

Использование электрокоагуляции при очистке и деминерализации сточных вод предприятий по добыче и переработке минерального сырья

Часть 1. Снижение жесткости перед обратноосмотическим обессоливанием

Изучена эффективность удаления жесткости, обусловленной присутствием Ca^{2+} , и стронция Sr^{2+} из модельных растворов с высоким содержанием нитратов, имитирующих состав промывных вод обогатительной фабрики, методом электрокоагуляции. Исследования проводили в непроточном реакторе с двумя электродами, один из которых использовался в качестве анода (Al- или Fe-стержень), а другой – в качестве катода (Al-полый цилиндр). Площадь рабочей поверхности катода $S_c = 176,6 \text{ см}^2$, алюминиевого анода – $S_{\text{Al}} = 42,4 \text{ см}^2$, стального анода – $S_{\text{Fe}} = 49,5 \text{ см}^2$. Расстояние между электродами 2,9 см. Электролиз раствора ($V = 0,4 \text{ л}$) сопровождается ростом pH и температуры. В результате электрохимического растворения материала анода и гидролиза ионов Al^{3+} (Fe^{3+}) в растворе образуется аморфный осадок коагулянта – гидроксида металла, на катоде восстанавливаются нитраты и выделяется водород. Через 10–15 мин ($\text{pH} \geq 9$, $t > 30^\circ \text{C}$) появляется характерный запах аммиака. Константы скорости снижения жесткости $K_{\text{ЛЖ}}$, рассчитанные на основе экспериментальных данных, изменяются в интервале значений $0,009\text{--}0,131 \text{ мин}^{-1}$ в зависимости от материала анода, плотности тока и состава раствора. При электролизе с Fe-анодом величина $K_{\text{ЛЖ}} = 0,051 \text{ мин}^{-1}$ ($J = 28 \text{ А/см}^2$), что в два раза больше, чем при электролизе с Al-анодом в таких же условиях. Электролиз раствора, в котором перед началом эксперимента был растворен NaHCO_3 , с Al-анодом при $J = 24 \text{ А/см}^2$ в течение 30 мин приводит к практически полному осаждению Ca^{2+} и Sr^{2+} в виде карбонатов путем адсорбции на гидроксидах алюминия.

Ключевые слова: очистка воды, электролиз с растворимым анодом, электрокоагуляция.

Современные методы добычи и переработки (обогащения) минерального сырья основаны на использовании значительного количества воды для технологических целей. Объем воды, потребляемой на обогатительных фабриках (ОФ), может достигать $3\text{--}8 \text{ м}^3$ на 1 т перерабатываемой породы. Основную часть (60–90 %) технической воды составляют хвосты флотации, содержащие нерудные компоненты в виде твердых частиц [1]. После осветления хвостовых пульп в хвостохранилищах или на фабричных очистных сооружениях техническую воду возвращают в производство, что позволяет довести долю оборотной воды до 80–85 %. Кратность внутрифабричного водооборота, как правило, ограничивается технологическими требованиями, предъявляемыми к составу воды. При многократном использовании оборотных вод повышается не только их общая минерализация, но и увеличивается остаточное количество токсичных реагентов, которые могут снизить эффективность извлечения полезного продукта из пульпы и увеличить загрязнение дренажных вод.

Технологии, применяемые для очистки и деминерализации оборотных вод со сложным набором загрязняющих веществ, обычно включают реагентную обработку коагулян-

тами и флокулянтами, а также различные методы последующего разделения твердой и жидкой фаз, в том числе баромембранные, позволяющие не только отделить нерастворимые вещества, но и снизить общее солесодержание в технической воде [2, 3].

