

## ЕЛЕКТРОХИМИЧНО ПРЕЧИСТВАНЕ НА РУДНИЧНИ ОТПАДНИ ВОДИ СЪДЪРЖАЩИ ЙОНИ НА ТЕЖКИТЕ МЕТАЛИ

Валерия Ковачева-Нинова

Минно-геоложки университет  
"Св.Иван Рилски"  
София 1700

### РЕЗЮМЕ

Предмет на статията е прилагането на електрохимичен метод за пречистване на моделен разтвор и руднична отпадна вода от "Асарел-Медет" АД от йони на тежките цветни метали (Cu, Zn, Fe, Mn). Определена е общата активираща енергия (48,5 kJ/mol) на процеса разтваряне на железен електрод в сулфатен разтвор при електрокоагулационния процес. Изследвано е влиянието на условията на електрофлотокоагулационния процес, като: плътност на тока, рН на разтворите, време на обработка, допълнителна аерация с въздух (50 l/h) и разбъркване (1500 min<sup>-1</sup>) на разтворите. Направено е сравнение на остатъчните концентрации на изследваните елементи в обработените разтвори без и с добавка на флокулант (Praestol 2531). Предложена е технологична схема на пречистване на рудничните води от "Асарел-Медет" АД, с която се достигат допустимите норми по изследваните елементи за отпадни води зауставани във водни басейни, (ДВ бр.97/2000г., Наредба №6). Предимството на предложената схема пред съществуващата в "Асарел-Медет" АД е, че отпада подаването на варно мляко и следващо кондициониране на рН до 6 с H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, при което освен хидроокисни и карбонатни утайки се получават големи количества некондиционирани излишни утайки и гипс.

**Ключови думи:** активираща енергия, железен електрод, електрофлотокоагулация, тежки метали, руднични води.

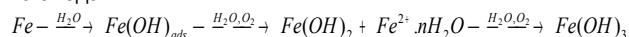
### ВЪВЕДЕНИЕ

В световен мащаб обемът на отпадните води (ОВ) непрекъснато расте, като особено място сред тях заемат рудничните води от медодобивните предприятия. Според К. Ковачев, Н. Семков "и др." (1990) количеството на рудничните отпадни води от медни рудници в България е 13,5 млн.м<sup>3</sup>/год., което е приблизително 11% от общото количество ОВ от добива и преработката на цветни метали. Тези води съдържат неразтворими грубо и финнодисперсни примеси и разтворени вещества замърсяващи околната среда. Това налага да се търсят подходящи методи за пречистването им до достигане на емисионните норми за отпадъчни води от добив и обогатяване на руди (Д.В. бр. 97, 9 ноември 2000 г.).

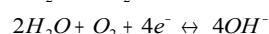
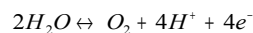
Един от широко използваните методи за пречистване на отпадни води е електрохимичният (Яковлев, 1987; Кульский и др., 1987). Редица автори разглеждат електрофлотацията и електрокоагулацията не като отделни процеси, а като комбинация от двата процеса- електрофлотокоагулация (Харченко и Насонова, 1985, Табаков, 1986, Ковачева и Парлапански, 1996). Той се осъществява в специални устройства наречени електролизни клетки, чрез протичане на ток през замърсената вода играеща роля на електролит. В резултат на протичащата електролиза, в приелектродните пространства се променя йонния състав (рН), окислително-редукционния потенциал (Еh) на водите, осъществява се коагулация на примесите с колоидни размери, ускорява се утаяването на грубо-дисперсните примеси и се намалява общата твърдост на водата. Заедно с утайката се отстраняват и значителна

част от йонно-молекулярните онечиствания. Колоидно-дисперсните компоненти в ОВ (електролита) се получават в резултат на разтваряне на метален анод, обикновено железен (стоманен) за кисела среда. При електрохимичното разтваряне на железен електрод възможните реакции са:

на анода



на катода



Произведените по електрохимичен път колоидни железни хидроокисни притежават много по-висока сорбционна способност по отношение на онечистванията отколкото получените такива по химичен път (Кульский и др., 1987; Chanturiya, 1977).

Целта на настоящата работа е да проучи възможността за пречистване на моделни разтвори и руднични води от "Асарел-Медет" АД от йони на тежките метали (Cu, Fe, Zn, Mn).

### ЕКСПЕРИМЕНТАЛНА ЧАСТ

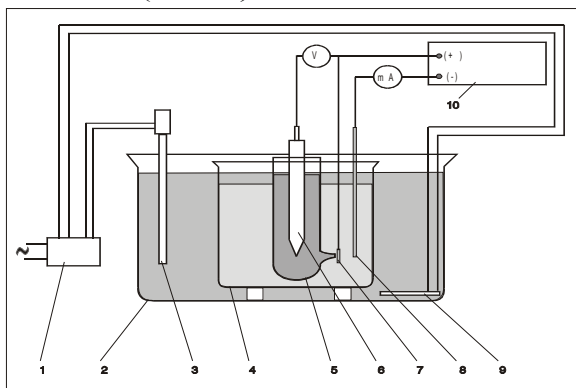
#### Определяне активиращата енергия на анодното разтваряне на железен електрод в разтвор

Определянето на активиращата енергия на процеса подробно е описана в (Panayotova., Kovatcheva-Ninova et

al., 2000). За намирането ѝ са заснети поляризационни криви с апаратура показана на фиг.1. Поляризационните криви представляват зависимости между силата на тока ( $I$ , [A]) и потенциала на работния електрод спрямо каломелов ( $E$ , [V]). Кривите са заснети при четири температури 20, 30, 40 и 50 °С. Разтварянето на анода (ниско въглеродна стомана 0.8 КПН с площ  $S=0.25 \text{ cm}^2$ ) е осъществяван в сулфатен разтвор с концентрация на сулфатните йони 400 mg/L и pH 2.8, стойности близки до реалните руднични отпадни води. Кривите са представени на фиг.2, като стойностите на тока са преизчислени в плътности на тока ( $i$ ,  $A/\text{cm}^2$ ). От построените поляризационни криви при постоянна стойност на потенциала 2 [V], са отчетени стойности на плътността на тока  $i$  за всяка температура  $T$ . По получените стойности е построена зависимостта  $\ln i/T^{-1}$ , °K, фиг.3. Тази зависимост показва взаимовръзката между скоростната константа на реакцията на разтваряне на железен анод и температурата. Уравнението което описва тази зависимост е уравнението на Арениус:

$$\ln i = \ln A - \frac{E_a}{RT} \quad (1)$$

$$i = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (2)$$



Фигура 1. Схема на апаратура за заснемане на поляризационни криви при анодно разтваряне на стоманен електрод.

