© А.Ш. Гершенкоп, В.Ф. Скороходов, 2006

УДК 622.765

А.Ш. Гершенкоп, В.Ф. Скороходов

ПРИМЕНЕНИЕ НЕОРГАНИЧЕСКИХ КОАГУЛЯНТОВ И ФЛОТАЦИИ ДЛЯ ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД

Семинар № 19

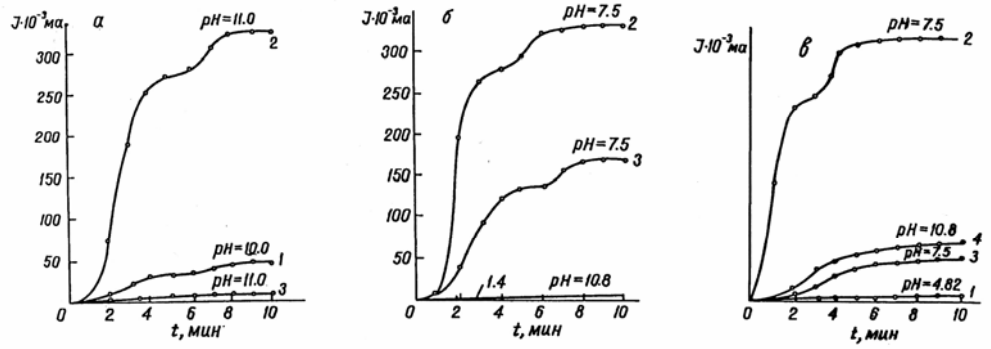
В настоящее время очистка сточных вод является проблемой чрезвычайной важности. Ввиду большого разнообразия состава сточных вод подход к вопросам их очистки должен быть индивидуален. Однако, есть общие положения, которые используются в этих процессах. К таким положениям можно отнести процесс коагуляции с использованием коагулянтов органического и неорганического происхождения. В то же время не исключаются методы очистки, которые используют коагуляцию загрязняющих примесей как вспомогательный процесс. К таким методам можно отнести ионообменный, термический, электродиализный, сорбционный и другие методы очистки. Эти способы могут быть использованы либо для небольших производств, либо для специфических производственных процессов.

В практике переработки полезных ископаемых, в основном, применяются оборотные воды, которые прошли водоподготовку. Такая вода должна соответствовать параметрам, которые удовлетворяют требованиям техноло-гического процесса, в зависимости от которого осуществляется требуемая глубина очистки оборотных вод. Так, флотационный процесс является наиболее чувствительным к составу используемой воды. Менее чувствительными являются гравитационные и магнитные способы обогащения, здесь требуется практически только удаление «взвешенных».

Наиболее сложными по ионному составу являются воды предприятий цветной металлургии, где требуется подготовить воду, чтобы она не мешала флотационному процессу, и чтобы в сбрасываемом избытке воды присутствовало минимальное количество ионов цветных металлов, удовлетворяющее значениям ПДК.

Работами Горного института КНЦ РАН исследовано влияние поливалентных катионов на флотацию различных минералов. В этих же работах показано, что наличие небольших концентраций ионов кальция в жидкой фазе играет положительную роль при флотации апатита, сфена, эгирина и т.д. Превышение предельных значений концентраций приводит к нарушению селективности процесса [1]. В сливах сгустителей после операции сгущения, где используется железный купорос, содержится много двухвалентного железа, что говорит о недостаточной эффективности его применения при используемых значениях pH в этом процессе. Для интенсификации этого процесса было предложено повысить значения pH, чтобы ускорить реакцию гидролиза, что дало значительный эффект. Но от данного предложения пришлось отказаться из-за дополнительного пенообразования.

