

УДК 669.743.27: 669.054.83

## ФАКТОРНЫЙ АНАЛИЗ ПРОЦЕССА ОКИСЛИТЕЛЬНОГО ОСАЖДЕНИЯ ПОЛИВАЛЕНТНЫХ МЕТАЛЛОВ ХЛОРСОДЕРЖАЩИМИ ОКИСЛИТЕЛЯМИ

Муллина Э.Р., Чупрова Л.В.

*Магнитогорский государственный технический университет им. Г.И. Носова,  
Магнитогорск, e-mail: erm\_73@mail.ru*

В работе рассмотрены основные закономерности процесса окислительного осаждения поливалентных металлов на примере окислительно-восстановительных переходов ионов марганца. В качестве хлорсодержащих окислителей рассматривались растворы хлорной извести и электролизные гипохлоритные растворы, полученные путем электрообработки растворов хлорида натрия. Полученные результаты исследований позволили установить закономерности влияния pH на процесс окислительного осаждения ионов Mn (II). Дан анализ окислительной активности хлорсодержащих окислителей в зависимости от pH среды водного раствора. Рассмотрена возможность протекания побочных процессов. Установлено влияние побочных процессов на выход целевого продукта – дисперсной фазы диоксида марганца. Получены кинетические зависимости процесса окисления ионов марганца хлорсодержащими окислителями. Установлен оптимальный временной интервал выделения ионов марганца в виде нерастворимых форм. Обозначены рациональные технологические параметры процесса окислительного осаждения ионов марганца хлорсодержащими окислителями. Предложена методика расчета расхода реагента-окислителя для полного количественного осаждения ионов марганца в виде дисперсной фазы.

**Ключевые слова:** марганец, окисление, осаждение, параметры, процессы, эффективность

## FACTOR ANALYSIS OF THE OXIDATIVE DEPOSITION POLYVALENT METALS CHLORINE-CONTAINING OXIDIZING AGENTS

Mullina E.R., Chuprova L.V.

*Nosov Magnitogorsk State Technical University, Magnitogorsk, e-mail: erm\_73@mail.ru*

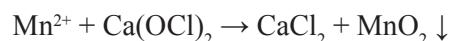
The paper considers the basic regularities of the process of oxidative precipitation of polyvalent an example of redox transitions of manganese ions. As the oxidants chlorine bleach solutions were examined and electrolysis hypochlorite solutions obtained by elektroobroabotki sodium chloride solutions. The results obtained allowed to establish regularities of the influence of pH on the oxidative precipitation of Mn ions (II). Dan oxidative activity assay chlorinated oxidants depending on the pH of the aqueous medium. The possibility of occurrence of side processes. The influence of secondary processes on the yield – the dispersed phase of manganese dioxide. Kinetic dependence of oxidation of manganese ions chlorinated oxidants. The optimal slot allocation manganese ions as insoluble forms. Marked rational technological parameters of the process of oxidative precipitation of Mn ions chlorinated oxidants. A method of calculating the oxidant reactant flow for complete quantitative precipitation of manganese ions in the form of the disperse phase.

**Keywords:** manganese, oxidation, deposition, process parameters, efficiency

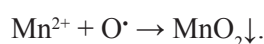
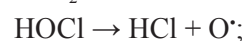
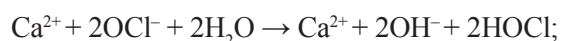
В работе основные закономерности процесса окислительного осаждения поливалентных металлов исследовали на примере окислительно-восстановительных переходов ионов марганца. Суть работы заключалась в разработке эффективных технологических параметров процесса окислительного осаждения из водных растворов ионов марганца  $Mn^{2+}$  в виде дисперсной фазы  $MnO_2$  с использованием хлорсодержащих окислителей. В качестве хлорсодержащих окислителей использовали: раствор хлорной извести и электролизный гипохлоритный раствор, полученный при электрообработке растворов хлорида натрия (различной концентрации).

