

(19)



**Евразийское  
патентное  
ведомство**

(11) **040429**

(13) **B1**

(12) **ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ**

(45) Дата публикации и выдачи патента  
**2022.05.31**

(21) Номер заявки  
**201892379**

(22) Дата подачи заявки  
**2016.05.06**

(51) Int. Cl. **C22B 3/20** (2006.01)  
**C02F 1/461** (2006.01)  
**C25C 1/06** (2006.01)  
**C22B 30/02** (2006.01)  
**C22B 30/04** (2006.01)  
**C22B 34/30** (2006.01)  
**C22B 34/32** (2006.01)  
**C02F 9/00** (2006.01)

---

(54) **СПОСОБ И УСТАНОВКА ДЛЯ ОСУЩЕСТВЛЕНИЯ СПОСОБА УДАЛЕНИЯ КАТИОНОВ ИЗ ВОДЫ**

---

(43) **2019.03.29**

(86) **PCT/FI2016/050294**

(87) **WO 2017/191355 2017.11.09**

(71)(73) Заявитель и патентовладелец:  
**ОУТОТЕК (ФИНЛЭНД) ОЙ (FI)**

(72) Изобретатель:  
**Ван Дер Меер Туомас, Мякинен  
Аннука, Мартикайнен Мика,  
Исомяки Нико (FI)**

(74) Представитель:  
**Поликарпов А.В., Соколова М.В.,  
Путинцев А.И., Черкас Д.А., Игнатъев  
А.В. (RU)**

(56) US-A-5633423  
US-A-5531865  
Baek K., Ciblak A., Vesper D., Padilla I.,  
Electrochemical Removal Of Selenate From Aqueous  
Solution, The Chemical Engineering Journal, January  
2013, 215-216, abstract, p. 678-684  
WO-A1-2015048907  
US-A-4872959

---

(57) Настоящее изобретение относится к способу удаления катионов из воды и установке для осуществления указанного способа. Способ удаления катиона(ов) из воды, содержащей катион(ы), выбранный(ые) из группы, состоящей из Se, As, Sb, Cr, Mn, Mo, W, V, Te, P, Si, включает а) получение суспензии, содержащей осадок железа, путем электрохимической обработки воды, где воду пропускают через блок для электрохимической обработки воды, в котором под действием электричества железо с анода растворяется в воде, образуя при этом суспензию, содержащую осадок железа, в которой адсорбируются/соосаждаются удаляемые катионы; б) выделение твердых веществ из полученной суспензии с получением при этом обработанной воды со сниженным содержанием катионов и твердых веществ, содержащих соединения осадка железа и соединения адсорбированных/соосажденных катионов.

---

**B1**

**040429**

**040429**

**B1**

### Область изобретения

Настоящее изобретение относится к способу и установке для осуществления способа обработки воды.

### Уровень изобретения

В статье "Technologies and Potential Technologies for Removing Selenium from Process and Wastewater" [Технологии и потенциальные технологии для удаления селена из технологических и сточных вод], материалы REWAS'99, под ред. I. Gaballah, J. Hager, R. Soloz-aral, Global Symposium on Recycling, Waste Treatment and Clean Technology [Международный симпозиум по переработке, утилизации отходов и чистым технологиям], Сан-Себастьян, Испания, 5-9 сентября 1999 г., с. 1645-56, раскрыты технологии по удалению селена.

В обзоре доступных технологий для удаления селена из воды, подготовленном для North American Metals Council [Североамериканского совета по металлам] и опубликованном в июне 2010 г., раскрыты технологии по удалению селена.

В US 4405464 раскрыт способ снижения концентрации ионов селена в состоянии окисления Se (VI) в водном растворе.

В WO 99/20569 раскрыт непрерывный способ удаления селена из содержащего селен отработанного водного потока.

В US 5510040 раскрыт способ по удалению растворимых соединений селена из водной среды, содержащей растворимый селенит и соединения селенита.

### Краткое описание изобретения

Способ и установка по изобретению относятся к удалению до очень низких уровней катиона(ов), таких как Se, As, Sb, Cr, Mn, Mo, W, V, Te, P, Si, из технологических потоков и стоков. Настоящее изобретение особенно подходит для удаления Se, As и/или Sb. Обычно катионы присутствуют в воде в виде оксианионов, следовательно, катионы, перечисленные в данной заявке, можно удалить из воды в виде оксианионов, в виде катионов, в виде части органических комплексных соединений или в любой другой подходящей форме, в которой они содержатся в обрабатываемой воде. Способ и установка по настоящему изобретению отличаются от обычных способов и установок, например, адсорбции или коагуляции тем, что нет необходимости в отдельной стадии восстановления или окисления для восстановления или окисления катионов до подходящей степени окисления, например Se (VI) до Se (IV). Нет необходимости и в отдельной стадии удаления других ионов, таких как сульфаты, которые обычно влияют на удаление катионов, например удаление селена, в случае применения обычных способов.

