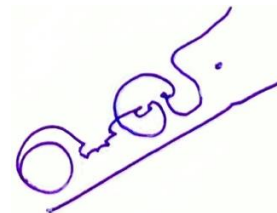


**Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования «Российский химико-технологический университет
имени Д.И. Менделеева»**

На правах рукописи



Аунг Пьяе

**Повышение эффективности электрофлотационного процесса
извлечения ионов меди, никеля и цинка
в составе многокомпонентных систем**

2.6.9 – Технология электрохимических процессов и защита от коррозии

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата технических наук

Москва – 2023

Работа выполнена на кафедре инновационных материалов и защиты от коррозии федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева»

Научный руководитель:

Колесников Артём Владимирович

Кандидат технических наук, доцент, и.о. заведующего кафедрой технологии неорганических веществ и электрохимических процессов «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева»

Официальные оппоненты:

Харламова Татьяна Андреевна

Доктор технических наук, профессор, профессор кафедры теоретической и прикладной химии государственного университета просвещения «ГУП»

Виноградов Максим Сергеевич

Кандидат технических наук, доцент кафедры «Экология и промышленная безопасность» МГТУ имени Н.Э. Баумана

Ведущая организация:

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Тамбовский государственный технический университет» ФГБОУ ВО «ТГТУ»

Защита состоится «21» сентября 2023 г. в 10:00 на заседании диссертационного совета РХТУ.2.6.07 при РХТУ им. Д.И. Менделеева (125047, г.Москва, Миусская пл., д.9) в конференц-зале (ауд.443).

С диссертацией можно ознакомиться в Информационно-библиотечном центре РХТУ им. Д.И. Менделеева и на официальном сайте:

https://www.muctr.ru/university/departments/ods/inhouse/inhouse_announcements/

Автореферат диссертации разослан «__» _____ 2023 г.

Ученый секретарь
диссертационного
совета РХТУ.2.6.07



к.т.н. Мазурова Д.В

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования.

Работа направлена на решение актуальной научно-технологической проблемы: улучшение экологической обстановки на машиностроительных предприятиях Республики Союз Мьянма. Снижение опасности для окружающей среды и общества в целом достигается за счет повышения эффективности электрофлотационного способа очистки сточных вод путем извлечения труднорастворимых токсичных компонентов цветных металлов в составе многокомпонентной смеси и органических загрязнений.

Степень разработанности темы.

За последние десятилетия в России и за ее рубежом выполнено большое количество работ по электрофлотации. Научные исследования проводились в ведущих научных школах Греции, Китая, США, Германии. В РФ основные работы велись под руководством В.А. Колесникова и продолжаются его сотрудниками: В.И. Ильиным, В.А. Бродским, П.Н. Кисиленко и другими. Однако для определения возможности применения метода электрофлотации и разработки технологии очистки сточных вод предприятий Республики Союз Мьянма необходимо получить новые данные и выявить новые закономерности по извлечению ионов меди, никеля и цинка из двух- и трехкомпонентных систем в присутствии различных органических загрязнителей.

Цель работы. Установление базовых закономерностей (интенсивность и эффективность) по влиянию природы дисперсной фазы и $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ на процесс электрофлотационного извлечения труднорастворимых соединений меди, цинка и никеля в составе многокомпонентных систем для поиска направлений по повышению эффективности электрофлотационных процессов очистки сточных вод сложного состава.

Задачи работы.

1. Исследование электрофлотационного процесса совместного извлечения ионов меди, никеля и цинка в составе двух- и трехкомпонентных систем. Определение оптимальных значений рН, плотности тока, времени обработки.
2. Установление закономерностей процесса электрофлотационного извлечения труднорастворимых соединений меди, никеля и цинка в составе двухкомпонентных систем в присутствии фоновых электролитов Na_2SO_4 и $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$.
3. Поиск путей повышения эффективности процесса электрофлотационного извлечения гидроксидов меди, никеля и цинка из двухкомпонентных систем,

загрязненных органическими композициями (пенетрант ЛЖ-6А, лак ФЛ-5111, очищающая жидкость ОЖ-1 и растворитель Р-5).

4. Исследование влияния фоновых электролитов Na_2SO_4 , $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, NaNO_3 , Na_3PO_4 на процесс извлечения трехкомпонентных смесей ионов меди, никеля и цинка из сточных вод.

5. Разработка принципиальной схемы очистки сточных вод сложного состава, образующихся на машиностроительных предприятиях Республики Союз Мьянма.

Научная новизна.

1. Установлено, что для двухкомпонентной системы Cu-Zn наибольшая степень извлечения наблюдается в сульфатном фоновом электролите в присутствии катионного ПАВ при $\text{pH}=9$ и составляет 98 %, что обусловлено влиянием катионных ПАВ на заряд поверхности частиц извлекаемых гидроксидов и смещением в более положительную область.

2. Выявлено, что для двухкомпонентных систем Cu-Zn и Ni-Zn наибольшая степень извлечения достигается в условиях фонового электролита $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и составляет 95 % и 94 % соответственно, что обусловлено, вероятно, образованием более крупных частиц гидроксидов извлекаемых ионов металлов.

3. Впервые установлено влияние органических композиций, таких как: очищающая жидкость ОЖ-1, пенетрант ЛЖ-6А, лак ФЛ-5111 и растворитель Р-5, применяемых в обработке поверхности металлов, на процесс электрофлотационного извлечения двухкомпонентных смесей труднорастворимых соединений меди, никеля и цинка при $\text{pH}=9$.

4. Определена роль катионных ПАВ (КатаПАВ, СептаПАВ) и флокулянта на основе полиакриламида (Zetag-8160) в интенсификации на 20–40% и повышении эффективности процесса электрофлотационного извлечения многокомпонентной смеси труднорастворимых соединений меди, никеля и цинка при $\text{pH}=9$ для фоновых электролитов Na_2SO_4 , $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, NaNO_3 , Na_3PO_4 , заключающаяся в изменении как знака заряда, так и размера флотируемых гидроксидов металлов.

Теоретическая и практическая значимость.

1. Установлены новые закономерности электрофлотационного процесса извлечения различных труднорастворимых соединений меди, никеля, цинка в фоновом электролите $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

2. Определена роль фоновых электролитов (Na_2SO_4 , NaNO_3 и Na_3PO_4) в процессе электрофлотационного извлечения труднорастворимых соединений цветных металлов в составе многокомпонентных стоков. Предложены подходы к повышению эффективности, заключающиеся в смещении рН проведения процесса в область существования гидроксидов всех извлекаемых металлов и влиянием на их дисперсную фазу путем введения ПАВ или флокулянтов для укрупнения или изменения электрокинетического потенциала.

