

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

На правах рукописи



Хейн Тху Аунг

**КОМПЛЕКСНЫЙ ПОДХОД К ОЧИСТКЕ ВОДНЫХ СРЕД
РЕСПУБЛИКИ СОЮЗ МЬЯНМА ОТ ИОНОВ
ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ И АЛЮМИНИЯ**

2.6.7. Технология неорганических веществ

Диссертация на соискание ученой степени
доктора технических наук

Научный консультант:
доктор технических наук,
доцент Челноков В.В.

Москва - 2025

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	6
1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР	17
1.1 Технологии и методы очистки сточных вод от ионов металлов	17
1.1.1 Электрофлотация в очистке сточных вод	17
1.1.2 Сорбция в очистке сточных вод	28
1.2 Способы контроля ионов металлов в сточных водах	41
1.3 Сточные воды Республики Союз Мьянма. Проблемы очистки и пути решения	55
1.4 Заключение по литературному обзору	59
2 ХАРАКТЕРИСТИКА ОБЪЕКТОВ ИССЛЕДОВАНИЯ, МЕТОДЫ КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ И АНАЛИЗА ВОДЫ	62
2.1 Характеристики объектов исследования — сточных вод предприятий Республика Союз Мьянма	62
2.2 Используемые реактивы и материалы	63
2.3 Характеристика волокнистого полимерного сорбента	67
2.4 Методики лабораторных экспериментов по очистке воды	68
2.4.1 Фильтрационная очистка воды	68
2.4.2 Седиментационная очистка воды	69
2.4.3 Сорбция в статических условиях	70
2.4.4 Сорбция в динамических условиях	71
2.4.5 Метод электрофлотации	72
2.5.1 Прямая потенциометрия	77
2.5.2 Атомно-абсорбционная спектроскопия	77
2.5.3 Определение дисперсных характеристик частиц	78
3 ОЧИСТКА ВОДЫ СЕДИМЕНТАЦИЕЙ	80
4 ЭЛЕКТРОФЛОТАЦИОННАЯ ОЧИСТКА ВОДЫ С АКТИВНЫМИ АНОДАМИ	96

4.1 Электрофлотационное извлечение ионов Fe^{3+} из водных растворов	97
4.2 Электрофлотационное извлечение ионов алюминия (Al^{3+}) из водных растворов	102
4.3 Электрофлотационное извлечение ионов $\text{AlCl}_3/\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ из водных растворов	106
4.3.1 Электрофлотационное извлечения композиций $\text{Al}(\text{OH})_2\text{Cl} / \text{Al}(\text{OH})_2\text{Cl} - \text{аПАВ}$ (NaDDS)	107
4.4 Электрофлотационное извлечение активированного угля марки ОУ-Б	115
4.4.1 Влияние концентрации фонового электролита на степень извлечения активированного угля марки ОУ-Б	115
4.4.2 Извлечение активированного угля ОУ-Б из водного раствора в присутствии коагулянта	116
4.4.3 Влияние совместного добавления ПАВ и коагулянта AlCl_3 на извлечение ОУ-Б	118
4.4.4 Влияние совместного добавления ПАВ и коагулянта (FeCl_3 и $\text{Al}(\text{OH})_2\text{Cl}$) на извлечение ОУ-Б	121
5 ЭЛЕКТРОФЛОТАЦИЯ ТРУДНОРАСТВОРИМЫХ СОЕДИНЕНИЙ КАТИОНОВ (+3) С ПАССИВНЫМИ АНОДАМИ	124
5.1 Влияние ПАВ на эффективность извлечения смеси малорастворимых соединений железа (III), алюминия (III) и хрома (III) в присутствии ионов Mg^{2+} , Ca^{2+} , Ba^{2+}	124
5.2 Влияние ПАВ на эффективность извлечения $\text{Fe}(\text{OH})_3$ в присутствии ионов Mg^{2+} , Ca^{2+} , Ba^{2+} в сульфатном фоновом электролите	130
5.3 Электрофлотационное извлечение Al^{3+} и Fe^{3+} в среде Decorrdal	133
6 ЭЛЕКТРОФЛОТАЦИЯ С ПАССИВНЫМИ АНОДАМИ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ СИСТЕМ	138
6.1 Эффективность электрофлотации ионов Cu , Ni , Zn в составе двухкомпонентных систем	138
6.2 Электрофлотационное извлечение трёхкомпонентной ($\text{Cu}^{2+} - \text{Ni}^{2+} - \text{Zn}^{2+}$) системы в зависимости от рН среды, времени ведения процесса и природы фонового электролита	142

6.2.1 Фоновый электролит Na_2SO_4	142
6.2.2 Фоновый электролит NH_4OH	148
6.2.3 Фоновый электролит NaNO_3	153
6.2.4 Фоновый электролит Na_3PO_4	154
6.3 Влияние природы флокулянтов и ПАВ на электрофлотационное извлечение смеси катионов (II) в среде различных фоновых электролитов	156
6.4 Электрофлотационное извлечение смеси катионов (II) в среде Decordal в среде различных ПАВ	159
7 ЭЛЕКТРОФЛОТАЦИЯ С ПРОМЫШЛЕННЫМИ ФЛОТОРЕАГЕНТАМИ И ОРГАНИЧЕСКИМИ ДОБАВКАМИ.....	164
7.1 Влияние флотореагентов на эффективность электрофлотационного извлечения смеси металлов	164
7.2 Влияние pH и фонового электролита на извлечение катионов (II) и их смеси в присутствии органических добавок	169
8 ДООЧИСТКА ВОД, СОДЕРЖАЩИХ ИОНЫ МЕТАЛЛОВ, СОРБЦИЕЙ ПОЛИМЕРНЫМИ ИОНООБМЕННЫМ ВОЛОКНОМ.....	180
8.1 Гидратационные характеристики волокнистого ионообменного материала в ионных формах двухзарядных металлов	180
8.2 Гидратационные характеристики волокнистого ионообменного материала в ионных формах трехзарядных металлов	187
8.3 Сорбция ионов железа и хрома ионообменным волокнистым сорбентом	192
8.3.1 Влияние температуры и продолжительности процесса на степень извлечения ионов металлов	192
8.3.2 Морфология поверхности волокна в ионных формах	195
8.3.3 Механизм взаимодействия катионов металлов и карбоксильных групп волокнистого сорбента.....	196
8.3.4 Подбор оптимального соотношения величины «объем раствора – масса навески волокна»	198
8.3.5 Влияние pH на сорбцию ионов Fe^{3+} и Cr^{3+}	199
8.3.6 Исследование совместной сорбции катионов Fe^{3+} и Cr^{3+} из модельных растворов волокном.....	200

8.4 Сорбция катионов щелочноземельных элементов	202
8.4.1 Сорбции Ca^{2+} , Mg^{2+} в статических условиях.....	202
8.4.2 Влияние pH на степень извлечения ионов Ca^{2+} и Mg^{2+}	205
8.4.3 Подбор оптимального соотношения объема раствора и массы навески волокна	206
8.4.4 Исследование совместной сорбции ионов Ca^{2+} и Mg^{2+}	208
8.4.5 Сорбция катионов кальция и магния в динамических условиях	208
8.5 Сорбция катионов Cd^{2+} и Pb^{2+} волокнистым сорбентом	210
8.5.1 Исследование сорбции ионов Cd^{2+} и Pb^{2+} в статических условиях	210
8.5.2 Влияние объема раствора и массы волокна на степень извлечения ионов кадмия (а) и свинца (б).....	215
9 ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ СХЕМЫ ПО КОМПЛЕКСНОЙ ОЧИСТКЕ СТОЧНЫХ ВОД ОТ КАТИОНОВ (II и III)	217
ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....	222
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	225
Приложения 1. Акт об использовании результатов диссертационной работы	261
Приложения 2. Акт об использовании результатов диссертационной работы	262
Приложения 3. Акт об использовании результатов диссертационной работы	263

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы исследования

Сокращение загрязнения водной среды соединениями тяжелых металлов является глобальной проблемой. Основными источниками эмиссии тяжелых металлов в гидросферу являются недостаточно очищенные сточные воды из различных производств, таких как предприятия по нанесению гальванических покрытий, производства аккумуляторов, горнодобывающие, керамической и стекольной промышленности, лакокрасочные.

Доказано, что сверхнормативные концентрации тяжелых металлов в сточных водах оказывают общетоксическое, а в отдельных случаях и канцерогенное воздействие, их сброс в водную систему влияет как на здоровье человека, так и на природную экосистему. Соединения тяжелых металлов обладают ярко выраженной кумулятивностью, тенденцией накапливаться в организмах, становясь причиной серьезных недугов.

Именно поэтому сточные воды, содержащие ионы тяжелых металлов, перед сбросом в природную среду должны быть очищены до нормативов ПДК. Существуют множество способов очистки воды от этих токсикантов: осаждение, адсорбция, ионный обмен, обратный осмос, методы пенной флотации, цементация и т.д., часть из которых сопровождаются большими затратами энергии и повышенными эксплуатационными требованиями.

Комплексная очистка сточных вод является мероприятием, позволяющим поэтапно избавляться от грубых твердых частиц, растворенных и взвешенных органических и неорганических веществ, чередованием физических, химических или биологических методов.

Добывающая промышленность играет центральную роль в экономике Мьянмы наравне с сектором добычи нефти и газа, ведения сельского хозяйства. Основными источниками загрязнения природных водоемов являются сточные воды, отходы горнодобывающей и агрохимической отраслей.

Отходы горнодобывающей промышленности сбрасываются на берега и непосредственно в ручей Уру и его притоки, которые протекают через Хпакант – основной регион размещения рудников. Дно Уру поднялось более чем на 20 футов за последние 30-35 лет в результате сброса отходов.

Кроме того, политика увеличения сельскохозяйственных площадей и интенсивности выращивания до двух или даже трех урожаев в год стала причиной резкого роста потребления воды, что увеличило нагрузку на водозабор из речных и подземных источников и привело к стоку химикатов в водоемы.

Другим источником тяжелых металлов, поступающих в водоемы в Мьянме, является электрохимическая промышленность (гальваническое производство), очистные сооружения которых, из-за использования устаревших технологий, не позволяют полностью удалить токсиканты из промывных вод.

Состав сточных вод предприятий по добыче редкоземельных элементов изобилует тяжелыми металлами, щелочноземельными элементами, алюминием. Существенное поступление отдельных тяжелых металлов (например, цинка) возможно с сельскохозяйственных полей, где широко применяются различные химические агенты.

Резюмируя вышесказанное, а также учитывая постоянное истощение пресноводных источников (ухудшение их качества), можно сделать вывод, что для Мьянмы является чрезвычайно важной проблемой очистка сточных вод от катионов (II и III) с целью вторичного использования водных ресурсов.

Степень проработанности темы исследования

В настоящее время для очистки сточных вод от тяжелых и цветных металлов разработаны различные методы, включая химическое осаждение (Q. Chen, 2018), коагуляцию и флокуляцию (H. Peng, 2020; F. Nystrom, 2020), электрохимическую обработку (L. Lu., 2023), ионный обмен (A. Bashir, 2019), мембранная фильтрация (H. Xiang, 2022), электродиализ (D. Babilas, 2018), биологические методы (D. Jyoti, 2022), адсорбция (Y. Yang, 2021), фотокатализ (A.M. Alansi, 2021). Вышеупомянутые процессы ограничены высокой эксплуатационной стоимостью, частичным удалением определенных ионов, образованием осадка и т.д. Поэтому

уместно применять комплексный подход, сочетающий последовательное применение нескольких методов, достоинство которых дополняют друг друга.

Немаловажной является задача рекуперации ценных компонентов, таких как металлы, из отработанных растворов, что позволяет сочетать экономическую и экологическую целесообразность удаления/восстановления тяжелых и цветных металлов.

Цель диссертационной работы: разработка физико-химических основ и технологических решений комплексной очистки водных систем от двух- и трехзарядных катионов металлов, включающей поэтапную обработку различными методами, оптимизацию условий процесса для повышения эффективности удаления примесей.

Для достижения цели в работе решались следующие **задачи:**

1. Исследование процесса седиментации одно- и пятикомпонентной систем двух- и трехзарядных катионов в зависимости от кислотности водного раствора, времени ведения процесса, природы фонового электролита и органической добавки (ПАВы, флокулянты).

2. Установление закономерностей электрофлотации гидроксидов Fe^{3+} и Al^{3+} с активными анодами в присутствии/отсутствии катионов щелочноземельных металлов с некоторыми фоновыми электролитами (Na_2SO_4 , NaCl) с (без) добавлением анионного, катионного и неионогенного ПАВ и флокулянтов.

3. Оценка возможности извлечения активированного угля, содержащегося в сточных водах горнодобывающего предприятия после очистки от катионов, методом электрофлотации с использованием активного анода, варьируя содержание хлоридного электролита, анионного ПАВ, коагулянта в нейтральной среде с постепенным увеличением времени процесса.

4. Выявление особенностей электрофлотационного извлечения Cr^{3+} , Fe^{3+} и Al^{3+} с пассивными анодами в различные промежутки времени при сопутствии Mg^{2+} , Ca^{2+} , Ba^{2+} с нитратным и сульфатным фоновым электролитами при добавлении катионного, анионного, неионогенного ПАВ в щелочной среде.

5. Оценка возможности проведения процесса электрофлотации тяжелых металлов (II) с попарным и одновременным их удалением из водных сульфатсодержащих систем при использовании флотагентов различного генезиса с варьированием pH, времени и природы фонового электролита (Na_3PO_4 , NaNO_3 , NH_4OH , Na_2SO_4).

6. Определение эффективных условий электрофлотационного удаления ионов Fe, Cu, Ni, Zn, Co в виде гидроксидов в присутствии хелатирующего агента Decorrda 40-80-2, применяемого для предварительной обработки поверхности металлов в гальванотехнике и содержащегося в сточных водах этих производств, из нейтральных и щелочных сред с катионным ПАВ в сочетании с постэлектрофлотационной фильтрацией.

7. Оценка возможности использования промышленных флотореагентов, органических компонентов и полимерного ионообменного волокна для эффективного удаления смеси (трех- и пятикомпонентных) тяжелых металлов и доочистки водных сред.

8. Создание технологических решений и схем комплексной очистки сточных вод сложного компонентного состава производств различных отраслей промышленности Республика Союз Мьянма.

Научная новизна работы.

1. Разработан комплексный подход по извлечению двух- и трехзарядных катионов из водных многокомпонентных систем с последовательным применением механической фильтрации (грубая очистка от механических примесей), седиментации (осаждение органических и части неорганических поллютантов), электрофлотации с использованием флотагентов различной природы (извлечение большей части соединений металлов) и ионного обмена с полимерным волокном (окончательная доочистка вод), позволяющий использовать повторно сточные воды.

2. Определено, что при седиментации труднорастворимых соединений (гидроксидов) Fe^{+2} , Ni^{+2} , Zn^{+2} , Co^{+2} , Cu^{+2} ; Fe^{3+} и Al^{3+} при совместном присутствии в среде ПАВ различной природы 95% двухзарядных катионов выпадают в осадок в

системах с неионогенным ПАВ Синтанол и препаратом ОС-20 с фоновым электролитом Na_2SO_4 в щелочной среде. Трехзарядные катионы осаждаются максимально (96 % Fe^{3+} и 79 % Al^{3+}) в среде NaCl при $\text{pH}=7$ без добавок.

3. Для электрофлотационного удаления из водных сред катионов Fe^{3+} , Al^{3+} в отсутствии/присутствии щелочноземельных металлов впервые использованы активные (железный/алюминиевый) аноды. Установлено, что при электрофлотации с хлоридным фоновым электролитом в нейтральной среде можно извлечь из водных сред до 84 % Fe^{3+} без присутствия щелочноземельных металлов и до 58 % при совместном присутствии одного из катионов Mg^{2+} , Ca^{2+} , Ba^{2+} , из-за роста отрицательного электрокинетического потенциала. Удаление Al^{3+} с алюминиевым анодом более полно протекает при $\text{pH}=7$ в хлоридном и сульфатном фонах (97 %), а добавление в систему анионного (натрия додецилсульфат - NaDDS) и катионного (СептаПАВ) ПАВ позволяет достичь показателя 99 %.

4. Экспериментально подобраны оптимальные условия наиболее эффективного удаления активированного угля (96 %), как сопутствующего компонента сточных вод после предварительной очистки от ионов тяжелых металлов, при совместном добавлении анионного ПАВ (NaDDS) и коагулянта (AlCl_3) после 5 минут флотации в среде 1 г/л NaCl при $\text{pH}=7$. Максимальные характеристики извлечения достигаются при единовременном добавлении ПАВ и коагулянта, что обусловлено потерей агрегативной устойчивости дисперсной системы в результате взаимодействия компонентов, дисмеризма или сцепления частиц.

5. Установлены закономерности флотирования трехзарядных катионов (Fe^{3+} , Al^{3+} , Cr^{3+}) с переменными характеристиками системы (ПАВ, pH , время, фоновый электролит) в присутствии солей жесткости водных сред. Определено, что ионы s-элементов отличаются от противоионов исходного двойного электрического слоя и при сжатии диффузного слоя происходит вытеснение противоионов из адсорбционного и диффузного слоев в объем раствора с последующей адсорбцией s-ионов, следовательно, увеличение значений α коррелирует с размерами ионов щелочноземельных металлов ($\text{Ba}^{2+} > \text{Ca}^{2+} > \text{Mg}^{2+}$).

6. При исследовании процесса попарного и полного удаления катионов из двух- и трехкомпонентной водной систем (Cu^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+}), путем совмещения флотации и постфлотационной фильтрации, с использованием Na_2SO_4 (электролит), катионных (КатаПАВ, СептаПАВ), анионных (додецилбензолсульфонат натрия - NaDBS) и неионогенных (ПЭО-1500) ПАВ, катионных (Zetag 8160) и анионных (ПЭО-1500) флокулянтов в широком интервале pH (8-11) и времени (5, 10, 20 минут) установлено, что Ni-Zn практически полностью переходят в дисперсную фазу (99 %) в системе без добавок (pH=9), Cu-Ni – соответственно 47 и 97 % (отсутствие добавок и pH=10), Cu-Zn (97 и 99 %) с СептаПАВ. Применение фильтрации позволяет извлечь 98-99 % катионов в каждом образце. Из всех изученных в идентичных условиях фоновых электролитов (Na_3PO_4 , NaNO_3 , NH_4OH , Na_2SO_4) наиболее эффективным является сульфатный: с Zetag 8160 при pH=11 и 20 минутах флотирования одновременно удаляются 98-99 % гидроксидов Cu, Ni и Zn.

7. Показана возможность очистки водных растворов от многокомпонентной системы (Cu^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} , Co^{2+} , Fe^{2+}) с добавкой различного количества Decorrdal 40-80-2 с сульфатным фоновым электролитом в щелочной среде. Увеличение концентрации агента подавляет процесс электрофлотации: степень извлечения без добавок (94-98 %) намного выше, чем с Decorrdal (41-61 %) при его максимальном содержании. Введение катионного ПАВ (КатаПАВ) приводит к увеличению величин α (65-78 %). Сочетание фильтрации и флотации более эффективно – в водном растворе остаются не более 1-3 % ионов. Выбраны оптимальные условия электрофлотационного удаления с применением промышленных флотореагентов различного генезиса смеси двухзарядных катионов (Cu, Ni, Zn, Co, Fe) из водных сред с натрийсодержащими фоновыми электролитами (Na_2SO_4 , NaNO_3 , NaCl , Na_3PO_4 , Na_2CO_3) в интервале pH 8-11. В среде NaCl наиболее эффективными ПАВ являются анионные СТМх, обеспечивающий 99 % извлечение всех ионов, кроме Fe (73 %) и СТМл – 93-95 %, кроме Zn (85 %) при pH=11. Из органических добавок максимальная эффективность характерна для лака ФЛ-5111 с концентрацией 10

мг/л – в сульфатном фоне при pH=9 и 20 мин флотации удаляется 99 % гидроксидов металлов.

8. Впервые предложена ионообменная доочистка вод, прошедших первые две стадии (седиментация, электрофлотация), полимерным волокном. Определены его основные характеристики: изотермы сорбции, термодинамические параметры гидратации ($\Delta_{\text{deh}}H$, $-\Delta_{\text{h}}G^\circ$, n_∞) для двух- и трехзарядных катионов. Установлен механизм распределения кинетически неоднородной воды в ионных формах сорбента, выявлены доли связанных форм воды. Оптимизированы условия сорбции (температура, время, pH) аналитов. Предложен механизм взаимодействия катионов металлов и карбоксильных групп сорбента, подобрано оптимальное соотношение «объем раствора-масса навески волокна».

9. На основе полученных результатов предложены эффективные технические решения очистки сточных вод предприятий машиностроения и горнодобывающей промышленности Республики Союз Мьянма от ионов тяжелых металлов и алюминия.

Теоретическая и практическая значимость работы

1. Теоретически обоснованы и экспериментально доказаны физико-химические основы комплексной очистки водных сред от двух-, трехзарядных катионов, состав которых идентичен сточным водам горнодобывающего и машиностроительного предприятий Республики Мьянма, поэтапной обработкой и оптимизацией условий ведения процесса с целью повышения эффективности извлечения ионов металлов на уровне 0,1-0,01 ПДК.

2. Разработан алгоритм поэтапного удаления тяжелых и цветного металлов из водных растворов, включающий механическую фильтрацию, седиментацию, электрофлотацию (растворимые/не растворимые аноды) и финишную доочистку ионообменным волокном, с возвратом воды в технологический цикл, и последующего извлечения катионов из флотошлама и десорбированного материала.