Процесс окисления ионов марганца (II) суспензией хлорной извести

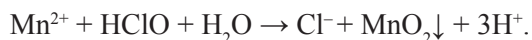
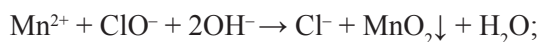
$Ca(OCl)_2$  до марганца (IV) в общем случае протекает по схеме:



Хлорная известь, содержащая анион слабого электролита ( $K_{к(НСlO)} = 5 \cdot 10^{-8}$ ), в водном растворе гидролизует с образованием хлорноватистой кислоты, которая под воздействием прямого солнечного света, а также в результате взаимодействия с восстановителем (ионами  $Mn^{2+}$ ) преобразуется в соляную кислоту и атомарный кислород, который и участвует в процессе окисления марганца (II) до марганца (IV) по схеме [1, 6, 8]:



В общем случае процесс окисления марганца (II) электролизными гипохлоритными растворами до марганца (IV) протекает по схеме [2, 7]:



Образующиеся гипохлорит-ионы и хлорноватистая кислота в процессе электролиза раствора хлорида натрия при взаимодействии с ионами  $\text{Mn}^{2+}$  восстанавливаются до хлорид-ионов и атомарного кислорода, действия которого аналогичны, как и в случае с растворами хлорной извести [6]. Поэтому очевидно, что и в первом и во втором случае в качестве окислителя выступает атомарный кислород, образующийся в процессе восстановления гипохлорит-ионов и хлорноватистой кислоты. Поэтому эффективность используемых окислителей напрямую будет зависеть от количества образующего атомарного кислорода в рассматриваемых реагентах. В дальнейшем хлор и его кислородные соединения будем называть общепринятым термином «активный хлор» [9, 12].

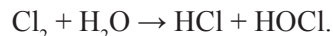
С целью определения эффективности применения первого и второго реагента-окислителя при окислении марганца (II) были проведены сравнительные исследования по определению оптимальной продолжительности обработки марганецсодержащих растворов данными окислителями, а также по определению фактического расхода каждого окислителя на извлечение 1 мг марганца (II) из растворов в виде осадка  $\text{MnO}_2$ .

Результаты проведенных исследований показали, что оптимальное время протекания процесса окисления для раствора хлорной извести – 30 минут с момента начала реакции. Тогда как полное количественное извлечение марганца (II) из раствора в виде осадка  $\text{MnO}_2$  с использованием электролизных кислородосодержащих соединений хлора, полученных электрообработкой растворов хлорида натрия, наблюдалось после протекания процесса окисления в течение 3 минут.

Экспериментальный расчет фактического расхода окислителя на извлечение 1 мг  $\text{Mn}^{2+}$  в виде осадка  $\text{MnO}_2$  показал, что при использовании в качестве реагента-окислителя растворов хлорной извести в фактический расход «активного хлора» составил 3,35 мг, тогда как расход «активного хлора» в случае использования электролизных рас-

творов составил 2,41 мг. Расчет расхода реагента окислителя, необходимого для полного извлечения заданной концентрации ионов  $\text{Mn}^{2+}$  из исследуемого раствора проводили с использованием диаграммного метода, предложенного М.И. Лапшиным и И.Г. Нагаткиным. Суть метода заключается в определении хлороемкости раствора путем построения графической зависимости концентрации введенного «активного хлора» от концентрации остаточного «активного хлора» в растворе [6].

Значительная разница в количественном расходе реагента-окислителя на извлечение 1 мг  $\text{Mn}^{2+}$  и скорости протекания реакции может объясняться тем, что количество «активного хлора» в хлорной извести весьма незначительное (30–36%). Замедление скорости гидролиза хлорной извести происходит благодаря известной стойкости гипохлорита кальция, а также следует учитывать, что техническая хлорная известь содержит много неактивных примесей, снижающих ее ценность как окислителя [5, 6]. Кроме того, процесс гидролиза хлорной извести, протекающий с образованием «активного хлора» протекает медленнее, чем процесс гидролиза молекулярного хлора, образующийся в процессе электролиза:



Таким образом, на данном этапе проведения исследований была однозначно установлена целесообразность использования в качестве реагента-окислителя только электролизных растворов, содержащих «активный хлор».