Способ состоит из стадии удаления катионов, на которой концентрация растворенных катионов уменьшается за счет соосаждения/адсорбции при использовании суспензии, содержащей осадок железа. Осадок железа получают путем электрохимической обработки воды. В одном из воплощений настоящего изобретения концентрацию суспензии, содержащей осадок железа, поддерживают высокой, т.е. концентрированной, путем возврата по меньшей мере части твердых веществ рециклом обратно в технологический процесс, минимизируя при этом потребность в образовании свежего осадка железа. Твердые вещества на стадии удаления катионов отделяют и концентрируют с помощью сепаратора для отделения жидкости от твердого вещества, например отстойника, перед возвратом части твердых веществ рециклом обратно на стадию удаления. Остаток твердых веществ, которые не возвратили рециклом, отбрасывают, например, после дополнительного концентрирования путем фильтрации. Осветление и фильтрацию твердых веществ и способы их проведения можно в зависимости от конкретного случая оптимизировать.

Обычно требуемый свежий осадок железа можно получить при использовании блока для электрохимической обработки воды (ЭОВ), например ЭОВ-40 производства Outotec. В этом случае обрабатываемая вода проходит электрохимическую обработку воды, где под действием электричества железо с анода растворяется в воде, образуя суспензию, содержащую осадок железа. При электрохимической обработке воды уже удаляется часть катионов, что снижает концентрацию удаляемых катионов перед поступлением на стадию способа с использованием суспензии очень высокой плотности (стадию СОВП (Very High Density Sludge)). Потребность в свежем осадке железа может быть определена в зависимости от конкретного случая и зависит, например, от химических свойств обрабатываемой воды и присутствия других примесей. Производство свежего осадка железа в основном определяется путем регулирования плотности электрического тока ( $A/m^2$ ) и величины заряда ( $C/m^3$ ) в процессе электрохимической обработки воды. Достигнутая остаточная концентрация специфического катиона может быть ниже  $<0,01$  мг/л на один вид катионов. Достигаемый уровень содержания катиона зависит от удаляемого катиона, применяемой плотности электрического тока или величины заряда в процессе электрохимической обработки воды, плотности твердых веществ возвращенного рециклом осадка железа и химических свойств раствора (например, присутствия других анионов, pH и окислительно-восстановительного потенциала).

Наилучшей продемонстрированной существующей технологией (BDAT) Агентства по охране окружающей среды (EPA - Environmental Protection Agency) по удалению селена является осаждение железом или адсорбция оксигидроксида. Другими возможными технологиями являются, например, активированная оксидом алюминия адсорбция, коагуляция трехвалентным железом, фильтрование, биологическое восстановление и электрокоагуляция. Чтобы получить эффективность при использовании этих тех-

нологий, обычно требуется восстановление Se (VI) в Se (IV). Кроме того, присутствие других анионов, особенно сульфата, может снизить эффективность удаления катионов, таких как селен. В настоящем изобретении указанные недостатки смягчены. Кроме того, настоящее изобретение обладает следующими преимуществами: потребление железа/потребление электричества для производства суспензии, содержащей осадок железа, может быть минимизировано, так как большая часть твердых веществ возвращается рециклом в технологический процесс для получения суспензии высокой плотности. Считают, что данный способ является эффективным для удаления как Se (IV), так и Se (VI), при этом нет необходимости в отдельной стадии восстановления. Было также обнаружено, что предложенный способ является эффективным в присутствии растворенного сульфата (насыщенной гипсом воды). С помощью предложенного способа также достигают образования меньшего количества твердого продукта из-за возврата твердых веществ рециклом.

#### Краткое описание чертежей

На фиг. 1 показано влияние времени пребывания (ВП), pH и плотности электрического тока на удаление  $\text{Se}^{6+}$ . Исходная концентрация Se 1 мг/л.

На фиг. 2 показано влияние времени пребывания (ВП), pH и плотности электрического тока на удаление  $\text{Se}^{4+}$ . Исходная концентрация Se 1 мг/л.

На фиг. 3 показано влияние плотности электрического тока и исходной концентрации  $\text{Se}^{6+}$  на удаление  $\text{Se}^{6+}$ . Все испытания проводили при pH 5 и при использовании ВП 2 мин.

На фиг. 4 показано влияние плотности электрического тока и исходной концентрации  $\text{Se}^{4+}$  на удаление  $\text{Se}^{4+}$ . Все испытания проводили при pH 5 и при использовании ВП 2 мин.

На фиг. 5 показано влияние плотности электрического тока и исходной концентрации  $\text{SO}_4$  (во всех испытаниях 2000 мг/л) на удаление  $\text{Se}^{6+}$ . Все испытания проводили при pH 5 и при использовании ВП 2 мин.

На фиг. 6 показано влияние плотности электрического тока и исходной концентрации  $\text{SO}_4$  (во всех испытаниях 2000 мг/л) на удаление  $\text{Se}^{4+}$ . Все испытания проводили при pH 5 и при использовании ВП 2 мин.

На фиг. 7 представлена блок-схема одного из типовых воплощений настоящего изобретения.

На фиг. 8 представлена блок-схема одного из типовых воплощений настоящего изобретения.

