

**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

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание учёной степени

кандидата технических наук

Москва – 2023

Работа выполнена на кафедре технологии неорганических веществ и электрохимических процессов федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева».

Научный руководитель доктор технических наук, доцент **Конькова Татьяна Владимировна**, профессор кафедры технологии неорганических веществ и электрохимических процессов федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева»

Официальные оппоненты:

доктор технических наук, профессор Ксенофонтов Борис Семенович профессор кафедры экологии и промышленной безопасности МГТУ им. Н.Э. Баумана

кандидат технических наук Кузин Евгений Николаевич доцент кафедры промышленной экологии РХТУ им. Д.И. Менделеева

Ведущая организации федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Ивановский государственный химико-технологический университет»

Защита диссертации состоится «08» июня 2023 г. в 14.00 часов на заседании диссертационного совета РХТУ.2.6.06 в конференц-зале (ауд. 344) Тушинского комплекса федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева» (125480, г. Москва, ул. Героев Панфиловцев, домовладение 20)

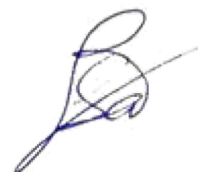
С диссертацией можно ознакомиться в Информационно-библиотечном центре РХТУ им. Д.И. Менделеева и на сайте федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева»

[https://muotr.ru/university/departments/ods/inhouse/inhouse\\_announcements/](https://muotr.ru/university/departments/ods/inhouse/inhouse_announcements/)

Автореферат разослан « \_\_\_\_ » \_\_\_\_\_ 2023 г.

Ученый секретарь диссертационного совета РХТУ.2.6.06

Кандидат технических наук Стоянова А.Д.



## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

### 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  $Ba^{2+}$  применяют для удаления анионов  $SO_4^{2-}$ ,  $CrO_4^{4-}$  из сточных вод гальванического производства. Значительные концентрации  $Ca^{2+}$  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 щелочно-земельных 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  $Mg^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Ba^{2+}$  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., Kuzas G. Z., Rooja 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 щелочно-земельных 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 щелочно-земельного 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 спектроскопии, 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.

**Личный вклад автора** состоит в постановке задач исследований, проведении экспериментов, обработке и анализе полученных результатов, выступлении на конференциях с докладами, написании тезисов докладов и статей по теме диссертации.

**Структура и объём диссертации:** диссертационная работа состоит из введения, 3 глав, выводов, списка литературы из 171 наименования. Материал работы изложен на 135 страницах печатного текста, включает 72 рисунков и 21 таблицы.

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

**Во введении** представлены актуальность темы, сформулированы цель и задачи исследования, определены научная новизна и практическая значимость работы, апробация результатов исследования.

**Глава 1. В литературном обзоре** содержится описание источников поступления соединений железа (III), алюминия (III), хрома (III) в сточные воды, методы очистки от них, а также дан сравнительный анализ основных методов их извлечения: адсорбционные, мембранные, коагуляция, электрокоагуляция, флотация, электрофлотация и комбинированные методы.

### **Глава 2. Объекты и методы исследования**

Для исследований готовились водные растворы с концентрацией 100 мг/л по ионам железа (III), алюминия (III) и хрома (III). Концентрацию ионов щелочноземельных металлов варьировали от 0,25 до 1 г/л, концентрация поверхностно-активных веществ – 5 мг/л. В качестве фоновых солей использовали NaCl и Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> концентрацией 1 г/л. Процесс осуществляли при pH 7, контроль pH осуществляли с помощью иономера И-160 МИ. Электрофлотацию осуществляли на непроточном лабораторном электрофлотаторе трубчатой формы из стекла с площадью поперечного сечения 10,2 см<sup>2</sup>, высотой 800 мм при объемной плотности тока – 0,4 А/л. Объем рабочего раствора составлял 0,5 дм<sup>3</sup>. В работе использовали нерастворимый анод ОРТА и катод из нержавеющей стали 12Х18Н10Т, питание электродов осуществляли источником постоянного тока типа НУ 1803D.

Концентрацию ионов хрома (III), алюминия (III) и железа (III) в растворе определяли методом атомно-абсорбционной спектроскопии с использованием спектрометра Квант-АФА, КОРТЭК, Россия, концентрацию Mg<sup>2+</sup>; Ca<sup>2+</sup> – с использованием спектрометра Квант-2А, КОРТЭК, Россия в центре коллективного пользования им. Д.И. Менделеева. Определение ζ-потенциала поверхности дисперсной производилось на лазерном анализаторе ZetasizerNano, MALVERN Instruments, Великобритания.

Степень (эффективность) извлечения рассчитывалась как отношение разности исходной (C<sub>исх</sub>, мг/л) и конечной (C<sub>кон</sub>, мг/л) концентрации ионов трехвалентных металлов в растворе к их исходной концентрации:

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

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

### Глава 3. Результаты и их обсуждение

В главе приводятся результаты исследований электрофлотационно-фильтрационного извлечения малорастворимых соединений железа (III), алюминия (III) и хрома (III) в качестве дисперсной фазы из сточных вод в присутствии ионов щелочноземельных металлов.