С целью выбора оптимальных условий взаимодействия электролизных растворов «активного хлора» с раствором, содержащим ионы  $\text{Mn}^{2+}$ , в работе были рассмотрены два способа контакта окислителя с марганецсодержащим раствором:

– в первом случае рассматривался вариант *реагентного осаждения*  $\text{Mn}^{2+}$  электролизными растворами «активного хлора». Для этого водный раствор окислителя предварительно получали в электролизере бездиафрагменного типа путем электрообработки растворов хлорида натрия. Далее полученный раствор «активного хлора» вводили в водную систему, содержащую ионы  $\text{Mn}^{2+}$ ;

– во втором случае рассматривался вариант *электрокоагуляционного извлечения*  $\text{Mn}^{2+}$ , протекающий в результате окисления ионов  $\text{Mn}^{2+}$  «активным хлором» до нерастворимых форм и последующего

электрокоагуляционного осаждения коллоидных хлопьев марганца в виде дисперсной фазы. Для этого в раствор, содержащий ионы  $Mn^{2+}$ , предварительно вводили хлорид-ионы в виде раствора хлорида натрия и затем проводили электролиз всей системы (при аналогичных первому случаю параметрах работы электролизера).

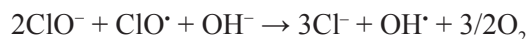
Необходимо учитывать, что окислительная активность хлорсодержащих окислителей, полученных путем электрообработки растворов в значительной степени зависит от условий проведения процесса электролиза. Так, при электролизной обработке низкоконцентрированных растворов NaCl (концентрация хлорид-ионов менее  $300 \text{ мг/дм}^3$ ) степень превращения хлорид-ионов в «активный хлор» достаточно невысокая (2–5%) и количество окислителя образующегося окислителя мало [3, 4]. Также следует отметить, что при нагревании раствора хлорида натрия увеличивается вероятность протекания побочных процессов, приводящих к образованию хлорат-ионов, которые обладают значительно меньшей окислительной активностью, чем ионы  $ClO^-$  и  $HClO$  [10, 11].

В ходе экспериментальных исследований было установлено, что окислительное осаждение ионов марганца (II) из раствора в виде осадка  $MnO_2$  возможно в достаточно широком интервале pH от 4,5 до 10,5. Однако, основываясь на данных проведенного теоретического анализа особенностей химических превращений хлорсодержащих соединений хлора при разных значениях pH раствора, можно сделать вывод, что процесс окислительного осаждения ионов марганца (II)

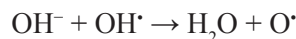
целесообразно проводить в диапазоне pH системы от 7,0 до 7,6, т.к. данный диапазон pH характеризуется наивысшей окислительной активностью кислородных соединений хлора (рисунок).

Такие особенности изменения окислительной активности хлорсодержащих окислителей объясняются тем, что указанные соединения, являясь сопряженными кислотой и основанием ( $HClO + H_2O$ ;  $H_3O^+ + ClO^-$ ;  $ClO^- + H_2O$ ;  $HClO + OH^-$ ), образуют в указанном диапазоне pH метастабильную систему, способную генерировать ряд соединений и частиц, обладающих гораздо большим окислительным действием, нежели хлорноватистая кислота:  $ClO^{\cdot}$  – гипохлорит-радикал;  $Cl^{\cdot}$  – хлор-радикал;  $O^{\cdot}$  – атомарный кислород;  $OH^{\cdot}$  – радикал гидроксила. Катализаторами реакций с участием хлоркислородных соединений будут ионы  $H^+$  и  $OH^-$ , существующие в воде также приблизительно в равных количествах при значениях pH, близких к нейтральному.