Приведенный пример применения неорганических коагулянтов показывает важность выбора условий их введения, так как от этого зависит их коагулирующая способность. Вторым важным фактором применения таких коагулянтов является валентность катионов, гидролиз которых обеспечивает нужный эффект. В силу специфики их применения проведено сравне-



1. Коагулирующая способность поливалентных катионов при различных значениях pH и концентрациях 2,7 и 5.4 мг-экв/л: а - извести: 1.2-5,4; 3 - без извести; б – AL(III): 1.2-5.4; 3.4-2.7; в - Fe(III): 2-5.4; 3.4-2.7

ние их действия в конкретных условиях, например, для осветления оборотных вод обогатительных фабрик ОАО «Апатит». Установка для исследований состояла из амперметра, фотоэлемента и сосуда для исследуемой жидкости. Для опытов использовалась вода апатитового передела, характеризующаяся содержанием «взвешенных» 14-17 г/л. Водные вытяжки отбирались в стаканы, куда добавлялись соли алюминия, железа, кальция при определенных значениях pH (рис. 1). Проведенные работы позволили количественно оценить действие различных катионов на процесс коагуляции взвешенных частиц. По степени действия в области значений pH = 7,0-8,5 их можно расположить в следующий ряд в порядке возрастания: $Ca^{2+}, Fe^{2+}, Al^{3+}, Fe^{3+}$. Если с увеличением pH коагулирующая способность Ca^{2+}, Fe^{2+} и Fe^{3+} возрастает, то коагуляция солями алюминия резко падает при pH>9 в силу амфотерных свойств алюминия. В этом преимущество солей железа, позволяющих вести процесс коагуляции в широком диапазоне pH. Второе преимущество связано со скоростью осаждения образованных флокул, которая выше для флокул на основе солей железа.

Разнообразие протекающих при коагуляции процессов представляет собой многофакторную систему. Процесс образования солей гидролиза железа можно рассматривать состоящим из трех взаимосвязанных стадий: возникновения зародышей твердой фазы, роста зародышей и превращения их в частицы, образующие микрогетерогенную систему коагуляцией первичных частиц. Образованные системы обладают большим неуравновешенным зарядом поверхности и большой сорбционной способностью, что и является определяющим фактором при очистке сточных вод. Используя эти особенности, регулируя ионную силу сточных вод и поверхностные свойства гидроокисей или труднорастворимых солей основных металлов, можно добиваться глубокой очистки оборотных вод. В данной работе не рассматриваются состав соединений, образующихся при гидролизе солей алюминия и железа при различных значениях pH. Прежде всего исследовалось влияние на результаты коагуляции в диапазоне оптимальных значений pH осаждения гидроксидов концентраций кальция, железа и их соотношения в растворе. Оптимальные концентрации железа и щелочи соответствуют $[OH]:Fe^{2+}=2.5$, что обеспечивает условие образования агрегатов по эстафетному механизму [2].

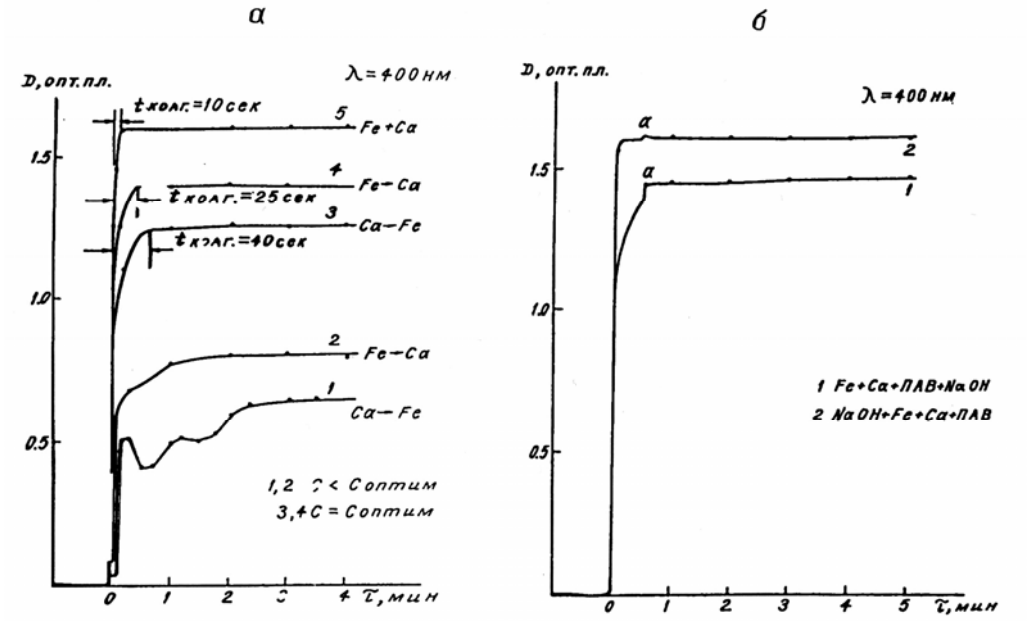


Рис. 2. Кинетика коагуляции железного купороса при pH = 10 в присутствии Ca^{2+} ***и ПАВ (б)***