#### Подробное описание изобретения

Согласно одному из аспектов настоящее изобретение относится к способу удаления катиона(ов) из воды, содержащей катион(ы), выбранный(ые) из группы, состоящей из Se, As, Sb, Cr, Mn, Mo, W, V, Te, P, Si, включающему

а) приготовление суспензии, содержащей осадок железа, посредством электрохимической обработки воды, где воду пропускают через блок электрохимической обработки воды, в котором под действием электричества железо с анода растворяется в воде, образуя при этом суспензию, содержащую осадок железа, в которой адсорбируются/соосаждаются удаляемые катионы;

с) выделение твердых веществ из полученной суспензии с получением при этом обработанной воды со сниженным содержанием катионов и твердых веществ, содержащих соединения осадка железа и соединения адсорбированных/соосаженных катионных примесей.

Обычно вода представляет собой технологический поток или сток из горнодобывающего и/или металлургического процесса, но предложенный способ можно применить к любому подходящему потоку воды или водному сливу, из которого необходимо удалить катионы. Удаляемые катионы могут также отличаться от Se, As, Sb, Cr, Mn, Mo, W, V, Te, P, Si. Обычно удаляемые катионы представляют собой селен (IV), селен (VI), мышьяк и/или сурьму. Обычно катионы находятся в воде в виде оксианионов, следовательно, перечисленные в данной заявке катионы можно удалить из воды в виде оксианионов, в виде катионов, в виде части органических комплексных соединений или в любой другой подходящей форме, в которой они содержатся в обрабатываемой воде.

Электрохимическую обработку воды осуществляют в блоке для электрохимической обработки воды, который содержит железный анод, из которого железо растворяется в воду в виде двухвалентного или трехвалентного железа в зависимости от применяемых плотности электрического тока/величины заряда, а катод выполнен из железа или любого другого из подходящих материалов. Железо, растворенное с анода, образует суспензию, содержащую осадок железа, в которой осадок железа обычно включает гидроксид железа, такой как гидроксид трехвалентного железа и/или гидроксид двухвалентного железа, оксид железа или любое другое подходящее соединение осадка железа, образующееся в воде. Плотность электрического тока и/или величину заряда в блоке для электрохимической обработки воды регулируют для получения необходимого количества осадка железа для приемлемого удаления катионов. Необходимые плотность электрического тока или величина заряда будут зависеть от состава обрабатываемой воды, в основном от ее проводимости и количества всех обрабатываемых примесей. Обычно плотность электрического тока на стадии электрохимической обработки воды регулируют до уровня 10-500 А/м<sup>2</sup>. Обычно величину заряда регулируют до уровня 0,1-10 МКл/м<sup>3</sup>. Обычно электрохимическую обработку воды проводят с помощью подходящего блока для электрохимической обработки воды, в котором железо растворяется в воде, например, с помощью оборудования ЭОВ-40 производства Outotec, которое

включает бак для электрохимической обработки воды, снабженный последовательностью анодов и катодов, через которые протекает обрабатываемая вода.

Суспензия, содержащая осадок железа, образующаяся на стадии электрохимической обработки воды, содержит осадок железа в количестве 0,1-2 г/л, более предпочтительно 0,5-1,5 г/л.

Катионы начинают адсорбироваться и соосаждаться уже во время стадии электрохимической обработки воды, как только начинают образовываться соединения осадка железа, такие как гидроксид трехвалентного железа или гидроксид двухвалентного железа. Адсорбция и соосаждение удаляемых катионов дополнительно улучшаются на стадии разделения жидкости и твердых веществ, когда одновременно с отделением твердых веществ от жидкости обеспечивают также время пребывания для дальнейшего протекания адсорбции/соосаждения катиона. Другими словами, стадию разделения жидкости и твердых веществ можно применять как стадию способа с суспензией очень высокой плотности, на которой обеспечивают прохождение воды через слой твердых веществ, образующийся из осадка железа на стадии разделения жидкости и твердых веществ, обеспечивая при этом адсорбцию/соосаждение катионов на слое твердых веществ.

Обычно способ также включает (обычно между стадиями а) и с)) стадию b) улучшения адсорбции и соосаждения, включающую

b) улучшение адсорбции и соосаждения, обеспечивающее суспензию очень высокой плотности с концентрацией осадка железа 50-400 г/л для дополнительного адсорбирования и соосаждения катионов, содержащихся в воде. Стадия b) особенно подходит для удаления селена (VI).

Как правило, после электрохимической обработки воды концентрацию осадка железа в суспензии, содержащей осадок железа, обычно регулируют на стадии концентрирования, т.е. на стадии разделения жидкости и твердых веществ, функционирующей как стадия способа с суспензией очень высокой плотности, и/или на стадии улучшения адсорбции и соосаждения до уровня 50-400 г/л, более предпочтительно 100-350 г/л, еще более предпочтительно до уровня 150-250 г/л. Так образуется суспензия очень высокой плотности, а адсорбция и соосаждение катионов, удаляемых из водных стоков, дополнительно улучшается. Таким образом, суспензия очень высокой плотности может применяться на стадии b) способа, или на стадии с) способа, или на обеих указанных стадиях.