Среди методов обработки воды, применяемых перед баромембранным разделением фаз, электрокоагуляция может иметь существенные преимущества перед традиционными технологиями, поскольку при электрообработке, как правило, одновременно происходит удаление тяжелых металлов, солей жесткости, взвешенных веществ и органических примесей, значительно уменьшается количество и объем осадка [4–9]. Электрокоагуляция – это процесс электролиза, при котором аноды (чаще всего стальные или алюминиевые) окисляются с переходом в раствор ионов этих металлов, которые затем при гидролизе образуют гидроксосоединения различного состава и нерастворимые гидроксиды. Свежеобразованные гидроксиды обладают повышенной адсорбционной активностью по отношению к катионам и анионам многих примесей, коллоидным и взвешенным частицам. Эффект очистки воды в пересчете на единицу введенного металла при электрокоагуляции выше,

чем при химической коагуляции. Важным преимуществом метода является и то, что в нем не применяются реагенты, и, следовательно, отсутствует вторичное загрязнение, что облегчает повторное использование очищенной воды в технологических процессах.

Целью данной работы является разработка технологии удаления солей жесткости и стронция из модельных растворов, имитирующих по основным компонентам состав промывных вод обогатительной фабрики золотомедного месторождения, методом электрокоагуляции с растворимыми алюминиевыми и стальными электродами. Отличительной особенностью данных растворов является наличие в них, кроме механических примесей, большого количества нитратов (до 2 000 мг/л), поступление которых в воду связано с применением растворов азотной кислоты при химической регенерации вакуумных керамических фильтров в цехе фильтрации хвостов обогащения.

Результаты и обсуждение

Исследования проводили в непроточном лабораторном реакторе (рис. 1), представляющем собой емкость с двумя электродами, один из которых использовался в качестве анода (алюминиевый или стальной стержень), а другой – в качестве катода (алюминиевый полый цилиндр). Площадь рабочей поверхности катода $S_c = 176,6 \text{ см}^2$, алюминиевого анода – $S_{Al} = 42,4 \text{ см}^2$, стального анода – $S_{Fe} = 49,5 \text{ см}^2$. Расстояние между электродами 2,9 см. В качестве источника постоянного тока использовали преобразователь Б5-47, обеспечивающий выходное постоянное напряжение в диапазоне 0–30 В и поддерживающий заданное значение силы тока при изменении нагрузки в процессе электролиза.

Модельные растворы, имитирующие по основным компонентам состав промывных вод ОФ, готовили непосредственно перед экспериментами путем растворения в дистиллированной воде заданного количества солей KNO_3 , CaCl_2 и $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ марки ЧДА. Исследуемый раствор (400 мл) помещали в реактор и при постоянном перемешивании с помощью магнитной мешалки проводили электролиз, контролируя плотность тока, изменение температуры и pH раствора. Через 10, 30 и 40 мин

отбирали пипеткой пробу раствора объемом 5 мл, пропускали через бумажный фильтр (синяя лента) и определяли жесткость комплексометрическим методом путем титрования пробы трилоном Б при $\text{pH} = 10$ в присутствии индикатора [10]. Концентрацию стронция определяли методом капиллярного электрофореза на приборе «Капель 105М» [11]. С помощью pH-метра Mettler Toledo 320 измеряли pH растворов.

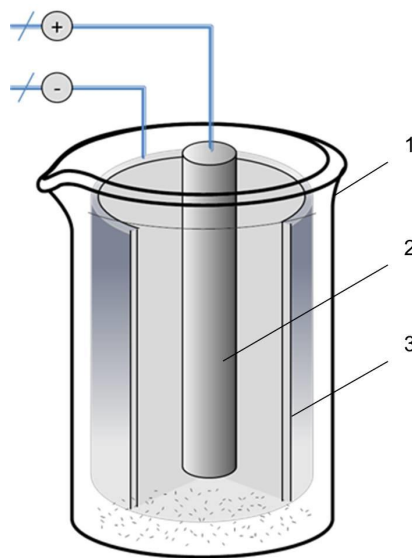


Рис. 1. Схема лабораторного реактора:
1 – фарфоровый стакан; 2 – анод; 3 – катод

На рис. 2 представлены наиболее характерные результаты, иллюстрирующие изменение температуры, pH и жесткости в процессе электролиза модельных растворов. Электролиз сопровождается ростом pH и температуры растворов, на катоде выделяется водород и наблюдается флотация образующихся гидроксидов Al (Fe). Через 10–15 мин ($\text{pH} \geq 9$, $t > 30^\circ \text{C}$) появляется характерный запах аммиака.

