

**Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение  
высшего образования «Российский химико-технологический университет  
имени Д.И. Менделеева»**

На правах рукописи



**Тхан Зо Хтай**

**Извлечение соединений железа, алюминия и хрома из сточных  
вод в присутствии ионов щелочноземельных металлов**

2.6.7. Технология неорганических веществ

**ДИССЕРТАЦИЯ**

на соискание ученой степени  
кандидата технических наук

Научный руководитель:  
доктор технических наук, доцент  
Конькова Татьяна Владимировна

Москва-2023

## ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ .....	4
ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР.....	9
1.1. Источники поступления соединений железа, алюминия, хрома в сточные воды и водные объекты, методы очистки от них .....	9
1.2. Методы извлечения примесей тяжелых и цветных металлов из сточных вод в виде растворенных соединений .....	13
1.2.1. Адсорбционные методы извлечения соединений тяжелых и цветных металлов из растворов.....	13
1.2.2. Мембранные методы очистки сточных вод от соединений железа, алюминия, хрома.....	18
1.3. Методы, основанные на выделении малорастворимых соединений.....	22
1.3.1. Осадительные методы: коагуляция, электрокоагуляции .....	23
1.3.2. Методы флотации, электрофлотация .....	29
1.4. Комбинированные методы очистки сточных вод от примесей тяжелых и цветных металлов.....	37
ГЛАВА 2. ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ.....	44
2.1. Используемые реактивы и материалы .....	44
2.2. Электрофлотационные исследования .....	45
2.3. Анализ концентрации ионов трехвалентных металлов в растворе .....	47
2.4. Анализ содержания ионов щелочноземельных металлов в растворе.....	48
2.5. Определение электрокинетического потенциала дисперсной фазы в водных растворах .....	48
ГЛАВА 3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ .....	49
3.1. Влияние природы фоновой соли на извлечение ионов железа алюминия и хрома из водных растворов .....	49
3.2. Влияние природы ПАВ на эффективность извлечения гидроксидов железа (III), алюминия (III) и хрома (III).....	52

3.3. Влияние катионов щелочноземельных металлов на эффективность извлечения малорастворимых соединений железа (III), алюминия (III) и хрома (III).....	58
3.4. Влияние природы ПАВ и флокулянта на эффективность извлечения гидроксидов железа (III), алюминия (III) и хрома (III) в присутствии ионов щелочноземельных металлов.....	64
3.4.1. Влияние концентрации ионов щелочноземельных металлов на эффективность извлечения малорастворимых соединений железа (III) в присутствии ПАВ различной природы.....	81
3.5. Влияние ПАВ на эффективность извлечения смеси малорастворимых соединений железа (III), алюминия (III) и хрома (III) в присутствии ионов $Mg^{2+}$ , $Ca^{2+}$ , $Ba^{2+}$ .....	97
3.6. Влияние состава системы на электрокинетический потенциал дисперсной фазы .....	107
3.7. Технологические решения по извлечению соединений железа (III), алюминия (III) и хрома (III) из водных растворов .....	110
ЗАКЛЮЧЕНИЕ .....	112
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	114
ПРИЛОЖЕНИЕ А. АКТ ПРАКТИЧЕСКОГО ИСПОЛЬЗОВАНИЯ РЕЗУЛЬТОВ ДИССЕРТАЦИОННОЙ РАБОТЫ .....	135

## ВВЕДЕНИЕ

### Актуальность темы исследования

Состав и степень загрязнения сточных вод отличается большим разнообразием и зависит от производственного процесса и условий использования воды на различных операциях технологического процесса. Основными загрязняющими веществами сточных вод большинства промышленных предприятий являются ионы металлов, которые относятся к токсичным загрязняющим веществам, контроль которых обязателен.

Научные и практические исследования показали, что использование электрофлотационного процесса в технологических схемах позволяет эффективно очищать сточные воды не только от ионов металлов, но и от органических примесей до нормативных показателей. Формирование дисперсной фазы - это важный этап, обеспечивающий эффективность всего процесса. Часто на практике в качестве реагентов-осадителей используют соединения щелочноземельных металлов, имеющих более низкую стоимость по сравнению с гидроксидами щелочных металлов. Ионы  $\text{Ba}^{2+}$  применяют для удаления анионов  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{CrO}_4^{4-}$  из сточных вод гальванического производства. Значительные концентрации  $\text{Ca}^{2+}$  могут присутствовать в исходной воде в качестве солей жесткости. Эти ионы остаются в растворах и могут оказывать влияние на процессы флотации и седиментации дисперсной фазы. Существует большое количество методов удаления ионов щелочноземельных металлов из водных растворов (ионный обмен, реагентный метод, диализ и др.), выбор которых определяется их содержанием в технологическом растворе и технико-экономическими соображениями. Применение дополнительных методов способствует увеличению стоимости затрат на водоочистку, поэтому исследование процесса очистки водных растворов от ионов тяжелых и цветных металлов в присутствии  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$  электрофлотационным методом, а также направленные на повышение его эффективности, является актуальной научной задачей.

## Степень разработанности темы исследования

Вклад в исследования процессов извлечения малорастворимых соединений металлов методом флотации из водных растворов внесли Колесников В.А., Ксенофонтов Б.С., Chen X., Kyzas G. Z., Pooja G. др. Несмотря на наличие публикаций в этой области на сегодняшний день вопрос повышения эффективности извлечения дисперсной фазы при очистке сточных вод от ионов тяжелых и цветных металлов в присутствии ионов щелочноземельных металлов не до конца исследован.

**Цель работы:** разработка технологических решений очистки сточных вод от малорастворимых соединений железа (III), алюминия (III) и хрома (III) в присутствии ионов щелочноземельных металлов комбинированным методом, включающим электрофлотацию и фильтрацию.

В рамках достижения цели диссертационной работы были поставлены и решались следующие **задачи**:

1. Исследование влияния фоновых солей на эффективность электрофлотационного процесса извлечения малорастворимых соединений железа (III), алюминия (III) и хрома (III) в присутствии ионов щелочноземельных металлов.

2. Определение влияния органических добавок (ПАВ, флокулянт) на эффективность электрофлотационного процесса извлечения малорастворимых соединений железа (III), алюминия (III) и хрома (III) в присутствии ионов щелочноземельных металлов.

3. Исследование влияния концентрации ионов щелочноземельных металлов на эффективность извлечения малорастворимых соединений железа (III) в присутствии ПАВ различной природы.

4. Выявление зависимостей заряда поверхности дисперсной фазы от ионного состава водной фазы и их влияние на процесс извлечения дисперсной фазы.

5. Выбор параметров процесса для повышения эффективности электрофлотационно-фильтрационного извлечения гидроксидов железа, хрома и алюминия из сточных вод в присутствии ионов щелочноземельных металлов.

#### **Научная новизна работы**

Получены новые данные по электрофлотационному извлечению малорастворимых соединений Me (III) (Me – Cr, Al, Fe) из водных растворов в присутствии ионов щелочноземельных металлов в зависимости от природы фоновой соли и органических добавок:

- установлено, что природа фоновой соли (NaCl, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) не оказывает существенного влияния на процесс электрофлотационного извлечения малорастворимых соединений железа (III), алюминия (III) и хрома (III);

- выявлено, что наличие в растворе ионов Mg<sup>2+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Ba<sup>2+</sup> снижает степень электрофлотационного извлечения дисперсной фазы трехвалентных металлов независимо от состава раствора вследствие адсорбции ионов щелочноземельных металлов на поверхности свежеформированных гидроксидов, эффект снижения эффективности извлечения прямо пропорционален концентрации иона щелочноземельного металла в растворе в интервале 0,25-1 г/л;

- показано, что введение в систему анионных поверхностно-активных веществ и флокулянтов повышает степень извлечения дисперсной фазы независимо от природы и ионного состава раствора.

#### **Теоретическая и практическая значимость работы**

Предложены технологические параметры для эффективного извлечения гидроксидов железа, хрома и алюминия из сточных вод в присутствии ионов щелочноземельных металлов комбинированным электрофлотационно-фильтрационным методом. Независимо от ионного состава водного раствора для повышения эффективности очистки извлечение дисперсной фазы в процессе электрофлотации рекомендуется осуществлять при pH 7 с помощью анионного поверхностно-активного вещества или анионного флокулянта в концентрации 5 мг/л.

## **На защиту выносятся**

1. Результаты исследования влияния природы фоновых солей на извлечение малорастворимых соединений железа (III), хрома (III) и алюминия (III) из водных растворов электрофлотационным методом в присутствии ионов щелочноземельных металлов.

2. Результаты полученных зависимостей электрофлотационного извлечения малорастворимых соединений трехвалентных металлов из водных растворов в присутствии поверхностно-активных веществ различной природы в присутствии ионов щелочноземельных металлов.

3. Результаты экспериментов по влиянию ионов щелочноземельных металлов и их концентрации на степень извлечения малорастворимых соединений железа (III), хрома (III) и алюминия (III) из сточных вод.

4. Результаты исследований по извлечению смеси малорастворимых соединений железа (III), хрома (III) и алюминия (III) из водных растворов комбинированным электрофлотационно-фильтрационным методом.

5. Технологические решения по процессу электрофлотационно-фильтрационного извлечения малорастворимых соединений трехвалентных металлов из сточных вод, содержащих хлориды, сульфаты и ионы щелочноземельных металлов в присутствии ПАВ различной природы.

## **Методология и методы исследования**

В работе использованы современные методы исследований: для определения концентрации ионов металлов в растворе - метод атомно-абсорбционной спектрометрии, для определения дзета-потенциала частиц дисперсной фазы – метод электрофореза.

## **Апробация работы**

Полученные результаты по теме диссертационного исследования были представлены на следующих конференциях: Всероссийская научно-практическая конференция XXI Менделеевский съезд по общей и прикладной химии., 2019, г. Санкт Петербург; XXXIII Международный конгресс молодых ученых по химии и химической технологии МКХТ-2019, 2020, 2022, г. Москва; Международная

научно-техническая конференция молодых ученых инновационные материалы и технологии-2020, 2021 г. Минск Беларусь; VIII Всероссийская конференции–2020, г. Чебоксары; XXVII Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов-2020», г Москва; Всероссийская научно-практическая конференция «Экологический Форсайт»–2020, г Саратов; Международная научно-практической конференции, 2022. г Магнитогорск; Фундаментальные и прикладные науки - 2022, г Bengaluru, Karnataka, India.

**Достоверность** диссертационного исследования обеспечивается применением современного оборудования и методов, воспроизводимостью и непротиворечивостью полученных результатов и выводов, корректной обработкой экспериментальных данных, а также апробацией исследований на научных конференциях и в публикациях.

**Публикации:** опубликовано 19 научных работ, из них 8 статей в рецензируемых научных изданиях, в том числе 6 публикаций в изданиях, входящих в международные научные базы Scopus, 11 тезисов докладов на международных и всероссийских конференциях.

## Глава 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

### 1.1. Источники поступления соединений железа, алюминия, хрома в сточные воды и водные объекты, методы очистки от них

Основным источником загрязнения водных объектов ионами тяжелых металлов являются производственные сточные воды машиностроительных заводов, предприятий электронной, приборостроительной, текстильной, лакокрасочной, печатной, металлургической, металлообрабатывающей, горнодобывающей и других отраслей промышленности, а также сельское хозяйство.

Соединения хрома, железа и алюминия наиболее часто применяются во многих отраслях производства. Они используются в качестве катализаторов, входят в состав большинства сплавов и покрытий для конструкционных материалов, их оксиды являются пигментами в составе красок и эмалей.

Одним из масштабных источников загрязнения водных объектов в отдельных регионах являются шахтные воды, которые образуются при добыче полезных ископаемых в результате притока подземных вод в горные выработки. Физико-химический состав таких вод разнообразен и индивидуален для каждого добывающего бассейна, но общим для них являются повышенное содержание солей тяжелых металлов [1-4].

Повышенное содержание железа в воде создает благоприятные условия для развития железобактерий, особенно в подогретой воде. Эти микроорганизмы образуют ветвящиеся колонии, которые осложняют работу гидротехнических сооружений. Продукты жизнедеятельности железобактерий являются канцерогенами. Железо-обрастания внутри труб – идеальная среда для развития кишечной палочки, гнилостных бактерий, различных других микроорганизмов. Все это ухудшает химические и бактериологические показатели воды. На воздухе железо (II) быстро окисляется до железа (III), растворы которого имеют бурую окраску из-за быстрого образования гидроксо-соединений. Растворимые формы

железа представлены в основном гидратированными ионами (главным образом гидрокарбонатами) и солями, содержащими Fe(II) и Fe(III), которые в свою очередь делятся на минеральные (силикаты, фосфаты, сульфаты и т.д.) и органические (сложные соединения с гуминовым, фульво- и таниновыми кислотами).

Сточные воды, загрязненные ионами алюминия, образуются при его получении, а также в тех процессах, где соединения на основе алюминия используются в качестве катализатора, например в технологии производства этилбензола, и изопропилбензола. Кроме того, содержание остаточного алюминия наблюдается и в очищенной реагентными методами сточной воде (то же относится и к соединениям железа), с использованием коагулянтов на его основе, таких как сульфат алюминия, хлорид полиалюминия и полиоксихлорид алюминия, а также алюминат натрия. Высокие концентрации алюминия редко встречаются в природной воде. Его концентрации в подземных водах варьируют от 0 до 242,2 мг/л, в поверхностных водах - от 0 до 10 мг/л.

Ионы алюминия, содержащиеся в воде, не относятся к веществам с явно выраженным токсическим воздействием, но так как растворы солей алюминия отличаются высокой стабильностью, то они оказывают вредное влияние на организмы человека и животных при постепенном накоплении. При использовании очищенной воды в системе оборотного водоснабжения сокращение количества растворенных соединений алюминия также необходимо во избежание образования осадка гидроксида.

К самым опасным с точки зрения загрязнения окружающей среды относится гальваническое производство, сточные воды которого содержат большое количество различных минеральных веществ (в том числе соединений перечисленных элементов), поверхностно-активных веществ и нефтепродуктов, что объясняется разнообразием процессов и применяемых химических реагентов. Основным компонентом сточных вод являются промывные воды, которые в больших количествах используются в производстве. Состав промывных вод гальванических производств определяется технологией процесса, а концентрация

примесей – характером водопользования в целом и способами отмывки деталей в частности. В технологиях нанесения металлических покрытий потери тяжелых и цветных металлов с промывными водами могут в десятки раз превышать их расход на обработку поверхности. После подготовительных операций на промывку поверхности расходуется в 3–7 раз больше воды, чем на промывку после гальванических покрытий.

Таким образом, гальваническое производство выступает одним из крупнейших потребителей воды, а его сточные воды – одни из самых токсичных и вредных [5].

Источниками загрязнения окружающей среды в гальванотехнике являются не только промывные воды, но и отработанные концентрированные растворы, сбросы которых составляют по объему 0,2 – 0,3% от общего количества сточных вод, а по массе содержащихся в них загрязнений – 70% [6].

Соединения хрома (VI) представляют наибольшую опасность по сравнению с соединениями железа и алюминия. Предельно допустимая концентрация (ПДК) в воде водных объектов рыбохозяйственного значения для хрома (VI) составляет 0,02 мг/л, а для хрома (III) – 0,07 мг/л. В водных объектах хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования ПДК для хрома (VI) составляет 0,05 мг/л, а для хрома (III) – 0,5 мг/л [7, 8]. Соединения трехвалентного хрома по своей токсичности соизмеримы с соединениями железа и алюминия. ПДК ионов железа в водных объектах хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования составляет 0,3 мг/л для алюминия 0,5 мг/л, для рыбохозяйственных объектов эти показатели равны, соответственно, 0,1 и 0,04 мг/л.

Соединения хрома (VI) чаще встречаются в сточных водах по сравнению с хромом (III). Тем не менее, соединения хрома (III) появляются в технологических растворах результате катодного восстановления или при травлении меди, в кожевенной промышленности при выделке кожи в процессах ее дубления, в текстильной промышленности при печатании и крашении шерстяных и

хлопчатобумажных пряжи, тканей и волокна, при производстве чернил и красок химической очистке жести, в металлургии [9].

Для того, чтобы уменьшить токсичность шестивалентного хрома, его соединения обычно восстанавливают соединениями железа, например,  $\text{FeSO}_4$ , железной стружкой [10,11], наночастицами  $\text{FeO}$  [12], железным ломом [13, 14].

В качестве восстановителей могут быть использованы  $\text{NaHSO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ ,  $\text{SO}_2$  и другие соединения четырехвалентной серы или органические восстановители: щавелевая и аскорбиновая кислоты, древесные опилки [15]. Для восстановления хрома (VI) до хрома (III) помимо химических методов, используют электрохимические [16].

Для очистки сточных вод от примесей тяжелых и цветных используют две группы методов. Первая группа, это методы, основанные на извлечении загрязнений в виде растворенных соединений: ионов, комплексов к которым относятся адсорбция, ионный обмен, а также мембранные технологии. Вторая группа, это методы очистки, основанные на выделении примесей в виде труднорастворимых соединений, такие как осаждение (отстаивание, фильтрование, коагуляция) и флотация, часть этих методов можно осуществлять с применением электрического тока [17-24]. Кроме того, описано применение микробиологического метода, однако этот процесс не может конкурировать с остальными методами по причине очень низкой скорости процесса [25].

В процессе электрокоагуляции коагулянт формируется в результате растворения анодов (стальных или алюминиевых) при электролизе сточных вод и последующего гидролиза ионов железа или алюминия с образованием гидроксидов [26-28]. В процессе электрофлотации в результате электролиза воды образуются пузырьки газа - кислород и водород, флотирующие загрязнения [29-33].

## **1.2. Методы извлечения примесей тяжелых и цветных металлов из сточных вод в виде растворенных соединений**

### **1.2.1. Адсорбционные методы извлечения соединений тяжелых и цветных металлов из растворов**

Для удаления ионов тяжелых и цветных металлов из сточных вод обычно используют различные адсорбенты и ионообменные материалы. Эффективность очистки зависит от сорбционной способности используемого материала и концентрации примесей в растворе. Метод адсорбции характеризуется высокой степенью очистки, эксплуатационной надежностью, относительной простотой аппаратного оформления и применяется, как правило, на завершающих стадиях очистки, обеспечивая глубокое удаление примесей до предельно допустимых норм или до следовых количеств. К достоинствам сорбционного метода очистки сточных вод можно отнести также возможность совместно удалять различные по природе примеси исключая вторичное загрязнение очищаемых вод, возможность регенерации адсорбента и рекуперации сорбированных веществ, возможность создания оборотного водопользования [34, 5].

К недостаткам сорбционных методов следует отнести возможность очистки сточных вод, содержащих низкие концентрации загрязнителей, обычно не превышающие 100 мг/л. Недостатки метода связаны также с наличием стадии регенерации адсорбентом или ионитов и необходимостью переработки регенерирующих растворов и элюатов, а также необходимостью утилизации самих адсорбентом в случае невозможности регенерации.

В литературе описано использование различных природных биоматериалов и отходов производства: скорлупа орехов, рисовая шелуха, банановая и апельсиновая кожура, отходы производства [35], коры эвкалипта [36], твердых отходов кожевенного производства [37], золы [38, 39], отходов древесного сырья (кора, щепа, опилки) [40, 41], кератиносодержащих материалов (шерсть, перья, рога) [42], хитозана, допированного наночастицами железа [43], торфа [35],

десульфурированной лигноцеллюлозной багассы из стеблей сладкого сорго [44], целлюлозных волокон с иммобилизованными на них мелкодисперсными частицами гидроксида и карбоната магния [45], опилки коры и листового опада дуба [46, 47], целлюлозы и лигнина [48].

Также широко используются минеральные адсорбенты природного и синтетического происхождения, шламы и отходы производства и потребления: модифицированный природный монтмориллонит [49], наноразмерный магнетит [50] и  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  [51], композитные адсорбенты [52], наночастицы железа [53], активированный уголь [54], углеродные волокнистые материалы [55], угольный шлак, природный цеолит [56, 57], кремнистые породы [58], горючие сланцы [59].

В работе [53] авторами исследовано удаление  $\text{Cr(VI)}$  из сточных вод путем адсорбции на наночастицах железа, при этом наночастицы железа были получены золь–гель методом. Размер наночастиц полученный с помощью просвечивающей электронной микроскопии составил 50 нм, в то время как размер кристаллитов, рассчитанный на основе рентгеновской дифракции был 15 нм. (19-0629). Установлено, что эффективность извлечения хрома увеличивалась от 88,5% до 99,05% при снижении его начальной концентрации в водной фазе от 15 до 5 мг/л при оптимальных условиях. Также было обнаружено, что удаление  $\text{Cr(VI)}$  значительно зависит от pH и максимальное удаление (100%) было получено в сильноокислой среде при pH 2,0.

Высокую эффективность в качестве зернистых фильтрующих материалов для извлечения тяжелых металлов показали кремнистые породы – опоки, причем их сорбционная способность оказалась в несколько раз выше по сравнению с природным цеолитом клиноптилолитом и составила 7,2-9,8 мг/г для ионов цинка [58].

В работе исследован [59] процесс адсорбции катионов  $\text{Ni(II)}$  природным сланцем Коцебинского месторождения Саратовской области из водных растворов в диапазоне концентраций 35÷305 мг/л, адсорбция проводилась в статических условиях. Установлено, что адсорбционная емкость природного сланца по отношению к катионам  $\text{Ni(II)}$  составляет 7 мг/г.

Показано, что шунгит обладает сорбционными и восстановительными свойствами. Авторы предлагают двухстадийный способ полной очистки сточных вод от соединений хрома: с восстановлением хрома (VI) немодифицированным шунгитом, с последующей очисткой воды от катионов хрома (III) на модифицированном шунгите. С целью улучшения адсорбции хрома (III) проведена модификация матрицы шунгита осуществлялась с помощью термообработки [60].

Авторы работы [61] в качестве адсорбента использовали шлам химводоочистки ТЭС – это продукт известкования и коагуляции. При расходе шлама -  $20 \text{ г/дм}^3$  и концентрации ионов железа  $1,6 \text{ мг/л}$  эффективность очистки составляет 95-99%.

Активированный углерод, широко применяемый для адсорбции ионов тяжелых металлов получают карбонизацией различного сырья, например, пиролизом отработанных резиновых шин с последующей активацией пероксидом водорода [62]. При pH раствора 5-6 адсорбция составила: Cu -  $12,4 \text{ мг/г}$ , Pb -  $9,7 \text{ мг/г}$ , Zn –  $5,0 \text{ мг/г}$ .

Показано, что по сорбционным свойствам в отношении ионов тяжелых и цветных металлов микрочастицы пероксида кальция  $\text{CaO}_2$  практически не уступают наночастицам гематита и гетита и обладают антифунгальными свойствами, превышающими соответствующие характеристики для наночастиц серы и серебра. Высокие сорбционные и антимикробные свойства позволяют рекомендовать его для очистки сточных вод, природных водоемов и почвы от ионов тяжелых металлов с одновременным их обеззараживанием [63].

Для очистки сточных вод от ионов тяжелых металлов использовали наноактивированный в ультразвуковой среде комплекс природного цеолита и диатомита в соотношении 7:3, прокаленный в течение 4 часов при температуре  $250\text{--}300^\circ\text{C}$  и крупностью частиц различных классов  $0,5\text{--}1 \text{ нм}$ ,  $0,005\text{--}0,01 \text{ мкм}$ ,  $0,5\text{--}1 \text{ мкм}$ . В интервале pH 5-7 при концентрации ионов металлов  $20 \text{ мг/л}$  степень очистки составила за 30 минут 100%, при этом остаточная концентрация ионов не превышала  $0,001 \text{ мг/л}$ . [64].

Сорбционная емкость природных глин Астраханской области в отношении ионов ртути (II), свинца (II), железа (III), меди (II), никеля (II), цинка(II) и кобальта (II)) составила порядка 10,3-12,7 мг/г адсорбента. Процесс адсорбции протекает более интенсивно при повышении температуры [65].

Сорбционная способность брикетированного торфа составила: по  $\text{Cd}^{+2}$  8,75 мг/г, по  $\text{Pb}^{+2}$  170,0 мг/г, по  $\text{Cu}^{+2}$  172 мг/г. С увеличением крупности зерен торфа эффективность сорбции снижается. Процесс протекает в диффузионной области, при этом вклад в общую скорость процесса вносит стадия химического взаимодействия ионов металла с функциональными группами торфа [66]. В работе [34] при совместной адсорбции ионов железа в концентрации 10 мг/л и нефтепродуктов торфом выявлено, что процесс заканчивается практически за 20 мин. Сорбция ионов железа описывается моделью псевдо второго порядка, свидетельствующая о том, что и между сорбатом и функциональной группой сорбента происходит химическая реакция.

Торф использовался также в качестве нижнего барьерного адсорбционного слоя свалки, защищая грунтовые воды и почвы от попадания в них соединений тяжелых металлов. Адсорбционная способность торфа по хрому (III) составила 13 мг/г [67].

Исследована эффективность адсорбентов на основе отходов добычи и обработки слюдистых кварцитов и монтмориллонитовых глин, прошедших термообработку при температуре 800 °С с последующим модифицированием гуминовыми соединениями микро и наноразмерным слоем. Гуминовые соединения получены путем экстракции отходов добычи бурого угля Адсорбент показал сорбционную способность как в отношении катионов Fe (III), так и анионов Cr(VI) [68].

Композиционный доломит гуминовый адсорбент: слой гумата натрия толщиной от 200 нм –до 50 мкм в количестве 1 % в составе адсорбента также показал эффективность порядка 90% в извлечении тяжелых металлов [69].

Использование адсорбента КФМГ – 7, состоящего из обработанного солью магния и экструзионно сформованного каолина позволяет очистить воду от ионов

тяжелых металлов, при этом начальная концентрация ионов составляла 50-90 мг/л, а конечная на уровне ниже предельно допустимой концентрации. Однако следует отметить, что в данном случае адсорбция осуществляется не в виде ионов, а в виде гидроксидов, поскольку ионы гидролизуются на щелочной поверхности каолина [70].

Анализ исследований, посвященных сорбционной очистке водных растворов от хрома, показывает, хром извлекают преимущественно в виде катиона  $\text{Cr}^{+3}$ , для этого предварительно осуществляют восстановление ионов  $\text{Cr}$  (VI) до трехвалентного состояния, однако имеются работы, описывающие адсорбцию хрома в виде аниона, где хром присутствует в шестивалентном состоянии [68, 71, 72, 60, 73].

Ионообменную адсорбцию используют для извлечения ионов хрома из промывных вод в локальных циклах. К преимуществам ионного обмена следует отнести высокую эффективность очистки, высокую концентрирующую способность по металлу, возможность получения извлеченных металлов в виде однокомпонентных растворов солей, простота аппаратов. Применение ионообменных смол позволяет повторно использовать очищенную воду в технологическом цикле. Кроме того, ионообменные смолы более являются более стойкими к агрессивным средам в отличие от минеральных адсорбентов и материалов на основе природного сырья. Следует отметить, что адсорбционная емкость ионообменных смол на порядок выше по сравнению с минеральными адсорбентами. Например, для сульфано-фосфоновой катионообменной смолы марки Puromet MTS9570 емкость по железу составляет не менее 35,8 мг/г.

Для извлечения ионов тяжелых и цветных металлов используют такие ионообменные смолы, как Indion 790 [74], хелатные смолы Amberlit IRC748, Amberlite IRC86, Diaion CR11 и Diphonix [75], Puromet MTS9500, Puromet MTS9570 [76], КУ-2-8 [77].

### **1.2.2. Мембранные методы очистки сточных вод от соединений железа, алюминия, хрома**

Для очистки сточных вод растворимых загрязнений применяют различные мембранные методы: обратный осмос, ультрафильтрация, нанофильтрация, микрофильтрация, электродиализ. Мембрана представляет собой селективный (полупроницаемый) барьер, пропускающий одни компоненты и задерживающий другие. Таким образом, наиболее проницаемый компонент через мембрану переносится в пермеат, в то время как наименее проницаемый компонент концентрируется в потоке ретентата. Мембраны классифицируют как изотропные или анизотропные. Изотропные мембраны однородны по составу и структуре. Изотропные микропористые мембраны широко применяются в микрофильтрационных процессах. Анизотропные мембраны неоднородны по толщине поперечного сечения и состоят из слоев с разной структурой и составом. Эти мембраны имеют тонкий селективный слой, поддерживаемый более толстым и высокопроницаемым слоем, они применяются в процессах обратного осмоса [78,79].

Основными характеристиками, определяющими эффективность мембранного разделения являются удельная производительность мембран и ее селективность. На эти характеристики влияют следующие технологические параметры: давление, температура, состав и концентрация исходного раствора, величина рН и скорость жидкости. Достоинствами мембранного метода являются малые расходы химических реагентов, простота управления и контроля, высокая удельная производительность и селективность, низкие энергозатраты. Недостатками метода являются высокая стоимость мембран, жесткие требования к качеству воды в отношении нерастворимых примесей, необходимость автоматизации процесса, быстрый износ [80-83].

Мембранные процессы классифицируют в зависимости от разделяемых компонентов и применяемого давления. Микрофильтрация и ультрафильтрация представляют собой процессы низкого давления (0,1-2 атм для микрофильтрация

и 2-10 атм для ультрафильтрация), они эффективно удаляют микроорганизмы, взвешенные твердые вещества (микрофильтрация) и коллоиды (ультрафильтрация). Нанофильтрация и обратный осмос работают при более высоком давлении (8-20 атм для нанофильтрация и 1 атм для обратного осмоса). Нанофильтрация эффективна для умягчения воды за счет удаления ионов магния и кальция, а также для удаления некоторых простых органических соединений. Мембранные процессы могут заменить отдельные этапы очистки воды на традиционных установках или могут быть объединены для создания интегрированных мембранных процессов [84].

В качестве мембран используют как гидрофильные неорганические материалы, например керамические, так и гидрофобные полимерные материалы. Применение полимерных мембран возможно в широком интервале рН, в то время как керамические мембраны ограничены невозможностью работы в сильно кислых и щелочных растворах ввиду растворимости в этих условиях [85, 86].

Для наиболее эффективной очистки сточных вод и для водоподготовки применяют различные комбинации мембранных процессов при различном давлении. В работе [87] авторы объединили нанофильтрацию и обратный осмос для очистки сточных вод винокурни, в которых было успешно удалено в среднем 98% загрязняющих веществ (цвет, растворенные органические и неорганические вещества). Ультрафильтрацию и обратный осмос также были объединены на опытной установке для обработки сточных вод от печати реактивными красками. После ультрафильтрации пермеат все еще не достигал концентраций, допустимых для сброса, в то время как пермеат обратного осмоса был пригоден для сброса и повторного использования. Загрязняющие вещества, такие как мочевины, альгинаты натрия, химически активные красители и окислители, были успешно удалены [88].

Для мембранного удаления тяжелых и цветных металлов из сточных вод обычно используют микрофильтрацию [89], нанофильтрацию и ионный обмен [90-93], электродиализ [94], ультрафильтрация [95- 98], обратный осмос [99] и комбинированный [100].

В работе [91] авторы исследовали, извлечение тяжелых металлов из сточных вод с помощью метода наночистоты. Для экспериментального исследования процесса наночистоты был использован рулонный мембранный элемент на основе композитных мембран с селективным слоем из пиперазинамида ЭРН-Б-45-300, (ЗАО «РМ Нанотех»). Модуль был размещен в стандартном корпусе. Рабочий диапазон давлений – до 8 бар. Установлено, что наночистотные мембраны обладают высокой эффективностью (98%) при концентрациях ионов тяжелых металлов более 100 мг/л. Зависимость селективности наночистотной мембраны по ионам тяжелых металлов от величины рН проходит через минимум при величине рН равной  $6,5 \pm 0,2$ . Эти данные можно объяснить уменьшением потенциала поверхности мембраны в изоэлектрической точке. В этом случае влияние электростатической составляющей на механизм массопереноса ничтожно мало, что и объясняет резкое уменьшение значение селективности мембраны. Ионы легче проникают через мембрану, и данной области процесс разделения определяется капиллярно-филтративным механизмом.

Обратный осмос используют для извлечения ионов  $\text{Cr}^{3+}$  из сточных вод [101]. Мембрана блокировала практически 100%  $\text{Cr(III)}$  при различных значениях рН с использованием модельного раствора 100 мг/л, рабочего давления 1,5 МПа и температуры 20°C. Аналогичные результаты показали эксперименты по разделению с использованием растворов  $\text{Cr(III)}$  с концентрациями от 10 до 560 мг/л и  $\text{pH}=5\pm 0,2$ . Повышение рабочей температуры приводит к увеличению потока проникающего вещества и не оказывает существенного влияния на уровень пропускания  $\text{Cr(III)}$ .

Удаление ионов кадмия в гальваническом производстве осуществляли с использованием метода мембранного и безмембранного электролиза при плотности тока 16,7 А ч/л. Для исследований использовали двухкамерную ячейку с катионообменной мембраной, где католит - электролит хлористо-аммонийного кадмирования, разбавленный в 50 раз водой, анолит – 1 N раствор  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Материал катода медь, нерастворимого анода – Pt/Ti. Для интенсификации

процесса восстановления  $\text{Cd}^{2+}$  плотность тока увеличили до  $100 \text{ A/m}^2$ . Результаты исследований показали, что выход по току Cd не более 10%. За 2 (А ч)/л удаляется 55% от всех  $\text{Cd}^{2+}$ , бывших в растворе, до остаточной концентрации 0,12 г/л. При разбавлении хлористо-аммонийного электролита кадмирования в 100 раз 0,1 N раствором соляной кислоты и увеличении плотности тока до  $200\text{--}500 \text{ A/m}^2$  были получены схожие результаты: выход по току Cd  $\sim 2\%$ , за 16 (А ч)/л удаляется до 70% от всех  $\text{Cd}^{2+}$ , находящихся в растворе, до остаточной. После окончания электролиза остаточная концентрация  $\text{Cd}^{2+}$  составила 80 мг/л, степень извлечения  $\text{Cd}^{2+}$  99,6% [102].

При извлечении ионов Fe (III) динамической мембраной нейлон-полистирол эффективность очистки исходной мембраной из нейлона составляет 48,9 %, а после модифицирования полистиролом эффективность очистки повысилась до 95,7 %. Найдено, что полистирол образует на поверхности подложки из нейлона пористый слой, что приводит к уменьшению размера пор мембраны, при этом размер пор динамической мембраны зависит от размера частиц полистирола, наносимых на подложку [103].

Мембранная фильтрация использовалась для очистки сточных вод, полученных в результате процесса нанесения покрытий методом анодного окисления на заводе по производству алюминиевых профилей от ионов тяжелых металлов. Экспериментальные результаты показывают, что нанофильтрация и обратный осмос с использованием полиамидных мембран могут эффективно удалять алюминий, общий хром и никель ( $>90\%$ ) из сточных вод производства алюминия. Мембрана обратного осмоса SW30 показала несколько более высокую производительность при рабочем давлении 20 бар с точки зрения значений удаления проводимости (90%), чем мембрана нанофильтрации 270 (87%). Ввиду более низких показателей удаления тяжелых металлов ( $<65\%$ ) и проводимости ( $<30\%$ ) мембраны ультрафильтрации можно использовать лишь для предварительной обработки с последующей нанофильтрацией, а также и для защиты и продления срока службы мембраны нанофильтрации. Вода,

обработанная как нанофильтрацией, так и обратным осмосом, может быть возвращена обратно в процесс для повторного использования [104].

Получены эффективные мембраны обратного осмоса и нанофильтрации для удаления ионов тяжелых металлов. Показано, что обратный осмос более эффективен, чем нанофильтрации, при получении воды с более низкой концентрацией тяжелых металлов, как это было получено в отдельных случаях с тяжелыми металлами. При обработке сточных вод с начальной концентрацией 500 мг/л обратным осмосом возможно снижать концентрацию ионов примерно до 3 мг/л (степень очистки 99,4%). Тогда как в эксперименте нанофильтрацией конечная концентрация составляла 13 мг/л (степень очистки 97,4%) [105].

При извлечении ионов  $\text{Ca}^{2+}$  из водного раствора модифицированной нановолоконной однослойной мембраной из бычьего сывороточного альбумина максимальная эффективность удаления  $\text{Ca}^{2+}$  составила порядка 62 %, что соответствует динамической связывающей способности  $\sim 122$  мг/г и была достигнута при концентрации поступающего  $\text{Ca}^{2+}$  500 мг/л, скорости потока 2 мл/мин [106]. Различия в эффективности связывания на мембранах из нановолокон связаны со структурой и плотностью заряда функциональных групп.

### **1.3. Методы, основанные на выделении малорастворимых соединений**

В случае очистки хромсодержащих стоков с выделением малорастворимых соединений хрома стадии водообработки выглядят следующим образом: на первой стадии восстанавливают ионы хрома (VI) до хрома (III); на второй стадии осаждают ионы хрома (III) в форме гидроксида путем увеличения pH раствора; на третьей стадии выделяют гидроксид из водной фазы методом осаждения или флотации [107]. Аналогичная последовательность операций характерна для соединений железа.

### 1.3.1. Осадительные методы: коагуляция, электрокоагуляции

Суть реагентного осадительного метода состоит в переводе растворимых веществ в нерастворимые, посредством добавления реагентов, таких как соединения кальция и натрия (гидроксиды, карбонаты, сульфиды), последующим выпадением загрязнений в осадок. Данный процесс обычно осуществляется в реакторе, в который к усредненным сточным водам добавляют коагулянт, флокулянт, а также реагент для нейтрализации. Реактор оборудован электромешалкой для перемешивания раствора. После завершения химических процессов мешалка выключается, и осуществляется процесс осаждения взвешенных веществ. В результате отстаивания образуется шлам, который перекачивается в шламоуплотнитель, а очищенная вода поступает в накопительную емкость [19].

Растворимость различных гидроксидов тяжелых металлов минимальна в области рН 8,0–10,0. В этом интервале почти полностью осаждаются ионы железа, меди, цинка, никеля, кобальта. Лимитирующими факторами процесса осаждения гидроксидов являются: склонность осадков к растворению при незначительных отклонениях рН растворов от оптимальных значений; сложность осаждения смеси гидроксидов тяжелых металлов, так как рН их осаждения различны; неблагоприятное влияние комплексообразующих добавок на полноту осаждения; невозможность извлечения анионов (например, цианид- и роданид-ионов); склонность гидроксидных осадков к пептизации и полимеризации при повышенных значениях рН водных растворов [73].

Осаждение карбонатов тяжелых металлов имеет определенные преимущества перед осаждением гидроксидов; обработка растворов с целью получения карбонатных осадков проводится при более низких значениях рН, чем при получении гидроксидов; карбонатные осадки более плотные и лучше фильтруются. Сульфидное осаждение тяжелых металлов также является эффективной альтернативой осаждению гидроксидов из промышленных сточных вод. Перспективность данного метода очистки обусловлена высоким извлечением

металлов при низких значениях (рН 2–3) и высокой скоростью процесса извлечения, селективностью процесса [73]. Процессы коагуляции связаны с введением в систему солей многовалентных металлов, например  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$  или  $\text{Al}^{3+}$  (сульфатов, хлоридов), следствием чего является образование осадка соответствующих гидроксидов. При этом происходит взаимодействие коллоидно-взвешенных частиц сточных вод с агрегатами, образующимися при введении в воду коагулянтов, т.е. очистка воды. Также происходит адсорбция ионов тяжелых и цветных металлов на поверхности гидроксидов. То есть помимо обычной функции коагулянта коагулянт выполняет и функцию адсорбента [73].

В процессе электрокоагуляции при электролизе сточных вод происходит растворение алюминиевых или железных анодов, сопровождающееся подщелачиванием раствора, приводящим к образованию гидроксидов металлов, которые в данном случае выступают в качестве коагулянтов. В результате происходит коагуляция коллоидных растворов аналогично химической коагуляции с применением растворимых солей этих металлов. Однако при этом отсутствует загрязнение воды сульфат- и хлорид-ионами, содержание которых в промышленных стоках также регламентируется. Здесь наряду с коагуляцией возможны как сорбционный механизм извлечения примесей, так и очистка растворов в результате образования комплексных соединений. Преимуществами метода можно считать компактность установки, отсутствие необходимости в дополнительных реагентах. К недостаткам следует отнести большой расход металла и электроэнергии. [73].

Процесс растворения электродов при электрокоагуляционной очистке зависит от ряда факторов, таких как: рН и солевой состав среды, температура, химический состав электродов, плотность тока, частота смены полярности, скорость движения воды в межэлектродном пространстве и др. Установлено, что увеличение скорости растворения железных анодов связано со снижением величины рН и повышением содержания солей в обрабатываемой воде. Электрокоагуляция может происходить и при использовании нерастворимых электродов в результате электрофоретических явлений и разряда заряженных

частиц на электродах, образования в растворе веществ (хлор, кислород), разрушающих сольватные соли на поверхности частиц. Такой процесс возможен для очистки сточных вод с невысоким содержанием коллоидных частиц. Выбор оптимальной плотности тока имеет существенное значение при очистке воды электрокоагуляцией. При высоких плотностях тока наиболее интенсивно используется емкость и рабочая поверхность электродов, однако с увеличением плотности тока происходит пассивация электродов, что ведет к возрастанию напряжения а, следовательно, и к потерям электроэнергии на побочные процессы. Для предотвращения образования на поверхности электрода оксидной пленки рекомендуется менять полярность электродов [27].

Метод электрокоагуляции эффективен при выделении тяжелых и цветных металлов [26, 108-116].

Анодное растворение металла целесообразно осуществлять при невысокой плотности тока. При уменьшении расстояния между электродами расход электроэнергии на анодное растворение металла снижается. Так, при расстоянии между электродами 10–20 мм и общем солесодержании воды 20 мг/л для анодного растворения железа рекомендуется напряжение 3 В, а для алюминия 4 В. При этом теоретический расход электроэнергии для растворения 1 г железа составляет 2,9 Вт.ч, а для растворения 1 г алюминия 12 Вт.ч. Электрохимическое растворение в воде 1 г алюминия эквивалентно введению в сточную воду 6,33 г  $Al_2(SO_4)_3$ , растворение 1 г железа – введению 2,9 г  $FeCl_3$  и 3,58 г  $Fe_2(SO_4)_3$ . Для снижения расхода электроэнергии на процесс очистки обычно рекомендуют плотность тока  $\leq 10 \text{ A/m}^2$ , на расстояние между электродами  $\leq 20 \text{ мм}$  и скорость движения воды между электродами  $\geq 0,5 \text{ м/с}$ . Электрохимические методы применимы главным образом для очистки сточных вод с нейтральной или слабощелочной реакцией [73]. С повышением концентрации взвешенных веществ более 100 мг/л эффективность электрокоагуляции снижается.

Сравнивая процессы химической коагуляции с помощью хлорида железа (III) и электрокоагуляции со стальным или железным электродом [28] выявлено, что в первом случае образуются более крупные и компактные агрегаты (флокулы)

с размером 254 мкм, во втором случае размер агрегатов меньше и составляет 144 мкм. Также следует отметить, что конечное значение рН при химической коагуляции составляло 6, а при электрокоагуляции – 8,3.

В литературе [110] описано исследование электрокоагуляции при удалении никеля из сточных вод с использованием алюминиевых и железных электродов. Испытания проводились в реакторе идеального смешения на промышленном растворе, содержащем ионы никеля с концентрацией 100 мг/л. Эффективность удаления ионов металла  $Ni^{2+}$  с помощью электрокоагуляции более эффективна с алюминиевыми электродами (степень удаления 78%), чем с железными электродами (степень удаления 68%) в оптимальных условиях: напряжении 6 вольт, скорости перемешивания 24 об/мин и расстоянии между электродами 2 см. Осадок  $Ni(OH)_2$  образующийся на алюминиевых электродах подтверждает, что удаление ионов  $Ni^{2+}$  осуществляется путем осаждения в виде аморфного гидроксида никеля (гидроксильные ионы образуются на катоде во время электролиза воды) и путем соосаждения с гидроксидами алюминия.