3. Показано влияние органических композиций (очищающая жидкость ОЖ-1, пенетрант ЛЖ-6А, лак ФЛ-5111 и растворитель Р-5), применяемых в обработке поверхности металлов на предприятиях в Республике Союз Мьянма на процесс электрофлотационного извлечения. В присутствии растворителя Р-5 наибольшая степень извлечения для двухкомпонентной системы Cu-Ni достигает 94 %; лака ФЛ-5111 наибольшая степень извлечения в парах Cu-Zn и Ni-Zn достигает 98 % и 90 % соответственно; очищающей жидкости ОЖ-1 наибольшая степень извлечения в паре Cu-Zn достигает 98 %.

4. Определены оптимальные условия процесса электрофлотационного извлечения труднорастворимых соединений меди, никеля, цинка в составе многокомпонентных стоков. Разработана принципиальная схема обезвреживания сточных вод от смеси тяжелых металлов в присутствии органических композиций для машиностроительных предприятий Республики Союза Мьянмы.

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 ЭФРС.

Положения, выносимые на защиту.

1. Результаты исследования электрофлотационного процесса извлечения труднорастворимых соединений меди, никеля, цинка из двух- и трехкомпонентных смесей в присутствии лиганда $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и органических композиций, применяемых в обработке поверхности металлов.

2. Результаты исследования электрофлотационного процесса извлечения труднорастворимых соединений цветных металлов меди, никеля, цинка в условиях фоновых электролитов Na_2SO_4 , NaNO_3 и Na_3PO_4 .

3. Условия интенсификации и повышения эффективности электрофлотационного процесса извлечения труднорастворимых соединений меди, никеля, цинка в присутствии органических компонентов.

Личный вклад автора. Автор принимал участие в формулировке целей и постановке задач исследования, производил подбор объектов исследования (растворов промышленных производств и мембран, удовлетворяющих задачам очистки исследуемых растворов), экспериментальных установок и методик исследования для решения поставленных задач. Автором проведены экспериментальные исследования процесса электрофлотационного извлечения труднорастворимых соединений смеси цветных металлов; разработана принципиальная технологическая схема; результаты обобщены автором и представлены в виде статей, тезисов и докладов на конференциях.

Апробация работы. Основные результаты диссертационной работы представлены на конференциях: Успехи в химии и химической технологии МКХТ-2017, Успехи в химии и химической технологии МКХТ-2018, Успехи в химии и химической технологии МКХТ-2019, Успехи в химии и химической технологии МКХТ-2020. XIV Конференция молодых ученых, аспирантов и студентов ИФХЭ РАН Физикохимия – 2019. XXI Менделеевский съезд по общей и прикладной химии, г. Санкт-Петербург, Россия, 9-13 сентября 2019. Актуальные вопросы химической технологии и защиты окружающей среды, г. Чебоксары, 2020. Материалы Международного молодежного научного форума «ЛОМОНОСОВ-2020». Инновационные материалы и технологии: Международная научно-техническая конференция молодых ученых 2020, Беларусь. Инновационные материалы и технологии – 2021. г. Минск, Республика Беларусь. Всего 18 тезисов докладов.

Публикации. Основные положения диссертации получили полное отражение в 27 печатных работах, в том числе в 5 публикациях в изданиях, входящих в международные научные базы Scopus и Web of Science и 4 статей в журналах, входящих в перечень ВАК.

Объем и структура диссертации. Диссертационная работа изложена на 109 страницах машинописного текста, содержит 55 рисунка, 51 таблицы и состоит из введения, литературного обзора, описания методик эксперимента, экспериментальных результатов и их обсуждения, главы, посвященной разработке электрофлотомембранной технологии, заключения и списка литературы из 88 источников.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность проблемы очистки многокомпонентных сточных вод, содержащих тяжелые и цветные металлы, образующихся в результате обработки поверхности металлов и пластмасс на современных высокотехнологичных промышленных предприятиях. Определены основные цели и задачи, сформулированы подходы к их решению.

В первой главе выполнен системный и детальный анализ различных методов очистки сточных вод и технологических растворов, содержащих ионы тяжелых и цветных металлов, а также ПАВ различной природы и нефтепродукты. Показано, что наибольшее распространение получили физико-химические методы разделения фаз, а именно, электрофлотационный метод очистки сточных вод от ионов тяжелых и цветных металлов. Отмечено, что информация об используемых поверхностно-активных веществах, флокулянтах и органических компонентах, которые можно применить для очистки сточных вод, представлена в ограниченном количестве, что свидетельствует об актуальности проводимых исследований и научной новизне работы. В научно-технической литературе описано влияние лиганда на процессы очистки сточных вод от цветных металлов, однако не рассмотрены многокомпонентные смеси и полностью отсутствуют данные по электрофлотационной активности для таких систем.

Во второй главе описаны объекты исследований, которыми являлись модельные растворы, содержащие труднорастворимые соединения меди, никеля и цинка в составе многокомпонентных систем в присутствии ПАВ различной природы, флокулянта и органических композиций. Модельные растворы были выбраны путем анализа содержания реальных сточных вод промышленного машиностроительного предприятия в Республике Союза Мьянмы. В качестве электролита, выполняющего функции токопроводящей добавки использовали сульфат натрия марки «х.ч.» или «ч.д.а.» в количестве 1 г/л. В качестве добавок в работе выступали катионные ПАВ: КатаПАВ (алкилдиметилбензиламмоний хлорид, 50%, вода); СептаПАВ (дидецилдиметиламмоний хлорид, 70%, этиленгликоль, вода); катионный флокулянт Zetag-8160 (полиакриламид, polyacrylamide, ППА) в объеме 5 мг/л и органические композиции: этиловый спирт высокой очистки с добавкой поверхностно-активного вещества неионогенной природы ОП-7 (очищающая жидкость ОЖ-1), дитолилметан в бутиловом спирте (пенетрант ЛЖ-6А), резольная фенолоформальдегидная смола – от 55% до 65% в этиловом спирте (лак

ФЛ-5111) и бутилацетат с ацетоном и толуолом (растворитель Р-5) в объемах 1, 5 и 10 мг/л.

Исследование процесса электрофлотационного извлечения труднорастворимых соединений проводилось по классической, широко описанной в литературе методике в непроточном аппарате объемом 0,5 л с нерастворимыми электродами ОРТА в качестве анода и катодами из нержавеющей стали. Электрофлотационную активность частиц дисперсной фазы оценивали по базовым параметрам, которыми выбрали степень извлечения α (%) за 5 и 20 минут (α_5 и α_{20} , соответственно) проведения электрофлотационного процесса. С учетом величин α_5 и α_{20} оценивалась эффективность электрофлотационного процесса.

Степень извлечения рассчитывали как отношение разницы между исходным и конечным содержанием металла в растворе к исходному содержанию (суммарно в дисперсной и ионной формах): $\alpha = [(C_{исх} - C_{ост}) / C_{исх}] * 100\%$. Исследование электрофлотационной активности частиц проводилось в интервале объёмных плотностей тока 0,1–1 А/л.

