

Г.И. ГРИНЬ, докт. техн. наук, **Е.А. СЕМЕНОВ**, канд. техн. наук,
П.А. КОЗУБ, канд. техн. наук, **В.В. ПАНАСЕНКО**, студент,
НТУ “ХПИ”, Харьков

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ПО ИЗУЧЕНИЮ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ РАСТВОРОВ СОДЕРЖАЩИХ ИОНЫ МАРГАНЦА С ВОССТАНОВИТЕЛЯМИ И ОКИСЛИТЕЛЯМИ

Проведено теоретичні дослідження з вивчення взаємодії різних відновників та окислювачів з розчинами, що вміщують іони мангану. Надано зрівняльну оцінку ефективності цих відновників та окислювачів. Обрано найбільш придатний окислювач для процесу осадження сполук мангану з розчинів, що вміщують хлорид цього металу у лужному середовищі.

Theoretical researches on studying interaction of various reducers and oxidizers with solutions which contain ions of manganese are spending. The comparative estimation of efficiency of these reducers and oxidizers is given. The most suitable oxidizer for process of precipitation of compounds of manganese of solutions which contain chloride of this metal in the alkaline environment is chosen.

Введение

Переходные металлы и их соединения применяются в различных отраслях промышленности, таких как металлургическая, нефтехимическая, химическая, электрохимическая, машиностроительная, электроэнергетическая и другие, в которых образуется целый ряд отходов содержащих в своем составе металлы и их соединения. В то же самое время отходы могут быть ценным вторичным сырьём для промышленности. Для повторного использования ценных компонентов содержащихся в отходах, их вначале извлекают, а затем перерабатывают известными способами. Чаще всего для извлечения ценных компонентов из отходов применяют минеральные кислоты или их смеси. В результате, металлы переходят в раствор в виде солей соответствующих кислот, из которых затем с использованием электрохимических или реагентных методов их выделяют в свободном виде или в виде соединений.

Примером служит производство синтетических алмазов, в технологическом цикле которого на стадии синтеза в качестве растворителя углерода используют смесь металлического марганца и никеля. Продукт синтеза алмазов представляет собой прочный агломерат, от которого отделить металлы физическими методами невозможно. Для отделения их от алмаза и непрореаги-

ровавшего графита агломерат подвергают обработке соляной кислотой, иногда с добавлением азотной. В результате обработки металлы переходят в раствор в виде хлоридов [1]. Растворы после растворения металлов представляют собой растворы соляной кислоты ($\omega \approx 5$ % масс.), содержащие MnCl_2 и NiCl_2 . Для дальнейшего извлечения металлов из растворов их осаждают с использованием Na_2CO_3 в виде соответствующих солей.

Один из недостатков этого способа – неполное осаждение соединений этих металлов при $\text{pH} = 8,5 - 9,5$. Это приводит не только к потере ценных компонентов, но и к загрязнению окружающей среды. Неполное осаждение соединений марганца и никеля из растворов связано с тем, что при осаждении образуются карбонаты этих металлов, растворимость в воде которых при 25°C составляет 0,001 г/л и 0,0026 г/л NiCO_3 и MnCO_3 соответственно.

В ряде соединений NiCO_3 , $\text{Ni}(\text{OH})_2$, $\text{Ni}(\text{OH})_3$, $\text{Ni}(\text{OH})_2 \cdot \text{NiCO}_3$ наиболее растворимая соль – NiCO_3 . Среди соединений марганца: MnCO_3 , $\text{Mn}(\text{OH})_2$, $\text{Mn}(\text{OH})_3$, $\text{Mn}(\text{OH})_4$ наиболее растворимое соединение – карбонат марганца [2]. Из сказанного следует, что для увеличения степени осаждения марганца и никеля из растворов, их целесообразно осаждать в виде трех- или четырехвалентных соединений, растворимость которых меньше, чем двухвалентных. На практике это может быть достигнуто путем изменения окислительно-восстановительного потенциала (ОВП) раствора при осаждении, который можно регулировать, используя различные восстановители и окислители. Существующих восстановителей и окислителей, которые можно на практике использовать для осаждения соединений марганца и никеля множество. Чтобы экспериментально установить наиболее эффективный и целесообразный из них, необходимо провести большое количество лабораторных исследований. Проведение соответствующих термодинамических расчетов позволяет сократить число лабораторных исследований, а так же выбрать наиболее эффективный восстановитель или окислитель. В результате проведенного предварительного литературного обзора было установлено, что сравнительная характеристика восстановителей и окислителей, которые могут использоваться для осаждения соединений марганца и никеля из растворов в доступной литературе отсутствует.