#### *Исследование процесса извлечения малорастворимых соединений железа (III)*

На рис. 1. представлены экспериментальные данные по влиянию фоновых солей (NaCl и Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) на степень извлечения гидроксида железа (III) в присутствии ионов щелочноземельных металлов. В условиях эксперимента ионная сила растворов фоновых солей при их концентрации 1 г/л была практически одинакова и составляла 0,025 моль/л для NaCl и 0,021 моль/л для Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Установлено, что природа фоновой соли не оказывает существенного влияния на процесс.

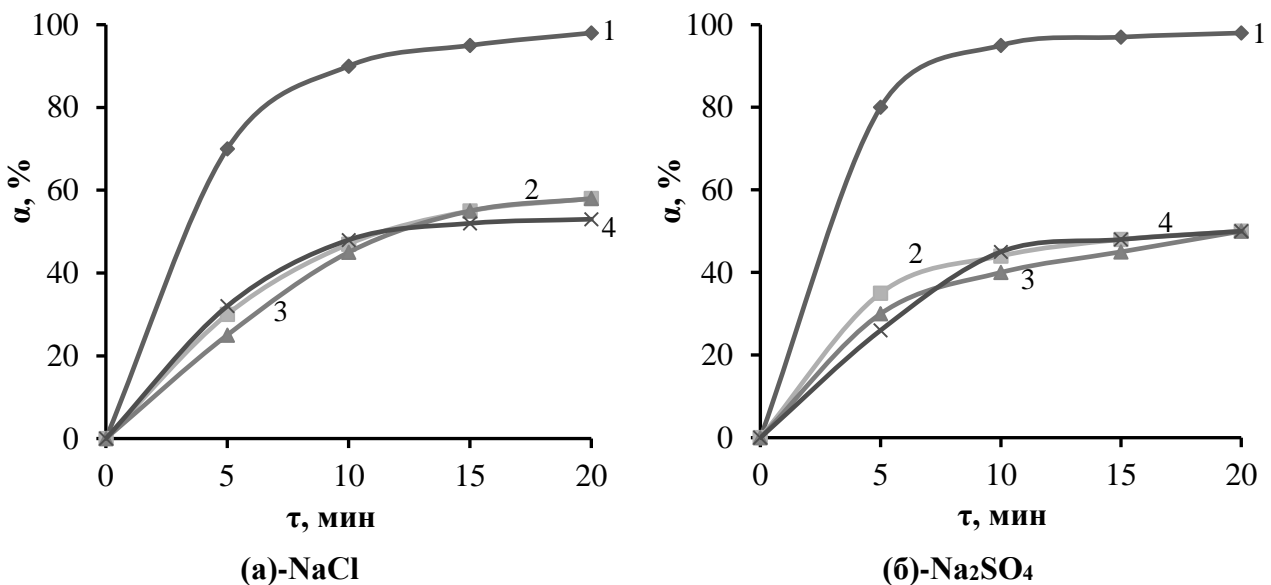


Рисунок 1 – Влияние фоновой соли NaCl (а) и Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (б) на степень извлечения малорастворимых соединений железа(III) в присутствии ионов щелочноземельных металлов: 1 – без Me<sup>2+</sup>; 2 – Mg<sup>2+</sup>; 3 – Ca<sup>2+</sup>; 4-Ba<sup>2+</sup>. C(Fe<sup>3+</sup>) = 100 мг/л, C(Me<sup>2+</sup>) = 0,5 г/л, C(NaCl / Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) = 1 г/л, i<sub>v</sub> = 0,4 А/л, pH = 7

В отсутствие в системе каких-либо посторонних примесей в среде NaCl и Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> процесс электрофлотационного извлечения гидроксида железа (III) протекает весьма эффективно, при этом степень извлечения дисперсной фазы составляет более 90%. Присутствие в сточной воде ионов щелочноземельных металлов приводит к усложнению протекания процесса электрофлотации. В результате адсорбции катионов кальция, магния и бария на поверхности гидроксидов гидрофильность поверхности дисперсной фазы возрастает, что приводит к снижению степени извлечения дисперсной фазы до 50-60% (рис.

1). Гидрофильные осадки в меньшей степени способны к контакту и взаимодействию с пузырьками газа, вследствие чего, труднее флотируются.

Введение в систему ПАВ различной природы (ХЭВ-70, NaDDS, АЛМ-10) позволяет достичь высокой степени извлечения дисперсной фазы, которая спустя 20 минут достигает значения 90–99% (рис. 2). Повышение эффективности процесса флотации обусловлено увеличением гидрофобности поверхности частиц за счет адсорбции ПАВ и увеличения устойчивости пенного слоя, в случае использования анионного ПАВ NaDDS. В присутствии ионов щелочноземельных металлов можно видеть, что добавка ПАВ независимо от его природы приводит к увеличению степени извлечения дисперсной фазы.