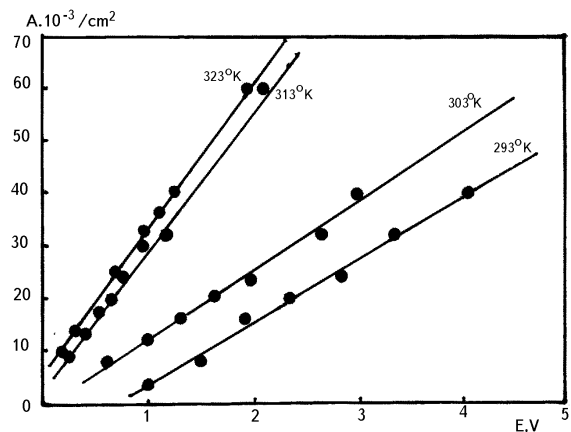
1- живачно реле; 2- вана; 3- контактен термометър; 4- електролитна клетка; 5- епруветка с лугинова капиляра; 6- сравнителен електрод (каломелов); 7- работен електрод (стоманен); 8- противоелектрод (Pt- електрод); 9- електрически нагревател; 10- стабилизирания токоизправител.

От графичната зависимост  $\ln i/T^{-1}$ , °K, фиг.3 е отчетена общата активираща енергия като се има предвид, че

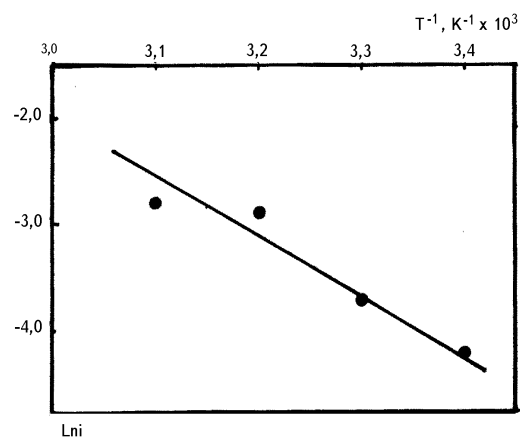
$$\operatorname{tg} \alpha = \frac{E_a}{R}, \quad E_a = \operatorname{tg} \alpha \cdot R \quad (3)$$

където  $E_a$  активираща енергия на анодно разтваряне на желязо;  $R$  универсална газова константа 8,314 J/mol.gr;  $\operatorname{tg} \alpha$  тангенс от ъгъла която правата сключва с ординатата.

Получената стойност на общата активираща енергия е 41,6 kJ/mol.gr.



Фигура 2. Поляризационна крива при анодно разтваряне на стоманен електрод в сулфатен моделен разтвор при 20, 30, 40 и 50°C.



Фигура 3. Зависимост на скоростната константа на реакцията на анодното разтваряне на стоманен електрод от  $T^{-1}$ .

### Електрохимично пречистване на отпадни води съдържащи йони на тежките метали

**Методика на изследванията:** За извършване на електрофлоотокоагулационното пречистване на водите е използвана апаратура състояща се от механична флоатационна машина (обем на клетката 500  $\text{cm}^3$ , обороти на ротора 1500  $\text{min}^{-1}$  и аерация 50 l/h), волтметър, амперметър и селенов токоизправител. На разстояние 1 cm от дъното на клетката са разположени кръгли електроди с форма на диск. Анодът е плътен с площ 50,24  $\text{cm}^2$ , катода е перфориран (диаметър на отворите 3mm) с площ 38,46  $\text{cm}^2$  и разположен над анода на разстояние 0,5 cm. В качеството на катод е използвана неръждаема стомана, а на анод нисковъглеродна стомана марка 0.8 КПН със следния състав: Mn 0.25-0.5%, C 0.05-0.11%, Si до 0.03%, Cr 0.1%, P 0.04%, S 0.04% и Ni 0.25%. Потенциалната разлика между електродите се постига, чрез използване на селенов токоизправител.

За изследванията е използван моделен разтвор от  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , с концентрация на тежки метали близки до реални руднични води: Cu 14,91 mg/l, Fe 23,47 mg/l, Zn 16,39 mg/l и pH 3.0 и отпадна руднична вода от "Асарел", табл.1. Концентрациите на

изследваните елементи е определена по метода на индуктивно свързаната плазма.

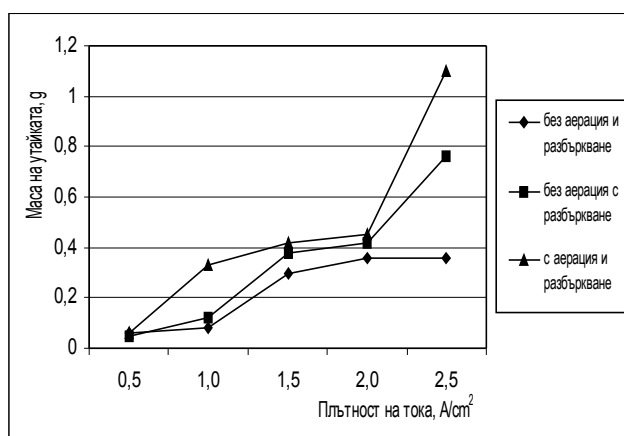
Пречистването на отпадните води е извършено при различни условия на електрофлотокоагулация, а именно без допълнително разбъркване и аерация, със разбъркване при  $1500 \text{ min}^{-1}$  и без аерация; с разбъркване и аерация  $50 \text{ l/h}$  и с добавка на флокулант (0,01%) в обработените разтвори. Използваният синтетичен органичен флокулант "Praestol 2531" е базиран на полиакриламида. Той е средноанионен с ефективност на действие при рН 6-13.

За степента на пречистване на водите се съди по остатъчните концентрации на изследваните елементи в тях.

Таблица 1. Химически състав на рудничните води (рН 3.0)

също влияят върху количеството на утайките и стойностите на рН на разтворите. Най-голямо количество утайка и неутрално рН се получава при електрофлотокоагулация с разбъркване и аерация на разтвора.

С увеличаване плътността на тока намаляват остатъчните концентрации на Cu, Zn и Fe в моделните разтвори, табл.2. При едни и същи плътности на тока стойностите на остатъчните концентрации намаляват при разбъркване и аерация на разтвора в обема на клетката. Достигат се пределно допустимите концентрации (ГДК) за йоните на Cu и Zn в отпадъчни води при  $0,04 \text{ A/cm}^2$ , но остатъчните концентрации на йоните на Fe са високи. Това се дължи на факта, че в отфилтруваните разтвори след края на процеса присъстват микронни финнодисперсни утайки от  $\text{Fe}(\text{OH})_2/\text{Fe}(\text{OH})_3$ .