Неожиданно было обнаружено, что способ по настоящему изобретению особенно подходит для удаления селена (VI) ( $\text{Se}^{6+}$ ) из водных стоков, особенно когда способ включает стадию b) улучшения адсорбции и соосаждения. Было обнаружено, что предложенный способ отличается от обычных способов, таких как адсорбция или коагуляция, тем, что нет необходимости в отдельной стадии восстановления с целью восстановления Se (VI) в Se (IV) или отдельной стадии удаления других ионов, таких как сульфат, которые обычно влияют на удаление селена в случае применения обычных способов.

Стадию улучшения адсорбции и соосаждения обычно осуществляют в баке или реакторе, в который подают как свежий, так и рециклом осадок железа. Таким образом, концентрация осадка железа в суспензии загущается до желательного уровня путем регулирования концентрации суспензии, содержащейся на стадии улучшения адсорбции и соосаждения. Возможность регулирования концентрации осадка железа в суспензии, содержащей осадок железа, до желательного уровня осуществляется путем возврата по меньшей мере части твердых веществ, содержащих осадок железа и адсорбированные/соосажденные катионы, полученных на стадии с), рециклом обратно на стадию b) способа. Можно также все твердые вещества, отделенные на стадии с), вернуть рециклом обратно на стадию b). Степень рециркуляции зависит от используемой стадии (устройства) на стадии ЖТ разделения (разделения жидкости и твердых веществ) и плотности суспензии, полученной на ней, и от того, насколько она обеспечивает производство СОВП в соответствии с требованиями. Степень рециркуляции твердых веществ обычно меняется в диапазоне 50-100%, чаще 80-95%. Таким образом, суспензию очень высокой плотности, содержащую осадок железа, также можно получить путем смешивания свежего осадка железа, полученного путем электрохимической обработки воды, и возвращенной рециклом части твердых веществ, содержащей осадок железа.

Разделение жидкости и твердых веществ можно осуществить любым подходящим способом разделения жидкости и твердых веществ, например, с помощью, отстойника, концентратора, гидроциклона, методом пневматической флотации или ультрафильтрации.

Способ по настоящему изобретению можно регулировать путем определения разности между окислительно-восстановительными потенциалами на входе и на выходе, измеряя изменения проводимости и/или изменения pH. Обычно разность между окислительно-восстановительными потенциалами на входе и на выходе составляет  $\pm 50$ - $\pm 200$  мВ. pH обычно находится в диапазоне от 4 до 8.

Настоящее изобретение относится также к установке для осуществления способа по настоящему изобретению, содержащей

a) блок электрохимической обработки воды для пропускания воды через блок электрохимической обработки воды и для растворения железа с анода под действием электричества с образованием при этом суспензии, содержащей осадок железа, в которой адсорбируются/соосаждаются удаляемые катионы;

c) блок разделения жидкости и твердых веществ для выделения твердых веществ из полученной суспензии с получением при этом обработанной воды с пониженным содержанием катионов и твердых

веществ, содержащих соединения осадка железа и соединения адсорбированных/соосажденных катионов.

Установка для осуществления способа по настоящему изобретению может также содержать

а) блок электрохимической обработки воды для пропускания воды через блок электрохимической обработки воды и для растворения железа с анода под действием электричества с образованием при этом суспензии, содержащей осадок железа, в которой адсорбируются/соосаждаются удаляемые катионы;

б) блок адсорбции и соосаждения, содержащий суспензию очень высокой плотности с концентрацией осадка железа 50-400 г/л, для дополнительного адсорбирования катионов, содержащихся в воде;

с) блок разделения жидкости и твердых веществ для выделения твердых веществ из полученной суспензии с получением при этом обработанной воды с пониженным содержанием катионов и твердых веществ, содержащих соединения осадка железа и соединения адсорбированных/соосажденных катионов.

Помимо указанного выше, установка содержит соединительный элемент, проходящий от блока разделения жидкости и твердых веществ до блока адсорбции и соосаждения для возврата по меньшей мере части твердых веществ, отделенных в блоке разделения жидкости и твердых веществ, рециклом обратно в блок адсорбции и соосаждения.

Ниже приведены ссылки на фиг. 7 и 8. Указанные ниже номера соответствуют следующим объектам:

2 - обрабатываемая вода,

4 - электрохимическая обработка воды,

6 - суспензия, содержащая осадок железа,

8 - улучшенная адсорбция/соосаждение (стадия суспензии очень высокой плотности),

10 - суспензия очень высокой плотности, содержащая осадок железа,

12 - разделение жидкости и твердых веществ,

14 - обработанная вода,

16 - твердые вещества, содержащие осадок железа и удавленные катионы,

18 - возвращенные рециклом твердые вещества,

20 - твердые вещества, предназначенные для дальнейшей обработки в других процессах.

