

УДК 676.014:676.017

## ТЕХНОЛОГИЯ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД

Мишурина О.А., Муллина Э.Р.

*Магнитогорский государственный технический университет им. Г.И. Носова,  
Магнитогорск, e-mail: moa\_1973@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 реагентных 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  $Mn^{2+}$  окисляются до нерастворимых форм  $Mn^{3+}$  и  $Mn^{4+}$ . При разработке технологии осаждения ионов  $Mn^{2+}$  из сточных вод предусмотрен комплекс последовательно выполняемых операций, включающий процессы предварительного стадийного извлечения ионов меди и железа.

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

## TECHNOLOGY OF ELECTROCHEMICAL SEWAGE TREATMENT

Mishurina O.A., Mullina E.R.

*Nosov Magnitogorsk State Technical University, Magnitogorsk, e-mail: moa\_1973@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  $Mn^{2+}$  ions oxidize to insoluble  $Mn^{3+}$  and  $Mn^{4+}$ . Developing the technology of deposition of  $Mn^{2+}$  ions from wastewater a set of sequentially executed operations, including pre-staged extraction of copper ions and iron.

**Keywords:** waste water treatment, effluents, electrochemical technologies, extraction of metals, fallouts of metals

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, в качестве добавок к различным маркам стали [3].

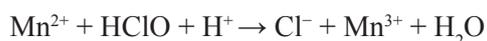
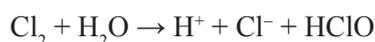
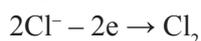
Кислые рудничные воды горных предприятий Южного Урала по концентрации марганца (до 200 мг/дм<sup>3</sup>), объемам образующихся стоков и возможности их переработки можно отнести к категории «жидких» техногенных марганецсодержащих ресурсов [5]. В настоящее время эффективные технологии извлечения марганца в виде кондиционного сырья отсутствуют. Поэтому разработка комплексной технологии селективного извлечения марганца и других ценных компонентов из кислых рудничных вод с одновременным снижением их концентраций в стоке до норм ПДК является весьма актуальной задачей.

Наиболее эффективным и экологически безопасным методом извлечения металлов из водных растворов является электрофлотационный, который в сочетании комбинации процессов осаждение – флотация позволяет достигать высоких показателей извлечения марганца из растворов в виде кондиционного сырья. 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 [4, 5, 7, 8].

В данной работе, исходя из количественного  $Cl^-$  анионного состава рудничных вод ( $C_{Cl^-}$  до 690 мг/дм<sup>3</sup>), извлечение Mn (II) осуществляли путем сочетания двух методов – электрокоагуляционного и электрофлотационного. Первоначально протекал процесс окисления ионов  $Mn^{2+}$  в  $Mn^{3+}$  и  $Mn^{4+}$  под действием «активного хлора», образующихся при электрообработке хло-

рид-содержащих технических растворов, затем процесс электрокоагуляционного осаждения коллоидных частиц марганца в виде дисперсной фазы и на последней стадии процесс электрофлотационного извлечения образующейся дисперсной фазы марганца [1, 6, 9]. В обоих процессах применялись нерастворимые аноды.

В общем случае процесс окисления ионов  $Mn^{2+}$  «активным хлором» до соединений  $Mn^{+3}$ ,  $Mn^{+4}$  протекает по схеме:



Исследования по извлечению Mn (II) осуществляли в бездиафрагменном двухкамерном электрофлотаторе разделенном на две камеры. В первой камере аппарата осуществляли процесс окисления  $Mn^{2+}$  до нерастворимых форм  $Mn^{3+}$  и  $Mn^{4+}$  и последующего электрокоагуляционного осаждения коллоидных частиц марганца в виде дисперсной фазы. Во второй камере аппарата осуществляли процесс электрофлотационного извлечения дисперсной фазы марганца из водных растворов.

При проведении исследований было установлено, что в первой камере аппарата полное извлечение ионов  $Mn^{2+}$  из раствора электрокоагуляционным способом в виде осадка наблюдается в интервале pH системы от 4,5 до 8,5. Однако следует учесть, что при электролизе хлоридсодержащих растворов на аноде возможно образование несколько активных форм хлорсодержащих окислителей:  $Cl_2$ ,  $HClO$ ,  $ClO^-$ , окислительная активность которых будет зависеть от pH растворов. Максимальная окислительная активность характерна для хлорноватистой кислоты, накопление которой наблюдается в диапазоне pH от 3,5 до 7,5, т.е. в слабокислой и нейтральной областях [2, 6]. Следовательно, исходя из интервала pH, при котором возможно образование дисперсной фазы марганца, а так же учитывая окислительную активность хлорсодержащих соединений при разных значениях pH, процесс электрокоагуляции Mn (II) рекомендуется осуществлять в диапазоне pH от 4,5 до 7,5. Экспериментальные исследования оптимальных параметров работы электролизера при извлечении Mn (II) электрокоагуляционным способом позволили установить, что процесс электрокоагуляции в диапазоне pH 4,5–7,5 более эффективно и экономически оправданно проводить в течении 1 минуты при концентрации ионов  $Cl^-$  в растворе не менее  $600 \text{ мг/дм}^3$  и плотности тока

на анодах  $50\text{--}350 \text{ А/м}^2$  (в зависимости от исходной концентрации ионов  $Mn^{2+}$  в растворе). При этом извлечение Mn (II) в виде дисперсной фазы составит 99,9%.