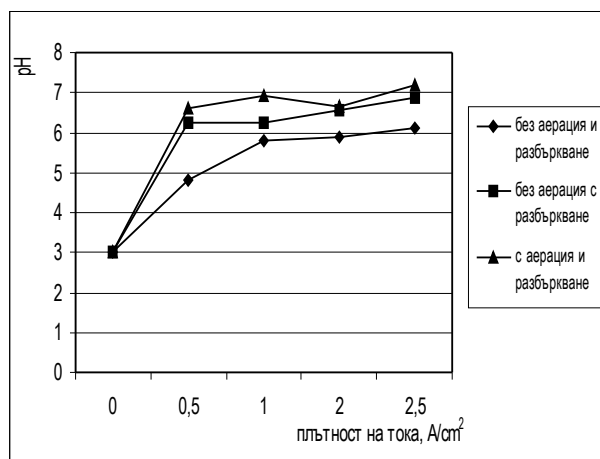


Фигура 4. Влияние плътността на тока върху образуването на хидроокисните утайки.

### Електрофлотокоагулация на моделни разтвори

**Изследване влиянието на плътността на тока и условията на процеса:** При анодното разтваряне на железния електрод се образува  $\text{Fe}(\text{OH})_2$ . С увеличаване стойността на рН,  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  енергично поглъща кислород (разтворен във водата или принудително подаван в обема на разтвора) и бързо преминава в жълто-оранжево-червено-кафяво оцветен  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ . При рН 4-5 се получават междинни продукти от окисляването, оцветени в синьо-зелено до черно и тези хидроокиси съдържат едновременно -дву и тривалентно желязо. Получените хидроокиси притежават основни свойства и практически са неразтворими във вода.

Плътността на тока ( $i$ ,  $\text{A/cm}^2$ ) влияе върху количеството на получените железни хидроокисни утайки, граф.4. С увеличаване стойностите на плътността на тока количеството им расте, а рН на разтворите от 3.0 достига в края на процеса до 6,65-7,2 при  $i = 0,04\text{-}0,05 \text{ A/cm}^2$ , граф.5. От графиките се вижда, че условията на процеса (разбъркване, аерация) при една и съща плътност на тока



Фигура 5. Влияние плътността на тока върху рН на разтворите.

**Изследване времето на електрохимична обработка и добавката на флокулант върху процеса:** Въз основа на получените резултати при най-добрите условия на електрофлотокоагулация ( $i=0,04 \text{ A/cm}^2$ , разбъркване и аерация на разтвора) са извършени следващите експерименти при различно време на обработка, табл.3. Сравнявани са остатъчните концентрации на изследваните

елементи след електрофлоотокоагулация без и с добавка на флокулант "Praestol 2531".

Остатъчната концентрация на изследваните елементи, при посочената плътност на тока, намалява с увеличаване времето на обработка. Електрохимичното пречистване без флокулант и при по-продължителна обработка (25 min) не постига ПДК за железните йони. При подаване на флокулант след края на електрохимичния процес се

наблюдава доочистващ ефект, като той се увеличава с увеличаване времето на обработка т.е. с увеличаване количеството на получените хидроокисни утайки. Данните от таблицата показват, че времето на пречистване намалява до 15 min с добавянето на флокулант за постигане на ПДК за повърхностни води. Полученият флок при добавка на флокуланта се свързва в големи агломерати и не се разрушава от турбуленция.

Таблица 2. Влияние плътността на тока и условията на процеса върху електрохимичното пречистване на разтвори от Cu, Zn и Fe.

Плътност на тока, A/cm <sup>2</sup>	Остатъчна концентрация, mg/l			Извличане, %		
	Cu	Zn	Fe	Cu	Zn	Fe
0	14,91	16,39	23,47	-	-	-
без аерация и разбъркване						
0,01	3,51	4,40	19,30	76,5	73,2	17,8
0,02	2,29	2,68	16,50	84,6	83,6	29,7
0,04	1,14	1,49	14,90	92,4	90,9	36,5
без аерация с разбъркване						
0,01	3,00	2,14	17,95	79,9	86,9	23,5
0,02	1,83	1,47	15,40	87,7	91,0	34,4
0,04	1,03	1,38	12,90	93,1	91,6	45,0
с аерация с разбъркване						
0,01	1,14	1,44	12,6	92,4	91,2	46,3
0,02	0,87	1,27	11,12	94,2	92,3	52,6
0,04	0,45	1,15	9,72	97,0	93,0	58,6
ПДК	0,5	2,0	3,5	-	-	-

Таблица 3. Влияние времето на обработка и добавката на флокулант върху електрохимичното пречистване на разтвори от Cu, Zn и Fe.

Време на обработка, Min	Остатъчна концентрация, mg/l					
	без флокулант			със флокулант 150 g/t		
	Cu	Zn	Fe	Cu	Zn	Fe
0	14,91	16,39	23,47	14,91	16,39	23,47
5	9,76	12,60	18,6	3,50	7,80	12,50
10	3,22	5,15	14,7	1,69	3,75	8,35
15	0,45	1,15	9,72	0,10	0,80	3,21
20	0,37	0,76	7,90	0,10	0,34	2,28
25	0,15	0,20	6,63	0,08	0,17	0,61

#### Електрофлоотокоагулация на руднични отпадни води от рудник "Асарел".

#### Работа на пречиствателна станция на руднични води (ПСРВ) в "Асарел-Медет" АД:

В (ПСРВ) "Асарел-Медет" АД се пречистват води от източния отвал и дренажна галерия на рудник "Асарел" до качества отговарящи на ПДК II-ра категория. Съдържанията на основните катионни замърсители във водите варират средно в следните граници: Cu от 6,96 до 24,6 mg/l; Fe от 3,54 до 20,11 mg/l; Mn от 3,24 до 6,12 mg/l; Ca от 38,80 до 100,4 mg/l; Mg от 23,0 до 38,0 mg/l. В по-малки количества се съдържат: Zn от 0,14 до 1,0 mg/l; Co от 0,09 до 0,04 mg/l; Cd от 0,04 до 0,11 mg/l, Ni от 0,03 до 0,09 mg/l и Cr от 0,04 до 0,1 mg/l. Технологичният процес на пречистване на рудничните води се базира на неутрализация с Ca(OH)<sub>2</sub>, при което рН на водите достигат стойности над 10 и се формират неразтворими съединения (метални хидроокиси, хидроксикарбонати и други колоидни утайки). С цел бърза седиментация на

утайките се подава анионен флокулант Магнафлок Е24, а за корекция на рН на водите до 6,5-7,5 се подава H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Недостатъците на тази технологична схема са:

големите количества Ca(OH)<sub>2</sub> подавани при неутрализацията, водещи до високо съдържание на Ca<sup>2+</sup> във водите; корекцията на рН на водите с H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> води до образуването на некондиционирани утайки и CaSO<sub>4</sub> (гипс), т.е. образуване на допълнителни количества утайки.