Константы скорости снижения жесткости $K_{\Delta J}$ при электролизе, рассчитанные из экспериментальных данных по формуле (1), представлены в табл. 1.

$$\ln (J_0 / J_t) = K_{\Delta J} t, \quad (1)$$

где J_0 и J_t – жесткость, мг-экв/л; t – время, мин.

$K_{\Delta J}$ при электролизе растворов с алюминиевым анодом практически линейно возрастает с увеличением плотности тока $J = I / S_{Al}$. При электролизе растворов с железным анодом величина $K_{\Delta J}$ в два раза выше при меньшем значении $J = I / S_{Fe}$.

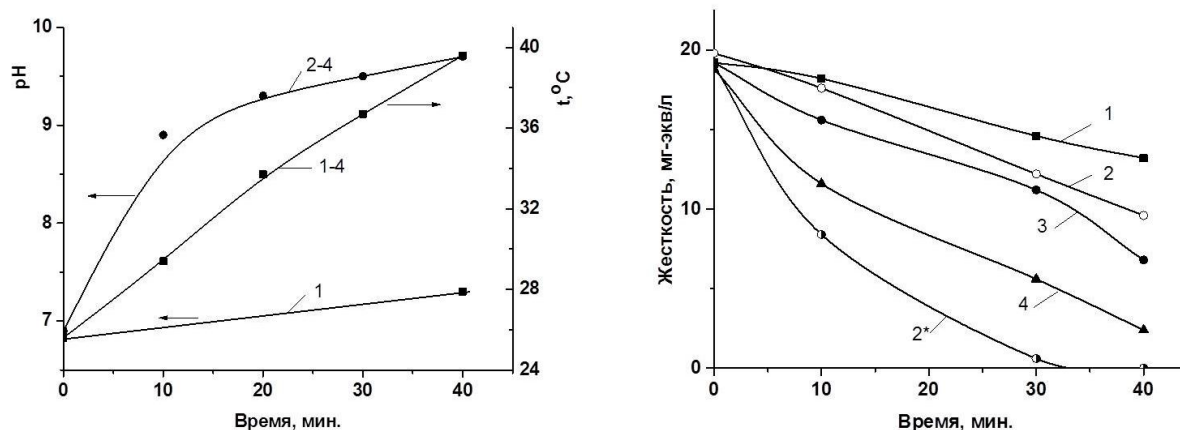


Рис. 2. Изменение параметров модельных растворов в процессе электролиза: 1 – анод алюминиевый полый цилиндр, сила тока $I = 1,4$ А, плотность тока $J = 8$ мА/см²; 2 – анод Al-стержень, $I = 1,0$ А, $J = 24$ мА/см²; 3 – анод Al-стержень, $I = 1,4$ А, $J = 33$ мА/см²; 4 – анод Fe-стержень, $I = 1,4$ А, $J = 28$ мА/см²; 2* – анод Al-стержень, $I = 1,0$ А, $J = 24$ мА/см² (в исходный раствор добавлено 1110 мг/л HCO_3^-). Начальные концентрации в растворах: $\text{NO}_3^- \approx 2200$ мг/л, $\text{Ca}^{2+} \approx 364$ мг/л ($J_0 \approx 18,2$ мг-экв/л)

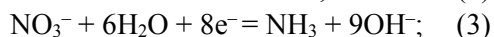
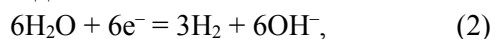
Таблица 1

Изменение жесткости в модельных растворах при электролизе в зависимости от плотности тока

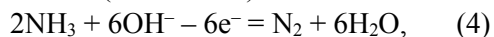
Анод, кривая (рис. 2)	Ж, мг-экв/л		J, мА/см ²	$K_{\Delta J}$, мин ⁻¹	pH ₄₀
	J_0	J_{40}			
Al-анод, кривая 1	19,2	13,2	8	0,009	7,3
Al-анод, кривая 2	19,8	9,6	24	0,018	9,4
Al-анод, кривая 3	19,2	6,8	33	0,026	9,4
Fe-анод, кривая 4	18,8	2,4	28	0,051	11,4
Al-анод, кривая 2*	19,2	0,1	24	0,131	9,4