На рис. 2 представлены зависимости оптической плотности от концентрации кальция и железа. Волнообразный характер зависимостей, представленных на рис. 2 (1) демонстрирует неустойчивость процесса коагуляции при концентрации железа и кальция меньше оптимальной. Дальнейшее увеличение концентраций стабилизирует процесс, параметры коагуляции (порог коагуляции, оптическая плотность как функция коагуляции) изменяются незначительно. Определяющим становится соотношение железа и кальция, что связано с образованием кальциево-железо-гидро-ксидных комплексов регулярной структуры.

Исследуя зависимость параметров процесса коагуляции от последовательности введения реагентов в раствор, установлено (рис. 2), что наиболее оптимальным является одновременная подача солей железа и кальция в раствор, что сжинает порог коагуляции до 10 с. Значительно ускоряется процесс коагуляции при введении дополнительно поверхностно-активных веществ (рис. 2).

Учитывая, что применение для коагуляции солей алюминия, трех- и двухвалентного железа приводит к тому, что наряду с катионами металлов в воду вводятся другие ионы, которые могут повлиять на процесс флотации (например SO_4^{2-} при использовании железного купороса), предложено получать продукты гидролиза поливалентных катионов электрохимическим методом. Так, введение в раствор 1 г железа электрохимическим путем эквивалентно 2.9 г $FeCl_2$, 7.16 г $Fe_2(SO_4)_3$, а 1 г алюминия – 6.33 г $Al_2(SO_4)_3$ (по расчетам). На процесс электрохимической коагуляции оказывают влияние многие факторы: материал электродов, скорость движения воды в межэлектродном пространстве, расстояние между электродами, плотность тока, температура, состав примесей в воде и т.д. Учитывая специфичность действия катионов алюминия, их высокую способность к хлопьеобразова-

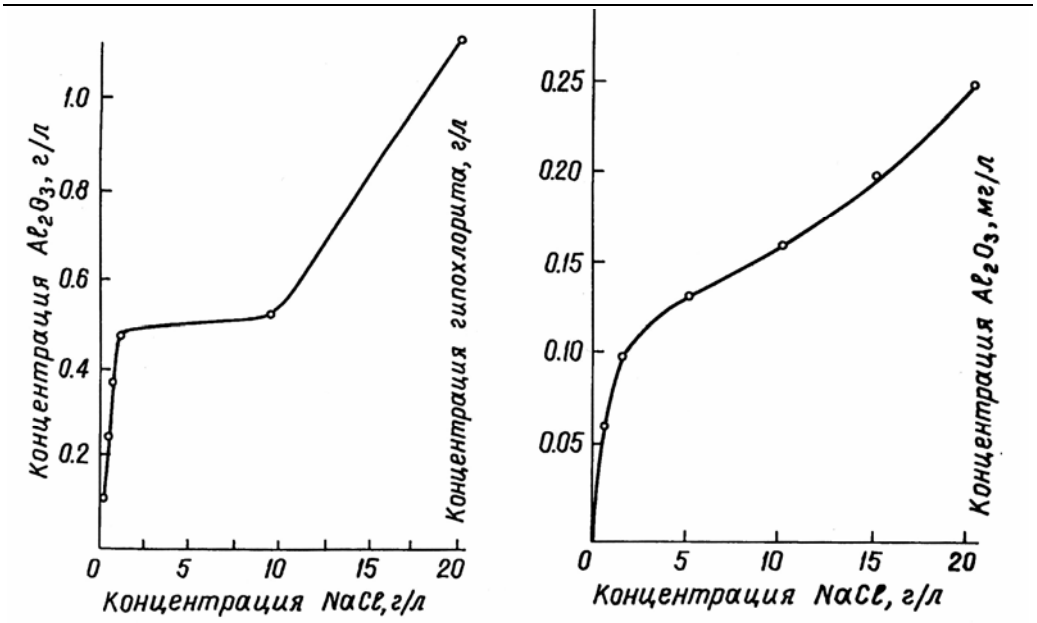


Рис. 3. Зависимость выхода **AL_2O_3** ***и гипохлорита (б) от концентрации*** **NaCL** ***в двухкамерном электролизере***