**Изследване електрохимично пречистване на руднични отпадни води от рудник "Асарел":** Въз основа на резултатите от електрохимичното пречистване на моделните разтвори са извършени опити с руднични води от рудник "Асарел" при следните условия: плътност на тока 0,04 A/cm<sup>2</sup>, обороти на импелера на флоатационната машина 1500 min<sup>-1</sup>, аерация 50 l/h, време на

обработка 10,20 и 30 min и подаване в обработените води на флокулант "Praestol" с различен разход 50, 100 и 150 g/t. Основни замърсители във водите са йоните на Cu, Fe и Mn, а йоните на останалите тежки метали са в нормите за питейни води и не се проследяват, табл.1. След третиране на водите се прави сравнение на остатъчните концентрации на изследваните елементи без и със добавка на флокулант, табл.4. Данните показват, че при използваната плътност на тока се постига пречистване на Cu йони до допустимите норми за повърхностно течащи води, докато за Fe и Mn не.

Завишеното съдържание на Fe вероятно се дължи на непълното седиментиране на получените железни хидроокиси с колоидни размери. С увеличаване количеството на хидроокисните утайки, подаването на флокулант в отработените води води до поява на доочистващ ефект нарастващ с увеличаване на разхода му. Нормите за повърхностно течащи води и за трите елемента се достигат при 15 до 20 минутна електрохимична обработка и подаване на 100 до 150 g/t флокулант в обработените води. pH на водите в края на процеса са

Таблица 4. Електрохимично пречистване на отпадни води то рудник "Асарел".

Време на Обработка, min	Остатъчна концентрация, mg/l			Извличане, %		
	Cu	Mn	Fe	Cu	Mn	Fe
0	10,00	3,8	19,19	-	-	-
Без флокулант						
10	0,54	2,5	16,60	94,6	34,2	13,5
20	0,23	1,35	10,80	97,7	64,5	43,7
30	0,13	1,07	8,80	98,7	71,8	54,1
50 g/t флокулант						
10	0,41	1,75	8,90	95,9	53,9	53,6
20	0,19	1,5	5,01	98,1	60,5	73,9
30	0,07	1,0	2,38	99,3	73,7	87,6
100 g/t флокулант						
10	0,21	1,7	6,00	97,9	55,3	68,7
20	0,12	1,0	3,20	98,8	73,7	83,3
30	0,07	0,8	1,64	99,3	78,9	91,5
150 g/t флокулант						
10	0,13	1,5	5,2	98,7	60,5	72,9
20	0,10	0,8	1,10	99,0	73,2	94,3
30	0,06	0,7	0,50	99,4	81,6	97,4
ГДК	0,5	-	3,5	-	-	-

6.2-6.5, а остатъчните концентрации на изследваните елементи Cu, Fe и Mn съответно са 0.1, 1.1 и 0.7 mg/l.

Скоростите на седиментация на получените утайки, след обработка на водите без и с подаване на флокулант са показани на фиг. 6. Седиментацията на утайките без подаване на флокулант протича с много ниска скорост от 0,016 до 0,047 cm/s в зависимост от количеството на получените утайки. Полученият флок е рехав, а седиментационния слой голям. Подаването на флокулант многократно увеличава скоростта на седиментация и при 150 g/t тя е от 0,43 до 0,67 cm/s, получения флок е много по-плътен, а слоя на утайките малък.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Намерена е общата активираща енергия на електрохимичното разтваряне на железен анод в разтвор със съдържание на сулфатни йони 400 mg/ и pH 3. Експериментално получената стойност 41,6 kJ/mol.gr е в разумни граници

Получените резултати от изследователската работа показват възможност за приложение на технология, включваща електрохимична обработка на отпадни води от рудник "Асарел" с последваща добавка на флокулант

"Praestol 2531". Остатъчните концентрации на замърсителите са под емисионните норми за отпадъчни води от добив и обогатяване на руди.

Фигура 6. Скорост на утаяване на хидроокисните утайки без и с флокулант

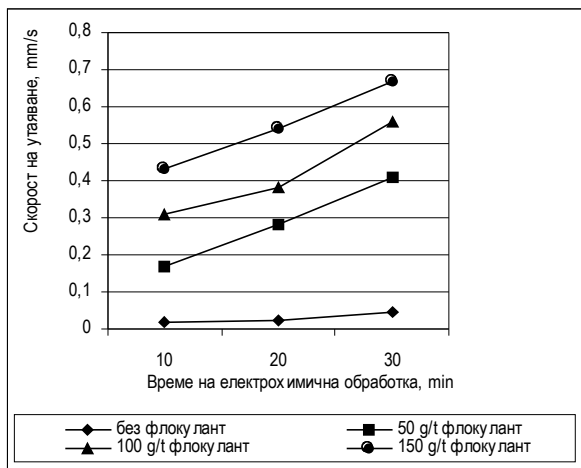
Показателите на процеса, като плътност на тока, време на обработка, разбъркване, аерация и pH на водите, оказват съществено влияние върху електрофлокоагулационното пречистване на йоните на Cu, Fe и Mn. В конкретният случай показателите на процеса са плътност на тока 0,04 A/cm<sup>2</sup>, време на обработка 10-15 min, разбъркване 1500 min<sup>-1</sup>, аерация 50 l/h и подаване на флокулант в обработения разтвор 150 g/t, при което остатъчните концентрации на Cu, Fe и Mn са под допустимите норми за повърхностно течащи води.

Предимство на предлаганата технология пред съществуващата е, че ще отпадне необходимостта от подаване на варно мляко, при което се получават в големи количества метални хидроокиси, хидрокси-карбонати и други колоидни утайки. Това води до значително нарастване на концентрациите на Ca йони и при подаването на сярна киселина за кондициониране на pH на водите се получават допълнително големи количества гипсови утайки.

ЛИТЕРАТУРА

Chanturiya V., R. Shafeev, 1977. Chemistry of surface phenomena in flotation. M., Nauka.  
 Ковачев, К., Семков, Н., Полкин, Ст., Адамов, Б. 1990. Технология на обогатяването на рудите на цветните метали. София, изд.Техника.  
 Ковачева В., М. Парлапански, Електрофлотокоагулация на руднични води, Годишник МГУ, т.41, св.2, Минно дело, 1996, 141-146.