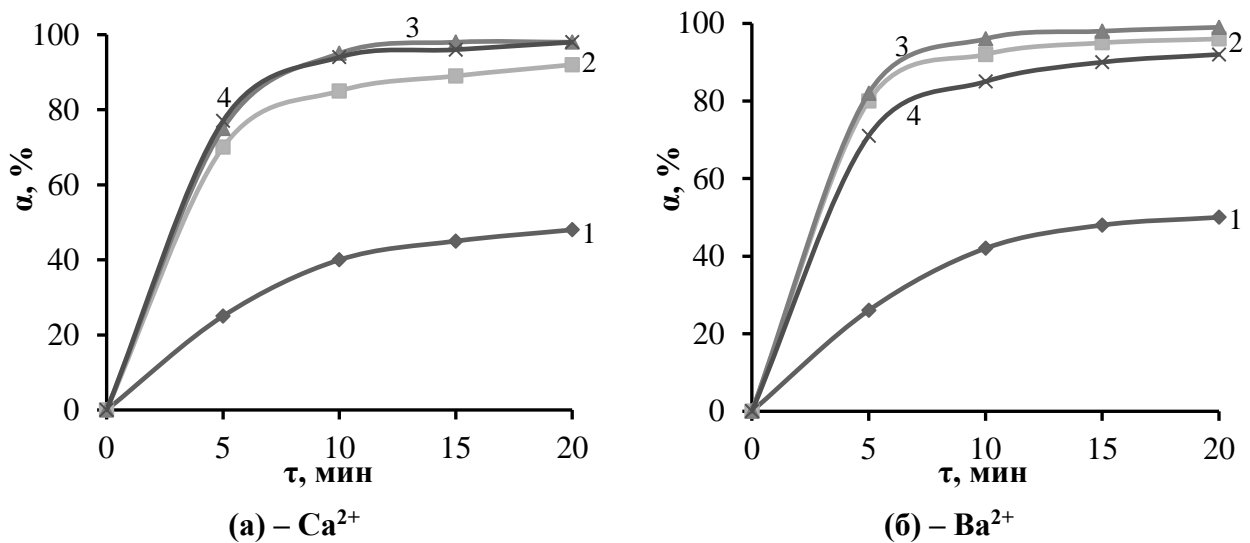


Рисунок 2 – Влияние ПАВ на электрофлотационное извлечение гидроксида железа (III) в присутствии ионов Ca<sup>2+</sup>(а) и Ba<sup>2+</sup>(б); 1 – Без ПАВ; 2 – ХЭВ - 70; 3 – NaDDS; 4 – АЛМ-10. Условия эксперимента:  $C(\text{Fe}^{3+}) = 100$  мг/л,  $C(\text{Me}^{2+}) = 0,5$  г/л,  $C(\text{Na}_2\text{SO}_4) = 1$  г/л,  $i_v = 0,4$  А/л,  $\text{pH} = 7$

Кинетические кривые флотации показывают, что независимо от состава системы, основная доля дисперсной фазы извлекается за первые 10 мин протекания процесса, который практически завершается за 20 мин.

Из экспериментальных результатов по влиянию ПАВ и Ca<sup>2+</sup> на  $\zeta$ -потенциал дисперсной фазы в водном растворе (табл. 1) видно, что заряд поверхности частиц в растворе NaCl близок к нулю, в растворе Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 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 (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 1 – 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	$\alpha_{20\text{мин}}$
Fe(OH) <sub>3</sub>	-5	94	-25	98
Fe(OH) <sub>3</sub> + NaDDS	-7	98	-25	98
Fe(OH) <sub>3</sub> + Ca <sup>2+</sup>	+4	58	+7	50
Fe(OH) <sub>3</sub> + NaDDS + Ca <sup>2+</sup>	-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, pH = 7

Анализ экспериментальных данных (табл. 2) показывает, что с ростом концентрации ионов щелочноземельных металлов до 1 г/л степень извлечения Fe(OH)<sub>3</sub> снижается вне зависимости от природы ПАВ. При больших концентрациях Mg<sup>2+</sup> в присутствии неионогенного ПАВ АЛМ-10 степень извлечения железа (III) достигает всего 31%, в присутствии катионного ПАВ ХЭВ-70 и анионного ПАВ NaDDS она составляет 33% и 50%. Введение небольших концентраций Ca<sup>2+</sup> и Ba<sup>2+</sup> в водный раствор, содержащий ПАВ различной природы, не влияет на эффективность электрофлотационного извлечения дисперсной фазы, в этом случае степень извлечения гидроксида железа достигает более 90%.

