

## ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ ВОДОПОДГОТОВКИ В ПРОЦЕССАХ ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД ОТ ИОНОВ МЕТАЛЛОВ

Мишурина О.А.<sup>1</sup>, Муллина Э.Р.<sup>1</sup>, Чупрова Л.В.<sup>1</sup>, Ершова О.В.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>ФГБОУ ВПО «Магнитогорский государственный технический университет им. Г.И. Носова», Магнитогорск, Россия (455000, Магнитогорск, пр. Ленина, 38), e-mail lvch67@mail.ru

Наиболее перспективным направлением в технологии водоочистки являются электрохимические методы. Данные методы позволяют максимально концентрировать и извлекать ценные компоненты из технических растворов. При этом они являются экологически чистыми, исключая «вторичное» загрязнение воды анионными и катионными остатками, характерными для реagentных методов. Сущность предлагаемого метода заключается в электрообработке хлоридсодержащих растворов, при этом образуется молекулярный хлор, который взаимодействуя с водой, образует активные формы хлорсодержащих окислителей, так называемый «активный хлор». Далее, при контакте «активного хлора» с Mn (II) протекает окислительно-восстановительный процесс в ходе которого ионы Mn<sup>2+</sup> окисляются до нерастворимых форм Mn<sup>3+</sup> и Mn<sup>4+</sup>. При разработке технологии осаждения ионов Mn<sup>2+</sup> из сточных вод предусмотрен комплекс последовательно выполняемых операций, включающий процессы предварительного стадийного извлечения ионов меди и железа. Предлагаемая комплексная технология поэтапного выделения ионов меди, железа и марганца достаточно проста, эффективна, не требует сложного аппаратного оформления и может использоваться как самостоятельно, так и в системе существующих очистных сооружений. Данная технология может быть использована для организации замкнутого цикла водоснабжения на горно-металлургических предприятиях. Полученные по технологии продукты, являются кондиционным сырьем для металлургической промышленности. Внедрение данной технологии позволит существенно снизить экологическую нагрузку в регионе.

Ключевые слова: водоочистка, сточные воды, электрохимические технологии, извлечение металлов, гидроксиды металлов.

## APPLICATION OF ELECTROCHEMICAL WATERTREATMENT TECHNOLOGY IN THE PORCESS OF WASTEWATER PURIFICATION FROM METAL IONS

Mishurina O.A.<sup>1</sup>, Mullina E.R.<sup>1</sup>, Chuprova L.V.<sup>1</sup>, Ershova O.V.<sup>1</sup>

Nosov Magnitogorsk State Technical University, Magnitogorsk, Russia (38 Lenin Avenue, Magnitogorsk, 455000), e-mail: lvch67@mail.ru

Electrochemical methods are considered to be the most promising trend in the technology of water treatment. These methods provide maximum concentration and recovery of valuable components from industrial solutions. Besides they are environmentally safe and make it possible to avoid «secondary» water pollution with anion and cation leftovers which are typical for reagent methods. The main idea of the suggested method can be described in the following way: molecular chlorine is formed in the process of electrotreatment of chloride-containing solutions, this molecular chlorine reacts with water and forms active forms of chlorine-containing oxidizing agents, the so called “active chlorine”. Then when the “active chlorine” comes into contact with Mn (II) an oxidation-reduction process takes place and Mn<sup>2+</sup> ions oxidize to insoluble Mn<sup>3+</sup> and Mn<sup>4+</sup>. Developing the technology of deposition of Mn<sup>2+</sup> ions from wastewater a set of sequentially executed operations, including pre-staged extraction of copper ions and iron. The suggested complex technology of the gradual recovery of copper, iron and manganese ions is quite simple, efficient; it does not require sophisticated equipment and can be used both separately and as a part of the existing system of wastewater treatment facilities. This technology can be used for establishing a closed cycle water supply at mining-and-processing integrated works of a copper pyrite mining enterprise. The products produced by this technology can be used as high quality raw material for metallurgy. The introduction of this technology will significantly reduce the environmental burden in the region.