В работе были проведены исследования по определению фазового состава продуктов электрокоагуляции в присутствии фоновых электролитов (ионов  $SO_4^{2-}$  и  $CO_3^{2-}$ ). Исследования проводили по методу порошка с автоматической записью дифракционных максимумов на рентгеновском дифрактометре общего назначения с медным анодом ДРОН-1. После обработки полученных данных с помощью программного обеспечения «Cristallographica Search-Match Example Template File» было установлено, что основными фазами образующегося осадка, являются соединения типа  $MnO(OH)_2$  и  $MnO(OH)$ .

Результаты экспериментальных исследований процесса электрофлотационного извлечения дисперсной фазы Mn (III, IV), протекающего во второй камере аппарата, показали что, максимальное извлечение осадка из растворов ( $\epsilon = 98,9\%$ ) наблюдаются в интервале pH 4,5–8,0. Установлено, что значения  $\xi$ -потенциала образующихся взвешенных частиц марганца в данном диапазоне pH положительны. Следовательно, учитывая конструкционные особенности флотационной камеры аппарата (соотношение площадей катода и анода 8:1), способствующие увеличению количества образующихся отрицательно заряженных газов ( $H_2$ ), можно предположить, что формирование флотокомплекса «дисперсная фаза – пузырьки» протекает по электростатическому механизму [3, 7, 11].

Процесс электрокоагуляционного извлечения Mn (II) был исследован и на многокомпонентных водных системах ( $Mn^{2+}\text{--}Fe^{3+}\text{--}Cu^{2+}\text{--}Zn^{2+}$ ). Полученные результаты показали, что процесс электрокоагуляционного извлечения марганца не является селективным по отношению к катионам железа и меди, но позволяет селективно разделять ионы марганца и цинка.

Для извлечения ионов меди целесообразно использовать метод цементации, позволяющий эффективно и селективно извлекать медь из кислых рудничных вод ГОКов не изменяя при этом концентрацию ионов  $Mn^{2+}$  в водных системах, в виду существенной разницы в значениях стандартных электродных потенциалов данных металлов ( $\varphi_{Mn}^0 = -1,18\text{В}$ ,  $\varphi_{Cu}^0 = +0,34\text{В}$ ). Затем, после извлечения меди, необходимо селективно извлечь железо. Для этого целесообразно использовать метод кислотно-основного осаждения, позволяющий путем доведения pH системы до 4, практически

полностью осадить железо в виде гидроксида  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  (извлечение железа при данном значении pH составит 96%). И далее проводить процесс извлечения Mn (II) комбинированным способом (окислительное осаждение – электрофлотация) в диапазоне pH 4,5–7,5.

Таким образом, предлагаемая комплексная технология переработки кислых рудничных вод, включает в себя три последовательных стадии: 1 – селективное извлечение ионов  $\text{Cu}^{2+}$  методом цементации, 2 – извлечение железа в виде гидроксидов  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  методом кислотно-основного осаждения, 3 – селективное извлечение марганца комплексным методом: электро-химическое осаждение Mn (II) «активным хлором» и последующее электрофлотационное извлечение образующийся дисперсной фазы марганца. Данная технология позволит извлечь из сточных вод ГОКов медь, железо и марганец в виде товарных продуктов, а также снизить концентрацию этих металлов в стоке до норм ПДК (культурно бытового пользования).

#### Список литературы

1. Мишурина О.А., Чупрова Л.В., Муллина Э.Р. Особенности химических способов извлечения марганца из технических растворов / Молодой ученый. – 2013. – № 5. – С. 84–86.
2. 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.
3. 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
4. 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.
5. 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.
6. 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.
7. 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». – М., 1972. – Т. 1, вып. 2. – С. 19–29.
8. 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.
9. Флис И.Е. Исследование процессов и равновесий в растворах кислородных соединений хлора, применяемых при отбелке целлюлозы и тканей. – Дис.д-ра...хим.наук. – Л.: ЛТИ им. Ленсовета, 1958. – 521 с.
10. Чантурия В.С., Назарова Г.Н. Электрохимическая технология в обогатительно-гидрометаллургических процессах. – М.: Наука, 1977. – 159 с.
11. Штрэнге К., Зонтаг Г. Коагуляция и устойчивость дисперсных систем. – Л.: Химия, 1973. – 152 с.