Исследовано влияние начального значения рН (1, 3, 5, 7, 9) и плотности тока (25, 50, 75, 100, 125, 150, 175, 200 А/м<sup>2</sup>) по удалению ионов  $Al^{3+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Cr^{6+}$  и  $Zn^{2+}$  из сточных вод методом электрокоагуляции. В качестве анодных и катодных материалов использовались электроды из железа и нержавеющей стали. Эффективности удаления этих ионов при начальном значении рН 1,5 была минимальна. По мере увеличения начальных значений рН от 3 до 9 эффективность удаления увеличивалась на всех этапах экспериментов от 67,4% до 99,2% для ионов алюминия, от 18,1% до 99,7% для ионов кобальта и от 36,6% до 99,9% для ионов цинка, в то время как эффективность удаления ионов хрома была более 99% для всех значений рН. Несмотря на то, что начальная концентрация ионов кобальта была относительно низкой, он удалялся с эффективностью более 99% только при длительном времени электрокоагуляции или при относительно высоких конечных значениях рН. Аналогичная тенденция наблюдалась для ионов цинка, что объяснялось относительно высокой концентрацией ионов цинка. Повышение эффективности было более очевидным с

увеличением плотности тока для  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ , и  $\text{Zn}^{2+}$ , в то время как максимальная эффективность удаления  $\text{Cr}^{6+}$  была достигнута при плотности тока  $50 \text{ А/м}^2$  [111].

На эффективность электрокоагуляционного удаления хрома из сточных вод кожевенного завода в значительной степени влияют начальная концентрация хрома, плотность тока и рН раствора. Удаление хрома может достигать 100% при рН 7 и плотности тока  $13 \text{ мА/см}^2$ . Осадок, образовавшийся в результате процесса электрокоагуляции, был проанализирован методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии для определения состава поверхности. Установлено, что распределение оксидов и гидроксидов хрома составляет 79,28 и 20,72% [114].

Исследована эффективность периодической электрокоагуляции с использованием железных электродов с биполярной конфигурацией для удаления хрома (III) из синтетических сточных вод при изменении плотности тока (от 2 до  $25 \text{ мА/см}^2$ ), начальной концентрации иона металла (от 100 до 250 мг /л) и поддерживающего электролита (0-12 м-моль/л  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ). Результаты показали, что в оптимальных условиях, а именно при начальной концентрации ионов хрома (III) 250 мг/л, плотности тока  $15 \text{ мА/см}^2$  и общем потреблении энергии  $\approx 18,5 \text{ кВтч/м}^3$  было достигнута степень удаления хрома более чем 98,7% после обработки 20 мин [116].

При электрокоагуляционной обработке сточных вод с использованием растворимых стальных анодов можно осуществлять восстановление шестивалентного хрома, также проводить соосаждения ионов тяжелых и цветных металлов на гидроксиде железа [117].

В работе [118] показано, что 99% хрома удаляется электрокоагуляцией из сточной воды с помощью алюминиевого анода за 14 минут обработки при рН 5.5 и силе интенсивности тока 2А. Для сохранения эффективности процесса на том же уровне в щелочной среде при рН of 8.4 интенсивность тока должна быть увеличена до 2.9 А, а продолжительность обработки до 21 мин.

Авторы [119] утверждают, что восстановление шестивалентного хрома с помощью стального анода происходит в интервале рН 6-8 по двум механизмам,

как гомогенно, так и гетерогенно. При рН 6 адсорбированное на поверхности анода Fe (II) играет важную роль при восстановлении Cr (VI), при этом Fe- и Cr-содержащие продукты электрокоагуляции катализируют окислительно-восстановительные реакции. Кроме того, отмечено, что в щелочной среде растворенный кислород не оказывает существенного влияния на процесс, а именно не окисляет двухвалентное железо в трехвалентное, поскольку скорость взаимодействия Fe (II) с Cr (VI) выше, чем скорость его взаимодействия с кислородом.

Хром (VI) удаляли из раствора с концентрацией 100 мг/л методом электрокоагуляции с помощью алюминиевого электрода, поверхность которого составляла 100 см<sup>2</sup>, расстояние между электродами 15 мм. При рН 5, напряжении 24В за 24 минуты процесса хром восстановился до трехвалентного состояния на 90,4% при расходе энергии 137,2 кВт/м<sup>3</sup> [108].

При сравнении алюминиевого, стального и железного электродов при разных комбинациях выполняемых ими функций (катода или анода) в процессе электрокоагуляции обнаружено, что только пара железо (анод)-нержавеющая сталь (катод) является оптимальной и дает 100% степень извлечения ионов хрома, меди и никеля с среде хлорида натрия с концентрацией 800 мг/л, плотности тока 90 А/м<sup>2</sup> за 60 минут при исходном рН раствора 2,42 и конечном рН 9. Рентгенофазовый анализ шлама, образуемого в результате электрокоагуляции показал, что образуются магнетит (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>), гиббсит (Al(OH)<sub>3</sub>) и каолинит (Al<sub>4</sub>(Si<sub>4</sub>O<sub>10</sub>)(OH)<sub>8</sub>) в качестве основных продуктов растворения электродов и гидролиза образуемых ионов [109].

Авторы [112] очищали сточные воды завода по производству магнезита со стадии подготовки руды на дробильно-сортировочной установке с содержанием шестивалентного хрома 10 мг/л. Выявлено, что использование железных и медных электродов для электрокоагуляции позволяет получить практически одинаковые результаты. Так, в случае железных электродов степень извлечения хрома составила 98,2%, в присутствии медных электродов эта величина составила 99,5%.

С увеличением рН раствора от 3 до 9 в присутствии пары железный анод и стальной катод эффективность удаления ионов алюминия возростала от 67 до 99%, в то время как эффективность удаления хрома оставалась постоянной на уровне 99% независимо от кислотности среды [120].

### 1.3.2. Методы флотации, электрофлотация

Электрофлотация является одним из достаточно эффективных направлений извлечения труднорастворимых соединений, что обусловлено высокой скоростью процесса и интенсивным выделением дисперсной фазы в пенный продукт [121-125, 17, 126-134].

Сущность процесса электрофлотации заключается в пропускании постоянного тока через водный раствор, содержащий дисперсную фазу. Имеет место электролиз воды, при этом на катоде образуются мелкодисперсные пузырьки водорода, а на аноде выделяются пузырьки кислорода, равномерно распределенные в объеме раствора.

Реакции, протекающие на катоде:



Реакции, протекающие на аноде:



Газовые пузырьки, поднимаясь вверх, ударяются о частицы дисперсной фазы загрязнений, взаимодействуют с ними, и затем поднимают их на поверхность воды, образуя устойчивый слой пены – флотошлам. В состав флотошлама также выносятся отдельные растворимые загрязнения, которые

адсорбировались на поверхности твердых частиц. В процессе электрофлотации свежесформированная дисперсная фаза солей или гидроксидов образует пенный продукт на границе раздела водный раствор–воздух. В ряде случаев вся дисперсная фаза вытесняется из растворов (рисунок 1.1) и находится в виде пены высотой 1–5 см. Такие флотоконцентраты обычно гидрофобны, особенно в присутствии поверхностно-активных веществ. Иногда слой дисперсной фазы формируется в верхней части электрофлотатора, но находится в слое жидкости (рис. 1.1 (3)). Как правило, это характерно для гидрофильного продукта, например,  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ . Толщина пены, содержащей гидрофильный флотоконцентрат ( $\Delta H_2$ ) обычно меньше толщины слоя пенного продукта, содержащего гидрофобную дисперсную фазу ( $\Delta H_1$ ) [135].

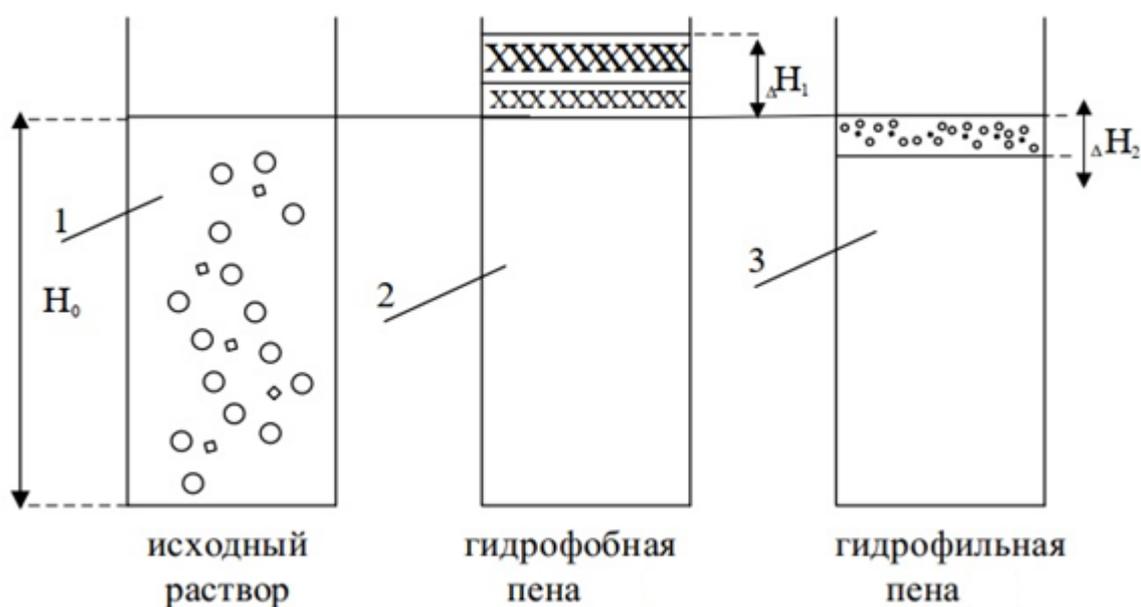


Рисунок 1.1 – Схема формирования слоя пены

Оценка устойчивости пенного продукта (рисунок 1.2) осуществляется на основании зависимости степени извлечения дисперсной фазы от продолжительности осуществления электрофлотационного процесса через параметр  $\Delta\alpha$ , рассчитываемый по формуле:

$$\Delta\alpha = \alpha_5 - \alpha_{30},$$

где  $\alpha_5$  – степень извлечения дисперсной фазы через пять минут процесса электрофлотации, %;  $\alpha_{30}$  – степень извлечения дисперсной фазы через пять минут процесса электрофлотации, %.

Для устойчивого пенного продукта  $\Delta\alpha < 5\%$ , для слабоустойчивого  $\Delta\alpha = 5 - 30\%$  пена, для неустойчивого  $\Delta\alpha > 30\%$ . Таким образом, максимально устойчивая пена образуется при быстрой скорости извлечении дисперсной фазы и на короткий период времени.

Электрохимические методы извлечения, в частности электрофлотация, имеют ряд преимуществ перед химическими: упрощение технологической схемы и эксплуатации производственных установок; автоматизация их работы; уменьшение производственных площадей, необходимых для размещения очистных сооружений; возможность обработки сточных вод без их предварительного разбавления; уменьшение количества осадков при обработке [136].

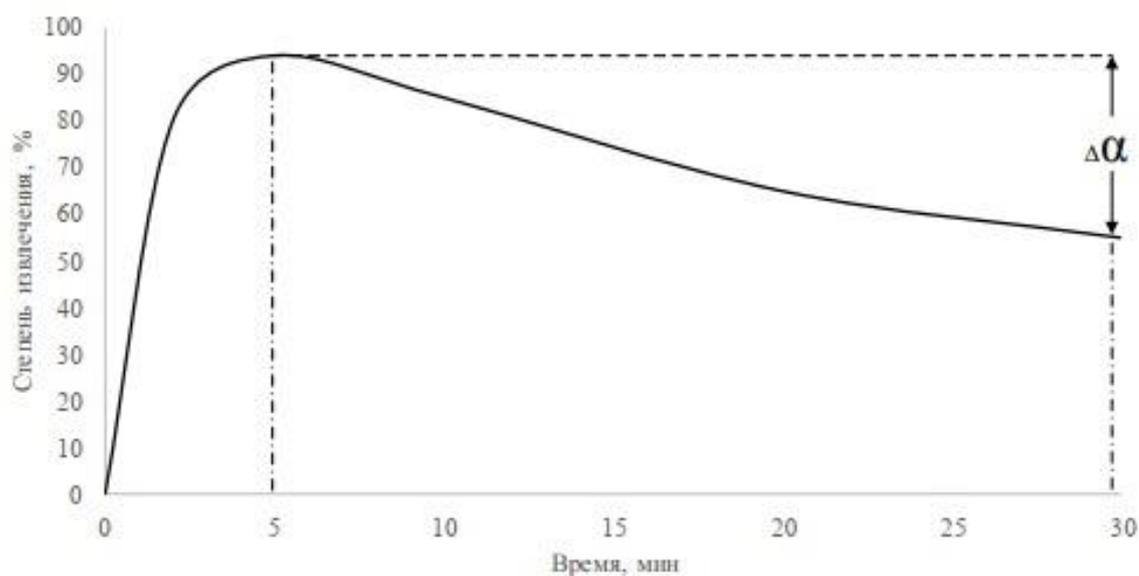


Рисунок 1.2 – Оценка устойчивости пенного продукта

Основную роль в процессе электрофлотации выполняют пузырьки газа, выделяющиеся на электродах. Диаметр пузырьков водорода значительно меньше

диаметра пузырьков кислорода, выделяющихся на аноде, и меньше диаметра пузырьков воздуха, образующихся при других способах насыщения жидкостей газом (например, напорная флотация). По разным источникам размер пузырьков кислорода и водорода варьирует в среднем в интервале 10-70 мкм по сравнению с традиционной флотацией, где размер пузырьков составляет порядка 50-100 мкм и более. Так, например, с помощью титанового анода можно получить пузырьки размером от 15 до 45 мкм [137-139].

Диаметр пузырьков водорода, согласно интегральной кривой распределения, находится в пределах от 10 до 40 мкм, а кислорода от 20 до 100 мкм. рН системы по-разному влияет на диаметр пузырьков водорода и кислорода, способствуя либо увеличению, либо уменьшению диаметра пузырьков. Это влияние напрямую связано с поверхностным зарядом катода и анода, который изменяется в зависимости от рН системы из-за присутствия ионов  $H^+$  и  $OH^-$ . При измерении диаметра пузырьков водорода в кислой среде (рН 3 и 5) при плотности тока  $5,28 \text{ mA/cm}^2$  и концентрации электролита 0,05 моль/л пузырьки водорода достигли средних значений диаметра 70,6 мкм и 58,7 мкм при рН 3 и 5. То есть с увеличением рН диаметр пузырьков водорода уменьшается. Влияние рН на размер пузырьков может быть связано с электростатическими взаимодействиями между поверхностью электрода и пузырьками, что очевидно, поскольку оба имеют поверхностный заряд [140].

Размер и интенсивность выделения пузырьков газов при электролизе можно корректировать, изменяя следующие параметры: плотность тока; материал электродов, их форма и шероховатость; поверхностное натяжение на границе раздела фаз «электрод-раствор»; рН, состав и температура раствора.

Электрофлотация это многостадийный процесс состоящий из 5 основных стадий: электрохимическое формирование газового пузырька; формирование в сточной воде дисперсной фазы; формирование флотокомплекса «частица–пузырьки газа»; переход флотокомплекса на границу раздела  $H_2O$ –воздух; концентрирование флотокомплекса на границе раздела  $H_2O$ –воздух. Стадия

формирования фтолокомплекса является одной из самых важных стадий процесса [141].

Следует отметить, для протекания процесса наличие всех 5 стадий является обязательным условием. Кроме того, необходимым условием высокой эффективности процесса электрофлотации является полный переход извлекаемого соединения в дисперсную фазу [142].

В результате контакта дисперсной фазы с раствором за счет присутствия посторонних примесей, таких как: катионы, анионы, ПАВ, флокулянты, коагулянты протекает адсорбционный процесс с изменением природы частицы, электрокинетического потенциала, среднего гидродинамического радиуса. Все это, в итоге, приводит либо к повышению эффективности электрофлотационного процесса, либо к его угнетению.

Схематично управление формированием дисперсной фазы представлено на (рисунок 1.3) [141].



Рисунок 1.3 – Схема управления процессом формирования дисперсной частицы

Плотность тока оказывает значительное влияние на процесс электрофлотации. Превышение оптимального значения плотности тока приводит к снижению эффективности процесса в связи с нарушением оптимального гидродинамического режима всплывания флотокомплексов при избытке газовых пузырьков, и тем самым, разрушением пенного слоя и образованием «вторичного загрязнения» очищенной воды [141].

В качестве катодных материалов при электрофлотационном извлечении соединений тяжелых и цветных металлов из водных растворов нашли наибольшее распространение катоды из нержавеющей стали, обладающие высокой интенсивностью газовыделения и характеризующиеся коррозионной стойкостью и невысокой стоимостью их изготовления. В качестве анодов наиболее доступны, надежны и эффективны двухкомпонентные композиции активного покрытия на титане, состоящие из смешанных оксидов титана и рутения  $TiO_2 - RuO_2$  (марка ОРТА в России, DSA за рубежом).

Установлено что повышение эффективности электрофлотации возможно не только за счет регулирования режимов процесса, но и путем изменения размера и заряда частиц. Формирование флотокомплекса протекает наиболее эффективно, если частица и пузырек газа противоположно заряжены, либо у одного из них нулевой заряд [143].

Введение в раствор органических добавок, таких как поверхностно-активные вещества и флокулянты также способствует интенсификации процесса. Поверхностно-активные вещества, находящиеся в водном растворе, препятствуют коалесценции и дают возможность получать достаточно мелкодисперсные пузырьки с большой поверхностью раздела фаз «газ-жидкость», которые всплывают с низкими скоростями, что позволяет при столкновении частицами намного увеличить время их взаимного контакта, завершающегося образованием флотокомплексов [144-148].

В работе [149] представлен электрофлотационное удаление порошков углеродных материалов “ОУ-Б” в присутствии ионов металлов. Рассматривалось влияние катионов Fe (III) в качестве коагулянта на эффективность извлечения

углеродных материалов из водных растворов. Результаты исследования показали, что для лучшего извлечения порошков углеродных материалов в присутствии катионов Fe (III) следует использовать катионные ПАВ.

В работе [122] авторы исследовали извлечение труднорастворимых соединений железа (III), где в качестве электролита для создания постоянной ионной силы применяли тартраты с концентрацией 2 г/л. Исследования проводили в диапазоне pH 7-10, объемной плотности тока - 0,4 А/л; температуре 22°C в течение 10 и 20 минут. Для улучшения извлечения гидроксида железа (III) использовали ПАВ, а также катионные и анионные флокулянты. Результаты показали, что максимальная степень извлечения железа (III) происходит при pH 9, при этом степень очистки составляет 95%, это объясняется образованием дисперсной фазы в форме соединений тартрата железа и её электрофлотацией. Интенсификация процесса происходит в результате добавления анионного флокулянта А-137, который повышает степень извлечения до 98%.

В статье [124] представлено влияние природы высокомолекулярных соединений (флокулянтов и поверхностно-активных веществ) на дисперсные свойства, электрокинетический потенциал и эффективность электрофлотации и электрофлотации с последующим фильтрованием при удалении частиц малорастворимых соединений металлов в растворах электролитов. Наилучшие результаты наблюдаются с использованием анионного флокулянта, при этом степень удаления всех компонентов достигает 99%, что может быть связано с образованием крупнодисперсной фазы с размером частиц 112 мкм, количество которых составляло 52%, а также укрупнением с помощью флокулянта мелких фракций мелких частиц с размером 4 мкм, количество которых составляло 48% от всей дисперсной фазы. Неионогенное поверхностно-активное вещество позволяет увеличить степень удаления всех компонентов с 32-43% до 62-71%, что может быть связано с малым размером дисперсных частиц и преобладанием фракции мелких частиц размером 3 мкм (59% дисперсной фазы). Присутствующий в исследуемом растворе катионный флокулянт не оказывает положительного влияния на процесс электрофлотации, степень удаления

составляет не более 40-50% для всех металлов, что соответствует степени удаления дисперсной фазы из растворов без флокулянтов. Это может быть связано с перезарядкой поверхности частиц в случае с катионным флокулянтом, когда знак потенциала меняется на положительный ( $\zeta = +7,8$  мВ). Был сделан вывод, что в таком растворе частицы укрупнялись меньше, чем при использовании анионных и неионогенных флокулянтов. Количество мелкодисперсной фракции частиц 1,5 мкм составило 63% от общего количества частиц, что соответствует распределению частиц по размерам в растворе без флокулянтов. Аналогичный эффект наблюдается и с катионными поверхностно-активными веществами, степень удаления которых составляет не более 7-9% для всех металлов, что намного хуже, чем в растворе без высокомолекулярных соединений. При использовании анионных ПАВ и флокулянтов электрокинетический потенциал дисперсной фазы стремится к изоэлектрическому значению, что в соответствии с современными представлениями, приводит к наиболее эффективной коагуляции дисперсной фазы с образованием самых крупных частиц и устойчивого слоя пены. По-видимому, эти частицы имеют высокую удельную поверхность и способны поглощать мелкодисперсную фазу, присутствующую в растворе. Благодаря этому эффективность удаления всех компонентов Fe(II), Ni(II), Cu(II), Pb(II), Zn(II) достигает 99%. Аналогичные результаты были получены для неионного флокулянта [124].

Исследовано электрофлотационное разделение ионов железа (II, III) и церия (III, IV) при соотношении концентраций ионов металлов 1:1 и исходной концентрации металлов 50 мг/л. Наиболее эффективно процесс разделения малорастворимых соединений церия(IV) и железа(III) протекает при pH 6.0. В этом случае коэффициент разделения металлов составляет 31,3, степень извлечения железа - 97%, церия - не более 51%. При наличии в растворе ионов железа (II) или церия (III,) эффективность разделения резко падает. Коэффициент разделения ионов церия(IV) и железа(III) выше, чем коэффициент разделения ионов церия(III) и железа(II). После электрофлотационной обработки раствор

содержал ионы  $\text{Ce}^{4+} = 24,5$  мг/л и незначительное количество ионов  $\text{Fe}^{3+} = 1,5$  мг/л [127].

Анализ промышленного опыта и научные исследования по применению электрофлотации для извлечения соединений тяжелых и цветных металлов из водных растворов выявили ряд преимуществ данного метода. К таковым относятся: высокая скорость процесса (5–10 мин), высокая степень очистки (до 99 %); образование мелких пузырьков газа, обладающих высокой адгезионной способностью к извлекаемым примесям, что позволяет флотировать высокодисперсные частицы; возможность регулирования расхода пузырьков; одновременное выделение примесей, имеющих различный фазовый и дисперсный состав; получение флотошлама с более низкой влажностью, чем влажность осадка, образующегося в отстойниках; мобильность аппаратов (объем электрофлотационных аппаратов в 10–20 раз меньше по сравнению с объемом отстойников); небольшой расход электроэнергии (от 0,1 до 0,5 кВт·ч/м<sup>3</sup>) по сравнению с электрокоагуляцией [141].

#### **1.4. Комбинированные методы очистки сточных вод от примесей тяжелых и цветных металлов**

На практике редко встречается технологическая схема, когда для извлечения из сточных вод и технологических растворов примесей различной природы, в том числе тяжелых и цветных металлов применяется только один индивидуальный способ. Максимальной эффективностью, как правило, обладают комбинированные технологии, включающие несколько различных методов [150–166]. Так, например, для извлечения цветных металлов из сточных вод гальванохимических производств высокую эффективность имеет следующая последовательность процессов: коагуляция, флотация, фильтрация. Иногда в одном аппарате совмещают два метода: адсорбцию и электрофлотацию, электрокоагуляцию и электрофлотацию, адсорбцию и электрохимическое

воздействие, при этом процессы могут протекать как последовательно, как и одновременно.

В статье [163] представлены результаты исследований комбинированной очистки воды от ионов железа, включающие электрохимическое воздействие и адсорбцию. При напряженности электрического поля 5,16 В/мм, температуре 20–22 °С, использовании кварцевого песка в качестве адсорбента и времени обработки в течение 1 мин. концентрация ионов железа уменьшилась с 2,5 до 0,25 мг/л. При использовании цеолита в качестве адсорбента степень очистки несколько ниже.

Аналогичный процесс описан в работе [164]. Здесь в качестве адсорбента использовался шлак, который является побочным продуктом, производимым в сталелитейной промышленности. При исходной концентрации ионов железа 0,5 мг/л, количестве адсорбента 10-70 г/л и плотности тока 5-15 А/м<sup>2</sup> максимальная степень очистки от ионов железа составила 99%.

При совмещении адсорбции и электрофлотации в качестве адсорбентов используют как общеизвестные функциональные материалы, например, активированные угли, так и наночастицы. В этом случае на первой стадии проводят адсорбцию примесей с последующим извлечением адсорбента с загрязнениями методом электрофлотации.

При адсорбции из растворов электролитов сульфатов, хлоридов и нитратов натрия, содержащих 100 мг/л Fe<sup>3+</sup> с помощью порошкообразного активированного угля марки ОУ-А степень очистки составила 96-98% [151]. Последующее электрофлотационное извлечение адсорбента позволило выделить его из раствора на 92-96% за период времени 5 минут. Для увеличения эффективности электрофлотации добавляли флокулянты серии Superfloc катионного типа С-496 и анионного типа N-300.

Фильтраты санитарных свалок очищали комбинированным адсорбционно-электрофлотационным методом, в качестве адсорбента использовали наночастицы Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [152]. За 120 минут процесса очистка раствора от

органических и неорганических примесей составила не менее 99%, при этом наиболее эффективно процесс протекает при рН, равном 4.

В работе [153] изучали извлечение Cr (VI) из растворов с помощью процесса электрокоагуляции с алюминий и железными электродами в присутствии гранулированного активированного угля. За счет одновременно протекающих процессов химического осаждения, соосаждения, коагуляции и адсорбции за 100 минут процесса при рН 8 и плотности тока  $26,7 \text{ mA/cm}^2$  концентрация ионов хрома снижается до предельно допустимой концентрации.

Удаление Zn(II) из сточных вод методом электрокоагуляции/флотации с использованием новой конфигурации разделенного пластинчатого воздушно-эрлифтного электрохимического реактора. Две алюминиевые пластины, закрепленные внутри реактора выполняют две функции; во-первых, они работают как разделенные пластины для создания внутреннего контура системы эрлифта (зона между двумя пластинами действует как подъемник, в то время как две другие зоны действуют как спускной патрубков), а во-вторых, они работают как два электрода для процесса электрокоагуляции. Имитация сточных вод, загрязненных ионами цинка, использовалась для проверки работоспособности этого устройства для удаления цинка путем изучения влияния различных экспериментальных переменных, таких как начальная концентрация цинка (50-800 мг/л), плотность электрического тока ( $2,67\text{-}21,4 \text{ mA/cm}^2$ ), начальный рН (3-11), скорость воздушного потока (12-50 л/ч) и время электрокоагуляции. Было показано, что процент удаления цинка увеличивается при увеличении плотности тока и времени электролиза. Также наилучший процент удаления был достигнут в начальном диапазоне рН от 7 до 9. Минимальное время электрокоагуляции, необходимое для удаления порядка 90% Zn(II) уменьшается с 90 до 22 мин при увеличении рабочей плотности тока с  $2,67$  до  $21,4 \text{ mA/cm}^2$  [154].

Процесс совмещения перокси-электрокоагуляции, электроокисления и электрофлотации с биполярным алюминиевым электродом является эффективным методом для предварительной очистки сточных вод производства оливкового масла с последующей биологической обработкой [155].

Двухстадийный процесс электрокоагуляции-электрофлотации разработан для одновременного удаления ионов хрома и фторидов из предварительно обработанных кислых стоков производства полупроводников. Процесс осуществляют с гибридным железо-алюминиевым растворимым анодом и стальным катодом. Предлагаемое сочетание материалов анода дает оптимальный результат [157].

В работе (158) представлены исследования электрофлотосорбционный способ удаления органических и неорганических примесей из сточных вод, основанный на сорбционной обработке объема раствора с последующей экстракцией отработанного сорбента методом электрофлотации. В качестве сорбентов используют порошкообразный активированный уголь ОУ-В, а также гидроксиды железа (III) и алюминия (III). Высокие значения адсорбции наблюдаются для гидроксида алюминия и углеродных материалов. Исследовано электрофлотационное извлечение углеродного сорбента из многокомпонентных водных растворов и установлено влияние ионов металлов и органических добавок на эффективность процесса. Подобраны добавки (поверхностно-активные вещества, флокулянты), позволяющие повысить степень извлечения углеродного материала до 93-95% из сточных вод, содержащих ионы тяжелых и цветных металлов. Для увеличения эффективности электрофлотации добавляли ПАВ анионного типа NaDDS, катионного типа Сетапав ХЭП - 50 и флокулянты анионного типа AN 195 и неионного FA 920.

Возможно совмещение электрофлотации и электрокоагуляции в одном аппарате, что позволяют удалять практически все загрязняющие вещества. Рассматривалось исследование процесса электрокоагуляции/ электрофлотации в присутствии катионного полиэлектролита типа PRODEFLOC CRC 301, при этом коагулянт образуется путем анодного растворения алюминиевого электрода, а катионный полиэлектролит используется в качестве агента флокуляции. Добавление полиэлектролита позволяет агломерировать твердые коллоидные частицы и осадки в плотные хлопья, легко выделяемые в результате электрофлотации [165,166].

Продемонстрирована возможность одновременного удаления тяжелых металлов и ЭДТА (этилендиаминтетраацетат) в электролитической неразделенной ячейке, с анодом  $Ti/RuO_2$  и катодом из нержавеющей стали. Удаление никеля и меди методом электрофлотации чувствительно к рН, эффективность удаления составила 99,6% и 97% соответственно. В присутствии ЭДТА извлечение металлов с помощью процесса электрофлотации подавляется, ввиду комплексообразования ионов с ЭДТА. Было обнаружено, что скорость ингибирования зависит от молярного соотношения ЭДТА/металл. Одностадийный процесс, включающий комбинацию двух методов электрохлорирования и электрофлотации позволяет разрушить комплексы и извлечь металлы. Полученные результаты показали, что при молярном соотношении 0,6 ЭДТА/металл эффективность удаления составляла 77% и 78% для никеля и ЭДТА, соответственно, и 89% и 96% для меди и ЭДТА, соответственно. Кроме того, эффективность удаления тяжелых металлов с помощью комбинированного процесса зависит от содержания хлоридов и интенсивности тока [156].

Исследована эффективность процесса электрофлотации-электрокоагуляции при обработке трех различных типов сточных вод: суспензии каолина, окрашенного органического раствора и эмульсии "масло в воде". Результаты показывают, что электрофлотация является эффективным методом для удаления микрокапель масла и красителей, но она не рекомендуется для отделения твердых частиц, образующихся при электрокоагуляции коллоидных суспензий из-за ее высокой плотности. Было обнаружено, что использование алюминия в качестве коагулянта приводит к лучшим результатам, чем использование железа при обработке эмульсий "масло в воде" и окрашенных растворов [161].

### 1.5. Выводы из литературного обзора

Гальваническое производство, машиностроительные заводы, электронная, приборостроительная отрасли промышленности являются источником образования сточных вод и соответственно загрязнения водных объектов ионами тяжелых металлов, значительные количества среди которых, составляют соединения хрома, железа и алюминия. Кроме указанных загрязнителей в данных сточных водах присутствуют поверхностно-активные вещества, красители, нефтепродукты.

Для очистки сточных вод от тяжелых и цветных примесей используются сорбционные методы, основанные на извлечении примесей в виде ионов, которые включают адсорбцию и ионный обмен, а также методы экстракции, основанные на выделении примесей в виде нерастворимых соединений, такие как коагуляция, фильтрация и флотация.

Адсорбционный метод используется, как правило, на заключительных этапах очистки, обеспечивая глубокое удаление примесей до предельно допустимых норм или до следовых количеств и является конечным методом очистки. Эффективность очистки зависит от сорбционной способности используемого материала и концентрации примесей в растворе. В литературе описано использование различных адсорбентов природного и синтетического происхождения, минеральных и органических (ионообменных смол), а также промышленных отходов для удаления ионов тяжелых и цветных металлов из сточных вод.

Методы извлечения тяжелых и цветных металлов в виде нерастворимых соединений, в частности, метод электрофлотации используется при более высоком количестве загрязнений в сточных водах по сравнению с сорбционным методом (обычно до 100 мг/л), при этом концентрация ионов металлов может достигать 1 г/л. Иногда объединяют два процесса электрофлотацию и электрокоагуляцию или адсорбцию и электрофлотацию. Эффективность вышеуказанных методов зависит от состава сточных вод, рН среды, наличия в

воде поверхностно-активных веществ, нефтепродуктов и других загрязняющих веществ, а также реагентов, используемых для очистки воды.

В практике очистки сточных вод от ионов тяжелых и цветных металлов соединения щелочных и щелочноземельных металлов используются для регулирования рН среды для образования гидроксидов. Присутствие ионов щелочноземельных металлов в сточных водах приводит к усложнению процесса электрофлотации, при этом степень извлечения дисперсной фазы снижается до 20-30%.

Несмотря на то, что в современной периодической литературе имеются значительное количество публикаций в области очистки сточных вод от ионов тяжелых металлов, вопрос разработки высокоэффективных и экономически целесообразных технологий очистки вод и технологических растворов сложного состава, а также повышение эффективности существующих технологий остается актуальным на сегодняшний день.

Цель данной работы состоит в сравнительном исследовании процесса электрофлотационно-фильтрационного извлечения нерастворимых соединений алюминия (III), хрома (III) и железа (III) из сточных вод в присутствии электролитов, солей щелочноземельных металлов и органических примесей различной природы и разработка соответствующих технологических решений.

## Глава 2. ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

### 2.1. Используемые реактивы и материалы

Для приготовления модельных растворов использовали реактивы марок «ч», «чда»  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CaCl}_2$  безводный,  $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{BaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{NaCl}$ ,  $\text{NaOH}$ .

Поверхностно-активные вещества и флокулянты, используемые в работе:

- катионное ПАВ (ХЭВ-70) – дидецилдиметиламмоний хлорид, СЕПТАПАВ,  $\text{C}_{22}\text{H}_{48}\text{ClN}$ . Внешний вид водного раствора с массовой долей препарата 25-50 % представляет собой вязкую бесцветную или желтоватую жидкость. Плотность при  $20^\circ\text{C}$  составляет  $0,95-0,99 \text{ г/см}^3$ . СЕПТАПАВ применяется в производстве товаров бытовой химии, шампуней, бальзамов для волос в качестве смягчителя, антистатика, бактерицида, эмульгатора, стабилизатора пены, активатора моющего действия;

- анионное ПАВ ( $\text{NaDDS}$ ) – додецилсульфат натрия,  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{SO}_4\text{Na}$ . Плотность  $1,01 \text{ г/см}^3$ , растворимость в воде не менее  $130 \text{ г/л}$  при  $20^\circ\text{C}$ , биоразлагаемость более 90%. Представляет собой амфифильное вещество, применяющееся в промышленности как сильное чистящее и смачивающее средство при производстве моющих средств, шампуней, зубной пасты, косметики для образования пены;

- анионное ПАВ ( $\text{NaDBS}$ ) – додецилбензолсульфонат натрия, сульфонол) на основе керосина  $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{Na}$ , где  $n=12$ . Белый порошок, хорошо растворимый в воде, слабо растворим в этаноле, диэтиловом эфире, уайтспирите, бензоле, четыреххлористом углероде. Не выпадает в осадок из разбавленных растворов минеральных кислот, щелочей и солей меди. В жесткой воде, растворах хлористого натрия, солей алюминия и бария выпадает в осадок. Основа композиций для очистки сырой шерсти, крашения тканей, очистки поверхности металлов, промывки бумагоделательных машин, пенообразующий агент для

домашнего хозяйства, первичный эмульгатор при эмульсионной полимеризации, смачиватель. ККМ = 1,88 г/л, ПДК<sub>вод</sub> = 0,1 мг/л;

- неионогенное ПАВ (АЛМ–10) – (смесь первичных оксиэтилированных синтетических высших жирных спиртов,  $C_nH_{(2n+1)}O(C_2H_4O)_m$   $n - 10-14$ ,  $m - 7-10$ ). Белая или желтоватая паста, хорошо растворимая в воде, устойчивая в растворах минеральных кислот, щелочей и солей является активной основой синтетических моющих средств, эмульгатор, смачиватель, обезжириватель сырой шерсти и металлических поверхностей;

- анионный флокулянт – Magnafloc M–10. Рабочий диапазон 5-11 рН, является синтетическим полиэлектролитом на основе полиакриламида с молекулярной массой 18 млн применяются для разделения твёрдой и жидкой фазы, а также для сгущения и осветления пульпы, выпускается в гранулах размером от 1,0 до 0,1 мм и содержанием основного вещества 100 %.

## 2.2. Электрофлотационные исследования

Для проведения экспериментов по электрофлотационному извлечению готовились модельные водные растворы с концентрацией 100 мг/л по ионам железа (III), алюминия (III) или хрома (III) в присутствии поверхностно-активных веществ различной природы и ионов щелочноземельных металлов (кальция, магния, бария). Концентрация ионов щелочноземельных металлов варьировалась от 0,25 до 1 г/л.

Также было проведено исследование извлечения смеси ионов трехвалентных металлов. Концентрация каждого иона металла в водном растворе составляла 30 мг/л.

Концентрация ПАВ в системе составляла 5 мг/л. В качестве фоновых солей использовали NaCl и Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> концентрацией 1 г/л. Ионную силу растворов рассчитывали по формуле:

$$I_c = \frac{1}{2} \sum C_i Z_i^2, \quad (2.1)$$

где  $I_c$  - ионная сила раствора,  $C_i$  - молярная концентрация ионов,  $Z_i$  - заряд ионов.

Исследования проводились при pH 7,0, приготовленного водного раствора объемом 500 мл, доводили до заданного значения добавлением раствора NaOH при постоянном перемешивании на механической мешалке MSH-300 (Biosan) со скоростью вращения 200 об/мин. Для фиксации значения pH использовали иономер И-160 МИ со стандартными стеклянным (ЭСЛ 43-07) и хлорсеребряным электродом. Погрешность измерения составляла  $\pm 0,02$  единицы pH.

Электрофлотационное извлечение малорастворимых соединений железа (III), алюминия (III) и хрома (III) из водной фазы осуществлялось в непроточном электрофлотаторе с нерастворимым анодом марки ОРТА и катодом из нержавеющей стали 12Х18Н10Т. (рис. 2.1). Оксидный рутениево-титановый анод ОРТА изготавливали из титановой пластинки марки ВТ1-0 с пленочным покрытием из оксидов титана и рутения, нанесенными термическим разложением смеси солей титана и рутения. Электродный комплект находится в нижней части электрофлотатора, при этом катод расположен над анодом [167].

Лабораторный электрофлотатор изготовлен из стекла с площадью поперечного сечения  $10,2 \text{ см}^2$ , что соответствует рабочей площади анода и высотой 800 мм. Питание электрофлотатора осуществлялось с помощью источника постоянного тока Б5-48. Объемная плотность тока составляла 0,4 А/л.

Эффективность электрофлотационного процесса оценивали по степени извлечения ионов металлов  $\alpha$  (%) и рассчитывали по формуле:

$$\alpha = \frac{C_{\text{исх}} - C_{\text{кон}}}{C_{\text{исх}}} \cdot 100\%, \quad (2.2)$$

где  $C_{\text{исх}}$ ,  $C_{\text{кон}}$  - исходная и конечная концентрация ионов металлов соответственно, мг/л.

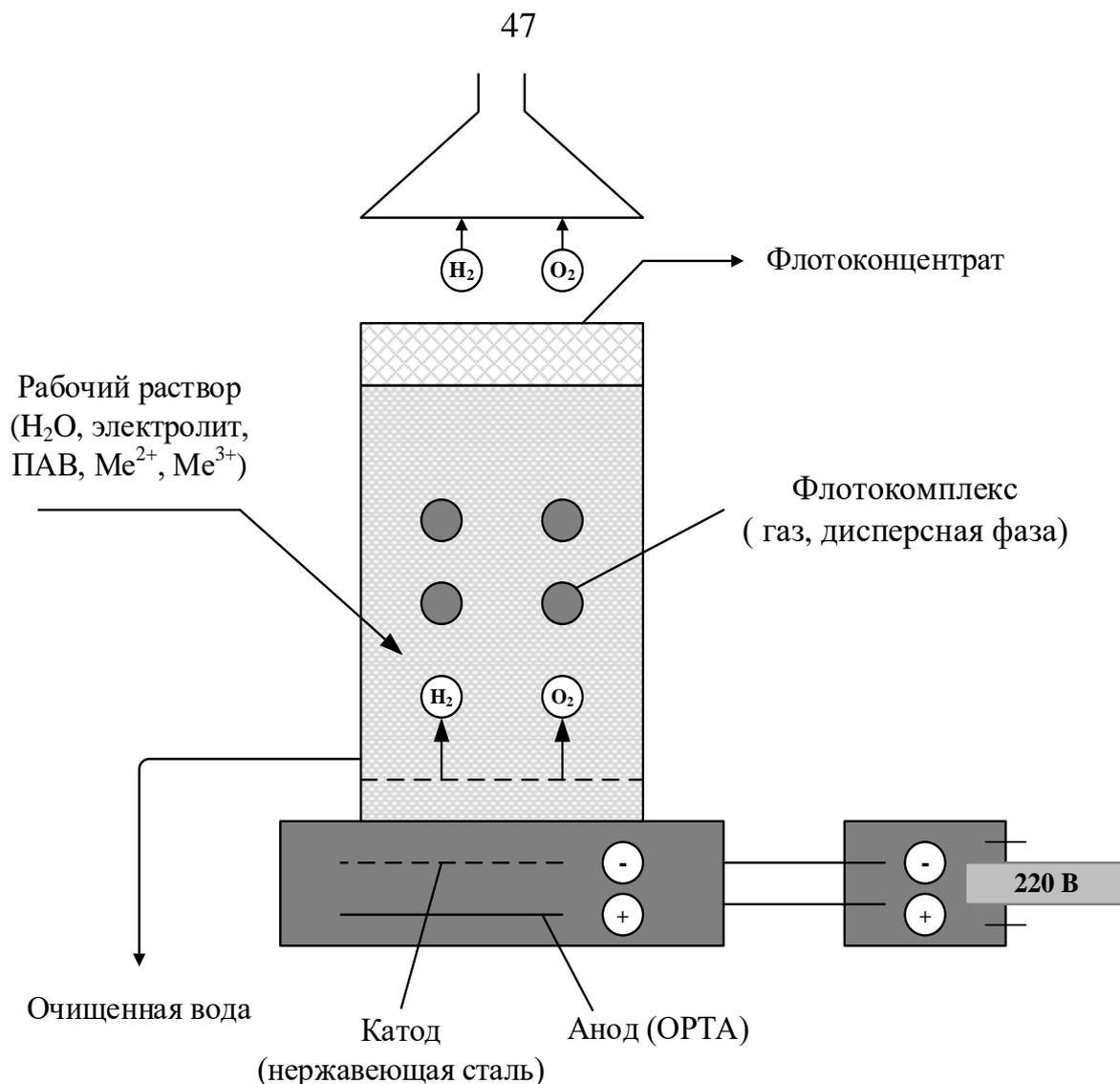


Рисунок 2.1 – Устройство лабораторного электрофлотатора периодического действия

Оставшуюся в растворе дисперсную фазу отделяли фильтрованием с помощью фильтровальной бумаги марки «Синяя лента».

### 2.3. Анализ концентрации ионов трехвалентных металлов в растворе

Для анализа остаточной концентрации ионов металлов железа (III), алюминия (III) или хрома (III) пробу водного раствора подкисляли с помощью 2%-ного водного раствора азотной кислоты. Остаточная концентрация ионов металлов определялась методом атомно-абсорбционной спектрометрии с использованием спектрометра Квант-АФА (КОРТЭК, Россия) в центре коллективного пользования им. Д.И. Менделеева на базе РХТУ.