Key words: waste water treatment, effluents, electrochemical technologies, extraction of metals, fallouts of metals.

Наиболее эффективным и экологически безопасным методом водоочистки сточных вод с целью извлечения ионов металлов из водных растворов является электрофлотационный, который

в сочетании процессов «осаждение-флотация» позволяет достигать высоких показателей очистки перерабатываемых растворов [1, 3, 4, 7, 8].

Электрохимические процессы отличаются многостадийностью и относительной сложностью происходящих в аппаратах водоочистки физико-химических явлений. Механизм и скорость протекания отдельных стадий зависят от многих факторов, выявление влияния и правильный учет которых необходимы для оптимального конструирования электролизеров и рационального ведения технологических процессов водоочистки [1, 5, 11].

Эффективность электрофлотационного способа обусловлена возможностью проведения флотации при низкой скорости газового потока, малым размером образующихся газовых пузырьков, а также наличием на их поверхности электростатического заряда, что является определяющим фактором при обосновании параметров технологии безреагентного извлечения гидрофильных осадков металлов [9, 10, 11, 12].

Процесс электрофлотации, позволяет эффективно извлекать гидратные осадки марганца, отличающиеся хрупкостью образующихся хлопьев дисперсной фазы и способностью к передиспергированию при интенсивном перемешивании. С этой точки зрения электрофлотационный процесс, отличающийся высокой степени дисперсности выделяющихся пузырьков, отсутствием в используемом аппарате движущихся частей, а также возможность плавного регулирования скоростей процесса за счет изменения насыщения пульпы газовыми пузырьками является наиболее оптимальным по сравнению с другими методами флотации.

Электрофлотационный процесс в общем случае можно представить как многостадийный процесс, состоящий из 5 основных стадий [9, 10, 12]:

Стадия 1 – электрохимическое формирование газового пузырька.

Стадия 2 – формирование в растворе дисперсной фазы.

Стадия 3 – формирование флотокомплекса дисперсная фаза – пузырёк газа.

Стадия 4 – разделение (переход) флотокомплекса на границу раздела  $H_2O$ -воздух.

Стадия 5 – концентрирование дисперсной фазы на границе раздела  $H_2O$ -воздух.

Эффективность использования электрофлотационного метода обусловлена отличительными особенностями извлекаемых коллоидных взвесей марганца, а именно их хрупкостью и способностью к передиспергированию при интенсивном перемешивании суспензии. С этой точки зрения процесс электрофлотации, отличающийся высокой степенью дисперсности выделяющихся пузырьков, отсутствием в аппаратах движущихся частей, возможностью плавного регулирования скорости изменения степени насыщения пульпы газовыми пузырьками, а также наличием у них поверхностного электростатического заряда, что является определяющим при безреагентном извлечении гидрофильных осадков, в сравнении с другими флотационными методами извлечения

металлсодержащих осадков, имеет явные преимущества. При этом наличие электролитов в обрабатываемых растворах обеспечивает необходимую электропроводность воды, и делает процесс электрофлотации экономически целесообразным [6, 10]. Кроме того, электрофлотационный способ достаточно универсален, высокоэффективен и экологически безопасен, отличается простотой изготовления аппаратов и несложностью их обслуживания [1, 2]. К дополнительным преимуществам электрофлотационного процесса можно отнести: высокую производительность на  $1\text{ м}^2$  оборудования, отсутствие вторичного загрязнения воды, отсутствие расхода реактивов и других заменяемых материалов (фильтров, сорбентов и т. д.), простоту эксплуатации и автоматический режим работы, не требующий ежегодного ремонта и остановок [1, 5, 10, 11, 12]. Электрофлотационный метод и оборудование могут использоваться как самостоятельно, так и в составе действующих очистных сооружений после других способов извлечения ценных компонентов. При этом существует возможность корректировать эффективность извлечения металлов из растворов, в зависимости от исходного состава обрабатываемой воды, за счет варьирования основными параметрами электрофлотационного процесса, без изменения технологической схемы и конструктивного оформления процесса.