3. Предложена и апробирована методика седиментации нерастворимых соединений тяжелых металлов из водной системы с катионами (II и III) в

присутствии мультикомпонентного ПАВ, позволяющая селективно извлекать поллютанты, которую можно использовать для предварительной очистки загрязненных вод.

4. Доказано преимущество электрофлотации (как с пассивным, так и с активным анодом), как второго основного этапа доочистки после седиментации, для двух и трехзарядных катионов, эффективность которого зависит от pH, времени ведения процесса, природы фонового электролита, ПАВов, коагулянтов, промышленных флотореагентов, их содержания в анализируемом растворе.

5. Рекомендован способ ионообменной финишной доочистки вод, прошедших седиментацию и электрофлотацию, с применением полимерного волокна, преимуществом которого является уменьшение концентрации ионов металлов до уровня 0,01-0,1 ПДК, позволяющая вернуть фильтрат в технологический цикл, характеризующего возможностью выдержать многочисленный цикл «сорбции-десорбции» без ухудшения сорбционных характеристик.

6. Разработаны две технологические схемы удаления ионов тяжелых металлов и алюминия из сточных вод различного происхождения, сочетающий последовательное применение методов фильтрации, осаждения, флотации, сорбции, прошедшие успешную апробацию на реальных объектах Российской Федерации и Республики СоюзМьянма.

Разработанные способы апробированы на предприятиях горнодобывающей компании «24 Hour Mining&Industry Co., Ltd» и машиностроительного предприятия «Locrian Precious Metals Co., Limited», Республика Союз Мьянма, получены акты о внедрении.

Результаты диссертационной работы внедрены в учебный процесс кафедры технологии и неорганических веществ и электрохимических процессов РХТУ им. Д. И. Менделеева, в курсах лекций по дисциплинам: «Основы процессов водоподготовки и очистки сточных вод», «Энергоресурсосбережение и экология электрохимических производств», «Водоочистка и регенерация технологических растворов на промышленных объектах».

Методология и методы исследования

Методологическая основа диссертационной работы – комплексное последовательное применение методов научного познания. Декларируемые положения исследования представлены в таблицах и рисунках, основанных на экспериментальных данных. Для исследования свойств исходных компонентов, образцов ПАВ, коагулянтов, промышленных флокулянтов, полимерного волокна, определения остаточного содержания аналитов в одном растворе, использованы современные физико-химические методы анализа.

На защиту выносятся:

- Комплексный подход к очистке промышленных сточных вод от тяжелых и цветных металлов, сочетающий применение нескольких методов.
- Разработанная и примененная на практике седиментационная очистка воды от катионов металлов с подобранными оптимальными условиями.
- Высокоэффективные приемы электрофлотационного извлечения гидроксидов металлов (II и III).
- Экспериментально подобранные условия оптимального сочетания количеств флотореагента, фонового электролита и режимов процесса электрофлотации.
- Закономерности ионообменной сорбции ионов и молекул загрязнений полимерным волокном, обеспечивающие возможность практически полной доочистки промышленных вод от поллютантов.
- Механизм взаимодействия катионов металлов и карбоксильных групп сорбента.

Достоверность и обоснованность результатов

Достоверность результатов и обоснованность выводов основываются на применении современных физико-химических методов анализа, высокоточного оборудования и сертифицированных методик, множеством экспериментальных данных с высокой степенью их воспроизводимости. Установленные закономерности и описанные процессы не противоречат современным научным представлениям. Результаты исследования прошли апробацию на научных

конференциях различного уровня, опубликованы в журналах, входящих в Перечень рецензируемых научных изданий.

Личный вклад автора заключается в обосновании и постановке цели и задач исследования, проведении литературного обзора, в обработке и систематизации экспериментальных данных, полученных лично, при его непосредственном участии или руководстве, и являющихся результатом исследований, выполненных на кафедре технологии неорганических веществ и электрохимических процессов и на кафедре логистики и экономической информатики ФГБОУ ВО «РХТУ им. Д. И. Менделеева».

Апробация результатов

Материалы диссертационной работы доложены на научных мероприятиях: Международная конференция молодых ученых по химии и химической технологии МКХТ-2018, МКХТ-2019, МКХТ-2020, МКХТ-2022. Конференция молодых ученых, аспирантов и студентов ИФХЭ РАН Физикохимия, г. Москва, 2-6 декабря 2019 г. XXI Менделеевский съезд по общей и прикладной химии, г. Санкт-Петербург, Россия, 9-13 сентября 2019 г, XXII Менделеевский съезд по общей и прикладной химии, г. Сочи, Россия, 7-12 октября 2024 г. Всероссийская научно-практическая конференция молодых ученых, аспирантов и студентов «Экология и безопасность в техносфере: современные проблемы и пути решения», г. Юрга, Россия, 22-24 ноября 2018 г. Актуальные вопросы химической технологии и защиты окружающей среды, г. Чебоксары, 16-17 апреля 2020 г, Актуальные вопросы химической технологии и защиты окружающей среды, г. Чебоксары, 1-2 декабря 2022 г. Материалы Международного молодежного научного форума «ЛОМОНОСОВ-2020». Инновационные материалы и технологии: Международная научно-техническая конференция молодых ученых 2021 г. г. Минск, Республика Беларусь. Международная научно-практическая конференция, г. Магнитогорск, Россия, 2022 г. Международная конференция «CATALYSIS FOR A SUSTAINABLE WORLD» г. Москва, Россия, 12-15 декабря 2023 г. Международный форум-конкурс студентов и молодых ученых «Актуальные проблемы недропользования» г. Санкт-Петербург, Россия, 22-27 мая 2023 г. Конгресс с международным участием и

научно-технической конференцией молодых ученых по переработке и утилизации техногенных образований «ТЕХНОГЕН – 2023» г. Екатеринбург, Россия, 11-14 июля 2023 г. Всего 26 тезисов докладов.

Публикации по теме исследования

По теме диссертации автором подготовлено и опубликовано 37 работ, в том числе 13 – в изданиях, индексируемых в международных научных базах Scopus и Chemical Abstracts. Получены 2 патента Российской Федерации.

Объём и структура диссертации

Диссертация состоит из введения, девяти глав, выводов, списка литературы и приложений, изложена на 263 страницах, содержит 95 рисунков, 105 таблиц, 275 ссылок на литературные источники.

1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1 Технологии и методы очистки сточных вод от ионов металлов

1.1.1 Электрофлотация в очистке сточных вод

Одним из основных компонентов электрофлотации (ЭФ) является анод для выделения кислорода со стабильными размерами. Авторами разработан анод путем нанесения покрытия $\text{IrO}_x\text{-Sb}_2\text{O}_5\text{-SnO}_2$ на титан. Электрохимическая стабильность анода $\text{Ti/IrO}_x\text{-Sb}_2\text{O}_5\text{-SnO}_2$, содержащего всего 2,5 мол. % IrO_x номинально в активированном покрытии, выше, чем у обычного анода Ti/IrO_x . Срок службы такого анода при электрофлотационном применении около 20 лет. Вольтамперометрические исследования показали, что анод $\text{Ti/IrO}_x\text{-Sb}_2\text{O}_5\text{-SnO}_2$, спроектированный вилкообразным и расположенный на том же уровне, что и катод аналогичной формы, может обеспечить быстрый перенос электронов, что обусловлено быстрым рассеиванием пузырьков, образующихся на обоих электродах, в потоке сточных вод и, следовательно, улучшением эффективного контакта между пузырьками и частицами, что способствует высокой эффективности флотации. Кроме того, новая электродная система уменьшает межэлектродный зазор до 2 мм, что технически сложно для традиционной электродной системы, что приводит к значительной экономии энергии. Простота обслуживания является еще одним преимуществом такой электродной системы [1].

Проведено исследование, связанное с возможностью одновременного удаления тяжелых металлов и ЭДТА в неразделенной электролитической ячейке, оснащенной Ti/RuO_2 в качестве анода и нержавеющей стали в качестве катода. Результаты показывают, что в отсутствие ЭДТА удаление никеля и меди сильно зависит от pH среды. Эффективность удаления составила 99,6% и 97% соответственно для ионов никеля и меди. В присутствии ЭДТА удаление металла в процессе ЭФ ингибировалось в зависимости от молярного соотношения ЭДТА/металл. Благодаря добавлению хлорид-иона был организован

одностадийный процесс, включающий сочетание двух технологий электрохлорирования и ЭФ. Образовавшийся *in situ* активный хлор позволил разложить ЭДТА. Затем свободные ионы металлов удалялись путем осаждения и последующего всплывания на поверхность поднимающимися электрогенерированными пузырьками. При мольном соотношении ЭДТА/металл = 0,6, эффективность удаления никеля и ЭДТА составила 77% и 78% соответственно в случае растворов никель-ЭДТА. Из системы медь-ЭДТА эффективность удаления 89% и 96% для меди и ЭДТА соответственно. Кроме того, показано, что на эффективность удаления тяжелых металлов комбинированным способом зависит от содержания хлоридов и силы тока [2].

Рассмотрено удаление мелкодисперсной нефти из водонефтяных эмульсий на водной поверхности периодическим или непрерывным способами. Эксперименты проводились в электрофлотационных камерах, оснащенных набором электродов, установленных в днищах ячеек. Определены оптимальные эксплуатационные и конструктивные параметры: плотность тока 5-20 мА/см², pH = 6, t – 30-40°C. При практически полном отделении масла минимальный расход электроэнергии составил 0,08 кВт·ч/м³ для эмульсии концентрацией 200 мг/л, протекавшей со скоростью 300 мл/мин [3].

Для очистки промышленных сточных вод покрасочных подразделений автомобильной промышленности разработан проточный электрофлотационный реактор с эффективным объемом 38,4 л и электродами из нержавеющей стали. Полное удаление взвешенных частиц исследовалась с использованием рабочих параметров (время гидравлического удержания, плотность тока, общая концентрация твердых частиц). Степень удаления 57 и 95% при начальной концентрации общего содержания твердых веществ 3000 мг/л, плотности тока 50 А/м², времени 4 минуты и начальной концентрации общего содержания твердых веществ 500 мг/л, плотности тока 100 А/м², время 8 мин, соответственно. Установлено, что скорость удаления снижается с увеличением общей концентрации поступающих твердых веществ. Кроме того, она напрямую связана с плотностью приложенного тока и временем гидравлического удержания.

Получено эмпирическое уравнение для общей скорости удаления взвешенных веществ с коэффициентом корреляции $R=92,74$ [4].

Электрокоагуляция и электрофлотация – эффективные технологии очистки сточных вод предприятий общественного питания, в частности для удаления масла и жира. Методика поверхности отклика была использована для создания модели очистки сточных вод, что обеспечивает оптимальные условия эксплуатации. Оптимальными условиями работы являются межэлектродное расстояние 3,6 см, время 34 мин и плотность тока 43 А/м^2 . Эффективность удаления масла и жира выше 95 %. При проводимости сточных вод менее 3000 мкс/см доминирующую роль играет электрокоагуляция – ее вклад составлял от 68,1 до 72,5 %. При проводимости сточных вод выше 3500 мкс/см основная роль у электрофлотации – доля от 51,6 до 65,8 % [5].

Предложена система с горизонтальным расположением сетчатых электродов из нержавеющей стали для повышения скорости ЭФ при очистке нефтесодержащих сточных вод с упором на кинетический анализ и удаление побочных продуктов. Варьированием плотности тока ($1,64\text{--}6,54 \text{ мА/см}^2$), начального pH (3–9), расстояния между электродами (1–3 см), фонового электролита (50–350 мг/л) и начальной концентрации (1000–4000 мг/л в виде ХПК) обнаружено, что оптимальные условия процесса: $4,11 \text{ мА/см}^2$, время 80 минут, pH=7,1, концентрация NaCl 150 мг/л и ХПК 4000 мг/л соответственно.

Образовавшийся ил и пена исследованы с помощью рентгенофлуоресцентного и рентгеноструктурного анализов. Типы присутствующих жирных кислот и эффективность их удаления оценены методом газовой хроматографии с пламенно-ионизационным детектором. Морфология поверхности сетчатых электродов изучена с помощью сканирующей электронной микроскопии. Максимальная эффективность удаления ХПК составила $94,6\% \pm 0,2\%$, а жирных кислот – 97,71 % [6].

Электрокоагуляция (ЭК) и ЭФ были применены для очистки сточных вод птицебойни в электролизере с элементарной ячейкой с различными соотношениями ЭК-ЭФ при плотностях тока 3, 9 и 15 мА/см^2 , что

контролировалось изменением направления тока с использованием алюминиевых и графитовых электродов. Электрохимическая обработка показала достаточную эффективность удаления при концентрации коагулянта (Al) выше 51,8 мг/л. Соотношение ЭК-ЭФ 4/5 (69,1 мг/л Al) и 3/5 (51,8 мг/л Al) показали наилучшие результаты при удалении ХПК (76–85 %), цветности (93–99 %) и мутности (95–99 %), с дополнительным преимуществом в виде снижения расхода электродов и затрат на утилизацию осадка пропорционально соотношению ЭК-ЭФ [7].

Электрофлотационно-мембранная система разделения с проводящей мембраной является перспективной технологией очистки нефтесодержащих сточных вод. Однако проводящая мембрана, полученная методом химического осаждения, часто страдает от проблем низкой стабильности и высокой стоимости активации. Для решения этих проблем предложена новая стратегия металлизации поверхности полимерной мембраны путем катализируемого никелем поверхностного химического никелирования сплавов никель-медь-фосфор. Обнаружено, что добавление источника меди значительно повышает гидрофильность мембран, коррозионную стойкость и устойчивость к загрязнению. Проницаемость выше, чем у мембран, применяемых для разделения нефти и воды.

Мембрана Ni-Cu-P в качестве катода может быть собрана в систему электрофлотационно-мембранного разделения, позволяющую отделять эмульсию (масло в воде) на 99 %. Между тем, приложенное электрическое поле значительно улучшило поток мембраны и устойчивость к загрязнению (восстановление потока до 91 %) при разделении суспензий каолина.

Анализ поляризационной кривой и кривой Найквиста дополнительно подтвердил, что добавление элемента Cu повышает коррозионную стойкость мембраны, модифицированной Ni [8].

Промышленность по производству синтетических ковров производит сточные воды, содержащие поливинилацетат (ПВА), который обладает высокой токсичностью и может подавлять активность микроорганизмов на биологических очистных сооружениях. Авторами использован комбинированный процесс ЭК-ЭФ для очистки таких сточных вод. С этой целью эффективность оценивалась на

основе удаления ХПК, общего количества взвешенных (ОКВ) и растворенных твердых веществ (ОКР), ПВА и электропроводности из модельных и реальных сточных вод.

Результаты показали, что эффективность процесса увеличивается с увеличением плотности тока и времени удерживания, а также с уменьшением расстояния между электродами. В оптимальных условиях (расстояние между электродами 1 см, время 20 мин, $\text{pH} = 7$, плотность тока 22 mA/cm^2) эффективность удаления ХПК, ОКВ, ОКР, ПВА и электропроводности на модельных и сточных водах составила 84,8; 81,9; 91,6; 68,7 и 76,4; 93,9; 92,9; 95,9; 90,5 и 85 % соответственно. Кроме того, железный электрод предпочтительнее алюминиевого из-за его более высокого КПД, более низкой стоимости и меньшего потребления электроэнергии. Было обнаружено, что этот процесс облегчает флотацию и уплотнение хлопьев на поверхности электрохимического реактора и устраняет необходимость в процессе седиментации/флотации [9].

В большинстве исследований изучался процесс ЭК-ЭФ с использованием алюминиевых или железных электродов. Установлена эффективность ЭК-ЭФ для очистки сточных вод типографий в различных экспериментальных условиях с использованием медных электродов. Изучено влияние нескольких переменных – материала электродов (медь и алюминий), плотности тока, времени электролиза и расстояния между электродами – на эффективность удаления аналитов. Результаты показали, что максимальная эффективность удаления тяжелых металлов, а также масла и жира достигнута при использовании медного электрода и расстоянии между электродами 4 см [10].

Проведено гидродинамическое исследование потока пузырьков кислорода и водорода, генерируемых в электрофлотационной колонне, работающей в периодическом и непрерывном режимах. Методом видеозаписи и обработки изображений определены диаметр и скорость подъема пузырьков, а также степень удерживания газа. Изучено влияние плотности тока, приложенного к электродам электрофлотационной колонны, физико-химических параметров жидкой фазы и изменения ее расхода. Общие результаты были смоделированы для описания

режима пузырькового течения. Эти модели были реализованы в коде, написанном на Visual Basic, и позволили разработать приложение, использованное для определения оптимальных рабочих условий очистки промышленных сточных вод методом электрофлотации [11].

Уменьшение загрязнения токсичными растворенными фторидами и наночастицами CaF_2 является критической экологической проблемой для полупроводниковой промышленности. В работе взвеси и фториды удаляются одновременно путем совмещения ЭК и ЭФ. Анодом выступал титан, покрытый оксидом рутения (Ti/RuO_2), а катодом – нержавеющая сталь. Высокая эффективность удаления мутности достигается за счет использования ЭФ как метода разделения.

Изучено влияние параметров: времени электролиза, концентрации коагулянта, начального pH, природы нейтрализующей соли и силы тока. Эффективность удаления фторидов и CaF_2 является удовлетворительной. В оптимальных условиях эффективность разделения твердой и жидкой фаз составляет около 97 %, а удаления фторидов – 73%, что соответствует 10 мг/л [12].

Проведено пилотное исследование с использованием ЭК-ЭФ для очистки неочищенных сточных вод после окрашивания текстиля. Исследовано влияние некоторых ключевых факторов, таких как плотность тока, время гидравлического удержания, общее количество взвешенных веществ, ХПК и цвет. В условиях эксплуатации без добавления коагулянта при времени HRT 30 мин были сняты максимумы 51%, 88%, 84% и 99% проводимости, общего количества взвешенных веществ, ХПК и цветности, соответственно. Коагулянт улучшает удаление всех параметров сточных вод, кроме цветности – 59%, 92%, 94% и 98%. Пилотное испытание ($0,3 \text{ м}^3/\text{ч}$) показывает, что сочетание ЭК-ЭФ с добавлением коагулянта эффективно очищает сточные воды текстильной промышленности [13].

Исследованы процессы ЭК-ЭФ и мембранной фильтрации при удалении микропластика из сточных вод. Эффективность различных комбинаций электродов (Fe-Al и Al-Fe), плотности тока ($10\text{--}20 \text{ А/м}^2$), pH ($4,0\text{--}10,0$) и времени работы ($0\text{--}120$ мин) были исследованы для получения максимальной эффективности очистки

от полимерных частиц. Также было исследовано влияние давления (1–3 бар) на эффективность удаления мембранной фильтрацией, которая составила 100% для полимеров с комбинацией электродов Al-Fe, начальным pH 7, плотностью тока 20 А/м² и временем процесса 10 мин.

Кроме того, эти результаты сравнивались со средними данными установки, обрабатываемой мембранами в реальном объекте за один год. Предложенные процессы обеспечивают максимальную эффективность удаления (100%) по сравнению с традиционными методами вторичной и третичной обработки (до 81,6%) при удалении микропластика [14].

Для очистки пластовой воды была разработана новая электрофлотационная камера непрерывного действия с алюминиевыми электродами. Исследована эффективность очистки добываемой нефтяной воды. Изучено влияние pH, плотности тока и расхода питательной воды на параметры электрофлотационного процесса. Результаты показывают, что эффективность удаления снижается с увеличением скорости потока сырья и возрастает с увеличением плотности тока. Переменный ток был предпочтителен, так как постоянный ток со временем вызывает пассивацию анода.

Максимальное удаление всех типов загрязняющих веществ достигается при pH=6. Разработанная электрофлотационная камера способна удалять различные компоненты нефтедобываемой воды в диапазоне 87,5–99,5 % при 25°C, 5 В, pH=7 и плотности переменного тока 80 А/м² посредством биполярного соединения 8 электродов с расходом питательной воды 3,6 л/час. Потребление энергии составило около 1,38 кВт·ч/м³ [15].

Изучена эффективность процесса ЭФ для разделения твердых частиц, образующихся при ЭК очистке различных типов сточных вод: каолиновой суспензии, окрашенного органического раствора и эмульсии масла в воде. Разработан комбинированный ЭК-ЭФ реактор с учетом влияния плотности тока, времени протекания процесса, концентрации загрязняющих веществ, и соотношения всплывших/осажденных твердых веществ.

Полученные данные свидетельствуют, что ЭФ является хорошей альтернативой удалению микрокапель нефти и красителей, но не рекомендуется для разделения твердых частиц, образующихся при электрокоагуляции коллоидных суспензий из-за их высокой плотности. Установлено, что использование алюминия, как материала электрода, приводит к лучшим результатам, чем железо, при обработке водомасляных эмульсий и окрашенных растворов [16].

Проведены исследования по применению ЭФ при удалении краски с лакокрасочных систем автомобилей. За 40 минут и при плотности тока 44 А/м^2 , степень полного удаления взвешенных частиц колебалась от 90,39 до 97,43 %. Для определения ключевых факторов эффективности ЭФ применены два статистических метода: начальная концентрация взвешенных частиц, плотность тока, рН среды, дзета-потенциал и электропроводность. Установлено, что в обоих методах первые два параметра были наиболее значимыми переменными. Кроме того, с помощью методологии поверхности отклика и анализа пошаговой регрессии получены уравнения скорости удаления взвешенных частиц в зависимости от времени проведения и значений плотности тока для различных образцов сточных вод [17].