Кульский, Л., Гребенюк, В., Савлук, О. 1987. Электрохимия в процессах очистки воды. Киев, изд. "Техника", 72-74.  
 Panayotova M., V. Kovatcheva-Ninova, M. Parlapanski, Kinetics of dissolution of iron in aqueous media containing chloride and sulphate ions, Ind. J. of Chemistry, section:A, v. 39, 2000, 1000-1004 (англ.).  
 Табаков Д., Хим. и инд., 59, N5, 1987.  
 Харченко А.Ф., Насонова С.Н., Химия и технолог. воды, 7, №5, 84-85, 1985  
 Яковлев, С., 1987. Технология электрохимической очистки воды, изд. Стройиздат.



*Препоръчана за публикуване от катедра  
"Минерални технологии", МТФ*

# ELECTROCHEMICAL TREATMENT OF MINE WASTE WATERS CONTAINING HEAVY METAL IONS

Valeria Kovacheva-Ninova

University of Mining and Geology "St. Ivan Rilski"  
Sofia 1700, Bulgaria

## ABSTRACT

The paper shows an application of electrochemical method for purification of model solution and "Asarel-Medet" AD mine waste water, regarding heavy non-ferrous metal ions (Cu, Zn, Fe, Mn). The total activation energy of dissolution (48.5 kJ/mol) of iron electrode in sulphate solution during the electrocoagulation process was determined. The influence of electrocoagulation process conditions, such as, current density, pH of the solutions, duration of the treatment, additional aeration (50 l/h), and stirring of the solutions (1500 min<sup>-1</sup>) was investigated. A comparison of the residual concentrations of the investigated elements in as-treated solutions, with and without addition of flocculent (Praestol 2531) was made. A technological scheme for purification of "Asarel-Medet" mine waste water is suggested, which meets the regulations for the analyzed elements, for waste water infused in water pools. (The Official Gazette, issue 97/2000, Ordinance Nr. 6). The advantage of the suggested technological scheme, in reference to one being currently in use in "Asarel-Medet", is that, it eliminates the lime-wash feeding and the subsequent adjustment of pH up to 6, producing not only hydroxide and carbonate sediments, but also large amounts of redundant unconditioned sediments, as well as gypsum.

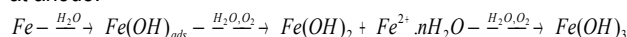
Key words: activation energy, iron electrode, electroflotocoagulation, heavy metals, mine waters

## INTRODUCTION

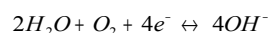
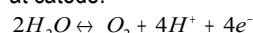
Waste water (WW) amount grows steadily worldwide, especially the copper mine waters. According to K. Kovachev et al (1990) the amount of mine waste waters from copper mines in Bulgaria is 13.5 million m<sup>3</sup> per year, which is approximately 11% of the total amount of waste water resulting from non-ferrous metal yielding and processing. These waters contain insoluble coarse and fine-dispersion impurities, as well as dissolved substances that contaminate the environment. This requires a prompt development of waste water purification methods, aimed at attaining the emission regulations for WW from yielding and mineral processing of ores (The Official Gazette, issue Nr.97, Nov. 9, 2000).

Electrochemical purification of waste water (Iakovlev, 1987; Kulskii et al, 1987) is widely used. A number of authors take electrocoagulation and electroflotation not as separate process but like a combination of the two processes (Harchenko and Nasonova, 1985; Tabakov, 1986; Kovacheva and Parlapanski, 1996). It is implemented in specific devices called electrolytic cells, by electric current through waste water acting as electrolyte. Due to electrolysis, some changes occur, in round the electrode space, including changes in ionic composition (pH) and redox potential (Eh) of the water, coagulation of colloid-size impurities occurs, precipitation of coarse impurities is speeded up, and total hardness of the water decreases. Substantial part of ionic-molecular impurities gets removed with the sediment. Colloid-dispersion components in WW (the electrolyte) result from dissolution of metallic anode, usually iron (steel) for acidic medium. During electrochemical dissolution of iron electrode the following reaction could occur:

at anode:



at catode:



Electrochemically obtained colloid iron hydroxides possess much higher sorption ability towards the impurities, than chemically obtained ones (Kulskii et al, 1987; Chanturiya, 1977).

Present study aims to investigate the opportunity for purification of model solutions and "Asarel-Medet" mine waters, from heavy metal ions (Cu, Fe, Zn, Mn).

## EXPERIMENTAL PART

### Determination of activation energy of anodic dissolution of iron electrode in a solution

Determination of activation energy of this process was reported elsewhere (Panayotova., Kovacheva-Ninova et al., 2000). Polarization curves were taken by means of equipment shown on Fig.1. Polarization curves represent a dependence between current intensity (I, [A]) and the potential of working electrode in regard to calomel one (E, [V]). The curves were taken at four different temperatures: 20, 30, 40, and 50° C. Anode (low carbon steel 0.8 KPN, 0.25 cm<sup>2</sup> surface) dissolution was carried out in sulphate solution with sulphate ion concentration of 400 mg/L and pH 2.8, which is close to the real parameters of mine waste water. The curves are shown on Fig. 2, current values have been re-calculated as current density values (i, A/cm<sup>2</sup>). Current density values *i* for each temperature *T* have been determined from the polarization curves plotted at constant potential value of 2 [V]. As-obtained values were used for plotting the dependence  $\ln i / T^{-1}$ , °K (Fig.3). This dependence shows the correlation between the velocity constant of iron electrode dissolution reaction and temperature. The equation, which expresses that dependence is Arrhenius equation:



$$\ln i = \ln A - \frac{E_a}{RT} \quad (1)$$

$$i = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (2)$$













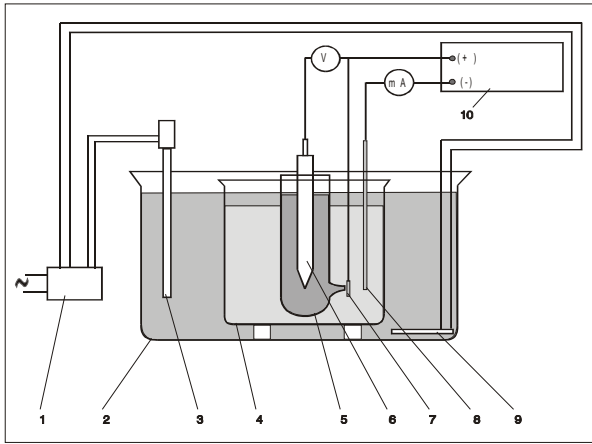


Figure 1. Draft of equipment for obtaining of polarization curves for anodic dissolution of a steel electrode.