нию, в качестве растворимого анода выбраны алюминиевые пластины, катоды были изготовлены из нержавеющей стали. Преимущество алюминиевых анодов перед железными было доказано сравнительными опытами. Доза необходимого катиона для коагуляции определялась по содержанию «взвешенных» в обработанной воде апатитового передела. Так, скорость прохождения воды в электро-лизере объемом 0.4 л с материалом анодов, изготовленных из стали, до необходимой степени осветления воды составила 10-15 л/час. Для ускорения процесса электролиза и замедления процесса пассивации анодов в обрабатываемую воду вводили хлористый натрий, что позволило интенсифицировать электрохимическую обработку (ЭХО) и повысить скорость прохождения воды до 25 л/час. Переход к электродной паре нержавеющая сталь (катод) – алюминий (анод) позволили резко улучшить показатели ЭХО оборотной воды. Ток был снижен до 5 а, напряжение до 10 в, скорость протекания воды через ячейку повышена до 90-100 л/час. ЭХО пульпы в полном или частичном объеме ведет к повышенным расходам электроэнергии, металла анодов, требует электролизеров повышенной производительности, а ЭХО пульпы, содержащей реагенты и прошедшей операцию флотации, вызывает дополнительное пенообразование, что является отрицательным фактором. Поэтому была предпринята попытка электрохимическим способом получить коагулянт необходимого качества.

Коагулянт должен обладать достаточной скоростью коагуляции, возможностью управлять процессом пенообразования, т.е. иметь окислительные свойства для разрушения в первую очередь органических составляющих, присутствующих в пульпе.

Для автономного получения необходимого окислителя по надежности самым простым является использование гипохлорита, получаемого электролизом поваренной соли. Применение гипохлорита в технике очистки воды вытекает из

ряда его положительных качеств как дезинфицирующего препарата. По литературным данным [3] бактерицидный эффект гипохлорита выше по сравнению с хлоридом и хлорной известью. Растворы гипохлорита легко приготавливаются, устойчивость их велика по сравнению с другими окислителями. Получаемые растворы имеют более высокое содержание гипохлоритной кислоты и обладают более сильным окислительным воздействием по сравнению с приготовленными химическими методами [4]. Данные, приведенные на рис. 3, показывают рост выхода гипохлорита в зависимости от исходной концентрации поваренной соли. В проведенных опытах скорость прохождения раствора была постоянной и составляла 20 л/час, сила тока – 10 а.

Полученный гипохлорит электрохимическим способом использовался при разрушении пены апатитового концентрата. По проведенным опытам 10-30 г/м3 гипохлорита обладает приблизительно одинаковым воздействием на пену с расходами железного купороса 1000 г/т апатитового концентрата. Полученный гипохлорит электрохимическим способом можно использовать и при очистке оборотных вод для окисления органических соединений.

Следует отметить экономию электроэнергии при совмещении двух процессов: электрохимическое получение алюминиевого коагулянта и последующее получение гипохлорита с графитовыми анодами, т.к. растворение алюминия при анодной поляризации усиливается под воздействием хлорид-ионов, депассивирующих поверхность алюминиевого анода и способствующих увеличению скорости его электрохимического растворения. Для реализации вышеуказанного способа получения гипохлорита и алюминийсодержащего коагулянта рекомендуется создание электролизера, совмещающего получение гипохлорита и анодное растворение алюминия [5].