Наблюдаемые явления и превращения объясняются протеканием различных электрохимических реакций на границе раздела фаз «электрод – раствор» и в растворе:

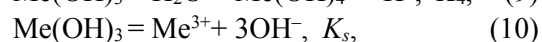
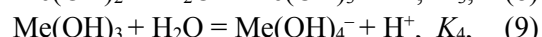
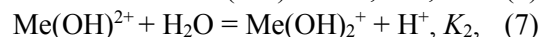
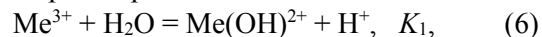
– катод Al^0 :



– анод Me^0 (Al^0 или Fe^0):



– в растворе:



где K_1 – K_4 – константы гидролиза; K_s – константа растворимости аморфного гидроксида (табл. 2).

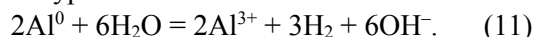
Количество ионов Me^{3+} (Al^{3+} или Fe^{3+}), образующихся при электролизе, пропорционально количеству электричества, прошедшего через раствор, и величине электрохимического эквивалента металла, из которого изготовлен анод. Для алюминия масса электрохимического эквивалента m_{Al} составляет 335,6 мг/А·ч, для железа $m_{\text{Fe}} = 1041$ мг/А·ч. В условиях наших экспериментов, выход по току при электролизе с Al-анодом превышает 100 % и составляет, например, при $J = 24$ мА/см² (кривая 2 на рис. 2) 289 мг за 40 мин (128 %). Для стального электрода выход по току, как правило, не превы-

Таблица 2

Равновесные константы для реакций гидролиза Al^{3+} и Fe^{3+} [12]

Металл	Равновесные константы				
	pK_1	pK_2	pK_3	pK_4	pK_s
Al^{3+}	5,5	5,8	6,0	6,2	31,5
Fe^{3+}	2,7	3,8	6,6	9,3	38

шает 100 %. Повышенный выход по току для Al-анода объясняется химическим растворением алюминия в щелочной среде в соответствии с уравнением



Протеканию реакции (11) способствует разрушение оксидной пленки на поверхности анода в результате точечной коррозии металла, особенно в присутствии ионов Cl^- . Рекомендованное для нормальной работы электролизера при электрокоагуляционной очистке воды количество ионов Cl^- может составлять около 20 % от общего числа анионов в растворе [4]. Кроме того, добавление NaCl (при необходимости) приводит к повышению электропроводности и, как следствие, снижению потребления электроэнергии. С одной стороны, повышение температуры раствора при электрокоагуляции способствует увеличению скорости разрушения оксидной пленки на поверхности Al-анода [12]. С другой стороны, при повышении температуры раствора за счет удаления воды из больших хлопьев аморфного $\text{Al}(\text{OH})_3$ осадок становится более компактным, но повышается вероятность его осаждения на поверхности электродов.

Данные табл. 2 позволяют рассчитать концентрации и мольную долю растворимых продуктов гидролиза, находящихся в равновесии с аморфным осадком гидроксидов металлов $\text{Me}(\text{OH})_3$ при различных значениях pH (рис. 3 [13]). Очевидно, что гидролиз Al^{3+} и Fe^{3+} по уравнениям (6)–(9) при изменении pH заметно отличается. Диапазон pK_{1-4} для Al^{3+} значительно уже, чем для Fe^{3+} . R. B. Martin [14] объясняет эту особенность переходом октаэдрического гексагидрата $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ в тетраэдрический $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ при $\text{pH} > 7$, в то время как все продукты гидролиза Fe^{3+} сохраняют октаэдрическую конфигурацию, и, как следствие, последовательное депротонирование показывает значительный разброс значений pK . По видимому, по этой же причине адсорбция октаэдрического иона гексагидрата кальция $[\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ и, как следствие, снижение жесткости происходят более эффективно при электролизе модельных растворов со стальным анодом при плотности тока $J = 28 \text{ мА/см}^2$ (кривая 4 на рис. 2).

