

УДК 549.67:628.161

Т.Г. Василенко, доцент, канд. хім. наук

В.П. Коляда, доцент, канд. хім. наук

ПРО ВПЛИВ ПЕРМАНГАНАТУ КАЛІЮ НА ДІЮ МАРГАНЦЕВОГО ЦЕОЛІТУ В ПРОЦЕСІ ВОДОПІДГОТОВКИ

Запорізька державна інженерна академія

Выполнено теоретическое исследование влияния продуктов разложения перманганата калия на ускоряющее действие марганцевого цеолита при их совместном применении в процессе водоподготовки.

Ключевые слова: цеолиты, диоксид марганца, перманганат калия, катализ, водоподготовка, удаление примесей

Виконано теоретичне дослідження впливу продуктів розкладання перманганату калію на прискорювальну дію марганцевого цеоліту за їх сумісної присутності у процесі водопідготовки

Ключові слова: цеоліти, діоксид марганцю, перманганат калію, каталіз, водопідготовка, видалення домішок

The theoretical research of influence the potassium permanganate decomposition products on the manganese zeolite accelerating effect in their joint application at water treatment are carried out.

Keywords: zeolites, manganese dioxide, potassium permanganate, catalysis, water treatment, removal of impurities

Вступ. Тенденції розвитку водопідготовки [1] зумовлюють особливу увагу до вирішення проблеми покращення показників якості води, які залежать від присутності у ній сторонніх домішок.

Аналіз досягнень. Слід зазначити, що останнім часом все більш популярними для очищення води від сторонніх домішок стають методи, які засновано на застосуванні цеолітів [2,3]. Цеоліти, які є природним мінералом, відносять до класу каркасних алюмосилікатів, що володіють сукупністю сорбційних, селективно-йонобмінних, молекулярно-ситових та каталітичних властивостей.

У воді, як правило, є присутніми домішки заліза (II) та марганцю (II), сполуки яких мають бути усуненими. Згідно з роботою [4] видалення іонів заліза Fe^{2+} здійснюють осадженням окисненого заліза (III) з одержанням і подальшою коагуляцією малорозчинного гідроксиду заліза (III) $[Fe(OH)_3]$, що характеризується найменшим з гідроксидів значенням величини добутку розчинності ($PP = 3,2 \cdot 10^{-38}$) і, тому дозволяє досягти майже повного видалення заліза з води завдяки використанню реакцій обміну [5].

Що стосується марганцю (II), то його гідроксид (II) $[Mn(OH)_2]$ ($PP = 1,9 \cdot 10^{-13}$) та гідроксид (III) $[Mn(OH)_3]$, що утворюється під час окиснення, по-перше, суттєво більш розчинні у воді, ніж $Fe(OH)_3$ і, по-друге, нестійкі у водному розчині [5]. Тому застосування обмінних реакцій

утворення гідроксидів марганцю для видалення його з води безпосередньо, на відміну від заліза, не представляється можливим. Проте, для марганцю характерні окисно-відновні реакції, тому проблему деманганзації доцільно вирішувати із застосуванням зазначених реакцій. Під час використання таких реакцій доводиться враховувати, що кожна зі ступіней окиснення марганцю не є стійкою, тому його видалення пов'язане з пошуком прийнятних альтернативних вирішень. Так, на практиці випробувано спосіб видалення марганцю (II) під час водопідготовки за допомогою марганцевого цеоліту, для якого, як виявилось, характерними є виняткова окисно-відновна активність і каталітичні властивості, що посилюються, за спільним застосуванням з перманганатом калію ($KMnO_4$). Пояснити механізм впливу продуктів розкладання марганцевого цеоліту з перманганатом калію під час очищення води від сполук марганцю представляється корисним завданням.

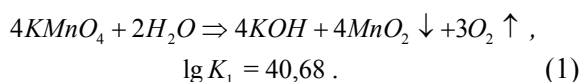
Постановка завдання. Метою роботи є вивчення механізму каталітичної дії марганцевого цеоліту за наявності перманганату калію. Дослідження спрямовано на аналіз ймовірності протікання запропонованих окисно-відновних реакцій, можливих під час видалення сполук марганцю (II), із застосуванням відповідних ним розрахунків термодинамічних констант рівноваги; на обчислення вільної енергії Гіббса, що використовують для оцінки реакції розкладання перманганату калію у нейтральному середовищі; а також на детальний аналіз процесів, що відбу-

ваються у розчині та на межі поверхні розділу фаз «цеоліт - розчин».