1- Mercury relay; 2-tank; 3-contact thermometer ; 4- electrolytic cell; 5- test-tube with Lugin capillary; 6- reference electrode (calomel); 7-working electrode (steel); 8 - counter-electrode (Pt- electrode); 9-electrical heater; 10- stabilized rectifier.

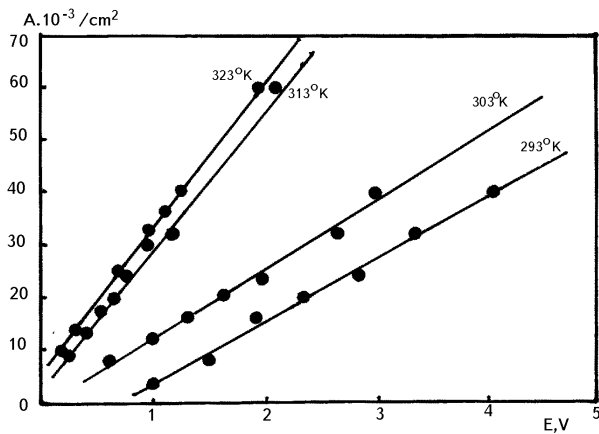


Figure 2. Polarization curve for anodic dissolution of a steel electrode in a sulphate model solution, at 20, 30, 40 and 50°C.

The total activation energy was measured from the graphic dependency  $\ln i / T^{-1}$ , °K (Fig.3), taking into account that:

$$tg\alpha = \frac{E_a}{R}, \quad E_a = tg\alpha \cdot R \quad (3)$$

where,  $E_a$  is the activation energy for anodic dissolution of steel;  $R$  is the universal gas constant 8,314 J/mol.gr;  $tg\alpha$  is a tangent of the angle between the straight line and the ordinate.

The total activation energy was determined to be 41,6 kJ/mol.gr.

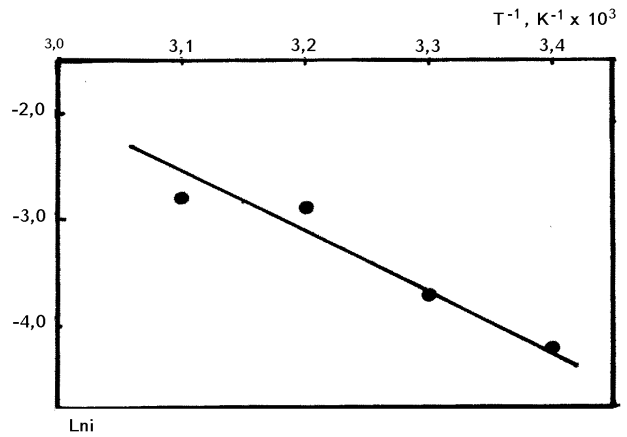


Figure 3. Dependence between velocity constant of the anodic dissolution reaction of a steel electrode and  $T^{-1}$ .

### Electrochemical purification of waste water containing heavy metal ions.

**Methods of investigation:** For electroflotocoagulation treatment of the water, an equipment was used, consisting of: mechanical flotation machine (cell volume 500 cm<sup>3</sup>, rotor revolution 1500 rpm, and aeration 50 l/h), voltmeter, ampermeter and selenium rectifier. Disc shape round electrodes were placed on a distance of 1 cm from the bottom of the cell. A dense anode having 50,24 cm<sup>2</sup> surface was used, while the cathode was perforated (3 mm hole diameter), it had 38,46 cm<sup>2</sup> surface, and was placed on a distance of 0,5 cm above the anode. A stainless steel was chosen as a material for the cathode, while for the anode a low-carbon steel of the type 0.8 KPN was used. It had the following composition: Mn 0.25-0.5%, C 0.05-0.11%, Si до 0.03%, Cr 0.1%, P 0.04%, S 0.04% и Ni 0.25%. The difference in electrode potentials was attained by using selenium rectifier.

A model solution of CuSO<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O, FeSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O and ZnSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O was used for conducting the experiments. It had concentration of heavy metals close to that of a real mine water: Cu 14.91 mg/l, Fe 23.47 mg/l, Zn 16.39 mg/l and pH 3.0. Waste mine water from "Asarel", (Table.1) was also used in the experiments. The concentration of the analyzed elements was determined by the method of inductively coupled plasma.

Waste water purification was conducted in different electroflotocoagulation conditions, such as: without additional stirring and aeration; with stirring at 1500 rpm and without aeration; with stirring, aeration of 50l/h and addition of flocculent in the treated solutions. "Praestrol" 2531 was used, which represents polyacrilamide based organic flocculent. It is a medium-anionic, with effective action at 6 – 13 pH range.

The residual concentration of the analyzed elements is a measure for the degree of purification of the waters.

Table 1. Chemical composition of mine water (pH 3.0)



coagulation, without and with, addition of "Praestol 2531" flocculant.

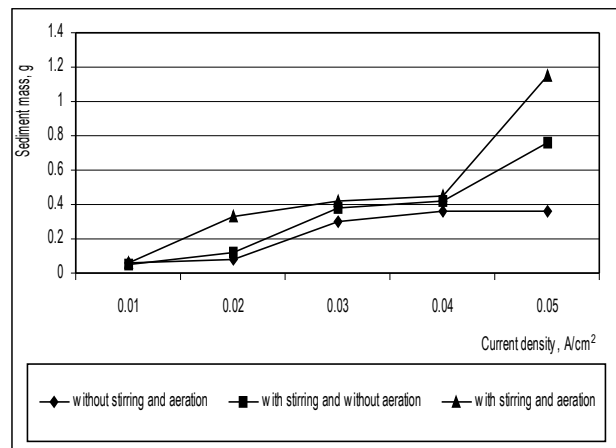


Figure 4. Influence of the current density on the formation of hydroxide sediments.

### Electroflotocoagulation of model solutions

**A study on the influence of the current density and experimental conditions:**  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  was formed during the anodic dissolution of the iron electrode. In increasing pH values,  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  vigorously absorbed oxygen (which is dissolved in the water, or artificially infused into the solution) and rapidly transformed in yellow-orange-red-brown colored  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ . Intermediate oxidation products were produced at pH 4-5, having blue-green to black coloration. These hydroxides contain simultaneously two- and three- valent iron. The hydroxides produced in this way, possess basic properties and they are practically insoluble in water.