#### **2.4. Анализ содержания ионов щелочноземельных металлов в растворе**

Концентрацию ионов кальция, магния и бария в водном растворе анализировали методом атомно-абсорбционной спектрометрии с использованием спектрометра Квант-2А (КОРТЭК, Россия) в центре коллективного пользования им. Д.И. Менделеева на базе РХТУ им. Д.И. Менделеева. Для анализа брали аликвоту 1 мл и добавляли 2% раствор азотной кислоты для предотвращения выпадения осадка.

#### **2.5. Определение электрокинетического потенциала дисперсной фазы в водных растворах**

Электрокинетический потенциал ( $\xi$ -потенциал) поверхности частиц определяли методом электрофоретической подвижности частиц в жидкости под действием приложенного электрического поля. Измерение проводилось на приборе ZetasizerNano (MALVERN Instruments, Великобритания).

### ГЛАВА 3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

#### 3.1. Влияние природы фоновой соли на извлечение ионов железа алюминия и хрома из водных растворов

В условиях эксперимента ионная сила растворов фоновых солей при их концентрации 1 г/л была практически одинакова.

Ионная сила раствора NaCl:

$$\begin{aligned}
 2\text{NaCl} &\rightarrow 2\text{Na}^+ + \text{Cl}_2^- \\
 I_c &= \frac{1}{2} (2 \times 0,017 \times (+1)^2 + (0,017 \times (-1))^2) \\
 &= \frac{0,034 + 0,017}{2} \\
 &= \frac{0,051}{2} = 0,025 \text{ моль/л}
 \end{aligned}$$

Ионная сила раствора Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>:

$$\begin{aligned}
 \text{Na}_2\text{SO}_4 &\rightarrow 2\text{Na}^+ + \text{SO}_4^{2-} \\
 I_c &= \frac{1}{2} (2 \times 0,007 \times (+1)^2 + (0,017 \times (-2))^2) \\
 &= \frac{0,014 \times 1 + 0,017 \times 4}{2} \\
 &= \frac{0,014 + 0,028}{2} \\
 &= \frac{0,042}{2} = 0,021 \text{ моль/л}
 \end{aligned}$$

Результаты исследований (рисунок 3.1) показали, что в отсутствие в системе каких-либо посторонних примесей процесс электрофлотационного извлечения малорастворимых соединений железа и алюминия протекает весьма эффективно, при этом степень извлечения ионов данных металлов составляет более 90%. Степень извлечения ионов хрома почти в два раза меньше и не превышает 35%.

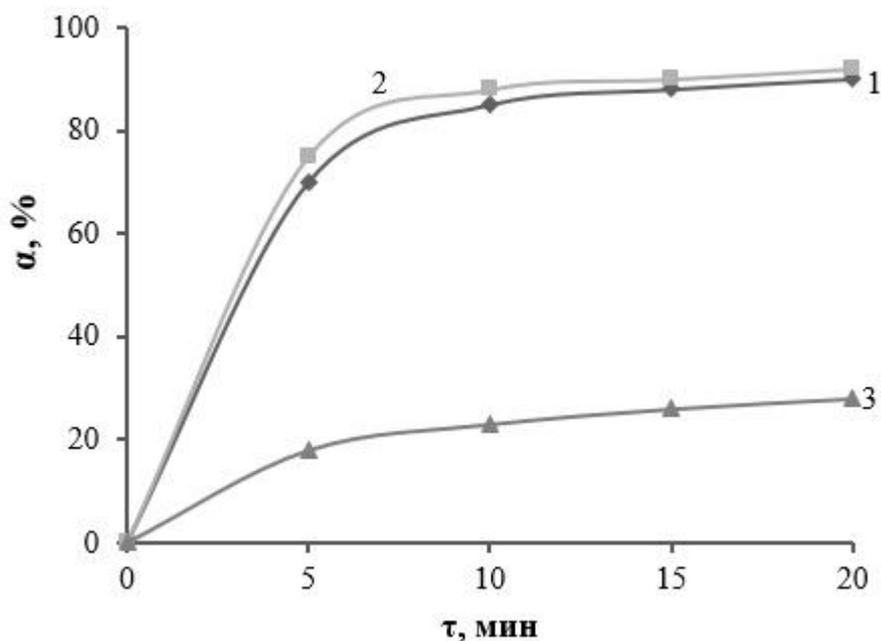


Рисунок 3.1 – Кинетические кривые электрофлотационного извлечения малорастворимых соединений трехвалентных металлов из водных растворов фоновой соли NaCl: 1 – Fe (III); 2 – Al (III); 3 – Cr (III).

Условия эксперимента:  $C(\text{Me}^{3+}) = 100 \text{ мг/л}$ ;  $C(\text{NaCl}) = 1 \text{ г/л}$ ;  $i_v = 0,4 \text{ А/л}$ ;  $\text{pH} = 7,0$

Однако, можно отметить, что при использовании в качестве фоновой соли сульфата натрия (рисунок 3.2) наблюдается снижение эффективности извлечения ионов алюминия (III), что может быть связано с адсорбцией сульфат-ионов на поверхности образующейся дисперсной фазы гидроксида алюминия.

Из рисунков 3.1 и 3.2 видно, что метод электрофлотации недостаточно эффективен для извлечения хрома (III) из водного раствора, что может быть связано с небольшими размерами частиц образующейся дисперсной фазы. В этом случае для полной очистки сточной воды следует использовать фильтрование.

В таблице 3.1 приведены сравнительные результаты экспериментов по влиянию природы фоновой соли на степень извлечения ионов металлов из водных растворов электрофлотационным методом без фильтрования и с применением фильтрования. Установлено, что после процесса электрофлотации в системе остается более 50% ионов хрома (III).

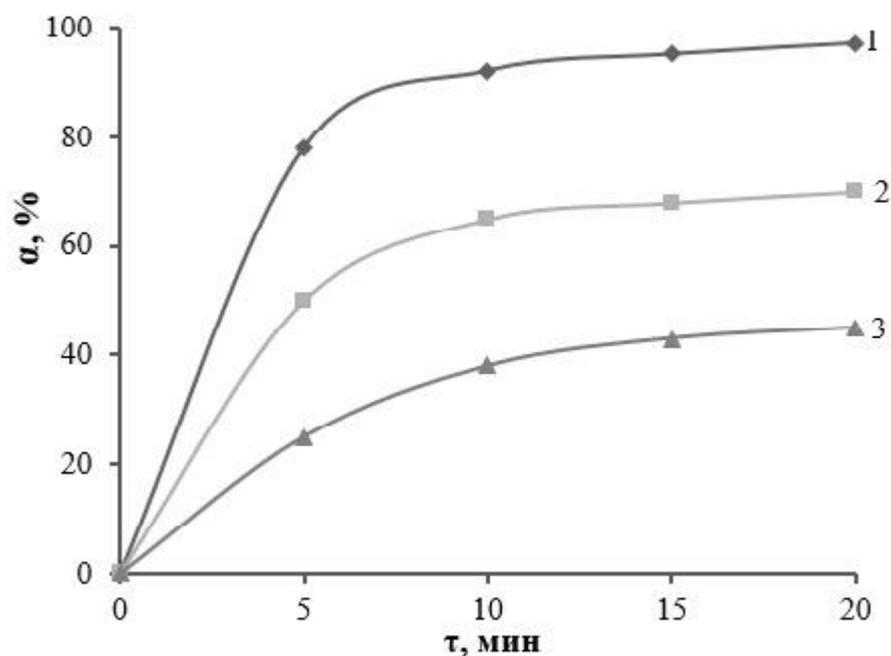


Рисунок 3.2 – Кинетические кривые электрофлотационного извлечения малорастворимых соединений трехвалентных металлов из водных растворов фоновой соли  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ : 1 – Fe (III); 2 – Al (III); 3 – Cr (III).

Условия эксперимента:  $C(\text{Me}^{3+}) = 100$  мг/л;  $C(\text{Na}_2\text{SO}_4) = 1$  г/л;  $i_v = 0,4$  А/л;  $\text{pH} = 7,0$

Последующая фильтрация водного раствора, содержащего малорастворимое соединение хрома (III), в присутствии фоновой соли  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  позволяет увеличить степень извлечения  $\text{Cr}^{3+}$  до 98%.

Таблица 3.1 – Влияние природы фоновой соли на степень извлечения ионов железа, алюминия и хрома из водных растворов методом электрофлотации без фильтрации и с последующей фильтрацией

Метод	Степень извлечения, %					
	NaCl			Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>		
	Fe <sup>3+</sup>	Al <sup>3+</sup>	Cr <sup>3+</sup>	Fe <sup>3+</sup>	Al <sup>3+</sup>	Cr <sup>3+</sup>
ЭФ	94	92	30	98	75	48
ЭФ+фильтр.	98	98	94	98	99	96

Условия эксперимента:  $C(\text{Me}^{3+}) = 100$  мг/л;  $C(\text{фон.соли}) = 1$  г/л;  $i_v = 0,4$  А/л;  $\text{pH} = 7,0$ ; время электрофлотации – 20 мин

В случае фильтрования водного раствора NaCl эффективность процесса извлечения ионов хрома (III) достигает значения 96%. Эффективность очистки жидкой фазы от ионов железа (III) и алюминия (III) также возрастает при последующей стадии фильтрации.

Таким образом, природа электролита не оказывает существенного влияния на извлечение гидроксидов железа, алюминия и хрома.

Осуществление последующей фильтрации после электрофлотационного извлечения гидроксидов позволяет провести более полную очистку водного раствора от примесей хрома, железа и алюминия.

### **3.2. Влияние природы ПАВ на эффективность извлечения гидроксидов железа (III), алюминия (III) и хрома (III)**

Зависимости степени электрофлотационного извлечения малорастворимых соединений железа, алюминия и хрома из водных растворов в присутствии ПАВ различной природы от продолжительности процесса показаны на рисунках 3.3-3.8.

Как видно из представленных данных, присутствие в растворе катионного ПАВ (дидецилдиметиламмоний хлорида) ХЭВ-70 не приводит к большим изменениям в степени извлечения ионов трехвалентных металлов независимо от природы фоновой соли (рисунки 3.3-3.4). В хлоридной системе степень извлечения железа (III) составила 96% (рисунок 3.3, кривая 1), алюминия (III) – 82% (рисунок 3.3, кривая 2). Максимальная степень извлечения ионов хрома (III) – 45% через 20 минут флотации.

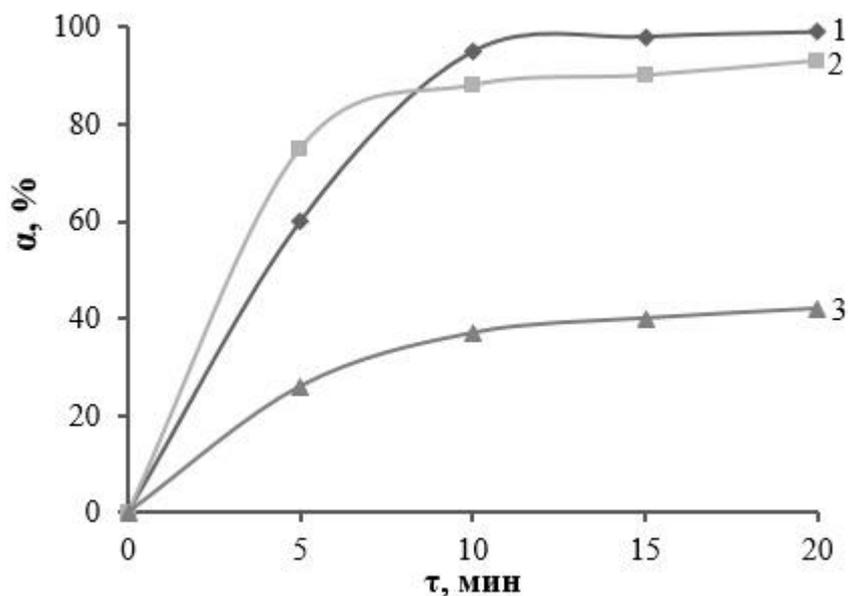


Рисунок 3.3 – Кинетические кривые электрофлотационного извлечения малорастворимых соединений трехвалентных металлов из водных растворов присутствии фоновой соли NaCl и катионного ПАВ ХЭВ-70:  
 1 – Fe (III); 2 – Al (III); 3 – Cr (III). Условия эксперимента:  $C(\text{Me}^{3+}) = 100$  мг/л;  
 $C(\text{NaCl}) = 1$  г/л;  $C(\text{ПАВ}) = 5$  мг/л;  $i_v = 0,4$  А/л; pH = 7,0

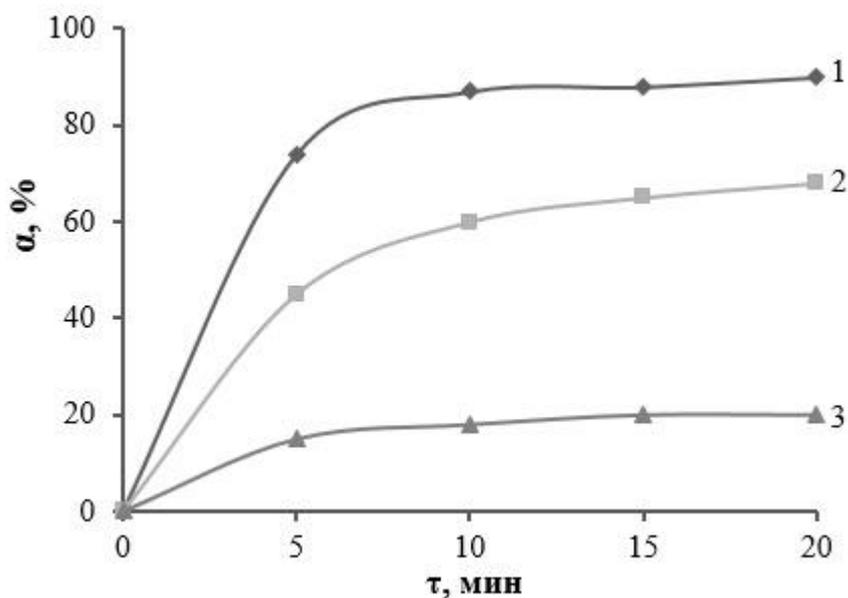


Рисунок 3.4 – Кинетические кривые электрофлотационного извлечения малорастворимых соединений трехвалентных металлов из водных растворов присутствии фоновой соли  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  и катионного ПАВ ХЭВ-70:  
 1 – Fe (III); 2 – Al (III); 3 – Cr (III). Условия эксперимента:  $C(\text{Me}^{3+}) = 100$  мг/л;  
 $C(\text{Na}_2\text{SO}_4) = 1$  г/л;  $C(\text{ПАВ}) = 5$  мг/л;  $i_v = 0,4$  А/л; pH = 7,0

Как видно из рисунка 3.5, присутствие анионного ПАВ NaDDS в водном растворе NaCl интенсифицирует процесс извлечения малорастворимых соединений металлов – через 5 минут электрофлотации степень извлечения железа достигает 90%, алюминия - 82%, хрома - 84%, а через 20 минут она составляла порядка 98% для всех металлов. В присутствии анионного поверхностно-активного вещества NaDDS степень извлечения дисперсной фазы увеличивается в два раза независимо от природы фоновой соли. В присутствии Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> через 5 минут электрофлотационного процесса степень извлечения железа (III) составила 60%.

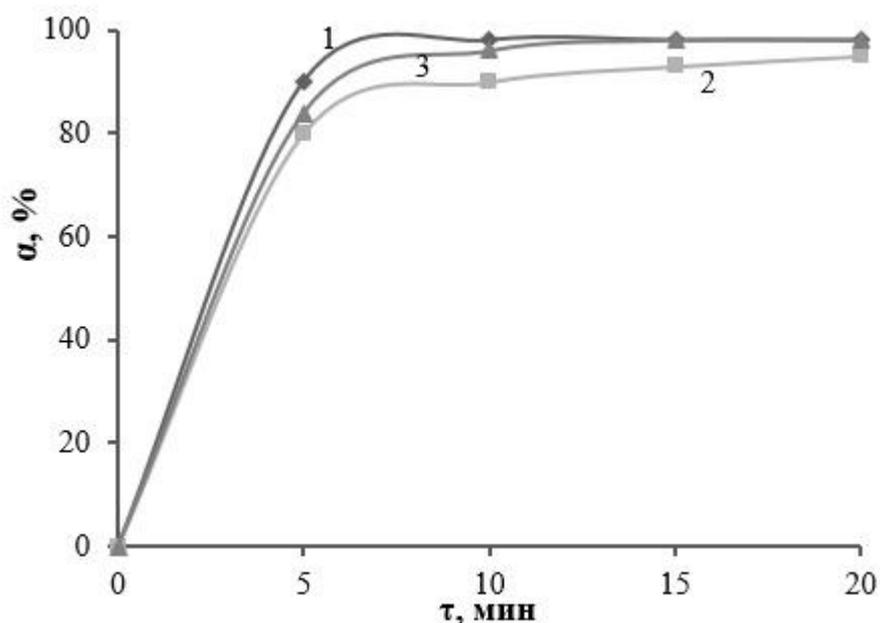


Рисунок 3.5 – Кинетические кривые электрофлотационного извлечения малорастворимых соединений трехвалентных металлов из водных растворов присутствии фоновой соли NaCl и анионного ПАВ NaDDS:

1 – Fe (III); 2 – Al (III); 3 – Cr (III). Условия эксперимента:  $C(\text{Me}^{3+}) = 100 \text{ мг/л}$ ;  
 $C(\text{NaCl}) = 1 \text{ г/л}$ ;  $C(\text{ПАВ}) = 5 \text{ мг/л}$ ;  $i_v = 0,4 \text{ А/л}$ ;  $\text{pH} = 7,0$

Указанный результат связан с гидрофобизацией поверхности дисперсной фазы липофильным углеводородным радикалом вследствие адсорбции додецилсульфата натрия на свежесформированных осадках при контакте с гидрофильной группой ПАВ. Кроме того, додецилсульфат натрия, являясь

пенообразователем, способствует стабилизации флотокомплексов, за счет чего также повышается эффективность электрофлотации [168].

Таким образом можно констатировать факт интенсификации процесса извлечения малорастворимых соединений металлов в присутствии анионного ПАВ.

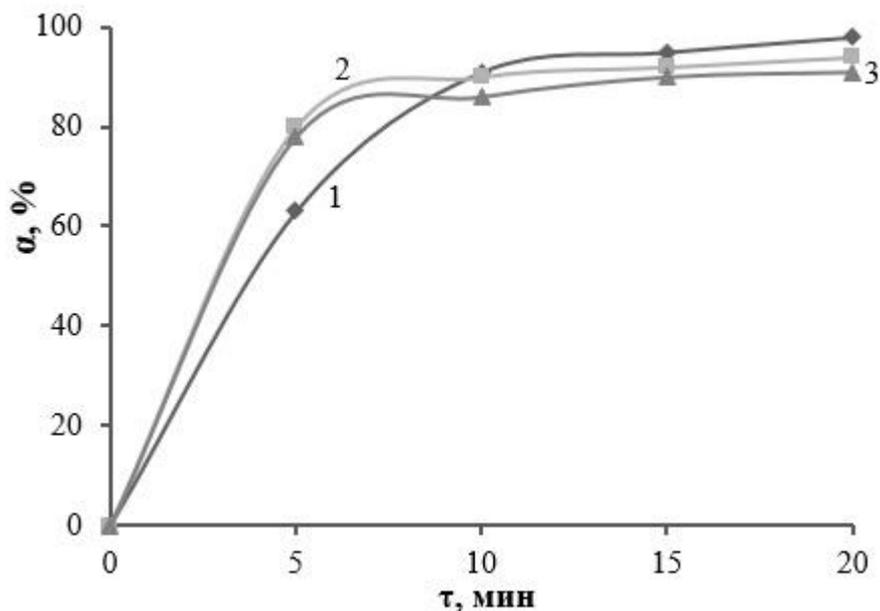


Рисунок 3.6 – Кинетические кривые электрофлотационного извлечения малорастворимых соединений трехвалентных металлов из водных растворов присутствии фоновой соли  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  и анионного ПАВ NaDDS:  
1 – Fe (III); 2 – Al (III); 3 – Cr (III). Условия эксперимента:  $C(\text{Me}^{3+}) = 100$  мг/л;  
 $C(\text{Na}_2\text{SO}_4) = 1$  г/л;  $C(\text{ПАВ}) = 5$  мг/л;  $i_v = 0,4$  А/л;  $\text{pH} = 7,0$

Влияние неионогенного ПАВ АЛМ-10 на кинетику электрофлотационного извлечения малорастворимых соединений железа (III), алюминия (III) и хрома (III) представлено рисунках 3.7-3.8. Отмечено, что введение неионогенного ПАВ в водные растворы положительно сказывается на процесс извлечения дисперсной фазы железа и алюминия - уже через 5 минут электрофлотации степень извлечения железа составляет - 82%, алюминия - 76%. Однако введение неионогенного ПАВ в растворы, содержащие ионы хрома (III), приводит к снижению степени извлечения ионов хрома до 46% в хлоридной системе и до 20% в сульфатной системе за 20 минут электрофлотации (рисунки 3.7, 3.8).

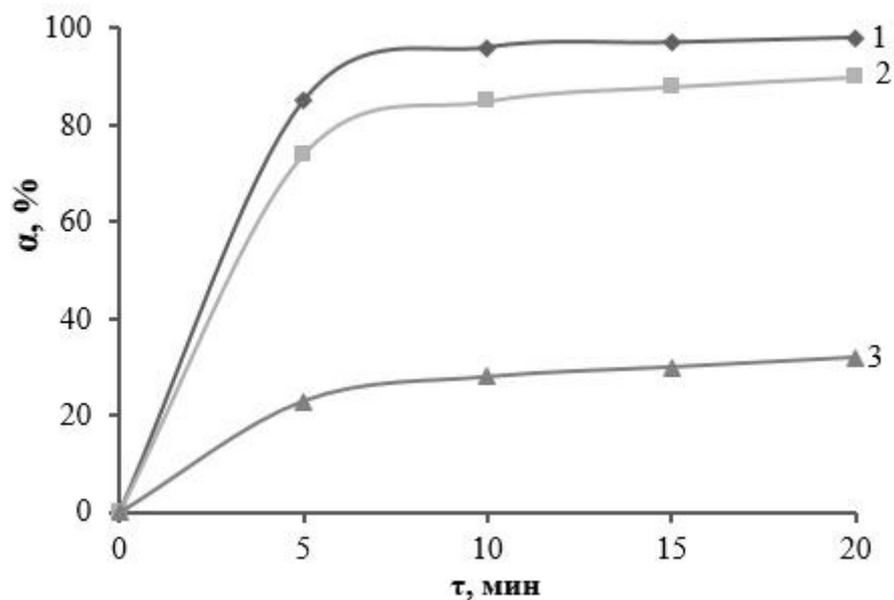


Рисунок 3.7 – Кинетические кривые электрофлотационного извлечения малорастворимых соединений трехвалентных металлов из водных растворов присутствии фоновой соли NaCl и неионогенного ПАВ АЛМ–10: 1 – Fe (III); 2 – Al (III); 3 – Cr (III). Условия эксперимента:  $C(\text{Me}^{3+}) = 100$  мг/л;  $C(\text{NaCl}) = 1$  г/л;  $C(\text{ПАВ}) = 5$  мг/л;  $i_v = 0,4$  А/л; pH = 7,0

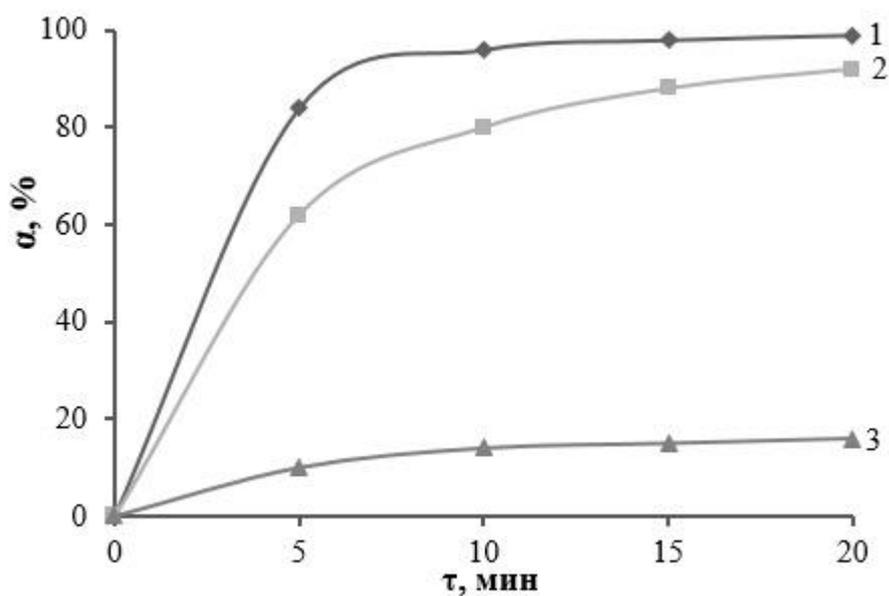


Рисунок 3.8 – Кинетические кривые электрофлотационного извлечения малорастворимых соединений трехвалентных металлов из водных растворов присутствии фоновой соли  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  и неионогенного ПАВ АЛМ–10: 1 – Fe (III); 2 – Al (III); 3 – Cr (III). Условия эксперимента:  $C(\text{Me}^{3+}) = 100$  мг/л;  $C(\text{Na}_2\text{SO}_4) = 1$  г/л;  $C(\text{ПАВ}) = 5$  мг/л;  $i_v = 0,4$  А/л; pH = 7,0

Экспериментальные данные влияния ПАВ различной природы на электрофлотационный процесс извлечения дисперсной фазы железа (III), алюминия (III), хрома (III) из водных растворов хлорида и сульфата натрия представлены в таблице 3.2. Для достижения максимально возможной степени извлечения дисперсной фазы после электрофлотации дополнительно проводилась фильтрация растворов.

Таблица 3.2 – Влияние природы ПАВ на степень извлечения ионов железа (III), алюминия (III) и хрома (III) из водных растворов

Метод	Степень извлечения, %					
	ХЭВ-70 + NaCl			ХЭВ-70 + Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>		
	Fe <sup>3+</sup>	Al <sup>3+</sup>	Cr <sup>3+</sup>	Fe <sup>3+</sup>	Al <sup>3+</sup>	Cr <sup>3+</sup>
ЭФ	99	94	46	90	68	20
ЭФ+фильтр.	99	99	95	98	99	97
	NaDDS + NaCl			NaDDS + Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>		
ЭФ	98	96	98	98	96	92
ЭФ+фильтр.	99	99	99	99	98	98
	АЛМ-10 + NaCl			АЛМ-10 + Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>		
ЭФ	98	90	38	98	92	16
ЭФ+фильтр.	99	99	90	99	98	99

Условия эксперимента:  $C(\text{Me}^{3+}) = 100$  мг/л;  $C(\text{фон. соль}) = 1$  г/л;  $C(\text{ПАВ}) = 5$  мг/л;  $i_v = 0,4$  А/л; pH = 7,0; время электрофлотации – 20 минут

Как видно из представленных в таблице 3.2 данных, в модельном водном растворе в присутствии катионного и неионогенного ПАВ электрофлотационное извлечение дисперсной фазы железа (III) и алюминия (III) протекает более эффективно по сравнению с электрофлотационным извлечением малорастворимого соединения хрома (III). Установлено, что степень извлечения в этом случаях сравнительно невысокая: после процесса электрофлотации в системе остается еще до 50% ионов Cr<sup>3+</sup>. Однако дополнительное фильтрование дисперсной фазы хрома после процесса электрофлотации позволило извлечь 90-99% ионов хрома (III).

Таким образом, среди исследованных ПАВ различной природы преимущественно анионогенное ПАВ положительно влияет на извлечение гидроксидов железа, алюминия и хрома, при этом случае природа электролита не оказывает существенного влияния на процесс электрофлотации.

### **3.3. Влияние катионов щелочноземельных металлов на эффективность извлечения малорастворимых соединений железа (III), алюминия (III) и хрома (III)**

В практике очистки сточных вод от ионов тяжелых и цветных металлов с целью регулирования pH среды для формирования гидроксидов применяют соединения щелочных и щелочноземельных металлов таких как  $Mg(OH)_2$ ,  $Ca(OH)_2$ ,  $BaCO_3$ . Присутствие в сточной воде ионов щелочноземельных металлов приводит к снижению эффективности процесса электрофлотации, при этом степень извлечения ионов металлов снижается до 20-30%. Также в качестве реагента нейтрализации сточных вод с  $pH < 5$  на производстве часто используемые растворы  $Mg(OH)_2$ ,  $Ca(OH)_2$ , что увеличивает содержание  $Mg^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$  в сточной воде. Высокое содержание катионов щелочноземельных металлов также характерно для жидких техногенных отходов горно-металлургических производств. Ионы  $Ba^{2+}$  используются для удаления анионов  $SO_4^{2-}$ ,  $CrO_4^{4-}$  из сточных вод гальванического производства. Эти ионы остаются в растворах и могут оказывать влияние на процессы флотации и седиментации осадков [169].

Влияние ионов щелочноземельных металлов на извлечение ионов железа, алюминия и хрома представлены на рисунках 3.9-3.14. Определено, что в присутствии ионов щелочноземельных металлов, процесс электрофлотации протекает неэффективно. Например, степень извлечения ионов железа (III) из водных растворов в присутствии фоновой соли NaCl и щелочноземельных металлов составляет 53-58%, ионы алюминия (III) извлекаются в диапазоне от 23 до 31%, ионы хрома (III) - на 28-40%.

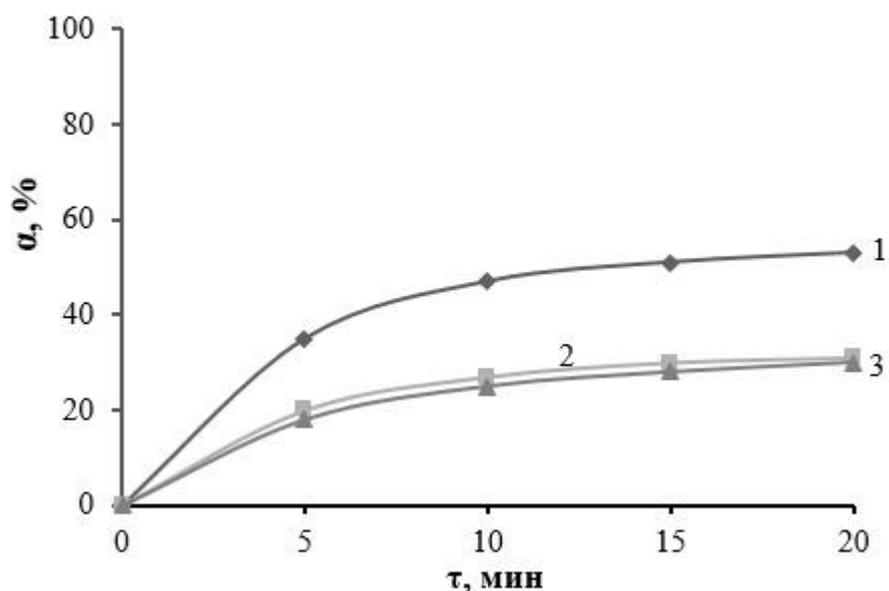


Рисунок 3.9 – Кинетические кривые электрофлотационного извлечения малорастворимых соединений трехвалентных металлов из водных растворов присутствии фоновой соли NaCl и ионов магния (II):  
 1 – Fe (III); 2 – Al (III); 3 – Cr (III). Условия эксперимента:  $C(\text{Me}^{3+}) = 100$  мг/л;  $C(\text{NaCl}) = 1$  г/л;  $C(\text{Mg}^{2+}) = 0,5$  г/л;  $i_v = 0,4$  А/л;  $\text{pH} = 7,0$

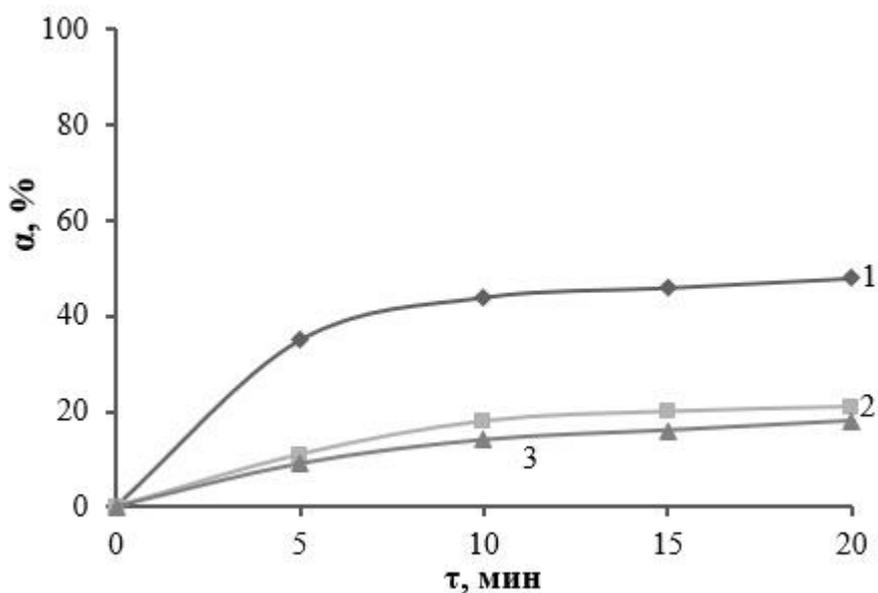


Рисунок 3.10 – Кинетические кривые электрофлотационного извлечения малорастворимых соединений трехвалентных металлов из водных растворов присутствии фоновой соли  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  и ионов магния (II):  
 1 – Fe (III); 2 – Al (III); 3 – Cr (III). Условия эксперимента:  $C(\text{Me}^{3+}) = 100$  мг/л;  $C(\text{Na}_2\text{SO}_4) = 1$  г/л;  $C(\text{Mg}^{2+}) = 0,5$  г/л;  $i_v = 0,4$  А/л;  $\text{pH} = 7,0$

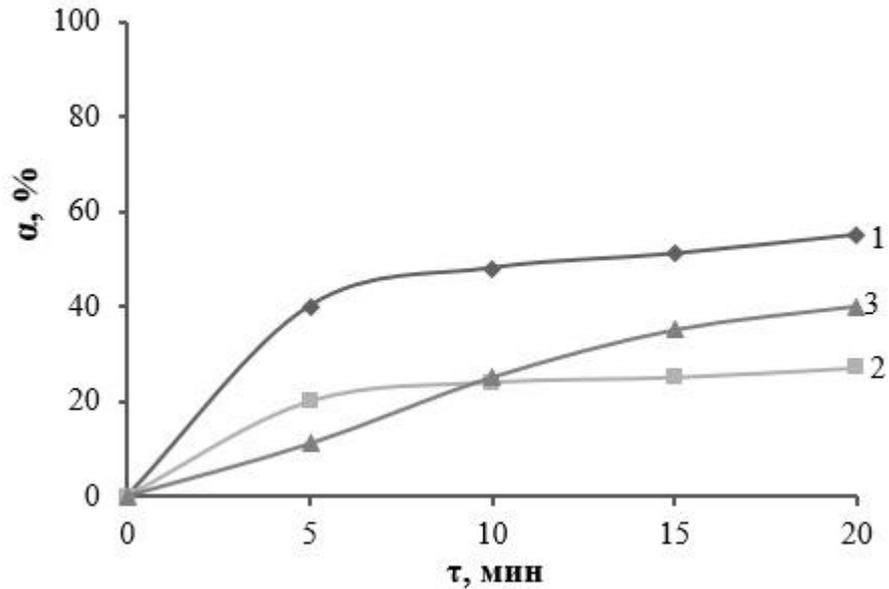


Рисунок 3.11 – Кинетические кривые электрофлотационного извлечения малорастворимых соединений трехвалентных металлов из водных растворов присутствии фоновой соли NaCl и ионов кальция (II):  
 1 – Fe (III); 2 – Al (III); 3 – Cr (III). Условия эксперимента:  $C(\text{Me}^{3+}) = 100$  мг/л;  
 $C(\text{NaCl}) = 1$  г/л;  $C(\text{Ca}^{2+}) = 0,5$  г/л;  $i_v = 0,4$  А/л; pH = 7,0

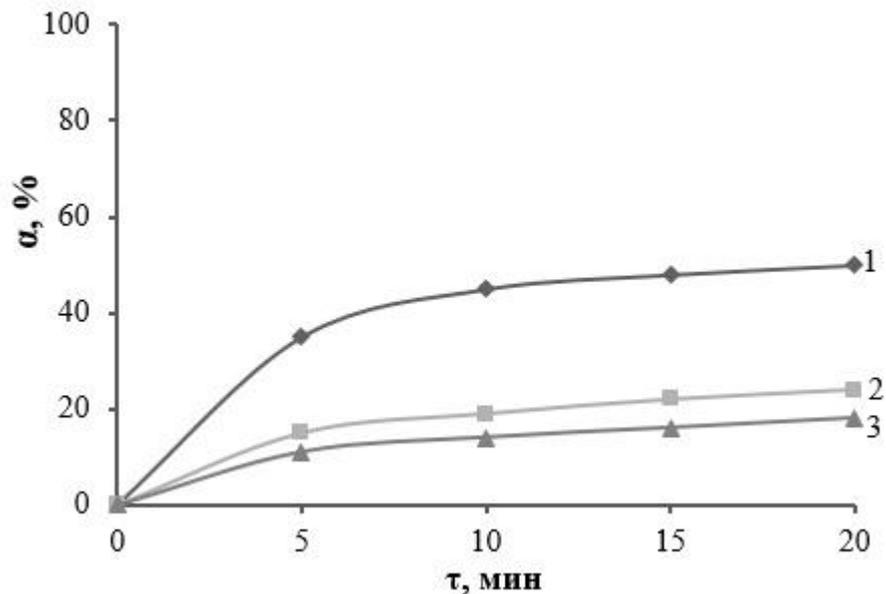


Рисунок 3.12 – Кинетические кривые электрофлотационного извлечения малорастворимых соединений трехвалентных металлов из водных растворов присутствии фоновой соли Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и ионов кальция (II):  
 1 – Fe (III); 2 – Al (III); 3 – Cr (III). Условия эксперимента:  $C(\text{Me}^{3+}) = 100$  мг/л;  
 $C(\text{Na}_2\text{SO}_4) = 1$  г/л;  $C(\text{Ca}^{2+}) = 0,5$  г/л;  $i_v = 0,4$  А/л; pH = 7,0

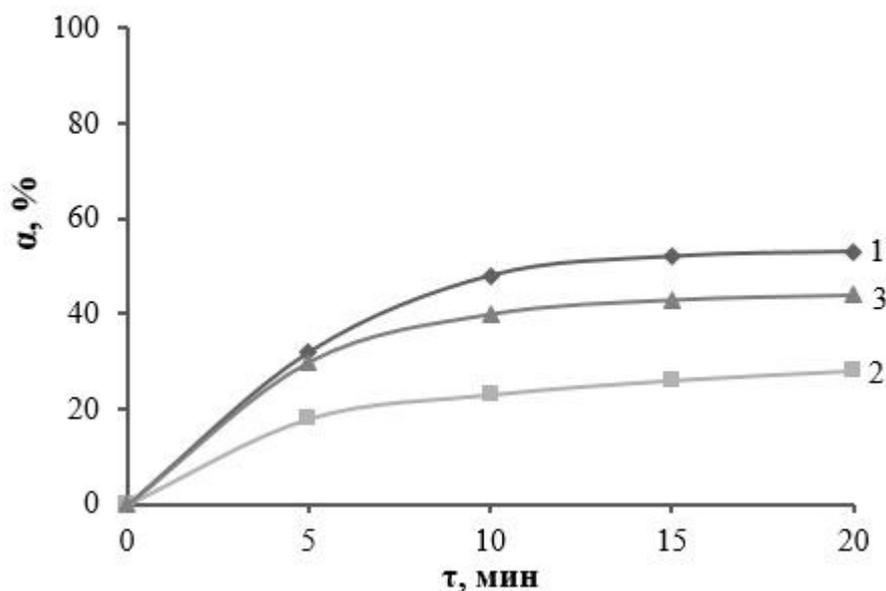


Рисунок 3.13 – Кинетические кривые электрофлотационного извлечения малорастворимых соединений трехвалентных металлов из водных растворов присутствии фоновой соли NaCl и ионов бария (II):  
 1 – Fe (III); 2 – Al (III); 3 – Cr (III). Условия эксперимента:  $C(\text{Me}^{3+}) = 100$  мг/л;  
 $C(\text{NaCl}) = 1$  г/л;  $C(\text{Ba}^{2+}) = 0,5$  г/л;  $i_v = 0,4$  А/л; pH = 7,0

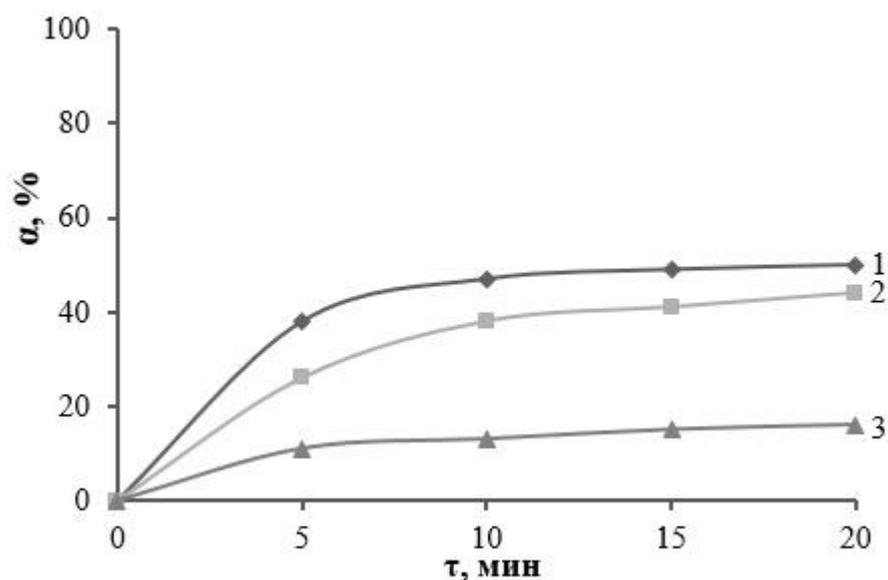


Рисунок 3.14 – Кинетические кривые электрофлотационного извлечения малорастворимых соединений трехвалентных металлов из водных растворов присутствии фоновой соли  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  и ионов бария (II):  
 1 – Fe (III); 2 – Al (III); 3 – Cr (III). Условия эксперимента:  $C(\text{Me}^{3+}) = 100$  мг/л;  
 $C(\text{Na}_2\text{SO}_4) = 1$  г/л;  $C(\text{Ba}^{2+}) = 0,5$  г/л;  $i_v = 0,4$  А/л; pH = 7,0

Схожие результаты получены для водных растворов в присутствии сульфата натрия: в присутствии  $Mg^{2+}$  извлекалось до 60% ионов железа (III), до 20% - ионов алюминия (III) и ионов хрома (III). В присутствии ионов  $Ca^{2+}$  степень извлечения  $Fe^{3+}$  достигала 50%, а  $Al^{3+}$  и  $Cr^{3+}$  - 18%. Наличие  $Ba^{2+}$  в водном растворе позволяло извлекать до 43% ионов железа, до 44% ионов алюминия и до 26% для ионов хрома после 20 минут электрофлотационной обработки [170].

В таблице 3.3 приведены сравнительные результаты экспериментов по влиянию катионов щелочноземельных металлов на степень извлечения ионов железа, алюминия и хрома из водных растворов методом электрофлотации и электрофлотации с дополнительным фильтрованием.