На фиг. 7 представлена блок-схема типового воплощения предложенного способа. Подлежащую обработке воду 2, содержащую катионы, выбранные из группы, состоящей из Se, As, Sb, Cr, Mn, Mo, W, V, Te, P, Si, направляют на стадию 4 электрохимической обработки воды, где железо выделяется с анода в воду, образуя при этом суспензию, содержащую осадок железа. Обычно концентрация осадка железа на этой стадии составляет 0,1-2 г/л. Со стадии 4 электрохимической обработки воды суспензию 6, содержащую осадок железа, направляют на стадию 12 разделения жидкости и твердых веществ, обычно представляющую собой отстойник, концентратор, гидроциклон, метод пневматической флотации или ультрафильтрации, где суспензию, содержащую осадок железа, полученную на стадии 4 электрохимической обработки воды, подвергают процессу разделения жидкости и твердых веществ. На стадии 12 разделения жидкости и твердых веществ получают обработанную воду 14 со сниженным содержанием катионов (в зависимости от катионов, присутствующих в обработанной воде). Дополнительно к твердым веществам 16, содержащим осадок железа и катионы, получают также фракцию твердых веществ. Данное воплощение настоящего изобретения основано на применении стадии ЖТ разделения в виде стадии СОВП, например, путем использования, например, слоя твердых веществ отстойника для пропускания через него воды для дополнительного снижения содержания катионов.

На фиг. 8 представлена блок-схема типового воплощения предложенного способа, в котором, дополнительно к указанному в отношении фиг. 7, способ включает стадию 8 улучшения адсорбции и соосаждения (стадию суспензии очень высокой плотности), на которую направляют суспензию 6, содержащую осадок железа, полученную со стадии 4 электрохимической обработки воды. На стадии суспензии очень высокой плотности концентрация осадка железа обычно загущается так, чтобы она находилась в диапазоне 50-400 г/л. На стадии 8 суспензии очень высокой плотности катионы дополнительно адсорбируются суспензией, содержащей осадок железа. Со стадии 8 суспензию 10 очень высокой плотности направляют на разделение 12 жидкости и твердых веществ, например, с помощью отстойника, концентратора, гидроциклона, метода пневматической флотации или ультрафильтрации, где твердые вещества 16 отделяют от обработанной воды 14. Отделенные твердые вещества затем разделяют на две части, причем первую часть возвращают рециклом в виде потока 18 обратно на стадию 8. Так можно до желательного уровня регулировать концентрацию осадка железа на стадии 8. Оставшуюся часть твердых веществ 20 можно направить в последующие процессы, такие как фильтрование, или просто в отходы. Можно также все твердые вещества 16 возвращать рециклом обратно на стадию 8 концентрирования.

#### Примеры

Способ с суспензией очень высокой плотности для удаления селена прошел апробацию на нескольких лабораторных тестовых партиях. Во всех тестовых партиях использовали искусственный водный слив. Суспензию, содержащую осадок железа, получали в отдельном реакторе путем добавления химреактива железа и доведения pH до 5 с помощью NaOH. Через 1 ч перемешивания полученную суспензию

с осадком железа отфильтровывали с помощью фильтровальной бумаги, получая в результате суспензию с осадком железа, имеющую плотность твердого осадка железа 20-30%. Суспензию, содержащую осадок железа, и испытуемую воду, содержащую селен, перемешивали в течение 60 мин в СОВП реакторе. Образцы осадка железа отбирали через 30 и 60 мин смешивания. Не наблюдали значительных изменений в концентрациях селена через 30 мин перемешивания. В некоторых испытаниях первые образцы отбирали через 5 мин перемешивания и получали результаты, аналогичные полученным через 60 мин перемешивания. При использовании хлорида трехвалентного железа для получения суспензии с осадком железа испытуемыми параметрами были плотность суспензии осадка железа, состояние окисления селена (Se (IV)/Se (VI)) и присутствие растворенного сульфата в испытуемой воде, а также исходная концентрация селена. В табл. 1-3 приведены испытуемые параметры при использовании хлорида трехвалентного железа для получения суспензии и полученная остаточная концентрация селена.

Таблица 1  
Результаты испытания партии: влияние плотности суспензии на удаление  $\text{Se}^{4+}$  и  $\text{Se}^{6+}$

плотность суспензии гидроксида железа (%)	Состояние окисления Se	исходный $\text{SO}_4$ (мг/л)	остаточный $\text{SO}_4$ (мг/л)	исходный Se (мг/л)	остаточный Se (мг/л)
2,5	$\text{Se}^{4+}$	-	-	1	<0,01
8,5	$\text{Se}^{4+}$	-	-	1	<0,01
15	$\text{Se}^{4+}$	-	-	1	<0,01
20	$\text{Se}^{4+}$	-	-	1	0,017
1	$\text{Se}^{6+}$	1830	1131	1	0,57
2,5	$\text{Se}^{6+}$	1830	183	1	0,1
5	$\text{Se}^{6+}$	1830	6	1	<0,01
8,5	$\text{Se}^{6+}$	1650	34	1	0,011

Таблица 2

Результаты испытания партии: влияние исходной концентрации селена

плотность суспензии гидроксида железа (%)	Состояние окисления Se	исходный $\text{SO}_4$ (мг/л)	остаточный $\text{SO}_4$ (мг/л)	исходный Se (мг/л)	остаточный Se (мг/л)
8,5	$\text{Se}^{6+}$	2043	34	0,6	<0,01
8,5	$\text{Se}^{6+}$	2055	34	12	0,13
8,5	$\text{Se}^{6+}$	2106	38	61	0,75
8,5	$\text{Se}^{6+}$	2406	68	128	2,58

