

УДК 669.743.27: 669.054.83

## ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ ПРОЦЕССА ОСАЖДЕНИЯ ИОНОВ $Mn^{2+}$ ИЗ СТОЧНЫХ ВОД С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ В КАЧЕСТВЕ РЕАГЕНТА-ОКИСЛИТЕЛЯ СУСПЕНЗИИ ХЛОРНОЙ ИЗВЕСТИ

Медяник Н.Л., Мишурина О.А.

ФГБОУ ВПО «Магнитогорский государственный технический университет им. Г.И. Носова»,  
Магнитогорск, e-mail: olegro74@mail.ru

Статья посвящена актуальному вопросу переработки сточных вод ГОКов медноколчеданных месторождений. Рассмотрена актуальность переработки техногенных вод, формирующихся на территории горных предприятий, с целью селективного извлечения ионов марганца. Выявлены факторы, влияющие на формирование марганецсодержащих сточных вод. Предложен комплекс методов по переработке и очистке гидротехногенных марганецсодержащих образований. Обоснована целесообразность применения метода окислительного осаждения для извлечения ионов марганца из гидротехногенных образований ГОКов медноколчеданных месторождений. В качестве реагента-окислителя предложено использование растворов хлорной извести. Обозначены рациональные условия эффективного выделения марганца из сточных вод методом реагентного окислительно-восстановительного осаждения. Установлен оптимальный диапазон выделения ионов марганца в виде нерастворимых форм. Рассмотрен химизм протекания процесса окислительно-восстановительного осаждения с участием хлорной извести. Предложена методика расчета реагента-окислителя для полного количественного выделения ионов марганца в виде дисперсной фазы.

**Ключевые слова:** марганец, техногенные воды, условия, процесс, окислитель, осаждение, хлорная известь

## STUDY OF KINETICS PROCESS THE DEPOSITION OF $Mn^{2+}$ IONS FROM WASTEWATER WITH THE USE AS A REAGENT-OXIDANT OF THE SLURRY OF BLEACH

Medyanik N.L., Mishurina O.A.

Nosov Magnitogorsk State Technical University, Magnitogorsk, e-mail: e-mail: olegro74@mail.ru

The article is devoted to the topical issue of processing sewage processing plants base metal massive sulphide deposits. Considers the relevance of the processing waste waters originating in the territory of the mining enterprises for the purpose of selective extraction of ions of manganese. The factors influencing the formation of manganese-containing wastewater. It proposes a set of methods for processing and cleaning of waste waters at the manganese formations. The expediency of application of the oxidative deposition method for the extraction of manganese ions from waste waters at formations GOK copper-pyrite deposits. As reagent-oxidant suggested use of solutions of chloride of lime. Marked rational conditions for the effective separation of manganese from wastewater by the method of chemical oxidation-vosstanovitel'nogo deposition. The optimum range of the ions of manganese in the form of insoluble forms. Considered the chemistry of the process oxidation-reduction deposition with the participation of bleach. The methods of calculating the reagent-oxidizer for the complete quantity of ions of manganese in the form of a dispersed phase.

**Keywords:** manganese, waste water, conditions, process, developer, deposition, bleach

Некоторые из тяжелых металлов, присутствующих в сточных водах ГОКов Южного Урала, относятся к числу редких и дорогостоящих, и их селективное выделение представляет собой самостоятельный интерес для дальнейшей переработки и вторичного использования. К числу таких металлов можно отнести и марганец, соединения которого эффективно используются в металлургической отрасли [1, 2, 6].

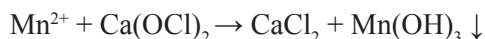
В процессе исследования были изучены шахтные и подотвальные воды ГОКов Южного Урала. Содержание ионов марганца в исследуемых водах достаточно велико и варьируется в пределах от 12 до 260 мг/дм<sup>3</sup>, что позволяет считать сточные воды ГОКов Южного Урала техногенными источниками соединений марганца, поэтому целесоо-

бразно рассмотрение проблемы его извлечения [3, 5, 7].

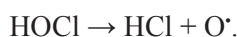
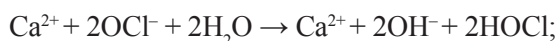
Практически все горнопромышленные предприятия Уральского региона для обработки сточных вод в настоящее время используют метод известкования, позволяющий выделять основную массу тяжелых и цветных металлов в виде гидроксидов и основных солей. Данный метод не дает возможности селективно извлекать ионы марганца, т.к. наряду с марганцем из раствора также осаждаются ионы и других металлов: меди, цинка, железа, свинца и т.д. Поэтому для селективного извлечения ионов марганца необходимо внести изменения в существующую технологию доочистки сточных вод на вышеуказанных ГОКах.