Таблица 3.3 – Влияние природы фоновой соли и катиона щелочноземельного металла на степень извлечения ионов железа (III), алюминия (III) и хрома (III) из водных растворов

Метод	Степень извлечения, %					
	$NaCl + Mg^{2+}$			$Na_2SO_4 + Mg^{2+}$		
	$Fe^{3+}$	$Al^{3+}$	$Cr^{3+}$	$Fe^{3+}$	$Al^{3+}$	$Cr^{3+}$
ЭФ	58	31	30	50	20	20
ЭФ+фильтр.	99	99	94	99	98	93
	$NaCl + Ca^{2+}$			$Na_2SO_4 + Ca^{2+}$		
ЭФ	58	23	40	50	18	18
ЭФ+фильтр.	99	97	92	99	94	94
	$NaCl + Ba^{2+}$			$Na_2SO_4 + Ba^{2+}$		
ЭФ	53	28	44	50	44	16
ЭФ+фильтр.	96	98	88	94	99	99

Условия эксперимента:  $C(Me^{3+}) = 100$  мг/л;  $C(\text{фоновой соли}) = 1$  г/л;  $C(Me^{2+}) = 5$  мг/л;  $i_v = 0,4$  А/л;  $pH = 7,0$ ; время электрофлотации – 20 минут

Экспериментальные данные исследования электрофлотационного процесса с дополнительной фильтрацией раствора показали, что двухступенчатая

комбинация электрофлотация+фильтрация позволяет достичь степени извлечения ионов металлов (III) до 88-99%. Обнаружено, что в процессе извлечения дисперсной фазы гидроксидов трехвалентных металлов происходит уменьшение концентрации ионов щелочноземельных металлов в растворе, которое может быть связано с адсорбцией ионов данных металлов поверхностью свежеформированного гидроксида. Кроме того, в водном растворе, содержащем ионы  $\text{SO}_4^{2-}$ , ионы щелочноземельных металлов могут образовывать труднорастворимые осадки типа  $\text{MeSO}_4$  и снижать концентрацию данных металлов в растворе. Результаты приведены в таблице 3.4.

Таблица 3.4 – Степень извлечения ионов кальция (II) и магния (II) в процессе электрофлотационного извлечения малорастворимых соединений трехвалентных металлов

$\text{Me}^{3+}$	Степень извлечения $\text{Me}^{2+}$ , %			
	Без ПАВ		NaDDS	
	$\text{Mg}^{2+}$	$\text{Ca}^{2+}$	$\text{Mg}^{2+}$	$\text{Ca}^{2+}$
Fe	18	4	19	9
Al	8	4	10	11
Cr	19	16	7	8

Условия эксперимента:  $C(\text{Me}^{3+}) = 100$  мг/л;  $C(\text{фон. соль}) = 1$  г/л;  $C(\text{Me}^{2+}) = 0,5$  г/л;  $i_v = 0,4$  А/л;  $\text{pH} = 7,0$ ; время электрофлотации – 20 минут

Также было установлено, что присутствие анионного ПАВ NaDDS не влияет на эффективность процесса – степень извлечения ионов кальция и магния не превышает 20%. Независимо от природы катиона щелочноземельного металла и присутствия, либо отсутствия ПАВ в условиях эксперимента уменьшение концентрации ионов кальция и магния не превышает 20%.

### 3.4. Влияние природы ПАВ и флокулянта на эффективность извлечения гидроксидов железа (III), алюминия (III) и хрома (III) в присутствии ионов щелочноземельных металлов

На рисунках 3.15-3.20 представлены полученные данные по влиянию ионов  $Mg^{2+}$  на эффективность процесса электрофлотационного извлечения гидроксидов Fe, Al, Cr из водного раствора различных типов ПАВ от длительности процесса электрофлотации. В присутствии ионов щелочноземельных металлов в растворе ионный состав системы усложняется, при этом наличие поверхностно-активных веществ может приводить как к увеличению эффективности процесса электрофлотации, так и к снижению.

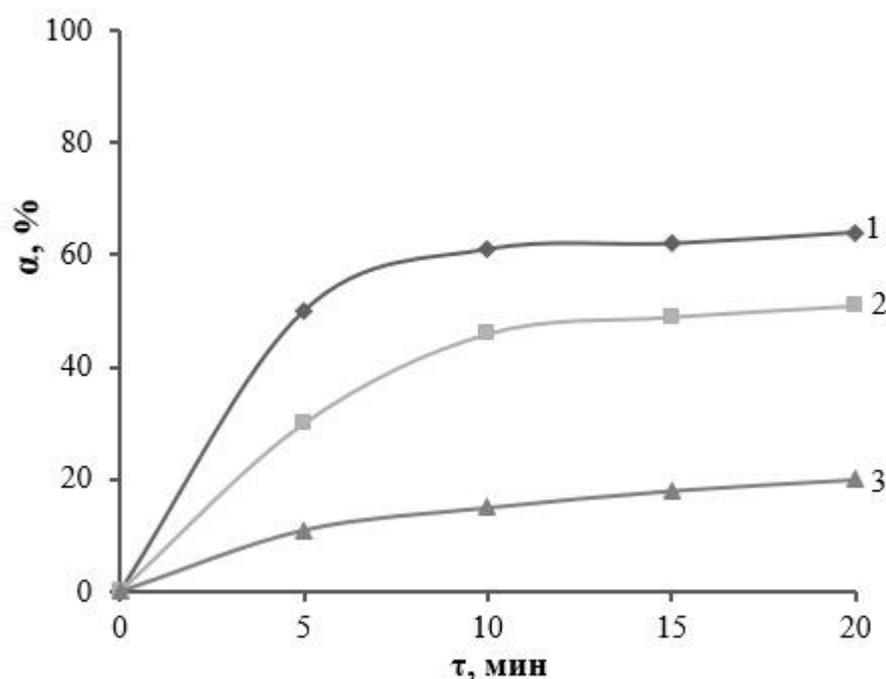


Рисунок 3.15 – Кинетические кривые электрофлотационного извлечения малорастворимых соединений железа, алюминия, хрома в присутствии фоновой соли NaCl, катионного ПАВ ХЭВ-70 и ионов магния (II):

1 – Fe (III); 2 – Al (III); 3 – Cr (III).

Условия эксперимента:  $C(Me^{3+}) = 100$  мг/л;  $C(NaCl) = 1$  г/л;  $C(Mg^{2+}) = 0,5$  г/л;

$C(ПАВ) = 5$  мг/л;  $i_v = 0,4$  А/л; pH = 7,0

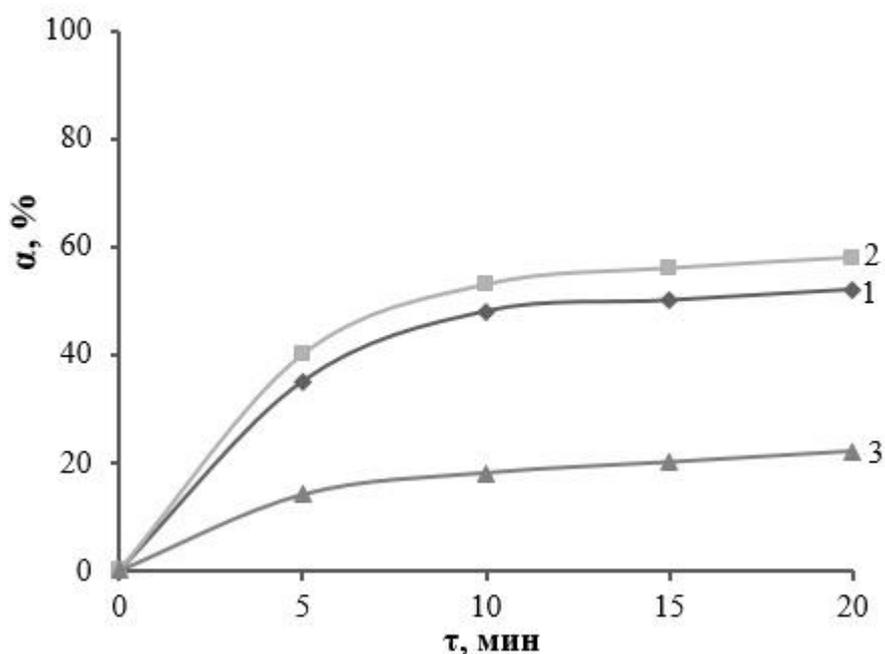


Рисунок 3.16 – Кинетические кривые электрофлотационного извлечения малорастворимых соединений железа, алюминия, хрома в присутствии фоновой соли  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , катионного ПАВ ХЭВ-70 и ионов магния (II):

1 – Fe (III); 2 – Al (III); 3 – Cr (III).

Условия эксперимента:  $C(\text{Me}^{3+}) = 100$  мг/л;  $C(\text{Na}_2\text{SO}_4) = 1$  г/л;  $C(\text{Mg}^{2+}) = 0,5$  г/л;

$C(\text{ПАВ}) = 5$  мг/л;  $i_v = 0,4$  А/л;  $\text{pH} = 7,0$

Анализ экспериментальных данных показывает, что в присутствии ионов  $\text{Mg}^{2+}$  степень извлечения ионов трехвалентных металлов увеличивается вне зависимости от природы ПАВ. В присутствии катионного ПАВ ХЭВ-70 и ионов  $\text{Mg}^{2+}$  (рисунки 3.15 и 3.16), степень извлечения ионов железа и алюминия незначительно увеличивается до 60% и до 58% соответственно. Однако степень извлечения ионов хрома не превышала 20%.

Самым эффективным оказался анионный ПАВ NaDDS (рисунки 3.17 и 3.18), степень извлечения ионов хрома достигала 90% в сульфатной среде уже через 5 минут после начала электрофлотации и 85% в хлоридной среде. Менее эффективно протекал процесс извлечения дисперсной фазы, содержащей алюминий, степень извлечения достигала 68% в хлоридной среде и 80% в сульфатной среде.

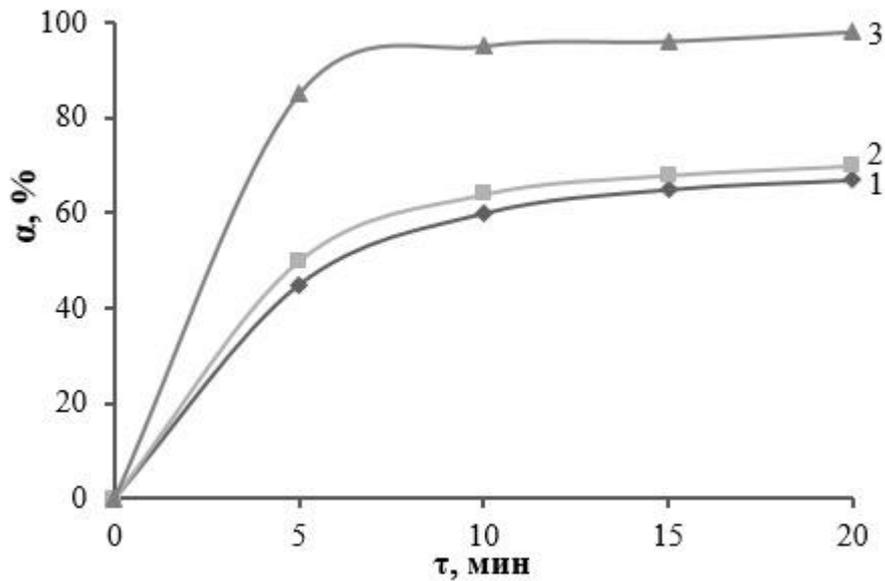


Рисунок 3.17 – Кинетические кривые электрофлотационного извлечения малорастворимых соединений железа, алюминия, хрома в присутствии фоновой соли NaCl, анионного ПАВ NaDDS и ионов магния (II):

1 – Fe (III); 2 – Al (III); 3 – Cr (III). Условия эксперимента:  $C(\text{Me}^{3+}) = 100$  мг/л;  $C(\text{NaCl}) = 1$  г/л;  $C(\text{Mg}^{2+}) = 0,5$  г/л;  $C(\text{ПАВ}) = 5$  мг/л;  $i_v = 0,4$  А/л;  $\text{pH} = 7,0$

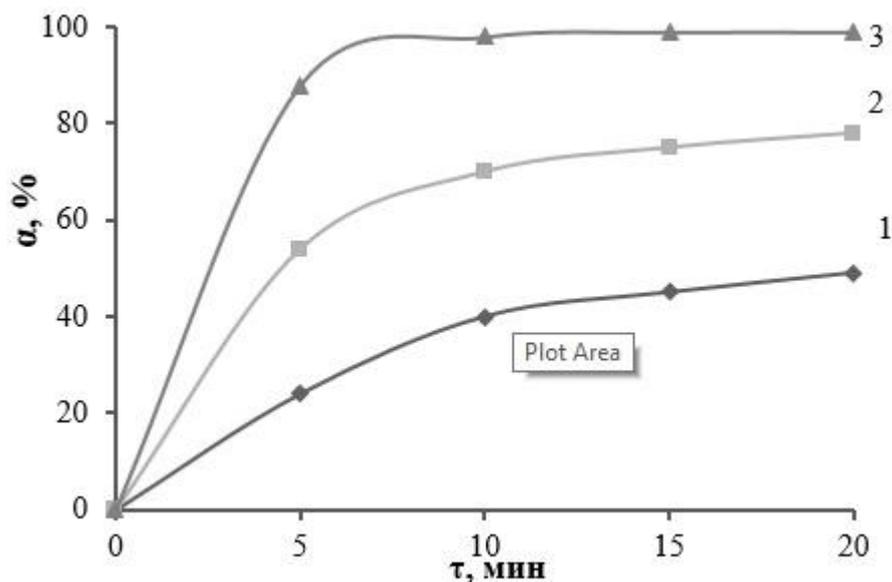


Рисунок 3.18 – Кинетические кривые электрофлотационного извлечения малорастворимых соединений железа, алюминия, хрома в присутствии фоновой соли  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , анионного ПАВ NaDDS и ионов магния (II):

1 – Fe (III); 2 – Al (III); 3 – Cr (III). Условия эксперимента:  $C(\text{Me}^{3+}) = 100$  мг/л;  $C(\text{Na}_2\text{SO}_4) = 1$  г/л;  $C(\text{Mg}^{2+}) = 0,5$  г/л;  $C(\text{ПАВ}) = 5$  мг/л;  $i_v = 0,4$  А/л;  $\text{pH} = 7,0$

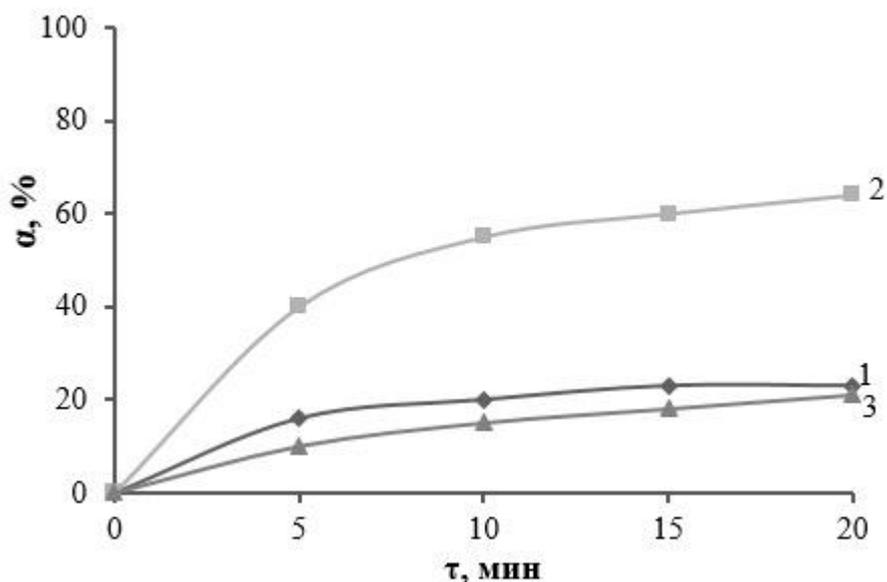


Рисунок 3.19 – Кинетические кривые электрофлотационного извлечения малорастворимых соединений железа, алюминия, хрома в присутствии фоновой соли NaCl, неионогенного ПАВ АЛМ-10 и ионов магния (II):

1 – Fe (III); 2 – Al (III); 3 – Cr (III). Условия эксперимента:  $C(\text{Me}^{3+}) = 100$  мг/л;  $C(\text{NaCl}) = 1$  г/л;  $C(\text{Mg}^{2+}) = 0,5$  г/л;  $C(\text{ПАВ}) = 5$  мг/л;  $i_v = 0,4$  А/л; pH = 7,0

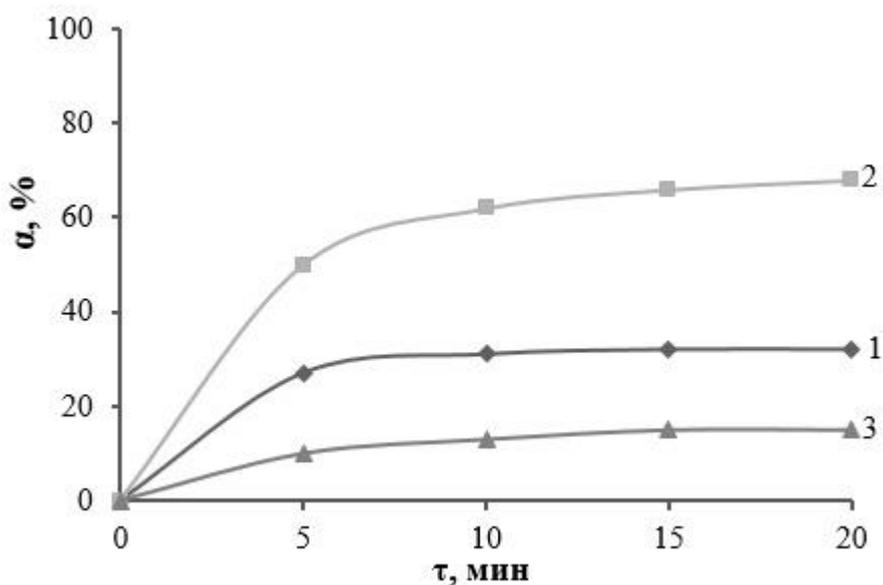


Рисунок 3.20 – Кинетические кривые электрофлотационного извлечения малорастворимых соединений железа, алюминия, хрома в присутствии фоновой соли  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , неионогенного ПАВ АЛМ-10 и ионов магния (II):

1 – Fe (III); 2 – Al (III); 3 – Cr (III). Условия эксперимента:  $C(\text{Me}^{3+}) = 100$  мг/л;  $C(\text{Na}_2\text{SO}_4) = 1$  г/л;  $C(\text{Mg}^{2+}) = 0,5$  г/л;  $C(\text{ПАВ}) = 5$  мг/л;  $i_v = 0,4$  А/л; pH = 7,0

Как видно из графиков (рисунки 3.19, 3.20), добавление неионогенного ПАВ АЛМ-10 в водный раствор, содержащий ионы магния (II) практически не дает результата: степень извлечения ионов алюминия достигала 65%, а ионов железа и хрома - 20% в сульфатной среде.

В таблице 3.5 представлены результаты двухстадийного процесса «электрофлотация + фильтрация». Выявлено, что степень извлечения ионов трехвалентных металлов после фильтрации достигала 98-99%, в отличие от одностадийного электрофлотационного процесса.

Таблица 3.5 – Влияние природы ПАВ на степень извлечения ионов железа (III), алюминия (III) и хрома (III) из водных растворов, содержащих ионы магния (II)

Метод	Степень извлечения, %					
	Fe <sup>3+</sup>	Al <sup>3+</sup>	Cr <sup>3+</sup>	Fe <sup>3+</sup>	Al <sup>3+</sup>	Cr <sup>3+</sup>
	NaCl + Mg <sup>2+</sup> + ХЭВ-70			Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + Mg <sup>2+</sup> + ХЭВ-70		
ЭФ	64	54	20	52	58	22
ЭФ+фильтр.	99	99	98	99	99	98
	NaCl + Mg <sup>2+</sup> + NaDDS			Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + Mg <sup>2+</sup> + NaDDS		
ЭФ	67	70	97	49	78	95
ЭФ+фильтр.	99	98	99	99	98	98
	NaCl + Mg <sup>2+</sup> + АЛМ-10			Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + Mg <sup>2+</sup> + АЛМ-10		
ЭФ	23	64	21	32	68	15
ЭФ+фильтр.	98	99	96	99	99	98

Условия эксперимента:  $C(\text{Me}^{3+}) = 100$  мг/л;  $C(\text{фон. соль}) = 1$  г/л;  $C(\text{Mg}^{2+}) = 0,5$  г/л;  $C(\text{ПАВ}) = 5$  мг/л;  $i_v = 0,4$  А/л;  $\text{pH} = 7,0$ ; время электрофлотации – 20 минут

Также рассмотрен эффект воздействия ПАВ на электрофлотацию малорастворимых соединений трехвалентных металлов в присутствии  $\text{Ca}^{2+}$ . На рисунках 3.21-3.26 показано влияние ионов  $\text{Ca}^{2+}$  на эффективность электрофлотационного извлечения гидроксидов Fe (III), Al (III), Cr (III) из водного раствора в присутствии различных типов ПАВ.

Представленные на рисунке 3.21 и 3.22 экспериментальные данные показывают, что в присутствии катионного ПАВ ХЭВ-70 и ионов кальция (II) наиболее высокая степень извлечения достигается для ионов алюминия и составляет 99% (рисунок 3.21, кривая 2) в хлоридной среде.

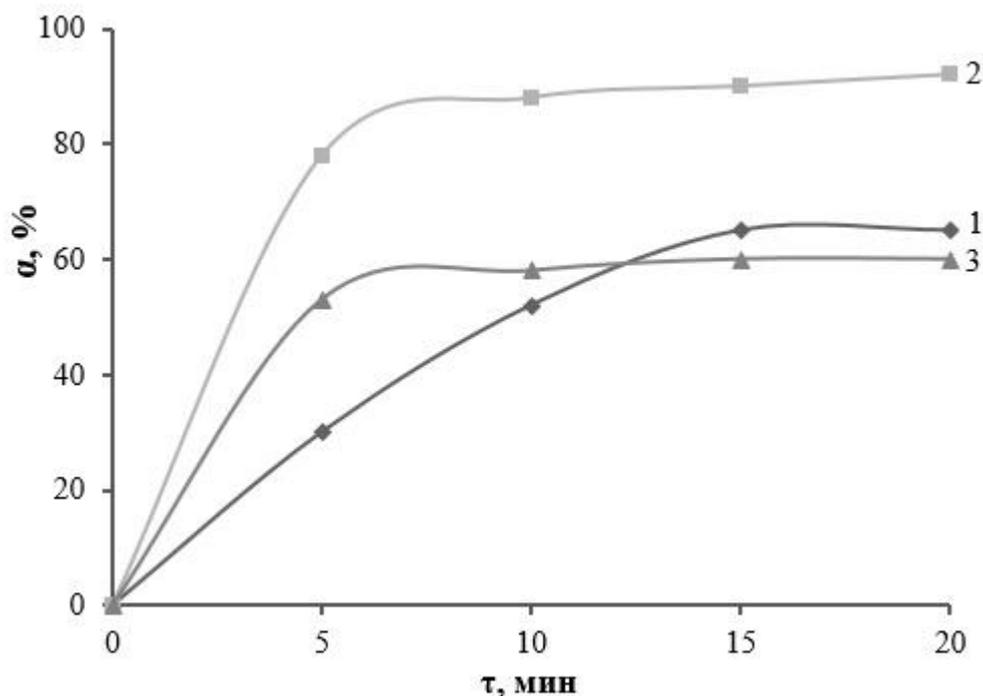


Рисунок 3.21 – Кинетические кривые электрофлотационного извлечения малорастворимых соединений железа, алюминия, хрома в присутствии фоновой соли NaCl, катионного ПАВ ХЭВ-70 и ионов кальция (II):

1 – Fe (III); 2 – Al (III); 3 – Cr (III). Условия эксперимента:  $C(\text{Me}^{3+}) = 100$  мг/л;  
 $C(\text{NaCl}) = 1$  г/л;  $C(\text{Ca}^{2+}) = 0,5$  г/л;  $C(\text{ПАВ}) = 5$  мг/л;  $i_v = 0,4$  А/л;  $\text{pH} = 7,0$

В сульфатной среде наиболее эффективно извлекается дисперсная фаза железа (III) – степень извлечения достигала 85% (рисунок 3.22, кривая 1). Однако присутствие катионного ПАВ ХЭВ-70, ионов кальция в сульфатной среде негативно влияет на электрофлотационное извлечение малорастворимых соединений алюминия и хрома: степень извлечения достигает ионов данных металлов не превышала 20% (рисунок 3.22, кривые 2 и 3 соответственно).

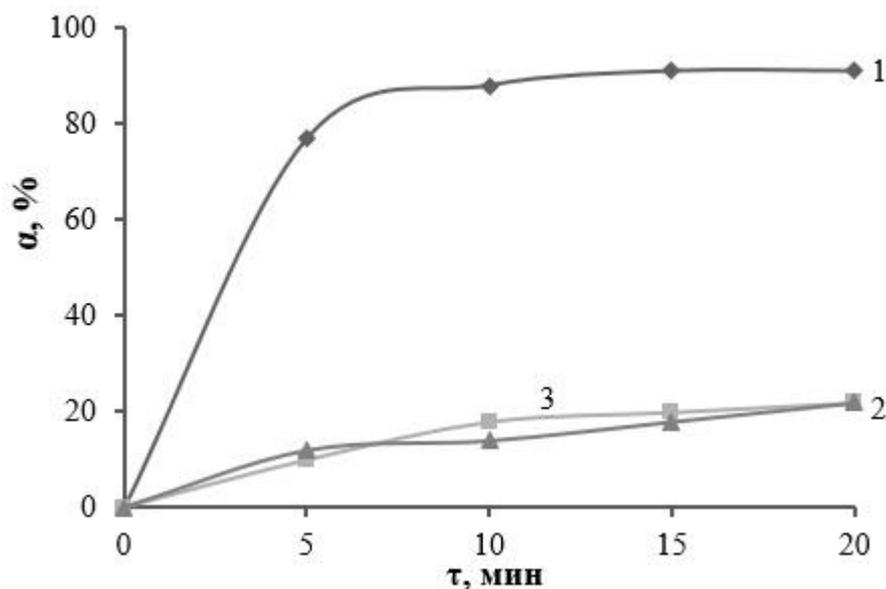


Рисунок 3.22 – Кинетические кривые электрофлотационного извлечения малорастворимых соединений железа, алюминия, хрома в присутствии фоновой соли  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , катионного ПАВ ХЭВ-70 и ионов кальция (II):

1 – Fe (III); 2 – Al (III); 3 – Cr (III). Условия эксперимента:  $C(\text{Me}^{3+}) = 100$  мг/л;  $C(\text{Na}_2\text{SO}_4) = 1$  г/л;  $C(\text{Ca}^{2+}) = 0,5$  г/л;  $C(\text{ПАВ}) = 5$  мг/л;  $i_v = 0,4$  А/л;  $\text{pH} = 7,0$

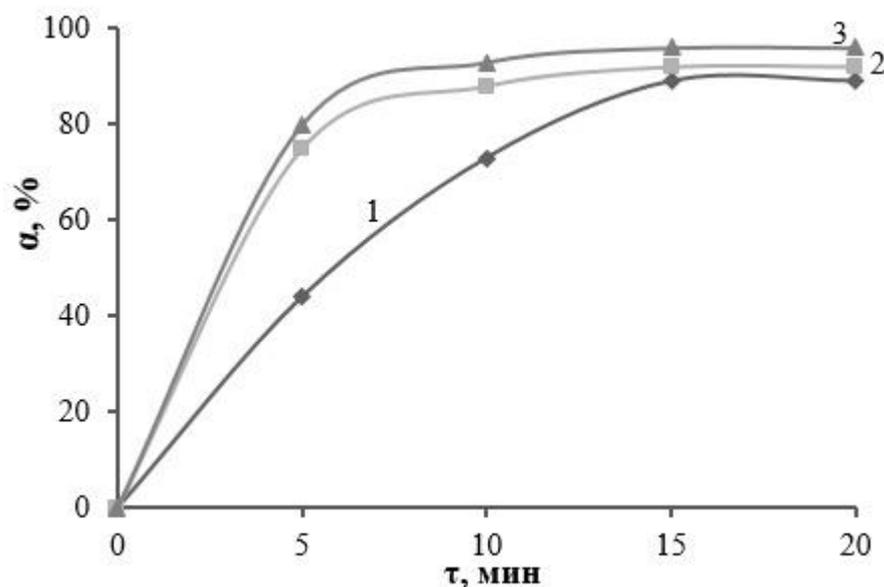


Рисунок 3.23 – Кинетические кривые электрофлотационного извлечения малорастворимых соединений железа, алюминия, хрома в присутствии фоновой соли  $\text{NaCl}$ , анионного ПАВ NaDDS и ионов кальция (II):

1 – Fe (III); 2 – Al (III); 3 – Cr (III). Условия эксперимента:  $C(\text{Me}^{3+}) = 100$  мг/л;  $C(\text{NaCl}) = 1$  г/л;  $C(\text{Ca}^{2+}) = 0,5$  г/л;  $C(\text{ПАВ}) = 5$  мг/л;  $i_v = 0,4$  А/л;  $\text{pH} = 7,0$

Среди исследованных поверхностно-активных веществ наиболее эффективно повлияло анионное ПАВ NaDDS (рисунки 3.23 и 3.24) на процесс электрофлотационного извлечения дисперсной фазы трехвалентных металлов из водных растворов, содержащих ионы кальция (II). Степень извлечения ионов металлов (III) достигала 80-98% после электрофлотационной обработки. Данный результат может быть связан с гидрофобизацией поверхности дисперсной фазы вследствие адсорбции поверхностно-активных веществ на свежеформированных гидроксидах.

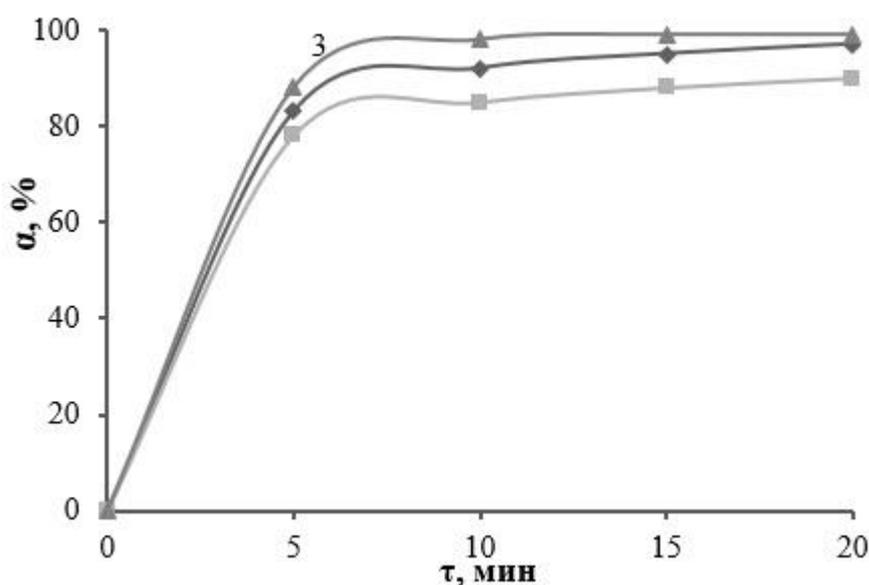


Рисунок 3.24 – Кинетические кривые электрофлотационного извлечения малорастворимых соединений железа, алюминия, хрома в присутствии фоновой соли

$\text{Na}_2\text{SO}_4$ , анионного ПАВ NaDDS и ионов кальция (II):

1 – Fe (III); 2 – Al (III); 3 – Cr (III). Условия эксперимента:  $C(\text{Me}^{3+}) = 100$  мг/л;

$C(\text{Na}_2\text{SO}_4) = 1$  г/л;  $C(\text{Ca}^{2+}) = 0,5$  г/л;  $C(\text{ПАВ}) = 5$  мг/л;  $i_v = 0,4$  А/л;  $\text{pH} = 7,0$

Как видно из представленных на рисунках 3.25 и 3.26 данных, неионогенный ПАВ АЛМ-10 в присутствии  $\text{Ca}^{2+}$  так же положительно влияет на эффективность электрофлотации, как в случае NaDDS. Степень извлечения ионов металлов (III) достигала 80-98% в хлоридной среде. Однако интенсивность процесса снижалась: максимальные значения степени извлечения ионов металлов достигались только после 20 минут электрофлотационного процесса.

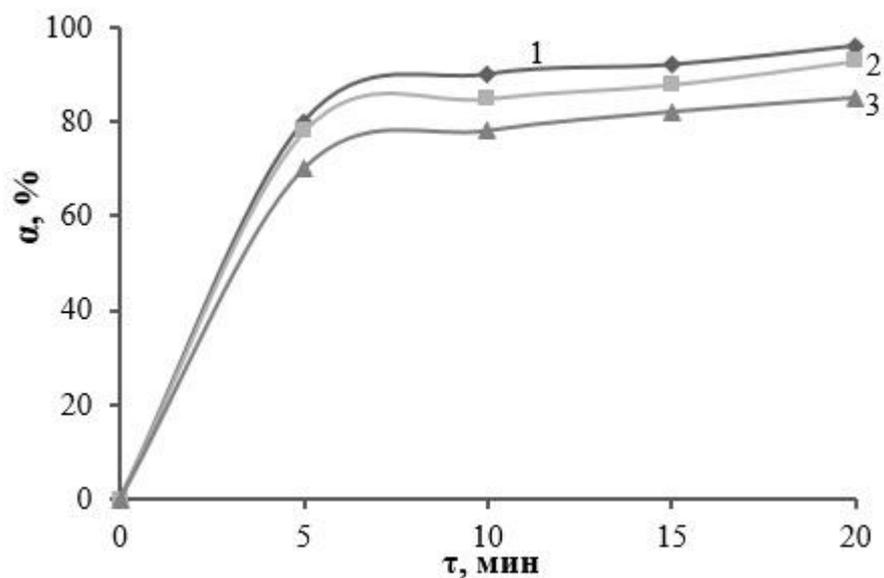


Рисунок 3.25 – Кинетические кривые электрофлотационного извлечения малорастворимых соединений железа, алюминия, хрома в присутствии фоновой соли NaCl, неионогенного ПАВ АЛМ-10 и ионов кальция (II):

1 – Fe (III); 2 – Al (III); 3 – Cr (III). Условия эксперимента:  $C(\text{Me}^{3+}) = 100$  мг/л;  $C(\text{NaCl}) = 1$  г/л;  $C(\text{Ca}^{2+}) = 0,5$  г/л;  $C(\text{ПАВ}) = 5$  мг/л;  $i_v = 0,4$  А/л;  $\text{pH} = 7,0$

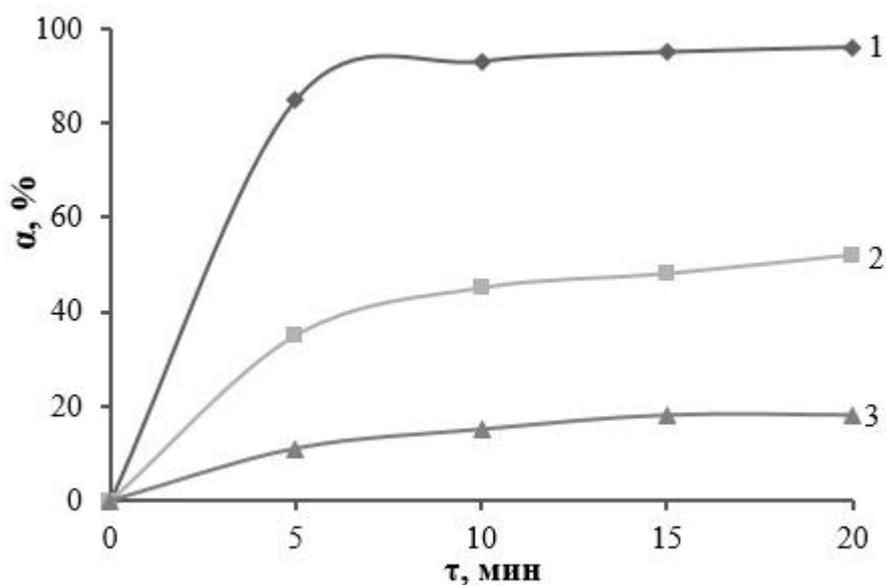


Рисунок 3.26 – Кинетические кривые электрофлотационного извлечения малорастворимых соединений железа, алюминия, хрома в присутствии фоновой соли  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , неионогенного ПАВ АЛМ-10 и ионов кальция (II):

1 – Fe (III); 2 – Al (III); 3 – Cr (III). Условия эксперимента:  $C(\text{Me}^{3+}) = 100$  мг/л;  $C(\text{Na}_2\text{SO}_4) = 1$  г/л;  $C(\text{Ca}^{2+}) = 0,5$  г/л;  $C(\text{ПАВ}) = 5$  мг/л;  $i_v = 0,4$  А/л;  $\text{pH} = 7,0$

В сульфатной среде (рисунок 3.26) дисперсная фаза, содержащая алюминий и хром, флотировалась недостаточно эффективно: степень извлечения ионов алюминия составляла 41%, ионов хрома - 15%.

В таблице 3.6 проведенное двухстадийное исследование электрофлотация и фильтрация показало, что степень извлечения ионов трехвалентных металлов достигает 87-99%. Это связано с тем, что дисперсная фаза образуется в большом количестве, но ее не удается извлечь на стадии электрофлотации с большой эффективностью.

Таблица 3.6 – Влияние природы ПАВ на степень извлечения ионов железа (III), алюминия (III) и хрома (III) из водных растворов, содержащих ионы кальция (II)

Метод	Степень извлечения, %					
	Fe <sup>3+</sup>	Al <sup>3+</sup>	Cr <sup>3+</sup>	Fe <sup>3+</sup>	Al <sup>3+</sup>	Cr <sup>3+</sup>
	NaCl + Ca <sup>2+</sup> + ХЭВ-70			Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + Ca <sup>2+</sup> + ХЭВ-70		
ЭФ	65	92	60	91	22	20
ЭФ+фильтр.	99	98	87	98	98	97
	NaCl + Ca <sup>2+</sup> + NaDDS			Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + Ca <sup>2+</sup> + NaDDS		
ЭФ	89	92	96	98	90	99
ЭФ+фильтр.	99	98	98	99	98	99
	NaCl + Ca <sup>2+</sup> + АЛМ-10			Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + Ca <sup>2+</sup> + АЛМ-10		
ЭФ	96	93	87	98	52	18
ЭФ+фильтр.	99	98	96	99	98	97

Условия эксперимента:  $C(\text{Me}^{3+}) = 100$  мг/л;  $C(\text{фон.соль}) = 1$  г/л;  $C(\text{Ca}^{2+}) = 0,5$  г/л;  $C(\text{ПАВ}) = 5$  мг/л;  $i_v = 0,4$  А/л;  $\text{pH} = 7,0$ ; время электрофлотации – 20 минут

На рисунках 3.27-3.32 показано влияние ионов  $Ba^{2+}$  на эффективность электрофлотационного извлечения малорастворимых соединений железа, алюминия и хрома из водных растворов в присутствии ПАВ различной природы.

В условия хлоридного фона катионное ПАВ ХЭВ-70 положительно влияет на процесс электрофлотационного извлечения дисперсной фазы, содержащей алюминий и хром: степень извлечения ионов алюминия - 90%, ионов хрома - 98% (рисунок 3.27). Однако степень извлечения ионов железа составляет только 58%.

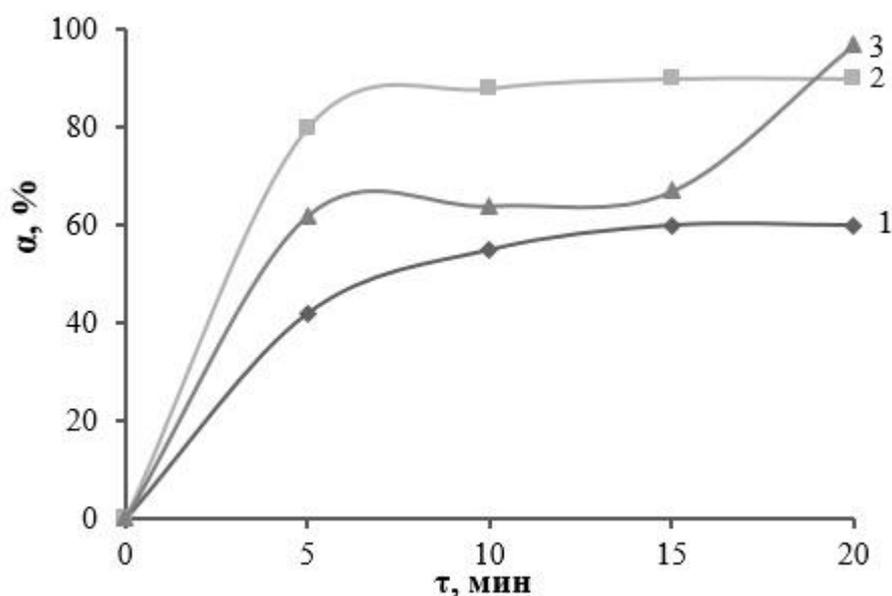


Рисунок 3.27 – Кинетические кривые электрофлотационного извлечения малорастворимых соединений железа, алюминия, хрома в присутствии фоновой соли NaCl, катионного ПАВ ХЭВ-70 и ионов бария (II):

1 – Fe (III); 2 – Al (III); 3 – Cr (III). Условия эксперимента:  $C(Fe^{3+}) = 100$  мг/л;  
 $C(NaCl) = 1$  г/л;  $C(Ba^{2+}) = 0,5$  г/л;  $C(ПАВ) = 5$  мг/л;  $i_v = 0,4$  А/л; pH = 7,0

По данным, представленным на рисунке 3.28, присутствие катионного ПАВ ХЭВ-70 и ионов  $Ba^{2+}$  оказывает отрицательное влияние на процесс электрофлотации только для извлечения дисперсной фазы, содержащей  $Cr^{3+}$ , из водного раствора  $Na_2SO_4$ . Степень извлечения ионов хрома не превышает 20%, как и в системе без добавления катионного ПАВ. Однако степень извлечения ионов железа достигает 98%, а ионов алюминия - 75%.