Кривая 2* на рис. 2 отвечает кинетике изменения жесткости при электролизе модельного раствора ($\text{NO}_3^- = 2200 \text{ мг/л}$, $\text{Ca}^{2+} \approx 364 \text{ мг/л}$), в

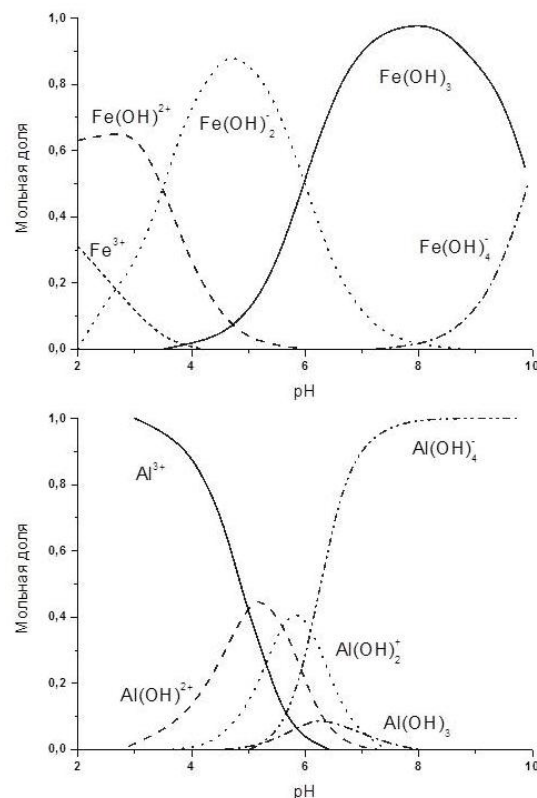


Рис. 3. Мольная доля продуктов гидролиза в равновесии с аморфным гидроксидом $\text{Me}(\text{OH})_3$ в зависимости от pH растворов [13]

котором перед началом эксперимента был растворен бикарбонат натрия NaHCO_3 (1500 мг/л). Перед электролизом pH раствора был равен 7,4. При этом значении pH равновесие $\text{HCO}_3^- \leftrightarrow \text{CO}_3^{2-}$ практически полностью смещено влево и карбонат кальция CaCO_3 в осадок не выпадает. Электролиз проводили с алюминиевым стержнем в качестве анода при $I = 1,0 \text{ А}$, $J = 24 \text{ мА/см}^2$. Ход изменения pH и температуры при электролизе этого раствора практически совпадает с предыдущими экспериментами. Константа скорости снижения жесткости при электролизе данного раствора (см. табл. 1) составляет $0,131 \text{ мин}^{-1}$, что в семь раз превышает значение $K_{\text{ЛЖ}}$ для кривой 2 на рис. 2. Данное обстоятельство объясняется тем, что при повышении pH раствора в процессе электролиза равновесие $\text{HCO}_3^- \leftrightarrow \text{CO}_3^{2-}$ смещается вправо, образуется осадок CaCO_3 и меняется механизм удаления кальция. Образовавшиеся частицы карбоната кальция захватываются объемными, имеющими достаточно открытую структуру аморфными частицами гидроксида алюминия и более эффективно удаляются из раствора, чем ионы $[\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$.

по механизму коагуляции только за счет нейтрализации зарядов.

Добавление NaHCO_3 перед электролизом в модельный раствор, содержащий, кроме кальция, Sr^{2+} в количестве 105 мг/л, приводит к полному осаждению стронция в виде SrCO_3 и одновременно удалению Ca^{2+} в виде CaCO_3 . Электролиз проводили с Al-анодом при $I = 1,0 \text{ A}$, $J = 24 \text{ mA/cm}^2$. Эффективность удаления стронция методом электрокоагуляции из модельных растворов, не содержащих в своем составе карбонат-ионы, существенно ниже [9].