Электрофлотационная камера использована для очистки промышленных сточных вод. Основные параметры процесса (рН, начальная концентрация красителя, температура, плотность тока, тип тока, ионная сила, скорость и количество перемешивания, соединение и расстояние между электродами) были исследованы с применением синтетических красителей: Acid Red 1 (анионный), Basic Violet 3 (катионный) и Disperse Blue 14 (неионный). Для оценки эффективности использованы две пробы сточных вод текстильной промышленности. Максимальное удаление всех красителей достигается при рН=7, плотности переменного тока 80 А/м^2 , напряжении 5 В, биполярном соединении 8 электродов с расстоянием между ними 2 см. Максимальное удаление компонентов проб текстильных сточных вод составило 91,7 – 98,9 %. Потребление энергии $1,39 \text{ кВт} \cdot \text{ч/м}^3$ [18].

Методы фотокаталитической деградации в сочетании с процессом ЭФ широко используются для очистки сточных вод с высоким содержанием органических веществ. Такой симбиоз предложен для очистки сточных вод текстильной красильной промышленности. Производительность микрореакторной системы УФ/ TiO_2 /ЭФ для устранения ХПК сравнивали с эффективностью других микрореакторных систем в экспериментах, проведенных при различных временах гидравлического удерживания. Результаты показали, что эффективность удаления ХПК микрореактора Florescent ниже, чем у Florescent/ TiO_2 , УФ, и УФ/ TiO_2 . Три микрореакторные системы УФ, УФ/ TiO_2 и УФ/ TiO_2 /ЭФ способны удалять более 90% ХПК из сточных вод, содержащих красители. Использование системы УФ/ TiO_2 /ЭФ может быть полезно для очистки сточных вод с высоким содержанием органических веществ [19].

Оценена эффективность сочетания процесса ЭФ и нисходящей гранулированной фильтрации в пилотной системе при очистке сточных вод, загрязненных нефтью. Производительность определялась по удалению масел и жиров в очищенных сточных водах. Согласно результатам, ЭФ наиболее эффективна при скорости подачи стоков $62 \text{ м}^3/\text{м}^2\text{д}$, плотности тока $80 \text{ А}/\text{м}^2$ и концентрации NaCl $7900 \text{ мг}/\text{л}$. В этих условиях среднее удаление масел и жиров из модельного раствора после 720 минут обработки составило около 87 % для процесса ЭФ и 62 % после нисходящей гранулированной фильтрации. При объединении двух способов удаление масел и жиров составляет 99 % за 12 часов обработки при энергопотреблении электрохимического реактора $1,47 \text{ кВт}\cdot\text{ч}/\text{м}^3$ [20].

Определены оптимальные условия (скорость перемешивания, плотность электрического тока, время электролиза, расстояние между электродами и начальное значение рН) ЭК-ЭФ системы для очистки бытовых сточных вод и их повторного использования в городских условиях с применением цилиндрического акрилового реактора рабочим объемом 1 л с двумя алюминиевыми электродами, подключенными к источнику питания постоянного тока. Результаты показали, что электрический ток и время электролиза являются наиболее важными эксплуатационными параметрами. Оптимальные значения времени электролиза,

расстояния между электродами, плотности электрического тока и pH составили 25 мин, 1 см, 16,5 А/м² и 6 соответственно. В этих условиях были достигнуты удаление 98% мутности и 92 % цветности с конечным pH=8 в соответствии с бразильскими стандартами и рекомендациями по повторному использованию в городских условиях. Следовательно, изученная ЭК-ЭФ система оказалась эффективной для очистки бытовых сточных вод с целью и их дальнейшего применения [21].

Сточные воды полупроводниковой промышленности содержат в больших количествах органические и неорганические загрязнители, такие как додецилсульфат натрия, фториды и аммиак. Комбинированный процесс ЭК-ЭФ предложен в качестве постобработки сточных вод после осаждения для одновременного осветления и удаления загрязняющих веществ. Гибридный Fe-Al использовался в качестве растворимого анода во избежание дополнительных процедур. ЭК-Fe применим для удаления додецилсульфата натрия, а ЭК-Al – фторидов. Осветление образцов и окисление аммиака были достигнуты на стадии ЭФ.

Изучено влияние анодного материала, начального pH, плотность тока, природы анионов, концентрации хлоридов и загрязняющих веществ на степень очистки. Остаточные концентрации составили 0,27, 6,23 и 0,22 мг/л для додецилсульфата натрия, фторид-иона и аммиака соответственно. Конечная мутность не превысила 4,4 нефелометрических единиц мутности (НЕМ), что ниже нормативных (5 НЕМ), поэтому очищенная вода не нуждается в дальнейшей фильтрации перед сбросом. Другим достоинством данной методики является высокая энергоэффективность при меньшем расходе растворимых электродов [22].

Авторами разработан двухкамерный мембранный ЭФ-реактор для извлечения вторичного хрома (III) из отработанных щелоков кожевенных заводов. В качестве анода и катода использовались RuO₂/TiO₂-Ti и Ti соответственно. Исходный образец был использован в качестве католита, а 0,01 моль/л раствор H₂SO₄ – анолита, которые отделяли мембраной Нафион 117. Извлекается 98% хрома (III), эффективность удаления коррелирует наличием органических веществ в сточных

водах. Преимущество метода заключается в возможности удаления Cr^{3+} без его окисления до Cr^{6+} . Апробирована технология возвращения $\text{Cr}(\text{OH})_3$ в производственный цикл дубления коровьей кожи [23].

Исследована очистка сточных вод прачечных с использованием ЭК/ЭФ. Для оптимизации условий проведения процесса, тип электрода (Al–Al, Al–Fe, Fe–Fe и Fe–Al), начальный pH (5–9), ток (0,54–2,16 А) и время (15–60 мин) применено математическое моделирование. Изучена эффективность удаления ХПК, цветности, анионных поверхностно-активных веществ, микропластика и фосфатов. Установлено, что наибольшая эффективность достигается при силе тока 2,16 А, pH 9 и времени 60 мин с использованием Fe–Al электрода. Удаление ХПК, поверхностно-активных веществ, красителей и микропластика достигает 91 %, 94 %, 100 % и 98 %, соответственно [24].

Фильтрат свалок является одной из самых трудноочищаемых сточных вод из-за содержания в нем большого количества органических и неорганических загрязнителей. Предварительная характеристика необработанного фильтрата свалки была проведена для определения концентрации ХПК, аммиачного азота и цветности – 1990 мг/л, 300 мг/л и 1946 Pt-Co соответственно. Предложено ЭФ очистка с разработанными титановыми и покрытыми титаном DSA электродами. Влияние плотности тока, начального pH и времени контакта оценено методом дисперсионного анализа. Установлены оптимальные условия эксперимента - плотность тока 28 (А/м²), начальный pH 6,0 и время контакта 30 мин. В данных условиях эксперимента максимальное удаление ХПК, цветности и аммиачного азота составило 75%, 63% и 83% соответственно [25].

ЭФ была протестирована как электроокислительный процесс для обеззараживания сточных вод, содержащих гербицид сульфонилмочевины хлоримурон-этил. Проводилась оценка как химической, так и экотоксикологической эффективности - контролем содержания гербицидов и продуктов разложения в реакционной среде с помощью аналитических хроматографических методов и тестированием 72-часового роста зеленой микроводоросли *Raphidocelis subcapitata* и 48-часовой летальности кладоцеры

Daphnia magna. Несмотря на то, что ЭФ не устранила полностью токсичность сточных вод, результаты показывают, что токсичные органические соединения потенциально окисляются, что сигнализирует о необходимости сочетания химических и экотоксикологических подходов для получения приемлемых результатов [26].

1.1.2 Сорбция в очистке сточных вод

Активированные угли (АУ) часто применяемые адсорбенты на водоочистных сооружениях для удаления ионов тяжелых металлов из-за микропористой структуры и большой площади поверхности, внешняя часть которых содержат переменные функциональные группы, например, фенол, карбонил, лактон, карбоксил, хинон и т.д. Сорбционные способности АУ зависят от поверхностных функциональных групп, их количества и распределения пор по размерам. Однако АУ может реагировать с кислородом при умеренной температуре (≥ 300 °C). Коммерческие образцы представлены в гранулированной, порошкообразной, тканевой и волокнистой формах [27].

Исследовано влияние pH, времени контакта, температуры и начальной концентрации Cr^{6+} на эффективность адсорбента на основе каучуковых древесных опилок. Cr^{6+} может быть удален самопроизвольно восстановлением до Cr^{3+} при контакте с электронодонорными группами адсорбента.

Другой механизм удаления состоит из трех последовательных стадий:

- связывания Cr^{6+} с положительно заряженными группами на поверхности активированного угля;
- восстановление Cr^{6+} до Cr^{3+} в соседних электронодонорных группах для восстановления до +3;
- ионы Cr^{3+} возвращаются в воду из-за отталкивания между катионами и положительно заряженными участками.

Оптимальный результаты (полное удаление Cr^{6+} с исходной концентрацией 100 мг/л) получены при следующих параметрах: $\text{pH}=2,0$, время контакта 1 час, дозировка адсорбента более 1,5% (мас./об.) [28].

Максимальная адсорбция Cr^{4+} из водных сред, равная 95%, была достигнута при использовании в качестве сорбента углерода рисовой шелухи [29]. На процесс влияют концентрация адсорбента, температура, время сорбции и pH раствора (оптимальный $\text{pH}=12,0$) [30]. Помимо обычных адсорбентов из рисовой шелухи, в периодических исследованиях была проведена модификация АУ на основе рисовой шелухи с использованием винной кислоты и оказался эффективным материалом при сорбции бинарных компонентов Cu^{2+} и Pb^{2+} из водных сред [31].

Исследовано удаление Cd^{2+} и Zn^{2+} из загрязненной воды с использованием АУ, полученного из жома сахарного тростника [32]. Максимальное поглощение достигнуто при $\text{pH}=8,0$.

АУ, приготовленного из опилок кокосовой пальмы, использован для удаления Cr^{4+} из водных сред [33]. Различные эксперименты по адсорбции показали, что максимальное удаление достигается в диапазоне pH 3-5, а q_{max} , рассчитанное по изотерме Ленгмюра, составило 3,46 мг/г при начальном $\text{pH}=3,0$ для размера частиц адсорбента 125–250 мкм.

Исследована скорлупа кокоса для получения АУ путем химической активации для сорбции ионов тяжелых металлов из сточных вод [34]. С ростом времени контакта возрастает степень удаления токсикантов. Адсорбционная способность АУ снижалась в ряду $\text{Pb}^{2+} > \text{Fe}^{2+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Zn}^{2+}$. Массы сорбента в 1 гр. достаточно для удаления 91, 84, 78 и 35 % ионов Pb^{2+} , Fe^{2+} , Cu^{2+} и Zn^{2+} соответственно.

Проведены эксперименты по удалению Cu^{2+} из сточных вод с использованием АУ на основе скорлупы фундука в качестве адсорбирующего материала с максимальной адсорбционной емкостью 58,0 мг/г [35] и из скорлупы пальмы [36].

Оба коллектива установили, что ионы меди лучше удаляются при более высоком значении pH из-за депротонированной и отрицательно заряженной поверхности адсорбента. Поэтому катионы металлов притягиваются к поверхности в большом количестве, что приводит к эффективному удалению Cu^{2+} .

АУ на основе птичьего помета демонстрирует значительно более высокую адсорбционную способность (1,2 ммоль/г для Cu^{2+}) и сродство к растворенным ионам тяжелых металлов по сравнению с коммерческим АУ, полученным из скорлупы кокосовых орехов и битуминозного угля [37].

Сорбционные характеристики АУ на основе абрикосовых косточек были исследованы для удаления следовых ионов металлов из сточных вод [38]. Химическую активацию абрикосовой косточки проводили концентрированной H_2SO_4 в весовом соотношении 1:1 при температуре 190-200 °С в течение 24 часов. Обнаружено, что на сорбционную емкость заметное влияние оказывает рН. Максимальное удаление ионов Cr^{6+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} , Co^{2+} , Cr^{3+} , Ni^{2+} и Cu^{2+} из сточных вод достигается при рН 1, 3, 5, 6, 4, 4 и 4 соответственно.

АУ, полученный из отходов оливковых косточек, обладает такой же адсорбционной способностью, как и уголь абрикосовых косточек [39]. При рН = 5,0, времени контакта 200 минут сорбционная емкость снижалась в следующей последовательности: Pb^{2+} (148 мг/г) > Cd^{2+} (57 мг/г) > Cu^{2+} (18 мг/г). Сделан вывод, что АУ, полученный из оливковой косточки, имеющий очень низкую экономическую ценность, подходит для очистки воды, загрязненной ионами металлов.

Другой вариант АУ из оливковых косточек, полученный с применением микроволн был использован для удаления Cu^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} , Zn^{2+} , Fe^{2+} и Ni^{2+} из воды, загрязненной металлами, при скорости перемешивания 200 об/мин, времени контакта 3 часа и рН 5,0 [40]. Эффективность удаления этих ионов варьируется в интервале 95,32-99,32%.

АУ, синтезированные из коры эвкалипта [41], шелухи соевых бобов и бамбука [42] могут быть отличным выбором для удаления ионов тяжелых металлов из сточных вод.

Биосорбция ионов тяжелых металлов приобрела популярность в процессе очистки сточных вод, так как характеризуется высокой эффективностью и низкими эксплуатационными расходами. Удаление ионов тяжелых металлов с проведено с помощью биологических адсорбентов: яичной скорлупы [43] и гидроксиапатита из

рыбьей кости [44]. Степень извлечения более 95%, особенно эффективно удаляются Cu^{2+} , Ni^{2+} .

Производство биомассы, такой как грибы, бактерии, обходится дешевле, чем из других обычных материалов, так как необходимости добавлять какие-либо химические реагенты, которые могут быть мешающими факторами при сорбции и десорбции [45]. Адсорбционные процессы с участием этих биосорбентов являются преимущественно экзотермическим процессом, поэтому их биосорбционная способность остается неизменной в диапазоне температур 20–35 °С. В некоторых случаях высокие температуры способствуют улучшению скорости адсорбции, но могут привести к необратимому повреждению живых клеток микробов.

Процесс адсорбции биосорбентов на клеточных стенках, особенно бактерий, чувствителен к метаболизму, протекает на поверхности сорбента посредством образования сил Ван-дер-Ваальса, электростатического притяжения, ковалентной связи и осаждения [46]. Такой механизм адсорбции включает выработку энергии из АТФ, при которой лиганды на клеточной стенке биологического материала иммобилизуют ион тяжелого металла. Состав клеточной стенки, условия среды и природа тяжелых металлов входят в число факторов, влияющих на поглощение металлов живой биомассой. С другой стороны, в биомассе, состоящей из мертвых клеток, происходит независимая от метаболизма биосорбция за счет ионной связи или физической и химической сорбции.

Среди биоматериалов все большее внимание привлекают водоросли, возобновляемая, нетоксичная природная биомасса, так как они способны аккумулировать высокое содержание металлов и относительно дешевы из-за избытка в океанической среде. Микроводоросли участвуют в биоремедиации сточных вод путем ассимиляции питательных веществ [47, 48].

Бактериальные хлопья микроводорослей являются многообещающим средством очистки сточных вод с точки зрения удаления питательных веществ из сточных вод морепродуктов, например, *Chlorella vulgaris*, полученная в результате биофлокуляции, удаляет 93,0% общего количества взвешенных твердых и 88,0% питательных веществ [49]. Содержание белка в таких водорослях велико, что

приводит к активному росту и образованию необходимых функциональных групп [50] (амино, гидроксил, сульфат и карбоксил), которые служат потенциальными местами связывания ионов металлов.

Обнаружено, что адсорбционная способность морских водорослей по удалению ионов Cu^{2+} из воды возрастает с повышением pH [51]. Эффективная биосорбция ионов Cd^{2+} была продемонстрирована на морских водорослях *Padina* sp [52].

Биосорбция Zn^{2+} , Cu^{2+} , Pb^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Cu^{2+} исследована с использованием морских макроводорослей *Chaetomorpha* [53] и сушеных морских водорослей *Caulerpa lentillifera* [54]. Кроме того, биомасса микроводорослей также широко исследовалась в качестве адсорбентов, так как ее легко выращивать и производить в больших количествах. Микроводоросли эффективно удаляют органические загрязнители и предотвращают эвтрофикацию.

Повышение температуры культивирования водорослей до оптимальных (25–30 °C) потенциально увеличивает биосорбционную способность по отношению к ионам металлов [55].

Применение водорослей для удаления тяжелых металлов из смеси ионов различных металлов остается сложной задачей, так как селективность биосорбции сложна, несмотря на проведенные обширные исследования, поскольку большинство из них сосредоточены на способности водорослей удалять отдельные тяжелые металлы в контролируемых условиях [56].

Биосорбция тяжелых металлов бактериями — недорогая технология очистки загрязненных водных растворов от поллютантов, в частности, из-за их способности расти в контролируемых условиях и устойчивости к широкому спектру условий окружающей среды. Ионы металлов сначала связываются с реактивными функциональными группами на клеточной стенке бактерий [57].

Грамположительные заряженные бактерии обладают более высоким сродством к поглощению металлов из-за наличия большего количества гликопротеинов по сравнению с грамотрицательными бактериями с наличием большего количества фосфолипидов и липополисахаридов на их клеточных

стенках. В целом, биосорбционная способность к ионам тяжелых металлов возрастает с увеличением значения pH [58].

Установлено, что максимальная адсорбционная способность бактерий *Pseudomonas aeruginosa* ASU и *Escherichia* находятся в интервале 70–123 мг/г по отношению к ионам Pb^{2+} и Ni^{2+} и зависит от времени контакта, величины pH, начальной концентрации токсикантов в воде [59, 60].

Интервал температур, подходящих для большинства бактериальных биосорбентов, составляет от 25 до 35 °C [61], но оптимальные величины различаются для разных ионов тяжелых металлов [62].

Грибы являются эукариотическими живыми организмами и могут использоваться в качестве биосорбентов в живой форме или в виде биомассы. Структура клеточной стенки грибов на 90% состоит из полисахаридов, которые обладают хорошими свойствами связывания ионов металлов с различными функциональными группами. Они быстро растут, дают большое количество биомассы, а также легко обрабатываются морфологически и генетически. Установлено, что q_{max} для предварительно обработанной биомассы составляет 43,7 мг/г при комнатной температуре [63]. Грибковая биосорбция обеспечивает экологически безопасное и экономически целесообразное решение для удаления ионов тяжелых металлов из водных растворов.

Биоуголь, богатый углеродом материал, производимый в отсутствие кислорода путем нагрева биомассы в процессе пиролиза. Благодаря графеноподобной углеродной матрице, большой пористости, увеличенной площади поверхности, высокой катионной и анионообменной способности биоуголь способен препятствовать попаданию загрязняющих веществ из воды путем адсорбции. Биоуголь широко применяется во время анаэробного сбраживания и для удаления следов металлов, болезнетворных микроорганизмов и взвешенных веществ в процессе очистки сточных вод [64].

Микропоры — это наиболее распространенные поры в биоугле, с большой площадью поверхности и высокой сорбционной способностью. Механизм адсорбции зависит от природы функциональных групп на поверхности и

токсикантов. В основном, сорбция на биоугле физическая, при которой ионы тяжелых металлов оседают на поверхности адсорбента, заполнения пор протекает за счет конденсации адсорбата в порах биоугля [65].

Диссоциация кислородсодержащих функциональных групп приводит к образованию отрицательно заряженной поверхности биоугля, что обеспечивает электростатическое притяжение между ним и катионами. Удаление Cu^{2+} исследовано с использованием биоугля из рисовой соломы. Установлено, что ионный обмен нативных катионов с Cu^{2+} лежит в основе механизма сорбции [66].

Биоуголь на основе микроводорослей имеет неравномерную пористость с размером пор меньше 1 мкм, что позволяет использовать его как сорбент. Однако такой компонент имеет более низкую емкость катионного обмена по сравнению с лигноцеллюлозным биоуглем [67].

Дозировкой адсорбента должна быть оптимизирована для достижения максимальной эффективности адсорбции, на которую еще положительно влияет температура, что указывает на эндотермическую составляющую процесса. Максимальная эффективность удаления ионов тяжелых металлов достигается при температуре от 30 до 45 °C [68].

Биоуголь выходит на первый план как многообещающая замена для удаления ионов тяжелых металлов по сравнению с обычными адсорбентами, такими как активированный уголь. Сообщается об эффективном поглощении ионов тяжелых металлов при использовании биоугля по сравнению с коммерческим активированным углем из-за большего количества кислородсодержащих функциональных групп на поверхности первого [69].

Дорогостоящее производство и регенерация активированного угля приводят к поиску других альтернатив. Кроме того, традиционные материалы обычно не могут обеспечить требуемую эффективность удаления ионов тяжелых металлов при очистке сточных вод из-за низкой сорбционной способности. В последние годы проводятся исследования по разработке новых адсорбентов, в частности наноструктурных компонентов, таких как углеродные нанотрубки, графен, фуллерен, MXene и другие. Эти материалы, используемые для адсорбции тяжелых

металлов из сточных вод, имеют высокую удельную поверхность и большие объемы пор в сочетании с различными типами межмолекулярных взаимодействий, что позволяет эффективно осуществлять сорбцию. Кроме того, они обладают коррозионно-стойкими свойствами, высокой механической прочностью, термической стабильностью и электропроводностью. Но у них есть и недостатки, из-за которых научные исследования сталкиваются с проблемами функциональности и долговечности.