**Цель данной работы** – разработка эффективной, экологически безопасной технологии водоочистки сточных вод горно-металлургических предприятий, позволяющей в комплексе извлекать марганец, медь и железо в виде кондиционного сырья.

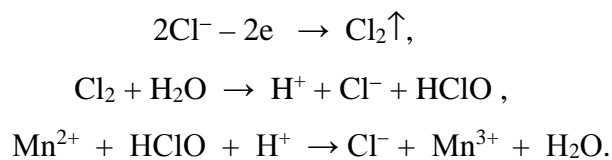
**Материалы и методы исследования** – сточные воды горных предприятий медно-колчеданного комплекса Южного Урала, характеризующиеся высоким содержанием ионов марганца (до  $300\text{ мг/дм}^3$ ), железа (до  $520\text{ мг/дм}^3$ ) и меди (до  $280\text{ мг/дм}^3$ ).

Экспериментальные исследования основных закономерностей процесса электрофлотационного извлечения дисперсной фазы марганца проводили в бездиафрагменном двухкамерном электрофлотаторе (рис. 1).

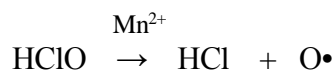
*В первой камере аппарата* протекает процесс электрокоагуляционного осаждения  $\text{Mn (II)}$  в виде дисперсной фазы, *во второй* – процесс электрофлотационного извлечения дисперсной фазы марганца из водных растворов.

В общем виде процесс, протекающий при работе электрофлотатора можно условно разделить на три стадии:

1 стадия – перемешивание используемой воды с образующимся на аноде окислителем «активным хлором» с одновременным протеканием процесса окисления ионов  $\text{Mn}^{+2}$  до нерастворимых форм  $\text{Mn}^{+3,+4}$  по схеме [8, 9]:

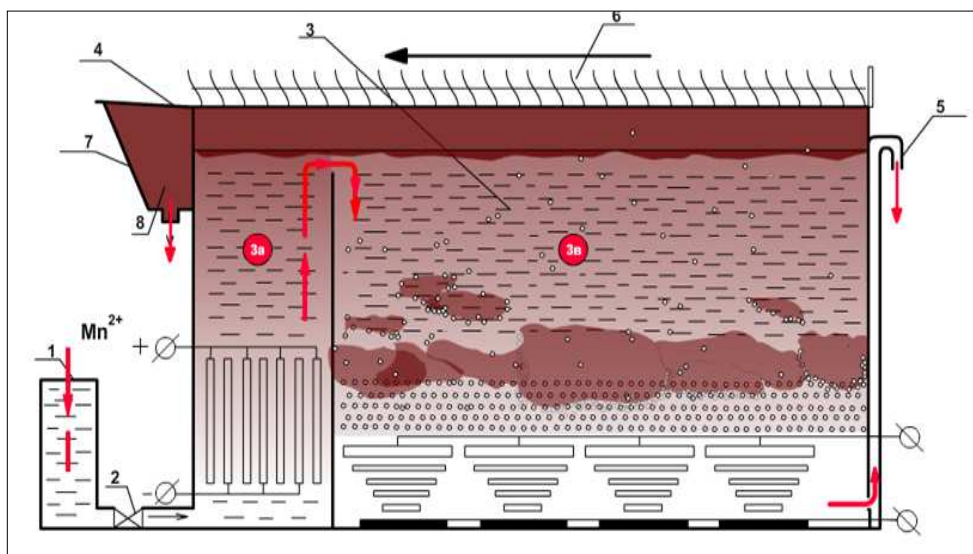


Анализ опыта использования «активного хлора» в качестве окислителя при окислении переходных металлов показал, что окислительно-восстановительный процесс протекает под действием атомарного кислорода, образующегося при восстановлении «активного хлора» ионами  $Mn^{2+}$ . Причем ионы  $Mn^{2+}$  в окислительной системе выступают не только как восстановители, но и как катализаторы процесса, что значительно сокращает время протекания реакции [5, 7, 8]:



2 стадия – коагуляция и образование агломератов марганца;

3 стадия – флотация комплексов «агломераты частиц - пузырьки газов».