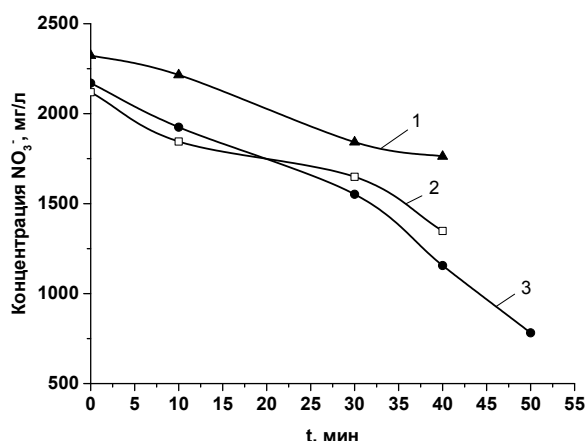


Рис. 4. Влияние плотности тока и материала анода на кинетику изменения концентрации нитратов:
1 – анод Fe-стержень, $I = 0,7 \text{ A}$, $J = 16,3 \text{ mA/cm}^2$;
2 – анод Al-стержень, $I = 0,7 \text{ A}$, $J = 16,5 \text{ mA/cm}^2$;
3 – анод Al-стержень, $I = 1 \text{ A}$, $J = 23,6 \text{ mA/cm}^2$

Одновременно с процессами коагуляционного удаления солей жесткости и стронция при электролизе модельных растворов на Al-катоде происходит электрохимическое восстановление нитратов [уравнение (3)] и

в зависимости от материала анода, плотности тока и состава растворов – окисление аммонийного азота [уравнение (4)]. На рис. 4 представлены кривые изменения концентрации NO_3^- в модельных растворах при электрокоагуляционном удалении солей жесткости с использованием алюминиевого и стального анодов.

Анализ литературы и полученных экспериментальных данных по удалению нитратов будет представлен во второй части данной работы.

Выводы

Результаты изучения кинетики удаления жесткости и стронция из модельных растворов электролизом в реакторе с растворимыми алюминиевыми и стальными электродами показывают, что электрокоагуляция является эффективным методом очистки на стадии подготовки сточных вод к обессоливанию фильтрованием через обратноосмотические мембраны.

Если в сточной воде отсутствуют карбонат-ионы, перед электролизом в воду следует дозировать бикарбонат натрия NaHCO_3 . При повышении pH раствора в процессе электролиза образуется осадок CaCO_3 , частицы которого захватываются аморфными частицами гидроксида алюминия и более эффективно удаляются из раствора, чем ионы $[\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ по механизму коагуляции только за счет нейтрализации зарядов. Электролиз модельного раствора, в котором перед началом эксперимента был растворен NaHCO_3 , с Al-анодом при $J = 24 \text{ mA/cm}^2$ в течение 30 мин приводит к полному осаждению солей жесткости и стронция.

Библиографический список

1. Вода техногенная: проблемы, технологии, ресурсная ценность / З. М. Шуленина, В. В. Багров, А. В. Десятов и др. М.: МГТУ им. Н. Э. Баумана, 2015. 401 с.
2. Review of Mine Drainage Treatment and Sludge Management Operations. Project: 603054, Report CANMET-MMSL 10-058(CR) / By Janice Zinck and Wesley Griffith. March 2013. 101 p.
3. Воронов Ю. В., Яковлев С. В. Водоотведение и очистка сточных вод: Учеб. для вузов. М.: Изд-во ассоциации вузов, 2006. 704 с.
4. Chen G. Electrochemical technologies in wastewater treatment // Separation and Purification Technology. 2004. Vol. 38. P. 11–41.
5. Emamjomeh M., Sivakumar M. Review of pollutants removed by electrocoagulation and electrocoagulation/flotation processes // Journal of Environmental Management. 2009. Vol. 90. P. 1663–1679.
6. Рязанцев А. А. Развитие научных основ интенсификации процессов очистки и кондиционирования сточных вод горнодобывающих и других водоемких производств: Автореф. дис. ... д-ра техн. наук: 11.00.11 / Рязанцев Анатолий Александрович. Улан-Удэ, 1997. 35 с.
7. Heidmann I., Calmano W. Removal of Zn(II), Cu(II), Ni(II), Ag(I) and Cr(VI) present in aqueous solutions by aluminium electrocoagulation // Journal of Hazardous Materials. 2008. Vol. 152. P. 934–941.