Измерение массовой концентрации металлов в растворах осуществлялось по стандартизированной методике на атомно-абсорбционном спектрометре КВАНТ-АФА в центре коллективного пользования имени Д. И. Менделеева.

В третьей главе изложены результаты исследований влияния состава среды и природы дисперсной фазы двухкомпонентных смесей ионов меди, никеля и цинка на базовые параметры электрофлотационного процесса в водных растворах Na_2SO_4 , а также $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Установлено, что процесс электрофлотационного извлечения наиболее эффективно протекает при $\text{pH}=9$ для всех изученных систем, т.к. при этом значении pH наиболее полно происходит процесс образования гидроксидов металлов.

В таблице 1 приведены базовые параметры электрофлотационного процесса для двухкомпонентных систем в зависимости от природы электролита.

В сульфатной системе для пары медь-никель введение катионного ПАВ Zetag-8160 положительно повлияло на скорость и эффективность процесса извлечения (96%).

Таблица 1 – Базовые параметры электрофлотационного процесса в электролитах $\text{Na}_2\text{SO}_4 / \text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ для двухкомпонентных систем

Параметр	$\text{Cu}^{2+} - \text{Ni}^{2+}$	$\text{Cu}^{2+} - \text{Zn}^{2+}$	$\text{Ni}^{2+} - \text{Zn}^{2+}$
	$\text{Na}_2\text{SO}_4 / \text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	$\text{Na}_2\text{SO}_4 / \text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	$\text{Na}_2\text{SO}_4 / \text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$
без добавок			
$\alpha_5, \%$	30 / 1	79 / 63	96 / 81
$\alpha_{20}, \%$	35 / 8	81 / 74	99 / 96
КатаПАВ			
$\alpha_5, \%$	40 / 3	91 / 43	61 / 21
$\alpha_{20}, \%$	70 / 17	98 / 47	85 / 29
СептаПАВ			
$\alpha_5, \%$	2 / 8	94 / 58	17 / 38
$\alpha_{20}, \%$	5 / 22	98 / 71	28 / 46
Zetag-8160			
$\alpha_5, \%$	70 / 47	77 / 45	58 / 70
$\alpha_{20}, \%$	96 / 58	75 / 95	74 / 94

Условия эксперимента: : $c(\text{Cu}^{2+}) - 50$ мг/л, $c(\text{Ni}^{2+}) - 50$ мг/л, $c(\text{Zn}^{2+}) - 50$ мг/л, $c(\text{Na}_2\text{SO}_4) - 1$ г/л, $c(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}) - 500$ мг/л; $c(\text{ПАВ/Флок}) - 5$ мг/л; $i_v - 0,4$ А/л, $\text{pH} = 9$, $\tau - 20$ мин

Для пары медь-цинк степень извлечения 98% удалось достичь путем введения катионных ПАВ КатаПАВ или СептаПАВ, что обусловлено влиянием катионных ПАВ на заряд поверхности частиц извлекаемых гидроксидов и смещением заряда в область более положительных значений.

В присутствии $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ с концентрацией 500 мг/л наилучшие результаты получены для систем Cu-Zn и никель-цинк. Степень извлечения достигает 95-96%. В присутствии $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ происходят два конкурирующих процесса: образование гидроксидов металлов и образование растворимых аминокомплексов, которые не флотируются. При выборе $\text{pH} = 9$ мы препятствуем образованию аминокомплексов, т.к. pH аммиачного буфера приблизительно 9,7, который не превышает. Следовательно, при $\text{pH} = 9$ – равновесная доля аммиака не большая, и, значит, этот комплекс в таком моменте в данном случае в больших количествах там не образуется.

Введение флокулянта Zetag-8160 в систему Cu-Zn в количестве 5 мг/л позволяет повысить степень извлечения до 95%.

В четвертой главе представлены экспериментальные результаты исследования процесса электрофлотационного извлечения смеси труднорастворимых соединений меди, никеля и цинка в присутствии органических композиций, применяемых в обработке

поверхности металлов, описанных в главе 2 (растворитель Р-5, пенетрант ЛЖ-6А, лак ФЛ-5111 и очищающая жидкость ОЖ-1). Указанные компоненты могут попадать в сточные воды из центральной заводской лаборатории, а далее в сточные воды всего предприятия, поэтому очистка совместно от них и тяжелых и цветных металлов является актуальной задачей.

Таблица 2 – Влияние концентрации органических композиций на степень электрофлотационного и фильтрационного извлечения смеси труднорастворимых соединений меди и никеля

Органические композиции	$\alpha, \%$							
	c (0мг/л)		c (1мг/л)		c (5мг/л)		c (10мг/л)	
	Cu	Ni	Cu	Ni	Cu	Ni	Cu	Ni
	Электрофлотация / фильтрация							
<i>ОЖ-1</i>	90/91	97/98	87/99	85/99	64/80	69/93	43/86	40/88
<i>Пенетрант</i>	90/91	97/98	92/99	86/98	78/81	81/83	83/97	83/98
<i>Лак</i>	90/91	97/98	24/96	40/96	53/91	55/93	67/95	65/96
<i>Растворитель</i>	90/91	97/98	6/96	8/95	72/99	71/98	94/99	93/99

Условия эксперимента: c (Cu^{2+}) – 50 мг/л, c (Ni^{2+}) – 50 мг/л, c (Na_2SO_4) – 1 г/л, i_v – 0.4 А/л, τ = 20 мин, рН=9