*Рис. 1. Конструкция электрофлотатора:*

*1 – емкость для исходных обрабатываемых растворов; 2 – насос;*

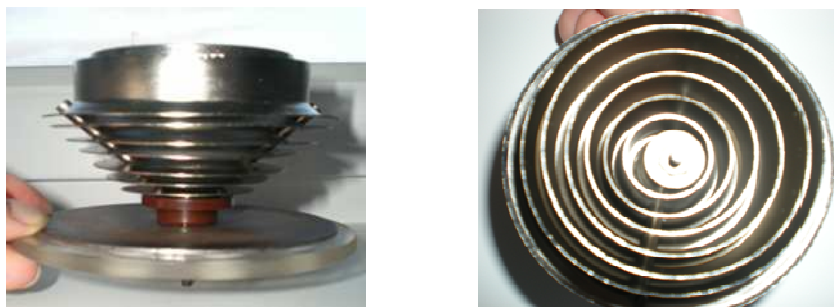
*3а – камера электроокисления; 3в – электрофлотационная камера аппарата;*

*4 – перегородка, разделяющая первую и вторую камеры; 5 – патрубок для стока отработанного раствора; 6 – скребко-транспортёр; 7 – пеносорбник;*

*8 – патрубок для удаления флотошлама*

В первой камере аппарата один электродный блок, расположен в нижней части камеры и представляет собой 7 монополярно подключенных вертикальных электродов. Соотношение анодов к катодам 2:1, межэлектродное пространство 9 мм. Такие конструкционные особенности электродной части первой камеры аппарата обусловлены стремлением увеличить количество образующегося на аноде окислителя – «активного хлора» и позволяют интенсифицировать процесс коагуляции образующейся в результате электрохимических реакций мицелярной фазы  $Mn(III,IV)$  за счет диполь-дипольного взаимодействия коллоидных частиц, находящихся в межэлектродном пространстве при наложении электрического поля.

Во второй камере аппарата четыре электродных блока, расположены в нижней части камеры. Соотношение высоты электроблока к высоте рабочей зоны электрофлотатора 1:4. В работе предложены новые конструкционные решения электродной части флотационной камеры. Так, каждый из четырех электроблоков представляет собой «ступенчато-конусную» конструкцию (рис. 2), в которой на пластине анода (нижняя часть блока) в виде спирали располагается катод. Материал катода – сталь ГОСТ 4986-90 толщиной 1 мм; анода – титан толщиной 2 мм с покрытием оксида рутения толщиной 5 мкм.



*Рис. 2. Конструкция электроблока флотационной камеры аппарата*

Выбор конструкции и материала электродов обоснован стремлением максимально развить рабочую поверхность катода с целью эффективного и экономически целесообразного проведения процесса электрофлотации. Так, значительные выступы на поверхности катода создают неравномерности электрического поля, увеличивая его напряженность, что в итоге обеспечивает быстрый рост и отрыв мелких пузырьков с поверхности катода и, как следствие, увеличение газонаполнения электролизной системы мелкодисперсными газами водорода, всплывающими с меньшей скоростью, чем газы кислорода [3, 5, 6, 9].