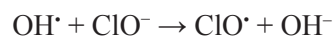
Активные радикалы  $ClO^{\cdot}$  могут способствовать реакциям образования атомарного кислорода и  $OH^{\cdot}$  радикала



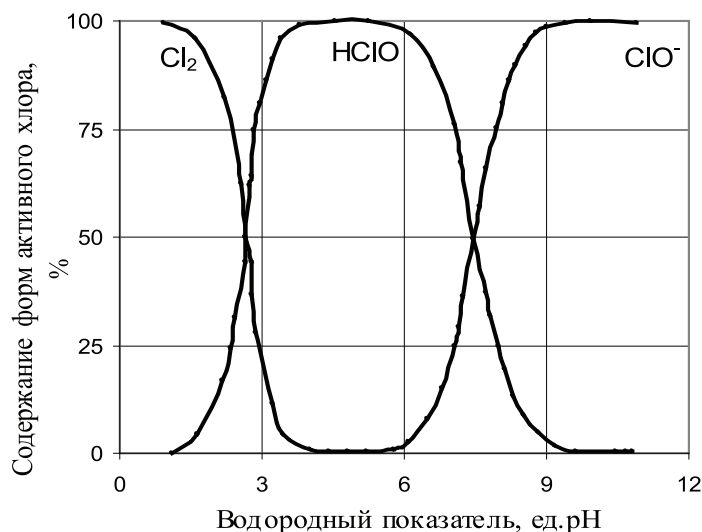
(процесс, определяющий скорость разложения гипохлорита);



(быстрый процесс выделения атомарного кислорода);



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



Содержание форм активного хлора в растворе при различных значениях pH [12]

В присутствии ионов металлов переменной валентности, помимо процесса восстановления «активного хлора» до хлорид-ионов могут так же протекать процессы восстановления хлоратов до ионов  $\text{Cl}^-$  [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. 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 в итоге отражается на процессе окисления [1, 11]. Этим объясняются выводы ряда авторов о том, что окислительные процессы в гипохлоритных растворах протекают с участием преимущественно хлорноватистой кислоты [1, 9, 10, 12].

Таким образом, 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  $\text{Mn}^{2+}$  оказывает катализирующее действие на процесс восстановления «активного хлора», что значительно ускоряет время протекания процесса.

Полученные в работе кинетические зависимости процесса окислительного осаждения показали, что в случае *реагентного осаждения* Mn (II) электролизными растворами «активного хлора», оптимальным временным интервалом протекания процесса окислительного осаждения будет 3 минуты с момента начала реакции. При *электрокоагуляционном осаждении* Mn (II) процесса полного осаждения фиксируется после 30 секунд с момента начала реакции.

Таким образом, очевидно, что процесс окислительного осаждения ионов марганца (II) из растворов в виде осадка  $\text{MnO}_2$  протекает с большей скоростью при электролизной обработке всей модельной системы, содержащей изначально ионы марганца (II) и необходимую концентрацию хлорид-ионов, т.е. в случае электрокоагуляционного осаждения.

На основании проведенных исследований было установлено, что фактический расход реагента-окислителя зависит от способа взаимодействия марганецсодержащего раствора с реагентом-окислителем (при исходно равных концентрациях хлорид-ионов –  $300 \text{ мг/дм}^3$ ). Так, при введении ре-

агента-окислителя в марганецсодержащую модельную систему в виде электролизного гипохлоритного раствора на извлечение 1 мг марганца (II) из раствора, в виде осадка  $\text{MnO}_2$  фактически расходовалось 2,41 мг «активного хлора». В случае процесса электрокоагуляции на извлечение 1 мг марганца (II) из фактически расходовалось 1,32 мг «активного хлора».

Следовательно, более эффективно и при меньшем расходе реагента-окислителя процесс окислительного осаждения ионов марганца (II) протекает при электролизной обработке всей модельной системы, содержащей изначально необходимую концентрацию хлорид-ионов.