Обговорення результатів теоретичних досліджень. Марганцевий цеоліт являє собою дрібнозернистий продукт із добре розвинутою структурою поверхні. У вузлах кристалічної решітки цеоліту знаходяться реакційно-активні центри молекул оксиду марганцю (IV) – переносника електронів і каталізатора окисно-відновних процесів, що відбуваються на межі розділу фаз. Завдяки адсорбційним властивостям поверхня цеоліту спроможна додатково поглинати окисники, які присутні у воді: розчинені кисень або хлор, які утворюються під час хлорування води, йони гіпохлориту або інші окисники, наприклад, перманганат калію, які посилюють каталітичну активність цеоліту [1].

Застосування перманганату калію разом з марганцевим цеолітом, як виявилось, має ключове значення під час видалення марганцю з води, що очищують. По-перше, у водному розчині відбувається розкладання реагенту, що супроводжується утворенням двох нових окисників – оксиду марганцю (IV) та кисню, здатних адсорбуватися на поверхні цеоліту. По-друге, компоненти рівноваги пов'язані з перманганатом калію константою рівноваги та, діючи окремо у розчині та на поверхні цеоліту, додатково прискорюють процес окиснення на цеоліті, збільшуючи його активність і у розчині. Таким чином, прискорення окиснення марганцю (II) на марганцевому цеоліті обумовлено дією трьох чинників: прямого каталітичного окиснення марганцю (II) на самому цеоліті та двома процесами окиснення домішок компонентами рівноваги в об'ємі розчину та на межі поверхні розділу фаз «цеоліт - розчин».

Специфічна особливість перманганату калію, як окисника, полягає в тому, що зазначена сполука, по-перше, поводить по-різному залежно від рН середовища, у нейтральному середовищі, розкладаючись, утворює оксид марганцю (IV), продукт генетично пов'язаний із структурою цеоліту, а по-друге, його каталітичні властивості проявляються на цеолітах тільки під час використання малої концентрації $KMnO_4$. Характерним є те, що в нейтральному розчині здійснюється внутрішньо-молекулярне розкладання реагенту, що супроводжується окисненням води та змінюванням рН середовища:



У рівнянні реакції (1) наведено зручну для оцінки порівняльних даних величину логарифма

умовної термодинамічної константи рівноваги $\lg K_1$, при цьому сама константа відповідає антилогарифму та набуває значення $K_1 = 4,79 \cdot 10^{40}$. Логарифм константи розраховано за допомогою деяких перетворень, одержаних під час використання формули Нернста [6] за рівнянням:

$$\lg K_1 = \frac{(E_{Ox}^0 - E_{Red}^0) \cdot n}{0,059}, \quad (2)$$

де E_{Ox}^0, E_{Red}^0 – стандартні окисні потенціали окисника та відновника відповідно; n – загальна кількість електронів, що беруть участь у окисно-відновному процесі, $n = 12$ для реакції (1).

Для розрахунків $\lg K_1$ використано значення стандартних окисних потенціалів окисника – перманганату калію та відновника – води; в нейтральному середовищі за рН = 7 вони складають відповідно +0,60 і +0,40 В [6].

З метою підтвердження ймовірності протікання реакції (1) обчислено значення вільної енергії Гіббса ($\Delta G_{x,p}$) за формулою [7]:

$$\Delta G = -n \cdot F \cdot \Delta E^0, \quad (3)$$

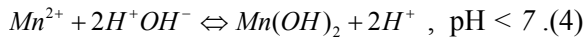
де F – число Фарадея; ΔE^0 – різниця стандартних окисних потенціалів окисника та відновника.

Аналіз одержаних розрахункових даних вказує на повноту перетворення перманганату калію під час його розкладання у водному розчині та незворотність реакції (1). Про це також свідчить обчислене значення вільної енергії Гіббса, що складає $\Delta G_{x,p} = -231,8 \text{ кДж}$, яке підтверджує ймовірність протікання процесу в нейтральному середовищі тільки у прямому напрямі ($\Delta G_{x,p} < 0$).