Исследования процесса электрофлотационного извлечения дисперсной фазы марганца проводились в стационарном и в проточном режимах работы аппарата при плотности тока на катодах в диапазоне 60–140 А/м<sup>2</sup> и продолжительности электролиза в течение 4 –14 минут. Методика проведения исследований на электрофлотационной установке проводилась в следующей последовательности: исходный раствор, содержащий ионы Mn<sup>2+</sup>, из емкости (1) с помощью насоса (2) подается в нижнюю часть первой камеры (3а) электрофлотатора (3). Далее образованный дисперсный раствор через перегородку (4) переливается во вторую камеру (3в) электрофлотатора (3). Во второй камере под действием электрического тока на катодах выделяется водород, который поднимает дисперсные частицы вверх и образует пенный слой на поверхности раствора. Очищенная вода через патрубок (5) вытекает из аппарата. Пенный слой периодически сдвигается с поверхности раствора аппарата скребком- транспортером (6) в направлении камеры пеносборника (7) с конусным дном, расположенной в торце аппарата. По

окончании процесса электрофлотации из патрубка (5) отбиралась проба для определения остаточного содержания марганца в растворе.

### **Результаты исследования**

При проведении исследований было установлено, что в первой камере аппарата полное извлечение ионов  $Mn^{2+}$  из раствора в процессе окислительного осаждения наблюдается в интервале рН системы от 4,5 до 7,5.

Полученные кинетические зависимости показали что, максимальное извлечение ионов  $Mn^{2+}$  в виде дисперсной фазы наблюдаются после одноминутной обработки технических растворов.

Экспериментальные исследования по установления рациональных параметров работы электролизера позволили установить, что процесс электрокоагуляции в диапазоне рН 4,5 – 7,5 при электрообработке в течении 1 минуты более рационально проводить при концентрации ионов  $Cl^-$  в растворе не менее  $600 \text{ мг/дм}^3$  и плотности тока на анодах  $300 \text{ А/м}^2$ .

Экспериментальные исследования процесса электрофлотационного извлечения дисперсной фазы  $Mn^{+3,+4}$ , протекающего во второй камере аппарата, показали что, максимальное извлечение осадка из растворов (до 98,9 %) наблюдаются в интервале рН 4,5 – 8,0. при токовой нагрузке на катодах ( $I_{ск}$ ) в диапазоне от 80 до  $100 \text{ А/м}^2$  после десяти минут проведения процесса электрофлотации.

Результаты исследования процесса электрокоагуляционного извлечения  $Mn$  (II) из многокомпонентных водных систем, содержащих ионы:  $Mn^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$  и  $Cu^{2+}$  показали, что процесс не является селективным по отношению к катионам железа и меди. Поэтому, при разработке технологии селективного извлечения ионов  $Mn^{2+}$  необходимо предусмотреть комплекс последовательно выполняемых операций, включающий процессы предварительного стадийного извлечения ионов меди и железа.

Для извлечения ионов меди целесообразно использовать гальванические процессы, которые в виду существенной разницы в значениях стандартных электродных потенциалов данных металлов ( $\varphi_{Mn}^0 = -1,18\text{В}$ ,  $\varphi_{Cu}^0 = + 0,34\text{В}$ ) позволят селективно извлечь медь не изменяя при этом концентрацию ионов  $Mn^{2+}$  в водных системах. Для извлечения железа эффективно применение метода кислотно-основного осаждения, т.к. при рН = 4,0 железо практически полностью осаждается в виде гидроксида  $Fe(OH)_3$ .

Результаты исследования процесса электрохимического извлечения  $Mn$  (II) из многокомпонентных водных систем, содержащих ионы:  $Mn^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$  и  $Cu^{2+}$  показали, что процесс не является селективным по отношению к катионам железа и меди. Поэтому, при разработке технологии селективного извлечения ионов  $Mn^{2+}$  необходимо предусмотреть

комплекс последовательно выполняемых операций, включающий процессы предварительного стадийного извлечения ионов меди и железа.