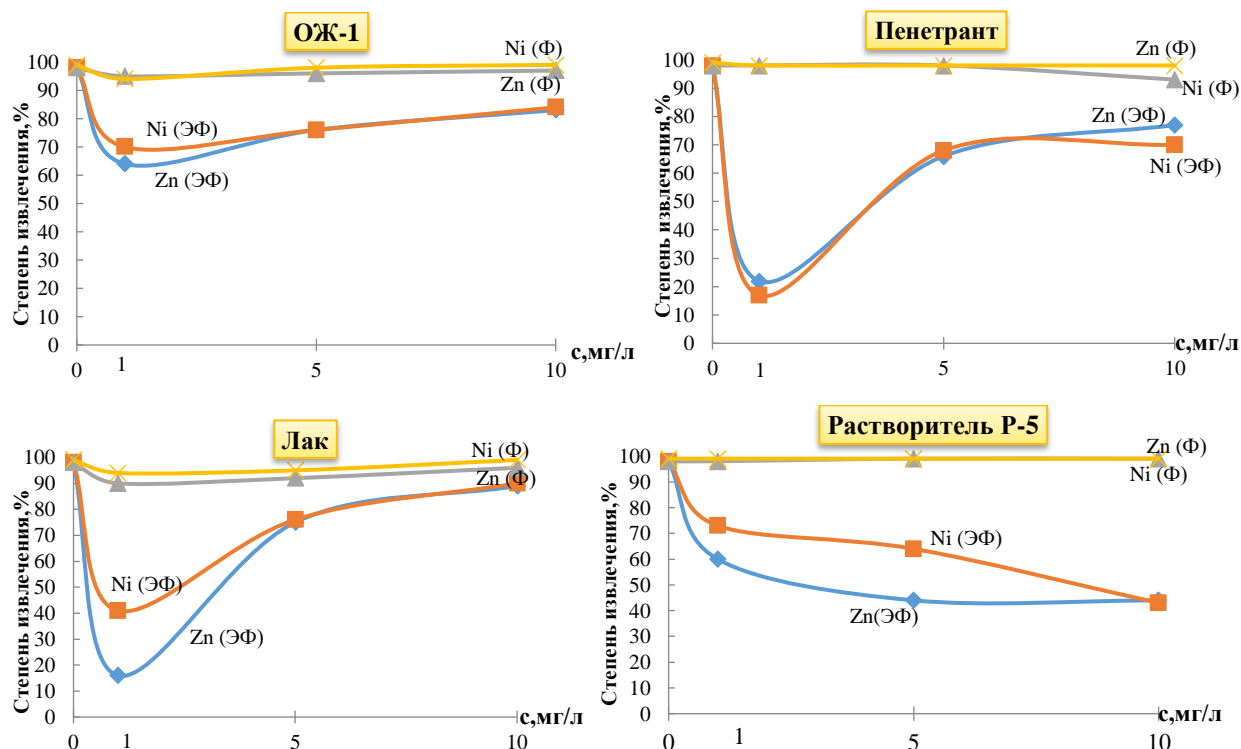
Процесс электрофлотационного извлечения меди и никеля протекает достаточно эффективно при концентрации 1 мг/л для растворов, содержащих пенетрант. С повышением концентрации процесс несколько подавляется (Таблица 2).

Для растворов, содержащих растворитель Р-5 [Бутилацетат (30%), ацетон (30%), толуол (40%)], процесс протекает иначе, так как бутилацетат – сложный эфир гидролизующийся в водном растворе в щелочной среде, поэтому будет происходить адсорбция уже новых трансформаций бутилацетата. За счет наличия в системе каталитически активных металлов гидролиз ускоряется.

Последующая фильтрация позволяет оценить, в первую очередь, влияние органического компонента на дисперсную фазу и ее электрофлотационную активность.

При добавлении растворителя Р-5 в незначительной концентрации, степень извлечения падает, что объясняется входящими в состав растворителя гидрофильными компонентами - бутилацетат и ацетон. Увеличение концентрации толуола, способного давать дисперсную фазу в слабощелочной области в высоких концентрациях приводит к росту степени извлечения и интенсификации процесса.

Влияние органических композиций на пару цинк-никель показано на рисунке 1.



Условия эксперимента: $c(\text{Ni}^{2+}) = 50 \text{ мг/л}$, $c(\text{Zn}^{2+}) = 50 \text{ мг/л}$, $c(\text{Na}_2\text{SO}_4) = 1 \text{ г/л}$, $i_v = 0.4 \text{ А/л}$, $\tau = 20$ минут, $\text{pH} = 9$

Рисунок 1 – Влияние концентрации органических композиций на процесс электрофлотационного извлечения смеси гидроксидов цинка и никеля

Так при концентрации очищающей жидкости ОЖ-1 1 мл/л подавление электрофлотационного процесса незначительно в виду отсутствия влияния на дисперсную фазу, о чём свидетельствуют значения последующей фильтрации.

Пенетрант существенно подавляет процесс электрофлотационного извлечения пары никель-цинк, степень извлечения не превышает 20%. Важно отметить негативное влияние лака и растворителя в большей степени на дисперсную фазу цинка, чем на дисперсную фазу никеля. Указанные эффекты будут объяснены далее в 5 главе с точки зрения адсорбции компонентов ПАВ на поверхности дисперсной фазы. Необходимо отметить наличие дисперсной фазы в присутствии ОЖ-1, чего не наблюдалось ранее для пары Cu-Zn и, вероятно, обусловлено наличием в составе ОЖ-1 гидрофильных компонентов этилового спирта и неионогенного ПАВ ОП-7. Образуется дисперсная фаза, и с увеличением концентрации очищающей жидкости ЭФ процесс протекает эффективно. Для рассматриваемой системы влияние растворителя Р-5 характеризуется линейной зависимостью.

Для пары Cu-Zn указанные эффекты не наблюдаются. Здесь влияние оказывают уже другие компоненты: ОЖ-1 и пенетрант, и их влияние так же различно. ОЖ-1 в высокой концентрации 10 мл работает как улучшающая добавка, повышая степень извлечения, когда пенетрант при высоких и низких концентрациях (не зависимо) – подавляет процесс извлечения. При большей концентрации это подавление существеннее. Пара Ni-Zn занимает промежуточное значение. Там негативные эффекты выявлены были и на пенетранте, и на лаке. Для большинства указанных систем и объектов – степень извлечения достаточно высокая и превышает 90%.

В пятой главе исследована трехкомпонентная система, которая встречается на практике в реальных сточных водах промышленных предприятий, где в процессах подготовки поверхности металлов к различным технологическим операциям часто применяются процессы травления в соляной, фосфорной, азотной и серной кислотах, обезжиривание, поэтому очистка многокомпонентных сточных вод является актуальной задачей.

В таблице 3 представлены данные по электрофлотационному извлечению тяжелых и цветных металлов в условиях сульфатного фона и в присутствии $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Таблица 3 – Определение условий для эффективного протекания электрофлотационного процесса в электролитах Na_2SO_4 и в присутствии $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ для систем Cu^{2+} - Ni^{2+} - Zn^{2+}

Электролит	5 мин		20 мин	
	без добавок	С ПАВ _(к)	без добавок	С ПАВ _(к)
	$\text{Na}_2\text{SO}_4 / \text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	$\text{Na}_2\text{SO}_4 / \text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	$\text{Na}_2\text{SO}_4 / \text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	$\text{Na}_2\text{SO}_4 / \text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$
КараПАВ				
Cu	76 / 45	2 / 38	99 / 88	16 / 96
Ni	77 / 38	1 / 43	96 / 78	13 / 86
Zn	80 / 42	2 / 41	98 / 85	16 / 95
СептаПАВ				
Cu	76 / 45	25 / 81	99 / 88	92 / 96
Ni	77 / 38	9 / 51	96 / 78	38 / 95
Zn	80 / 42	20 / 91	98 / 85	69 / 94
Zetag-8160				
Cu	76 / 45	75 / 61	99 / 88	80 / 91
Ni	77 / 38	44 / 87	96 / 78	48 / 92
Zn	80 / 42	76 / 72	98 / 85	81 / 94

Условия эксперимента: $c(\text{Cu}^{2+}) - 30 \text{ мг/л}$, $c(\text{Ni}^{2+}) - 30 \text{ мг/л}$, $c(\text{Zn}^{2+}) - 30 \text{ мг/л}$, $c(\text{Na}_2\text{SO}_4) - 1 \text{ г/л}$, $c(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}) - 500 \text{ мг/л}$, $c(\text{Орг.}) - 5 \text{ мг/л}$, $i_v - 0.4 \text{ А/л}$, $\text{pH} = 9$

Показано, что катионные поверхностно-активные вещества КатаПАВ и СептаПАВ, а также катионный флокулянт подавили процесс электрофлотационного извлечения смеси в условиях сульфатного фона, в то же время, когда в системе присутствует $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ в концентрации 500 мг/л, катионные ПАВ действуют как улучшающие добавки.