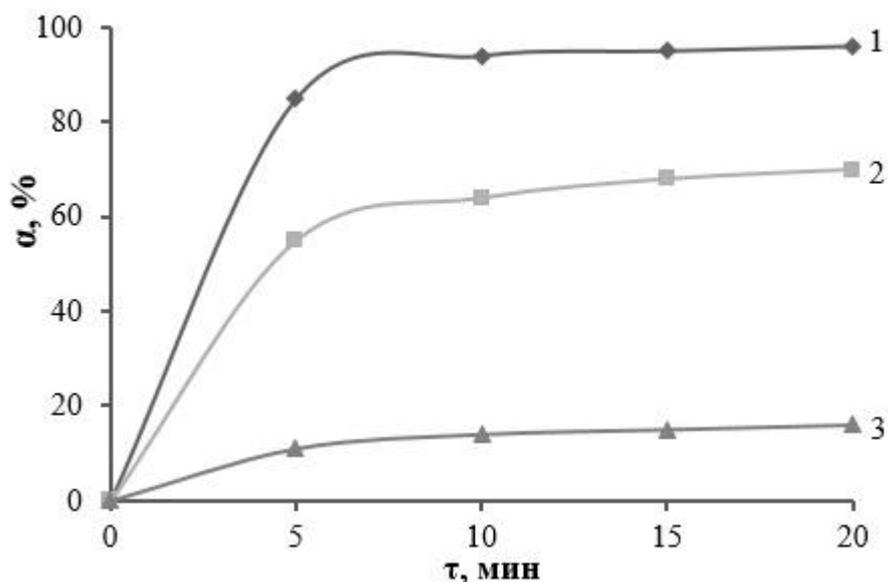


Рисунок 3.28 – Кинетические кривые электрофлотационного извлечения малорастворимых соединений железа, алюминия, хрома в присутствии фоновой соли  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , катионного ПАВ ХЭВ-70 и ионов бария (II):

1 – Fe (III); 2 – Al (III); 3 – Cr (III). Условия эксперимента:  $C(\text{Me}^{3+}) = 100$  мг/л;  $C(\text{Na}_2\text{SO}_4) = 1$  г/л;  $C(\text{Ba}^{2+}) = 0,5$  г/л;  $C(\text{ПАВ}) = 5$  мг/л;  $i_v = 0,4$  А/л;  $\text{pH} = 7,0$

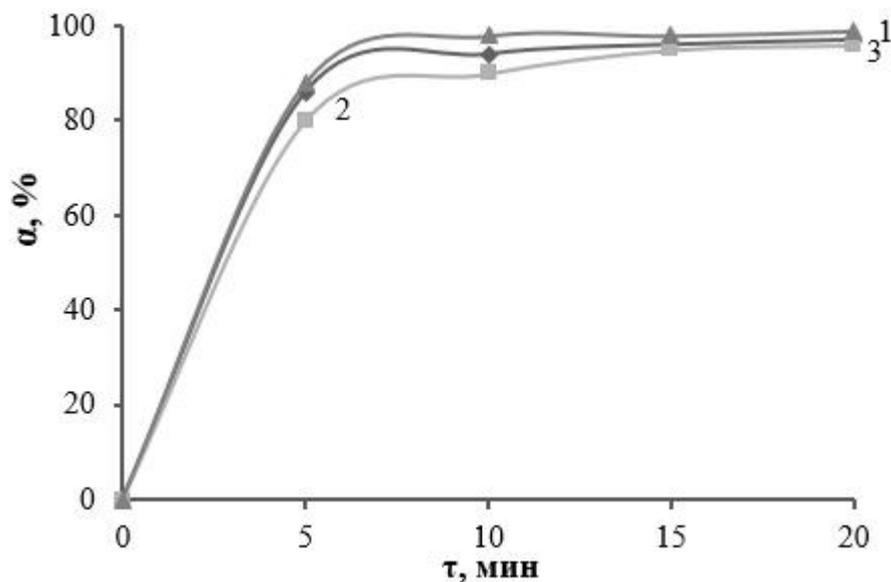


Рисунок 3.29 – Кинетические кривые электрофлотационного извлечения малорастворимых соединений железа, алюминия, хрома в присутствии фоновой соли  $\text{NaCl}$ , анионного ПАВ NaDDS и ионов бария (II):

1 – Fe (III); 2 – Al (III); 3 – Cr (III). Условия эксперимента:  $C(\text{Me}^{3+}) = 100$  мг/л;  $C(\text{NaCl}) = 1$  г/л;  $C(\text{Ba}^{2+}) = 0,5$  г/л;  $C(\text{ПАВ}) = 5$  мг/л;  $i_v = 0,4$  А/л;  $\text{pH} = 7,0$

Как видно из рисунков 3.29 и 3.30, наличие анионного ПАВ в водном растворе увеличивает степень извлечения ионов трехвалентных металлов (98-99%) после 15 минут обработки. Кроме того, в среднем степень извлечения уже через 5 минут после начала процесса возросла на 20%.

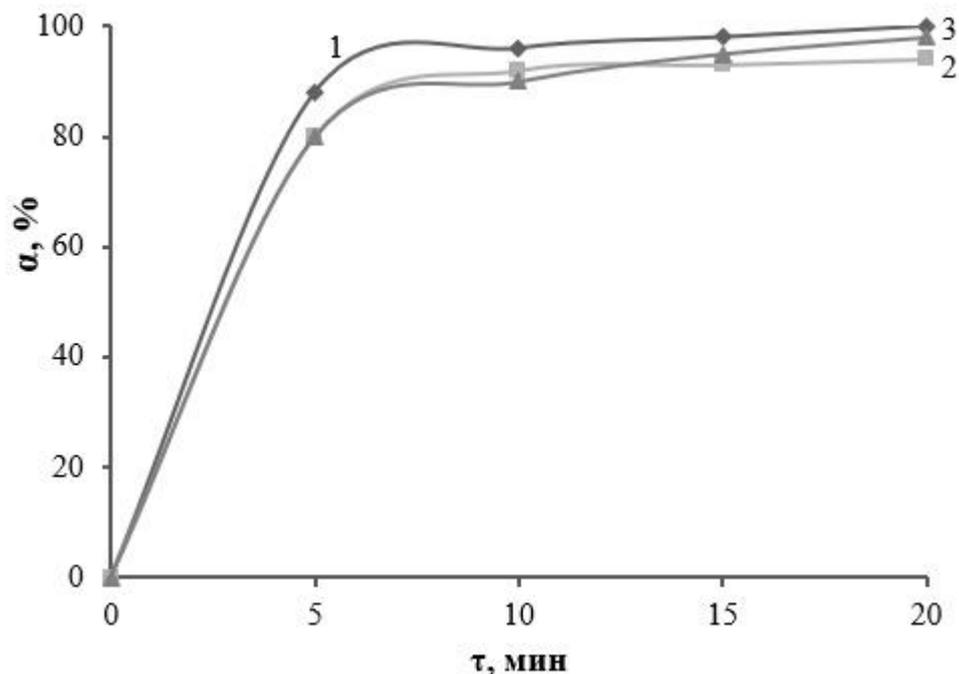


Рисунок 3.30 – Кинетические кривые электрофлотационного извлечения малорастворимых соединений железа, алюминия, хрома в присутствии фоновой соли

$\text{Na}_2\text{SO}_4$ , анионного ПАВ NaDDS и ионов бария (II):

1 – Fe (III); 2 – Al (III); 3 – Cr (III). Условия эксперимента:  $C(\text{Me}^{3+}) = 100$  мг/л;

$C(\text{Na}_2\text{SO}_4) = 1$  г/л;  $C(\text{Ba}^{2+}) = 0,5$  г/л;  $C(\text{ПАВ}) = 5$  мг/л;  $i_v = 0,4$  А/л; pH = 7,0

Добавление в водный раствор неионогенного ПАВ АЛМ-10 (рисунки 3.31, 3.32) снизило интенсивность электрофлотационного процесса: степень извлечения ионов железа и алюминия достигала значений более 90%, но только после 15-20 минут электрофлотации. Тогда как дисперсная фаза, содержащая хром, практически не извлекалась: максимальная степень извлечения была зафиксирована в хлоридной среде – 40%, а в сульфатной среде – 18%.

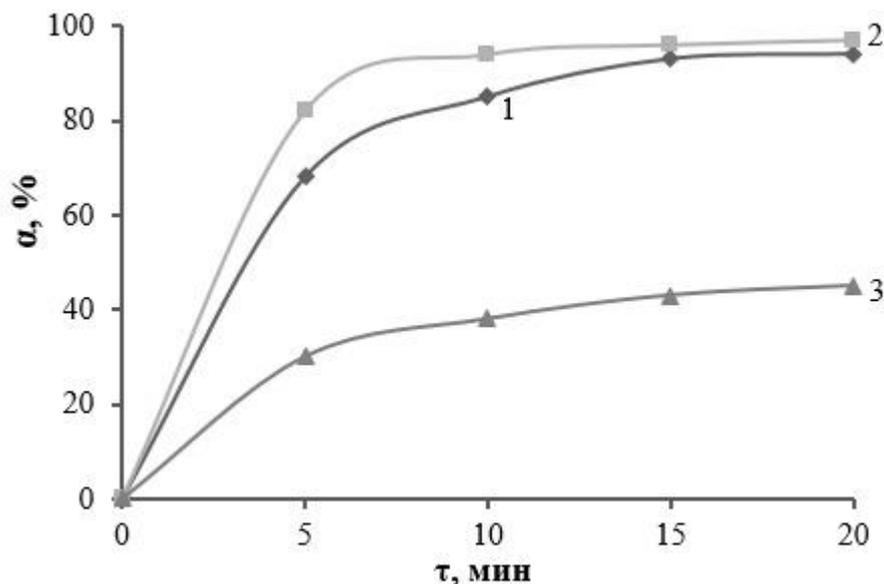


Рисунок 3.31 – Кинетические кривые электрофлотационного извлечения малорастворимых соединений железа, алюминия, хрома в присутствии фоновой соли

NaCl, неионогенного ПАВ АЛМ-10 и ионов бария (II):

1 – Fe (III); 2 – Al (III); 3 – Cr (III). Условия эксперимента:  $C(\text{Me}^{3+}) = 100$  мг/л;

$C(\text{NaCl}) = 1$  г/л;  $C(\text{Ba}^{2+}) = 0,5$  г/л;  $C(\text{ПАВ}) = 5$  мг/л;  $i_v = 0,4$  А/л; pH = 7,0

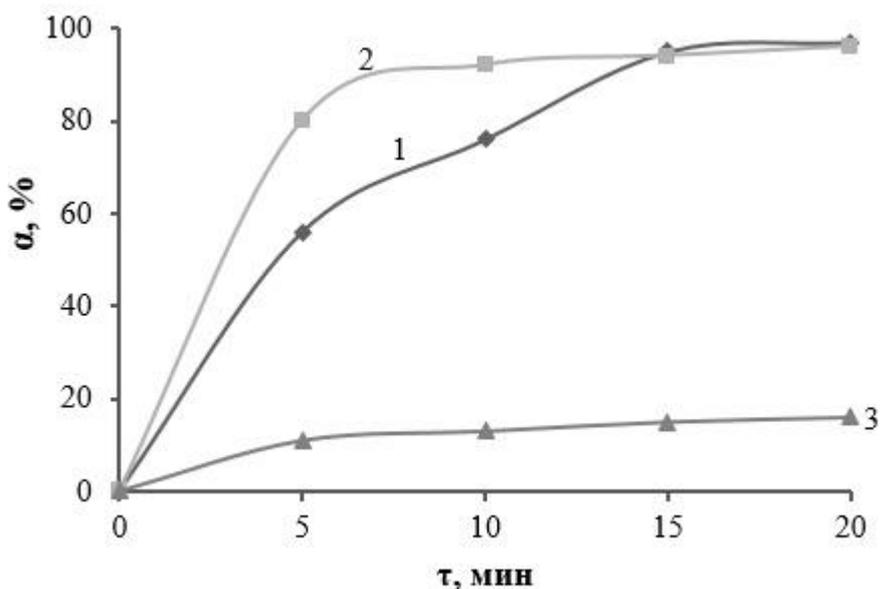


Рисунок 3.32 – Кинетические кривые электрофлотационного извлечения малорастворимых соединений железа, алюминия, хрома в присутствии фоновой соли

$\text{Na}_2\text{SO}_4$ , неионогенного ПАВ АЛМ-10 и ионов бария (II):

1 – Fe (III); 2 – Al (III); 3 – Cr (III). Условия эксперимента:  $C(\text{Me}^{3+}) = 100$  мг/л;

$C(\text{Na}_2\text{SO}_4) = 1$  г/л;  $C(\text{Ba}^{2+}) = 0,5$  г/л;  $C(\text{ПАВ}) = 5$  мг/л;  $i_v = 0,4$  А/л; pH = 7,0

В табл. 3.7 приведены результаты двухстадийной схемы «электрофлотация + микрофльтрация», которая показала до 99,9% степени извлечения труднорастворимых соединений железа, алюминия и хрома из водной фазы.

Таким образом добавка преимущественно анионного поверхностно активного вещества в присутствии катиона щелочного металла положительно влияет на процесс электрофлотации гидроксидов железа, хрома и алюминия.

Таблица 3.7 – Влияние природы ПАВ на степень извлечения ионов железа (III), алюминия (III) и хрома (III) из водных растворов, содержащих ионы бария (II)

Метод	Степень извлечения, %					
	Fe <sup>3+</sup>	Al <sup>3+</sup>	Cr <sup>3+</sup>	Fe <sup>3+</sup>	Al <sup>3+</sup>	Cr <sup>3+</sup>
	NaCl + Ba <sup>2+</sup> + ХЭВ-70			Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + Ba <sup>2+</sup> + ХЭВ-70		
ЭФ	60	90	97	96	73	16
ЭФ+фильтр.	95	98	95	99	98	99
	NaCl + Ba <sup>2+</sup> + NaDDS			Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + Ba <sup>2+</sup> + NaDDS		
ЭФ	98	95	95	96	93	95
ЭФ+фильтр.	99	99	98	99	99	99
	NaCl + Ba <sup>2+</sup> + АЛМ-10			Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + Ca <sup>2+</sup> + АЛМ-10		
ЭФ	93	96	43	95	94	16
ЭФ+фильтр.	98	99	90	99	99	99

Условия эксперимента:  $C(\text{Me}^{3+}) = 100$  мг/л;  $C(\text{фон. соль}) = 1$  г/л;  $C(\text{Ba}^{2+}) = 0,5$  г/л;  $C(\text{ПАВ}) = 5$  мг/л;  $i_v = 0,4$  А/л;  $\text{pH} = 7,0$ ; время электрофлотации – 20 минут

Помимо ПАВ, широко распространенным видом добавок для повышения эффективности электрофлотационных процессов являются флокулянты. На рисунках 3.33-3.34 показано влияние анионного флокулянта Magnafloc (М-10) и анионного ПАВ (NaDBS) на эффективность электрофлотационного извлечения гидроксидов железа, хрома и алюминия в присутствии катиона щелочноземельного металла (на примере Ca<sup>2+</sup>) из сульфатной среды.

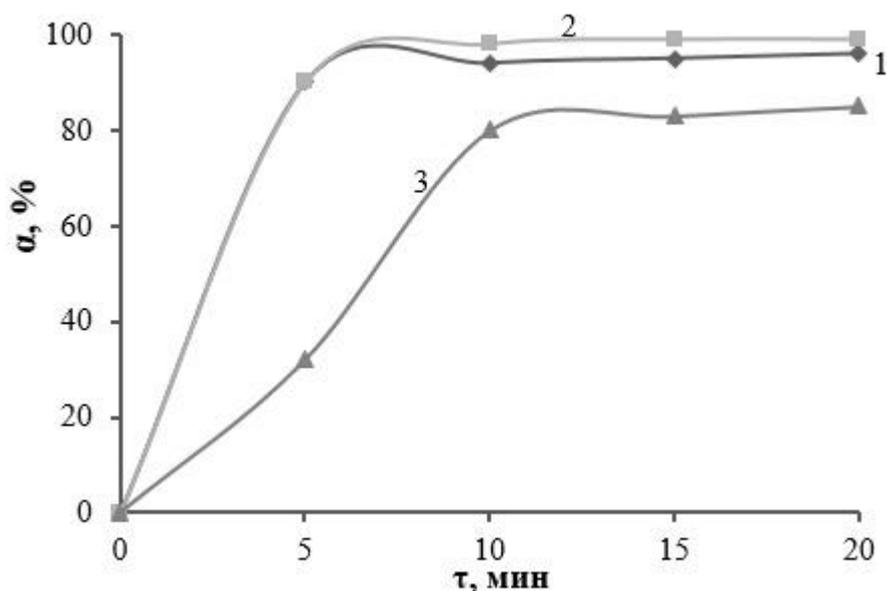


Рисунок 3.33 – Кинетические кривые электрофлотационного извлечения малорастворимых соединений железа, алюминия, хрома в присутствии фоновой соли  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , анионного флокулянта М-10 и ионов кальция (II):

1 – Fe (III); 2 – Al (III); 3 – Cr (III). Условия эксперимента:  $C(\text{Me}^{3+}) = 100$  мг/л;  $C(\text{Na}_2\text{SO}_4) = 1$  г/л;  $C(\text{Ca}^{2+}) = 0,5$  г/л;  $C(\text{M-10}) = 5$  мг/л;  $i_v = 0,4$  А/л;  $\text{pH} = 7,0$

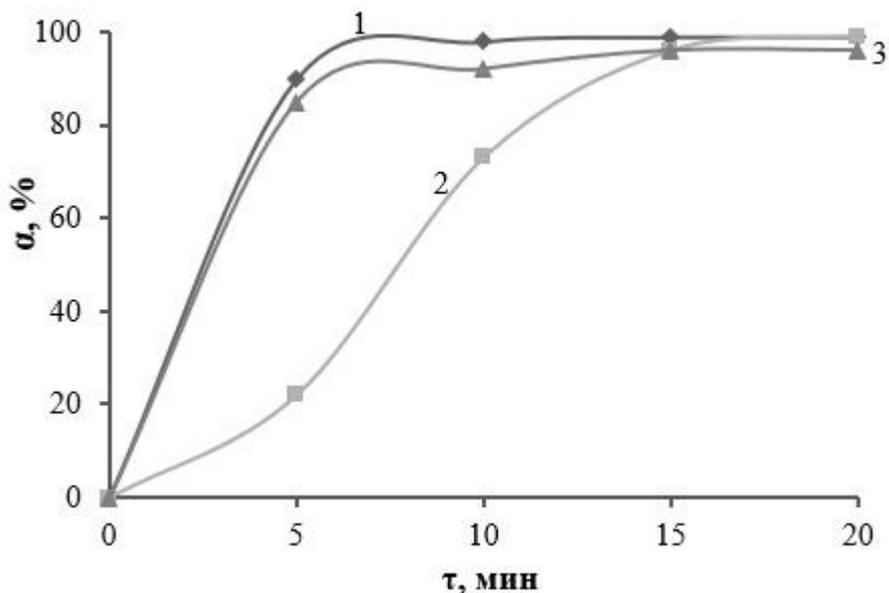


Рисунок 3.34 – Кинетические кривые электрофлотационного извлечения малорастворимых соединений железа, алюминия, хрома в присутствии фоновой соли  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , анионного ПАВ NaDBS и ионов кальция (II):

1 – Fe (III); 2 – Al (III); 3 – Cr (III). Условия эксперимента:  $C(\text{Me}^{3+}) = 100$  мг/л;  $C(\text{Na}_2\text{SO}_4) = 1$  г/л;  $C(\text{Ca}^{2+}) = 0,5$  г/л;  $C(\text{NaDBS}) = 5$  мг/л;  $i_v = 0,4$  А/л;  $\text{pH} = 7,0$

Как представлено на рисунке 3.33, добавление флокулянта М-10 в водный раствор, содержащий катион щелочноземельного металла, положительно сказывается на эффективности электрофлотации: степень извлечения ионов железа достигала 96%, ионов алюминия - 99% через 10 минут процесса.

Следует отметить, что в присутствии флокулянта М-10 интенсивность электрофлотационного извлечения дисперсной фазы, содержащей хром (III), снижается в первые 5-7 минут.

Также увеличивается степень извлечения ионов алюминия до 99% (рисунок 3.34, кривая 2) в присутствии анионного ПАВ NaDBS, а ионов хрома - до 85% (рисунок 3.34, кривая 3).

Присутствие анионного ПАВ NaDBS снижает интенсивность процесса электрофлотационного извлечения малорастворимого соединения алюминия: максимальная степень извлечения достигается только после 20 минут процесса.

Таблица 3.8 – Влияние анионного ПАВ NaDBS и анионного флокулянта Magnafloc (М-10) на степень извлечения ионов трехвалентных металлов из водных растворов в присутствии фоновой соли  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  и ионов кальция (II)

Метод	Степень извлечения, %					
	NaDBS			М – 10		
	$\text{Fe}^{3+}$	$\text{Al}^{3+}$	$\text{Cr}^{3+}$	$\text{Fe}^{3+}$	$\text{Al}^{3+}$	$\text{Cr}^{3+}$
ЭФ	99	96	96	95	99	83
ЭФ+фильтр.	99	99	96	96	99	93

Условия эксперимента:  $C(\text{Me}^{3+}) = 100$  мг/л;  $C(\text{Na}_2\text{SO}_4) = 1$  г/л;  $C(\text{Ca}^{2+}) = 0,5$  г/л;  $C(\text{NaDBS}) = 5$  мг/л;  $C(\text{M-10}) = 5$  мг/л;  $i_v = 0,4$  А/л;  $\text{pH} = 7,0$ ; время электрофлотации – 20 минут

Как видно из таблицы 3.8, электрофлотационный процесс позволяет извлекать малорастворимые соединения трехвалентных металлов достаточно эффективно (степень извлечения металлов достигала 83-99%). Последующая фильтрация незначительно повышала степень извлечения ионов металлов на 3-10%.

### 3.4.1. Влияние концентрации ионов щелочноземельных металлов на эффективность извлечения малорастворимых соединений железа (III) в присутствии ПАВ различной природы

Были проведены исследования по влиянию концентрации катиона щелочноземельного металла на электрофлотационное извлечение малорастворимого соединения железа (III) в присутствии ПАВ различной природы.

В таблице 3.9 и на рисунках 3.35-3.40 приведены результаты экспериментов по влиянию начальной концентрации  $Mg^{2+}$  на степень извлечения ионов железа (III) из водных растворов, содержащих различные типы ПАВ за 20 минут электрофлотации.

Таблица 3.9 – Влияние начальной концентрации  $Mg^{2+}$  на степень извлечения ионов железа (III) из водного раствора в присутствии ПАВ различной природы

C( $Mg^{2+}$ ), г/л	Степень извлечения $Fe^{3+}$ , %					
	NaCl			Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>		
	ХЭВ-70	NaDDS	АЛМ-10	ХЭВ-70	NaDDS	АЛМ-10
0	99	98	98	90	98	98
0,25	85	80	64	64	85	68
0,5	64	67	23	48	65	42
1	60	50	20	33	40	31

Условия эксперимента:  $C(Fe^{3+}) = 100$  мг/л;  $C(\text{фон. соль}) = 1$  г/л;  $C(\text{ПАВ}) = 5$  мг/л;  $i_v = 0,4$  А/л; pH = 7,0; время электрофлотации – 20 минут

Анализ экспериментальных данных показывает, что с ростом концентрации ионов  $Mg^{2+}$  до 1 г/л степень извлечения ионов железа (III) снижается вне зависимости от природы ПАВ. В присутствии неионогенного ПАВ АЛМ-10

степень извлечения железа (III) достигает 20-31% вне зависимости от среды водного раствора. При больших концентрациях  $Mg^{2+}$  (1 г/л) в присутствии катионного ПАВ ХЭВ-70 и анионного ПАВ NaDDS ионы железа (III) извлекаются только на 43-60% в хлоридной среде. Максимальная степень извлечения ионов железа достигается в присутствии катионного ПАВ ХЭВ-70 при начальной концентрации магния (II) 0,25 г/л: 85% в хлоридной и в сульфатной средах.

На рисунках 3.35 и 3.36 показано влияние концентрации ионов  $Mg^{2+}$  на электрофлотационное извлечение малорастворимого соединения железа (III) из водных растворов в присутствии катионного ПАВ ХЭВ-70 в условиях хлоридного и сульфатного фона соответственно.

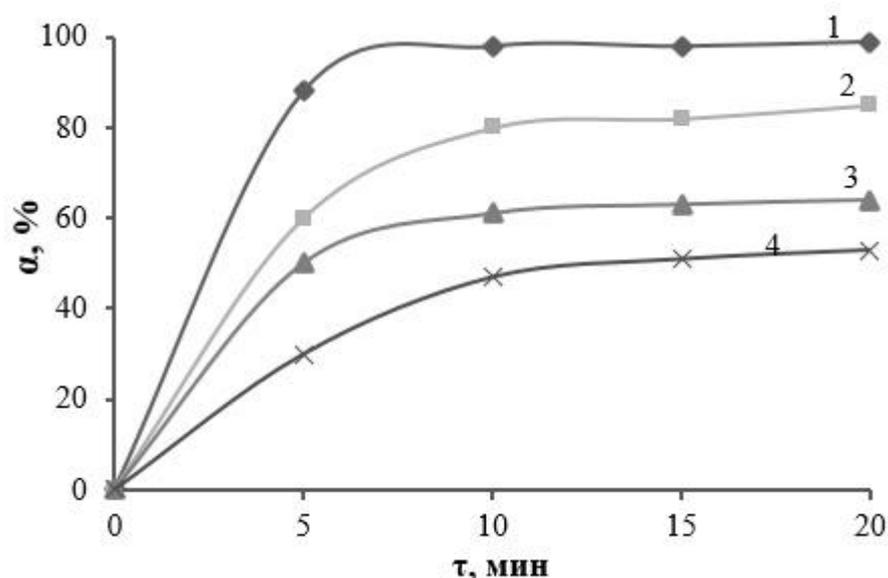


Рисунок 3.35 – Кинетические кривые электрофлотационного извлечения малорастворимого соединения железа (III) из водных растворов в присутствии фоновой соли NaCl, катионного ПАВ ХЭВ-70 и ионов магния (II) различной концентрации : 1 – 0 г/л; 2 – 0,25 г/л; 3 – 0,5 г/л; 4 – 1 г/л. Условия эксперимента:  $C(Fe^{3+}) = 100$  мг/л;  $C(NaCl) = 1$  г/л;  $C(ПАВ) = 5$  мг/л;  $i_v = 0,4$  А/л;  $pH = 7,0$

Определено (рисунок 3.35), что частицы дисперсной фазы недостаточно эффективно извлекаются из водного раствора с начальной концентрацией  $Mg^{2+}$  1 г/л в присутствии катионного ПАВ. Однако при уменьшении начальной

концентрации  $Mg^{2+}$  до 0,25 г/л степень извлечения ионов железа (III) достигает 85%. Необходимо отметить, что независимо от концентрации  $Mg^{2+}$  в интервале от 0,25 до 1 г/л кинетические кривые степени извлечения выходят на плато в течение 15 минут электрофлотационного процесса.

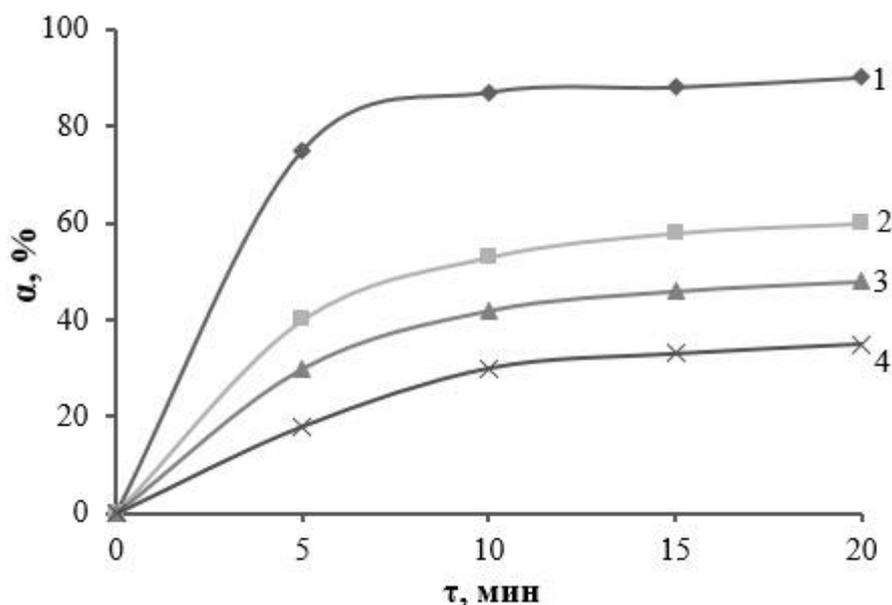


Рисунок 3.36 – Кинетические кривые электрофлотационного извлечения малорастворимого соединения железа (III) из водных растворов в присутствии фоновой соли  $Na_2SO_4$ , катионного ПАВ ХЭВ-70 и ионов магния (II) различной концентрации : 1 – 0 г/л; 2 – 0,25 г/л; 3 – 0,5 г/л; 4 – 1 г/л. Условия эксперимента:  $C(Fe^{3+}) = 100$  мг/л;  $C(Na_2SO_4) = 1$  г/л;  $C(ПАВ) = 5$  мг/л;  $i_v = 0,4$  А/л;  $pH = 7,0$

На рисунке 3.36 наглядно видно, что при добавлении в водных раствор  $Na_2SO_4$  катионного ПАВ ХЭВ-70 процесс извлечения малорастворимого соединения железа протекает недостаточно эффективно даже при минимальной начальной концентрации ионов  $Mg^{2+}$  (0,25 г/л): степень извлечения достигает 64% (кривая 2).

Зависимости, приведенные на рисунке 3.37 показали, что увеличение концентрации  $Mg^{2+}$  до 1 г/л в водном растворе, содержащем фоновую соль  $NaCl$  и анионный ПАВ  $NaDDS$ , снижает эффективность процесса электрофлотации до 43%.

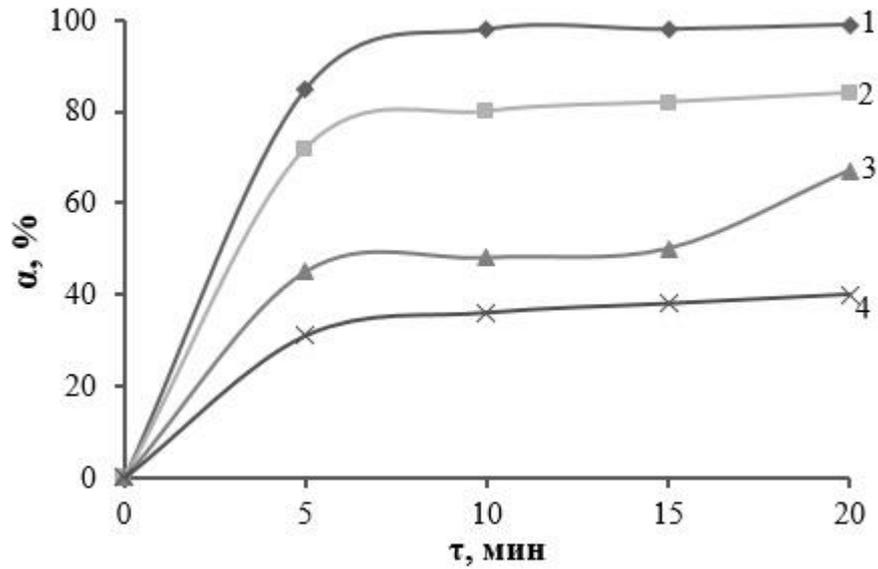


Рисунок 3.37 – Кинетические кривые электрофлотационного извлечения малорастворимого соединения железа (III) из водных растворов в присутствии фоновой соли NaCl, анионного ПАВ NaDDS и ионов магния (II) различной концентрации : 1 – 0 г/л; 2 – 0,25 г/л; 3 – 0,5 г/л; 4 – 1 г/л. Условия эксперимента:  $C(\text{Fe}^{3+}) = 100$  мг/л;  $C(\text{NaCl}) = 1$  г/л;  $C(\text{ПАВ}) = 5$  мг/л;  $i_v = 0,4$  А/л;  $\text{pH} = 7,0$

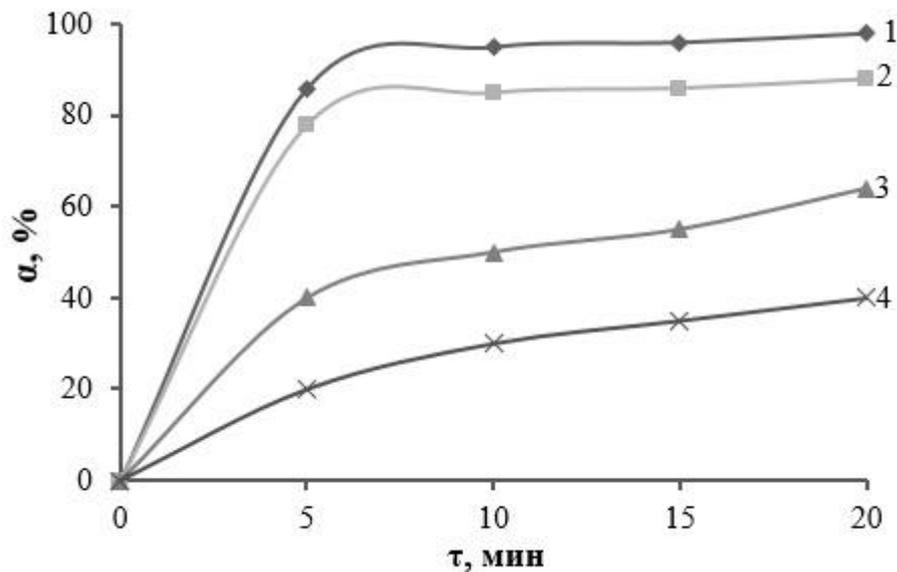


Рисунок 3.38 – Кинетические кривые электрофлотационного извлечения малорастворимого соединения железа (III) из водных растворов в присутствии фоновой соли  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , анионного ПАВ NaDDS и ионов магния (II) различной концентрации : 1 – 0 г/л; 2 – 0,25 г/л; 3 – 0,5 г/л; 4 – 1 г/л. Условия эксперимента:  $C(\text{Fe}^{3+}) = 100$  мг/л;  $C(\text{Na}_2\text{SO}_4) = 1$  г/л;  $C(\text{ПАВ}) = 5$  мг/л;  $i_v = 0,4$  А/л;  $\text{pH} = 7,0$

В сульфатной среде интенсивность процесса извлечения дисперсной фазы  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  в водных растворах анионного ПАВ (рисунок 3.38), высокая только при начальной концентрации  $\text{Mg}^{2+}$  0,25 г/л. Увеличение начальной концентрации ионов магния (II) с 0,5 г/л до 1 г/л  $\text{Mg}^{2+}$  приводит к снижению степени извлечения ионов железа (III) от 65 до 40%.

При добавлении в водных раствор неионогенного ПАВ АЛМ-10 (рисунки 3.39, 3.40) электрофлотационный процесс извлечения дисперсной фазы, содержащей железо (III), протекает медленно вне зависимости от природы фоновой соли. Максимальные степени извлечения ионов железа достигаются только по истечении 20 минут процесса электрофлотации. Определено, что добавление неионогенного ПАВ АЛМ-10 в водный раствор, содержащий 0,5 и 1 г/л  $\text{Mg}^{2+}$  снижает эффективность процесса электрофлотационного извлечения частиц малорастворимого соединения железа (III).

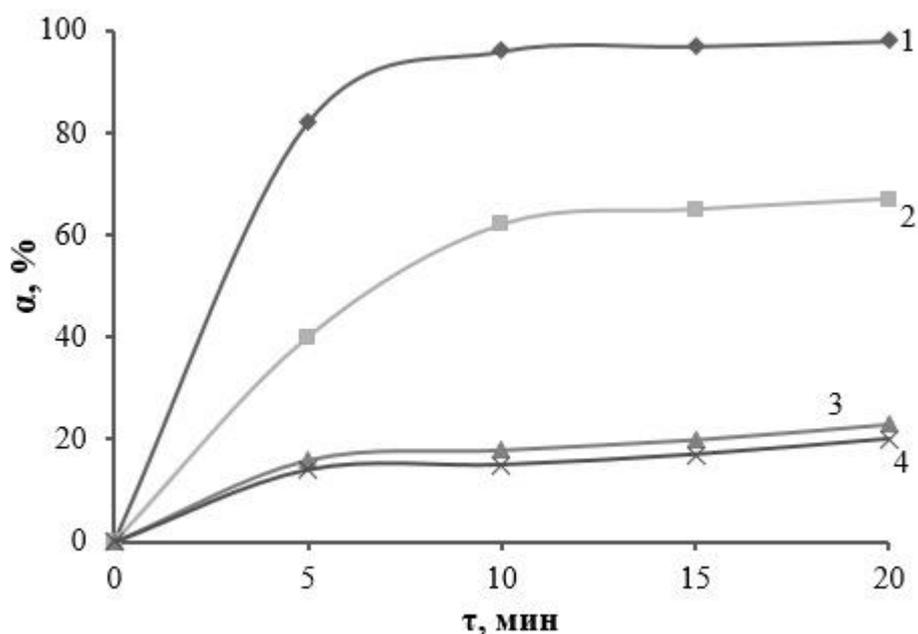


Рисунок 3.39 – Кинетические кривые электрофлотационного извлечения малорастворимого соединения железа (III) из водных растворов в присутствии фоновой соли NaCl, неионогенного ПАВ АЛМ-10 и ионов магния (II) различной концентрации: 1 – 0 г/л; 2 – 0,25 г/л; 3 – 0,5 г/л; 4 – 1 г/л. Условия эксперимента:  $C(\text{Fe}^{3+}) = 100$  мг/л;  $C(\text{NaCl}) = 1$  г/л;  $C(\text{ПАВ}) = 5$  мг/л;  $i_v = 0,4$  А/л;  $\text{pH} = 7,0$

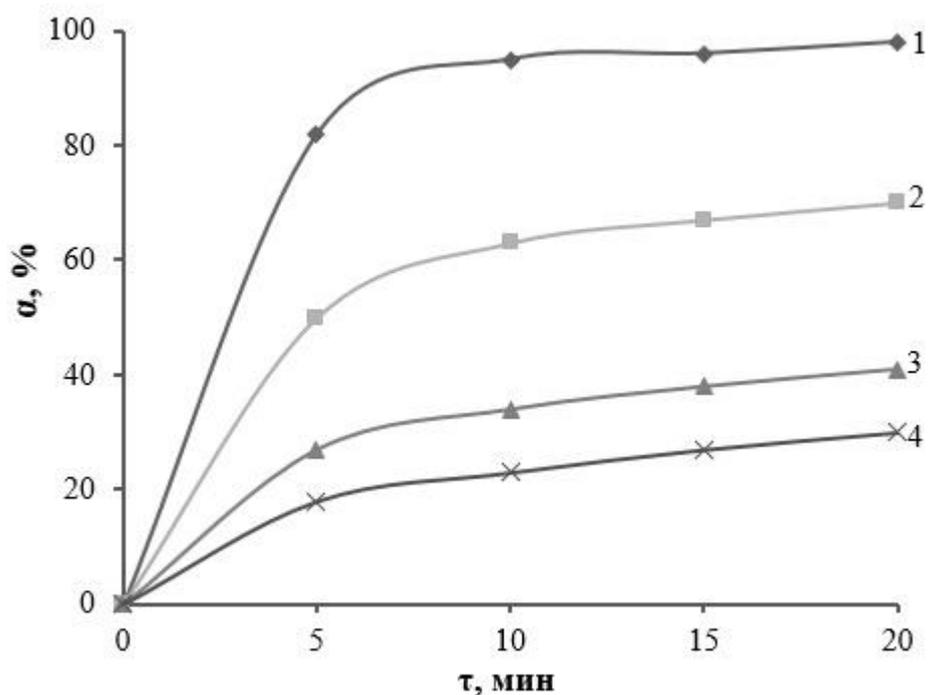


Рисунок 3.40 – Кинетические кривые электрофлотационного извлечения малорастворимого соединения железа (III) из водных растворов в присутствии фоновой соли  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , неионогенного ПАВ АЛМ-10 и ионов магния (II) различной концентрации: 1 – 0 г/л; 2 – 0,25 г/л; 3 – 0,5 г/л; 4 – 1 г/л. Условия эксперимента:  $C(\text{Fe}^{3+}) = 100$  мг/л;  $C(\text{Na}_2\text{SO}_4) = 1$  г/л;  $C(\text{ПАВ}) = 5$  мг/л;  $i_v = 0,4$  А/л;  $\text{pH} = 7,0$

Исследование влияния начальной концентрации  $\text{Ca}^{2+}$  (0–1 г/л) на электрофлотационное извлечение малорастворимых соединений железа (III) в присутствии ПАВ различной природы проводили в хлоридной и сульфатной средах. Результаты представлены в таблице 3.10 и на рисунках 3.41-3.46.

Результаты показали (таблица 3.10), что добавление анионного (NaDDS) и неионогенного (АЛМ–10) ПАВ в водные растворы, приводит к увеличению эффективности процесса электрофлотационного извлечения малорастворимого соединения железа (III) до 72-98% при всех заданных начальных концентрациях  $\text{Ca}^{2+}$ . Присутствие в водных растворах катионного ПАВ ХЭВ-70 позволило извлечь ионы железа (III) только на 43-76%.

Таблица 3.10 – Влияние начальной концентрации  $\text{Ca}^{2+}$  на степень извлечения ионов железа (III) из водного раствора в присутствии ПАВ различной природы

$C(\text{Ca}^{2+})$ , г/л	Степень извлечения $\text{Fe}^{3+}$ , %					
	NaCl			$\text{Na}_2\text{SO}_4$		
	ХЭВ-70	NaDDS	АЛМ-10	ХЭВ-70	NaDDS	АЛМ-10
0	99	98	98	90	98	98
0,25	76	90	98	74	85	94
0,5	60	89	96	60	80	85
1	40	85	90	43	72	75

Условия экспериментов:  $C(\text{Fe}^{3+}) = 100$  мг/л;  $C(\text{фон. соль}) = 1$  г/л;  $C(\text{ПАВ}) = 5$  мг/л;  $i_v = 0,4$  А/л;  $\text{pH} = 7,0$ ; время электрофлотации – 20 минут

В присутствии катионного ПАВ ХЭВ-70 степень извлечения  $\text{Fe}^{3+}$  достигала 60-76% при 0,25-0,5 г/л  $\text{Ca}^{2+}$ . При увеличении концентрации ионов  $\text{Ca}^{2+}$  до 1 г/л степень извлечения ионов железа снижалась до 40% (рисунки 3.41-3.42).