Таблица 3

Результаты испытания партии: влияние исходной концентрации сульфата

плотность суспензии гидроксида железа (%)	Состояние окисления Se	исходный $\text{SO}_4$ (мг/л)	остаточный $\text{SO}_4$ (мг/л)	исходный Se (мг/л)	остаточный Se (мг/л)
8,5	$\text{Se}^{6+}$	2601	68	1,1	<0,01
8,5	$\text{Se}^{6+}$	3146	135	1,1	0,029
8,5	$\text{Se}^{6+}$	4165	378	1,1	0,056

Остаточные концентрации селена измеряли через 1 ч перемешивания, но аналогичные результаты были получены сразу после добавления суспензии с осадком железа, т.е. через несколько минут. Это показывает, что при применении способа с суспензией очень высокой плотности даже очень короткое время выдержки обеспечивает эффективное удаление селена. Из табл. 1 можно видеть, что при использовании более низкой концентрации суспензии селенит ( $\text{Se}^{4+}$ ) удаляется лучше, чем селенат ( $\text{Se}^{6+}$ ). Однако при использовании суспензии с достаточным количеством осадка железа (>5%) также и селенат удаляется до очень малых остаточных концентраций. Исходная концентрация селената оказывает влияние на достигаемую остаточную концентрацию селената (табл. 2). Сульфат оказывает слабое влияние на удаление селена (табл. 3) и можно видеть, что и растворенный сульфат тоже удаляется в процессе способа.

ЭОВ была протестирована на удаление селена в нескольких лабораторных испытаниях, и результаты представлены на фиг. 1-6. В качестве испытуемой воды использовали искусственно приготовленную воду, содержащую селен. 5 л испытуемой воды прокачивали через ячейку для электрохимической обра-

ботки воды. Образцы собирали сразу после электрохимической обработки и через 1 ч перемешивания после электрохимической обработки. Параметрами, испытываемыми в процессе электрохимического производства суспензии с осадком железа и удаления селена, были время пребывания (ВП), pH испытуемой воды (регулируемый с помощью NaOH/HCl), плотность электрического тока, концентрация селена и концентрация сульфата.

Согласно результатам испытаний, приведенным выше,  $\text{Se}^{4+}$  удалялся более эффективно в ЭОВ, чем  $\text{Se}^{6+}$ , если параметры не оптимизировали. Видно, что согласно лабораторным испытаниям для проведения ЭОВ для данного искусственного водного слива в отношении как  $\text{Se}^{4+}$ , так и  $\text{Se}^{6+}$  оптимальными были следующие параметры: ВП 2 мин, pH 5 и плотность электрического тока около  $120 \text{ A/m}^2$  (фиг. 1, 2). При применении оптимальных параметров эффективно удалялись и  $\text{Se}^{4+}$ , и  $\text{Se}^{6+}$ . Наиболее эффективные результаты удаления селена достигали при обработке Se с исходной концентрацией  $<10 \text{ мг/л}$  (фиг. 3, 4). Исходная концентрация растворенного сульфата снижала эффективность удаления Se (фиг. 5, 6). Однако оптимальные параметры можно определить в зависимости от ситуации и можно изменить в зависимости от типа обрабатываемой воды.

Специалисту в данной области техники будет очевидно, что по мере развития технологий концепцию предложенного изобретения можно реализовать различными способами. Изобретение и его варианты осуществления не ограничиваются примерами, описанными выше, а могут варьироваться в пределах объема формулы изобретения.

#### ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Способ удаления катиона(ов) селена (VI) из воды, содержащей катион(ы) селена (VI), включающий

получение суспензии, содержащей осадок железа, путем электрохимической обработки воды в блоке электрохимической обработки воды, где воду пропускают через блок электрохимической обработки воды, в котором под действием электричества железо с анода растворяется в воде, образуя при этом суспензию, содержащую осадок железа, в которую адсорбируются/соосаждаются удаляемые катионы;

концентрирование суспензии, содержащей осадок железа, путем дальнейшей адсорбции катионов селена (VI), содержащихся в воде, путем улучшения адсорбции и соосаждения в блоке адсорбции и соосаждения, с получением при этом суспензии очень высокой плотности с концентрацией осадка железа  $50\text{-}400 \text{ г/л}$ ; и

выделение в блоке отделения жидкости от твердых веществ твердых веществ из полученной суспензии с получением при этом обработанной воды со сниженным содержанием катионов и твердых веществ, содержащих соединения осадка железа и соединения адсорбированных/соосажденных катионов,

при этом блок адсорбции и соосаждения расположен после блока электрохимической обработки воды и перед блоком отделения жидкости от твердых веществ,

при этом концентрацию осадка железа в суспензии очень высокой плотности регулируют путем возврата по меньшей мере части отделенных твердых веществ, содержащих осадок железа и адсорбированные/соосажденные катионы, рециклом обратно из блока отделения жидкости от твердых веществ в блок адсорбции и соосаждения.