Однокамерный электролизер с использованием депассиватора $NaCl$ был испытан в полупромышленных условиях при подготовке оборотных вод в цикле флотации апатита на полупромышленной установке ЦЛ ОАО «Апатит». Результаты испытаний подтвердили данные лабораторных исследований. При этих испытаниях обрабатывалась 0.1 объема оборотной воды, циркулирующей во флотации. Обработанная вода таким образом подсоединялась в сгустителях к остальной. Однако, этот метод водоподготовки не нашел поддержки из-за того, что на весь объем воды, требующей подготовки на АНОФ-2, необходимо 400 т алюминиевых анодов в год. Поэтому следующим этапом работ была попытка заменить алюминиевые аноды анодами, состоящими из кассет, заполненных нефелином. Испытания такого электролизера показали возможность электрохимического растворения нефелина, при этом концентрация Al_2O_3 в обработанной воде достигла 120-150 мг/л. Для интенсификации и уменьшения расхода электроэнергии предпринята попытка увеличить проводимость оборотной воды за счет добавок серной кислоты. Увеличение концентрации серной кислоты до 0.1 г/л дало возможность получить содержание Al_2O_3 в воде, прошедшей электролизер, до 900 мг/л. Однако, следует отметить, что обработка серной кислотой концентрацией 0.1 г/л нефелина давала возможность получить содержание глинозема в растворе до 500-600 мг/л, не прибегая к электрохимической обработке. Это дало толчок к химическому получению алюминийсодержащего коагулянта на основе нефелинсодержащих продуктов, что отражено в целом ряде специальных работ и авторских свидетельств. В последующем выполненные работы по химическому растворению нефелина были внедрены на ОАО «Апатит» для сгущения апатитового концентрата и подго-

товке оборотных вод и полностью заменили на АНОФ-2 железный купорос.

Таким образом, для очистки сточных вод от различных примесей выполнен комплекс работ по применению неорганических коагулянтов на основе солей железа и алюминия, а также показана возможность получения таких коагулянтов электрохимическим способом - сернокислотным растворением алюминийсодержащих продуктов.

Применение неорганических коагулянтов для очистки сточных вод имеет один механизм: гидролиз, образование флокул как сорбирующих загрязняющие примеси так и флокул сложного состава, включающих такие примеси. Сложность применения способов очистки сточных вод с использованием коагулянтов заключается в больших площадях необходимых для осаждения флокул из-за небольших скоростей падения. Поэтому на практике используются закрытые естественные водоемы либо искусственные, что требует больших капитальных затрат.

По этой причине было предложено использовать флотацию для удаления флокул. Вывод их в пенный продукт облегчает решение задачи утилизации получаемых осадков, что было показано на примерах при очистке сточных вод предприятий цветной металлургии, химической промышленности, молокозавода, автобазы.

Для флотационного удаления полученных флокул требуется ввод поверхностно-активных веществ, в качестве которых испытаны наиболее распространенные в промышленности ПАВ. К ним относятся катионные и жирнокислотные собиратели, а также высокомолекулярные алкилбензолсульфонаты. Ввод ПАВ в коагуляционный процесс значительно ускоряет флокулообразование (рис. 2 (2)) и гидрофобизует поверхность флокул. Проведенные исследования показали, что наибольшим эффектом обладают жирнокислотные собиратели (мыло сырого таллового масла). Причем, они позволяют выводить в пенный продукт соли тяжелых металлов, тонкодисперсную фазу и другие продукты, включая жиры, ПАВ, нефтепродукты и т.д.

При извлечении тонкодисперсного апатита из сливов сгустителей апатитового производства применение этого способа позволило доизвлечь апатитовый концентрат на 99 %. При очистке сточных вод от ионов цветных металлов удалось выделить коллективный концентрат, содержащий железо, медь, никель и кобальт на 95-99 %, который может быть разделен экстракцией, как это показано в работе [6]. Для достижения ПДК по ионам цветных металлов после вывода пенного продукта, содержащего основную массу загрязняющих примесей, была использована вторая стадия очистки (рис. 4). Она осуществлялась теми же реагентами, но с вводом «носителей», коагуляция которых и давала возможность достижения ПДК по компонентам, содержащимся в сточных водах предприятий цветной металлургии [7].

Накопленный потенциал по способам очистки сточных вод позволил подойти к решению вопросов их очистки от нефтепродуктов. Так, при решении вопросов очистки воды автобазы после ее прохождения через первичный фильтр, содержание нефтепродуктов составляло 10-15 мг/л. После использования коагуляции и флотации их содержание снизилось до 0.2-0.3 мг/л, что удовлетворяло существующие требования к очищенной воде для ее сброса. После ужесточения требований к воде, сбрасываемой в открытые водоемы, содержание нефтепродуктов в ней должно составлять 0.03 мг/л. Поэтому работы по очистке сточных вод были продолжены. Причем, содержание нефтепродуктов в исходной воде составляло около 1000 мг/л. По остальным компонентам состав воды был следующим (мг/л): «взвешенных» – 917, Fe(III) – 4.2.