Оксиды металлов считаются одной из многообещающих групп сорбционных материалов благодаря их характеристикам, простоте модификации и создания, недорогой экономической ценности и возможностям массового производства. Наночастицы оксида цинка, синтезированные из отходов *Phoenix dactylifera*, демонстрируют эффективное ингибирование бактерий при очистке сточных вод [70].

Во многих случаях наноразмерные оксиды металлов демонстрируют большой потенциал по удалению большинства загрязняющих веществ до следовых количеств, даже если речь идет о микроконцентрациях, что является важным преимуществом адсорбции по сравнению с другими технологиями. Кроме того, наноразмерные оксиды металлов демонстрируют более высокую константу скорости адсорбции, как правило, в 10–200 раз большую, чем активированный уголь, что связано с их развитой поверхностью, которая позволяет интенсивно проводить процесс сорбции в отношении целевых загрязнителей [71].

Высказано предположение, что восстановление или окисление происходит между оксидами металлов и некоторыми конкретными ионами многовалентных тяжелых металлов, например, Cr^{3+} , Cr^{6+} , As^{3+} , As^{5+} , Sb^{3+} , Sb^{5+} и т. д., так как они имеют низкое сродство к адсорбционным центрам. Оксиды металлов, участвующие в окислительно-восстановительных реакциях – Fe_3O_4 , MnO_2 , TiO_2 и CeO_2 . Процесс начинается с образования внешнесферного комплекса посредством электростатического притяжения. Затем происходит окисление или восстановление между адсорбатом и адсорбентом. Другой механизм адсорбции тяжелых металлов с помощью оксидов металлов – это осаждение на поверхности.

Адсорбция ионов Cd^{2+} и Pb^{2+} на наночастицах MgO обусловлена возникновением поверхностных осадений из-за некоторых немодифицированных оксидов металлов, таких как MgO и ZnO , легко гидратирующихся молекулами воды с образованием гидроксидов металлов, которые генерируют ионы OH^- , способные взаимодействовать с катионами тяжелых металлов с образованием нерастворимого вещества [72].

Десорбция и способность к регенерации жизненно важны для предотвращения проблем вторичного загрязнения, а также для повторного использования дорогих адсорбентов. Оксиды металлов обычно перерабатываются с помощью химической регенерации путем выщелачивания в химических растворителях для десорбции различных органических и неорганических загрязнений. Катионы тяжелых металлов можно десорбировать кислым раствором посредством электростатического отталкивания для процесса адсорбции, зависящего от pH. Например, катионы Cd^{2+} десорбируются из Fe_3O_4 в растворе HCl . Десорбция, чувствительная к ионной силе раствора, происходит путем ионного обмена с использованием NaCl и KCl . Катионы тяжелых металлов, таких как Pb^{2+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} , десорбируются, так как катионы металлов отталкиваются от протонированной поверхности адсорбента при использовании раствора HCl . В качестве альтернативы для десорбции тяжелых металлов из оксидов металлов без коррозии используются хелатирующие агенты катионов металлов, например, ртуть полностью десорбировалась с сорбента $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$ в смешанном растворе тиомочевины и HCl из-за сильного сродства между ртутью и тиомочевинной [73].

Графен обладает уникальными механическими, химическими и физическими свойствами, что делает его применимым для адсорбции тяжелых металлов из сточных вод из-за большой удельной поверхности, высокой химической стабильностью, расширенные функциональные и активные центры, расположенные на его поверхности. В значительной степени делокализованные π -электроны и регулируемые химические свойства графена делают его более перспективным адсорбентом для очистки сточных вод, чем активированный уголь. ОГ – это окисленная форма графена, полученная в результате химического

окисления графита. Он имеет высокую плотность отрицательного заряда и гидрофильность, чему способствуют присутствующие кислородные функциональные группы [74].

Функционализированный графен, полученный методом электролиза, был исследован в качестве адсорбента для удаления Pb^{2+} и Cd^{2+} из сточных вод [75]. Максимальная поглощающая способность составила 406,6 мг/г для Pb^{2+} при pH 5,1 и 73,42 мг/г для Cd^{2+} при pH 6,2, достигнутая за 40 мин.

Модифицированный лигносульфонатом гидрогель графена рассматривался в качестве адсорбента из-за его высокой пористости, большой удельной поверхности и активности адсорбционных центров на поверхности [76]. Максимальная адсорбционная емкость сорбции Pb^{2+} составляет 1308 мг/г. Сорбент является экологически чистым, может быть переработан и повторно использован, что делает его пригодным для широкомасштабной очистки воды.

Адсорбция Pb^{2+} из сточных вод исследована с использованием нескольких слоев ОГ из графита по модифицированному методу Хаммера [77]. Обнаруженные на сорбенте кислородсодержащие функциональные группы повышают адсорбционную емкость до 1850 мг/г. Эксфолиированный ГО (ЭГО), функционализированный L-цистином, содержит группы, содержащие азот, серу и кислород, что позволяет ему эффективно связываться с ионами Hg^{2+} , содержащимися в сточной воде, обладая более высокой адсорбционной способностью (79,36 мг/г), чем не модифицированный графит (12,4 мг/г) [78].

Магнитный ОГ был синтезирован с использованием ультразвуковой обработки оксида графита и Fe_3O_4 [79]. Механизм сорбции ионов Cd^{2+} , Pb^{2+} и Cu^{2+} заключается в обмене катионами металлов и отрицательно заряженными адсорбционными центрами на поверхности ОГ.

Среди материалов на основе графена наиболее экономически эффективным является ОГ с размером пор 0,9 нм. Он не проводит ток, что делает его очень прочным. Перспектива производства графеновых наноматериалов была реализована с перспективой применения в очистке воды [80].

Ключевым аспектом практического применения сорбции является регенерация и возможность повторного использования адсорбента. Установлено, что стадия десорбции для регенерации графеновых адсорбентов осуществляется с использованием сильных электролитов (HCl или NaOH). После 5 циклов регенерации композиты магнетит/неокислительный графен извлекал более 92% катионов, что свидетельствует о его эффективности как сорбента [81].

Модификация графенового адсорбента важна для предотвращения агрегации между слоями, что, в свою очередь, является немаловажным фактором для эффективной сорбции загрязнителей. Поэтому графеновые материалы обладают большим потенциалом в адсорбции тяжелых металлов [82].

Графитовый нитрид углерода ($g\text{-C}_3\text{N}_4$) представляет собой двумерный наносорбент, имеющий многослойную структуру с высокой химической и термической стабильностью в условиях окружающей среды. Отрицательно заряженные функциональные группы обусловлены неподеленными парами электронов азота, которые способны вступать в реакцию с катионами металлов. Более того, поверхностные аминогруппы $g\text{-C}_3\text{N}_4$ также активно участвуют в сорбции тяжелых металлов [83].

Адсорбционные характеристики синтезированного гидрохлорида гуанидина $g\text{-C}_3\text{N}_4$ оценена при извлечении Cd(II), Pb(II) и Cr(VI) из сточных вод [84]. Высокая эффективность достигается при более высоких температурах, что указывает на эндотермическую природу сорбции, которая, преимущественно, происходит за счет электростатического взаимодействия на три-*s*-триазиновых звеньях, тогда как анионный Cr(VI) адсорбируется в основном на внешней поверхности $g\text{-C}_3\text{N}_4$. Адсорбционная способность сорбента сохраняется на уровне 80% после 10 последовательных циклов регенерации.

Синтезированный солевым методом $g\text{-C}_3\text{N}_4$ применен для удаления Cu^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} и Ni^{2+} из водных растворов [85]. Такой сорбент обладает большей сорбционной емкостью, чем активированный уголь.

Механизм внутрисферного поверхностного комплексообразования объясняет взаимодействие углерод- и азотсодержащих функциональных групп адсорбентов с

тяжелыми металлами. И оксиды графена, и $g\text{-C}_3\text{N}_4$ продемонстрировали высокую сорбционную активность и способность к регенерации, что снижает стоимость материалов, которые можно эффективно применять при удалении ионов тяжелых металлов из сточных вод [86].

Нанолисты $g\text{-C}_3\text{N}_4$, полученные термическим и ультразвуковым методами, являются отличным сорбционным материалом для извлечения ионов металлов из водных сред [87]. Средний размер пор синтезированных $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 9,762 нм, удельная поверхность 418,28 $\text{м}^2/\text{г}$. На процесс адсорбции влияние оказывают pH и температура. Некоторые из прекурсоров, используемых при синтезе $g\text{-C}_3\text{N}_4$, являются вредными, кроме того, пока не наложено его широкомасштабное производство. Несмотря на эти ограничения, $g\text{-C}_3\text{N}_4$ остается многообещающим адсорбентом для удаления катионов тяжелых металлов из сточных вод.

MXenes — это керамика, относящаяся к семейству 2D-материалов, состоящих из карбидов/нитридов переходных металлов. Они отличаются высокой химической стабильностью, электропроводностью, имеют большой поперечный размер и нанометровую толщину, что свидетельствует о большой удельной площади поверхности, что является важным фактором при очистке сточных вод от токсикантов. Кроме того, наличие активных функциональных групп на поверхности MXene и его гидрофильные свойства делают его эффективным адсорбентом для многих молекулярных и ионных частиц.

Структуру MXene можно описать как $n+1$ слоев элементов переходного металла M, покрывающих n слоев X (X представляет собой элемент C или N). Подтверждены три различные формулы MXene: M_2X , M_3X_2 и M_4X_3 [88].

Материал $\text{Ti}_3\text{C}_2(\text{OH}/\text{ONa})_x\text{F}_{2-x}$ MXene был получен в 2014 году методом химического эксфолиирования на фоне алкализационной интеркаляции. Он показал отличные результаты при сорбции Pb^{2+} , которые образуют прочные связи с атомами кислорода внутри потенциальных гидроксильных ловушек [89].

MXene применен для сорбции Cr(VI) с исходной концентрацией 250 мг/г при комнатной температуре и $\text{pH} = 5$ [90]. Сорбент частично восстанавливает анион Cr(VI) до Cr(III) и одновременно адсорбирует оба иона. Cr(VI) сначала сорбируется

на протонированных гидроксильных группах в кислой среде электростатическим притяжением. Затем происходит полное восстановление Cr(VI) до ионов Cr(III) с одновременным образованием TiO_2 . Cr^{3+} реагирует с группой Ti-O на MXene, образуя структуру Ti-O-Cr(III) .

$\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ MXene является эффективным сорбентом ионов Cu^{2+} с возможностью повторного использования в 3 раза выше, чем коммерческий активированный уголь [91]. Установлен механизм сорбции: ионный обмен между Cu^{2+} и отрицательно заряженными концевыми группами на поверхности $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ MXene с последующей окислительно-восстановительной реакцией.

Установлено, что удаление ионов бария с использованием MXene в качестве сорбента основано на образовании связей Ba-F и Ba-O [92]. Максимальная адсорбционная емкость выше, чем у АУ и углеродных нанотрубок. Гидротермально синтезированный нанокompозит $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ продемонстрировал высокую эффективность при сорбции Hg(II) - 1130 мг/г [93].

Металлоорганические каркасы (МОК) представляют собой кристаллические пористые твердые тела, состоящие из трехмерной сети положительно заряженных ионов металлов, удерживаемых многодентатными органическими молекулами посредством координационных связей, образующих структуру, подобную клетке [94]. Благодаря такой полой и высокоупорядоченной структуре МОК имеют чрезвычайно большую площадь поверхности (до 10000 $\text{м}^2/\text{г}$) и высокую химическую стабильность [95]. Регулируемые физико-химические характеристики МОК в сочетании с высокоупорядоченной пористой структурой делают их перспективным сорбентом нового поколения, эффективным в удалении ионов тяжелых металлов из водных сред [96]. Кроме того, установлено, что биметаллические МОК являются высокоэффективным сорбентом для извлечения йода [97].

3D МОК обладает высокой сорбционной емкостью по отношению к бихроматиону, но его монокристалличность постепенно разрушается при десорбции, что исключает многократное применение [98].

Материал на основе МОФ ZIF-8 эффективен при удалении ионов As (V) за счет развитой пористости, облегчающей массоперенос внутри поровой структуры [99]. Наличие аминных и гидроксильных групп позволяет одновременное извлечение As (V) и As (III) из водных сред [100].

Композиты на основе МОК показали $q_{\max}$ в 1,6 раза выше, чем исходные наночастицы ZIF-8 при сорбции As (III). Сведения об их регенерации пока ограничены [101].

Высокая селективность МОК по отношению к Pb^{2+} объясняется соответствием радиуса иона металла размеру пор MIL-101 [102].

1.2 Способы контроля ионов металлов в сточных водах

Спектроскопическое определение

Спектроскопическое определение ионов тяжелых металлов включает такие высокочувствительные методы, как атомно-абсорбционная спектроскопия [103, 104], масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой [105, 106], нейтронно-активационный анализ [107, 108] и индуктивно связанная плазма-оптическая эмиссионная спектрометрия [109, 110]. Они универсальны с точки зрения одновременного определения концентрации ионов тяжелых металлов для большого числа элементов с очень низкими пределами обнаружения. Однако эти методы достаточно дороги и требуют квалифицированного персонала для работы на сложном оборудовании.

Пламенная атомно-абсорбционная спектрометрия

Разработана методика прямого отбора проб на магнитный сорбент в пламенной атомно-абсорбционной спектрометрии. Нагруженные металлами магнитные сорбенты вводились непосредственно в пламя для прямой десорбции/атомизации металлов. Магнитные частицы аэрогеля оксида графена

использованы в качестве экспериментального образца для магнитно-дисперсионной твердофазной экстракции ионов Pb^{2+} из водных сред [111]. Так как извлеченные ионы Pb^{2+} попадают в пламя, не проходя через систему распыления, то происходит резкое увеличение аналитического сигнала. Чувствительность метода в 40 раз выше, чем у традиционной, в которой Pb^{2+} извлекается, элюируется и анализируется с помощью обычной пламенной атомно-абсорбционной спектроскопии. Предел обнаружения составил 1,30 мкг/л.

Для предварительного концентрирования и отделения следовых количеств ионов $Cd(II)$, $Co(II)$, $Cu(II)$, $Ni(II)$ и $Pb(II)$ из сточных вод перед их пламенным атомно-абсорбционным спектрометрическим определением был использован метод мембранной фильтрации [112]. Метод основан на сборе анализируемых ионов в виде комплексов с хинализарином на мембранном фильтре из нитрата целлюлозы и последующем элюировании азотной кислотой. Пределы обнаружения для предложенного метода находятся в диапазоне 0,1-0,7 мкг/л.

Пламенная атомно-абсорбционная спектроскопия в сочетании с сорбцией доломитом применена для определения содержания ионов цинка и меди в сточных водах [113]. Минимально определяемые концентрации Zn^{2+} и Cu^{2+} составили 0,05 и 0,08 мг/л.

Атомно-абсорбционная спектроскопия

Атомно-абсорбционное спектроскопическое определение элементов может быть выполнено только в газовой среде. При получении газофазных атомов/ионов аналита используются плазма, пламя и электротермические распылители. Этот процесс, в ходе которого образец улетучивается и разлагается таким образом, что образуются газофазные атомы и ионы, называется атомизацией. Для возбуждения атомов или ионов определенного элемента используется специальный источник света, в качестве которого обычно используется лампа с полым катодом или безэлектродная газоразрядная лампа того же элемента, который должен быть проанализирован.

Также существует множество ламп, которые можно использовать для определения более одного элемента без замены лампы. В качестве детекторов в атомно-абсорбционной спектроскопии используются твердотельные детекторы или фотоэлектронные умножители.

Для определения ионов свинца в образцах воды и напитков методом атомно-абсорбционной спектроскопии разработан способ предварительного концентрирования воздушной дисперсионной жидкостно-жидкостной микроэкстракцией [114]. В оптимизированных условиях степень извлечения составил более 98%. Предел обнаружения Pb^{2+} составил 0,025 нг/мл с относительным стандартным отклонением 1,02-3,19%.

Содержание ионов тяжелых металлов (Pb, Ni, Cd, As, Cu и Zn) в поверхностных водах после предварительной пробоподготовки проанализированы с помощью атомно-абсорбционной спектроскопии. Минимально определяемые концентрации варьируется: от 0,06 до 0,18 мг/л для кадмия; 0,95 мг/л и 0,9852 мг/л для Cu, Ni; 0,0382 мг/л и 1,777 мг/л для As, Zn [115].

Для определения меди на следовых уровнях предложен метод, сочетающий эмульсионную жидкостно-жидкостную микроэкстракцию с атомно-абсорбционной спектрометрией [116]. В оптимальных условиях минимальный предел обнаружения составил 5,071 мкг/кг (по массе) с коэффициентом детерминации 0,9992.

Спектроскопическое определение некоторых ионов металлов с помощью атомно-абсорбционной спектроскопии представлено в таблице 1.1.

Атомно-абсорбционная спектрометрия в графитовой печи

При атомно-абсорбционной спектроскопии в графитовой печи атомизация происходит в условиях, когда температура не меняется быстро, так как образец не находится непосредственно на стенке печи, в результате чего получаются более воспроизводимые сигналы. Недостатками атомно-абсорбционной спектроскопии в графитовой печи как метода определения ионов тяжелых металлов являются более

длительное время анализа, чем при отборе проб из пламени, и меньшее количество элементов, которые могут быть определены этим методом.

Таблица 1.1 – Спектроскопические методы определения катионов

Ионы	Источник	Метод	Публикации
Zn, Cu, Pb, Cd	Речная вода	ААС	[117]
Tl	Сточная вода	ААС на графитовом стержне	[118]
Pb, Cd, Zn, Ni, Cr, Mn, Fe	Вода и лечебная грязь	ААС	[119]
Cd, Cu, Fe, Ni, Pb, Zn, Tl	Морская вода	ААС	[120]
Pb, Cd, Cr, Cu, Ni	Чай	ААС на графитовом стержне	[121]
Cu, Fe, Sb, As, Cd, Pb, Zn, Hg, Ag, Pt, Pd	Фармпрепараты	ААС	[122]
Pb, Cu, Zn	Речная воды	ААС	[123]
Pb	Сточные воды	ААС на графитовом стержне	[124]
Pt	Камни	ААС на графитовом стержне	[125]
V	Вино	ААС на графитовом стержне	[126]
Pb, Cd	Вино	ААС	[127]
As, Cd, Hg, Pb	Зерно	ААС	[128]
Sr	Молоко	ААС	[129]

Изучено электродиалитическое разделение Cr(VI) и Cr(III) с последующей атомно-абсорбционной спектрометрией в графитовой печи для мониторинга почвенной вытяжки. Чувствительность была улучшена благодаря поточной и биполярной импульсной очистке растворов. Предел ионов 0,01 мкг/л. Способ успешно использован для мониторинга изменения концентрации во время экстракции почвы с двойной линейной фильтрацией растворов [130].

Магнитные многостенные углеродные нанотрубки были нанесены на наночастицы оксида железа и использованы для магнитной твердофазной экстракции кадмия перед количественным определением методом атомно-

абсорбционной спектрометрии с графитовой печью и проточным анализом. Кадмий удерживался в микроколонке и количественно элюировался азотной кислотой. Предел обнаружения 1,2 нг/л, коэффициент концентрирования – 160 [131].

Представлены возможности графитового фильтровально-печного атомизатора для прямого электротермического атомно-абсорбционного спектроскопического определения следовых количеств Mn, As, Pb, Cu, Cd и Zn в растительных маслах и жирах. Полученные пределы количественного определения составили 0,002, 0,004, 0,004, 0,002, 0,0008, 0,0004 мг/кг соответственно. Время определения одного элемента не превышало 3-5 мин [132].

Атомно-флуоресцентная спектрометрия

Атомно-флуоресцентная спектрометрия отличается от атомно-абсорбционной спектрометрии по принципу работы – как и в ААС, в АФС раствор образца сначала распыляется, а затем атомы освещаются источником света, что приводит к возбуждению атомов. Они подвергаются радиационной дезактивации и испускают характерные излучения, которые попадают на детектирующее устройство. Например, для определения ртути можно использовать АФС холодного пара, в которой газ-носитель используется для доставки свободных атомов ртути в ячейку, где эти атомы возбуждаются коллимированным источником ультрафиолетового света. Возбужденные атомы переизлучают поглощенную энергию в виде флуоресценции, которая измеряется с помощью фотоэлектронного умножителя или ультрафиолетового фотодиодного детектора.

Разработан новый высокочувствительный метод определения Te(IV) методом АФС с использованием Co-MOF-74 в качестве адсорбента и прекурсора сенситизатора ионов Co^{2+} для предварительного концентрирования. Сорбент способен полностью адсорбировать Te(IV) в течение 10 минут в широком диапазоне pH. После фильтрации и повторного суспендирования, в разбавленном растворе муравьиной и уксусной кислоты адсорбированный Te(IV) превращался в

летучие соединения под УФ-облучением и поступал на АФС. Предел обнаружения Te(IV) составил 0,08 нг/мл после 50-кратного предварительного концентрирования. Предложенный метод был использован для анализа различных образцов природной воды на содержание следов Te(IV) [133].

Проведено определение тяжелых металлов в образцах почвы с использованием атомно-флуоресцентной спектрометрии с последовательной инъекцией паров и пробоподготовкой с помощью микроволновой системы сбраживания. В оптимизированных условиях пределы обнаружения составили 5, 68, 40 и 3 нг/л для Hg, As, Pb и Cd, соответственно [134].

Рентгенофлуоресцентная спектрометрия

Когда материал облучают рентгеновскими или гамма-лучами, это приводит к ионизации материала. Такая бомбардировка высокоэнергетическими излучениями может привести даже к выбросу электронов с внутренних орбиталей К или L оболочки. Эти вакансии заполняются электронами с более высоких энергетических оболочек, что сопровождается испусканием фотона или флуоресценцией, называемой рентгенофлуоресцентной спектрометрией (РФС), которая и измеряется.