8. Evaluation of electrocoagulation for the pre-treatment of coal seam water / Graeme J. Millar, Jack Lin, Aasma Arshad, Sara J. Couperthwaite // Journal of Water Process Engineering. 2014. Vol. 4. P. 166–178.
9. Murthy Z. V. P., Parmar S. Removal of strontium by electrocoagulation using stainless steel and aluminum electrodes // Desalination. 2011. Vol. 282. P. 63–67.
10. Лурье Ю. Ю. Аналитическая химия промышленных сточных вод. М.: Химия, 1984. 448 с.
11. Комарова Н. В., Каменцев Я. С. Практическое руководство по использованию систем капиллярного электрофореза «КАПЕЛЬ». СПб.: Веда, 2006. 212 с.
12. Очистка воды электрокоагуляцией / Л. А. Кульский, П. П. Строкач, В. А. Слипченко, Е. М. Сайгак. Киев: Будівельник, 1978. 112 с.
13. Duan J., Gregory J. Coagulation by hydrolysing metal salts // Advances in Colloid and Interface Science. 2003. Vol. 100–102. P. 475–502.
14. Martin R. B. Fe^{3+} and Al^{3+} Hydrolysis Equilibria. Cooperativity in Al^{3+} Hydrolysis Reactions // Journal of Inorganic Biochemistry. 1991. Vol. 44. P. 141–147.

A. A. Ryazantsev, D. A. Konovalova

Electrocoagulation In Wastewater Treatment at Mines and Quarries.

Part 1. Pre-treatment Stage to Reverse Osmosis Units

Abstract. In the present work, removal of hardness and strontium from synthetic wastewater by electrocoagulation has been studied. Aluminum and steel electrodes have been used and removal efficiencies have been compared with respect to electrocoagulation time, current density, pH, temperature and the chemical composition of solutions. The area of the working surface of the cathode is $S_C = 176,6 \text{ cm}^2$, the aluminum anode is $S_{Al} = 42,4 \text{ cm}^2$, the steel anode is $S_{Fe} = 49,5 \text{ cm}^2$. The distance between the electrodes is 2.9 cm. Electrolysis of the solution ($V = 0.4 \text{ L}$) is accompanied by an increase in pH and temperature. As a result of electrochemical dissolution of the anode material and hydrolysis of Al^{3+} (Fe^{3+}) ions, an amorphous precipitate of the coagulant metal hydroxide is formed in the solution, nitrates are reduced on the cathode and hydrogen is released. After 10–15 minutes ($\text{pH} \geq 9$, $t > 30^\circ \text{C}$), a characteristic smell of ammonia appears. The constants of the rate of decrease in the rigidity of the $K_{\Delta\text{ж}}$, calculated on the basis of the experimental data, vary within the range of $0.009\text{--}0.131 \text{ min}^{-1}$, depending on the anode material, the current density and the composition of the solution. In the electrolysis with the Fe-anode, the value $K_{\Delta\text{ж}} = 0.051 \text{ min}^{-1}$ ($J = 28 \text{ mA/cm}^2$), which is twice as high as in the electrolysis with Al-anode under the same conditions. The electrolysis solution, in which before the experiment was diluted NaHCO_3 , with an Al anode at $J = 24 \text{ mA/cm}^2$ for 30 minutes resulted in a nearly complete precipitation of Ca^{2+} and Sr^{2+} as carbonates by adsorption to aluminum hydroxides.

Key words: wastewater treatment; electrolysis with soluble anode; electrocoagulation.

Рязанцев Анатолий Александрович – доктор технических наук, профессор кафедры «Гидравлика, водоснабжение, водные ресурсы и экология» СГУПС. E-mail: raastu@academ.org

Коновалова Дарья Анатольевна – магистрант кафедры «Гидравлика, водоснабжение, водные ресурсы и экология» СГУПС. E-mail: dashakonovalova@inbox.ru