Рис. 4. Принципиальная двухстадиальная схема очистки сточных вод

Для удаления содержащихся нефтепродуктов вода направлялась в емкость, куда вводились неорганический коагулянт, щелочь для создания необходимых значений pH (8.2-8.9), поверхностно-активное вещество (ПАВ). В качестве ПАВ использовалось мыло сырого таллового масла.

После коагуляции примесей, содержащихся в воде, вода поступала во флотационную приставку, которая представляла собой камеру с устройством для ввода диспергированного воздуха. Пенный продукт содержал нефтепродукты, а слив камеры, очищенная вода, содержал 0.04 мг/л нефтепродуктов. Порог коагуляции составлял около 10 сек, расходы реагентов были следующими (мг/л): железный купорос – 120, мыло сырого таллового масла – 70. Для интенсификации флокулообразования pH воды регулировался щелочью, расход которой был равен 30 мг/л. Приведенный режим показывает эффективность предлагаемого способа очистки сточных вод от нефтепродуктов. Для улучшения показателей очистки сточных вод при малых концентрациях «взвешенных» в очищаемой моде можно использовать тонкодиспергированную твердую фазу. Ввод ее в состав флокул увеличивает их сорбционную активность, что дает возможность получать концентрации нефтепродуктов в очищаемой воде меньше 0.03 мг/л.

Пенный продукт, полученный при очистке сточных вод, может быть утилизирован в виде пропитки им брикетов из древесных опилок и продаже их населению как топлива для отопления дачных домиков.

Аналогичный подход был осуществлен при очистке сточных вод молокозавода. В этом случае получена очищенная вода, удовлетворяющая требованиям для повторного использования в технологическом цикле, а пенный продукт также может быть утилизирован путем пропитки им вспученного вермикулита и подмешивания в корм скоту.

Таким образом, разработан способ подготовки оборотных вод, позволяющий очищать сточные воды горных, металлургических и других предприятий при корректировке параметров с возможностью использования при необходимости выделенных продуктов из сточных вод.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Влияние* поливалентных катионов на качество нефелинового концентрата. Гандрусов Н.А., Гершенкоп А.Ш., Герман Т.П. и др. /Исследование технологических процессов обогащения неметаллических полезных ископаемых //Апатиты. – 1976 – С.22-27.
2. *Мелихов И.В., Козловская Э.Д.* Механизм кристаллизации высокодисперсного гидроксида железа //Коллоид. журн. – 1987. Т.49, № 3 – С.480-488.
3. *Сергунина Л.А.* Эффективность обеззараживающего действия гипохлорита натрия, получаемого электролизом /Качество подготовки питьевой воды (материалы семинара) //М.: Моск. Дом научн.-техн. пропаганды. – 1967, № 2. – С.89-93.
4. *Кульский Л.А., Гороновский И.Т.* Гипохлоритные установки КГ-12, КГ-13 и КГ-14 для электрохимического хлорирования воды на водопроводах //Киев: изд-во АН УССР. – 1946. – 34 с.
5. *Авторское* свидетельство № 994584 Способ сгущения апатитового концентрата и приготовления коагулянта /Гершенкоп А.Ш., Ефимова Н.С., Соколов Б.П. и др. //Б.И. - № 48. – 1982.
6. *Выделение* кобальтникелевого концентрата при очистке сточных вод медно-никелевого производства. Майоров В.Г., Креймер Л.Л., Дубровский В.Л. и др. //Ж. Цветные металлы. – 2000, № 10. – С. 86-88.
7. *Очистка* сточных вод и извлечение из них полезных компонентов на предприятиях цветной металлургии. Гершенкоп А.Ш., Скороходов В.Ф., Николаев А.И. и др. //Горный инф.-анал. бюллетень, М.: МГГУ, - 2000, № 9. – С. 208-213.

Коротко об авторах

Гершенкоп А.Ш. – заместитель директора по научной работе, доктор технических наук,
Скороходов В.Ф. – заведующий лабораторией, доктор технических наук,

Горный институт Кольского научного центра РАН