Каждый элемент создает свой собственный спектр флуоресценции с уникальным набором энергий, связанных с несколькими пиками различной интенсивности, поэтому методом РФС легко определяется элементный состав образца.

С развитием неразрушающих методов исследования РФС стал одним из основных инструментов элементного анализа почвы благодаря своей низкой стоимости, скорости измерения, простоте эксплуатации и неразрушающим свойствам [135, 136].

В последние годы доказана эффективность применения РФС для определения содержания тяжелых металлов в почве [137], химического состава [138] и т.д.

Определение химического состава растительных образцов методом РФС позволяет идентифицировать множество элементов с помощью простой пробоподготовки, обеспечивая низкий предел обнаружения, высокую производительность и низкую стоимость одного определения [139].

Основные достижения в обнаружении ионов металлов с помощью АФС и РФС представлены в таблице 1.2.

Таблица 1.2 – Применение АФС и РФС в определении катионов

Ионы	Источник	Метод	Публикации
Cd	Рис, Морепродукты	АФС	[140, 141]
Hg	Воздух	АФС	[142]
Pb	Вода	РФС	[143]
Fe, Ni, Mn, Cu, Zn, Pb	Морская вода	РФС	[144]
Cr, Cu, Ni, Pb, V, Zn	Почва	РФС	[145]
Pb, U	Растения	РФС	[146]
Cr, Ni, Cu, Zn, Zr, Rb, Y, Ba, Pb, Sr, Ga, V, Nb.	Почва	РФС	[147]
Pb, As, Cu, Zn	Почва	РФС	[148]
Cr, Ni, Cu, Zn, Hg, Pb	Рыба	РФС	[149]

Электрохимические методы обнаружения

Одним из преимуществ электрохимических методов является очень короткое время анализа по сравнению со спектроскопическими методами [150]. Но у них есть и недостатки, например, они обладают более низкой чувствительностью и более высокими пределами обнаружения по сравнению со спектроскопическими и оптическими методами анализа. В некоторых случаях эти методы требуют доработки и модификации конструкции для улучшения их эффективности при обнаружении ионов тяжелых металлов [151].

Присутствие ионов тяжелых металлов в воде обычно приводит к изменению таких электрических параметров, как напряжение, электрохимический импеданс, заряд, электролюминесценция в электрохимической установке, что позволяет использовать электрохимические методы (потенциометрия, амперометрия, вольтамперометрия, кулонометрия, импедансометрия и электрохемилюминесценция) для их количественного определения.

Потенциометрия

Этот метод широко применяется для обнаружения ионов тяжелых металлов благодаря таким преимуществам, как короткое время отклика, высокая селективность и широкий диапазон отклика [152].

Применение модифицированных электродов, особенно с углеродными нанотрубками и металлическими наночастицами, было признано перспективным при определении ионов тяжелых металлов [153]. Модифицированные электроды обладают повышенной чувствительностью и снижают пределы обнаружения ионов тяжелых металлов (таблица 1.3).

Амперометрия

В этом методе конкретный ион металла обнаруживается среди различных электроактивных видов благодаря фиксированному потенциалу рабочего электрода. Определяемый аналит вступает в фарадическую реакцию при определенной полярности и величине приложенного потенциала. Однако из-за малой площади поверхности рабочего электрода в реакцию вступает лишь часть аналита. Чтобы преодолеть эту проблему, поверхность электрода модифицируют несколькими способами. Например, для обнаружения Hg^{2+} был использован высокочувствительный электрод с трафаретной печатью, модифицированный наноструктурированной пленкой сажи [162].

В другом случае амперометрические биосенсоры, использующие биологически модифицированные электроды, также применялись для обнаружения ионов тяжелых металлов [163].

Таблица 1.3 – Применяемые электроды при определении некоторых катионов

Ион	Модификация электрода	Предел обнаружения, моль/л	Источник
Hg	Нанопористый электрод из углеродной пасты, модифицированный кремнеземом, с функционализацией тиомочевинной	7×10^{-8}	[154]
Hg	Электрод, модифицированный ионофором антимоноата циркония	5×10^{-8}	[155]
Hg	Электрод с ПВХ-мембраной из триброммеркурата и родамина В	2.4×10^{-6}	[156]
Hg	Модифицированный электрод с пастой из активированного угля из пальмовой скорлупы на основе Kryptofix®5*	10^{-7}	[157]
Cd	Электрод из многостенных углеродных нанотрубок, функционализированные дитизоном	10^{-7}	[158]
Cd	Катионообменный ионоселективный мембранный электрод на основе полианилина Sn(IV)	10^{-7}	[159]
Pb	Мембранный электрод на основе карбоксиметилцеллюлозы с фосфатом Sn(IV) из ПВХ	10^{-6}	[160]
Pb	Электрод, модифицированный полипирролом	7.0×10^{-7}	[161]

Основная задача модифицирования - повышение их чувствительности к ионам металлов (таблица 1.4).

Таблица 1.4 – Предел обнаружения модифицированных электродов

Ион	Модификация электрода	Предел обнаружения, моль/л	Источник
Hg	Pt/CeO ₂ /модифицированный уреазой электрод	2×10^{-8}	[164]
Hg	Поли(винилферроцениум) (PVF(+))-модифицированный платиновый электрод	5×10^{-10}	[165]
Pb	ZnO-декорированные многостенные углеродные нанотрубки	3×10^{-8}	[166]
Cd и Pb	Висмутовые пленочные электроды	10^{-7}	[167]
Cd, Co, Ni, As, Cr, Pb	Глюкозооксидаза-функционализированный кобальт-оксид-модифицированный стеклоуглеродный электрод	5×10^{-8}	[168]

Вольтамперометрия

Вольтамперометрия широко применяются для обнаружения ионов тяжелых металлов благодаря высокой точности, низкому пределу обнаружения и высокой чувствительности. Приведем методики, в которых вольтамперометрия используется для анализа ионов тяжелых металлов, описаны ниже.

Циклическая вольтамперометрия

В циклической вольтамперометрии приложенный потенциал изменяется сначала в одном, а затем в обратном направлении. Из циклической вольтаграммы можно получить важные параметры – катодные и анодные иковые потенциалы и соответствующие токи.

Для селективного обнаружения Hg²⁺ с помощью циклической вольтамперометрии использовали наночастицы золота, функционализированные

тиолом, восстановленный оксид графена, модифицированный стеклоуглеродный электрод [169]. Предел обнаружения $0,2 \times 10^{-5}$ моль/л.

Метод циклической вольтамперометрии применен для определения Co(II) в диапазоне напряжений от 0,75 В до -1,5 В, скорости сканирования 200 мВ/с и pH=7. Предел обнаружения составляет 217,06 мг/л [170].

Электрохимическое детектирование кадмия было проведено циклической вольтамперометрией на различных модифицированных стеклоуглеродных электродах. Предел обнаружения 8×10^{-5} М [171].

Импульсная вольтамперометрия

Использование импульсов напряжения различной формы и амплитуды при вольтамперометрических измерениях приводит к появлению еще одного типа вольтамперометрии, известного как импульсная вольтамперометрия, которая подразделяется на обычную импульсную вольтамперометрию, обратную импульсную вольтамперометрию, дифференциальную импульсную вольтамперометрию и т.д. Наиболее часто используется последняя благодаря высокой чувствительности к обнаружению ионов тяжелых металлов.

Одновременное определение меди, свинца и кадмия проводилось с применением разработанного углеродного ртутного тонкопленочного электрода, с высокой долговременной стабильностью (>500 циклов измерений) и воспроизводимостью ($\leq 2\%$) для чувствительного определения ультраследовых количеств. Пределы обнаружения составили 0,25, 0,08 и 5,5 нг/мл для Cd (II), Pb (II) и Zn (II), соответственно [172]. Метод был применен для определения аналитов в воде, сточных водах, озерной воде и модельных растворах с удовлетворительными результатами.

Для обнаружения Pb (II) применен модифицированный полипиррольными наночастицами стеклоуглеродный электрод, демонстрирующий высокую селективность и чувствительность к аналиту в диапазоне концентраций от 0,1 до

5×10^{-6} М. Определению не мешает присутствие ионов Hg (II) и Cu (II) [173]. Датчик был применен для определения Pb (II) в образцах сточных вод.

Стриппинг-вольтамперометрия

Стриппинг-вольтамперометрия состоит из двух основных этапов: электроосаждения, когда раствор аналита из хорошо перемешанного раствора осаждается на электрод, и вольтамперометрического этапа, когда аналит может быть проанализирован одним из вышеперечисленных методов. Стриппинг-вольтамперометрия дополнительно подразделяется на анодную или катодную. Разница между ними в развертке потенциала. Метод характеризуется низким пределом обнаружения, простотой аппаратного оформления, обладающего исключительной пригодностью к миниатюризации.

Анодная стриппинг-вольтамперометрия для обнаружения ионов цинка проведена в ацетатном буфере с использованием одноразового электрохимического сенсора на основе меди [174]. Способ применен для определения содержания Zn^{2+} в сыворотке крови.

Модифицированный полирутин/серебряными наночастиц стеклоуглеродный электрод использован для одновременного обнаружения ионов Pb (II) и Cd (II) с помощью анодной вольтамперометрии. Пределы обнаружения 3×10^{-6} М и 10^{-5} М для ионов свинца и кадмия соответственно [175]. Метод был протестирован для обнаружения этих ионов в различных образцах окружающей среды, полученные результаты соотносятся с данными масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой.

Адсорбционная катодная вольтамперометрия с электродом из углеродной пасты, модифицированного наночастицами магнетита, покрытыми хитозаном, применена для анализа Cr (VI). Наблюдались два линейных диапазона определения Cr (VI) 0,01-0,3 мкг/л и 0,5-30 мкг/л с пределами обнаружения 0,0061 и 0,078 мкг/л, соответственно. Способ успешно апробирован при определении Cr^{6+} в образцах

питьевой и морской воды. Полученные данные согласуются с результатами арбитражного метода – спектрофотометрии в УФ-области [176].

Одновременное определение Cd (II) и Pb (II) возможно с помощью квадратно-волновой анодной вольтамперометрии на электроде из золотых наночастиц и графен-цистеиновой композиции, модифицированном висмутовой пленкой, с пределами обнаружения 0,10 мкг/л для Cd (II) и 0,05 мкг/л для Pb (II) [177].

Квадратно-волновой анодной вольтамперометрией обнаружены ионы Zn^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} , Cu^{2+} и Hg^{2+} с использованием кубических и октаэдрических электродов, модифицированных нанокристаллами Fe_3O_4 [178]. По сравнению с кубическим электродом, нанокристаллы октаэдрического Fe_3O_4 демонстрируют лучшие электрохимические характеристики по отношению к исследуемым ионам тяжелых металлов. Кроме того, они показали доминирующую эффективность при обнаружении ионов Pb^{2+} из-за высокой чувствительности и низкого предела обнаружения по сравнению с другими изученными ионами.

Оптические сенсоры

Разработана сенсорная мембрана для определения ионов Cu (II). Применяемая схема сенсора использует индикатор люцифер желтый (ЛЖ) и инертный эталонный люминофор (комплекс рутения, заключенный в полиакрилонитрильные бусины), заключенные в гидрогелевую матрицу. Чувствительная мембрана способна определять Cu (II) с высокой селективностью в диапазоне концентраций от 10^{-5} до 10^{-8} М в нейтральной или слабокислой средах [179].

Действие сенсоров на основе индикаторных красителей основан на реакции связывания его и иона тяжелого металла, что приводит к изменению поглощения или флуоресценции. Следовательно, индикатор играет роль преобразователя иона металла, для которого невозможно прямое оптическое определение [180].

Для эффективного обнаружения ионов Cr (VI), адсорбированных на стабильной матрице цеолитного имидазолатного каркаса (ZIF-67), иммобилизованного на поверхности зонда, были использованы U-образные

оптико-волоконные датчики (ОВД), обладающие высокой чувствительностью к поглощению на основе эванесцентной волны. Селективность зондов ОВД/ZIF-67 по отношению к Cr (VI) была подтверждена спектральными исследованиями оптического поглощения в присутствии 14 других тяжелых металлов [181]. Предел обнаружения 1 ppb и широким линейным динамическим диапазоном от 0,005 до 100 ppm в течение короткого времени отклика (5-10 мин).

Разработан оптический сенсор на основе иминометилфенил нафталенилкарбамата для обнаружения Cu (II). Инновационный флуоресцентный хемосенсор обладает отличительными оптическими характеристиками, высокой селективностью. В буферном растворе (pH = 7,4) были исследованы флуоресценция и поглощение в УФ, видимой областях спектра сенсором ионов меди. Минимально определяемая концентрация $1,5 \times 10^{-7}$ М [182].

Синтезирован и успешно использован для обнаружения ионов Hg^{2+} новый ионоселективный хемосенсор, содержащий родаминовую и две тозилльные группы. Взаимодействие поллютанта с сенсором вызывает визуальное изменение цвета, а также значительное усиление флуоресценции сенсора. Селективность сенсора заключается в его способности не вызывать или вызывать гораздо меньшие спектральные изменения при взаимодействии с ионами других металлов [183].

Обнаружение ионов цинка с помощью высокоселективного оптического сенсора на основе трис-триазольного производного триметиламина с тремя флуорофорами пирена основано на резком изменении соотношения интенсивности мономерного (376 нм) и эксимерного (465 нм) излучений при связывании катионов металла в ацетонитриле [184].

Гемицианиновый краситель, содержащий анилин (электронодонорная группа) и бензотиазолий (электроноотнимающая группа), был использован для селективного оптического обнаружения Hg^{2+} в водных растворах при нейтральном pH [185].

1.3 Сточные воды Республики Союз Мьянма. Проблемы очистки и пути решения

Добывающая промышленность играет центральную роль в экономике Мьянмы. Сектор добычи нефти и газа является основным сектором для привлечения прямых иностранных инвестиций с момента политического и экономического перехода Мьянмы в 1989 году.

Горнодобывающая промышленность является проблематичным в Мьянме, так как этот сектор оказывает серьезное кумулятивное социальное и экологическое воздействие. Законодательство Союза допускает натуральное и мелкомасштабное горнодобывающее и кустарное производство нефти, но отсутствие формального лицензирования приводит к плохим экологическим стандартам, не соблюдению природоохранных требований, таких как сброс в водоемы отходов без обработки, использование вредных химикатов [186].

Рост населения и социально-экономическое развитие являются основными движущими силами увеличения использования воды, а также урбанизация, индустриализация, ирригация и рост гидроэнергетики. В период 2010–2020 годов доступ населения к безопасной питьевой воде увеличился с 43,7 процента до 58,83 процента. Кроме того, политика увеличения сельскохозяйственных площадей и интенсивности выращивания до двух или даже трех урожаев в год стала причиной резкого роста потребления воды, что увеличило нагрузку на водозабор из речных и подземных источников и привело к стоку сельскохозяйственных химикатов в водоемы [187].

Бурное городское и промышленное развитие все больше опирается на имеющиеся водные ресурсы, как подземные, так и поверхностные. Это, вероятно, отрицательно скажется на качестве воды [188]. Регион Центральной засушливой зоны, который охватывает большую часть регионов Мандалай, Магуэй и нижний Сагайн, наряду со штатами Ракхайн и Шан, являются наиболее необеспеченными продовольствием, испытывающими дефицит воды, чувствительными к климату и

бедными природными ресурсами регионами Мьянмы. В засушливой зоне также произошла интенсивная урбанизация вокруг Мандалая.

В целом, качество воды в реках Мьянмы удовлетворительное для пресноводных экосистем, но многие реки подвергаются растущему давлению в результате деятельности человека и их загрязненность, в том числе тяжелыми металлами, растет.

Общее отсутствие достоверной опубликованной информации, последовательного анализа качества сточных вод и естественных водоемов затрудняет получение объективных данных о степени загрязненности.

Основными источниками загрязнения водоемов являются сточные воды, отходы горнодобывающей и агрохимической отраслей. Установлено, что 95 процентов водопроводной воды, подаваемой в дома в городе Янгон, было загрязнено кишечной палочкой или колиформными бактериями [189].

Населению Мьянмы сектор рыболовства, где занято 3,2 миллиона человек или 6 процентов населения Мьянмы [190], обеспечивает занятость, средства к существованию и питание. Загрязнение естественных водоемов может привести к серьезным экологическим катаклизмам отрасли.

Национальный комитет по водным ресурсам (NWRC) был создан Администрацией Президента в 2013 году с целью максимизировать преимущества водных ресурсов в соответствии с принципами равенства, целостности, устойчивости и инклюзивности. На NWRC была возложена ответственность за разработку и внедрение интегрированной системы комплексного управления водными ресурсами.

Добыча и использование природных ресурсов неизбежно наносит ущерб окружающей среде. В Мьянме неконтролируемая добыча нефрита [191], минералов редкоземельных элементов [192] привела к вырубке лесов, загрязнению водоемов и разрушительным оползням, особенно в штате Качин.

Крупнейший медный рудник Мьянмы в Летпадаунге функционирует без полноценного экологического мониторинга [193]. В настоящее время предусматривается, что специальные налоги и фонд будут использоваться для

устранения негативного воздействия на окружающую среду, а также ущерба, нанесенного экосистемам в результате добычи природных ресурсов, в результате которого в сточные воды попадают ионы редких и рассеянных элементов, нефтепродукты.

Отходы горнодобывающей промышленности сбрасываются на берега и непосредственно в ручей Уру и его притоки, которые протекают через сердце Хпаканта. На данный момент более дюжины притоков исчезли и дно Уру поднялось более чем на 20 футов с 1990-х годов в результате сброса отходов. Затопление деревень вдоль ручья во время сезона муссонов, который длится с июня по октябрь, в настоящее время обычное явление.

Одним из непосредственных последствий этого загрязнения является доступ к чистой воде. Осталось всего одно или два места, где вода все еще относительно прозрачная. Нехватка грунтовых вод, особенно в районах, куда перемещаются деревни, означает, что всем местным жителям приходится прибегать к использованию дождевой воды, запасенной во время муссонов до конца года.

Архиважным является необходимость исследования качества воды в Хпаканте. Правительство Мьянмы приостановило действие новых лицензий и продление действующих с июля 2016 года. Однако земля в Хпаканте уже настолько бесплодна, что на устранение экологического ущерба могут потребоваться десятилетия.

Мьянма взяла на себя амбициозные международные обязательства по защите окружающей среды и борьбе с изменением климата [194]. Проведение эффективной политики часто означает балансирование набора взаимосвязанных, но весьма разнообразных целей:

- интегрировать и учитывать изменение климата в законодательной и политической базе;
- создать временный институциональный орган, отвечающий за сельскохозяйственную политику, дружественную к окружающей среде;
- обеспечить рациональное использование воды и ее ресурсов;
- произвести переоценку правовой среды в сфере природных ресурсов;

- строго регламентировать экологические аспекты мелкомасштабной добычи полезных ископаемых, сырой нефти;
- закрепить в законодательстве правила обращения с отходами, исключая загрязнение водоемов, воздуха и почвы.

Мандалай - второй по величине город в центральной части Мьянмы, в котором отсутствует система управления сточными водами и доступ к очищенной питьевой воде. Поселок Амарapura - городской район, расположенный на южной стороне Мандалая, в окрестностях озера Таунг Тха Ман. С 2008 года неочищенные сточные воды сбрасываются из промышленной зоны Мандалая в канал, который снабжает водой воду для рыболовных прудов Нат Яй Кан и впадает в озеро Таунг Тха Ман, что вызвало серию крупных случаев вымирания популяций рыб в нем [195].

В промышленной зоне Мандалая функционируют кожевенные, ликероводочные, сахарные и аккумуляторные заводы, бесконтрольно загрязняющие окружающую среду, в частности водоемы. Поэтому крайне важно исследовать уровень качества воды и проводить мониторинг содержания тяжелых металлов в озере Таунг Тха Ман в Амарapura. Результаты исследования показали крайне низкое качество воды, которое было непригодно для ирригации, разведения рыбы, промышленного и бытового использования [196].

Разработан комплекс химических, биологических и физических методов последовательной очистки сточных вод в Мьянме от разных загрязнителей, в том числе ионов железа [197]. Использована флокуляция, химическая абсорбция, биологическое сбраживание и фильтрация, позволившие получить относительно чистую воду.

Изучена возможность использования отходов сельского хозяйства Мьянмы в качестве сорбентов при очистке сточных вод, содержащих нефтепродукты. Установлено, что рисовая шелуха и кокосовое волокно могут быть эффективно использованы в качестве сорбентов при очистке сточных вод, содержащих нефтепродукты, при концентрации до 10 мг/л. Кокосовое волокно также обладает достаточной сорбционной способностью и его можно использовать в качестве

сорбента для очистки сточных вод, который не требует регенерации после использования и может быть непосредственно утилизирован на производстве [198].

Проведена оценка воздействия на окружающую среду завода по переработке отходов в энергию в Янгоне. Результаты показали значительное воздействие на воздух, воду и почву в результате неадекватного обращения с золой и фильтратом при сжигании отходов. Предложены мероприятия, связанные с внедрением соответствующих технологий контроля загрязнения воздуха и водоемов, а также планы мониторинга [199].