Таблица 2 – Влияние концентрации ионов щелочноземельных металлов на эффективность извлечения малорастворимых соединений железа (III) в присутствии ПАВ различной природы

Система	Тип ПАВ	Степень извлечения Fe <sup>3+</sup> , %			
		0 г/л	0,25 г/л	0,5 г/л	1 г/л
Mg <sup>2+</sup>	ХЭВ-70	90	64	52	33
	NaDDS	98	80	49	50
	АЛМ-10	98	68	32	31
Ca <sup>2+</sup>	ХЭВ-70	90	80	91	43
	NaDDS	98	98	98	72
	АЛМ-10	98	98	96	75
Ba <sup>2+</sup>	ХЭВ-70	90	98	96	63
	NaDDS	98	96	97	80
	АЛМ-10	98	99	97	75

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,  $\tau = 20$  минут

### Исследование процесса извлечения малорастворимых соединений алюминия (III)

Анализ показывает, что в присутствии NaCl процесс протекает более эффективно степень извлечения достигает 92%, в растворах Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> – 75%. Незначительное снижение степени извлечения Al(OH)<sub>3</sub> в сульфатной среде связано с адсорбцией сульфат-ионов на поверхности частиц. В присутствии ионов щелочноземельных металлов, процесс электрофлотационного извлечения дисперсной фазы затруднён (табл. 3), что приводит к значительному снижению степени извлечения дисперсной фазы в некоторых случаях в четыре раза.

Введение в систему ПАВ позволяет достичь степени извлечения алюминия 90–98%. Например, при добавлении в раствор, содержащий ионы Ba<sup>2+</sup> ПАВ анионного (NaDDS) и неионогенного типов (АЛМ-10) степень электрофлотационного извлечения гидроксида алюминия (III) составляет 96%. Максимальный эффект увеличения эффективности процесса достигается при использовании NaDDS независимо от ионного состава среды (рис. 3).

Таблица 3 – Влияние фоновой соли NaCl и Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> на степень извлечения гидроксида алюминия (III) в присутствии ионов щелочноземельных металлов

Система	Степень извлечения Al <sup>3+</sup> , %	
	NaCl	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
Без Me <sup>2+</sup>	92	75
Mg <sup>2+</sup>	31	20
Ca <sup>2+</sup>	23	18
Ba <sup>2+</sup>	28	44

Условия эксперимента: C(Al<sup>3+</sup>) = 100 мг/л, C(Me<sup>2+</sup>) = 0,5 г/л, C(NaCl/Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) = 1 г/л, j<sub>v</sub> = 0,4 А/л, pH = 7, τ - 20 минут

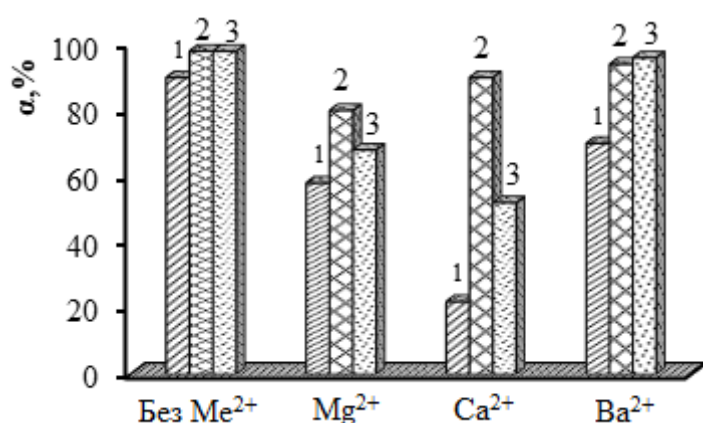


Рисунок 3 – Влияние ПАВ на электрофлотационное извлечение гидроксида алюминия (III) в присутствии ионов Mg<sup>2+</sup>, Ca<sup>2+</sup> и Ba<sup>2+</sup>; 1 – XЭВ - 70; 2 – NaDDS; 3 – АЛМ-10. C(Al<sup>3+</sup>) = 100 мг/л, C(Me<sup>2+</sup>) = 0,5 г/л, C(Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) = 1 г/л, i<sub>v</sub> = 0,4 А/л, pH = 7, τ – 20 минут

Знак ξ-потенциала гидроксида алюминия (III) во всех случаях имеет положительное значение. В присутствии ионов щелочноземельных металлов (Ca<sup>2+</sup>) потенциал сдвигается в область высоких положительных значений (+11 мВ и +18 мВ), в этом случае степень извлечения снижается до 23% и 18% в хлоридной и сульфатной среде. Введение анионного

ПАВ (NaDDS), при содержащихся ионах  $\text{Ca}^{2+}$  значение  $\zeta$ -потенциала не превышает +10 мВ (табл. 4).

Таблица 4 – 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

### ***Исследование процесса извлечения малорастворимых соединений хрома (III)***

Как видно из представленных в табл. 5 данных, в присутствии или отсутствии ионов щелочноземельных металлов степень электрофлотационного извлечения гидроксида хрома (III) не превышает 50 %, а в сульфатной среде в присутствии ионов кальция и бария не превышает 20%. В среде Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> наблюдаются худшие результаты по сравнению с хлоридной средой, что связано с адсорбцией сульфат-ионов на поверхности частиц гидроксида хрома (III), а также, вероятно, вследствие частичного изменения дисперсной фазы Cr(OH)<sub>3</sub> на Cr(OH)<sub>3-x</sub>SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>.