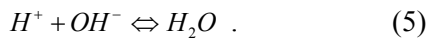
Слід зазначити, що, реагент, розкладаючись, утворює рівноважну суміш, яка вміщує перманганат калію, малорозчинний оксид марганцю (IV), газоподібний кисень та гідроксид калію. Одна частина компонентів рівноваги адсорбується на поверхні цеоліту та, множачи кількість активних центрів на ньому, прискорює реакції гетерогенного окиснення домішок; інша частина компонентів рівноважної системи діє в розчині, окиснюючи домішки у гомогенному середовищі. Оскільки реакції окиснення йонів марганцю Mn^{2+} в обох фазах відбуваються одночасно, швидкість їх збільшується, а прискорення реакцій обумовлено у кінцевому підсумку дією каталізатора - оксиду марганцю (IV) та кисню. Таким чином, за використанням малої концентрації перманганату калію, кожен з компонентів рівноваги відіграє свою ключову роль у забезпеченні процесів, які відбуваються на поверхні цеоліту та у розчині.

Проаналізуємо можливі впливи цих компонентів.

1. Дія гідроксиду KOH . Солі марганцю (II) типу $MnCl_2$ або $MnSO_4$ у водному розчині піддаються гідролізу з утворенням малорозчинного гідроксиду марганцю (II) та катіонів водню, накопичення яких змінює рН води, що очищують:

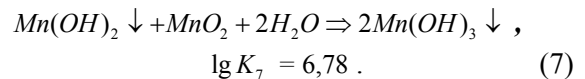
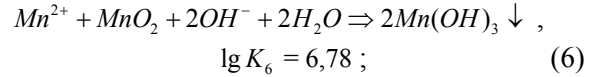


Гідроксид KOH , який утворюється під час розкладання перманганату калію, виконує роль нейтралізатора кислоти, яка з'являється за гідролізом солі марганцю (II), та дозволяє підтримувати середовище нейтральним відповідно за реакцією:



2. Дія MnO_2 . Оксид марганцю (IV), відіграє потрійну роль у посиленні каталітичного ефекту марганцевого цеоліту. По-перше, зазначена сполука генетично входить до складу структури марганцевого цеоліту та, беручи участь у реакціях гетерогенного окиснення, прискорює їх; за відсутності перманганату калію окиснення домішок марганцю (II) здійснюється тільки на поверхні цеоліту. По-друге, під час додавання перманганату калію до цеоліту в розчині відбувається його розкладання: одна рівноважна частина молекул оксиду марганцю (IV), що утворилися, адсорбується із розчину на поверхні цеоліту, збільшуючи кількість активних центрів окиснення на ньому, призводячи до додаткового прискорення гетерогенного процесу на цеолітах. По-третє, інша рівноважна частина, молекул оксиду марганцю (II), що утворилися у розчині, діє у вигляді колоїдних частинок складу

$\left[\left(MnO_2^0 \right)_m (n-x)OH^- \right]^{n-}$ та окиснює домішки марганцю (IV) в гомогенному середовищі, також прискорюючи каталітичний ефект реакції окиснення. Реакції можливого окиснення домішкових іонів марганцю Mn^{2+} або молекул його гідроксиду (II) оксидом марганцю (IV) наведено у схемах (6) та (7):



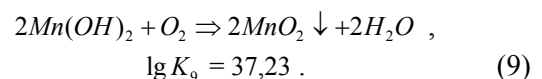
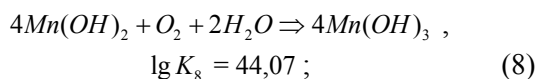
Слід зазначити, що реакції (6) та (7) можуть відбуватися з утворенням тільки одного продукту окиснення – гідроксиду марганцю (III). Реакції характеризуються однаковим ступенем перетворення, про що свідчить рівність $\lg K_6$ та $\lg K_7$, проте, зазначений гідроксид є нестійким у водному розчині та може, існувати як проміжна сполука, через яку відбувається окиснення.