Исследование качества воды было проведено на озере Инле, где происходит ухудшение качества воды, Озеро является вторым по величине природным озером в Мьянме. Одним из основных источников загрязнения является сельское хозяйство на плавучих огородах. Фермеры используют пестициды, химические и органические удобрения для томатных садов. В результате в водоем попадают загрязнители неорганического и органического генезиса в больших количествах. Рекомендовано провести регулярный мониторинг загрязняющих веществ, разработать мероприятия, регламентирующие их сброс в водоемы [200].

Анализировано качество воды в озере Инле в два периода: в активный сельскохозяйственный сезон (март-октябрь) и его отсутствии (ноябрь-март). Установлено, что степень загрязненности на первом этапе намного выше, чем во втором, что связано с активным использованием различных пестицидов и их неконтролируемым сбросом в водоем [201].

1.4 Заключение по литературному обзору

Очистка сточных вод от тяжелых металлов и алюминия в Республике Союз Мьянма – это не только экологическая, но и социально-экономическая необходимость. Экологический кризис, вызванный накоплением токсичных металлов в водоемах и почвах, уже сегодня подрывает необратимой деградацией ключевые ресурсы – плодородные земли, пресную воду и биологическое разнообразие. Нехватка современных технологий, очистных сооружений,

ограниченные инвестиции в экологические проекты, недостаточно строгие экологические нормы усугубляют этот процесс.

Поэтому актуальным является разработка комплексных подходов к очистке сточных вод от ионов тяжелых и цветных металлов, характеризующихся высокой эффективностью, экологичностью, возможностью внедрения в существующие технологические цепочки, требующих адекватных финансовых инвестиций.

Следует заметить, что седиментационный метод остается востребованным приемом осаждения мелких и крупных частиц загрязнений воды благодаря своей простоте, экономичности и надежности. Для его осуществления не требуется сложного оборудования, что сокращает время подготовки и уменьшает риск недостаточной очистки воды из-за сложных манипуляций. Следовательно, метод идеально подходит для предварительной очистки сточных вод в условиях ограниченности ресурсов.

По данным литературного обзора можно также заключить, что метод электрофлотации обладает рядом преимуществ при удалении ионов тяжелых и цветных металлов из водных сред:

- время обработки сокращается за счет быстрого образования пузырьков и всплытия загрязнителей;
- параметры (напряжение, сила тока) легко регулируются, что позволяет контролировать размер пузырьков и интенсивность процесса;
- эффективен в разных диапазонах pH и температур;
- минимизирует образование токсичных шламов по сравнению с химическим осаждением;
- низкие эксплуатационные расходы (энергопотребление зависит от концентрации загрязнений);
- осадок, содержащий тяжелые и цветные металлы, можно собирать и утилизировать с возможностью повторного использования;
- оборудование занимает меньше места, чем традиционные отстойники или фильтрационные системы, что упрощает интеграцию в промышленные процессы, что немаловажно при изменении существующих технологических систем очистки.

Другим эффективным промышленным методом, применяемым для извлечения катионов, является их сорбция различными веществами. Основными недостатками метода являются высокие начальные затраты, относительная низкая сорбционная емкость. Однако некоторые сорбенты обладают и несомненными достоинствами: позволяют осуществлять очистку воды до качества, соответствующего нормам ВОЗ, возможность комбинирования с другими методами; долгий срок службы сорбентов не требует дополнительного введения химических реагентов. Использование ионообменных смол позволяет исключить перечисленные недостатки при сохранении достоинств данного подхода.

Включение в систему комплексной очистки сточных вод методов седиментации, электрофлотации и ионного обмена позволит решить задачи, стоящие перед настоящим исследованием, а именно, разработать обоснованные технологические решения очистки водных систем от двух- и трехзарядных катионов металлов.

2 ХАРАКТЕРИСТИКА ОБЪЕКТОВ ИССЛЕДОВАНИЯ, МЕТОДЫ КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ И АНАЛИЗА ВОДЫ

2.1 Характеристики объектов исследования – сточных вод предприятий Республика Союз Мьянма

Соединения бария, хрома и алюминия применяются в качестве геттера в высоковакуумных электронных приборах, выпускаемых машиностроительной компанией «Locrian Precious Metals Co., Limited» в Республике союз Мьянма. Сточные воды цеха по его производству содержат ионы Ba^{2+} , Al^{+3} , Cr^{3+} и Fe^{3+} . Так как жесткость такой воды очень высокая, то также присутствуют катионы Ca^{2+} и Mg^{2+} (таблица 2.1).

Таблица 2.1 – Содержание катионов в сточной воде производства высоковакуумных электронных приборов

Концентрация	Катионы					
	Al^{+3}	Fe^{3+}	Cr^{3+}	Ba^{2+}	Ca^{2+}	Mg^{2+}
мг/л	1-100	1-100	1-100	1-1000	10-20	15-25

Технологическое решение очистки сточной воды с несколько необычным компонентным составом приведено в главах 4,5.

Состав и количество основных катионов сточных вод по обогащению образцов сульфидных минералов меди, цинка, никеля месторождения горнодобывающей компании «24 Hour Mining & Industry Co., Ltd», следующий (таблица 2.2).

Технологическое решение очистки сточной воды с таким компонентным составом приведено в главах 6, 7.

В обоих случаях состав вод не стабильный, некоторые катионы иногда могут отсутствовать в сточной воде. Поэтому разрабатывались способы удаления двух-, трех- и пятикомпонентных систем.

Таблица 2.2 – Содержание сточных вод предприятия по обогащению образцов сульфидных минералов

Концентрация	Катионы						
	Fe ⁺²	Cu ²⁺	Zn ²⁺	Ni ²⁺	Co ²⁺	Cd ²⁺	Pb ²⁺
мг/л	1-50	1-100	1-100	1-100	1-50	0-5	0-5

Природа аниона не влияет на удаление катионов, так как они в анализируемом растворе находятся в виде соответствующих гидроксидов (рН этих систем > 7).

2.2 Используемые реактивы и материалы

Исследуемые модельные растворы анализов (FeCl₃·6H₂O, AlCl₃·6H₂O, Cr₂(SO₄)₃·6H₂O, CaCl₂ безводный, MgSO₄·7H₂O, BaCl₂·6H₂O, CuSO₄·5H₂O; NiSO₄·7H₂O; ZnSO₄·7H₂O; CoSO₄·7H₂O; FeSO₄·7H₂O, Pb(NO₃)₂) готовили, используя реактивы квалификации «х.ч.», «ч.д.а.», для получения исходных растворов заданной концентрации, с добавлением в каждую систему определенное количество необходимых органических и неорганических компонентов (ПАВы, коагулянты, фоновые электролиты). Полученные композиции перемешивали на механической мешалке, отстаивали в делительной воронке, отбирали аликвотную часть готового раствора (из этих образцов брались пробы для определения содержания ПАВ, коагулянтов и ионов металлов до очистки), доводили значение рН до нужного значения с помощью разбавленных растворов кислот и оснований, выдерживали определенное количество времени.

Так как величины рН анализируемых растворов были выше 7, то катионы удалялись в виде соответствующих гидроксидов.

В модельных растворах в качестве ПАВ использовали вещества различных типов – катионные, анионные и неионогенные.

1. Катионные - КатаПАВ, Катинол, СептаПАВ.

КатаПАВ (алкилдиметилбензиламмоний хлорид), 50 % водный раствор, бесцветный или с легким желтоватым оттенком. Применяется в качестве активной основы в производстве дезинфицирующих средств, функциональных добавок в производстве технических моющих средств, товаров бытовой химии.

Катинол (алкилдиметил (2-гидроксиэтил) аммоний хлорид), 20-50 % водный раствор. Применение: бытовая химия, стабилизатор пены, активатор моющего действия.

СептаПАВ (дидецилдиметиламмоний хлорид), 50 % водный раствор бесцветный или слегка желтоватый. pH варьируется в интервале 5,0-8,0. Применяется в дезинфекции, нефтегазодобыче. ПДК в воздухе рабочей зоны - 1 мг/м³, 2 класс опасности.

2. Анионные – додецилсульфат натрия (NaDDS), додецилбензолсульфонат натрия (NaDBS). Применяются как чистящее и смачивающее средство при производстве синтетических моющих средств, косметики, средств гигиены, в нефтегазодобывающей промышленности.

3. Неионогенные – Синтанол АЛМ-10, препарат ОС-20 и полиэтиленоксид ПЭО-1500.

Синтанол (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. Применяется как активная основа синтетических моющих средств, эмульгатор, смачиватель.

Препарат ОС-20, смесь полиоксиэтиленгликолевых эфиров высших жирных спиртов. Применяется в химической (ПАВ) и текстильной (в качестве антистатического препарата и выравнивателя при крашении) промышленности. Первый вариант характеризуется высокой моющей способностью в жесткой и соленой воде, а также при любом pH среды.

Полиэтиленоксид ПЭО-1500, растворимый в воде неионный полимер, получаемый путем полимеризации этиленоксида с раскрытием цикла. Применяют как коагулянт, агент для снижения гидродинамического сопротивления. Структурная формула приведена на рисунке 2.1.

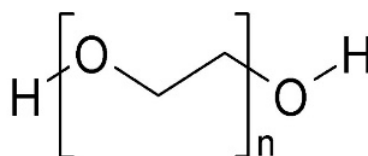


Рисунок 2.1 – Структурная формула ПЭО-1500

Использовали амфотерный ПАВ - БетаПАВ А.45.

В работе применялись анионные, катионные и неионогенные флокулянты.

Анионный флокулянт Магнафлок М-10, рабочий диапазон pH 5-11, синтетический полиэлектролит на основе полиакриламида с молекулярной массой 18 млн, применяется для разделения твёрдой и жидкой фаз, а также для сгущения и осветления пульпы. Выпускается в гранулах размером от 1,0 до 0,1 мм и содержанием основного вещества 100 %.

Анионный флокулянт PRAESTOL 2503, сополимер акриламида с возрастающими долями акрилата, применяется в качестве флокулянта для очистки сточных вод предприятий машиностроения, металлургической, горнодобывающей, горноперерабатывающей, бумажной, нефтехимической, химической промышленности и обезвоживания осадков.

Анионный флокулянт PRAESTOL 2530, полиакриламид, используется для очистки сточных вод, в диапазоне pH среды 6-13.

Катионный флокулянт PRAESTOL 859, сополимер акриламида с возрастающими долями катионных сомономеров. Белый или желтоватый сыпучий гранулированный порошок, применяется в виде разбавленного раствора с концентрацией от 0,05% до 0,5%.

Катионный флокулянт Zetag 8160, высокомолекулярный водорастворимый полиэлектролит на основе акриламида и его сополимеров, эффективен в различных средах. Применяется для обработки коммунальных и промышленных сточных вод. Токсичен для водных организмов.

Из неионогенных флокулянтов использовались PRAESTOL 2500, FERROCUYL 8737.

PRAESTOL 2500, неионогенный флокулянт на основе полиакриламида. Применяется для флокуляции преимущественно минеральных и гидроксидных частиц твердого вещества и коллоидов. Применяется для очистки промывных вод ГОКов, сточных вод машиностроения, химической промышленности.

Фоновыми электролитами с функцией токопроводящей добавки выступали растворы основания и солей Na_2SO_4 , NH_4OH , NaNO_3 и Na_3PO_4 , NaCl , NaF , Na_2CO_3 , приготовленные из образцов квалификации «х.ч.» или «ч.д.а.».

Объектами исследований являлись модельные растворы, содержащие труднорастворимые соединения катионов (II и III) в составе многокомпонентных систем: «вода – электролит – дисперсная фаза – ПАВ – газ (H_2 и O_2)». При обработке металлосодержащих компонентов используют различные органические соединения, которые попадают в соответствующие сточные воды, содержащие катионы металлов. Их характеристики приведены в таблицах 2.3. и 2.4 [202].

Таблица 2.3 – Используемые органические компоненты

Наименование органических компонентов	Состав	Назначение
Очищающая жидкость ОЖ-1	Этиловый спирт высокой очистки с добавкой ПАВ неионогенной природы ОП-7.	Для очистки поверхности при люминесцентной дефектоскопии.
Пенетрант ЛЖ-6А	Дитолилметан в бутиловом спирте.	Для определения качества покрытия в капиллярной дефектоскопии
Лак ФЛ-5111	Резольная фенолоформальдегидная смола – от 55% до 65% в этиловом спирте.	Для изоляции отдельных участков поверхности металлов.
Растворитель Р-5	Бутилацетат (30%), ацетон (30%), толуол (40%).	Для снятия краски с поверхности металлических изделий и в процессе изготовления композиционных материалов.

Таблица 2.4 – Используемые органические компоненты

Вид	СТМ _л	СТМ _х	ФЛОН-1
	Оксигидрильные собиратели сульфоксильного типа		Катионный собиратель азотосодержащего типа аминного типа
Общ. формула	R – COOMe		R – NH ₂
Применение	Высокоэффективные собиратели для флотации несulfидных минералов (фосфатных, кальциевых и.т.д), апатит, флюоритсодержащих руд		При флотации силикатных материалов: кварц, слюда, литиевые и бериппиевые руда
Физические характеристики и	вязкая жидкость темно-коричневого цвета		

СТМ_л - мыло талловых масел лиственных (Анионный ПАВ)

СТМ_х - мыло талловых масел хвойных (Анионный ПАВ)

ФЛОН-1 - азотосодержащий собиратель (Катионный ПАВ)

2.3 Характеристика волокнистого полимерного сорбента

Ионообменное волокно ВИОН КН-1 получено на основе полиакрилонитрильного волокна [203], синтезом последовательной обработки волокна 20-25%-ным водным раствором гидразина в течение 1,5-2,0 ч. с последующим гидролизом каустической содой [204].

Функциональными группами волокна являются карбоксилсодержащие группы —COO⁻ (H⁺ или Na⁺-формы). Данный ионообменник не растворяется ни в одном известном растворителе, в том числе и при нагревании, а также способен к многократной регенерации, которую можно провести растворами кислот и щелочей.

Основные свойства волокнистого ионообменника приведены в таблице 2.5.

Таблица 2.5 – Основные свойства исследуемого ионита

Название волокна	Функциональная группа	Обменная емкость, ммоль/г	Поглощение воды, г H ₂ O/г	Максимальная температура, °C
ВИОН КН-1	-COOH	5,0	0,4-0,5	110

Электронные фотографии ионообменного волокна ВИОН КН-1 представлены на рисунке 2.2.

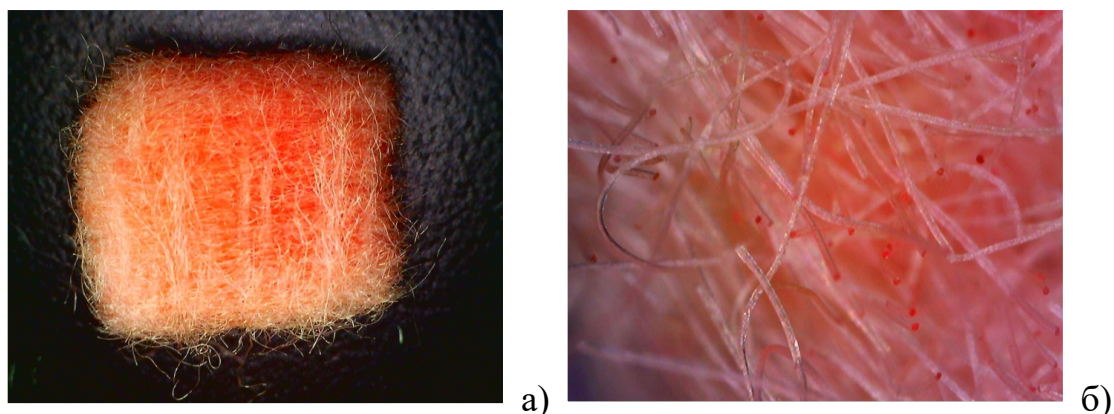


Рисунок 2.2 – Электронные фотографии волокна ВИОН КН-1:
а – увеличение в 20 раз; б – увеличение в 200 раз

2.4 Методики лабораторных экспериментов по очистке воды

2.4.1 Фильтрационная очистка воды

Модуль фильтрации имеет достаточно простую конструкцию, состоящую из лабораторного стакана (мензурка), воронки (с пористой стеклянной пластинкой – для любых жидкостей, кроме плавиковой и горячей фосфорной кислот, горячих концентрированных растворов щелочей) и фильтровальной бумаги (рисунок 2.3).

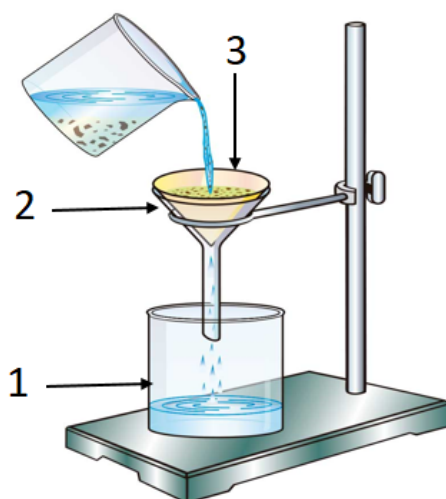


Рисунок 2.3 – Фильтрационный модуль: 1- лабораторный стакан (мензурка);
2 - воронка фильтра; 3 - фильтровальная бумага

Для фильтрации готовили растворы объемом 500 мл, содержащие 50 мг/л ионов металлов (Cu^{2+} , Ni^{2+} и Zn^{2+}) и 1 г/л Na_2SO_4 с целью повышения эффективности фильтрационной очистки исследуемых катионов. Из этого обрабатываемого раствора отбирали 1 мл, добавляли 1 М азотную кислоту до объёма 50 мл, чтобы получить исходные растворы.

2.4.2 Седиментационная очистка воды

Аппаратурное оформление для седиментационной обработки водных растворов предельно простое (рисунок 2.4).

Седиментация осуществляется после процесса электрокоагуляции сточных вод, чтобы отделить коагулянт от воды. В качестве коагулянтов применялись FeCl_3 и AlCl_3 . Раствор общим объемом 500 мл содержит 1г/л коагулянта, 50 мг/л ионов тяжелых металлов. Отстаиванием водного раствора избавляются от крупных включений, поперечный размер которых находится в интервале 0,1 – 0,01 мм. При отстаивании некоторые мелкие частицы укрупняются, образуя конгломерат, и тоже оседают на дно. Частично очищенная от взвеси (осветленная) вода отводится, осадок, накапливающийся в нижней части установки, периодически удаляется.

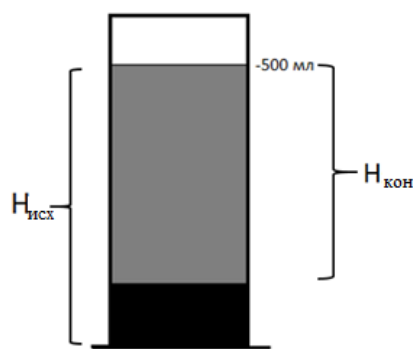


Рисунок 2.4 – Седиментационный модуль (лабораторная колонна)
($H_{\text{исх}}$ – Исходная высота столба жидкости, $H_{\text{кон}}$ – высота столба осветленной жидкости)

Мелкие взвешенные частицы в процессе осветления сточных вод удалялись коагулированием с применением анионных, катионных или неионогенных флокулянтов.

Эффективность седиментации ионов металлов оценивали по степени извлечения β , %:

$$\beta = \frac{N_{исх} - N_{кон}}{N_{исх}} * 100\% = \frac{\Delta N}{N_{исх}} * 100\%$$

2.4.3 Сорбция в статических условиях

Исследование равновесия и кинетики сорбции, позволяющих установить время достижения равновесия, механизм протекания процесса сорбции и максимальную сорбционную емкость, проводили в статических условиях из водных растворов солей металлов при перемешивании и при комнатной температуре.

Использовали метод ограниченного объема раствора – в химический стакан, с помещенным в него волокном с определенной массой, заливали аликвотную часть раствора солей металлов с разными начальными концентрациями. Изменение концентрации ионов металлов от времени фиксировали методом ААС.

Лимитирующую стадию процесса сорбции определяли, применяя уравнение Бойда-Адамсона для случаев внутренней и внешней диффузий. Вклад внутренней диффузии определяли исходя из зависимости степени превращения (F) от времени сорбции τ ($F=f\sqrt{\tau}$) [205, 206]:

$$F = CE_{\tau}/CE_{\max}$$

где CE_{τ} – сорбционная емкость волокна за определенное время сорбции; $CE_{\max}$ – максимальная сорбционная емкость волокна.

Линейность зависимостей свидетельствует о вкладе внутренней диффузии.

Влияние внешней диффузии устанавливали по кинетическим кривым сорбции в координатах $-\ln(1-F) = f(\tau)$, линейность которых говорит о вкладе внутренней диффузии [207].

Сорбционную емкость рассчитывали по изменению концентрации ионов металлов в растворе до и после проведения процесса сорбции.

Степень извлечения (R) ионов металлов из раствора рассчитывали по формуле:

$$R = \frac{(C_H - C_K)}{C_H} \cdot 100, \%$$

где C_H – начальная концентрации ионов металла в растворе, мг/л;
 C_K – конечная концентрация ионов металла в растворе после сорбции, мг/л.

Сорбционную емкость волокна (CE) определяли по формуле:

$$CE = \frac{(C_H - C_K) \cdot V_p}{1000 \cdot p}, \text{ ммоль/г}$$

где V_p – объем раствора, см³; p – навеска волокна, г.