Таблица 5 – Влияние фоновой соли NaCl и Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> на степень извлечения гидроксида хрома (III) в присутствии ионов щелочноземельных металлов

Система	Степень извлечения Cr <sup>3+</sup> , %	
	NaCl	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
Без Me <sup>2+</sup>	48	30
Mg <sup>2+</sup>	30	20
Ca <sup>2+</sup>	40	18
Ba <sup>2+</sup>	44	16

Условия эксперимента:  $C(\text{Cr}^{3+}) = 100$  мг/л,  $C(\text{Me}^{2+}) = 0,5$  г/л,  $C(\text{NaCl} / \text{Na}_2\text{SO}_4) = 1$  г/л,  $i_v = 0,4$  А/л, pH = 7,  $\tau = 20$  минут

Из результатов (табл. б) 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 6 – 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 присутствии ионов щелочноземельных металлов в растворе ионный состав системы усложняется, при этом наличие ПАВ вызывает увеличение эффективности процесса электрофлотации (рис. 4). Среди исследованных ПАВ преимущественно NaDDS приводит к увеличению степени извлечения дисперсной фазы малорастворимых соединений хрома (III). Указанный результат связан с гидрофобизацией поверхности дисперсной фазы липофильным углеводородным радикалом вследствие адсорбции этого ПАВ при контакте с гидрофильной группой на свежеформированных гидроксидах. Кроме того, NaDDS, являясь пенообразователем, способствует стабилизации газовых пузырьков, за счет чего также повышается эффективность электрофлотации.

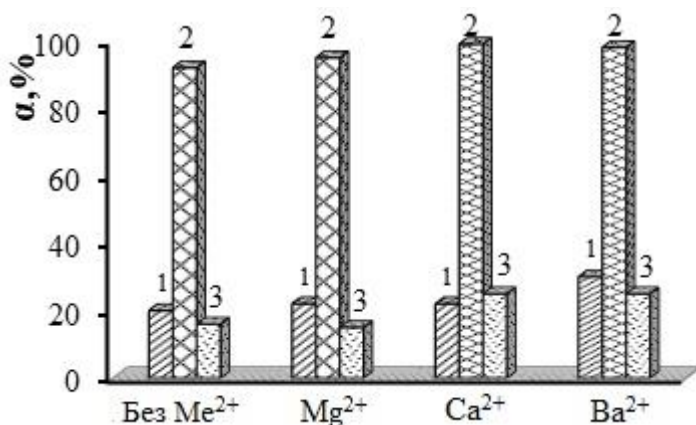


Рисунок 4 – Влияние ПАВ на электрофлотационное извлечение гидроксида хрома (III) в присутствии ионов Mg<sup>2+</sup>, Ca<sup>2+</sup> и Ba<sup>2+</sup>. 1 – XЭВ-70; 2 – NaDDS; 3 – АЛМ-10.  $C(\text{Cr}^{3+}) = 100$  мг/л,  $C(\text{Me}^{2+}) = 0,5$  г/л,  $C(\text{Na}_2\text{SO}_4) = 1$  г/л,  $j_v = 0,4$  А/л, pH = 7,  $\tau = 20$  минут

Анионное ПАВ NaDDS повышает степень электрофлотационного извлечения всех гидроксидов (железа, алюминия и хрома) независимо от природы катиона и состава среды. Помимо ПАВ, широко распространенным видом добавок для повышения эффективности электрофлотационных процессов являются флокулянты. На рис. 5 показано влияние других анионных органических добавок для сравнения с NaDDS: флокулянта Magnafloc (M-10) и

анионного ПАВ (NaDBS) на эффективность электрофлотационного извлечения гидроксидов железа, хрома и алюминия в присутствии катионов щелочноземельных металлов на примере  $\text{Ca}^{2+}$ .

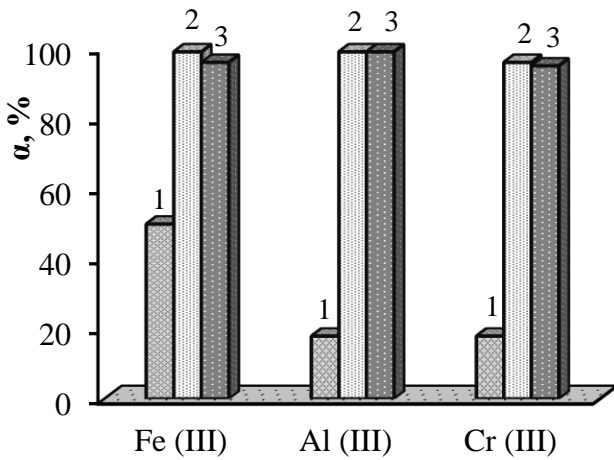


Рисунок 5 – Влияние анионных добавки ПАВ (NaDBS) и флокулянта Magnafloc (M-10) на электрофлотационное извлечение смеси гидроксидов Fe (III), Al (III), Cr (III) в присутствии ионов  $\text{Ca}^{2+}$ ; 1 – Без добавок; 2 – NaDBS; 3 – M-10.  $C(\text{Me}^{3+}) = 100$  мг/л,  $C(\text{Ca}^{2+}) = 0,5$  г/л,  $C(\text{Na}_2\text{SO}_4) = 1$  г/л,  $j_v = 0,4$  А/л,  $\text{pH} = 7$ ,  $\tau = 20$  минут

Видно, что наличие этих добавок в водном растворе положительно сказывается на эффективности электрофлотации: степень извлечения гидроксидов железа, алюминия и хрома достигала 99%.