2. Способ по п.1, в котором блок электрохимической обработки воды содержит железный анод, из которого железо растворяется в воду в виде двухвалентного или трехвалентного железа.

3. Способ по любому из предшествующих пунктов, в котором плотность электрического тока в блоке электрохимической обработки воды регулируют до уровня  $10\text{-}500 \text{ A/m}^2$  и/или величину заряда регулируют до уровня  $0,1\text{-}10 \text{ МКл/м}^3$ .

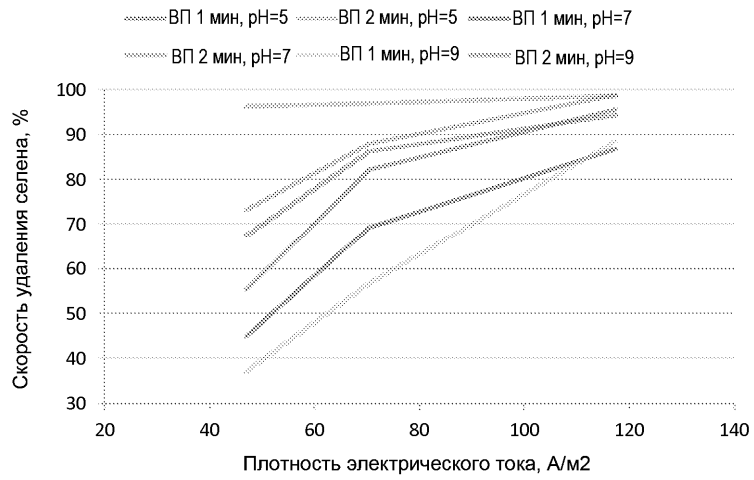
4. Способ по любому из предшествующих пунктов, в котором суспензия, содержащая осадок железа, образующаяся с помощью блока электрохимической обработки воды, содержит осадок железа в количестве  $0,1\text{-}2 \text{ г/л}$ , обычно  $0,5\text{-}1,5 \text{ г/л}$ .

5. Способ по любому из предшествующих пунктов, в котором концентрацию осадка железа в суспензии очень высокой плотности регулируют до уровня  $200\text{-}400 \text{ г/л}$ , предпочтительно  $200\text{-}350 \text{ г/л}$ , перед блоком отделения жидкости от твердых веществ.

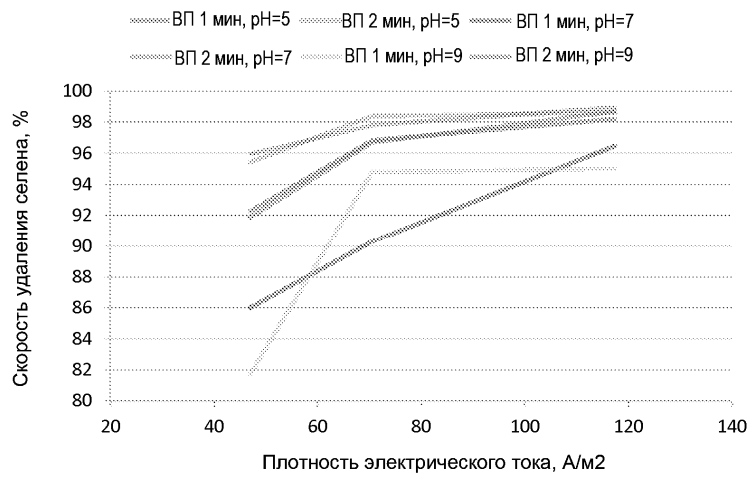
6. Способ по любому из предшествующих пунктов, в котором суспензию, содержащую осадок железа, получают путем смешивания свежего осадка железа, полученного путем электрохимической обработки воды, и возвращенной рециклом части твердых веществ, содержащих осадок железа.

7. Способ по любому из предшествующих пунктов, в котором выделение твердых веществ из суспензии очень высокой плотности осуществляют с помощью отстойника, концентратора, гидроциклона, пневматической флотации или ультрафильтрации.

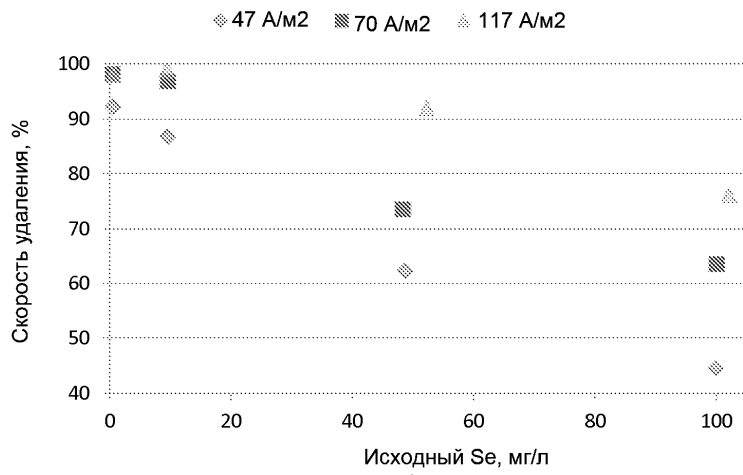
8. Способ по любому из предшествующих пунктов, в котором в блоке отделения жидкости от твердых веществ обеспечивают прохождение воды через слой твердых веществ, образовавшихся из осадка железа, в блоке разделения жидкости от твердых веществ, обеспечивая при этом адсорбцию/соосаждение катионов в слой твердых веществ.