Методика исследований

Известно, что марганец, в отличие от никеля, может принимать степени окисления +2, +3, +4, +6, +7, что делает осаждение соединений марганца из

растворов более сложным, чем никеля, поэтому сначала было изучено влияние восстановителей и окислителей на осаждение соединений марганца.

Среди рассматриваемых восстановителей и окислителей выделили наиболее распространенные в промышленной практике – HCOOH , HCOH , CO , H_2 , CH_4 , KMnO_4 , $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$, NaClO , FeCl_3 , Cl_2 , O_3 , O_2 , H_2O_2 . Для установления возможности протекания взаимодействия между ними и соединениями марганца использовали изменение изобарно-изотермического потенциала соответствующих систем при постоянной температуре и давлении (ΔG): $\Delta G_{p,t} = -n \cdot F \cdot E_{p,t}$ [3].

Из уравнения позволяющего рассчитать ΔG видно, что его значение зависит от числа электронов участвующих в процессе и значения окислительно-восстановительного потенциала (E), который в свою очередь зависит от концентрации реагирующих веществ или парциальных давлений и pH .

Для упрощения вычислений все расчеты проводили для температуры 298 К, концентрации компонентов в растворе 1 моль/л и парциальном давлении газов 1 атм. Единственный параметр, который изменялся – это pH , значение которого задавалось с помощью NaOH . Это позволило использовать при расчетах значения стандартных электродных потенциалов (E^0), взятых из работы Пурбе [4].

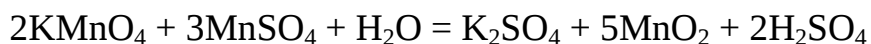
Результаты и их обсуждение

Вначале был рассмотрен случай осаждения в системах без добавления окислителя, но при доступе воздуха. В отсутствие окислителя основной продукт осаждения двухвалентного марганца – $\text{Mn}(\text{OH})_2$. Область его преобладания находится между линиями термодинамического равновесия воды с продуктами её восстановления и окисления, а так же ниже линии равновесия ионов H^+ с водородом на диаграмме $\text{pH} - E$. Поскольку потенциалы образования Mn_3O_4 и Mn_2O_3 равны 0,462 и 0,689 В соответственно и меньше ОВП выделения O_2 ($E = 1,228$ В) [4], то при осаждении соединений марганца из растворов возможно окисление марганца до Mn_3O_4 и Mn_2O_3 при $\text{pH} = 6,5 - 9,5$ и более кислородом воздуха. Так как присутствующие в растворе ионы Cl^- могут существовать при $\text{pH} = 0 - 14$ и $E = -1,8 \div 1,4$ В, то кислородом их термодинамически окислить невозможно.

Известно, что марганец более сильный восстановитель, чем никель, его ОВП $E = -1,179$ В. Окислительно-восстановительные потенциалы HCOOH , HCOH , CO , H_2 , CH_4 составляют - 0,267; - 0,030; - 0,103; 0,000; 0,169 В соот-

ветственно [4]. Поскольку марганец более сильный восстановитель чем перечисленные восстановители, то термодинамически невозможно выделение металлического марганца и окисление хлорид-ионов до Cl_2 при использовании восстановителей, поэтому их применение нецелесообразно.