Процесс извлечения подавляется особенно сильно в присутствии катионного поверхностно-активного вещества в первые 5 минут обработки в условиях нитратного и фосфатного фонов (таблица 4). За 20 минут электрофлотации процесс интенсифицируется и степень извлечения увеличивается. В условиях фосфатного фона процесс электрофлотации еще больше затруднен. Указанный эффект связан с более мелкими частицами фосфатов и их более отрицательным зарядом. В условиях нитратного фона отрицательные результаты объясняются, в первую очередь, отсутствием водорода, выделяющегося на катоде. Важно отметить, что указанные негативные эффекты полностью нивелируются, когда в системе появляется катионный ПАВ.

Таблица 4 – Определение условий для эффективного протекания электрофлотационного процесса в электролитах NaNO_3 и в присутствии Na_3PO_4 для систем Cu^{2+} - Ni^{2+} - Zn^{2+}

Электролит	5 мин		20 мин	
	без добавок	С ПАВ	без добавок	С ПАВ
	$\text{NaNO}_3 / \text{Na}_3\text{PO}_4$	$\text{NaNO}_3 / \text{Na}_3\text{PO}_4$	$\text{NaNO}_3 / \text{Na}_3\text{PO}_4$	$\text{NaNO}_3 / \text{Na}_3\text{PO}_4$
КатаПАВ				
Cu	65 / 8	1 / 14	71 / 93	95 / 88
Ni	71 / 10	1 / 16	84 / 90	89 / 87
Zn	63 / 8	1 / 10	77 / 89	92 / 79
СептаПАВ				
Cu	65 / 8	12 / 38	71 / 93	95 / 90
Ni	71 / 10	15 / 38	84 / 90	96 / 89
Zn	63 / 8	5 / 35	77 / 89	90 / 89
Zetag-8160				
Cu	65 / 8	43 / 34	71 / 93	86 / 81
Ni	71 / 10	49 / 28	84 / 90	91 / 80
Zn	63 / 8	5 / 26	77 / 89	86 / 75

Условия эксперимента: $c(\text{Cu}^{2+}) - 30$ мг/л, $c(\text{Ni}^{2+}) - 30$ мг/л, $c(\text{Zn}^{2+}) - 30$ мг/л, $c(\text{NaNO}_3) - 1$ г/л, $c(\text{Na}_3\text{PO}_4) - 1$ г/л, $c(\text{Орг.}) - 5$ мг/л, $j_v - 0.4$ А/л, $\text{pH} = 9$

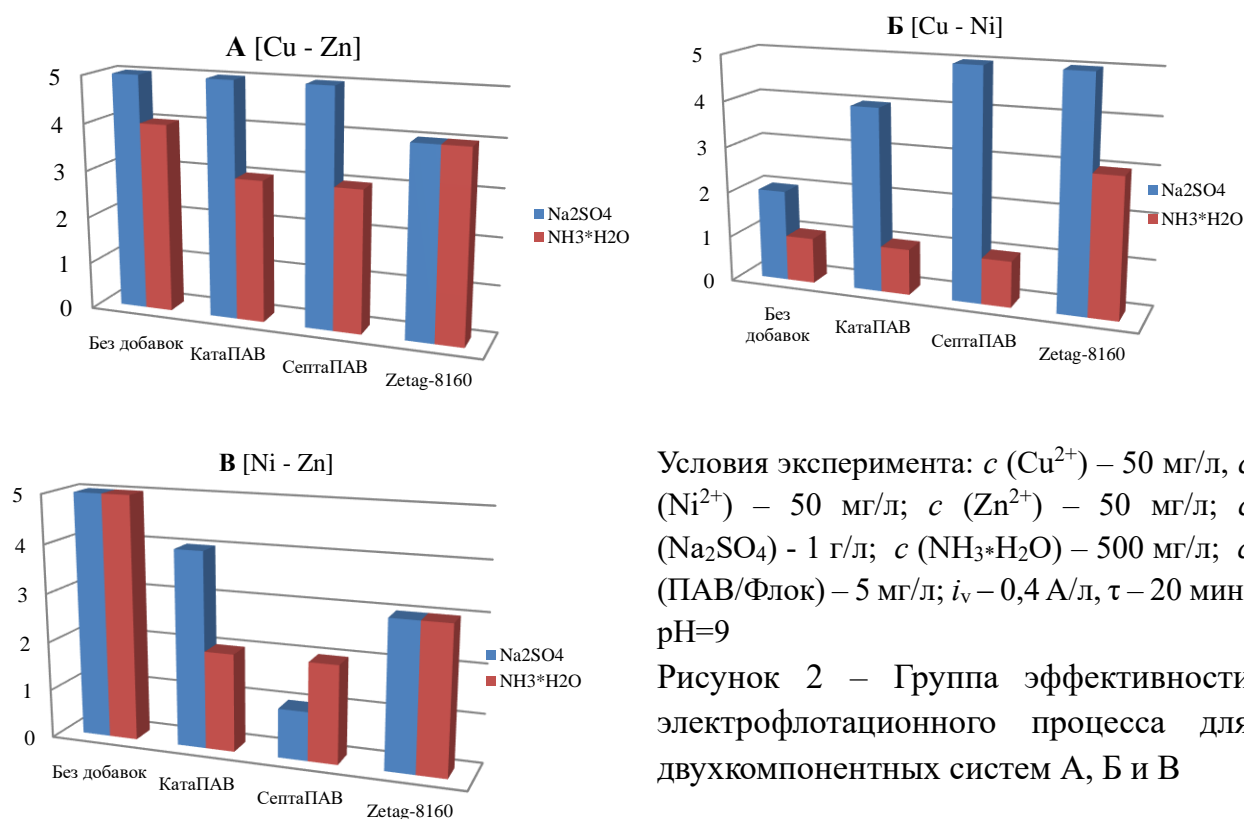
В шестой главе проанализированны экспериментальные результаты, представленные в главах три, четыре, пять и определены базовые параметры электрофлотационного процесса для всех исследуемых в работе систем.