3. Дія кисню O_2 . Кисень, що утворюється під час розкладання перманганату калію, на момент виділення з'являється у розчині в атомарному стані та, будучи сильним окисником, виступає у ролі дезодоранту, помітно покращуючи органолептичні показники якості води. Як окисник, кисень бере участь у всіх процесах перетворення сполук марганцю, про що свідчить ряд стандартних окисно-відновних потенціалів для деяких кисневмісних сполук марганцю під час їх перетворення у нейтральному або слаболужному середовищі, що наведено у табл. 1 [8].

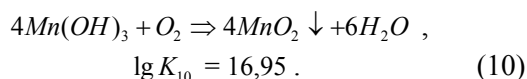
Таблиця 1 – Окисні потенціали деяких кисневмісних сполук марганцю

Ox/Red пара	$Mn(OH)_3 / Mn(OH)_2$	$MnO_2 / Mn(OH)_2$	$MnO_2 / Mn(OH)_3$	$MnO_4^- / Mn(OH)_2$	MnO_4^- / MnO_2	$(O_2 + 2H_2O) / 4OH$
$E^0_{Ox/Red}, V$	-0,25	-0,15	+0,15	+0,34	+0,60	+0,40

За значенням потенціалів визначено напрями реакцій окиснення сполук марганцю (II), розраховано значення умовних термодинамічних констант рівноваги K , а також подано їх логарифми, що дозволило зробити висновки про повноту протікання процесів окиснення киснем. Реакції можливого окиснення марганцю (II) киснем до сполук марганцю (III) і (IV) подано у рівняннях (8) і (9):



Порівняння значень $\lg K_8$ і $\lg K_9$ показує, що обидві реакції є рівно ймовірними та відбуваються із достатньою глибиною перетворення. Проте слід зазначити, що, окиснення сполук марганцю (II) за реакціями (6)-(8), призводить до утворення нестійкого у водному розчині малорозчинного гідроксиду марганцю (III), який, під час утворення, відразу окиснюється до оксиду марганцю (IV), стійкого у воді, за реакцією:

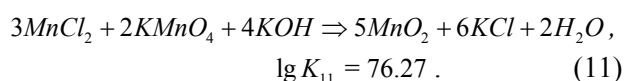


Рівність значень констант рівноваги для реакцій (6) і (7) та відмінність від величини $\lg K_8 = 44,07$ для реакції (8) вказує на те, що окиснення сполук марганцю (II) киснем ймовірніше, ніж окиснення оксидом марганцю (IV).

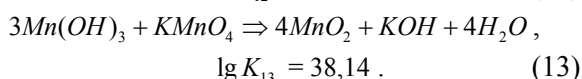
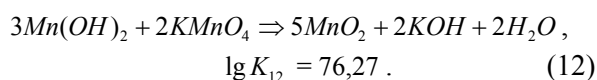
Слід зазначити, що відповідно до реакції (10) відбувається подальше окиснення гідроксиду марганцю (III) до його оксиду (IV), проте менше значення $\lg K_{10}$ (16,95) у порівнянні з $\lg K_8$ (44,07) свідчить, що стадія реакції (9) є більш повільною і тому лімітує швидкість окиснення гідроксиду марганцю (III) киснем.

В цілому, рівняння реакцій (8)-(10) вказують на безпосередню участь кисню у прихованих процесах окиснення гідроксидів марганцю (II) і (III) до кінцевого продукту – оксиду марганцю (IV), що сприяє регенерації каталізатора MnO_2 . Гідроксид марганцю (III), в свою чергу, є проміжною сполукою, через яку здійснюється окиснення домішки марганцю (II).

3. Дія $KMnO_4$. Перманганат калію безпосередньо бере участь в окисненні іонів марганцю Mn^{2+} за нижче наведеною схемою:



Окиснення гідроксидів марганцю (II) та (III) перманганатом калію здійснюється за реакціями (12) та (13):



Порівняння логарифмів констант рівноваги реакцій (11)-(13) вказує на найбільшу ймовірність процесу окиснення сполук марганцю (II) перманганатом калію. Виключно цінним є те,

що каталітичний ефект перманганату калію проявляється тільки під час використання його малих концентрацій та тільки у нейтральному середовищі, а утворення кисню під час розкладання перманганату калію є головним чинником регенерації каталізатора – оксиду марганцю (IV).