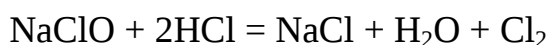
Найдено, что при $\text{pH} = 6 - 9,5$ термодинамически возможно окислить ионы двухвалентного марганца до MnO_2 , используя KMnO_4 , что хорошо согласуется с литературными данными [5]:



Однако в интервале $\text{pH} = 0 \div 2$ появляется возможность окисления хлорид-ионов перманганатом калия до свободного хлора, поэтому использование KMnO_4 нецелесообразно.

ОВП $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ ($E = 2,01 \text{ В}$) свидетельствует о возможности окисления иона Mn^{2+} до MnO_2 и даже до MnO_4^- . Осаждение из растворов, содержащих хлорид-ионы может привести к появлению продуктов содержащих хлор в различной степени окисления, в том числе и иона ClO_3^- , что значительно усложняет процесс. При этом в растворе будут дополнительно накапливаться ионы SO_4^{2-} , что делает использование $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ нецелесообразным.

Найдено, что при использовании в качестве окислителя NaClO термодинамически возможно окислить ионы Mn^{2+} до MnO_2 при $\text{pH} \geq 7$. Если сравнить ОВП для NaClO ($E = 1,715 \text{ В}$) с потенциалом для выделения Cl_2 ($E = 1,393 \text{ В}$) и окисления ионов Cl^- до ClO_4^- ($E = 1,389 \text{ В}$), то можно сделать вывод о термодинамической возможности окисления Cl^- до Cl_2 и ClO_4^- . Известно, что при $\text{pH} < 7$ возможно взаимодействие между HCl и NaClO [5]:



Таким образом, использование в качестве окислителя NaClO при осаждении соединений марганца из растворов содержащих HCl и MnCl_2 нецелесообразно из-за возможности выделения хлора.

ОВП хлора ($E = 1,393 \text{ В}$), свидетельствует о том, что хлорид-ионы невозможно окислить ионом Fe^{3+} ($E = 0,771 \text{ В}$), однако термодинамически возможно окислить марганец до Mn_3O_4 и Mn_2O_3 в нейтральных и щелочных средах. Поскольку в продуктах осаждения возможно накопление гидроксидов железа, то использование FeCl_3 для осаждения соединений марганца непригодно.

Хлор в интервале $\text{pH} = 0 \div 4$ термодинамически даёт возможность окислять ион Mn^{2+} до MnO_2 . Поскольку в нейтральных и щелочных средах хлор существует в виде иона ClO^- , то марганец также может окисляться хлором до Mn_3O_4 , Mn_2O_3 и MnO_2 . Однако в виду высокой коррозионной активности и химической опасности использование хлора в качестве окислителя для осаждения соединений марганца нецелесообразно.

Так как ОВП H_2O_2 $E = 1,776 \text{ В}$, то можно сделать вывод, согласно которому в слабокислых, нейтральных и щелочных средах термодинамически возможно окисление двухвалентного марганца пероксидом водорода до Mn_3O_4 и Mn_2O_3 . Известно, что хлорид-ионы могут окисляться пероксидом водорода только при концентрации последнего $\omega > 50 \text{ \% масс.}$, при более низких концентрациях H_2O_2 выделения Cl_2 не происходит [5], что позволяет проводить процесс осаждения в стабильных условиях.

Исходя из проведенных расчетов использование O_2 и H_2O_2 наиболее целесообразно и экологически безопасно. Использование в качестве окислителя кислорода способствует увеличению затрат связанных с перемешиванием при осаждении. Поскольку окисление кислородом протекает на границе раздела фаз, а окисление с использованием H_2O_2 в жидкой фазе, то скорость окисления соединений марганца кислородом меньше скорости окисления с H_2O_2 , при одинаковых условиях осаждения. Поэтому пероксид водорода с технологической точки зрения наиболее целесообразный окислитель. Результаты расчетов, а так же возможные продукты осаждения соединений марганца из растворов приведены в таблице.

