести // Альманах современной науки и образования. – 2013. – № 9 (76). С. 115-118.

8. Мишурина О.А., Чупрова Л.В., Муллина Э.Р. Химические превращения кислородсодержащих ионов хлора растворов при разных значения диапазона pH // Международный журнал прикладных и фундаментальных исследований. – 2014. – № 2-2. – С. 43-46.

9. Никитин И.В. Химия кислородных соединений галогенов. – М.: Наука, 1986. – 104 с.

10. Прокопчик А.Ю. Разложение некоторых окислителей в щелочной среде. − Дис. … д-ра хим. наук. − Вильнюс: ИХ и ХПЯ Лит.ССР, 1963. − 425 с.

11. 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.

12. 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.