Фиг. 1

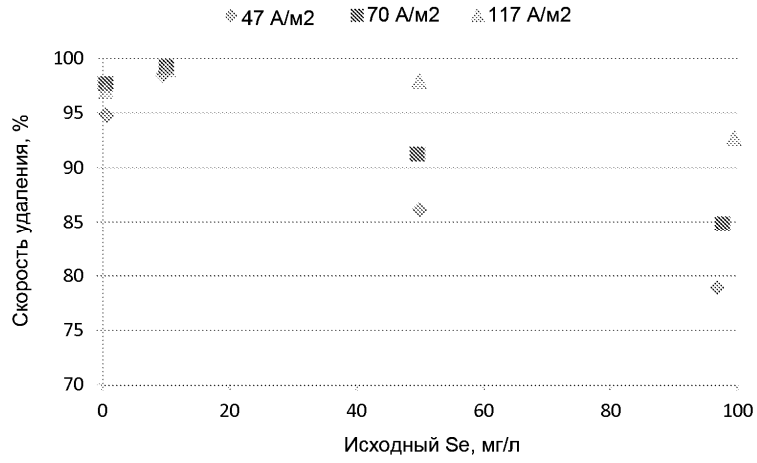


Фиг. 2

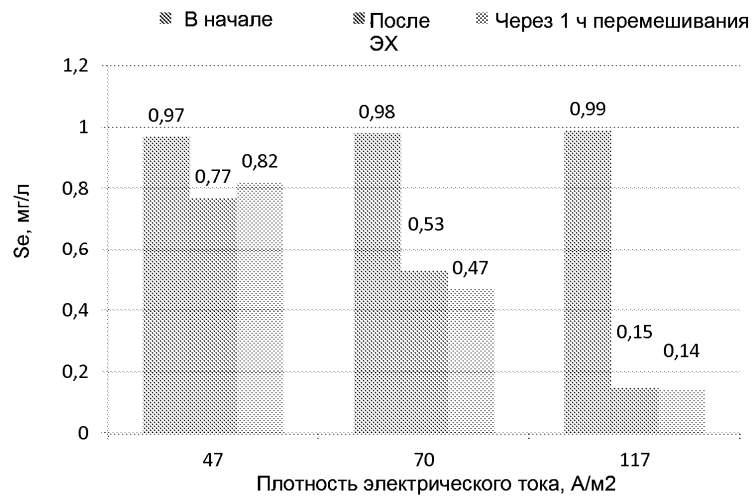


Фиг. 3

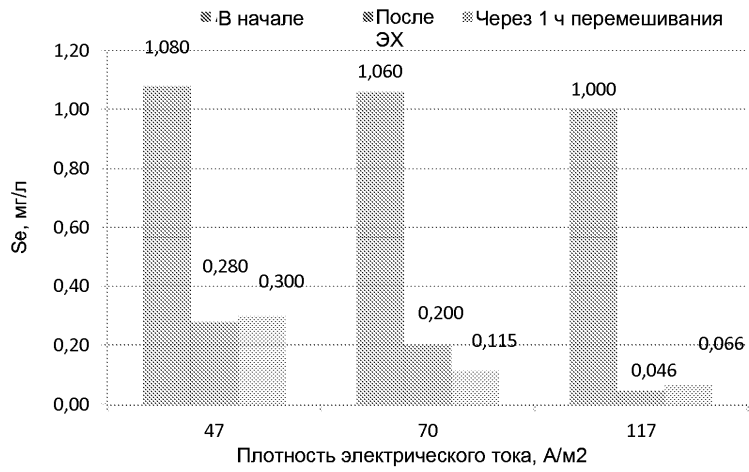




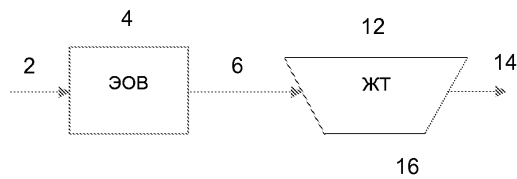
Фиг. 4



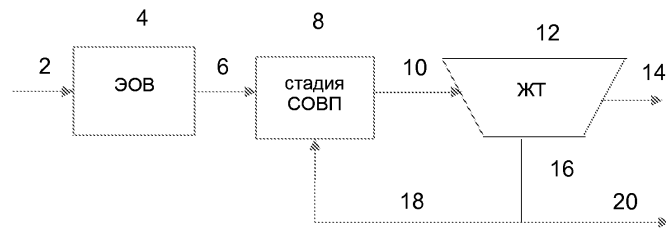
Фиг. 5



Фиг. 6



Фиг. 7



Фиг. 8