На основании подхода, описанного ранее, рассчитан коэффициент эффективности электрофлотационного процесса. Показано, что система с $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ведет себя менее

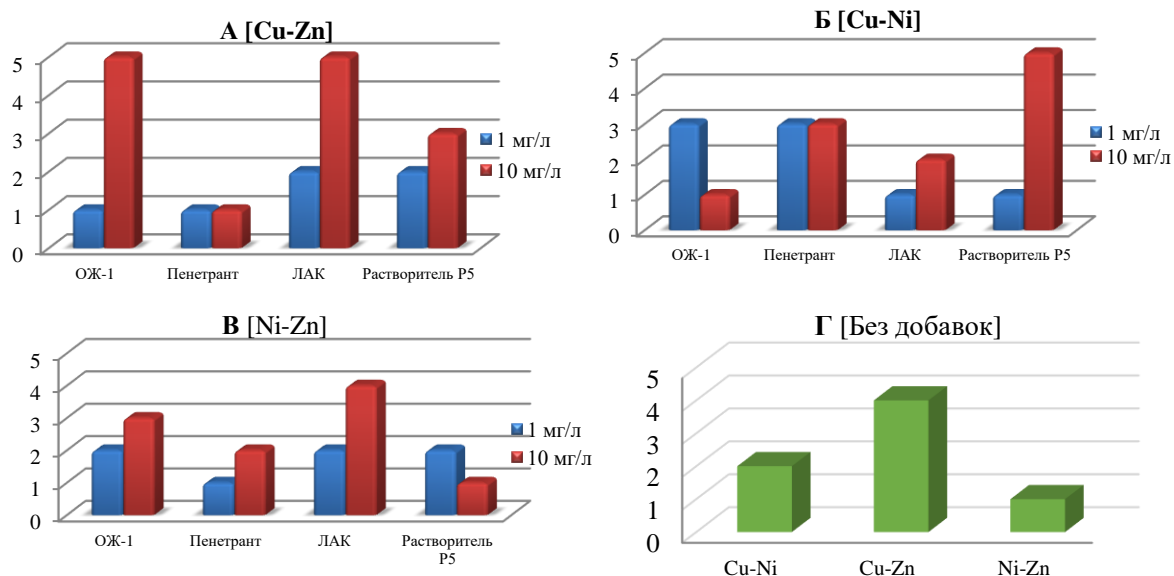
стабильно. В ряде случаев наблюдается ухудшение процесса, однако, введение катионного флокулянта позволило устранить негативное влияние комплекса. Для других пар указанные эффекты проявляются в меньшей степени.

На рисунке 2 представлены группы эффективности (описанные во второй главе) электрофлотационного процесса для двухкомпонентных систем в присутствии $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ в сравнении с сульфатом Na_2SO_4 .

Процесс электрофлотации в отсутствие каких-либо добавок протекает достаточно эффективно. На сульфатный фон добавки оказывают влияние в большей степени для пары Cu-Zn и Cu-Ni и способствуют подавлению процесса извлечения. В тоже время, когда в системе появляется $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, процесс электрофлотации протекает по другому. Подавление процесса наблюдается в случае введения катионных ПАВ.



Анализируя группы эффективности электрофлотационного процесса в присутствии органических компонентов (рисунок 3), следует отметить, что в зависимости от природы дисперсной фазы органические компоненты влияют существенно по-разному.



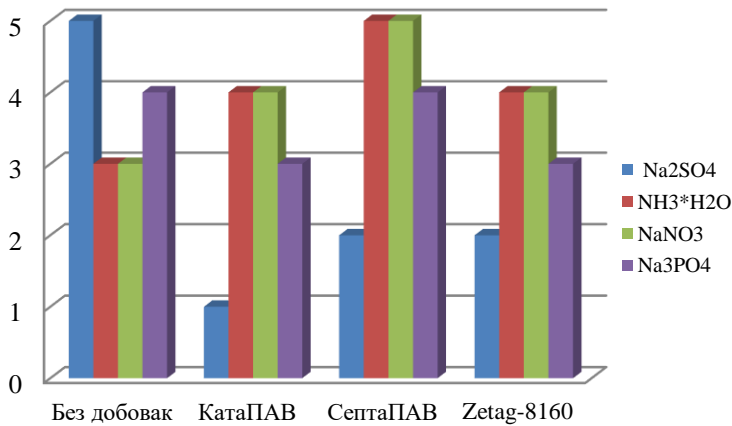
Условия эксперимента: $c(\text{Cu}^{2+}) - 50 \text{ мг/л}$; $c(\text{Ni}^{2+}) - 50 \text{ мг/л}$; $c(\text{Zn}^{2+}) - 50 \text{ мг/л}$; $c(\text{Na}_2\text{SO}_4) - 1 \text{ г/л}$; $c(\text{орг. ком}) - 5 \text{ мг/л}$; $i_v - 0,4 \text{ А/л}$, $\tau - 20 \text{ мин}$, $\text{pH} = 9$

Рисунок 3 – Группа эффективности электрофлотационного процесса для двухкомпонентных систем А, Б, В и Г

На дисперсную фазу пары Cu-Zn положительное влияние оказывает очищающая жидкость ОЖ-1 и лак ФЛ-5111 при высокой концентрации этого загрязнителя. Для пары Cu-Ni положительный эффект наблюдается уже в присутствии другого компонента – растворитель Р-5 в высокой концентрации. Для пары Ni-Zn все компоненты оказывают примерно одинаковое влияние, что не позволяет рекомендовать данную пару как эффективную. В тоже время, указанные эффекты для системы Cu-Zn и Cu-Ni могут быть далее практически использованны для удаления органических компонентов из сточных вод, где и так уже присутствуют металлы за счет адсорбции на гидроксидах или других труднорастворимых соединениях.

Эффективность процесса электрофлотации для трехкомпонентных систем меди, цинка и никеля в присутствии катионных ПАВ и флокулянта показаны на рисунке 4. Для трехкомпонентных систем меди, цинка и никеля в условиях сульфатного фона без добавок процесс ЭФ протекает наиболее эффективно. При этом добавление в систему ПАВ или флокулянта значительно снижает эффективность процесса. Для системы в условиях $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и NaNO_3 фонового электролита наиболее эффективен процесс с добавлением катионных ПАВ или флокулянта. Указанный эффект, вероятно, связан с адсорбцией на поверхности гидроксидов и изменением их физико-химических свойств.

В условиях сульфатного фона добавки не оказали существенного влияния на эффективность процесса.