Current density ( $i$ ,  $\text{A}/\text{cm}^2$ ) affected the amount of the iron hydroxides sediments (Fig.4). In increasing current densities values, their quantity increased, and solution pH from 3.0, reached 6.65-7.20 at  $i = 0.04$ - $0.05 \text{ A}/\text{cm}^2$ , by the end of the process (Fig.5). It can be seen from the graphs that experimental conditions (stirring, aeration), at a same current density, also affect the amount of the sediments and solution pH. The largest sediment amount and neutral pH was produced in electrocoagulation carried out with stirring and aeration of the solution.

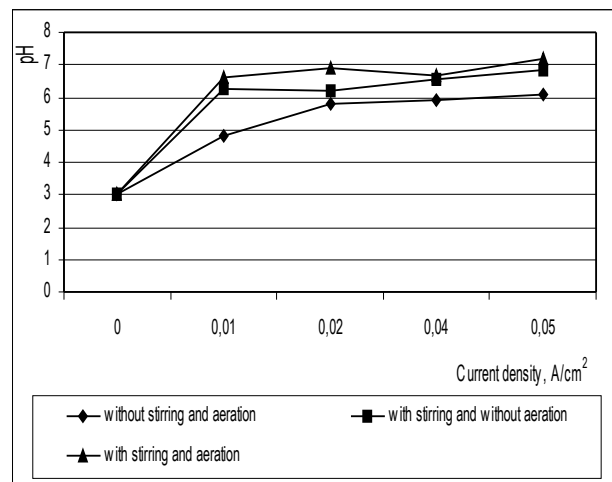


Figure 5. Influence of the current density on solution pH.

In increasing the current density, residual concentrations of Cu, Zn, and Fe in model solutions decreased (Table 2). At the same current densities, residual concentrations dropped down if stirring and aeration was applied on the solution in the cell. The concentration limit regulations for Cu and Zn ions in waste water were reached at  $0.04 \text{ A}/\text{cm}^2$ , however the residual concentration of Fe ions was still higher. This can be attributed to the fact that micron size fine-dispersion sediments of  $\text{Fe}(\text{OH})_2/\text{Fe}(\text{OH})_3$  were presented in the filtrated solutions after the termination of the process.

**A study on the influence of electrochemical treatment duration and flocculent addition on the process:** Based on the results obtained at the best electroflotocoagulation conditions ( $i=0.04 \text{ A}/\text{cm}^2$ , stirring and aeration of the solution), the following experiments were made at different duration of the treatment (Table 3). The residual concentrations of the analyzed elements were compared after electrofloto-

The residual concentration of the analyzed elements at specified current density decreased when treatment duration was increased. Electrochemical purification without flocculant couldn't achieve regulation limits for iron ions, even in larger duration of the treatment (25 min). Feeding with flocculent after the electrochemical process was terminated, induced a completion effect on the purification, which amplified in increasing the duration of the treatment, i.e. increasing the amount of produced hydroxide sediments. According to Table 5 data, the duration of the treatment drops to 15 min when flocculent was added to achieve regulation limits for surface water. The flock, which formed when the flocculent was added, aggregated in large clusters and was not destroyed from a turbulence.

Table 2. Influence of the current density and experimental conditions upon electrochemical purification of Cu, Zn and Fe solutions

Current density, A/cm <sup>2</sup>	Residual concentration, mg/l			Extraction %		
	Cu	Zn	Fe	Cu	Zn	Fe
0	14,91	16,39	23,47	-	-	-
Without aeration and stirring						
0,01	3,51	4,40	19,30	76,5	73,2	17,8
0,02	2,29	2,68	16,50	84,6	83,6	29,7
0,04	1,14	1,49	14,90	92,4	90,9	36,5
Without aeration, with stirring						
0,01	3,00	2,14	17,95	79,9	86,9	23,5
0,02	1,83	1,47	15,40	87,7	91,0	34,4
0,04	1,03	1,38	12,90	93,1	91,6	45,0
With aeration, with stirring						
0,01	1,14	1,44	12,6	92,4	91,2	46,3
0,02	0,87	1,27	11,12	94,2	92,3	52,6
0,04	0,45	1,15	9,72	97,0	93,0	58,6
Reg. limit conc	0,5	2,0	3,5	-	-	-

Таблица 3. Influence of the duration of the treatment and flocculent addition upon electrochemical purification of Cu, Zn and Fe solutions.

Duration of treatment Min	Residual concentration, mg/l					
	Without flocculent			With flocculent 150 g/t		
	Cu	Zn	Fe	Cu	Zn	Fe
0	14,91	16,39	23,47	14,91	16,39	23,47
5	9,76	12,60	18,6	3,50	7,80	12,50
10	3,22	5,15	14,7	1,69	3,75	8,35
15	0,45	1,15	9,72	0,10	0,80	3,21
20	0,37	0,76	7,90	0,10	0,34	2,28
25	0,15	0,20	6,63	0,08	0,17	0,61

Table 4. Electrochemical purification of waste water from "Asarel" mine.

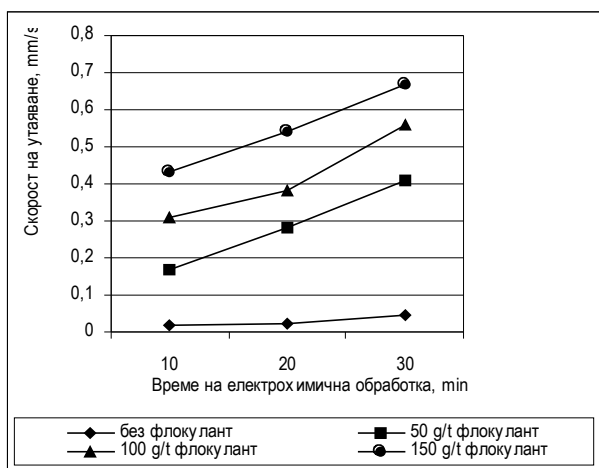
Duration of treatment, min	Residual concentration, mg/l			Extraction, %		
	Cu	Mn	Fe	Cu	Mn	Fe
0	10,00	3,8	19,19	-	-	-
Without flocculent						
10	0,54	2,5	16,60	94,6	34,2	13,5
20	0,23	1,35	10,80	97,7	64,5	43,7
30	0,13	1,07	8,80	98,7	71,8	54,1
50 g/t flocculent						
10	0,41	1,75	8,90	95,9	53,9	53,6
20	0,19	1,5	5,01	98,1	60,5	73,9
30	0,07	1,0	2,38	99,3	73,7	87,6
100 g/t flocculent						
10	0,21	1,7	6,00	97,9	55,3	68,7
20	0,12	1,0	3,20	98,8	73,7	83,3
30	0,07	0,8	1,64	99,3	78,9	91,5
150 g/t flocculent						
10	0,13	1,5	5,2	98,7	60,5	72,9
20	0,10	0,8	1,10	99,0	73,2	94,3
30	0,06	0,7	0,50	99,4	81,6	97,4
Concentration limits	0,5	-	3,5	-	-	-