Такая особенность поведения ионов марганца (II) в растворах гипохлоритов может объясняться тем, что образующийся «активный хлор» в присутствии ионов  $\text{Mn}^{2+}$  отличается высокой окислительной активностью. Марганец в данном случае выступает как катализатор процесса восстановления «активного хлора», приводящего к образованию атомарного кислорода и хлорид-ионов. Поэтому при электролизной обработке всей модельной системы, содержащей изначально ионы марганца (II) и необходимую концентрацию хлорид-ионов, существенно снижается время протекания процесса и количество расходуемого реагента-окислителя.

### Выводы

Проведенные исследования подтвердили эффективность использования метода окислительного осаждения в присутствии хлорсодержащих окислителей для количественного извлечения из растворов ионов  $\text{Mn}^{2+}$  в виде дисперсной фазы. Максимальные показатели извлечения достигают 99,9%.

Согласно проведенным исследованиям были установлены рациональные технологические параметры окислительного осаждения ионов марганца хлорсодержащими окислителями:

- процесс окислительного осаждения более эффективно проводить путем электролизной обработки водных растворов, содержащей изначально ионы марганца (II) и необходимую концентрацию хлорид-ионов;
- диапазон pH водных растворов поддерживается в интервале от 7,0 до 7,6;
- время электрообработки водной системы – 30 секунд;
- концентрация хлорид-ионов в растворе не менее  $300 \text{ мг/дм}^3$ ;

– расход на осаждение ионов марганца (II) хлорсодержащего окислителя рассчитывается из соотношения 1:1,32 мг.

При этом следует отметить, что применение электролизных гипохлоритных растворов в качестве реагента-окислителя для извлечения марганца (II) из растворов имеет ряд следующих преимуществ:

– процесс окисления характеризуется высокой скоростью протекания;

– процесс окисления обеспечивает использование безопасного реагента;

– для полного количественного извлечения марганца требуется незначительный расход реагента-окислителя ввиду высокой окислительной способности растворов, образующихся в процессе электролиза;

– возможность 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, т.к. для получения гипохлоритных растворов методом электролиза возможно использование оборотной воды с определенным исходным содержанием хлорид-ионов, а при недостаточной их концентрации в оборотной воде (для извлечения заданного содержания марганца) возможно дополнительное введение хлорида натрия в оборотную воду, подаваемую в электролизер;

– стоимость производства гипохлорита натрия на месте в несколько раз дешевле покупки и транспортировки уже готового продукта;

– компактность и простота используемой аппаратуры;

– возможность автоматизации процесса.

Кроме того, гипохлоритный раствор, полученный электрохимическим методом из водных растворов хлорида натрия, не токсичен, легко отдает активный кислород, имеет небольшую молекулярную массу и малые размеры, благодаря чему легко проходит че-

рез клеточные мембраны и, следовательно, может окислять токсины, находящиеся не только в растворе, но и в клеточных структурах, что дает возможность использовать полученные растворы не только для извлечения марганца, но и для обеззараживания бытовых стоков.

#### 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 получением качественного марганцевого концентрата // КИМС. – 1987. – № 5. – С. 88–90.
3. Ковалев В.В. Интенсификация электрохимических процессов водоочистки. – Кишнев: 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., 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.
6. 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.
7. Мишурина О.А., Чупрова Л.В., Муллина Э.Р. Особенности химических способов извлечения марганца из технических растворов // Молодой ученый. – 2013. – № 5. – С. 84–86.
8. Мишурина О.А., Чупрова Л.В., Муллина Э.Р. Химические превращения кислород-содержащих ионов хлора растворов при разных значениях 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., Флис И.Е. Физико-химические основы отбелки целлюлозы: Химические и физико-химические свойства хлора и его кислородных соединений / под ред. К.П. Мищенко. – М.: Лесн. пром-ть, 1972. – 262 с.
12. Туманова Т.А. Исследование окислительных свойств водных растворов хлора и его кислородных соединений в связи с отделкой целлюлозы: дис. ... д-ра хим. наук. – Л.: ЛТА им. Кирова, 1974. – 519 с.