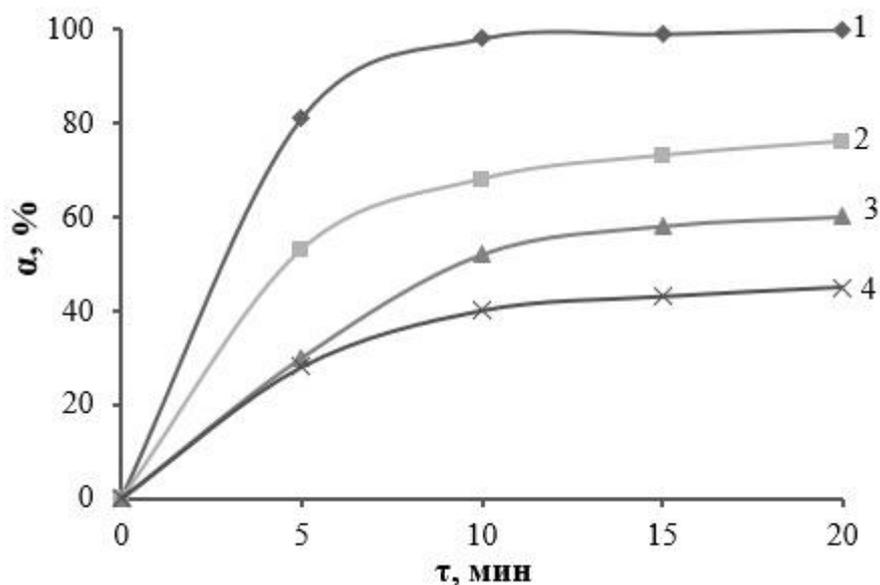


Рисунок 3.41 – Кинетические кривые электрофлотационного извлечения малорастворимого соединения железа (III) из водных растворов в присутствии фоновой соли NaCl, катионного ПАВ ХЭВ-70 и ионов кальция (II) различной концентрации : 1 – 0 г/л; 2 – 0,25 г/л; 3 – 0,5 г/л; 4 – 1 г/л. Условия эксперимента:  $C(\text{Fe}^{3+}) = 100$  мг/л;  $C(\text{NaCl}) = 1$  г/л;  $C(\text{ПАВ}) = 5$  мг/л;  $i_v = 0,4$  А/л;  $\text{pH} = 7,0$

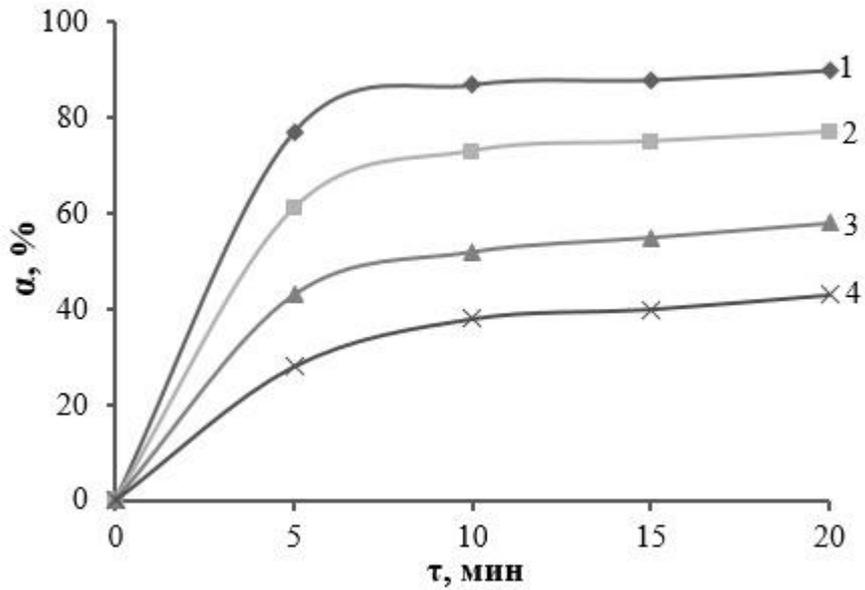


Рисунок 3.42 – Кинетические кривые электрофлотационного извлечения малорастворимого соединения железа (III) из водных растворов в присутствии фоновой соли  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , катионного ПАВ ХЭВ-70 и ионов кальция (II) различной концентрации: 1 – 0 г/л; 2 – 0,25 г/л; 3 – 0,5 г/л; 4 – 1 г/л. Условия эксперимента:  $C(\text{Fe}^{3+}) = 100$  мг/л;  $C(\text{Na}_2\text{SO}_4) = 1$  г/л;  $C(\text{ПАВ}) = 5$  мг/л;  $i_v = 0,4$  А/л;  $\text{pH} = 7,0$

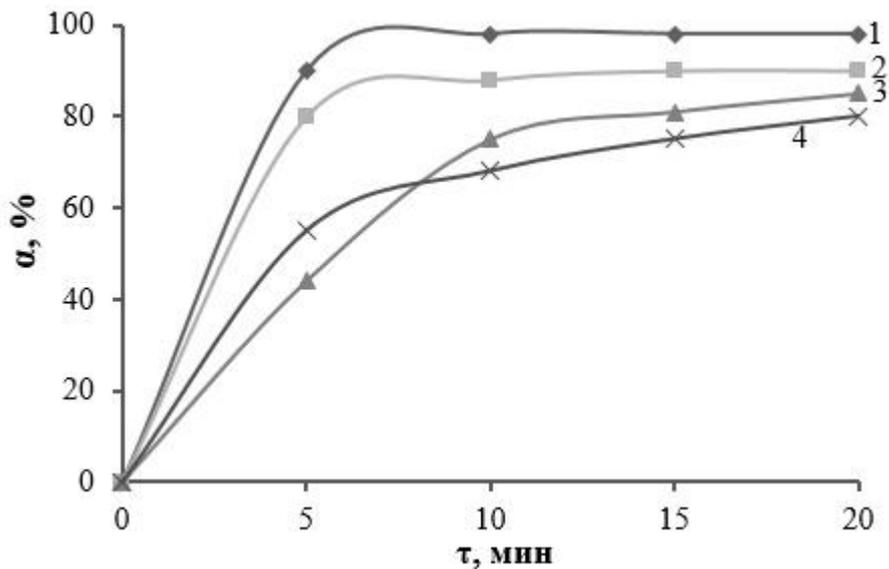


Рисунок 3.43 – Кинетические кривые электрофлотационного извлечения малорастворимого соединения железа (III) из водных растворов в присутствии фоновой соли  $\text{NaCl}$ , анионного ПАВ  $\text{NaDDS}$  и ионов кальция (II) различной концентрации: 1 – 0 г/л; 2 – 0,25 г/л; 3 – 0,5 г/л; 4 – 1 г/л. Условия эксперимента:  $C(\text{Fe}^{3+}) = 100$  мг/л;  $C(\text{NaCl}) = 1$  г/л;  $C(\text{ПАВ}) = 5$  мг/л;  $i_v = 0,4$  А/л;  $\text{pH} = 7,0$

Анализ полученных данных (рисунки 3.43, 3.44) показал, что введение небольших концентраций  $\text{Ca}^{2+}$  в водный раствор, содержащий фоновую соль  $\text{NaCl}$  и анионный ПАВ  $\text{NaDDS}$ , не влияет на эффективность электрофлотационного извлечения дисперсной фазы железа (III). Однако увеличение начальной концентрации ионов кальция (II) снижает интенсивность процесса: при концентрации  $\text{Ca}^{2+}$  0,25 г/л максимальная степень извлечения ионов железа (III) достигалась уже через 10 минут процесса, тогда как при концентрациях 0,5-1 г/л  $\text{Ca}^{2+}$  только через 20 минут электрофлотации.

В сульфатной среде (рисунок 3.44), увеличение начальной концентрации ионов  $\text{Ca}^{2+}$  незначительно снижало степень извлечения  $\text{Fe}^{3+}$ . Однако на интенсивность процесса начальная концентрация кальция (II) не влияла – максимальные степени извлечения ионов железа (III) достигались за первые 10 минут электрофлотационного процесса.

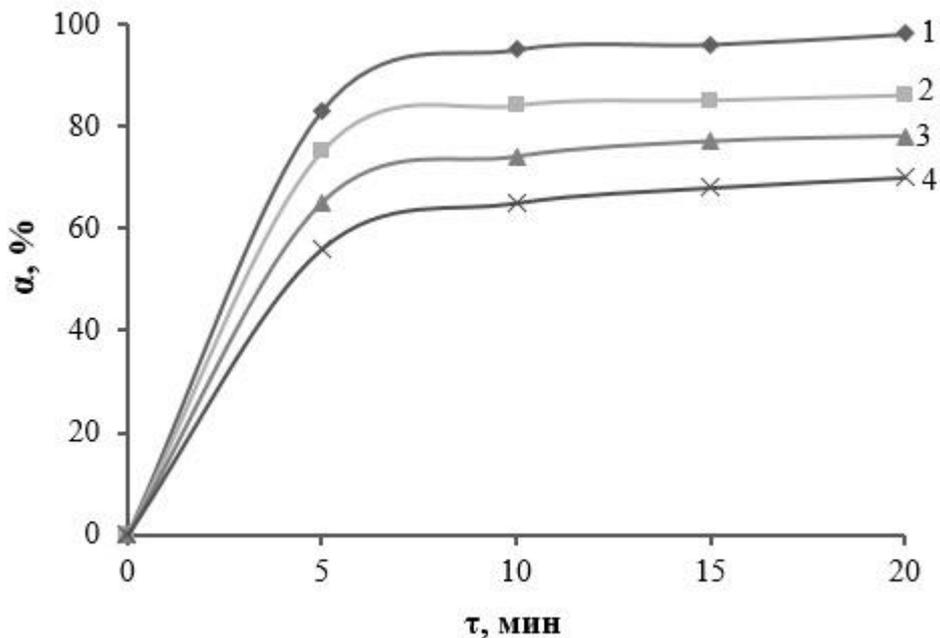


Рисунок 3.44 – Кинетические кривые электрофлотационного извлечения малорастворимого соединения железа (III) из водных растворов в присутствии фоновой соли  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , анионного ПАВ  $\text{NaDDS}$  и ионов кальция (II) различной концентрации :  
 1 – 0 г/л; 2 – 0,25 г/л; 3 – 0,5 г/л; 4 – 1 г/л. Условия эксперимента:  $C(\text{Fe}^{3+}) = 100$  мг/л;  
 $C(\text{Na}_2\text{SO}_4) = 1$  г/л;  $C(\text{ПАВ}) = 5$  мг/л;  $i_v = 0,4$  А/л;  $\text{pH} = 7,0$

Зависимости, представленные на рисунках 3.45 и 3.46, описывают влияние начальной концентрации  $\text{Ca}^{2+}$  на степень извлечения ионов железа (III) из водных растворов  $\text{NaCl}$  и  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  в присутствии неионогенного ПАВ АЛМ-10.

При увеличении концентрации  $\text{Ca}^{2+}$  с 0,5 до 1 г/л в хлоридной среде снижается интенсивность процесса (рисунок 3.45), но эффективность извлечения дисперсной фазы остается неизменной: после 20 минут электрофлотационного процесса извлекается 90% ионов железа (III). Наиболее интенсивно процесс протекает при начальной концентрации  $\text{Ca}^{2+}$  0,25 г/л: максимальная степень извлечения достигается после 10 минут электрофлотации.

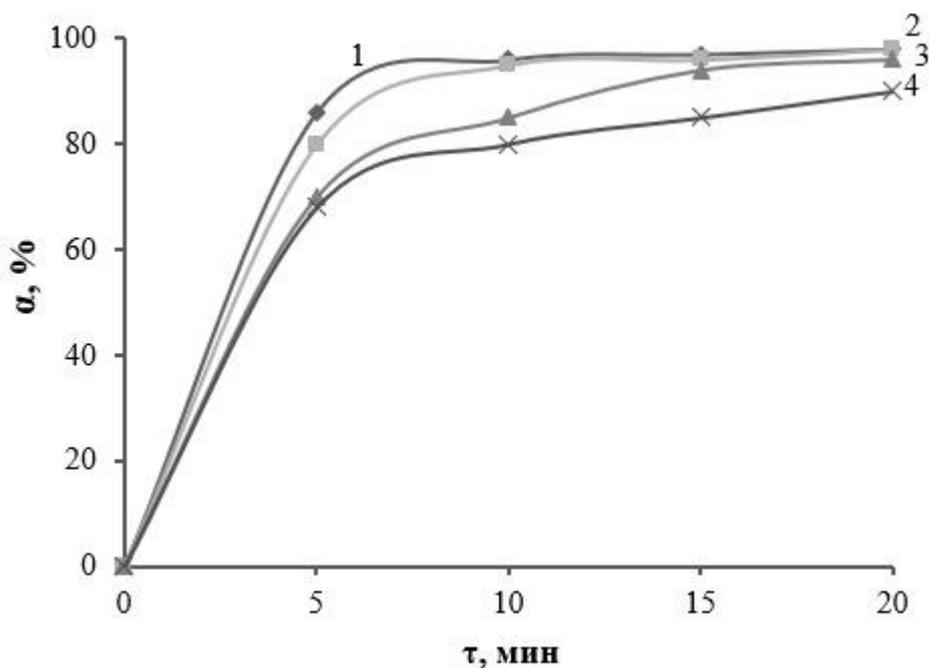


Рисунок 3.45 – Кинетические кривые электрофлотационного извлечения малорастворимого соединения железа (III) из водных растворов в присутствии фоновой соли  $\text{NaCl}$ , неионогенного ПАВ АЛМ-10 и ионов кальция (II) различной концентрации :

1 – 0 г/л; 2 – 0,25 г/л; 3 – 0,5 г/л; 4 – 1 г/л. Условия эксперимента:  $C(\text{Fe}^{3+}) = 100$  мг/л;

$C(\text{NaCl}) = 1$  г/л;  $C(\text{ПАВ}) = 5$  мг/л;  $i_v = 0,4$  А/л;  $\text{pH} = 7,0$

В сульфатной среде процесс извлечения малорастворимого соединения железа (III) процесс протекает недостаточно эффективно: при начальных концентрациях  $\text{Ca}^{2+}$  0,5-1 г/л максимальные степени извлечения достигаются

только после 15 минут процесса. Снижение концентрации ионов кальция (II) до 0,25 г/л позволяет интенсифицировать процесс. Стоит отметить, что увеличение начальной концентрации  $\text{Ca}^{2+}$  снижает эффективность процесса.

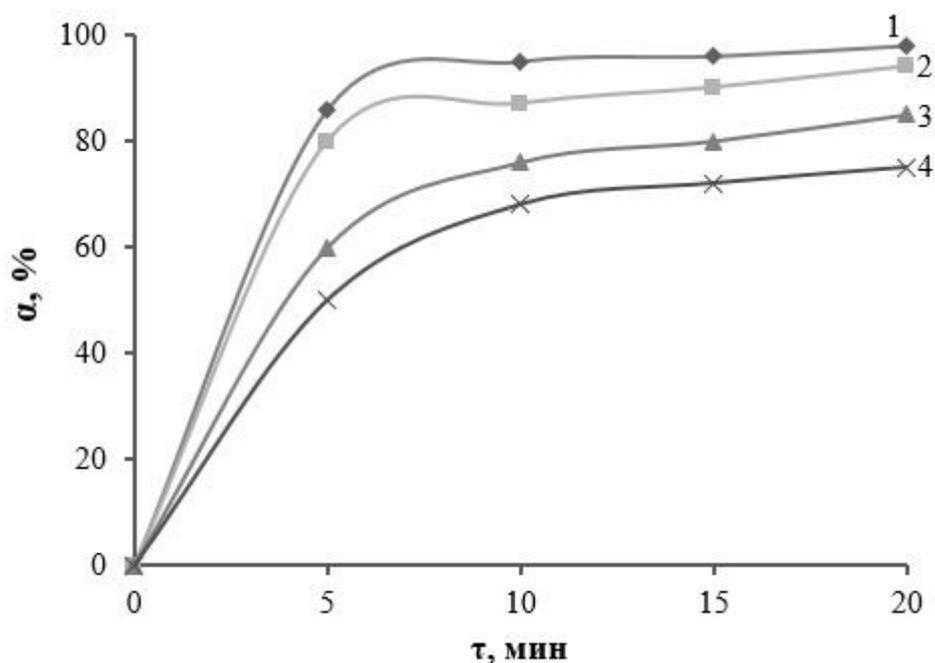


Рисунок 3.46 – Кинетические кривые электрофлотационного извлечения малорастворимого соединения железа (III) из водных растворов в присутствии фоновой соли  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , неионогенного ПАВ АЛМ-10 и ионов кальция (II) различной концентрации : 1 – 0 г/л; 2 – 0,25 г/л; 3 – 0,5 г/л; 4 – 1 г/л. Условия эксперимента:  $C(\text{Fe}^{3+}) = 100$  мг/л;  $C(\text{Na}_2\text{SO}_4) = 1$  г/л;  $C(\text{ПАВ}) = 5$  мг/л;  $i_v = 0,4$  А/л;  $\text{pH} = 7,0$

Изучено влияние начальной концентрации  $\text{Ba}^{2+}$  (0-1 г/л) на электрофлотационное извлечение малорастворимых соединений железа (III) из водных растворов хлоридной и сульфатной среды в присутствии ПАВ различной природы, представлено в таблице 3.11 и на рисунках 3.47-3.52.

Анализ таблицы 3.11 показал, что степень извлечения ионов железа (III) из водных растворов в диапазоне начальной концентрации  $\text{Ba}^{2+}$  от 0,25 до 1 г/л достигает значений 85-98% в присутствии неионогенного (АЛМ-10) и анионного (NaDDS) ПАВ в хлоридной среде. В водном растворе сульфата натрия степень

извлечения ионов железа снижается до 75% только в присутствии неионогенного ПАВ АЛМ-10 при начальной концентрации ионов бария (II) 1 г/л.

В присутствии катионного ПАВ ХЭВ-70 при 0,25-0,5 г/л  $Ba^{2+}$  степень извлечения  $Fe^{3+}$  достигала 60-82% в хлоридной и 80-82% в сульфатной средах.

Таблица 3.11 – Влияние начальной концентрации  $Ba^{2+}$  на степень извлечения ионов железа (III) из водного раствора в присутствии ПАВ различной природы

C( $Ba^{2+}$ ), г/л	Степень извлечения $Fe^{3+}$ , %					
	NaCl			$Na_2SO_4$		
	ХЭВ-70	NaDDS	АЛМ-10	ХЭВ-70	NaDDS	АЛМ-10
0	99	99	98	90	98	98
0,25	82	98	93	82	94	94
0,5	60	98	90	80	90	80
1	51	70	75	63	78	75

Условия экспериментов:  $C(Fe^{3+}) = 100$  мг/л;  $C(\text{фон. соль}) = 1$  г/л;  $C(\text{ПАВ}) = 5$  мг/л;  $i_v = 0,4$  А/л; pH = 7,0; время электрофлотации – 20 минут

Зависимости, приведенные на рисунках 3.47 и 3.48 показали, что увеличение начальной концентрации  $Ba^{2+}$  до 1 г/л в водном растворе катионного ПАВ ХЭВ-70 снижает степень извлечения до 51 и 63% в хлоридной и сульфатной среде соответственно. Кроме того, интенсивность процесса в водном растворе NaCl уменьшается – максимальная степень извлечения достигается только после 15 минут электрофлотации. Тогда как в присутствии  $Na_2SO_4$  уже после 10 минут процесса степень извлечения  $Fe^{3+}$  достигает своего максимума.

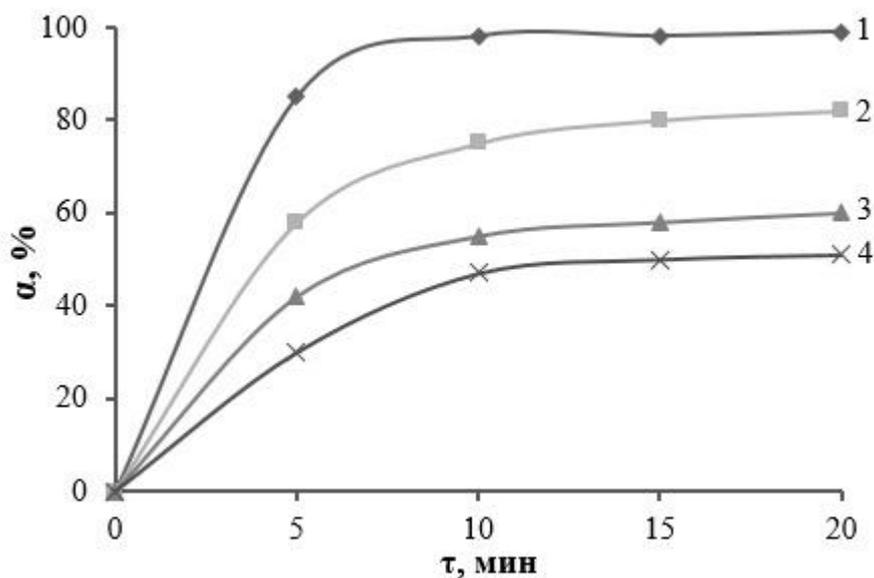


Рисунок 3.47 – Кинетические кривые электрофлотационного извлечения малорастворимого соединения железа (III) из водных растворов в присутствии фоновой соли NaCl, катионного ПАВ ХЭВ-70 и ионов бария (II) различной концентрации : 1 – 0 г/л; 2 – 0,25 г/л; 3 – 0,5 г/л; 4 – 1 г/л. Условия эксперимента:  $C(\text{Fe}^{3+}) = 100$  мг/л;  $C(\text{NaCl}) = 1$  г/л;  $C(\text{ПАВ}) = 5$  мг/л;  $i_v = 0,4$  А/л;  $\text{pH} = 7,0$

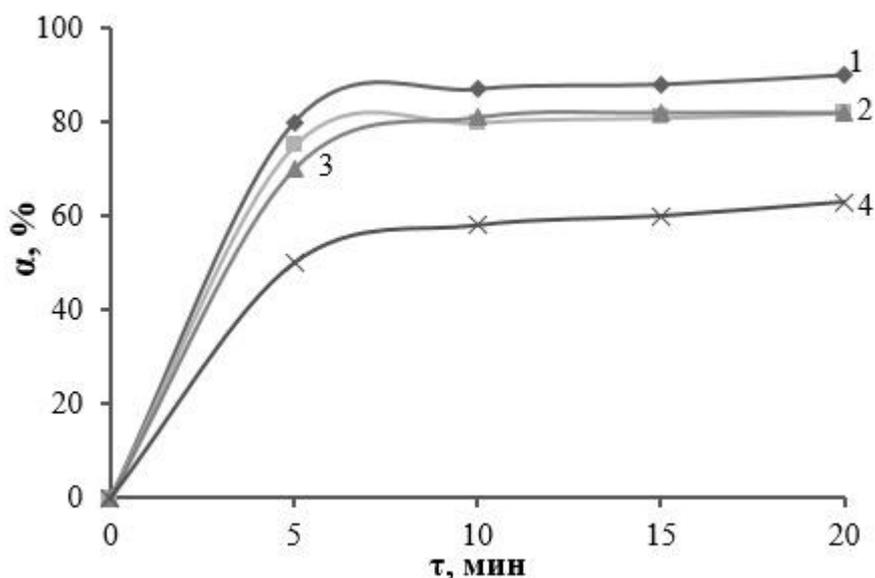


Рисунок 3.48 – Кинетические кривые электрофлотационного извлечения малорастворимого соединения железа (III) из водных растворов в присутствии фоновой соли  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , катионного ПАВ ХЭВ-70 и ионов бария (II) различной концентрации : 1 – 0 г/л; 2 – 0,25 г/л; 3 – 0,5 г/л; 4 – 1 г/л. Условия эксперимента:  $C(\text{Fe}^{3+}) = 100$  мг/л;  $C(\text{Na}_2\text{SO}_4) = 1$  г/л;  $C(\text{ПАВ}) = 5$  мг/л;  $i_v = 0,4$  А/л;  $\text{pH} = 7,0$

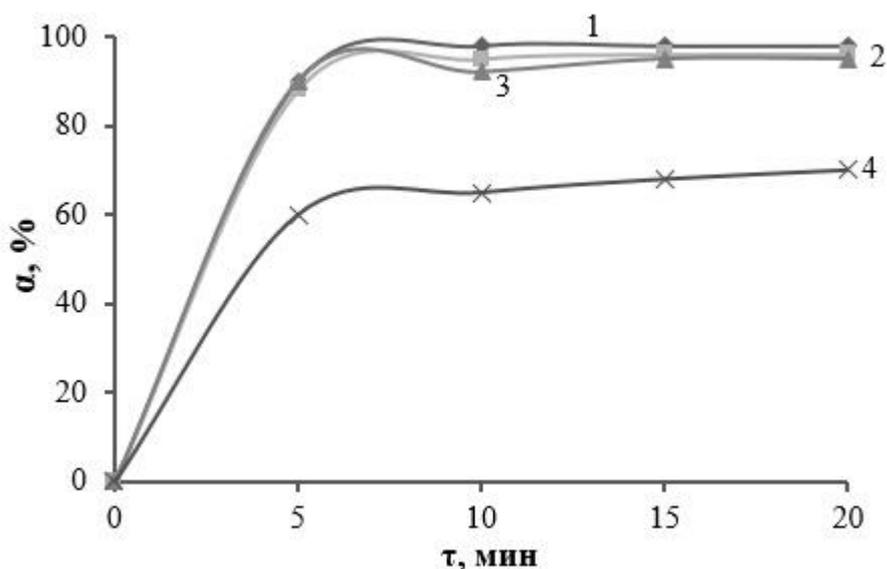


Рисунок 3.49 – Кинетические кривые электрофлотационного извлечения малорастворимого соединения железа (III) из водных растворов в присутствии фоновой соли NaCl, анионного ПАВ NaDDS и ионов бария (II) различной концентрации :  
 1 – 0 г/л; 2 – 0,25 г/л; 3 – 0,5 г/л; 4 – 1 г/л. Условия эксперимента:  $C(\text{Fe}^{3+}) = 100$  мг/л;  
 $C(\text{NaCl}) = 1$  г/л;  $C(\text{ПАВ}) = 5$  мг/л;  $i_v = 0,4$  А/л; pH = 7,0

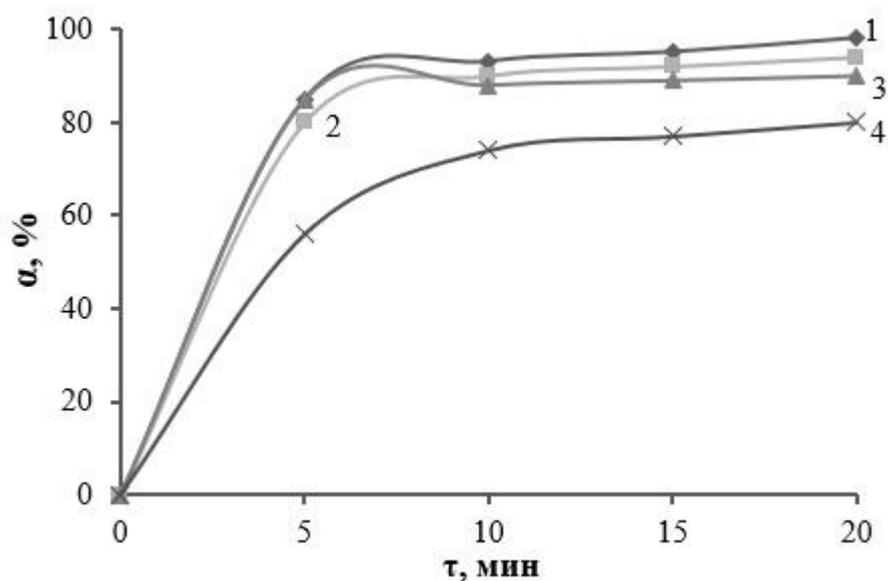


Рисунок 3.50 – Кинетические кривые электрофлотационного извлечения малорастворимого соединения железа (III) из водных растворов в присутствии фоновой соли  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , анионного ПАВ NaDDS и ионов бария (II) различной концентрации :  
 1 – 0 г/л; 2 – 0,25 г/л; 3 – 0,5 г/л; 4 – 1 г/л. Условия эксперимента:  $C(\text{Fe}^{3+}) = 100$  мг/л;  
 $C(\text{Na}_2\text{SO}_4) = 1$  г/л;  $C(\text{ПАВ}) = 5$  мг/л;  $i_v = 0,4$  А/л; pH = 7,0

Интенсивность и эффективность процесса извлечения малорастворимого соединения железа (III) из водных растворов, содержащих анионное ПАВ NaDDS (рисунки 3.49, 3.50), не изменяются с ростом начальной концентрации  $Ba^{2+}$  с 0,25 до 0,5 г/л. Однако при увеличении концентрации  $Ba^{2+}$  до 1 г/л, степень извлечения ионов железа (III) снижается до 70-78% за 10 минут.

В водном растворе NaCl в присутствии неионогенного ПАВ АЛМ-10 (рисунок 3.51), процесс извлечения частиц малорастворимого соединения железа протекает эффективно (степень извлечения 90-93%), если начальная концентрация  $Ba^{2+}$  находится в диапазоне с 0,25 до 0,5 г/л. Однако интенсивность процесса невелика – максимальное извлечение дисперсной фазы достигается только после 20 минут процесса.

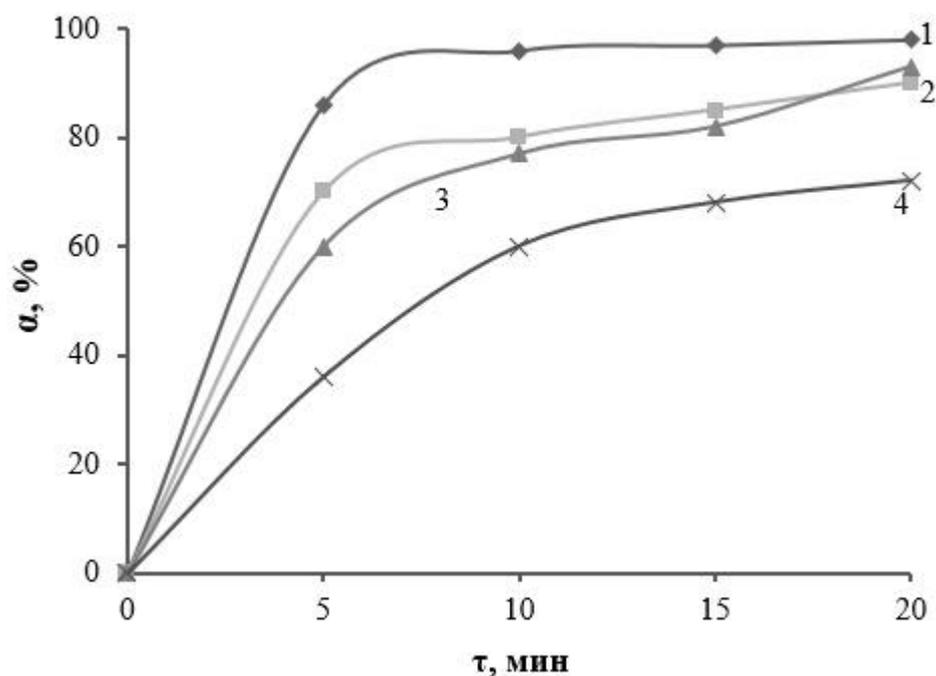


Рисунок 3.51 – Кинетические кривые электрофлотационного извлечения малорастворимого соединения железа (III) из водных растворов в присутствии фоновой соли NaCl, неионогенного ПАВ АЛМ-10 и ионов бария (II) различной концентрации : 1 – 0 г/л; 2 – 0,25 г/л; 3 – 0,5 г/л; 4 – 1 г/л. Условия эксперимента:  $C(Fe^{3+}) = 100$  мг/л;  $C(NaCl) = 1$  г/л;  $C(ПАВ) = 5$  мг/л;  $i_v = 0,4$  А/л;  $pH = 7,0$

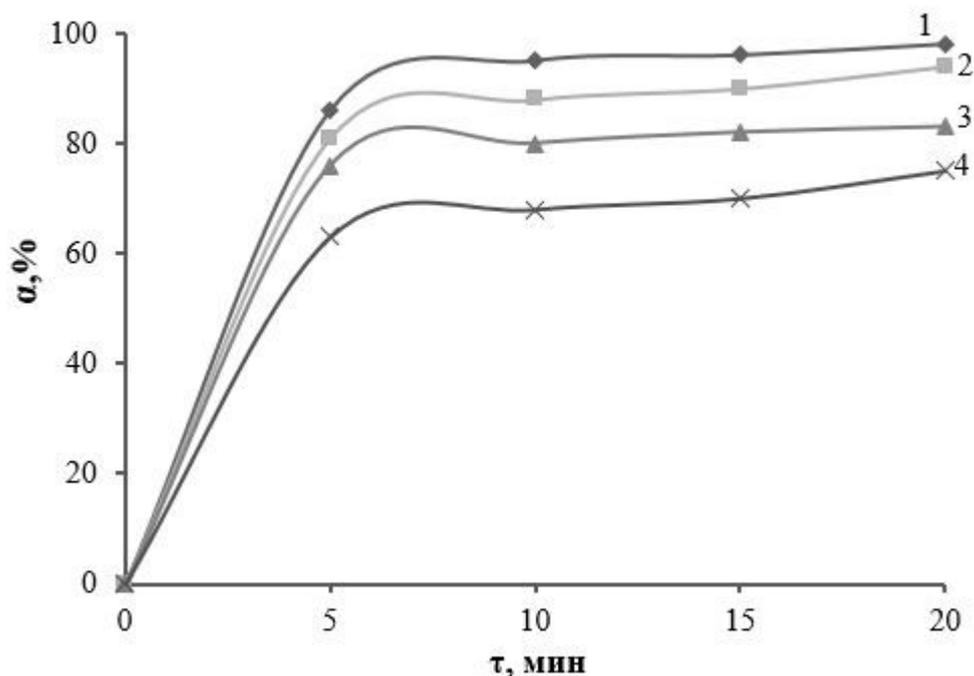


Рисунок 3.52 – Кинетические кривые электрофлотационного извлечения малорастворимого соединения железа (III) из водных растворов в присутствии фоновой соли  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , неионогенного ПАВ АЛМ-10 и ионов бария (II) различной концентрации : 1 – 0 г/л; 2 – 0,25 г/л; 3 – 0,5 г/л; 4 – 1 г/л. Условия эксперимента:  $C(\text{Fe}^{3+}) = 100$  мг/л;  $C(\text{Na}_2\text{SO}_4) = 1$  г/л;  $C(\text{ПАВ}) = 5$  мг/л;  $i_v = 0,4$  А/л;  $\text{pH} = 7,0$

В сульфатной среде (рисунок 3.52) при начальной концентрации ионов бария (II) 0,25-0,5 г/л процесс протекает быстро: за 5 минут электрофлотации степень извлечения ионов железа достигает 75-80%, а через 10 минут от начала процесса достигаются максимальные значения степени извлечения 80-94%. При увеличении концентрации ионов  $\text{Ba}^{2+}$  до 1 г/л через 20 минут электрофлотационного процесса извлечение ионов железа (III) снижается до 75%.

### 3.5. Влияние ПАВ на эффективность извлечения смеси малорастворимых соединений железа (III), алюминия (III) и хрома (III) в присутствии ионов $Mg^{2+}$ , $Ca^{2+}$ , $Ba^{2+}$

На рисунках 3.53-3.55 представлены результаты исследований влияния ионов щелочноземельного металла  $Mg^{2+}$  и ПАВ различной природы на процесс электрофлотационного извлечения смеси малорастворимых соединений железа (III), алюминия (III) и хрома (III) из водных растворов в сульфатной среде. В отсутствие добавки ПАВ присутствие ионов магния (II) оказывает отрицательное влияние на процесс извлечения смеси малорастворимых соединений металлов, при этом степень извлечения ионов металлов (III) составляет 15% ( $Fe^{3+}$ ), 10% ( $Al^{3+}$ ), 11% ( $Cr^{3+}$ ).

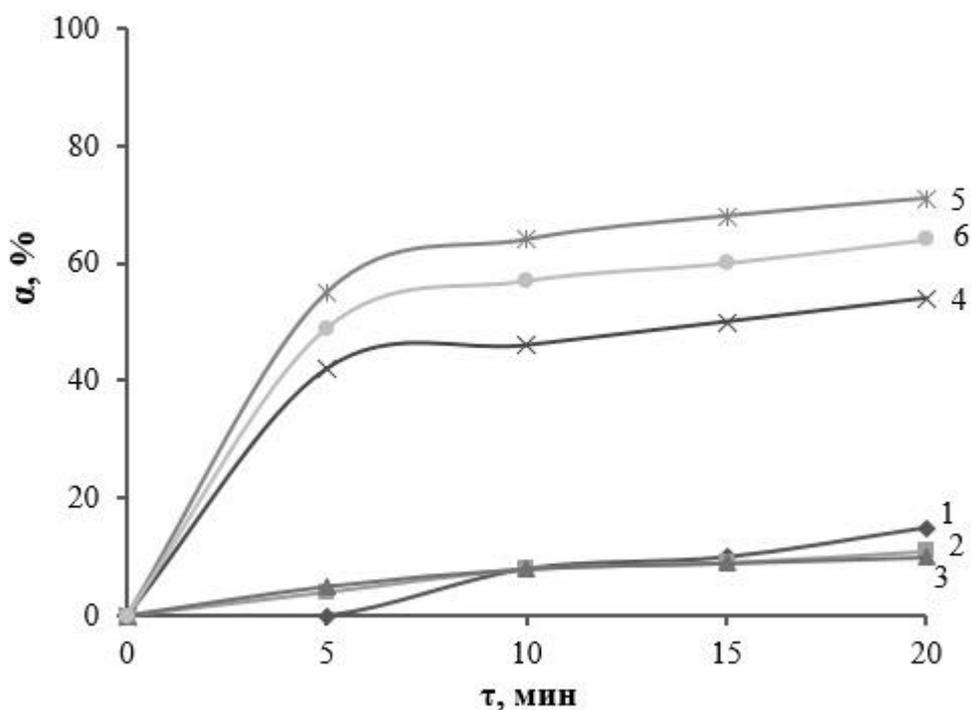


Рисунок 3.53 – Кинетические кривые электрофлотационного извлечения смеси малорастворимых соединений трехвалентных металлов (Fe, Al, Cr) в присутствии фоновой соли  $Na_2SO_4$ , катионного ПАВ ХЭВ-70 и ионов магния (II):

1 – Fe (III); 2 – Al (III); 3 – Cr (III); 4 – Fe (III) + ХЭВ-70; 5 – Al (III) + ХЭВ-70; 6 – Cr (III) + ХЭВ-70. Условия эксперимента:  $C(\Sigma Me^{3+}) = 90$  мг/л;  $C(\text{каждого } Me^{3+}) = 30$  мг/л;  $C(Mg^{2+}) = 0,5$  г/л;  $C(Na_2SO_4) = 1$  г/л;  $C(\text{ПАВ}) = 5$  мг/л;  $i_v = 0,4$  А/л;  $pH = 7,0$

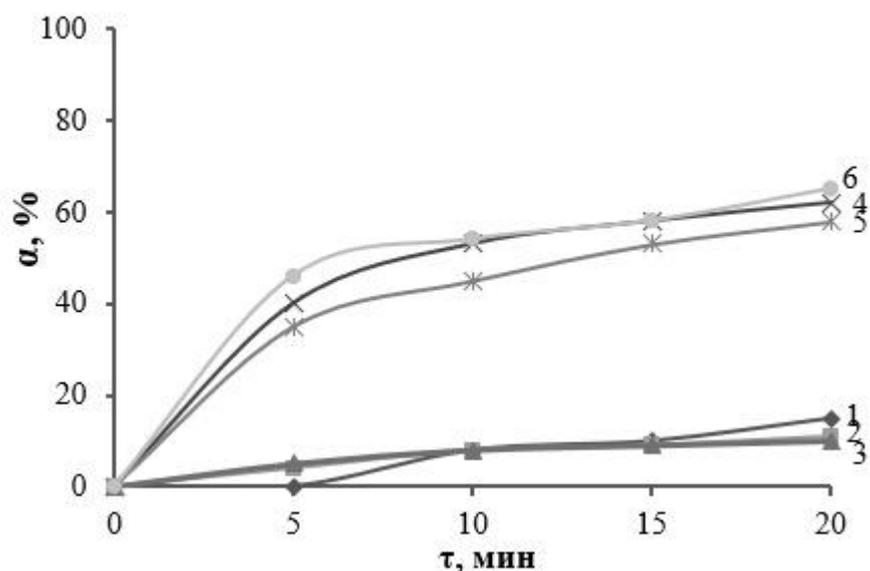


Рисунок 3.54 – Кинетические кривые электрофлотационного извлечения смеси малорастворимых соединений трехвалентных металлов (Fe, Al, Cr) в присутствии фоновой соли  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , неионогенного ПАВ АЛМ-10 и ионов магния (II):

1 – Fe (III); 2 – Al (III); 3 – Cr (III); 4 – Fe (III)+ АЛМ-10; 5 – Al (III) + АЛМ-10;

6 – Cr (III) + АЛМ-10. Условия эксперимента:  $C(\Sigma\text{Me}^{3+}) = 90$  мг/л;  $C(\text{каждого Me}^{3+}) = 30$  мг/л;  $C(\text{Mg}^{2+}) = 0,5$  г/л;  $C(\text{Na}_2\text{SO}_4) = 1$  г/л;  $C(\text{ПАВ}) = 5$  мг/л;  $i_v = 0,4$  А/л;  $\text{pH} = 7,0$

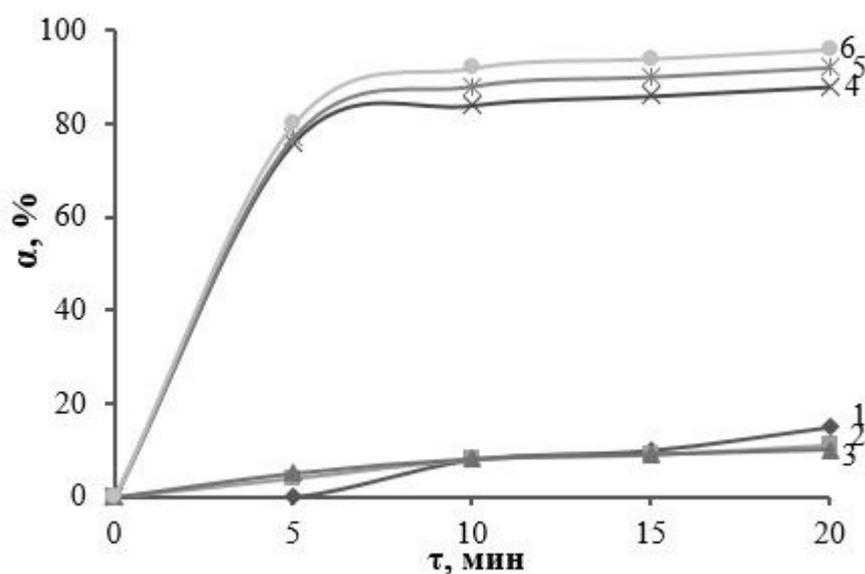


Рисунок 3.55 – Кинетические кривые электрофлотационного извлечения смеси малорастворимых соединений трехвалентных металлов (Fe, Al, Cr) в присутствии фоновой соли  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , анионного ПАВ NaDDS и ионов магния (II):

1 – Fe (III); 2 – Al (III); 3 – Cr (III); 4 – Fe (III)+ NaDDS; 5 – Al (III) + NaDDS;

6 – Cr (III) + NaDDS. Условия эксперимента:  $C(\Sigma\text{Me}^{3+}) = 90$  мг/л;  $C(\text{каждого Me}^{3+}) = 30$  мг/л;  $C(\text{Mg}^{2+}) = 0,5$  г/л;  $C(\text{Na}_2\text{SO}_4) = 1$  г/л;  $C(\text{ПАВ}) = 5$  мг/л;  $i_v = 0,4$  А/л;  $\text{pH} = 7,0$

Введение в систему ПАВ зависимо от его природы положительно влияет на степень извлечения ионов всех трехвалентных металлов. Стоит отметить, что наибольший эффект наблюдается при добавлении анионного ПАВ NaDDS (рисунок 3.55). В присутствии анионного ПАВ и  $Mg^{2+}$  электрофлотационный процесс протекает интенсивно – за 5 минут электрофлотации степень извлечения ионов трехвалентных металлов достигает 80-82%, а через 20 минут возрастает до 94-96%. Данное влияние анионного ПАВ связано с увеличением размера флотируемых частиц и гидрофобизацией поверхности дисперсной фазы смеси малорастворимых соединений железа, алюминия, хрома [169].

В таблице 3.12 приведены результаты экспериментов по влиянию  $Mg^{2+}$  на извлечение смеси малорастворимых соединений трехвалентных металлов из водных растворов  $Na_2SO_4$  в присутствии ПАВ различной природы методами электрофлотации (20 минут) и последующей фильтрации.

Установлено, что в отсутствие добавок ПАВ эффективность извлечения образующейся дисперсной фазы после дополнительной стадии фильтрования увеличивается, однако в системе остается еще до 23, 30 и 35% ионов алюминия, хрома и железа соответственно

Таблица. 3.12 – Влияние ПАВ различной природы на степень извлечения ионов железа (III), алюминия (III) и хрома (III) из их смеси в водном растворе, содержащем  $Mg^{2+}$  и фоновую соль  $Na_2SO_4$

Добавки	$Fe^{3+}$		$Al^{3+}$		$Cr^{3+}$	
	$\alpha_{20}, \%$	$\alpha_{20+\Phi}, \%$	$\alpha_{20}, \%$	$\alpha_{20+\Phi}, \%$	$\alpha_{20}, \%$	$\alpha_{20+\Phi}, \%$
Без добавок + $Mg^{2+}$	15	65	11	77	10	70
ХЭВ-70 + $Mg^{2+}$	58	96	65	99	73	97
NaDDS + $Mg^{2+}$	88	90	86	98	92	95
АЛМ-10 + $Mg^{2+}$	58	80	55	85	62	89

Условия эксперимента:  $C(\Sigma Me^{3+}) = 90$  мг/л;  $C(\text{каждого } Me^{3+}) = 30$  мг/л;  $C(Mg^{2+}) = 0,5$  г/л;  $C(Na_2SO_4) = 1$  г/л;  $C(\text{ПАВ}) = 5$  мг/л;  $i_v = 0,4$  А/л; pH = 7,0; время электрофлотации – 20 минут

Дополнительное фильтрование повышает степень извлечения ионов трехвалентных металлов из их смеси до 90-99% в присутствии катионного и анионного ПАВ. Введение неионогенного поверхностно-активного вещества снижает эффективность извлечения образующейся дисперсной фазы: степень извлечения ионов металлов достигает значений 80-89%.