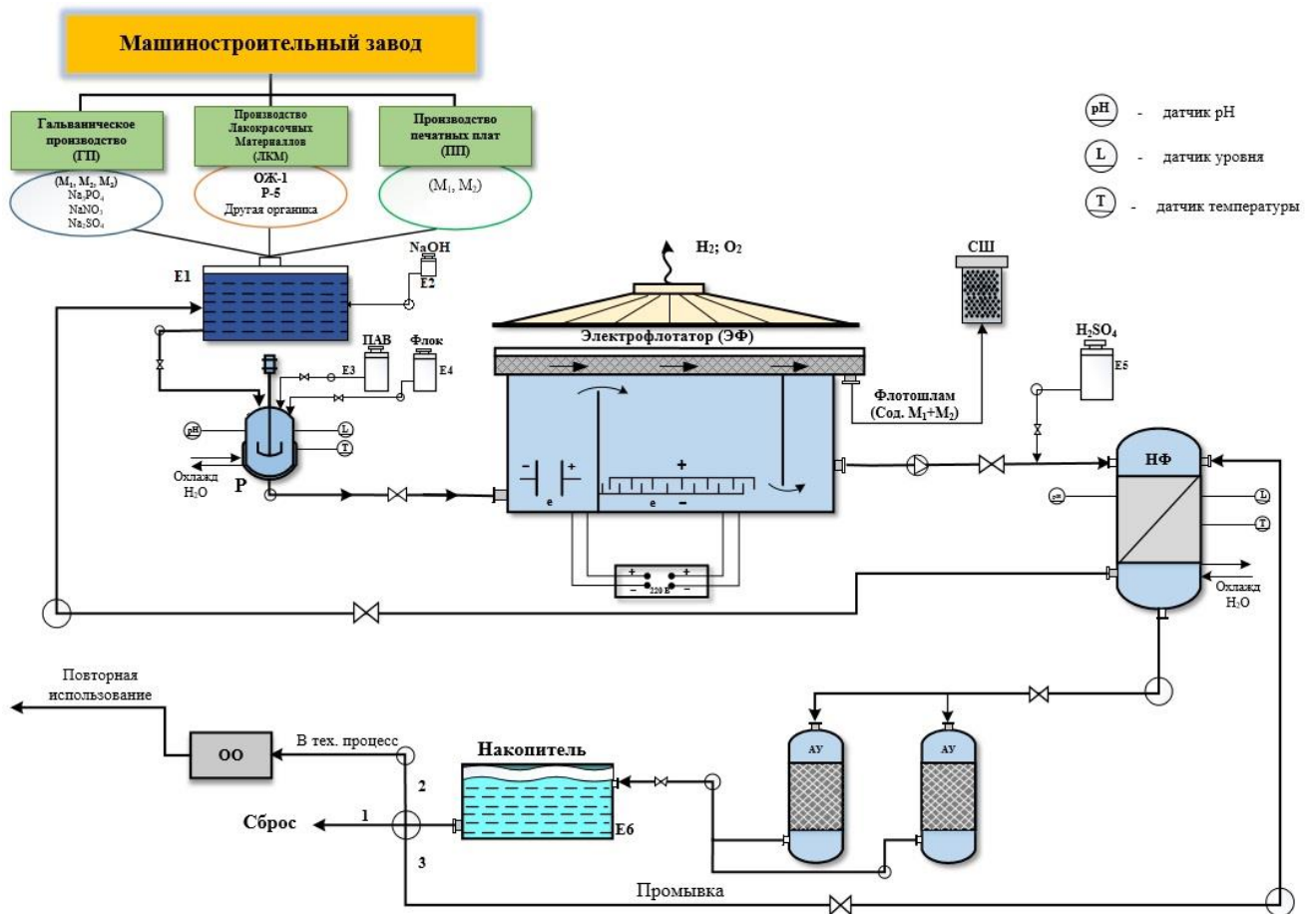


Условия эксперимента:

$c(\text{Cu}^{2+}) - 30 \text{ мг/л}$; $c(\text{Ni}^{2+}) - 30 \text{ мг/л}$; $c(\text{Zn}^{2+}) - 30 \text{ мг/л}$; $c(\text{Электролита}) - 1 \text{ г/л}$; $c(\text{ПАВ/Флок}) - 5 \text{ мг/л}$; $i_v - 0,4 \text{ А/л}$, $\tau - 20 \text{ мин}$, $\text{pH} = 9$

Рисунок 4 – Группа эффективности электрофлотационного процесса в различных электролитах для трехкомпонентных систем.

На основании проведенных экспериментальных исследований предложена принципиальная схема (рисунок 5) очистки многокомпонентных сточных вод машиностроительных предприятий Республики Союз Мьянма.



E1 – Усреднитель; E1-E5 – Ёмкость хранения реагентов; E6 – Накопитель; P1 – Реактор; СФ – Сорбционный фильтр; ЭФ – Электрофлотатор; АУ – Активные угли; ОО – Обратный осмос; СШ – Сборник шлама

Рисунок 5 – Принципиальная схема очистки многокомпонентных сточных вод машиностроительных предприятий для Республики Союз Мьянма

Сточные воды сложного состава, образующиеся на машиностроительном предприятии, формируются в первую очередь от гальванических производств, от производства печатных плат электронной техники, а также от создания лакокрасочных материалов. В указанных процессах используются компоненты, изученные в диссертационной работе. Очищаемая вода после корректировки рН направляется в реактор, куда добавляются ПАВ или флокулянты. Далее очищаемая жидкость подается в электрофлотационный модуль, где происходит извлечение электролитическими пузырьками газов водорода и кислорода взвешенных веществ в пенный продукт, который в виде флотошлама, содержащего смесь металлов, отправляется на обезвоживание. Очищенная вода направляется на сорбционный фильтр, где происходит дополнительная фильтрация. Далее очищаемая вода поступает в емкость с активированными углями, где происходит очистка от органических примесей. После, очищенная вода направляется в накопитель на сброс в канализацию (1), или через фильтр обратного осмоса для повторного использования (2), или на промывку в сорбционный фильтр для повторной очистки (3).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В ходе выполнения научного исследования получены основные экспериментальные результаты, характеризующие процесс ЭФ извлечения смеси труднорастворимых соединений цветных металлов меди, никеля и цинка в составе многокомпонентных смесей в условиях различных фоновых электролитов (Na_2SO_4 , $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, NaNO_3 , Na_3PO_4) и органических композиций (очищающая жидкость ОЖ-1, пенетрант ЛЖ-6А, лак ФЛ-5111 и растворитель Р-5).

Показано, что присутствующие в сточных водах компоненты оказывают как положительное, так и негативное влияние на электрофлотационный процесс. Это влияние, в первую очередь, зависит от гидрофильных и гидрофобных свойств компонентов.

В дальнейшем проведение научных исследований планируется в части расширения перечня извлекаемых металлов, а также присутствующих органических компонентов, например: новых растворителей и других смывок.

Выводы:

1. Установлены новые закономерности электрофлотационного извлечения труднорастворимых соединений меди, никеля и цинка из двухкомпонентных систем. Максимальная степень извлечения 98% достигнута для системы Cu-Zn в растворе Na_2SO_4 при $\text{pH}=9$ с добавлением КатаПАВ и СептаПАВ (5 мг/л), время обработки – 20 минут.