С целью рассмотрения возможности селективного извлечения ионов марганца (II) из вышеуказанных сточных вод был исследован процесс извлечения его путем окислительно-восстановительного осаждения до нерастворимых форм  $Mn(OH)_3$  и  $Mn(OH)_4$  с использованием в качестве реагента-окислителя суспензии хлорной извести.

Суть данного метода заключается в окислении ионов марганца (II) хлорной известью  $Ca(OCl)_2$  до ионов марганца (IV). По схеме [4]:



Хлорная известь, содержащая анион слабого электролита ( $K_{к(НСlO)} = 5 \cdot 10^{-8}$ ), в водном растворе гидролизуетсся 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 является сильнейшим окислителем [3, 4]:



В ходе исследования рассмотрен оптимальный способ внесения окислителя  $Ca(OCl)_2$  в исследуемый раствор: в сухом виде, в виде суспензии и в виде осветленного раствора, полученного путем отстаивания суспензии хлорной извести. Полученные данные позволяют сделать вывод, что наиболее целесообразно внесение окислителя в виде суспензии  $Ca(OCl)_2$ , т.к. процесс окисления ионов  $Mn$  (II) в этом случае протекает интенсивнее, что существенно снижает расход реагента-окислителя и время протекания окислительно-восстановительной реакции.

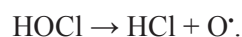
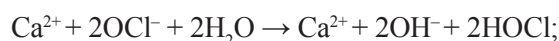
На начальном этапе исследования было рассмотрено влияние рН системы на полностью протекания процесса окислительно-восстановительного осаждения ионов марганца (II) суспензией хлорной извести.

Исследования проводились на стандартных модельных растворах с разными значениями рН (от 1,0 до 13,0) и постоянным содержанием ионов марганца (II) – 100 мг/дм<sup>3</sup>. Окислитель – хлорную известь, вносили в модельные растворы в виде свежеприготовленной суспензии. Полученные данные отображены на рис. 1.

Кривая зависимости полноты извлечения ионов марганца (II) суспензией хлорной извести от рН раствора, представленная на рис. 1, позволяет сделать вывод, что в интервале рН от 4,5 до 10,5 наблюдается более полное извлечение ионов марганца из раствора. Такой широкий интервал зна-

чений рН раствора, при котором возможно извлечение ионов  $Mn^{2+}$  методом окислительно-восстановительного осаждения объясняется особенностью окислительно-восстановительных свойств марганца в растворе.

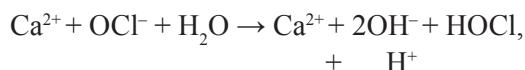
Изменение степени извлечения марганца из исследуемого раствора вне оптимального интервала значений рН связано со многими факторами: переходом металла в другую степень окисления; уменьшением процесса гидролиза соли  $Ca(OCl)_2$ . Так как данная соль содержит анион слабого электролита ( $K_{к(НСlO)} = 5 \cdot 10^{-8}$ ), то в процессе ее гидролиза в растворе образуется хлорноватистая кислота, которая под воздействием прямого солнечного света, а так же в результате взаимодействия с восстановителем (ионы  $Mn^{2+}$ ) преобразуется в соляную кислоту и атомарный кислород, который является сильнейшим окислителем:



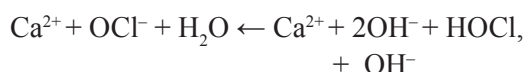
Поэтому уменьшение процесса гидролиза соли снижает окислительные свойства хлорной извести в растворе и, как следствие, замедляет скорость окислительно-восстановительного процесса.

Процесс гидролиза соли  $Ca(OCl)_2$  при внесении суспензии хлорной извести в модельные растворы с разными значениями рН может изменяться следующим образом:

– в кислой среде ионы среды ( $H^+$ ) связываются с ионами ( $OH^-$ ), образуя молекулы воды. Тогда, согласно принципу Ле-Шателье, гидролиз усилится, что в итоге приведет к усилению окислительных свойств хлорной извести:



– в щелочной среде произойдет увеличение концентрации ионов  $OH^-$  в правой части уравнения и тогда, согласно принципу Ле-Шателье, равновесие системы сместится в обратную сторону – в сторону подавления процесса гидролиза соли, что в итоге приведет к уменьшению окислительной способности хлорной извести:



На основании полученных данных можно сделать вывод, что осаждение ионов марганца (II) возможно при достаточно широком интервале, однако с большей скоростью процесс окислительно-восстановительного осаждения ионов марганца проте-

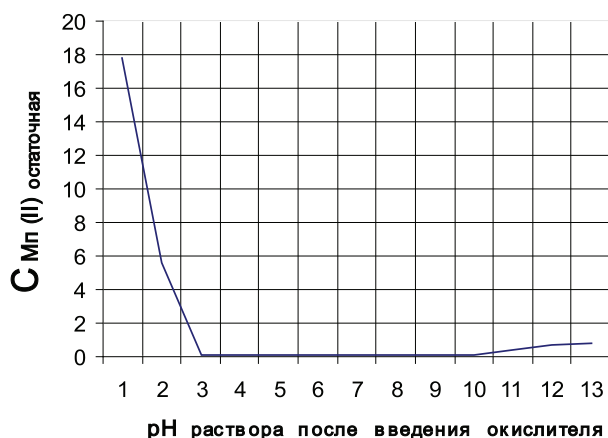


Рис. 1. Влияние pH раствора на полную извлечение ионов марганца (II) в виде нерастворимого осадка с использованием суспензии хлорной извести

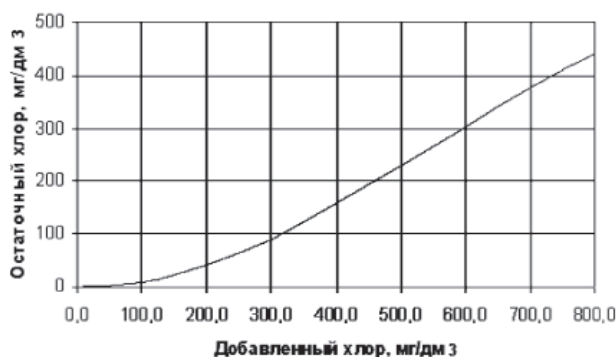


Рис. 2. Кривая определения хлороемкости, время протекания реакции 30 минут

кает в слабокислой или нейтральной среде (pH от 4 до 7), т.к. на данном интервале pH равновесие системы смещено в сторону образования максимально сильного окислителя – хлорноватистой кислоты.

Оптимальная концентрация реагента-окислителя ( $\text{Ca}(\text{OCl})_2$ ), необходимая для полного извлечения заданной концентрации ионов Mn (II) из исследуемого раствора, определялась диаграммным методом, предложенным М.И. Лапшиным и И.Г. Нагаткиным. Суть его заключается в определении хлороемкости раствора путем построения графической зависимости концентрации введенного «активного хлора» от концентрации остаточного «активного хлора». Полученные данные представлены на рис. 2.

Точка пересечения кривой и касательной, отображенной на рис. 2, соответствует оптимальной концентрации активного хлора, необходимой для полного извлечения ионов марганца (II) из однокомпонентного модельного раствора с содержанием его 100 мг/дм<sup>3</sup>.

Таким образом, полученные зависимости и экспериментальные данные позволили обосновать эффективные параметры процесса окислительного осаждения ионов

марганца (II) растворами хлорной извести: диапазон pH от 4 до 7, время протекания процесса 30 минут.

#### Список литературы

1. Волкова Е.А. Гидроресурсы – наше основное богатство // Вестник СГАСУ. Градостроительство и архитектура. – 2011. – № 4. – С. 52–56.
2. Домрачева В.А. Извлечение металлов из сточных вод и техногенных образований // ИГТУ. – 2006. – № 6. – С. 5–34.
3. Мишурина О.А., Муллина Э.Р. Технология электрохимической очистки сточных вод // Международный журнал прикладных и фундаментальных исследований. – 2015. – № 4–1. – С. 29–31.
4. 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.
5. Сафарова В.И., Шайдулина Г.Ф., Смирнова Т.П., Колчина А.А., Волкова Е.А., Александрова Н.Н. Условия формирования состава сточных вод крупного горно-обогатительного комбината // Башкирский химический журнал. – 2007. – Т. 14. – № 5. – С. 28–30.
6. Черчинцев В.Д., Волкова Е.А., Серова А.А., Романова Е.Ю. Оценка экологического состояния Магнитогорского водохранилища и динамика изменения основных показателей его загрязнения // Вестник магнитогорского государственного технического университета им. Г.И. Носова. – 2014. – № 3 (47). – С. 63–65.
7. Черчинцев В.Д., Гусев А.А., Волков А.М., Волкова Е.А. Очистка сточных вод Сибайского месторождения // Обогащение руд. – 2008. – № 2. – С. 32–34.