Также исследовано влияние ионов кальция (II) на степень извлечения ионов трехвалентных металлов из их смеси в водном растворе в присутствии ПАВ различной природы. Результаты представлены на рисунках 3.56-3.58.

При добавлении катионного поверхностно-активного вещества наиболее эффективно водный раствор очищается от ионов алюминия из смеси трехвалентных металлов, при этом степень извлечения  $Al^{3+}$  составляет 98% (рисунок 3.56, кривая 5).

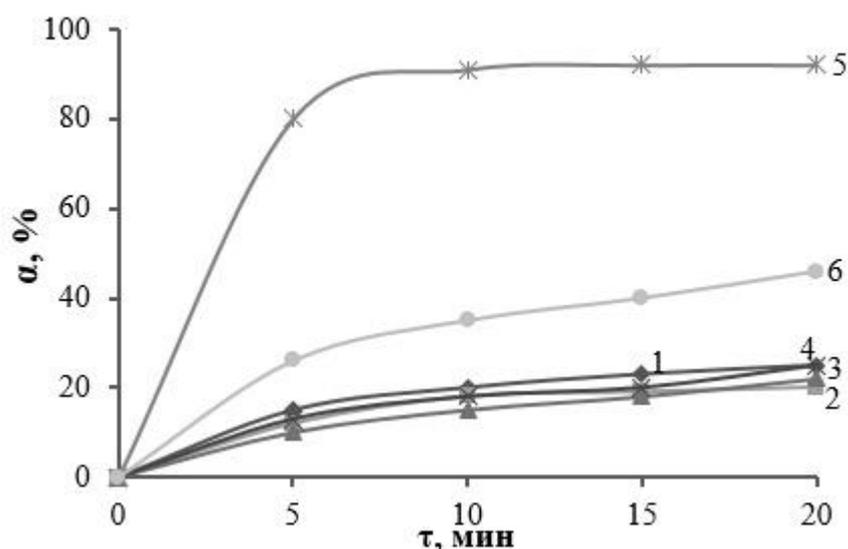


Рисунок 3.56 – Кинетические кривые электрофлотационного извлечения смеси малорастворимых соединений трехвалентных металлов (Fe, Al, Cr) в присутствии фоновой соли  $Na_2SO_4$ , катионного ПАВ ХЭВ-70 и ионов кальция (II):

1 – Fe (III); 2 – Al (III); 3 – Cr (III); 4 – Fe (III) + ХЭВ-70; 5 – Al (III) + ХЭВ-70; 6 – Cr (III) + ХЭВ-70. Условия эксперимента:  $C(\Sigma Me^{3+}) = 90$  мг/л;  $C(\text{каждого } Me^{3+}) = 30$  мг/л;  $C(Ca^{2+}) = 0,5$  г/л;  $C(Na_2SO_4) = 1$  г/л;  $C(\text{ПАВ}) = 5$  мг/л;  $i_v = 0,4$  А/л;  $pH = 7,0$

Влияние катионного ПАВ на извлечение ионов железа (III) и хрома (III) проявляется значительно хуже: степень извлечения  $\text{Cr}^{3+}$  достигает 42% (кривая б),  $\text{Fe}^{3+}$  - 22% (кривая 4).

Как видно из рисунка 3.57, добавление в водный раствор анионного ПАВ NaDDS приводит к интенсификации и повышению эффективности процесса извлечения дисперсной фазы. Максимальное значение степени извлечения для всех металлов составляет 90-91% (кривые 4-6) в течение 10 минут. Влияние анионного ПАВ связано с гидрофобизацией поверхности образующейся дисперсной фазы и вытеснением с нее молекул  $\text{H}_2\text{O}$ .

Установлено, что введение в водный раствор неионогенного поверхностно-активного вещества АЛМ-10 (рисунок 3.58) не оказывает влияния процесс электрофлотационного извлечения дисперсной фазы, при этом степень извлечения ионов всех металлов не превышает 30%.

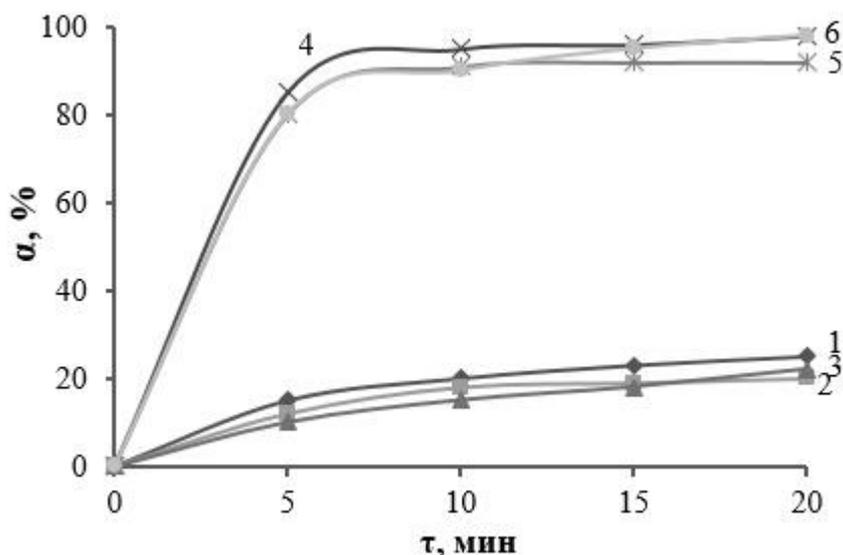


Рисунок 3.57 – Кинетические кривые электрофлотационного извлечения смеси малорастворимых соединений трехвалентных металлов (Fe, Al, Cr) в присутствии фоновой соли  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , анионного ПАВ NaDDS и ионов кальция (II):

1 – Fe (III); 2 – Al (III); 3 – Cr (III); 4 – Fe (III) + NaDDS; 5 – Al (III) + NaDDS; 6 – Cr (III) + NaDDS. Условия эксперимента:  $C(\Sigma\text{Me}^{3+}) = 90$  мг/л;  $C(\text{каждого Me}^{3+}) = 30$  мг/л;  $C(\text{Ca}^{2+}) = 0,5$  г/л;  $C(\text{Na}_2\text{SO}_4) = 1$  г/л;  $C(\text{ПАВ}) = 5$  мг/л;  $i_v = 0,4$  А/л;  $\text{pH} = 7,0$

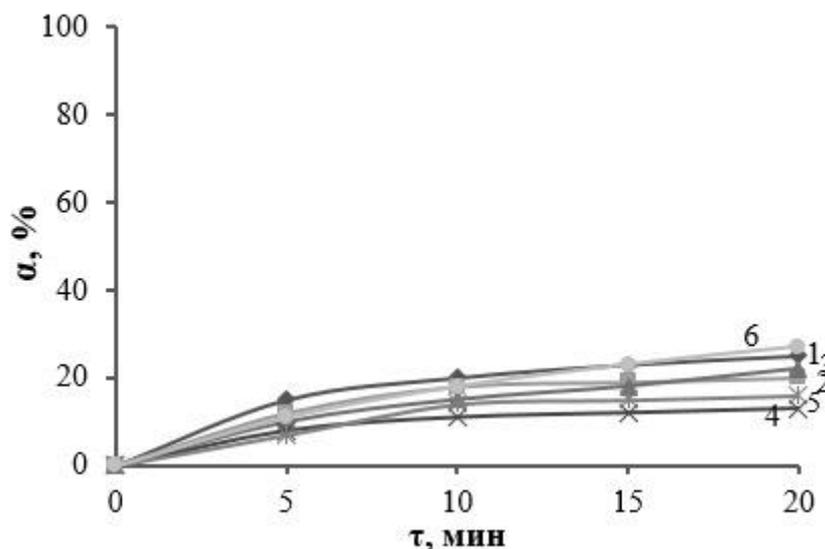


Рисунок 3.58 – Кинетические кривые электрофлотационного извлечения смеси малорастворимых соединений трехвалентных металлов (Fe, Al, Cr) в присутствии фоновой соли  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , неионогенного ПАВ АЛМ-10 и ионов кальция (II):

1 – Fe (III); 2 – Al (III); 3 – Cr (III); 4 – Fe (III)+ АЛМ -10; 5 – Al (III) + АЛМ -10; 6 – Cr (III) + АЛМ -10. Условия эксперимента:  $C(\Sigma\text{Me}^{3+}) = 90$  мг/л;  $C(\text{каждого Me}^{3+}) = 30$  мг/л;  $C(\text{Ca}^{2+}) = 0,5$  г/л;  $C(\text{Na}_2\text{SO}_4) = 1$  г/л;  $C(\text{ПАВ}) = 5$  мг/л;  $i_v = 0,4$  А/л;  $\text{pH} = 7,0$

После завершения электрофлотационного процесса была проведена дополнительная фильтрация водных растворов, которая позволила повысить эффективность извлечения дисперсной фазы.

В табл. 3.13 представлены результаты электрофлотационного и фильтрационного извлечения ионов трехвалентных металлов из их смеси в водном растворе в присутствии поверхностно-активных веществ различной природы и катиона  $\text{Ca}^{2+}$ .

Как видно из представленных данных в таблице 3.13, метод электрофлотации эффективен позволяет извлекать дисперсную фазу, содержащую смесь металлов, в присутствии анионного ПАВ NaDDS: степени извлечения ионов железа, алюминия и хрома соответственно равны 95, 92 и 98%.

Присутствие в водном растворе неионогенного ПАВ АЛМ-10 снижает эффективность извлечения дисперсной фазы. Степень извлечения ионов металлов не превышает 30%.

Таблица 3.13 – Влияние ПАВ различной природы на степень извлечения ионов железа, алюминия и хрома из их смеси в водном растворе, содержащем  $\text{Ca}^{2+}$  и фоновую соль  $\text{Na}_2\text{SO}_4$

Добавки	$\text{Fe}^{3+}$		$\text{Al}^{3+}$		$\text{Cr}^{3+}$	
	$\alpha_{20}, \%$	$\alpha_{20+\Phi}, \%$	$\alpha_{20}, \%$	$\alpha_{20+\Phi}, \%$	$\alpha_{20}, \%$	$\alpha_{20+\Phi}, \%$
Без добавок + $\text{Ca}^{2+}$	25	86	20	85	22	80
ХЭВ-70 + $\text{Ca}^{2+}$	25	90	90	95	46	89
NaDDS + $\text{Ca}^{2+}$	95	98	92	97	98	99
АЛМ-10 + $\text{Ca}^{2+}$	13	95	16	98	27	90

Условия эксперимента:  $C(\Sigma\text{Me}^{3+}) = 90$  мг/л;  $C(\text{каждого Me}^{3+}) = 30$  мг/л;  $C(\text{Ca}^{2+}) = 0,5$  г/л;  $C(\text{Na}_2\text{SO}_4) = 1$  г/л;  $C(\text{ПАВ}) = 5$  мг/л;  $i_v = 0,4$  А/л;  $\text{pH} = 7,0$ ; время электрофлотации – 20 минут

В присутствии катионного поверхностно-активного вещества ХЭВ-70 увеличивает степень извлечения  $\text{Al}^{3+}$  (90%) из водного раствора, содержащего смесь ионов трехвалентных металлов. Хром и железо извлекаются недостаточно эффективно (46 и 25% соответственно).

На рисунках 3.59-3.61 представлены кинетические зависимости электрофлотационного процесса извлечения дисперсной фазы, содержащей смесь трехвалентных металлов, из водных растворов в присутствии  $\text{Ba}^{2+}$ . Ионы  $\text{Ba}^{2+}$  снижают эффективность и интенсивность процесса электрофлотационного извлечения образуемой дисперсной фазы в отсутствие поверхностно-активных веществ (рисунки 3.59-3.61, кривые 1-3). Степень извлечения ионов железа, алюминия и хрома из водных растворов, содержащих  $\text{Ba}^{2+}$ , и не превышает 26, 37 и 59% соответственно после 20 минут электрофлотации.

При добавлении в раствор катионного и неионогенного ПАВ эффективность процесса электрофлотационного извлечения дисперсной фазы

увеличивается, однако степень извлечения металлов не превышает 65% (АЛМ-10) и 81% (ХЭВ-70). Присутствие в растворе анионного ПАВ значительно интенсифицирует процесс и повышает его эффективность: после 15 минут процесса степени извлечения ионов металлов достигают 90-97%.

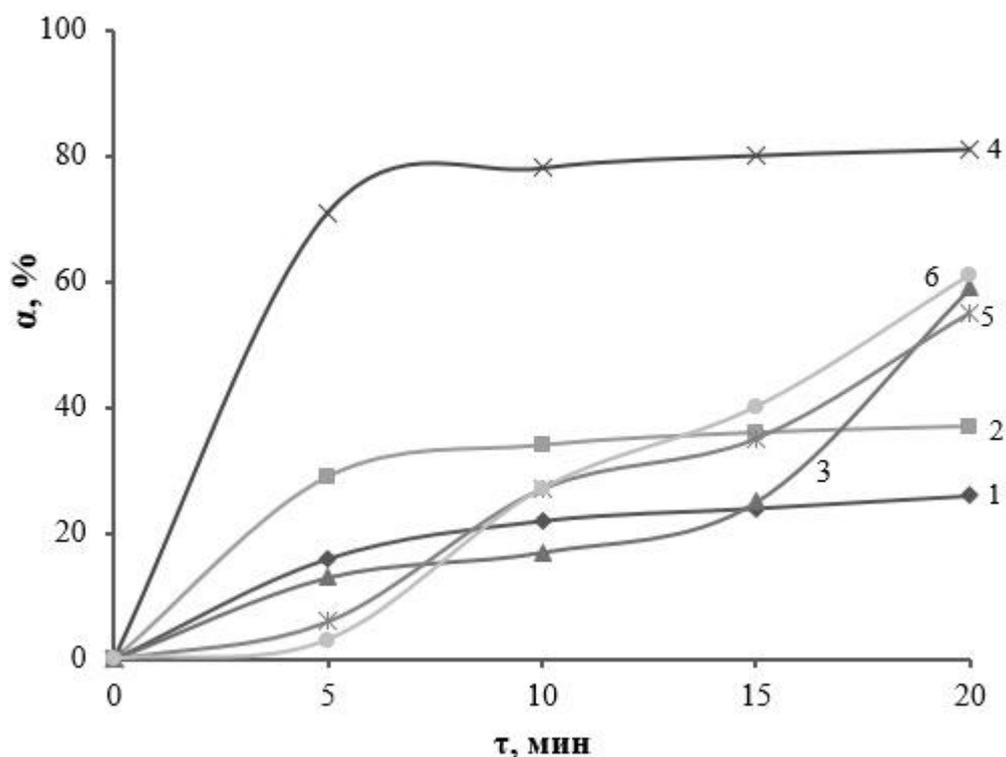


Рисунок 3.59 – Кинетические кривые электрофлотационного извлечения смеси малорастворимых соединений трехвалентных металлов (Fe, Al, Cr) в присутствии фоновой соли  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , катионного ПАВ ХЭВ-70 и ионов бария (II):

1 – Fe (III); 2 – Al (III); 3 – Cr (III); 4 – Fe (III) + ХЭВ-70; 5 – Al (III) + ХЭВ-70; 6 – Cr (III) + ХЭВ-70. Условия эксперимента:  $C(\Sigma\text{Me}^{3+}) = 90$  мг/л;  $C(\text{каждого Me}^{3+}) = 30$  мг/л;  $C(\text{Ba}^{2+}) = 0,5$  г/л;  $C(\text{Na}_2\text{SO}_4) = 1$  г/л;  $C(\text{ПАВ}) = 5$  мг/л;  $i_v = 0,4$  А/л;  $\text{pH} = 7,0$

Как видно из представленных данных (рисунок 3.60), присутствие в растворе анионного ПАВ NaDDS положительно влияет на извлечение дисперсной фазы. В течение 10 минут степень извлечения ионов железа составила 90% (кривая 4), ионов алюминия - 80% (кривая 5), ионов хрома - 97% (кривая 6).

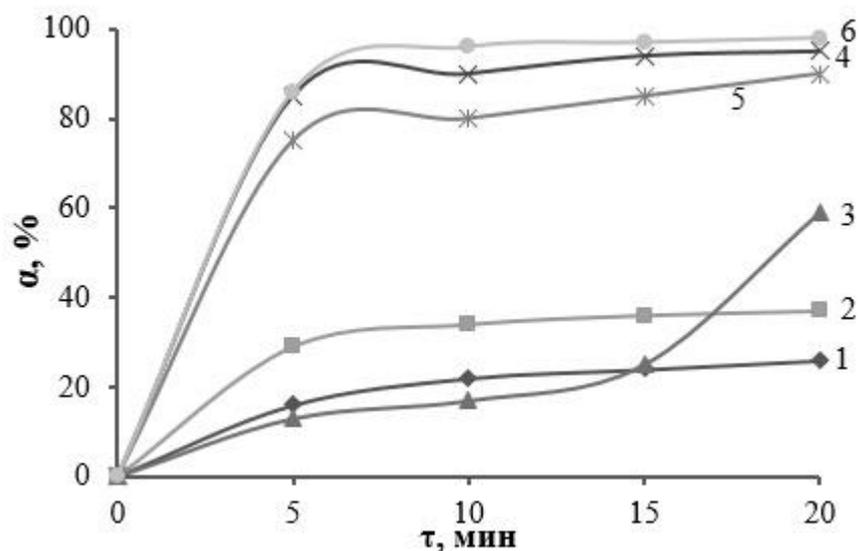


Рисунок 3.60 – Кинетические кривые электрофлотационного извлечения смеси малорастворимых соединений трехвалентных металлов (Fe, Al, Cr) в присутствии фоновой соли  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , анионного ПАВ NaDDS и ионов кальция (II):

1 – Fe (III); 2 – Al (III); 3 – Cr (III); 4 – Fe (III)+ NaDDS; 5 – Al (III) + NaDDS; 6 – Cr (III) + NaDDS. Условия эксперимента:  $C(\Sigma\text{Me}^{3+}) = 90$  мг/л;  $C(\text{каждого Me}^{3+}) = 30$  мг/л;  $C(\text{Ba}^{2+}) = 0,5$  г/л;  $C(\text{Na}_2\text{SO}_4) = 1$  г/л;  $C(\text{ПАВ}) = 5$  мг/л;  $i_v = 0,4$  А/л; pH = 7,0

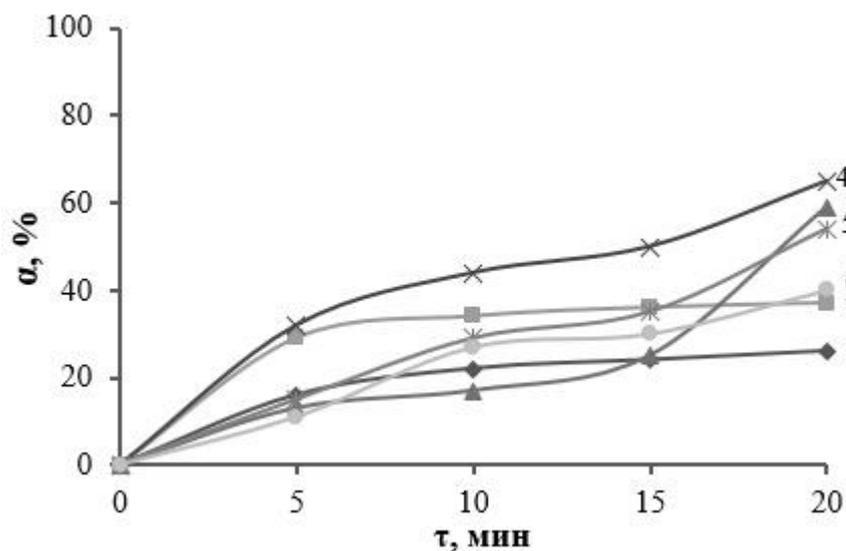


Рисунок 3.61 – Кинетические кривые электрофлотационного извлечения смеси малорастворимых соединений трехвалентных металлов (Fe, Al, Cr) в присутствии фоновой соли  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , неионогенного ПАВ АЛМ-10 и ионов бария (II):

1 – Fe (III); 2 – Al (III); 3 – Cr (III); 4 – Fe (III)+ АЛМ -10; 5 – Al (III) + АЛМ -10; 6 – Cr (III) + АЛМ -10. Условия эксперимента:  $C(\Sigma\text{Me}^{3+}) = 90$  мг/л;  $C(\text{каждого Me}^{3+}) = 30$  мг/л;  $C(\text{Ba}^{2+}) = 0,5$  г/л;  $C(\text{Na}_2\text{SO}_4) = 1$  г/л;  $C(\text{ПАВ}) = 5$  мг/л;  $i_v = 0,4$  А/л; pH = 7,0

Введение в водный раствор неионогенного ПАВ АЛМ-10 (рисунок 3.61) не улучшает процесс извлечения образующейся дисперсной фазы. Кроме того, степень извлечения только по ионам железа (65%), ионы алюминия и хрома извлекаются только на 54 и 40% соответственно.

В таблице 3.14 приведены результаты исследований влияния  $\text{Ba}^{2+}$  на степень извлечения ионов трехвалентных металлов из их смеси в водном растворе в присутствии ПАВ различной природы в процессах электрофлотации (20 минут) и последующей фильтрации.

Таблица 3.14 – Влияние ПАВ различной природы на степень извлечения ионов железа, алюминия и хрома из их смеси в водном растворе, содержащем  $\text{Ba}^{2+}$  и фоновую соль  $\text{Na}_2\text{SO}_4$

Добавки	$\text{Fe}^{3+}$		$\text{Al}^{3+}$		$\text{Cr}^{3+}$	
	$\alpha_{20}, \%$	$\alpha_{20+\Phi}, \%$	$\alpha_{20}, \%$	$\alpha_{20+\Phi}, \%$	$\alpha_{20}, \%$	$\alpha_{20+\Phi}, \%$
Без добавок + $\text{Ba}^{2+}$	26	99	37	92	59	97
ХЭВ-70 + $\text{Ba}^{2+}$	81	95	55	96	61	91
NaDDS + $\text{Ba}^{2+}$	95	97	92	98	97	98
АЛМ-10 + $\text{Ba}^{2+}$	65	99	54	97	40	96

Условия эксперимента:  $C(\Sigma\text{Me}^{3+}) = 90$  мг/л;  $C(\text{каждого } \text{Me}^{3+}) = 30$  мг/л;  $C(\text{Ba}^{2+}) = 0,5$  г/л;  $C(\text{Na}_2\text{SO}_4) = 1$  г/л;  $C(\text{ПАВ}) = 5$  мг/л;  $i_v = 0,4$  А/л;  $\text{pH} = 7,0$ ; время электрофлотации – 20 минут

Присутствие в модельном водном растворе анионного ПАВ оказывает положительное влияние на электрофлотационный процесс извлечения дисперсной фазы, содержащей железо, алюминий и хром. Как и предыдущих исследованиях, дополнительная стадия фильтрования позволяет практически полностью извлекать ионы железа, алюминия и хрома при их совместном присутствии в сточной воде.

### 3.6. Влияние состава системы на электрокинетический потенциал дисперсной фазы

Из экспериментальных результатов по влиянию ПАВ и  $\text{Ca}^{2+}$  на  $\zeta$ -потенциал дисперсной фазы в водном растворе (табл. 3.15) видно, что заряд поверхности частиц в растворе  $\text{NaCl}$  близок к нулю, в растворе  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  он имеет более отрицательное значение за счет адсорбции сульфат ионов на поверхности частиц. Добавление в раствор ионов щелочноземельных металлов и, соответственно, их адсорбция на поверхности дисперсной фазы сдвигает заряд в положительную область (+4 мВ, +7 мВ). Эффект от введения в систему анионного ПАВ ( $\text{NaDDS}$ ) менее выражен в отличие от влияния ионов щелочноземельных металлов ввиду большого размера молекул ПАВ и низкой его концентрации в растворе, заряд поверхности практически не изменяется.

Таблица 3.15 – Влияние состава раствора на  $\zeta$ -потенциал дисперсной фазы железа (III)

Система	NaCl		Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	
	$\zeta$ , мВ	$\alpha_{20\text{мин}}$	$\zeta$ , мВ	$\alpha_{20\text{мин}}$
$\text{Fe}(\text{OH})_3$	-5	94	-25	98
$\text{Fe}(\text{OH})_3 + \text{NaDDS}$	-7	98	-25	98
$\text{Fe}(\text{OH})_3 + \text{Ca}^{2+}$	+4	58	+7	50
$\text{Fe}(\text{OH})_3 + \text{NaDDS} + \text{Ca}^{2+}$	-5	89	+3	98

Условия эксперимента:  $C(\text{Fe}^{3+}) = 100$  мг/л,  $C(\text{Ca}^{2+}) = 0,5$  г/л,  $C(\text{NaCl}/\text{Na}_2\text{SO}_4) = 1$  г/л,  $C(\text{ПАВ}) = 5$  мг/л,  $i_v = 0,4$  А/л,  $\text{pH} = 7$

Знак  $\xi$ -потенциала гидроксида алюминия (III) во всех случаях имеет положительное значение. В присутствии ионов щелочноземельных металлов ( $\text{Ca}^{2+}$ ) потенциал сдвигается в область высоких положительных значениях (+11 мВ и +18 мВ), в этом случае степень извлечения снижается до 23% и 18% в хлоридной и сульфатной среде. Введение анионного ПАВ ( $\text{NaDDS}$ ), при

содержавшихся ионах  $\text{Ca}^{2+}$  значение  $\zeta$ -потенциала не превышает +10 мВ (табл. 3.16).

Таблица 3.16 – Влияние состава раствора на электрокинетический потенциал дисперсной фазы алюминия (III)

Система	NaCl		Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	
	$\zeta$ , мВ	$\alpha_{20\text{мин}}$	$\zeta$ , мВ	$\alpha_{20\text{мин}}$
Al(OH) <sub>3</sub>	+3	92	+0,9	75
Al(OH) <sub>3</sub> + NaDDS	+2,2	96	+1,4	96
Al(OH) <sub>3</sub> + Ca <sup>2+</sup>	+18	23	+11	18
Al(OH) <sub>3</sub> + NaDDS + Ca <sup>2+</sup>	+10	92	+7	90

Условия эксперимента:  $C(\text{Al}^{3+}) = 100$  мг/л,  $C(\text{Ca}^{2+}) = 0,5$  г/л,  $C(\text{NaCl} / \text{Na}_2\text{SO}_4) = 1$  г/л,  $C(\text{ПАВ}) = 5$  мг/л,  $j_v = 0,4$  А/л, pH = 7

Из результатов (табл. 3.17) видно, что в среде NaCl в отсутствие ионов щелочноземельных металлов  $\zeta$ -потенциал частиц гидроксида хрома (III) имеет положительные значения не зависимо от ионного состава. В среде Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, заряд поверхности имеет отрицательное значение. Введение в систему ионов щелочноземельных металлов  $\zeta$ -потенциал дисперсной фазы возрастает до +15 мВ. В обоих случаях введение анионного ПАВ (NaDDS) значительно повышает степень извлечения.

Таблица 3.17 – Влияние состава раствора на электрокинетический потенциал дисперсной фазы хрома (III)

Система	NaCl		Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	
	$\zeta$ , мВ	$\alpha_{20\text{мин}}$	$\zeta$ , мВ	$\alpha_{20\text{мин}}$
Cr(OH) <sub>3</sub>	+2	30	-9	48
Cr(OH) <sub>3</sub> + NaDDS	+5	98	-0,1	92
Cr(OH) <sub>3</sub> + Ca <sup>2+</sup>	+15	18	+9	18
Cr(OH) <sub>3</sub> + NaDDS + Ca <sup>2+</sup>	+15	99	+6	99

Условия эксперимента:  $C(\text{Cr}^{3+}) = 100$  мг/л,  $C(\text{Ca}^{2+}) = 0,5$  г/л,  $C(\text{NaCl} / \text{Na}_2\text{SO}_4) = 1$  г/л,  $C(\text{ПАВ}) = 5$  мг/л,  $j_v = 0,4$  А/л, pH = 7

В целом, в присутствии солей щелочноземельных металлов и органических примесей различной природы в растворе ионный состав системы усложняется. Среди исследованных органических добавок во всех случаях анионное ПАВ додецилсульфат натрия приводит к увеличению степени извлечения дисперсной фазы независимо от природы гидроксида и состава раствора. Эффект от действие других органических веществ менее однозначен и эффективность процесса электрофлотации определяется размером частиц дисперсной фазы и зарядом ее поверхности, что в свою очередь, зависит от конкурентной адсорбции различных примесей на поверхности гидроксидов. Механизм образования флотокомплекса можно представить следующим образом (рис. 3.62) [167].

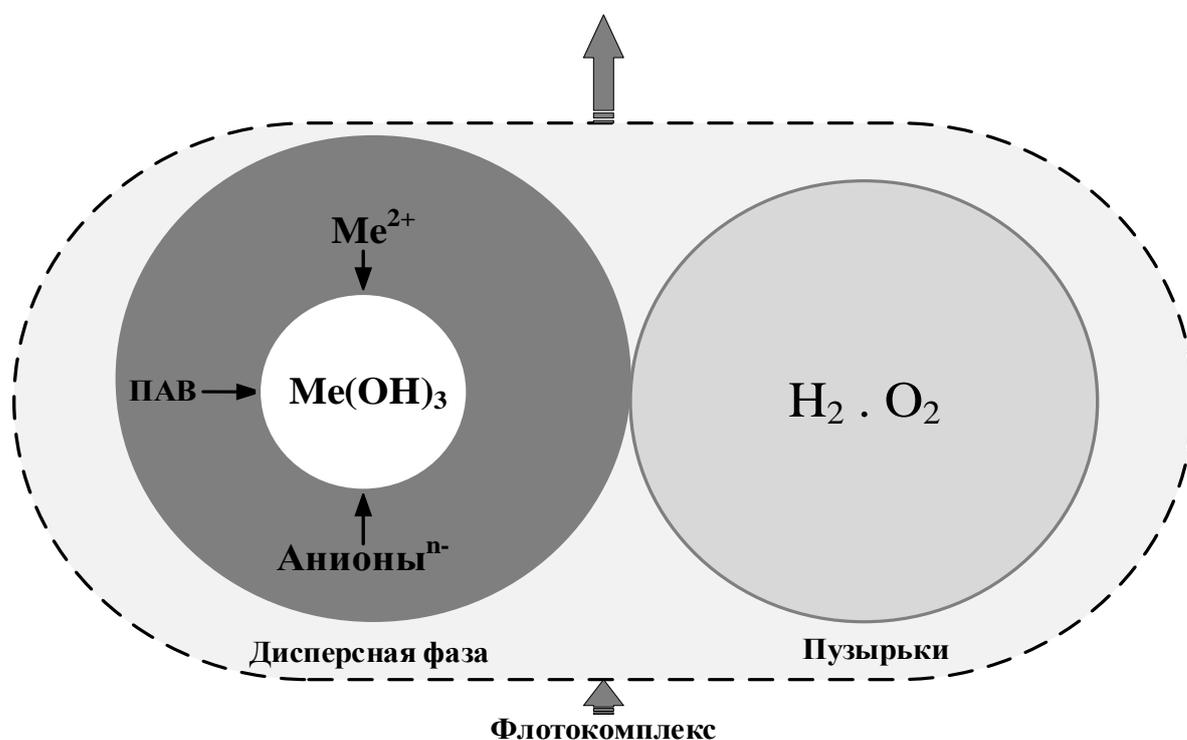


Рисунок 3.62 – Механизм образования флотокомплекса

### 3.7. Технологические решения по извлечению соединений железа (III), алюминия (III) и хрома (III) из водных растворов

Процесс очистки воды рекомендуется проводить следующим образом. Сточная вода, загрязненная растворимыми соединениями железа (III), алюминия (III), хрома (III) и солями щелочноземельных металлов, поступает в накопитель 1 (рисунок 3.63).

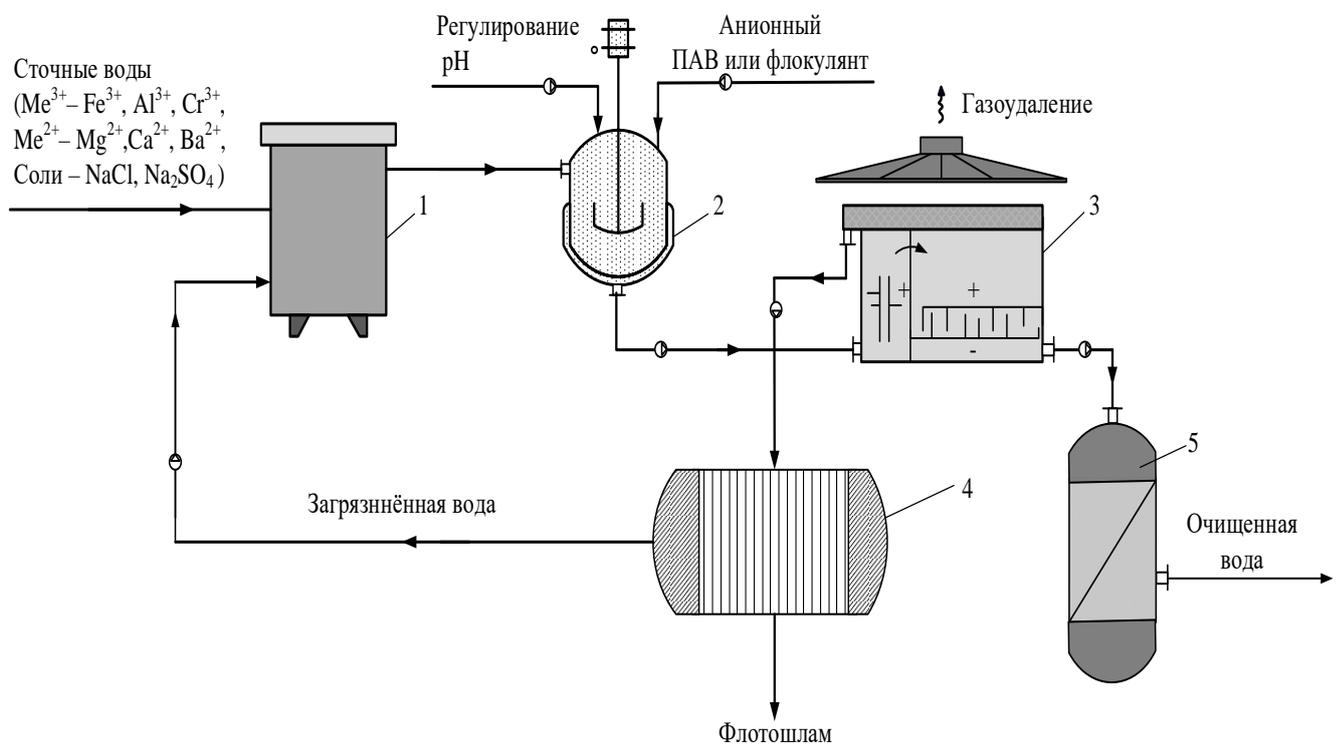


Рисунок 3.63 – Принципиальная схема электрофлотационно-фильтрационной очистки сточных вод от соединений железа, алюминия и хрома в присутствии ионов щелочноземельных металлов: 1 – накопитель сточной воды; 2 – реактор-нейтрализатор; 3 – электрофлотатор; 4 – фильтр-пресс; 5 – установка микрофильтрации

Из накопителя она направляется в реактор-нейтрализатор 2, где происходит подщелачивание раствора до pH 7, добавление анионного ПАВ или флокулянта до концентрации 5 мг/л, формирование и укрупнение дисперсной фазы. Вода, содержащая дисперсную фазу, подается в электрофлотационный модуль 3, где осуществляется извлечение загрязнений в виде флотокомплексов в пенный

продукт (флотошлам), который далее отправляется на обезвоживание на рамный фильтр-пресс 3, загрязненная вода из фильтра подается обратно в накопитель. Вода из электрофлотатора, содержащая часть дисперсной фазы, не удаленной в виде флотошлама подается на мембранную микрофильтрацию 5 для окончательной очистки.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследованы процессы электрофлотационного извлечения гидроксидов железа, алюминия и хрома из сточных вод в присутствии ионов щелочноземельных металлов с последующей доочисткой раствора методом фильтрования.

1. Природа электролита (сульфат натрия, хлорид натрия) при концентрации 1 г/л не оказывает существенного влияния на извлечение гидроксидов железа, алюминия и хрома.

2. Ионы  $Mg^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Ba^{2+}$  подавляют электрофлотационное извлечение дисперсной фазы, что обусловлено увеличением гидрофильности частиц за счет адсорбции ионов щелочноземельных металлов на поверхности гидроксидов. Снижение степени извлечения гидроксидов железа, алюминия и хрома прямо пропорционально увеличению концентрации ионов щелочно-земельных металлов в растворе в интервале от 0,25 до 1,0 г/л.

3. Введение в раствор анионных поверхностно активных веществ повышает степень электрофлотационного извлечения всех гидроксидов железа, алюминия и хрома независимо от природы катиона, что связано с гидрофобизацией поверхности частиц дисперсной фазы. Влияние катионных и неионогенных ПАВ на электрофлотацию неоднозначно и определяется природой извлекаемого катиона.

4. Ввиду сложности ионного состава раствора однозначная корреляция между природой примесей и зарядом дисперсной фазы отсутствует. В целом электрокинетический потенциал частиц имеет как положительный, так и отрицательный заряд и находится в интервале от -25 до +15 мВ.

5. Процесс электрофлотации практически завершается в течение 20 минут независимо от ионного состава системы и наличия органических примесей. Независимо от эффективности электрофлотационного извлечения гидроксидов дополнительная стадия фильтрации позволяет произвести доочистку водного раствора от дисперсной фазы не менее, чем на 90-99%.

6. Разработаны технологические решения по очистке сточных вод от соединений металлов (III) в присутствии ионов щелочноземельных металлов обеспечивающие наиболее высокую эффективность процесса. На первой стадии проводят электрофлотационное извлечение железа, алюминия и хрома в виде гидроксидов при  $\text{pH} = 7$ ;  $I_v = 0,4 \text{ А/л}$ ;  $\tau \leq 20 \text{ мин}$  в среде хлорида и сульфата натрия в качестве электролита с концентрацией  $1 \text{ г/л}$  в присутствии анионного ПАВ или флокулянта с концентрацией  $5 \text{ мг/л}$ . На второй стадии при необходимости осуществляют дополнительную доочистку водного раствора от дисперсной фазы методом фильтрования.

**СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ**

1. Абдрахманов, Р.Ф. Гидрогеоэкология Башкортостана / Р.Ф. Абдрахманов. - Уфа: Информреклама, 2005. - 344 с.
2. Малышев, Ю.Н. Физико-химические процессы при добыче полезных ископаемых и их влияние на состояние окружающей среды / Ю.Н. Малышев, А.Т. Айруни, Е.Ю. Куликова. - Москва: Издательство Академии Горных Наук, 2002. – 270 с.
3. Абдрахманов Р.Ф. Влияние техногенеза на поверхностные и подземные воды башкирского зауралья и их охрана от загрязнения и истощения / Р.Ф. Абдрахманов, Р.М. Ахметов // Геологический сборник. - 2007. - № 6. - С. 266–269.
4. Орехова Н.Н. Научное обоснование и разработка технологии комплексной переработки и утилизации техногенных медно-цинковых вод горных предприятий: специальность 25.00.13 «Обогащение полезных ископаемых», специальность 25.00.36 «Геоэкология (горно-перерабатывающая промышленность)»: диссертация на соискание учёной степени доктора технических наук / Орехова Наталья Николаевна; Магнитогорский государственный технический университет. – Магнитогорск, 2014. - 406 с. – Текст: непосредственный.
5. Климова О.В. Процессы и аппаратурное оформление очистки сточных вод от ионов хрома (VI) углеродными адсорбентами: специальность 05.17.08 «Процессы и аппараты химических технологий»: диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук / Климова Ольга Владилиновна; Иркутский инновационный исследовательский технический университет. - Иркутск, 2015. - 148 с. – Текст: непосредственный.
6. Гайдукова А.М. Извлечение металлов переменной валентности из водных растворов с использованием электрохимических и физических методов: специальность 05.17.03 «Технология электрохимических процессов и защита от коррозии»: диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук / Гайдукова Анастасия Михайловна; Российский химико-технологический

университет им. Д.И. Менделеева. - Москва, 2016. - 155 с. – Текст: непосредственный.

7. Гусева Т.В. Гидрохимические показатели состояния окружающей среды : справочные материалы / Т.В. Гусева. – Москва : Инфра-М, 2010. - 192 с.

8. Виноградов С.С. Экологически безопасное гальваническое производство / С.С. Виноградов. - 2-е изд., перераб. и доп. – Москва : Глобус, 2002. - 352 с.

9. Перфильева А.В. Интенсификация и повышение эффективности электрофлотационного процесса извлечения малорастворимых соединений хрома (III) и свинца из водных растворов: специальность 05.17.03 «Технология электрохимических процессов и защита от коррозии»: диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук / Перфильева Анна Владимировна; Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева. - Москва, 2014. - 155 с. – Текст: непосредственный.

10. Gheju M. Hexavalent chromium reduction with scrap iron in continuous-flow system. Part 1 Effect of feed solution pH / M. Gheju, A. Iovi, I. Balcu // Journal of hazardous materials. - 2008. - V.153(1-2). - P. 655-662.

11. Gheju M. Hexavalent chromium reduction with scrap iron in continuous-flow system. Part 2: Effect of scrap iron shape and size / M. Gheju, Balcu I. // Journal of hazardous materials. - 2010. - V. 182(1-3). - P. 484–493.

12. Shujing L. Reduction and immobilization of chromium (VI) by nano-scale FeO particles supported on reproducible PAA/PVDF membrane / L. Shujing, L. Tielong, X. Zongming, J. Zhaohui // Journal of Environmental Monitoring. - 2010. - V. 12(5). - P. 1153- 1158.

13. Gheju M. Removal of chromium from Cr(VI) polluted wastewaters by reduction with scrap iron and subsequent precipitation of resulted cations / M. Gheju, Balcu I. // Journal of hazardous mater. - 2011. - V. 196. - P. 131-138.

14. Zhou H. Influence of complex reagents on removal of chromium (VI) by zero-valent iron / H. Zhou, Y. He, Y. Lan, J. Mao, S. Chen // Chemosphere. - 2008. - V. 72. - № 6. - P. 870-874.

15. Эркабаев Ф.И. Очистка высокотоксичных хромсодержащих отработанных растворов /Ф.И. Эркабаев // UNIVERSUM: Химия и биология. Электронный журнал. - 2018.- №3 (45). - URL: <http://7universum.com/ru/nature/archive/item/5581>.

16. Пучкова Л.Н. Мониторинг сточных вод, содержащих сульфиды, хром, никель, и разработка методов их очистки. Специальность 03.00.16 «Экология»: диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук / Пучкова Людмила Николаевна; Уфимский государственный нефтяной технический университет. - Уфа, 2006. – 161 с. – Текст: непосредственный.

17. Fenglian F. Removal of heavy metal ions from wastewaters: A review / F. Fenglian, W. Qi // Journal of Environmental Management. - 2011. - Vol. 92. - № 3. - P. 407-418.

18. Щуклин П.В. Анализ основных направлений очистки производственных сточных вод от ионов тяжелых металлов / П.В. Щуклин, Е.Ю. Ромахина // Вестник ПГТУ. Урбанистика. - 2011. - № 3(3). - С. 108-119.