Значения коэффициента распределения K_d рассчитывали для количественной оценки распределения ионов металлов между волокном и раствором по формуле:

$$K_d = \frac{R}{100 - R} \cdot \frac{V_p}{p}, \text{ см}^3/\text{г}$$

Для количественного описания равновесия процесса сорбции были использованы модели Ленгмюра и Фрейндлиха [208-210]. При определении значений констант, входящих в уравнения этих изотерм, по методу наименьших квадратов, использовали линейные формы данных моделей. Расчеты вели с помощью офисного пакета Microsoft Excel 2022. Проводили обработку данных по методу наименьших квадратов с возвращением статистики в форме коэффициента детерминации (R^2).

2.4.4 Сорбция в динамических условиях

Простым вариантом изучения динамической сорбции является пропускание анализируемого водного раствора через неподвижный слой ионита, помещенного в фильтр. Исследование процесса сорбции ионов металлов в динамическом

режиме проводили в стеклянных фильтрах с внутренним диаметром 21 мм. Схема лабораторной установки показана на рисунке 2.5.

Через фильтр, предварительно помещенным в него волокном определенной массы, пропускали раствор, содержащий ионы металлов известной концентрации, с определенной скоростью.

Содержание катионов в определенных объемах фильтрата на выходе из фильтра проводили прямой потенциометрией с применением ионоселективных электродов и ААС.

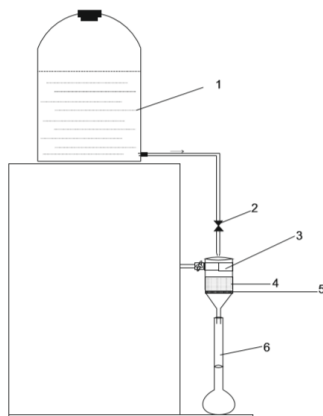


Рисунок 2.5 – Схема лабораторной установки:

1 – емкость с раствором солей; 2 – кран; 3 – стеклянный фильтр; 4 – слой ионообменного волокна; 5 – пористая перегородка; 6 – мерная колба

Пропускание раствора прекращали, когда концентрация ионов металлов в фильтрате становилась равной исходной концентрации [211]. По полученным данным строили выходные кривые в координатах $C/C_0 = f(V)$.

2.4.5 Метод электрофлотации

Электрофлотация (ЭФ) — это электрохимическая технология, которая эффективна при разделении твердых веществ и жидкостей, таких как мелкие шламы низкосортных руд, бытовые и промышленные сточные воды, с помощью пузырьков водорода и кислорода, образующихся при электролизе воды. Среди методов, применяемых для полноценного разделения твердой и жидкой фаз или

одной жидкой фазы от другой, ЭФ является одной из наиболее перспективных [214-218].

Выделим основные преимущества ЭФ. Во-первых, дисперсные пузырьки газа, образующиеся при электролизе, более мелкие и однородные по сравнению с пузырьками воздуха в традиционной системе флотации. Во-вторых, размер и плотность электролитических пузырьков можно контролировать, изменяя плотность тока во флотационной среде, тем самым увеличивая вероятность столкновения пузырьков с частицами. В-третьих, можно приспособить для очистки конкретных сточных вод путем выбора соответствующей поверхности электрода и условий ведения процесса для получения оптимальных результатов. В-четвертых, немаловажным является экономическая эффективность метода. Эксплуатационные расходы являются одним из основных факторов, влияющих на производительность ЭФ системы. Они зависят от потребляемой мощности, которая в значительной степени зависит от напряжения и тока электролиза. Коррелируя эти параметры можно снизить эксплуатационные расходы на очистку сточных вод.

Рабочий ток в электрофлотационной ячейке должен превышать равновесную разность потенциалов, анодное, катодное и омическое перенапряжение раствора для поддержания электрохимических реакций:

$$E = E_{\text{рав}} + \eta_{\text{паа}} + \eta_{\text{пка}} + \eta_{\text{ппа}} + |\eta_{\text{пак}}| + |\eta_{\text{пкк}}| + \eta_{\text{оп}}$$

где E - напряжение электролиза (В); $E_{\text{рав}}$ - равновесная разность потенциалов для разложения воды (В); $\eta_{\text{паа}}$ - перенапряжение активации анода (В), $\eta_{\text{пка}}$ - перенапряжение концентрации анода (В), $\eta_{\text{ппа}}$ - пассивное перенапряжение анода (В), $\eta_{\text{пак}}$ - перенапряжение активации катода (В), $\eta_{\text{пкк}}$ - перенапряжение концентрации катода (В) и $\eta_{\text{оп}}$ - омическое перенапряжение (В).

Для новой электродной системы пассивное перенапряжение пренебрежимо мало, то есть $\eta_{\text{ппа}} = 0$.

ЭФ можно использовать для удаления из сточных вод различных загрязнителей в виде взвесей (гидроксиды и фосфаты металлов), эмульсий (ПАВ, нефтепродукты) и суспензий (смолистые вещества) [219-221].

Повышению эффективности ЭФ процесса и его интенсификации существенно влияют предварительная нейтрализация кислых и щелочных компонентов и перевод ионов металлов в труднорастворимые соединения, легко удаляемые газовыми пузырьками, которые поднимаясь вверх, сталкиваются с дисперсными частицами, прилипают к ним и поднимаются вместе вверх [222]. На поверхности образуется устойчивый пенный слой (флотошлам), легко удаляемый с применением фильтрации.

Количественной характеристикой эффективности ЭФ является степень извлечения (осаждения) α (%):

$$\alpha = \frac{(C_{\text{исх}} - C_{\text{кон}})}{C_{\text{исх}}} \times 100\%$$

где $C_{\text{исх}}$, $C_{\text{кон}}$ – исходная и конечная концентрации дисперсной фазы в дисперсионной среде, г/м³.

Содержание ионов металлов определяли ААС, а органических примесей – методом Лейте.

ЭФ, в общем виде, можно представить как процесс, состоящий из нескольких последовательных стадий [202]:

- формирование в сточной воде дисперсной фазы;
- создание газового пузырька путем электролиза;
- образование флотокомплекса «частица – пузырьки газа»;
- переход флотокомплекса на границу раздела H₂O – воздух;
- концентрирование флотокомплекса на границе раздела H₂O – воздух.

Размер пузырьков водорода (20-40 мкм), вдвое меньше пузырьков кислорода.

Эксперименты по извлечению ионов металлов, органических примесей из анализируемого водного раствора осуществляли в непроточном электрофлотаторе с активными/пассивными анодами. В качестве катода использовалась сетка из нержавеющей стали с размером ячеек – 0,5х0,4 мм и толщиной проволоки – 0,3 мм, пассивные аноды из титановой пластинки марки ВТ1-0 с пленочным покрытием оксидов титана и рутения, нанесенными термическим разложением смеси солей, активные аноды – из алюминия и железа.

Аппарат изготовлен из стекла, площадь поперечного сечения составляет $10,2 \text{ см}^2$, что соответствует рабочей площади анода. Высота аппарата - 800 мм, объем раствора в аппарате $0,5 \text{ дм}^3$ (рисунки 2.6, 2.7).

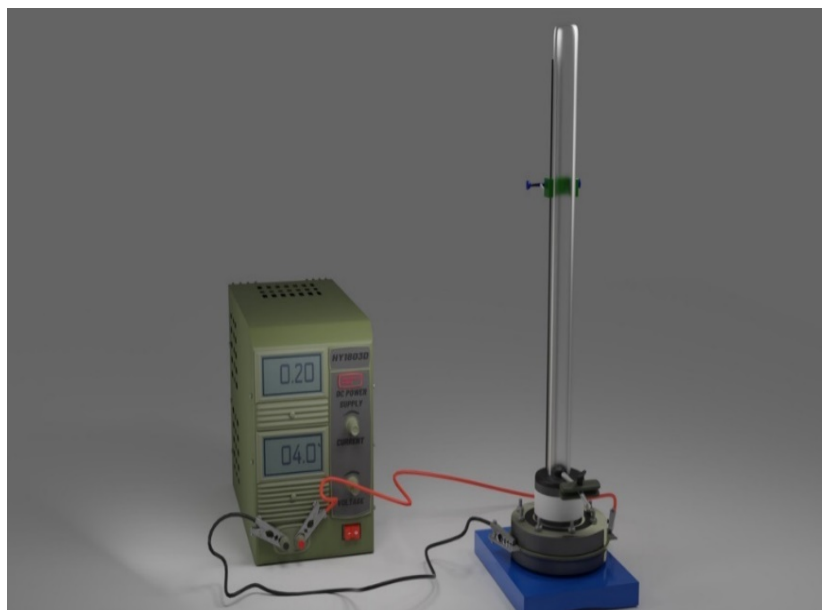


Рисунок 2.6 – 3D модель электрофлотационного аппарата

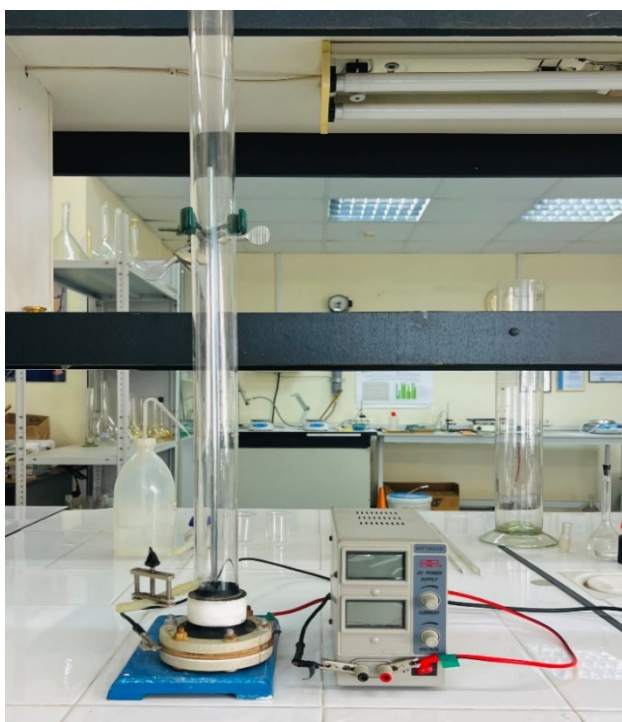
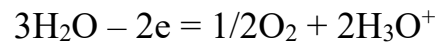


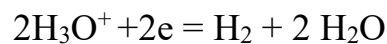
Рисунок 2.7 – Конструкция лабораторной установки электрофлотатора периодического действия

Электроды расположены в нижней части аппарата, плоскопараллельны относительно друг друга и разделены резиновой прокладкой. Пробы отбираются из осветленной части раствора в нижней части колонны. Корпус аппарата изготовлен из стекла, площадь сечения 10,2 см² (рисунок 2.8).

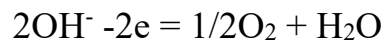
В нейтральной и кислой средах на аноде происходит разряд молекул воды с выделением кислорода и образованием ионов гидроксония H₃O⁺ [222]:



На катоде протекает электрохимическая реакция восстановления иона гидроксония с выделением водорода и образованием молекул воды:



В щелочной среде на аноде, в результате разряда гидроксил-ионов OH⁻, происходит образование молекул воды и выделение кислорода:



На катоде выделяется водород и образуются гидроксил-ионы:

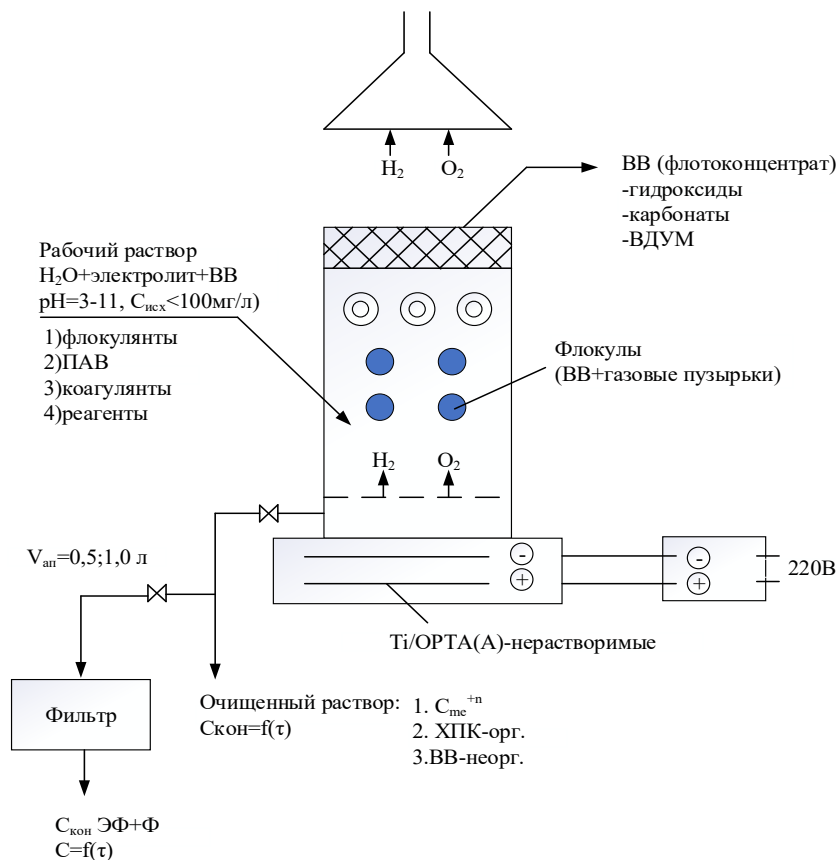
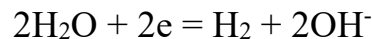


Рисунок 2.8 – Экспериментальная установка с пассивным анодом для исследования электрофлотационных процессов

Питание электрофлотатора и электролизера осуществляется с помощью источника постоянного тока Б5-48. Сила тока 100-800 мА.

2.5 Методы контроля качества воды

2.5.1 Прямая потенциометрия

Осуществляли с помощью лабораторного иономера И-160МИ с использованием ионселективных и хлоридсеребряного электродов (рисунок 2.9). Погрешность измерения: $\pm 0,05$.



Рисунок 2.9 – Лабораторный ионномер И-160МИ

Для измерений температуры используется термодатчик, погружаемый в анализируемый раствор. Сопротивление термодатчика пропорционально температуре раствора. Прибор измеряет величину сопротивления и преобразовывает его значение в значение температуры раствора.

2.5.2 Атомно-абсорбционная спектроскопия

Атомно-абсорбционная спектроскопия (ААС) является фундаментальным методом, который позволяет количественно определять микроконцентрации элементов в различных матрицах образцов. Используя избирательное поглощение

света атомами в основном состоянии, ААС использует фундаментальную идею взаимодействия света с веществом для оценки доли целевых элементов в образце [212].

На длинах волн, специфичных для изучаемого элемента, монохроматическое излучение испускается лампой с полым катодом. Когда образец помещается в открытое пламя или графитовую печь, фотоны целевого элемента поглощаются его атомами на характерных резонансных частотах, что приводит к измеримой связи между концентрацией аналита и интенсивностью поглощенного света, которая определяется законом Бугера-Ламберта-Бера.

Собственная чувствительность, специфичность и точность метода делают его незаменимым в металлургии, фармацевтике, анализе окружающей среды, исследованиях по контролю качества [213].

Для проведения исследований использовался однолучевой атомно-абсорбционный спектрометр «КВАНТ – АФА», позволяющий работать как в режиме абсорбции, так и в режимах эмиссии и флуоресценции (рисунок 2.10).



Рисунок 2.10 – ААС «Квант –АФА»

2.5.3 Определение дисперсных характеристик частиц

Определение распределения частиц по размерам проводили с помощью лазерного анализатора частиц «Analysette NanoTec/Mikro Tec/XT», который

использует физический принцип рассеяния электромагнитных волн [223] (рисунок 2.11). Метод лазерной дифракции основан на очень простом принципе: когда частица подвергается воздействию лазерного луча, происходит дифракция света, приводящая к характерному кольцеобразному распределению интенсивности позади образца, которое измеряется детектором специальной формы.



Рисунок 2.11 – Анализатор частиц «Analysette NanoTec/Mikro Tec/XT»

Расстояние между этими образовавшимися кольцами используется для расчета размера частиц. Мелкие частицы вызывают широко разнесенные характерные кольца, в то время как крупные частицы производят более близко расположенные кольца.

В результате лазерной дифракции получают диаметр частицы, которой эквивалентен кольцу с аналогичным распределением рассеянного света [224]. Диапазон измерения может быть изменен простым перемещением ячейки вдоль оси лазера. Для точного измерения (размер частиц от 10 нм - до менее 1 мкм) измерительная ячейка устанавливается в нескольких миллиметрах от детектора. Принцип измерения размеров частиц, основанный на обратной оптике Фурье [225].

Сначала производит измерение в диапазоне 100 нм – 1000 мкм. На втором шаге измерения нижний предел измерительного диапазона снижается до 10 нм. Распределение по размерам производится по специально разработанному высокоэффективному алгоритму, который основан на интегральном уравнении Фредгольма [226-228].

3 ОЧИСТКА ВОДЫ СЕДИМЕНТАЦИЕЙ¹

Метод седиментации основан на уравнении Стокса, которое описывает скорость осаждения частиц в суспензии как функцию эффективного радиуса частиц, плотности частиц, плотности жидкости и динамической вязкости жидкости [229]:

$$v = d^2 g \Delta \rho / 18 \mu$$

где d - диаметр осаждаемой частицы, $\Delta \rho$ - разность плотностей дисперсной фазы и дисперсионной среды; g - ускорение свободного падения; μ - динамическая вязкость среды.

Это уравнение справедливо при следующих постулатах:

- частицы имеют сферическую форму;
- скорость постоянна с ламинарным потоком (число Рейнольдса < 1 мкм);
- нет взаимодействия между частицами и стенкой сосуда, и частицами, и жидкостью.

Проведены лабораторные эксперименты по определению оптимальных условий при осаждении катионов металлов как одиночных, так и при совместном присутствии, применяя различные флокулянты и ПАВы, варьируя значениями концентраций аналитов, времени проведения, величины pH.

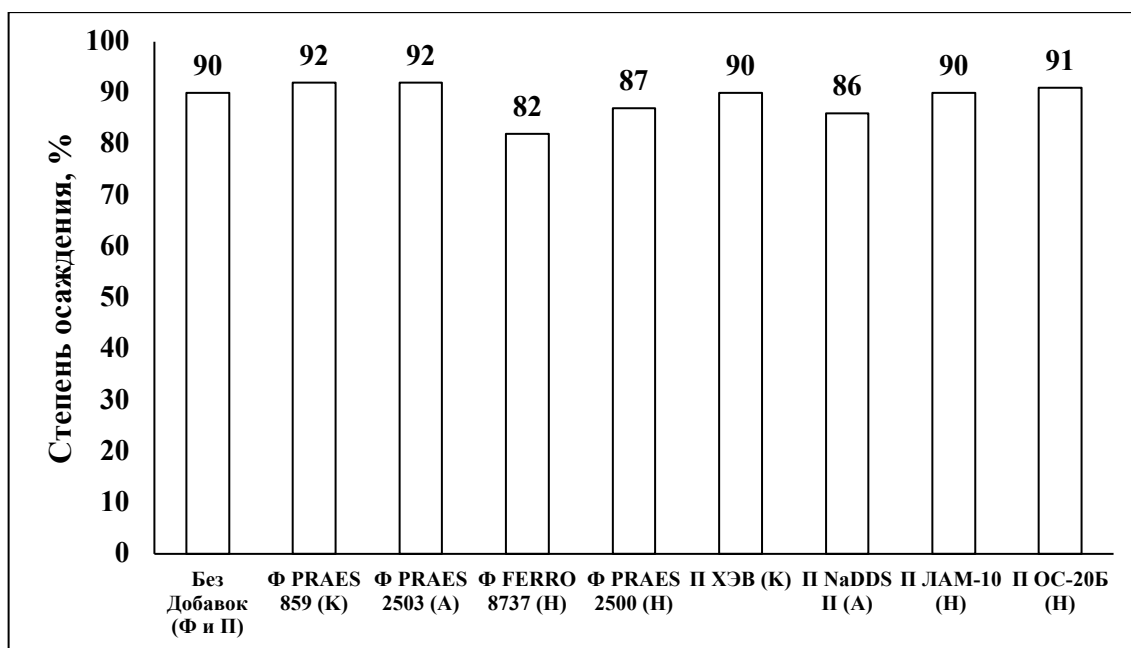
Многокомпонентный раствор

В раствор с ионами Fe^{+2} , Ni^{+2} , Zn^{+2} , Co^{+2} , Cu^{+2} , каждый с концентрацией 20 мг/л (суммарно – 100 мг/л), объемом 5 мл добавлялся в раствор сульфата натрия с концентрацией 1 г/л и объемом 50 мл, общий объем доводился до 500 мл дистиллированной водой. pH корректировали 1М раствором NaOH до pH 10. Объем добавляемого флокулянта (ПАВ) – 5 мг/мл.