## Electrocoagulation of mine waste water from "Asarel" mine.

**Work of mine water purifying station (MWPS) in "Asarel-Medet" AD:** Water from the eastern waste-storage and drainage gallery of "Asarel" mine is being purified to characteristics meeting concentration limit regulations of 2<sup>nd</sup>

category. The content of main cation water pollutants varies, on average, in the following ranges: Cu from 6.96 to 24.6 mg/l; Fe from 3.54 to 20.11 mg/l; Mn from 3.24 to 6.12 mg/l; Ca from 38.80 to 100.4 mg/l; Mg from 23.0 to 38.0 mg/l. In smaller amounts there are also found: Zn from 0.14 to 1.0 mg/l; Co from 0.09 to 0.04 mg/l; Cd from 0.04 to 0.11 mg/l, Ni from 0.03 to 0.09 mg/l and Cr from 0.04 to 0.1 mg/l. The technological process of mine water purification is based on neutralization with  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , in which, water pH exceeds 10, and insoluble substances (metal hydroxides, hydroxycarbonates, and other colloid sediments) are formed. Anionic flocculent Magnaflock E24 is infused, to ensure rapid sedimentation, while for adjustment of water pH to 6.5-7.5, a  $\text{H}_2\text{SO}_4$  is infused. Disadvantages of this technological scheme are: large amounts of  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , infused during the neutralization, lead to higher  $\text{Ca}^{2+}$  amount in the water;  $\text{H}_2\text{SO}_4$  adjustment of water pH results in formation of unconditioned sediments and  $\text{CaSO}_4$  (gypsum) i.e. there is a formation of redundant sediments.

**Study of electrochemical purification of mine waste water from "Asarel" mine:** Based on the results from electrochemical purification of model solutions, experiments were made with mine waters from "Asarel" mine, under the following experimental conditions: current density 0,04 A/cm<sup>2</sup>; 1500 rpm of flotation machine impeller; aeration of 50 l/h; duration of treatment 10, 20 and 30 min; 50, 100 and 150 g/t infusion flow of "Praestrol" in the treated water. Cu, Fe and Mn ions are the major water pollutants, while the rest of the heavy metal ions are within the regulations for drinking water and they are not traced. After water treatment a comparison was made between residual concentrations of the analyzed elements, without and with flocculent addition (Table 4). Data show that at the specified current density, it was achieved a purification of Cu ions up to the regulations for surface flowing water, while for Fe and Mn this was not achieved. The higher Fe content is probably due to the produced colloid-size iron hydroxides. In increasing the amount of hydroxide sediments, flocculent infusion in treated water produced a completion effect upon the cleaning, which amplified in increasing the flow. The regulations for surface flowing water were reached in 15 to 20 minute electrochemical treatment and 100 to 150 g/t flocculent infusion in treated water. Water pH at the end of



the process were 6.2-6.5, while residual concentrations of analyzed elements, Cu, Fe and Mn, were 0.1, 1.1 and 0.7 mg/l correspondingly.

Figure 6. Velocity of precipitation of hydroxide sediments without and with sediments

The velocity of sedimentation of the sediments produced after water treatment, without and with flocculent infusion are shown on Fig.6. Sediments without flocculent infusion precipitated very slowly, with a velocity from 0-016 to 0-047 cm/s, depending on the amount of the produced sediments. The flock produced was sleazy and the sedimentation layer was large. Infusion of flocculent substantially increased the velocity of sedimentation, and at 150 g/t it was from 0.43 to 0.67cm/s, the flock produced was much denser, and the sedimentation layer much smaller.

## CONCLUSION

Total activation energy for electrochemical dissolution of iron anode in solution with 400 mg/l sulphate ion content and pH 3 was determined. Experimentally obtained value of 41.6 kJ/mol.gr looks quite feasible.

The results obtained in this study suggest the opportunity for application of technology, which includes electrochemical treatment of waste water from "Asarel" mine, with subsequent addition of "Praestol 2531" flocculent. The residual concentrations are below the emission regulations for waste water from yielding and mineral processing of ores.

Process parameters, such as current density, treatment duration, stirring, aeration and water pH, have an essential influence upon electrocoagulation purification of Cu, Fe and Mn ions. In this specific case, process parameters were: 0.04 A/cm<sup>2</sup> current density, 10-15 min duration of the treatment, 1500 rpm stirring, 50 l/h aeration, and 150 g/t flocculent infusion in the treated solution. Residual concentrations of Cu, Fe, and Mn, in these experimental conditions, were below the regulations for surface flowing water.

An advantage of the suggested technology in regard to currently existing one, is that it will eliminate the requirement of lime-wash infusion leading to a formation of large amounts of metal hydroxides, hydroxycarbonates and other colloid sediments. This causes a substantial increase of Ca ions concentration, and during the infusion of sulphuric acid for conditioning of water pH, additional large amounts of gypsum sediments are formed.

## REFERENCES

- Chanturiya V., R.Shafeev, Chemistry of surface phenomena in flotation. M., Nauka, 1977.
- Harchenko L.F., Nasonova S. N., Himia i tehnolog. Vodi, 7, N5, 84-85, 1985.

Iakovlev S., Technology of electrochemical purification of water, 1987, Stroiizdat (in Russian).  
Kovachev K, Semkov N., Polkin St., Adamov B., Technology of mineral processing of non-ferrous metallic ores, 1990, Sofia, Technika, (in Bulgarian)  
Kovacheva V., Parlapanski M., Electroflotocoagulation of mine water, UMG Annual, vol.42, pt 2, Mining, 1996, 141-146 (in Bulgarian).

Kulskii, L., Grebenuk, V., Savluk, O. 1987. Electrochemistry in purification of water, Kiev, Technika, 72-74. (in Russian)  
Panayotova M., V. Kovatcheva-Ninova, M. Parlapanski, Kinetics of dissolution of iron in aqueous media containing chloride and sulphate ions, Ind. J. of Chemistry, section:A, v. 39, 2000, 1000-1004.  
Tabakov D., Him. i Ind., 59, N5, 1987.

*Recommended for publication by Department of  
Mineral processing, Faculty of Mining Technology*