#### ***Извлечение ионов щелочноземельных металлов***

Обнаружено, что в процессе извлечения дисперсной фазы в виде гидроксидов трехвалентных металлов происходит уменьшение концентрации ионов щелочноземельных металлов в растворе, которое связано с адсорбцией ионов данных металлов поверхностью свежесформированных гидроксидов. 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. Однако, в целом, степень извлечения ионов кальция и магния не превышает 20% (табл. 7).

Таблица 7 – Степень извлечения ионов кальция и магния в процессе электрофлотационного извлечения малорастворимых соединений трехвалентных металлов

Me (III)	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;  $C(\text{Na}_2\text{SO}_4) = 1$  г/л;  $C(\text{Me}^{2+}) = 0,5$  г/л;  $i_v = 0,4$  А/л;  $\text{pH} = 7,0$ ;  $\tau = 20$  минут

**Исследование процесса извлечения малорастворимых соединений железа (III), алюминия (III) и хрома (III) при их совместном присутствии.**

В практике очистки производственных сточных вод наиболее часто встречаются многокомпонентные системы, содержащие два и более компонентов. В табл. 8 приведены результаты исследований влияния ионов щелочноземельных металлов 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.

В отсутствие добавки ПАВ, наличие ионов щелочноземельных металлов ( $Mg^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Ba^{2+}$ ) оказывает отрицательное влияние на процесс извлечения смеси малорастворимых соединений металлов, причем степень извлечения каждого из гидроксидов снижена по сравнению с однокомпонентными системами. Присутствие в модельном водном растворе анионного ПАВ NaDDS оказывает положительное влияние на электрофлотационный процесс извлечения всех гидроксидов.

Таблица 8 – Влияние ПАВ различной природы на степень извлечения гидроксидов железа (III), алюминия (III) и хрома (III) из их смеси в водном растворе, содержащем ионы щелочноземельных металлов и фоновую соль  $Na_2SO_4$

Система	Тип ПАВ	Степень извлечения $Me(OH)_3$ , %					
		$Fe(OH)_3$		$Al(OH)_3$		$Cr(OH)_3$	
		$\alpha_{20}, \%$	$\alpha_{20+\Phi}, \%$	$\alpha_{20}, \%$	$\alpha_{20+\Phi}, \%$	$\alpha_{20}, \%$	$\alpha_{20+\Phi}, \%$
$Mg^{2+}$	Без ПАВ	11	65	11	70	10	70
	ХЭВ-70	58	96	73	99	65	97
	NaDDS	<b>88</b>	<b>90</b>	<b>86</b>	<b>98</b>	<b>92</b>	<b>95</b>
	АЛМ-10	62	80	65	85	68	89
$Ca^{2+}$	Без ПАВ	25	86	20	85	22	80
	ХЭВ-70	28	90	70	95	46	89
	NaDDS	<b>95</b>	<b>98</b>	<b>92</b>	<b>97</b>	<b>98</b>	<b>99</b>
	АЛМ-10	13	95	16	98	27	97
$Ba^{2+}$	Без ПАВ	26	99	37	92	59	97
	ХЭВ-70	81	95	55	96	91	91
	NaDDS	<b>95</b>	<b>97</b>	<b>92</b>	<b>98</b>	<b>98</b>	<b>98</b>
	АЛМ-10	65	99	54	97	40	96

Условия эксперимента:  $c(\sum Me^{3+}) = 90$  мг/л;  $C(Me^{2+}) = 0,5$  г/л;  $C(Na_2SO_4) = 1$  г/л,  $C(ПАВ) = 5$  мг/л,  $i_v = 0,4$  А/л,  $pH = 7$ ,  $\tau = 20$  минут

Дополнительное фильтрование повышает степень извлечения ионов трехвалентных металлов из их смеси. В присутствии наиболее эффективной добавки NaDDS после фильтрования степень очистки раствора составляет 90-98%.

Таким образом, проведенные исследования, показывают, что малорастворимые соединения железа, алюминия и хрома индивидуально или в смесях могут быть эффективно извлечены комбинированным электрофлотационно-фильтрационным методом.