В растворе $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ с концентрацией 500 мг/л без добавления ПАВ наилучшие результаты получены в системах Cu-Zn и Ni-Zn. Степень извлечения 74% и 96% соответственно. Введение флокулянта Zetag-8160 в систему Cu-Zn в количестве 5 мг/л позволяет повысить степень извлечения до 95%.

2. Выявлено, что присутствие в двухкомпонентной системе Cu-Zn органических загрязняющих веществ: очищающая жидкость ОЖ-1, лак ФЛ-5111 с концентрацией 10 мг/л улучшает процесс электрофлотации. Степень извлечения достигает 98% (без добавления ПАВ). Отмечено, что растворитель Р-5 увеличивает степень извлечения в системе Cu-Ni с 35% до 94%.

3. Исследовано влияние фоновых электролитов Na_2SO_4 , $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, NaNO_3 , Na_3PO_4 на процесс извлечения трехкомпонентной смеси ионов меди, никеля и цинка из сточных вод. Установлено, что максимальная степень извлечения (94%) может быть достигнута в растворе Na_2SO_4 при $\text{pH}=9$, $j_v=0.4$ А/л, за время 20 минут.

В растворе $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ степень извлечения металлов может быть увеличена с 84% до 93% путем введения 5 мг/л КатаПАВ или СептаПАВ.

4. Разработана принципиальная схема обезвреживания сточных вод от смеси тяжелых металлов в присутствии органических композиций для Республики Союз Мьянма.

СПИСОК РАБОТ, ОПУБЛИКОВАННЫХ АВТОРОМ

1. **Аунг Пьяе.** Электрофлотационное извлечение смеси ионов меди и цинка из водных растворов в присутствии NH_3 / **Аунг Пьяе**, Колесникова О.Ю., Хейн Тху Аунг, Колесников В.А.// Известия высших учебных заведений. Серия "Химия и химическая технология". – 2021. – V. 64. – № 10. – С. 119 - 124. (*Scopus, Web of Science*)

2. Meshalkin V.P. Electroflotation Recovery of a Mixture of Cu, Ni, and Zn Hydroxides from Aqueous Ammonia Alkaline Solutions/ Meshalkin V.P., Kolesnikov V.A.,

Perfileva A.V., **Aung Pyae**, Kolesnikov A.V.// Doklady Physical Chemistry, издательство Maik Nauka/Interperiodica Publishing (Russian Federation), 2021. – V. 497. – P. 35-40. (*Scopus, Web of Science*)

3. Kolesnikov A.V. Establishment of regularities of electroflotation extraction of non-ferrous metal (Cu, Ni, Zn, Co, Fe) hydroxides from wastewater of various compositions in the presence of industrial surfactants/ Kolesnikov A.V., **Aung Pyae**, Davydkova T.V., Kolesnikov V.A.// Non-ferrous Metals. 2021. – № 1. – P. 3-9. (*Scopus, Web of Science*)

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

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

6. **Аунг Пьяе**. Исследование процессов электрофлотационного извлечения смеси труднорастворимых соединений меди и никеля в присутствии органических композиций, применяемых в обработке поверхности металлов/ **Аунг Пьяе**, Хейн Тху Аунг, Колесников А.В.// Гальванотехника и обработка поверхности. 2020. – Том 28. – № 4. – С 38-45. (*ВАК*)

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

8. **Аунг Пьяе**. Исследование эффективности электрофлотационного процесса совместного извлечения ионов Cu, Ni и Zn в составе многокомпонентных систем/ **Аунг Пьяе**, Щербакова Г.А., Щербакова Л.А., Хейн Тху Аунг, Колесников А.В.// Вода: химия и экология. 2019. – № 3-6. – С. 54-60. (*ВАК*)

9. **Аунг Пьяе**. Влияние композиции фосфатирования Decorrdal на электрофлотационное извлечение труднорастворимых соединений Cu, Ni, Zn, Co, Fe, Al из промывных и сточных вод/ **Аунг Пьяе**, Хейн Тху Аунг, Колесников А.В.// Гальванотехника и обработка поверхности. 2019. – Том 27. – № 2. – С. 31-39. (*ВАК*)

Публикации в сборниках материалов международных и всероссийских конференций

1. Щербакова Г.А. Влияние растворителя Р-5 на электрофлотационное извлечение смеси гидроксидов меди и цинк/ Щербакова Г.А., **Аунг Пьяе**, Хейн Т.А., Колесников А.В.// XIV Конференция молодых ученых, аспирантов и студентов ИФХЭ РАН Физикохимия – 2019. 2 – 6 декабря 2019. – С. 220-221.

2. **Аунг Пьяе**. Влияние органических композиций применяемых в обработке поверхности металлов на электрофлотационное извлечение смеси труднорастворимых соединений цинка и никеля/ **Аунг Пьяе**, Колесников А.В., Колесников В.А.// Инновационные материалы и технологии: Международная научно-техническая конференция молодых ученых 2020. – Беларусь. – С. 102-105.

3. **Аунг Пьяе**. Влияние поверхностно-активных веществ различной природы на электрофлотационное извлечение смеси труднорастворимых меди, цинка и никеля в присутствии пенетранта ЛЖ-6А/ **Аунг Пьяе**, Оршанский А.В., Хейн Т.А., Колесников А.В.// Актуальные вопросы химической технологии и защиты окружающей среды, г.Чебоксары. 2020. – С. 31-32.

4. **Аунг Пьяе**. Электрофлотационное извлечение смеси труднорастворимых соединений цинка и никеля в присутствии органических компонентов, применяемых в обработке поверхности металлов./ **Аунг Пьяе**, Хейн Тху Аунг., Колесников А.В.// Материалы Международного молодежного научного форума «ЛОМОНОСОВ–2020» [Секция – Химия], – 2020. – С. 8.

5. **Аунг Пьяе**. Сравнение эффективности очистки сточных вод от ионов тяжелых металлов цинка и никеля методом электрофлотации в присутствии комплексообразователя NH_4OH ./ **Аунг Пьяе**, Вей Мьо Хтун, Хейн Тху Аунг, Колесников В.А.// Инновационные материалы и технологии – 2021. (Минск). – С.344-347.

6. **Аунг Пьяе**. Электрофлотационное извлечение ионов Cu , Ni из водных растворов в присутствии лиганда NH_4OH ./ **Аунг Пьяе**, Хейн Т.А., Колесников В.А., Давыдкова Т.В.// Сборник тезисов XXI Менделеевского съезда по общей и прикладной химии. Санкт-Петербург. – том 3. – 2019. – С. 254-254.

7. **Аунг Пьяе**. Катионный ПАВ в электрофлотационном процессе извлечения смеси фосфата никеля и меди./ **Аунг Пьяе**, Вей Мьо Хтун, Колесников А.В.// В сборнике Экологический Форсайт. Второй Всероссийский научно-общественный форум, место издания Саратов. – 2020. – С. 12-14.