19. Смирнова В.С. Очистка сточных вод гальванических производств от ионов тяжелых цветных металлов / В.С. Смирнова, С.А. Худорожкова, О.И Ручкинова // Современные технологии в строительстве, теория и практика. - 2018. – Т. 2. - С. 405-418.

20. Касиков А.Г. Очистка промышленных сточных вод с использованием отходов производства (Обзор) / А.Г. Касиков // Экология промышленного производства. - 2006. - № 4. - С. 28-36.

21. Бывшева О.С. Применение электрохимических методов очистки гальваностокков / О.С. Бывшева, С.И. Ильина, И.В. Быков, Б.В. Салтыков // Тенденции развития науки и образования. - 2020. - № 65(2). - С. 84-92.

22. George Z.K. Flotation in Water and Wastewater Treatment / Z.K. George, A.M. Kostas // Processes. - 2018. - V. 6(8). - P.1-16.

23. Патент № 2445273 Российской Федерации, МПК7 C02F1/465, C02F1/62, C02F101/22, C02F103/16. Способ очистки сточных вод от ионов цветных металлов:

№ 2010128121/05; заявл. 08.07.2010; опубл. 20.03.2012 / Ильин В.И., Колесников В.А., Перфильева А.В. – 5 с.

24. Гетманцев С.В. Очистка промышленных сточных вод коагулянтами и флокулянтами / С.В. Гетманцев. - М.: Издательство Ассоциации Строительных Вузов. - 2008. - 272 с.

25. Hassan K.M. Recent advances in removal techniques of Cr(VI) toxic ion from aqueous solution: A comprehensive review / K.M. Hassan, O. Yasin, A. Ali, Q. Saeed, T. Bahareh, K. Fatemeh, A. Marzieh, R. Jalal, F. Li, S. Mika // Journal of molecular liquids. - 2021. - V. 329(5). – P. 115062.

26. Abbas A.R. Removal of inorganic pollutants using electrocoagulation technology: A review of emerging applications and mechanisms / A. R. Abbas, M.H. Marlia // Journal of environmental management. - 2021. - V. 300. - № 12. – P. 113696.

27. Harif T. Electrocoagulation versus chemical coagulation: Coagulation/flocculation mechanisms and resulting floc characteristics / T. Harif, M. Khai, A. Adin, T. Harif, M. Khai // Water Research. - 2012. - V. 46 (10). - P. 3177-3188.

28. Sin Y.L. Comparing the growth and structure of flocs from electrocoagulation and chemical coagulation / Y.L. Sin, A.G. Graham // Journal of water process engineering. - 2016. - V. 10. - P. 20-29.

29. Isaac D.T. Electrocoagulation processes: A general review about role of electro-generated flocs in pollutant removal / D.T. Isaac, X. Qiuling, X. Kai, L. Guojun, L. Jun // Process safety and environmental protection. - 2021. - V. 146(2). - P. 169-189.

30. George Z.K. Electroflotation process: A review / Z.K. George, A.M. Kostas // Journal of molecular liquids. - 2016. - V. 220. - № 8. - P. 657-664.

31. Reza M. Electroflotation for Treatment of Industrial Wastewaters: A Focused Review / M. Reza, Q.S Julie // Environmental processes. - 2019. - № 6. - P. 325-353.

32. Pooja G. Recent advancements in the removal/recovery of toxic metals from aquatic system using flotation techniques / G. Pooja, K.P. Senthil // Chemosphere. - 2022. - V. 287. - № 1. – P. 132321.

33. Колесников В.А. Электрофлотация в процессах водоочистки и извлечения ценных компонентов из жидких техногенных отходов. Обзор / В.А.

Колесников, В.И. Ильин, В.А. Бродский, А.В. Колесников // Теоретические основы химической технологии. – 2017. - Т. 51. - № 4. - С. 361-375.

34. Дремичева. Е.С. Моделирование процесса сорбции при очистке сточных вод от нефтепродуктов и тяжелых металлов / Е.С. Дремичева, А.Г. Лаптев // Теоретические основы химической технологии. - 2019. - Т. 53. - № 3. - С. 267–275.

35. Park D. Reliable evidences that the removal mechanism of hexavalent chromium by natural biomaterials is adsorption-coupled reduction / D. Park, S.R. Lim, Y.S. Yun, J.M. Park // Chemosphere. - 2007. - V. 70. - I. 2. - С. 298-305.

36. Sarin V. Thermodynamic and breakthrough column studies for the selective sorption of chromium from industrial effluent on activated eucalyptus bark / V. Sarin, T.S. Singh, K.K. Pant // Bioresource technology. - 2006. - V.97. - № 16. - P. 1986-1993.

37. Rahaman A. Study on removal of chromium from tannery effluent treatment of chrome tanning waste water using tannery solid waste / A. Rahaman, M.R. Hosen, M.A. Hena, U.H.B. Naher, M.A. Moniruzzaman // International journal of human capital in urban management. - 2016. - V. 1(4). - P 237-242.

38. Bandyopadhyay K. Efficacy of fly ash for removal of chromium from wastewater / K. Bandyopadhyay, C. Goswami, D. Chaudhuri, A. Misra, S. Bhattacharjee // Land contamination and reclamation. - 2010. - V.18. - № 2. - P. 161-173.

39. Upta V. Removal of hexavalent chromium from aqueous solution using biomass derived fly ash from Waste-to-Energy power plant / V. Upta, M. Sunil, B.J. Najendra // Desalination and water treatment. - 2014. - V. 52. - I. 40-42. - P. 7845-7855.

40. Gupta S. Removal of toxic metal Cr(VI) from aqueous solutions using sawdust as adsorbent: Equilibrium, kinetics and regeneration studies / S. Gupta, B.V. Babu // Journal of chemical engineering. - 2009. - V.150. - I 2-3. - С. 352-365.

41. Golovina V.V. Removal of chromium from aqueous solution porous materials based on local forest waste wood raw materials (bark and chips) / V.V. Golovina, A.O. Eremina, A.A. Sobolev, N.V. Chesnokov // Journal of Siberian Federal university. Chemistry. - 2017. - V. 2 (10). - P. 186-205.

42. Зеркаленкова М.В. Новые подходы и решения проблемы очистки сточных вод от хрома (VI) / М.В. Зеркаленкова // Вестн. Брянск. гос. ун-та. - 2010. - № 4. - С. 140-144.

43. Liu T. Entrapment of nanoscale zero-valent iron in chitosan beads for hexavalent chromium removal from wastewater / T. Liu, L. Zhao, D. Sun, X. Tan // Journal of hazardous mater. - 2010. - V.184. - № 1-3. - P. 724-730.

44. Grygorenko N. Development of a method for obtaining sorbent from bagasse of sweet sorghum for neutralization of soil contamination by heavy metal ions / N. Grygorenko, L. Kupchik, N. Stangeeva // Technology audit and production reserves. - 2019. - № 1-3(45). - P. 9-15.

45. Патент № 498850 Российской Федерации, МПК В01J 20/30, В01J 20/04, В01J 20/24. Способ получения композиционного сорбента на основе карбоната и гидроксида магния: № 2012125745/05: заявл. 21.06.2012: опубл. 20.11.2013 / Мазитов Л.А., Финатов А.Н., Финатова И.Л., Дружинина Н.С. – 5 с.

46. Юсупова А. И. Очистка сточных вод, содержащих ионы тяжелых металлов, сорбентами и экстрактами из таннинсодержащих отходов: специальность 03.02.08 – «Экология (в химии и нефтехимии)» : диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук / Юсупова Альбина Ильшатовна, Казанский национальный исследовательский технологический университет. – Казань, 2015. - 165 с. - Текст: непосредственный.

47. Шаймарданова Т.Ш. Очистка вод от железа модифицированными сорбционными материалами на основе листового опада: специальность 03.02.08 – «Экология (в химии и нефтехимии)» : диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук / Шаймарданова Алсу Шамиевна, Казанский национальный исследовательский технологический университет. – Казань, 2017. - 183 с. - Текст: непосредственный.

48. Броварова О.В. Получение и исследование свойств сорбционных материалов на основе растительных биополимеров : специальность 05.21.03 – «Технологи и оборудовани химическо переработк биомассы дерева; хими древесины» : диссертация на соискание ученой степени кандидата химических

наук / Броварова Ольга Владиславовна ; Институт химии Коми научного центра УрО РАН. – Архангельск, 2006. – 157 с. - Текст: непосредственный.

49. Kon'kova T.V. Inversion of Montmorillonite Ion-Exchange Characteristics / T.V. Kon'kova, A.P. Rysev // Colloid Journal. - 2020. - V. 82. - № 2. - P. 130-135.

50. Линников О.Д. Сорбция шестивалентного хрома из водного раствора наноразмерным магнетитом / О.Д. Линников, И.В. Родина, В.Г. Шевченко [и др.] // Вода: химия и экология. - 2011. - № 5. - С. 68-75.

51. Ai Z. Efficient removal of Cr(VI) from aqueous solution with Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> core-shell nanowires / Z. Ai, Y. Cheng, L. Zhang, J. Qiu // Environmental science and technology. - 2008. - № 18. - P. 6955-6960.

52. Liu X.Q. Preparation of amphiphilic composite and removal of oil and hexavalent chromium from wastewater / X.Q. Liu, G. Zhang, H.Q. Xing, P. Huang, X.L. Zhang // Environmental Chemistry Letters. - 2011. - № 1. - P. 127-132.

53. Sharma Y.C. Removal of Cr (VI) from wastewater by adsorption on iron nanoparticles / Y.C. Sharma, V. Srivastava, C.H. Weng, S.N. Upadhyay // The Canadian Journal of Chemical Engineering. - 2009. - № 6. - P 921-929.

54. Веденяпина М.Д. Адсорбция некоторых тяжелых металлов на активированных углях (обзор) / М.Д. Веденяпина, А.Ю. Курмышева, С.А. Кулайшин, Ю.Г. Кряжев // Химия твердого топлива. - 2021. - № 2. - С. 18–41.

55. Патент № 191405 Российской Федерации, МПК В01D 24/12, В01D 29/56, С02F 101/20 С02F 101/32. Фильтр - сорбционная колонна для очистки сточных вод, содержащих нефтепродукты, ионы тяжёлых металлов и механические примеси : № 2019109612 : заявл. 02.04.2019 : опубл 05.08.2019 / Алибеков С. Я., Кутонова Е.В., Сютлова А.И., Батанов Б.С. - 5 с.

56. Лухнева О.Л. Исследование и разработка технологии сорбционной доочистки сточных вод гальванических производств : специальность 05.23.04 – «Водоснабжение, канализация, строительные системы охраны водных ресурсов» : диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук / Лухнева Ольга Леонидовна ; Восточно-Сибирская государственная академия образования Иркутск, 2010. – 198 с. – Текст: непосредственный.

57. Хилюк А.В. Адсорбционная очистка воды от ионов металлов с применением электрохимического воздействия / А.В. Хилюк, И.Я. Шестаков // Актуальные проблемы авиации космонавтики. - 2020. - Т. 2. - С. 508-510.

58. Никифоров А.Ф. Сорбция тяжелых цветных металлов из водных растворов зернистыми фильтрующими материалами на основе кремнистых пород / А.Ф. Никифоров, А.С. Кутергин, А.Ф. Низамова, И.М. Фоминых, К.И. Трифонов // Водное хозяйство России. - 2018. - № 2. - С. 92-108.

59. Ромаденкина С.Б. Сорбция катионов никеля (II) горючим сланцем коцебинского месторождения из водных растворов / С.Б. Ромаденкина, Н.Б. Шестопалова, Е.В. Лобанков // Вестник технологического университета. - 2019. - Т. 22. - № 9. - С. 87-90.

60. Щетинская О.С. Очистка сточных вод от соединений хрома с помощью шунгита / О.С. Щетинская, О.А. Соболева // Вестник технологического университета. - 2017. - Т. 20. - № 20. - С. 128-132.

61. Николаева Л.А. Ресурсосберегающая технология очистки сточных вод от ионов тяжелых металлов шламом химводоочистки ТЭС / Л.А. Николаева, А.Ф. Шигабутдинова // Энергосбережение и Водоподготовка. - 2013. - № 4(84). - С. 13-15.

62. Faith C. Adsorption of lead, copper and zinc in a multi-metal aqueous solution by waste rubber tires for the design of single batch adsorber / C. Faith, M. Njenga, K. Beatrice // Heliyon. - 2021. - V. 7. - № 11. - P. E08254.

63. Массалимов И.А. Извлечение ионов тяжелых металлов микрочастицами пероксида кальция / И.А. Массалимов, Р.Р. Ильясова, Р.М. Самсонов, А.Г. Мустафин, Ю.А. Медведев // Журнал прикладной химии. - 2016. - Т. 89. - № 3. - С. 306-312.

64. Malkin P. Wastewater treatment from heavy metal ions using nanoactivated complexes of natural zeolite and diatomite / P. Malkin // Nanobuild. - 2018. - V. 10. - № 2. - P. 21-41.

65. Шакирова В.В. Исследование процессов сорбции некоторых ионов тяжёлых металлов на природных материалах / В.В. Шакирова, О.С. Садомцева, Е.М. Кошкин, А.Д. Кожина // *Естественные науки*. - 2016. - № 4 (57). - С. 118-124.

66. Житенев Б.Н. Исследование сорбционных свойств брикетированного торфа для очистки сточных вод от ионов кадмия, свинца и меди / Б.Н. Житенев, А.Д. Гуринович, Д.Д. Сенчук // *Безопасность строительства и городского хозяйства*. - 2020. - Т. 15. - № 11. - С. 1534–1545.

67. Minna P.K. Sorption of Pb(II), Cr(III), Cu(II), As(III) to peat, and utilization of the sorption properties in industrial waste landfill hydraulic barrier layers / P.K. Minna, K. Kauko, R. Hannu, M. Mauri // *Journal of Hazardous Materials*. - 2009. - V. 164. - № 5. - P. 345–352.

68. Арасланова Л.Х. Исследование эффективности природных и модифицированных сорбентов для очистки сточных вод на основе отходов обработки слюдистых кварцитов / Л.Х. Арасланова, Э.Р. Сальманова, Е.А. Соловьева [и др.] // *Нанотехнологии в строительстве*. - 2019. - № 11(1). - С.106-116.

69. Nazarov A.M. Adsorption treatment of sewage sludge from heavy metals / A.M. Nazarov, I.O. Tuktarova, A.A. Kulagin [etc.] // *Nanotechnologies in construction*. - 2020. - № 12(5). - С. 285-291.

70. Попова Т.В. Современные технологии сорбционной очистки нефтесодержащих сточных вод от ионов тяжелых металлов / Т.В. Попова, Н.М. Привалова // *Научные труды КубГТУ*. - 2016. - № 2. - С. 244-259.

71. Патент №2084551 Российской Федерации, МПК С22В34/32, С22В3/24. Способ извлечения хрома из растворов : заявл. 25.09.1992 : опубл 20.07.1997 / Козлов В.А., Батракова Л.Х., Осташко Т.И., Жумашева К.С. – 6 с.

72. Патент № 2109562 Российской Федерации МПК В01J20/20 С01В31/08, В 01 J 20/20. Углеродные сорбционные волокна : заявл. 14.05.1997 : опубл 27.04.1998 / Лысенко А.А., Асташкина О.В., Каторгина Е.Ю., Бездудный Ф.Ф. – 7 с.

73. Апаликова И.Ю. Технология очистки и утилизации сточных вод предприятий цветной металлургии / И.Ю. Апаликова, Ю.И. Сухарев, И.Ю. Лебедева, Е.С. Верцюх // Водоочистка, водоподготовка, водоснабжение. - 2010. - № 10 (34). - С.18-40.

74. Sahu S.K. Removal of chromium (III) by cation exchange resin, Indion 790 for tannery waste treatment / S.K. Sahu, P. Meshram, B.D. Pandey, V. Kumar, T.R. Mankhand // Hydrometallurgy. - 2009. - № 3-4. - P. 170-174.

75. Cavaco S.A. Evaluation of chelating ion-exchange resins for separating Cr (III) from industrial effluents / S.A. Cavaco, S. Fernandes, C.M. Augusto [etc.] // Journal of hazardous mater. - 2009. - № 1-3. - P. 516-523.

76. Kon'kova T.B. Sorption Recovery of Lanthanum, Iron, Aluminum, and Calcium Ions from Phosphoric Acid / T.B. Kon'kova, N.Q. Chinh // Russian journal of applied chemistry. – 2020. - V. 93. - № 12. - P. 1866–1870.

77. Гомеля Н.Д. Влияние ионов жесткости на сорбцию тяжелых металлов на катионите / Н.Д. Гомеля, А.Г. Трохименко, Е.В.Глушко // Технические науки и технологии. - 2018. - № 1(11). - С. 214-223.

78. Elorm O.E. Membrane Technologies in Wastewater Treatment: A Review / O.E. Elorm, R. Sudesh // Membranes. - 2020. - V. 10(5). - P. 61-89.

79. Yang L. MoS<sub>2</sub>-based membranes in water treatment and purification / L. Yang, Z. Yingcan, Z. Xinbo, H. Xuanlin, L. Wenchao, Z. Yintong // Journal of chemical engineering. - 2021. - V. 422. - № 10. – P. 130082.

80. Левин А.А. Мембранная очистка технологических растворов от ионов железа и марганца / А.А. Левин, О.А. Абоносимов, С.И. Лазарев, В.Н. Холодилин, Д.С. Лазарев, Е.И. Горелова // Вестник технологического университета. - 2019. - Т. 22. - № 11. - С. 70-73.

81. Abdull N. Recent trends of heavy metal removal from water/wastewater by membrane technologies / N. Abdull, N. Yusof, W.J. Lau, J. Jaafar, A.F.Ismailab // Journal of industrial and engineering chemistry. - 2019. - V. 76. - № 8. - P. 17-38.

82. Фарносова Е.Н. Разработка комбинированной технологии очистки сточных вод с использованием мембранных методов : специальность 05.17.18

«Мембраны и мембранная технология»: диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук / Фарносова Елена Николаевна; Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева. - Москва, 2012. - 123 с. – Текст: непосредственный.

83. Amal K.G. Heavy metal ion separation from industrial wastewater using stacked graphene Membranes: A molecular dynamics simulation study / K.G. Amal, M.D.S. Natália // *Journal of molecular liquids*. - 2021. - V. 338. - № 05. – P. 116688.

84. Колесников В.А. Оборудование, технологии и проектирование систем очистки сточных вод / В.А. Колесников, Н.В. Меньшутина, А.В. Десятов. - М.: ДеЛи плюс, 2016. - 289 с.

85. Wichitpan R. Resource Recovery from Industrial Wastewaters by Hydrophobic Membrane Contactors: A Review / R. Wichitpan, G. Kunli // *Journal of environmental chemical engineering*. - 2020. - V. 8. - № 10. – P. 104242.

86. Kasper L.J. Membrane Fouling for produced water treatment: A Review study from a process control perspective / L.J. Kasper, V.B. Mads, P. Simon, Y. Zhenyu // *Journal of water*. - 2018. - V. 10(7). - P. 847.

87. Nataraj S.K. Distillery wastewater treatment by the membrane-based nanofiltration and reverse osmosis processes / S.K. Nataraj, K.M. Hosamani, T.M. Aminabhavi // *Water Research*. - 2006. - V. 40. - P. 2349–2356.

88. Šostar-Turk S. Wastewater treatment after reactive printing / S. Šostar-Turk, M. Simonič, I. Petrinič // *Dyes and pigments*. - 2005. - V. 64. - P. 147–152.

89. Хараев Г.И. Мембранная очистка сточных вод гальванических производств / Г.И. Хараев, Г.И. Хантургаева, С.Л. Захаров // *Гальванотехника и обработка поверхности*. - 2006. - Т. 14. - № 2. - С. 31-33.

90. Otero J.A. Treatment of Wastewater. Removal of Heavy Metals by Nanofiltration. Case Study: Use of TFC Membranes to Separate Cr (VI) in Industrial Pilot Plant / J.A. Otero., O. Mazarrasa., A. Otero-Fernández. [etc.] // *Procedia engineering*. - 2012. - V. 44. - P. 2020-2022.

91. Лин Маунг Маунг. Очистка сточных вод от тяжелых металлов методами нанофильтрации и ионного обмена / Лин Маунг Маунг, Е.Н. Фарносова, Г.Г. Каграманов // Химическая промышленность сегодня. - 2017. - № 8. - С. 30-35.
92. Jinqiang W. Evaluation of a novel polyamide-polyethylenimine nanofiltration membrane for wastewater treatment: Removal of  $\text{Cu}^{2+}$  ions / W. Jinqiang, Y. Wenzheng, J.D.G. Nigel, J. Lei // Journal of chemical engineering. - 2020. - V. 392. - № 07. – P. 123769.
93. Фазуллин Д.Д. Очистка гальванических сточных вод ионообменной мембраной нейлон-ПАНИ / Д.Д. Фазуллин, Г.В. Маврин, И.Г. Шайхиев // Журнал ЭиПБ. - 2016. - № 2. - С. 45-47.
94. Тураев Д.Ю. Применение метода мембранного электролиза для извлечения ионов тяжелых металлов / Д.Ю. Тураев // Журнал прикладной химии. - 2007. - Т. 80. - № 1. - С. 84-88.
95. Kavitskaya A.A. Separation characteristics of charged ultrafiltration membranes modified with the anionic surfactant / A.A. Kavitskaya // Journal of desalination. - 2005. - V. 184(1-3). - № 11. - P. 409-414.
96. Anita A.S. Fluorescent compounds retained by ultrafiltration membranes for water reuse / A.S. Anita, M. Natalie, W. Joseph // Journal of membrane science. - 2020. - V. 600. - № 04. – P. 117867.
97. Силос О.В. Мембранная технология очистки воды, содержащей соединения кремния и тяжелых металлов / О.В. Силос, Е.Н. Фарносова, Г.Г. Каграманов // Успехи в химии и химической технологии. - 2011. - Т. XXV. - № 11. - С. 22-27.
98. Храмова И.А. Разработка лабораторных мембранных модулей для исследования очистки сточных вод / И.А. Храмова, М.В. Шулаев, К.Г. Ипполитов, В.М. Емельянов // Вестник казанского технологического университета. - 2010. - № 1. - С. 273-279.
99. Гонопольский А.М. Исследование эффективности двухстадийной мембранной очистки поверхностных промышленно-ливневых стоков / А.М.

Гонопольский, И.С. Дуженко // Известия вузов, прикладная химия и биотехнология. - 2017. - Т 7. - № 1. - С. 127-132.

100. Волчек К.А. Комбинированные мембранные процессы очистки и переработки воды / К.А. Волчек, Г.Г. Каграманов, Е.Н. Фарносова // Химическая промышленность сегодня. - 2010. - № 07. - С. 43-50.

101. Pavel K. Chromium Removal from Wastewater by Reverse Osmosis / K. Pavel, K. Karel, B. Michaela // Wseas transactions on environment and development. - 2014. - V. 10. - P. 358-365.

102. Тураев Д.Ю. Технология очистки промывной воды гальванического производства от ионов кадмия методом мембранного и безмембранного электролиза / Д.Ю. Тураев, В.А. Колесникова, А.Н. Попов // Теоретические основы химической технологии. - 2020. - Т. 54. - № 1. - С. 75–82.

103. Фазуллин Д.Д. Очистка воды от ионов меди и железа динамической мембраной нейлон-полистирол / Д.Д. Фазуллин, Г.В. Маврин, Р.Д. Фазылова, И.Г. Шайхиев // Вестник технологического университета. - 2019. - Т. 22. - № 6. - С. 93-96.

104. Nuray A. Removal of heavy metals from aluminum anodic oxidation wastewaters by membrane filtration / A. Nuray, U. Nigmat // Desalination. - 2018. - V. 25. - P. 22259-22272.

105. Nuray A. Removal of heavy metals from wastewater by membrane processes: a comparative study / A. Nuray, U. Nigmat // Desalination. - 2004. - V. 164(2). - P. 105-110.

106. Pei-Xuan L. Removal of calcium ions from aqueous solution by bovine serum albumin (BSA)-modified nanofiber membrane: Dynamic adsorption performance and breakthrough analysis / L. Pei-Xuan, L. Bing-Lan, L.S. Pau, W.O. Chien, S.C. Wai, H.M. Heli-Siti, C. Yu-Kaung // Journal of biochemical engineering. - 2021. - V. 171. - № 07. - P. 108016.

107. Найденко В.В. Очистка и утилизация промстоков гальванического производства / В.В. Найденко, Л.Н. Губанов. - Н. Новгород: Деком, 1999. - 368 с.

108. Manpreet S. B. Electrocoagulation removal of Cr (VI) from simulated wastewater using response surface methodology / S. B. Manpreet, S.R. Akepati, K.T. Ashwani // *Journal of hazardous mater.* - 2009. - V. 17. - P. 839–846.

109. Nevzat B. Copper (II), Chromium (VI) and Nickel (II) Removal from Metal Plating Effluent by Electrocoagulation / B. Nevzat // *International journal of electrochemical science.* - 2014. - V. 9. - P. 4315 – 4330.

110. Jerroumi S. Investigation of electrocoagulation on the removal of nickel in waste water from an electroplating bath using aluminium and iron electrodes / S. Jerroumi, S. Ngala, B. Lekhlif, J. Eddine, M. Lakhdar, L. Afrine // *Moroccan journal of chemistry.* - 2019. - V. 7. - № 4. - P. 727-738

111. Beyazit N. The effect of ph and current density in the removal of aluminum, cobalt, chromium, and zinc from metal processing wastewater by electrocoagulation method / N. Beyazit, B. Turk // *Journal of scientific reports-A.* - 2020. - № 45. - P. 225-235.

112. Altunay S. Pollutant removal from mining processing wastewater by electrochemical method / S. Altunay, İ.H. Kiliç, M.K. Öden, B. Çakmak // *Journal of global NEST.* - 2021. - V. 23. - № 2. - P 178-185.

113. Ufuk D. Treatability of tannery wastewater by electrocoagulation process / D. Ufuk, C. Fehiman // *Periodicals of engineering and natural sciences.* - 2017. - V.5. - № 2. - P. 245-250.

114. Nahid M.G. Chromium Removal from Tannery Wastewater by Electrocoagulation: Optimization and sludge characterization / M.G. Nahid, H.I. Mohamed, H.E. Muftah, E.A. Awad // *Water.* - 2020. - V. 12. – P. 1374.

115. Golder A. Trivalent chromium removal by electrocoagulation and characterization of the process sludge / A. Golder, A. Samanta, S. Ray // *Journal of chemical technology and biotechnology.* - 2007. - V. 82. - P. 496-503.

116. Bassam A.A. Electrocoagulation with bipolar iron electrodes for trivalent chromium removal from synthetic wastewater / A.A. Bassam // *Damascus University Journal.* - 2014. - V. 30. - № 2. - P. 7-14.

117. Селицкий Г.А. Электрокоагуляционный способ очистки хромсодержащих сточных вод / Г.А. Селицкий // Водоснабжение и канализация. – 2014. - № 1-2. - С. 50 - 54.

118. Aguilar A.E. Reduction of total chromium levels from raw tannery wastewater via electrocoagulation using response surface methodology / A.E. Aguilar, S.L. Marrufo, A.W. Neyra // Journal of ecological engineering. - 2019. - V. 20(11). - P. 217–224.

119. Pan C. Dynamics of Chromium (VI) Removal from Drinking Water by Iron Electrocoagulation / C. Pan, L.D. Troyer, J.G. Catalano, D.E. Giammar // Environmental science and technology. - 2016. - V. 50(24). - P. 13502–13510.

120. Beyazit N. The effect of pH and current density in the removal of aluminum, cobalt, chromium, and zinc from metal processing wastewater by electrocoagulation method / N. Beyazit, B. Turk // Journal of scientific reports-A. - 2020. - № 45. - P. 225-235.

121. Рубанов Ю.К. Переработка шламов и сточных вод гальванических производств с извлечением ионов тяжелых металлов / Ю.К. Рубанов, Ю.Е. Токач, М.Н. Огнев // Современные наукоемкие технологии. - 2009. - № 3. - С. 82-83.

122. Тангалычев Р.Д. Процесс электрофлотационного извлечения труднорастворимых соединений железа (III) в растворах тартратов / Р.Д. Тангалычев, С.Р. Темников, А.Ш. Фазылова, Д.А. Крайнов, Э.И. Ибрагимова // Вестник науки и образования. - 2017. - № 4 (28). - С 11-13.

123. Ильин В.И. Применение осадительной электрофлотации для повышения степени очистки сточных вод от цветных металлов / В.И. Ильин // Российский химический журнал. - 2012. - Т. 56. - № (5-6). - С. 96-99.

124. Brodskiy V. The effect of high-molecular compounds nature on the electroflotation removal of the metal compounds from electrolyte solutions // Separation and Purification Technology. - 2021. - Vol. 279. - № 12. - P. 119689.

125. Coman V. Nickel recovery/removal from industrial wastes: A review / V. Coman, B. Robotin, P. Ilea // Resources, Conservation and Recycling. - 2013. - V. 73. - № 4. - P. 229-238.

126. Колесников А.В. Электрофлотационное извлечение ионов тяжёлых цветных металлов в составе многокомпонентных смесей из сточных вод гальванических производств / А.В. Колесников, Л.А. Крючкова, П.Н. Кисиленк, В.А. Колесников // Гальванотехника и обработка поверхности. - 2015. - Т. 23. - № 4. - С.43-50.

127. Гайдукова А.М. Селективное разделение и выделение ионов меди (II), железа (II, III) и церия (III, IV) из водных растворов электрофлотационным методом / А.М. Гайдукова, В.А. Бродский, В.В. Волкова, В.А. Колесников // Журнал прикладной химии. - 2017. - Т. 90. - № 8. - С. 1020-1025.

128. Шачнева Е.Ю. Методы очистки сточных вод промышленных производств от ионов тяжелых металлов / Е.Ю. Шачнева // Водоочистка. Водоподготовка. Водоснабжение. - 2015. - № 12 (96). - С. 30-35.

129. Харламова Т.А. Методы удаления ионов Fe(II) из воды: теория и практика / Т.А. Харламова, А.Ф. Алафердов, О.В. Маслова, Д.Б. Петренко // Гальванотехника и обработка поверхности. - 2018. - Т. 26. - № 3. - С. 46-58.

130. Евсеев Е.П. Электрофлотационная очистка сточных вод в сравнении с другими методами локальной очистки / Е.П. Евсеев, В.Э. Ненно, Ю.Н. Шалимов, П.Д. Захаров // Российский инженер. - 2016. - Т. 2. - № 2 (5). - С. 22-31.

131. Мешалкин В.П. Флотационные технологии очистки фильтрационных вод полигонов твёрдых бытовых отходов / В.П. Мешалкин, В.С. Коваленко, Г.А. Щербакова, А.В. Колесников // Теоретическая и прикладная экология. - 2021. - № 4. - С.20 - 27.

132. Géssica de O. Santiago S. Chapter 4. Electroflotation / O. Géssica de, S. Santiago, S.P. Marilia M.de [etc.] // Electrochemical water and wastewater treatment. - 2018. - P. 77-118.

133. Ksentini I. Effect of liquid phase physicochemical characteristics on hydrodynamics of an electroflotation column / I. Ksentini, M. Kotti, M. Ben // Desalination and water treatment. - 2014. - V. 52. - P. 3347-3354.

134. Kotti M. Bubble hydrodynamic influence on oxygen transfer rate at presence of cationic and anionic surfactants in electroflotation process / M. Kotti, I. Ksentini, L.B. Mansour // *Journal of hydrodynamics*. - 2013. - V. 25. - № 5. - P. 747-754.

135. George Z.K. The Flotation Process Can Go Green / Z.K. George, A.M. Kostas // *Processes*. - 2019. - V. 7(3). - P. 1-14.

136. Шуленина З.М. Вода техногенная: проблемы, технологии, ресурсная ценность / З.М. Шуленина, В.В. Багров, А.В. Десятов. - М.: Издательство МГТУ им. Н.Э. Баумана, 2015. - 401 с.

137. Mickova E.L. Advanced Electrochemical Technologies in Wastewater Treatment. Part II: Electro-Flocculation and Electro-Flotation American Scientific / E.L. Mickova // *Research journal for engineering, technology, and sciences (ASRJETS)*. - 2015. - V. 14. - № 2. - P. 273-294.

138. Chen X. Electroflotation / X. Chen, G. Chen // *Electrochemistry for the environment*. - 2010. - P. 263-277.

139. Alam R.S. Bubble size distribution in a laboratory-scale electroflotation study / R.S. Alam, Q.K. Julie, H. Adnan // *Environmental monitoring and assessment*. 2017. - V. 189(4). - P. 1-14.

140. Ronald R.H. Measurement and analysis of H<sub>2</sub> and O<sub>2</sub> bubbles diameter produced by electroflotation processes in a modified Partridge-Smith cell / R.H. Ronald, G.M. Antonio, V.C. Hudson-Jean, L.T. Maurício // *Powder technology*. - 2019. - V. 342. - P. 308-320.

141. Колесников В.А. Электрофлотационная технология очистки сточных вод промышленных предприятий / В.А. Колесников, В.И. Ильин, Ю.М. Капустин. – Москва: Химия, 2007. - 308 с.

142. Колесников В.А. Экология и ресурсосбережение в электрохимических производствах / В.А. Колесников, В.И. Ильин . – М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2004. - 220 с.

143. Бродский В.А. Роль поверхностных характеристик дисперсной фазы и состава среды в интенсификации и повышении эффективности электрофлотационного процесса очистки сточных вод : специальность 05.17.03. –

«Технология электрохимических процессов и защита от коррозии : диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук / Бродский Владимир Александрович ; Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева. – Москва, 2012. - 195 с. – Текст: непосредственный.

144. Колесников А.В. Влияние поверхностно-активных веществ на электрофлотационное извлечение трудно растворимых соединений меди, никеля, цинка в процессах очистки сточных вод : специальность 02.00.04 – «Физическая химия» : диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук / Колесников Артем Владимирович; Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева. - Москва, 2012. - 175 с. – Текст : непосредственный.

145. Колесников А.В. Роль поверхностно-активных веществ в электрофлотационном процессе извлечения гидроксидов и фосфатов меди, никеля и цинка / А.В. Колесников, В.В. Кузнецов, В.А. Колесников, Ю.И. Капустин // Теоретические основы химической технологии. - 2015. - Т.49. - № 1. - С. 3-11.

146. Колесников В.А. Электрофлотационное извлечение соединений меди из аммиакатных систем с применением реагентов коагулянтов, флокулянтов и поверхностно-активных веществ / В.А. Колесников, А.В. Десятов, О.Ю. Колесникова, А.И. Воловодов, А.В. Перфильева // Вода: химия и экология. - 2015. - № 10. - С. 25 - 31.

147. Кузнецова Е.А. Интенсификация электрофлотационного процесса очистки сточных вод гальванических цехов с помощью новых органических флокулянтов / Е.А. Кузнецова, В.И. Ильин, Г.И. Кандаки, В.А. Колесников // Химическая промышленность сегодня. - 2007. - № 8. - С. 52-56.

148. Колесников А.В. Влияние ПАВ на процесс электрофлотационного извлечения гидроксидов хрома из сточных вод промышленных производств / А.В. Колесников, Л.А. Крючкова, О.И. Воробьева, П.Н. Кисиленко // Вода: химия и экология. - 2014. - № 9 (75). - С. 28-34.

149. Gaydukova. A.M. Electroflotation extraction of carbon material powders in the presence of metal ions / A.M. Gaydukova., V.A. Kolesnikov, V.A. Brodskiy, V.A. Kolesnikov // CIS Iron and steel review. - 2021. - V. 22. - P. 102-106.

150. Колесников В.А. Влияние поверхностно-активных веществ и углеродных наноматериалов на электрофлотационный процесс извлечения дисперсной фазы гидроксидов кобальта / В.А. Колесников, А.Д. Милютин, А.Ю. Крюков, А.В. Колесников, В.В. Щербаков // Электрохимия. - 2017. - Т. 53. - № 11. - С. 1454-1458.

151. Gaydukova A. Adsorption of  $Fe^{3+}$  ions onto carbon powder followed by adsorbent electroflotation / A. Gaydukova., T. Kon'kova., V.A Kolesnikov., A. Pokhvalitova // Environmental technology & innovation. - 2021. - V. 23. - № 8. – P. 101722.

152. Abdubaki M.H.S. Sohrab H. Effective removal of organic and inorganic pollutants from stabilized sanitary landfill leachate using a combined  $Fe_2O_3$  nanoparticles electroflotation process / M.H. S.Abdubaki, A.K. Mohammad, M.N. Noorzalila, I.E. Madu, I. Norli, H. Sohrab // Journal of water process engineering. - 2021. - V. 40(4). – P. 101988.

153. Narayanan N.V. Use of adsorption using granular activated carbon (GAC) for the enhancement of removal of chromium from synthetic wastewater by electrocoagulation / N.V. Narayanan, M. Ganesan // Journal of hazardous mater. - 2009. - V.161. - № 1. - P. 575-580.

154. Saad H.A. Zn(II) Removal from Wastewater by Electrocoagulation/Flotation Method using New Configuration of a Split-Plate Airlift Electrochemical Reactor / H.A. Saad, D.A. Fatma, F.S. Ruaa, I.E. Alaa // Journal of engineering. - 2018. - № 1. - V. 24. - P 97-110.

155. Esfandyari Y. Degradation and biodegradability improvement of the olive mill wastewater by peroxi-electrocoagulation/electrooxidation-electroflotation process with bipolar aluminum electrodes / Y. Esfandyari, Y. Mahdavi, M. Seyedsalehi // Environmental science and pollution research. - 2015. - V. 22. - P. 6288-6297.

156. Khelifa A.S. One-step electrochlorination/electroflotation process for the treatment of heavy metals wastewater in presence of EDTA / A.S. Khelifa, S.M. Aoudj // *Chemical engineering and processing: Process intensification*. - 2013. - V. 70. - P. 110-116

157. Aoudj S. Simultaneous removal of chromium (VI) and fluoride by Electrocoagulation-Electroflotation: Application of a hybrid Fe-Al anode / S. Aoudj, A. Khelifa, N. Drouiche, R. Belkada, D. Miroud // *Chemical engineering journal*. - 2015. - V. 267. - № 5. - P. 153-162.

158. Gaydukova A. Electroflotosorption method for removing organic and inorganic impurities from wastewater / A. Gaydukova, V. Kolesnikov, T.A. Hein // *Separation and purification technology*. - 2021. - V. 267. - № 7. – P. 118682.

159. Emamjomeh M.M. Review of pollutants removed by electrocoagulation and electrocoagulation/flotation processes / M.M. Emamjomeh, M. Sivakumar // *Journal of environmental management*. - 2009. - V. 90. - № 5. - P. 1663-1679.

160. Visigalli S. Electrocoagulation–flotation (ECF) for microalgae harvesting – A review / S. Visigalli, B.M. Giulia, A. Turolla [etc.] // *Separation and purification technology*. - 2021. - V. 271. - № 9. – P. 118684.

161. Jiménez C. Optimization of a combined electrocoagulation-electroflotation reactor / C. Jiménez, C. Sáez, P. Cañizares, M.A. Rodrigo // *Environmental science and pollution research*. - 2016. – V. 2310. - P. 9700-9711.

162. Giwa A. Membrane bioreactors and electrochemical processes for treatment of wastewaters containing heavy metal ions, organics, micropollutants and dyes: Recent developments / A. Giwa, A. Dindi, J. Kujawa // *Journal of hazardous materials*. - 2019. - V. 370. - № 05. - P. 172-195.

163. Shestakov I.Y. Influence of a constant electric field on the adsorption purification of water from iron ions / I.Y. Shestakov, A.V. Khilyuk // *Siberian journal of science and technology*. – 2020. - V. 21. - № 1. - P. 136-141.

164. Ayesha A.A. Integrated electrochemical-adsorption process for the removal of trace heavy metals from wastewater / A.A. Ayesha, O. Mariam, N. Vincenzo [etc.] //

Case studies in chemical and environmental engineering. - 2021. - V. 4. - № 12. – P. 100147.

165. Carmen Z. Electrocoagulation/electroflotation methods applied for wastewater treatment / Z. Carmen, S. Mioara, C. Igor [etc.] // Environmental engineering and management journal. - 2005. - V. 4. - P. 463-472.

166. Mohtashami R. Electroflotation for treatment of industrial wastewaters: A Focused Review / R. Mohtashami, J.Q. Shang // Environmental process. - 2019. - V. 6. - P. 325-353.

167. Ali Imran. Economic and fast electro-flotation extraction of heavy metals from wastewater / Imran Ali. T.V Konkova, Z.H Than [etc.] // Environmental Technology. - 2022. - V. 10(2). - P. 4019-4028.

168. Konkova T.V. Effect of the medium composition on the extraction of chromium, aluminium and iron hydroxides from wastewater by electroflotation / T. V. Konkova, Z.H. Than, T.A., Hein, A.D. Stoyanova // Tsvetnye Metally. - 2022. - № 5. - P. 25-30.

169. Than Zaw Htay. Extraction of Aluminum Hydroxide from Aqueous Chloride Solutions in the Presence of Hardness Salts and Surfactants of Various Nature / Than Zaw Htay, V. A. Kolesnikov., T. V. Kon'kova [etc.] // Russian Journal of Applied Chemistry. - 2021. - V. 94. - № 9. - P. 1216–1221.

170. Kolesnikov A.V. Extraction by electroflotation of iron, chromium and aluminium hydroxides from aqueous solutions of sodium chlorides and sulphates in the presence of  $Mg^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$  and surfactants of different types / A.V. Kolesnikov, Z.H. Than, V.A. Kolesnikov, V.S. Kovalenko // Cis Iron and Steel Review. - 2020. - T. 20. - P. 61-65.

171. Тхан З.Х. Влияние органических примесей на эффективность электрофлотационного извлечения гидроксидов железа, алюминия и хрома / З.Х Тхан, Т.В. Конькова // «Фундаментальные и прикладные науки сегодня» Материалы XXVIII международной научно-практической конференции. - 2022. - С. 204-208.

**ПРИЛОЖЕНИЕ А**  
**АКТ ПРАКТИЧЕСКОГО ИСПОЛЬЗОВАНИЯ РЕЗУЛЬТОВ**  
**ДИССЕРТАЦИОННОЙ РАБОТЫ**

**АКТ**

практического использования результатов диссертационной работы Тхан Зо Хтай «Извлечение соединений железа, алюминия и хрома из сточных вод в присутствии ионов щелочноземельных металлов»

Настоящим актом подтверждается, что в период с 6.02.2023 по 21.02.2023 были проведены испытания по очистке водных растворов в количестве 12 м<sup>3</sup> электрофлотационным методом во флотаторе непрерывного действия производительностью 1 м<sup>3</sup>/час.

Катионный состав, условия и степень очистки: 1) Fe<sup>3+</sup> - 130 мг/л, Ca<sup>2+</sup> - 400 мг/л, Na<sup>+</sup> - 700 мг/л; процесс электрофлотации осуществляли при рН- 6,5-7 в присутствии анионного флокулянта Магнафлок 10 с концентрацией 5 мг/л, плотности тока 0,4 А/л; степень очистки раствора по железу составила 96-97%; 2) Al<sup>3+</sup> - 120 мг/л, Ca<sup>2+</sup> - 580 мг/л, Na<sup>+</sup> - 500 мг/л; процесс электрофлотации осуществляли при рН- 6,5-7 в присутствии анионного флокулянта Магнафлок 10 с концентрацией 5 мг/л, плотности тока 0,4 А/л; степень очистки раствора по алюминию составила 95-96%.

Результаты научного исследования Тхан Зо Хтай , заключающиеся в разработке оптимальных технологических условий электрофлотационно-филтрационного извлечения соединений железа, алюминия и хрома в присутствии ионов кальция, бария и магния из водных растворов использованы в качестве практических рекомендаций для подготовки технического задания на проектирование очистного узла, входящего в комплексную схему очистки сточных вод гальванического производства.



Генеральный директор ООО «ВТПБ»  А.С.Козодаев