**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 (рис. 6). 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.

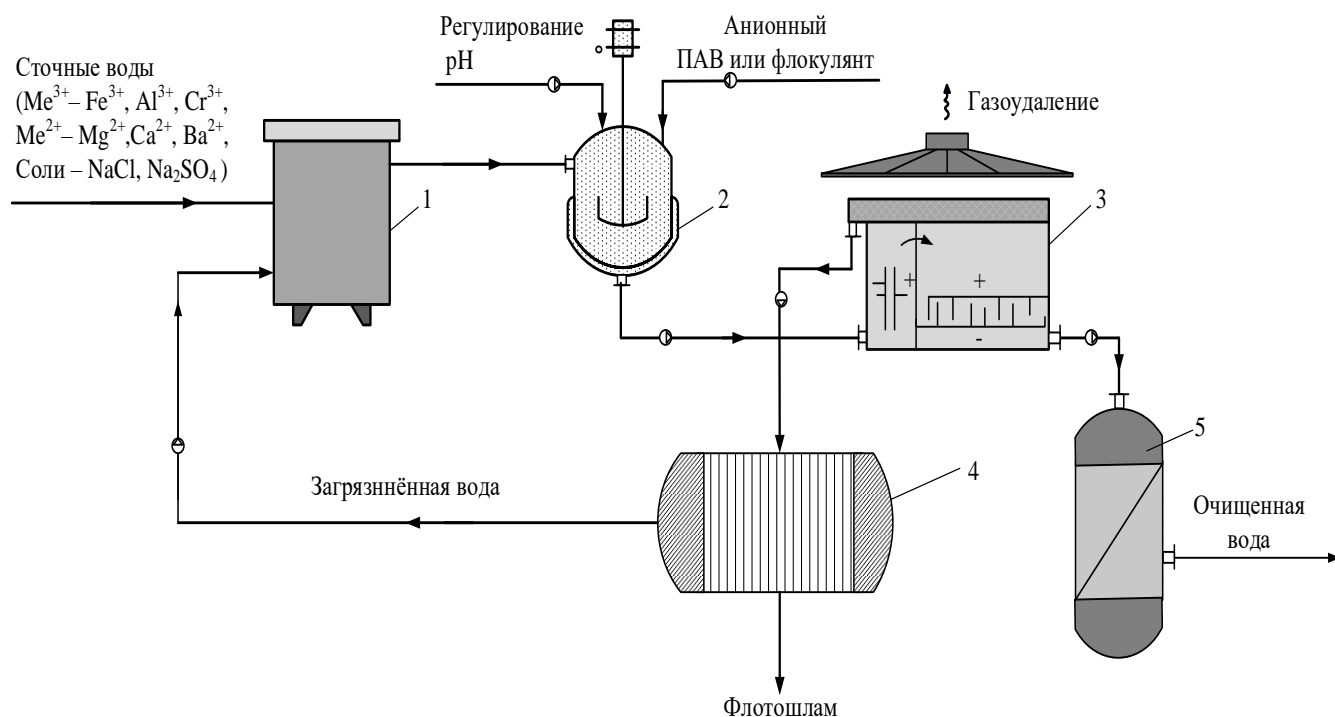


Рисунок 6 – Принципиальная схема электрофлотационно-фильтрационной очистки сточных вод от соединений железа, алюминия и хрома в присутствии ионов щелочноземельных металлов: 1 – накопитель сточной воды; 2 – реактор-нейтрализатор; 3 – электрофлотатор; 4 – фильтр-пресс; 5 – установка микрофильтрации

## 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  $pH = 7$ ;  $I_v = 0,4$  А/л;  $\tau \leq 20$  мин в среде хлорида и сульфата натрия в качестве электролита с концентрацией 1 г/л в присутствии анионного ПАВ или флокулянта с концентрацией 5 мг/л. На второй стадии при необходимости осуществляют дополнительную доочистку водного раствора от дисперсной фазы методом фильтрования.

### Основное содержание диссертации изложено в следующих работах

#### *Статьи в рецензируемых журналах*

1. Тхан Зо Хтай. Влияние ионов магния, кальция и бария на электрофлотационный процесс извлечения гидроксидов железа (III) / Зо Хтай Тхан, Д.В. Масляникова, Т.А. Хейн, В.А. Колесников // Вода: химия и экология. – 2019. – № 10-12. – С. 80-85. (ВАК)



2. Хейн Т.А.,. Электрофлотация и седиментация в очистке сточных вод от гидроксидов тяжёлых и цветных металлов / Т.А. Хейн, Пьяе Аунг, **Зо Хтай Тхан**, А.В. Колесников // Химическая промышленность. – 2019. – № 6. – С. 30-37. (ВАК)

3. 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 **Зо Хтай Тхан**, V.A. Kolesnikov, V.S. Kovalenko // Cis Iron and Steel Review. – 2020. – V. 20. – P. 61-65. (Scopus) Q1.

4. **Than Zaw Htay**. Investigation of the process for electroflotation extraction of insoluble compounds aluminum (III) in the presence of magnesium, calcium, barium and surfactants / **Zaw Htay Than**, Pyae Aung, Thu Aung Hein, A.V. Kolesnikov // METAL 2020 - 29th International Conference on Metallurgy and Materials. Conference proceedings. – P. 1013-1018. (Scopus)

5. Hein Thu Aung. Study of the efficiency of electroflotation process on a mixture of heavy hydroxides and nonferrous metals in various electrolytes / Thu Aung Hein, Pyae Aung, **Zaw Htay Than**, A.V. Kolesnikov // METAL 2020 - 29th International Conference on Metallurgy and Materials. Conference proceedings. – P. 1019-1023. (Scopus)

6. **Than Zaw Htay**. Extraction of aluminum hydroxide from aqueous chloride solutions in the presence of hardness salts and surfactants of various nature / **Zaw Htay Than**, V.A. Kolesnikov, T.V. Kon'kova, Thu Aung Hein, A.V. Kolesnikov // Russian journal of applied chemistry. – 2021. – V. 94. – №. 9. – P. 1216-1221. (Scopus) Q3.