Для извлечения ионов меди целесообразно использовать гальванические процессы, которые в виду существенной разницы в значениях стандартных электродных потенциалов данных металлов ( $\varphi_{\text{Mn}}^0 = -1,18\text{В}$ ,  $\varphi_{\text{Cu}}^0 = + 0,34\text{В}$ ) позволят селективно извлечь медь не изменяя при этом концентрацию ионов  $\text{Mn}^{2+}$  в водных системах. Для извлечения железа эффективно применение метода кислотно-основного осаждения, т.к. при  $\text{pH} = 4,0$  железо практически полностью осаждается в виде гидроксида  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ .

### **Заключение.**

Полученные практические результаты реализации разработанной технологии селективной переработки отработанных технологических растворов горно-металлургических предприятий позволили сделать следующие выводы:

– процесс электрофлотации, позволяет эффективно без использования дополнительных реагентов извлекать гидрофильные осадки марганца (III,IV) из сточных.

– предлагаемая технология достаточно проста, эффективна, не требует сложного дорогостоящего оборудования и может использоваться как самостоятельно, так и в системе существующих очистных сооружений;

– данная технология может быть использована для организации замкнутого цикла водоснабжения на ГОКах медноколчеданного комплекса;

– внедрение предлагаемой технологии позволит получать из кислых техногенных вод медь, железо и марганец в виде товарных продуктов и одновременно снизить концентрации данных металлов в стоке до норм ПДК.

### **Список литературы**

1. Воронин Ю.В., Яковлев С.В. Водоотведение и очистка сточных вод / учебник для вузов: – М.: Издательство АСВ, 2006. – 704 с.
2. Дерягин Б.В., Духин С.С., Рулев Н.Н. Микрофлотация: Водоочистка, обогащение. – М.: Химия, 1986. – 112 с.
3. Мишурина О.А., Муллина Э.Р., Чупрова Л.В., Ершова О.В. Химические закономерности очистки сточных вод от ионов марганца, меди и железа / Вектор науки Тольяттинского государственного университета. – 2014. - № 4 (30). – С. 13-17.
4. 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.

5. Мишурина О.А. Технология электрофлотационного извлечения марганца в комплексной переработке гидротехногенных георесурсов медноколчеданных месторождений - автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата технических наук / Магнитогорский государственный технический университет им. Г.И. Носова. – Магнитогорск, 2010.
6. 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.
7. 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.
8. Мишурина О.А., Чупрова Л.В., Муллина Э.Р. Химические превращения кислородсодержащих ионов хлора растворов при разных значениях диапазона рН / Международный журнал прикладных и фундаментальных исследований. – 2014. - № 2-2. – С. 43-46.
9. Мишурина О.А. Химические закономерности переработки техногенных вод с целью извлечения меди, марганца и железа /Успехи современного естествознания. – 2014. - № 12-4. – С. 393-395.
10. Назарова Г.Н., Костина Л.В., Алексеева Р.К. К вопросу об очистке сточных вод электрофлотационным способом. // Сб. трудов ИОТТ «Проблемы обогащения твердых горючих ископаемых», 1972. Т.1, вып. 2. – М. – С. 19-29.
11. Назарова Г.Н., Костина Л.В. Применение электрохимической технологии для очистки отработанных промышленных растворов и сточных вод обогатительных и металлургических предприятий с одновременным доизвлечением ценных компонентов // Сб. «Физико-химические методы повышения эффективности процессов переработки минерального сырья». – М., 1974. – С. 211-225.
12. Чантурия В.С., Назарова Г.Н. Электрохимическая технология в обогатительно-гидрометаллургических процессах. – М.: Наука, 1977. – 159 с.

**Рецензенты:**

Бигеев В.А., д.т.н., профессор, директор института металлургии, машиностроения и металлообработки ФГБОУ ВПО «Магнитогорский государственный технический университет им. Г.И. Носова», г. Магнитогорск;

Стеблянко В.Л., д.т.н., профессор ФГБОУ ВПО «Магнитогорский государственный технический университет им. Г.И. Носова», г. Магнитогорск.