Висновки.

1. Показано, що у нейтральному середовищі перманганат калію піддається внутрішньо-молекулярному розкладанню, окиснюючи воду та частково змінюючи рН розчину. Розчин лугу, що утворюється під час розкладання реагенту, нейтралізує кислотність, спричинену гідролізом домішкових сполук марганцю (II) і регулює рН води, яку очищують.

2. Встановлено, що оксид марганцю (IV), який утворюється під час розкладання перманганату калію, сприяє посиленню каталітичної активності марганцевого цеоліту. Прискорення реакції відбувається, як на поверхні, завдяки частковій адсорбції оксиду марганцю (IV) й утворенню додаткових центрів окиснення на цеоліті, так і в об'ємі розчину як результат окиснення домішки марганцю (II) колоїдними частинками оксиду марганцю (IV).

3. Відмічено, що кисень, який утворюється під час розкладання перманганату калію, виступає у подвійній ролі: дезодоранту, який покращує органолептичні показники якості води та газоподібного окисника – конкурента. Кисень прискорює каталітичну активність твердого цеоліту, внаслідок адсорбції на ньому та окиснює домішки марганцю, діючи у розчині.

4. Показано, що каталітичні властивості перманганату калію проявляються тільки за малої його концентрації і тільки у нейтральному середовищі та пояснюються спроможністю марганцю приймати змінні ступені окиснення. Концентрація перманганату калію у міру його витрачання регулярно поповнюється, тому вміст оксиду марганцю (IV) залишається незмінним.

Бібліографічний список

1. **Хохрякова, Е. Н.** Водоподготовка [Текст] / Е. Н. Хохрякова, Я. Е. Резник. – Справочник; под ред. С. Е. Беликова. – М. : Аква-Терм, 2007. – 240 с. – Библиогр.: с. 238-239. – 250 экз. – ISBN5-902561-09-4(978-5-902561-09-5).
2. http://www.aqua-venture.ru/page_11_ceolitovye.html. Innovatively industrial group «Aqua-Venture». – Выбора: 09.09.2016.
3. **Куксина, Е. В.** Фильтры серии «Арго» как источник качественной воды [Текст] / Е. В. Куксина, Н. Ф. Соболева; под ред. В.А. Саломатина. – Новосибирск : ООО «Сибир-Цео», 2005. – 56 с. – Библиогр. с. 54-56. – 200 экз.
4. **Кульский, Л. А.** Справочник по свойствам, методам анализа и очистке воды [Текст] / Л. А. Кульский, И. Т. Гороновский, А. М. Когановский., М. А. Шевченко. В двух частях. Ч. 2. – Киев : Наукова думка, 1980. – 1206 с. – Библиогр.: с. 947-952. – 9000 экз.

5. **Лур'є, Ю. Ю.** Справочник по аналитической химии [Текст] / Ю. Ю. Лур'є. – 5-е изд., перераб. и доп. – М. : Химия, 1979. – 480 с. – Библиогр.: с. 349. – 80000 экз.
6. **Карапетьянц, М. Х.** Введение в теорию химических процессов [Текст] / Учеб. пособие. – М. Х. Карапетьянц. – 3-е изд., перераб. и доп. – М. : Высшая школа, 1981. – 339 с. – Библиогр.: с. 332-336. – 27000 экз.
7. **Базаров, И. П.** Термодинамика [Текст] / И. П. Базаров. – М. : Высшая школа, 1991. – 376 с. – Библиогр.: с. 373-375. – 20000 экз. – ISBN 5-06-000626-3.
8. **Чистяков, Ю. В.** Основы бионеорганической химии [Текст] / Ю. В. Чистяков. – М. : Химия, Колос, 2007. – 539 с. – Библиогр.: с. 518. – 300 экз. – ISBN5-978-5-98109-049-3.

Стаття надійшла до редакції 07.09.2016 р.
Рецензент, проф. Г.Б. Кожемякін

Текст даної статті знаходиться на сайті ЗДІА в розділі Наука
<http://www.zgia.zp.ua>