7. 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 (Scopus) Q2.

8. Ali Imran. Economic and fast electro-flotation extraction of heavy metals from wastewater / Imran Ali, T.V. Kon'kova, **Zaw Htay Than**, Thu Aung Hein, Ekaterina Mishenko // Environmental Technology. – 2022. – V. 10(2). – P. 4019-4028 (Scopus) Q2.

#### *Публикации в сборниках материалов международных и всероссийских конференций*

9. **Тхан Зо Хтай**. Влияние ионов кальция и магния на эффективности электрофлотационного извлечения труднорастворимых соединений железа (III) / **Зо Хтай Тхан**, Т.А. Хейн, В.А. Колесников // XXI Менделеевский съезд по общей и прикладной химии. – Санкт Петербург, 2019. – Т 3. – С. 286.

10. **Тхан Зо Хтай**. Влияние ионов магния, кальция и бария на эффективности электрофлотационного извлечения труднорастворимых соединений железа (III) в присутствии анионных ПАВ / **Зо Хтай Тхан**, Д.В. Масляникова // Сборник научных трудов «Успехи в химии и химической технологии». – Москва, 2019. – Т. 33. – № 8(218). – С. 88-89.

11. **Тхан Зо Хтай**. Исследование процесса электрофлотационного извлечения труднорастворимых соединений алюминия (III) в присутствии солей жёсткости магния, кальция и бария из сульфатного электролита / **Зо Хтай Тхан**, Г.И. Канделаки, В.А. Колесников // Материалы международной научно-технической конференции молодых ученых «Инновационные материалы и технологии». – Минск, 2020. – С. 155-158.

12. **Тхан Зо Хтай.** Влияние ионов кальция и природы поверхностно-активных веществ на электрофлотационное извлечение труднорастворимых соединений железа (III) и алюминия (III) / **Зо Хтай Тхан**, Хту Аунг Хейн, А.В. Колесников // *Материалы VIII Всероссийской конференции "Актуальные вопросы химической технологии и защиты окружающей среды"*. – Чебоксары, 2020. – С. 74-75.

13. **Тхан Зо Хтай.** Исследование влияния ионов бария на электрофлотационное извлечение гидроксидов алюминия (III) в присутствии поверхностно-активных веществ различной природы / **Зо Хтай Тхан**, Хту Аунг Хейн, А.В. Колесников // *Материалы XXVII международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов»*. – Москва, 2020. – Секция Химия. – С. 1487.

14. **Тхан Зо Хтай.** Влияние ионов магния кальция бария на процесс электрофлотационного извлечения труднорастворимых соединений хрома в присутствии поверхностно-активных веществ / **Зо Хтай Тхан**, В.А. Колесников, Тху Аунг Хейн, А.В. Колесников // *Сборник научных трудов «Успехи в химии и химической технологии»*. – Москва, 2020. – Т 34. – № 4. – С. 152-154.

15. **Тхан Зо Хтай.** Электрофлотационное извлечение гидроксидов алюминия и хрома из водных сульфатных растворов в присутствии ионов кальция, бария и пав различной природы / **Зо Хтай Тхан**, Зо Хтун Наинг, А.В. Колесников // *Всероссийская научно-практическая конференция «Экологический Форсайт»*. – Саратов, 2020. – С. 95-98.

16. **Тхан Зо Хтай.** Влияние концентрации и природы электролита на электрофлотационное извлечение гидроксида хрома (III) / **Зо Хтай Тхан**, Зо Хтун Наинг, В.А. Колесников // *Материалы международной научно-технической конференции молодых ученых «Инновационные материалы и технологии: материалы»*. – Минск, 2021. – С. 348-351.

17. **Тхан Зо Хтай.** Электрофлотационное извлечение цветных металлов в присутствии солей жесткости / **Зо Хтай Тхан**, Тху Аунг Хейн, Т.В. Конькова // *«Фундаментальные и прикладные исследования в науке и образовании»: сборник статей по итогам международной научно-практической конференции*. – Магнитогорск, 2022. – С. – 135-238.

18. **Тхан Зо Хтай.** Влияние органических примесей на эффективность электрофлотационного извлечения гидроксидов железа, алюминия и хрома / **Зо Хтай Тхан**, Т.В. Конькова // *«Фундаментальные и прикладные науки сегодня» Материалы XXVIII международной научно-практической конференции*. – Bengaluru, Karnataka, India, 2022. – С. – 204-208.

19. **Тхан Зо Хтай.** Влияние ПАВ на электрофлотационную очистку сточных вод от соединений железа, алюминия и хрома / **Зо Хтай Тхан**, Тху Аунг Хейн, Г.И. Канделаки, Т.В. Конькова // *Сборник научных трудов «Успехи в химии и химической технологии»*. – Москва, 2022. – Т. 36. – № 4. – С. 83-85.