Таблица

Продукты осаждения соединений марганца при использовании восстановителей и окислителей

Восстановители и окислители	Возможные продукты осаждения		
	твёрдая фаза	жидкая фаза	газовая фаза
1	2	3	4
HCOOH	Mn(OH)_2	NaCl	отсутствуют
HCOH	Mn(OH)_2	NaCl	отсутствуют
CO	Mn(OH)_2	NaCl	отсутствуют
H_2	Mn(OH)_2	NaCl	отсутствуют
CH_4	Mn(OH)_2	NaCl	отсутствуют
KMnO_4	Mn(OH)_2 , Mn_3O_4 , Mn_2O_3 , MnOOH , MnO_2	NaCl , KCl	Cl_2

Продолжение таблицы

1	2	3	4
$(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$	$\text{Mn}(\text{OH})_2$, Mn_3O_4 , Mn_2O_3 , MnOOH , MnO_2	NaCl , NaClO_3 , NaClO_4 , NH_4Cl , Na_2SO_4 , NaMnO_4	Cl_2
NaClO	$\text{Mn}(\text{OH})_2$, Mn_3O_4 , Mn_2O_3 , MnOOH , MnO_2	NaCl , NaClO_4	Cl_2
FeCl_3	$\text{Mn}(\text{OH})_2$, Mn_3O_4 , Mn_2O_3 , MnOOH , $\text{Fe}(\text{OH})_2$, $\text{Fe}(\text{OH})_3$	NaCl	отсутствуют
Cl_2	$\text{Mn}(\text{OH})_2$, Mn_3O_4 , Mn_2O_3 , MnOOH , MnO_2	NaCl	отсутствуют
O_3	$\text{Mn}(\text{OH})_2$, Mn_3O_4 , Mn_2O_3 , MnOOH , MnO_2	NaCl , NaClO_3 , NaClO_4 , NaMnO_4 , Na_2MnO_4	Cl_2 , O_2
O_2	$\text{Mn}(\text{OH})_2$, Mn_3O_4 , Mn_2O_3 , MnOOH	NaCl	отсутствуют
H_2O_2	$\text{Mn}(\text{OH})_2$, Mn_3O_4 , Mn_2O_3 , MnOOH	NaCl	отсутствуют

Выводы

Таким образом, в результате приведенных расчетов была изучена возможность использования ряда восстановителей и окислителей в процессе осаждения соединений марганца из растворов, которые позволили предположить состав продуктов осаждения и на основании этого выбрать оптимальный окислитель. Получено, что только H_2O_2 является наиболее целесообразным окислителем, поскольку его применение способствует проведению стабильного осаждения, характеризуется отсутствием газофазных продуктов и более высокой скоростью окисления по сравнению с кислородом. Полученные данные могут быть использованы для выбора окислителя процессов осаждения других металлов, в том числе и для никеля.

Список литературы: 1. Синтетические сверхтвердые материалы: В 3-х т. / Алешин В.Г., Андреев В.Д., Богатырева Г.П., Шульженко А.А. / Под ред. Новикова Н.В. – К., 1986. – Т.1.: Синтез сверхтвердых материалов. – 280 с. 2. Ефимов А.И., Белорукова Л.П., Василькова И.В., Чечев В.П. Свойства неорганических соединений. Справочник. – Л.: Химия, 1983. – 392 с. 3. Антропов Л.И. Теоретическая электрохимия: Учебник для химико-технологических специальных вузов. – М.: Высшая школа, 1984. – 519 с. 4. Pourbaix M. Atlas d'équilibres électrochimique. – Paris, 1963. 5. Шевченко М.А., Марченко П.В., Таран П.Н., Лизунов В.В. Окислители в технологии вододобработки. – К.: Наукова думка, 1979. – 175 с.

Поступила в редколлегию 23.04.07