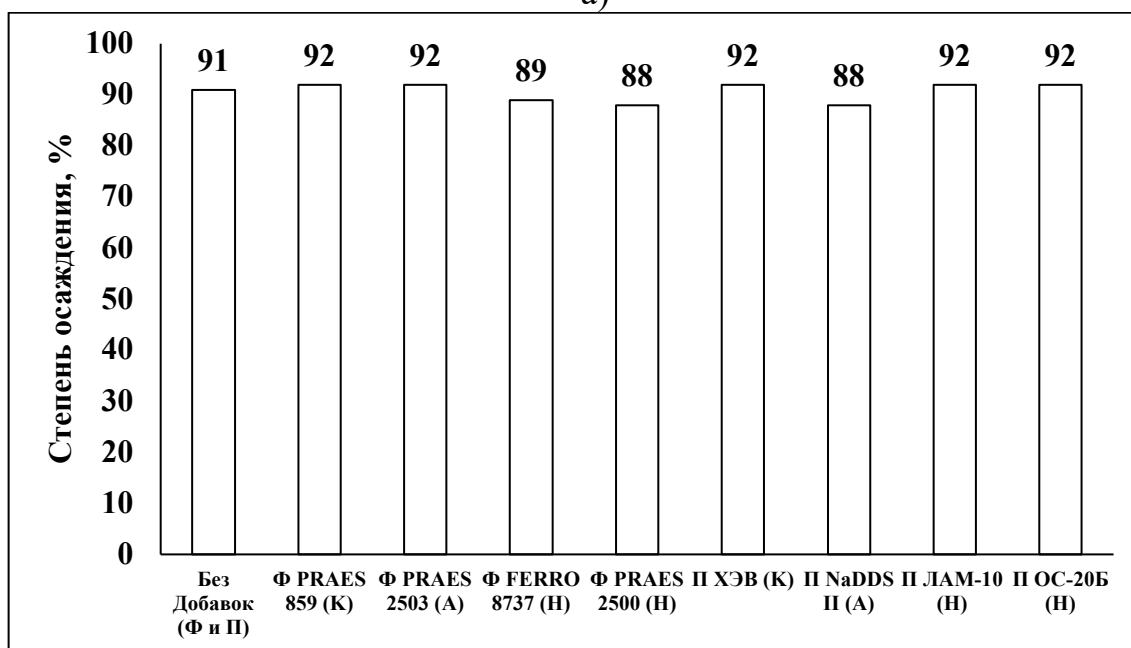
¹ Текст главы включает в себя результаты исследований, опубликованных автором диссертации совместно с Тхан Зо Хтай в диссертации: Тхан Зо Хтай Извлечение соединений железа, алюминия и хрома из сточных вод в присутствии ионов щелочноземельных металлов: дис. ... канд. тех. наук. М., 2023. 135 с., а также совместно с Аунг Пьяе в диссертации: Аунг Пьяе. Повышение эффективности электрофлотационного процесса извлечения ионов меди, никеля и цинка в составе многокомпонентных систем: дис. ... канд. тех. наук. М., 2023. 109 с.

Используемые флокулянты и ПАВы: Флокулянт PRAESTOL 2530 (А), Флокулянт PRAESTOL 859 (К), Флокулянт PRAESTOL 2500 (Н), Флокулянт FERROCUYL 8737 (Н), Флокулянт Zetag 8160 (К), ПАВ СептаПАВ (К), ПАВ NaDDS (А), ПАВ Синтанол АЛМ-10 (Н), ПАВ Препарат ОС-20Б (Н).

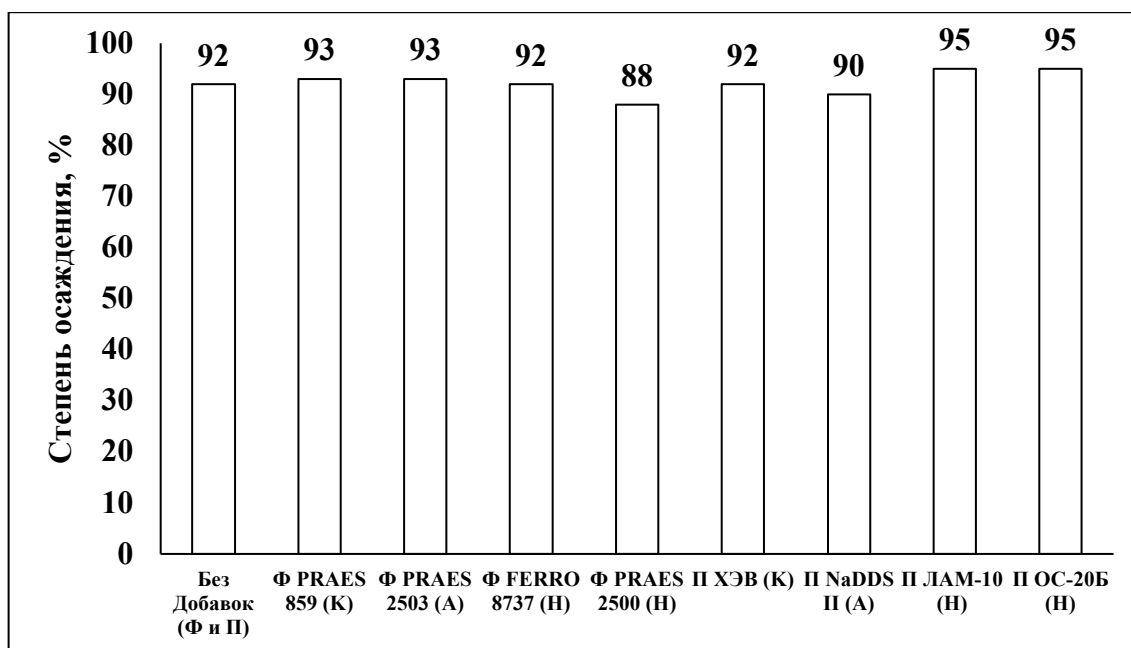
Осаждение проводили без и с добавлением флокулянтов и ПАВ. Время осаждения – от 5 до 30 минут. По истечении каждого тайминга рассчитывалась степень осаждения в %. Полученные результаты приведены на рисунке. 3.1 (а-г).



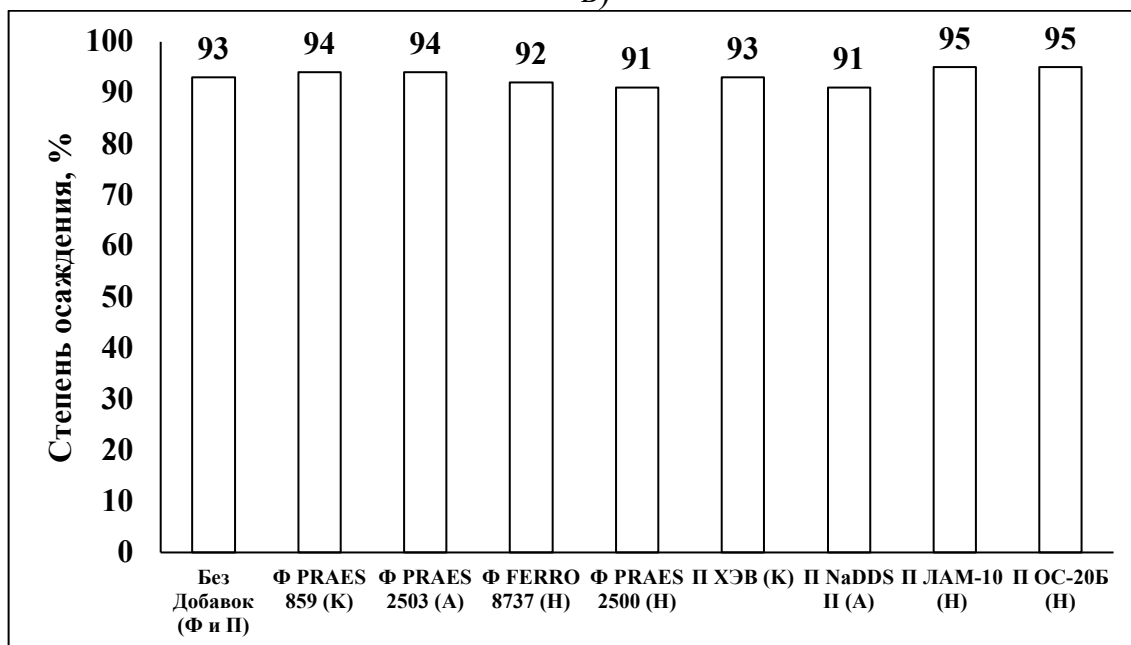
а)



б)



в)



д)

Рисунок 3.1 – Степень осаднения многокомпонентной системы, содержащей ионы металлов, в системах без и с добавлением флокулянтов и ПАВ в течение 5 (а), 10 (б), 15 (в) и 20 (г) минут

Из приведенных данных видно, что уже через 5 минут после начала процесса некоторые изученные системы обеспечивают степень осаднения больше 90 %. Наименее предпочитаемый результат достигнут с FERROCUYL 8737 – всего 82 %.

Дальнейшие расчеты степени осаднения велись после 10, 15 и 20 минут. Значительных различий по сравнению с пятиминутной седиментацией не видно –

повышение составило 4-5 пунктов (максимальные данные получены для FERROCUYL 8737 – 10 пунктов).

После анализа данных предпринята попытка поминутной седиментации в интервале от 5 до 10 минут (рисунок 3.2) и с увеличением до 30 минут.

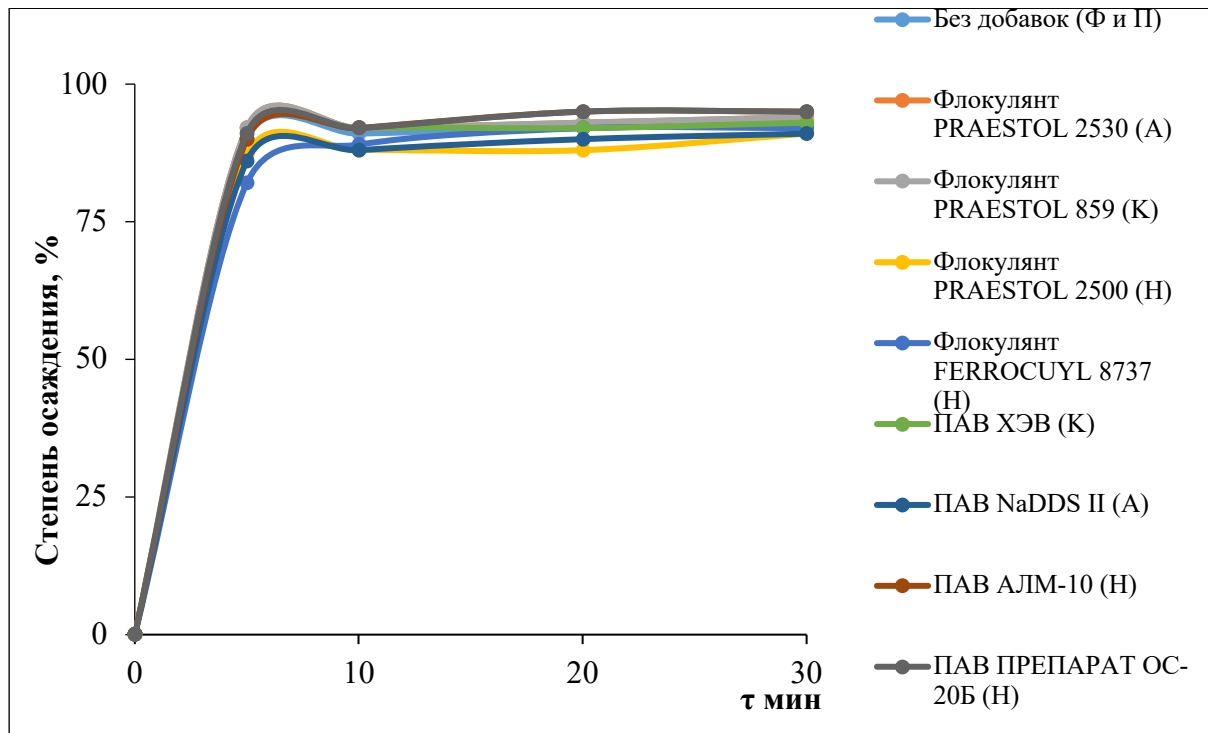


Рисунок 3.2 – Степень осаждения многокомпонентной системы в более широком временном интервале

Во временном диапазоне от 5 до 10 минут вначале степень осаждения растет, достигая максимальных величин на седьмой минуте, затем уменьшается к 10-й и совсем незначительно возрастает от 10-й до 20-й минут. В последние 10 минут (20→30) изменения отсутствуют.

Влияние ПАВ катионного типа и катионного флуккуланта на кинетику седиментационного процесса извлечения дисперсной фазы гидроксида меди

Изучено влияние ПАВ катионного типа и катионного флуккуланта Zetag 8160 на кинетику процесса седиментационного извлечения дисперсной фазы гидроксида меди. Условия эксперимента: $C(\text{Cu}^{2+}) = 100$ мг/л, $\text{Na}_2\text{SO}_4 - 1$ г/л, $V = 500$ мл, ПАВ (СептаПАВ) – 5 мг/л, флуккулант – 5 мг/л. Величину pH поддерживали на двух

уровнях – 9 и 10 (повышали 1М раствором NaOH). Степень осаждения рассчитывали по истечении 15 и 30 минут.

Анализируя экспериментальные данные (таблица 3.1) можно отметить, что степень извлечения меди при введении ПАВ и флокулянта выше, чем при их отсутствии.

Таблица 3.1 – Степень осаждения гидроксида меди при различных pH раствора

pH	τ , мин	β , %		
		Без добавок	С СептаПАВ	С Zetag 8160
9	15	7	15	9
	30	6	12	8
10	15	5	9	8
	30	4	7	6

Отметим, что наиболее эффективно процесс седиментационного извлечения Cu^{2+} протекает в отсутствии ПАВ и флокулянта при pH = 9, β составляет 15 % за 15 минут обработки. Изменение pH всего на одну единицу (10→9) в системе с ПАВ повышает эффективность процесса на 40 %. Изменение параметров образцов с флокулянтom и при изменении времени, и pH, практически отсутствует. Но общие цифры незначительные – от 4 до 15 %.

Влияние ПАВ катионного типа и катионного флокулянта на кинетику седиментационного процесса извлечения дисперсной фазы гидроксида никеля

Влияние ПАВ катионного типа и катионного флокулянта на седиментационный процесс извлечения гидроксида никеля изучено на примере модельных растворов, содержащих ПАВ (СептаПАВ), и катионного флокулянта (Zetag 8160). Условия эксперимента: $C(\text{Ni}^{2+}) = 100$ мг/л, $\text{Na}_2\text{SO}_4 - 1$ г/л, $V - 500$ мл, ПАВ = 5 мг/л, флокулянт – 5мг/л.

Зависимость степени извлечения Ni^{2+} в зависимости pH представлено в таблице 3.2.

Таблица 3.2 – Степень осаждения гидроксида никеля при различных pH раствора

pH	τ , мин	β , %		
		Без добавки	С СептаПАВ	С Zetag 8160
9	15	7	11	8
	30	3	9	6
10	15	9	6	4
	30	8	5	2

Видно, что степень извлечения ионов никеля с помощью катионного ПАВ при pH = 9 более эффективен, чем без их добавления, а в более щелочной среде ситуация диаметрально противоположная: введение в систему СептаПАВ уменьшает степень извлечения на 50%. С Zetag 8160 ситуация иная – в менее щелочной среде увеличение времени седиментации с 15 до 30 мин повышает степень осаждения в два раза по сравнению с исходной ситуацией.

Более высокие параметры осаждения при любых значениях pH и времени протекания - в пользу примененного ПАВ.

Влияние ПАВ катионного флокулянта на кинетику седиментационного процесса извлечения дисперсной фазы гидроксида цинка

Известно, что процесс извлечения Zn в виде гидроксида наиболее эффективно оседает в щелочной области. Операция состоит из удаления осадка, мутности, выполняемая в отстойниках. На данном этапе было изучено влияние катионного ПАВ и катионного флокулянта на кинетику процесса извлечения Zn^{2+} в зависимости от pH среды. Результаты, полученные в процессе отстаивания, приведены в таблице 3.3. Условия эксперимента: С (Zn^{2+}) = 100 мг/л, Na_2SO_4 – 1 г/л, V – 500 мл, ПАВ – 5 мг/л, флокулянт – 5 мг/л.

Установлено, что наиболее эффективно процесс седиментационного извлечения Zn^{2+} протекает при введении ПАВ (СептаПАВ) и флокулянта (Zetag 8160) при pH=9: в первом случае в 2 раза, во втором – 4 раза больше, чем в системах без них, достигнув 39 % за 30 минут обработки.

В первые 15 минут процесса особенно эффективно извлечение труднорастворимых соединений цинка, по сравнению с ионами меди и никеля.

Таблица 3.3 – Степень осаждения гидроксида цинка при различных значениях pH раствора

pH	τ, мин	β, %		
		Без добавки	С СептаПАВ	С Zetag 8160
9	15	9	18	36
	30	8	16	39
10	15	7	12	24
	30	5	11	21

Влияние ПАВ катионного типа и катионного флокулянта на кинетику седиментационного процесса извлечения $\text{Cu}(\text{OH})_2$ и $\text{Ni}(\text{OH})_2$

Исследован процесс седиментационного извлечения гидроксидов меди и никеля при совместном присутствии в среде ПАВ катионного типа (СептаПАВ) и катионного флокулянта (Zetag 8160). Условия эксперимента: концентрации гидроксидов 50 мг/л, Na_2SO_4 – 1 г/л, V – 500 мл, ПАВ – 5 мг/л, флокулянт – 5 мг/л.

Из приведенных экспериментальных данных видно, что присутствие ПАВ и флокулянта более эффективно, чем без добавки (таблице. 3.4).

Таблица 3.4 – Степень осаждения $\text{Cu}(\text{OH})_2$ и $\text{Ni}(\text{OH})_2$ при различных значениях pH раствора

pH	τ, мин	β, %		
		Без добавки	С СептаПАВ	С Zetag 8160
9	15	6	11	10
	30	3	9	8
10	15	9	10	3
	30	6	8	2

Суммарное извлечение катионов значимо как в присутствии флокулянта, так и ПАВ, составляя 10 и 11 % соответственно при pH=9 и длительности 15 минут. Увеличение продолжительности с 15 до 30 минут незначительно снижет эффективность синхронно – 8 и 9 % В более щелочной среде (pH=10) величина β,

% в системах с ПАВ остается, практически, на том же уровне, но присутствие Zetag 8160 сильно ухудшает полезность этого метода извлечения – всего 3 % при 15 минутах продолжительности.

Влияние ПАВ катионного типа и катионного флокулянта на кинетику седиментационного процесса извлечения дисперсной фазы гидроксидов меди и цинка

Модельные растворы общим объемом 500 мл, содержащие Zn^{2+} и Cu^{2+} в концентрациях 50 мг/л, с добавлением Na_2SO_4 – 1 г/л, ПАВ и флокулянта – 5 мг/л, были подвергнуты седиментационному извлечению катионов. Время анализа 15 и 30 минут при каждом значении pH (9-10). Данные представлены в таблице 3.5.

Таблица 3.5 – Степень осаждения $Cu(OH)_2$, $Zn(OH)_2$ при различных pH раствора

pH	τ , мин	β , %		
		Без добавки	С СептаПАВ	С Zetag 8160
9	15	16	18	12
	30	15	16	9
10	15	7	9	6
	30	5	7	4

Введение в систему СептаПАВ незначительно увеличивает степень извлечения по сравнению с исходным раствором, как при возрастании щелочности, так и времени анализа. При pH=9 эффективность ПАВ в два раза выше, чем pH=10.

Флокулянт Zetag 8160, наоборот, ухудшает характеристики седиментационного извлечения катионов при совместном присутствии. Величина β достигает максимальных 12 % в менее щелочной среде и при меньшем времени анализа, уменьшаясь до незначительных 4 % (pH=10, τ = 30 мин).

Влияние катионного ПАВ и катионного флокулянта на кинетику седиментационного процесса извлечения дисперсной фазы гидроксидов никеля и цинка

Влияние СептаПАВ и Zetag 8160 на седиментационный процесс извлечения гидроксидов меди и никеля изучено на примере модельных растворов, содержащих

$C(\text{Zn}^{2+}) = 50$ мг/л, $C(\text{Ni}^{2+}) = 50$ мг/л, $\text{Na}_2\text{SO}_4 - 1$ г/л, ПАВ – 5 мг/л, флокулянт – 5 мг/л. Общий объем раствора доводился до 500 мл дистиллированной водой.

Зависимость степени осаждения от продолжительности процесса и величины pH приведена в таблице 3.6.

Таблица 3.6 – Степень осаждения $\text{Ni}(\text{OH})_2$, $\text{Zn}(\text{OH})_2$ при различных pH раствора

pH	τ , мин	β , %		
		Без добавки	С СептаПАВ	С Zetag 8160
9	15	8	9	10
	30	6	7	8
10	15	9	7	6
	30	7	5	5

Как видно из экспериментальных данных самая высокая эффективность извлечения гидроксидов составляет 9 и 10 % при pH = 9 за 15 минут осаждения при добавлении в модельный раствор ПАВ и флокулянта. Эти изменения незначительны по сравнению с системами без добавок. При подщелачивании (pH=10), экспериментальные данные противоположные: с добавлением СептаПАВ и Zetag 8160 величины β уменьшаются независимо от времени седиментации. В этих условиях оптимальным является pH=10 и 15 мин ведения процесса.

Седиментация FeCl_3

Эффективность осаждения Fe^{3+} была проанализирована с добавлением флокулянтов, ПАВ и без них. Данные, полученные при осаждении $\text{Fe}(\text{OH})_3$, представлены в таблице 3.7. Высоту осадка ($h_{\text{ос}}$) измеряли с помощью линейки.

Условия эксперимента: $C(\text{FeCl}_3) = 100$ мг/л; $V_{\text{общ}} = 0,5$ л; электролит NaCl = 1 г/л; pH = $7 \pm 0,5$. Концентрация добавки – 1 г/л.

Степень осаждения без добавок (96 %) оказалась выше, чем в системах с добавками. степень осаждения с добавками. Характеристики в образцах с N-300, M-345(A) и NaDDS на одном уровне – 95% Визуально, практически, все осело, вода частично желтого цвета, минимальное количество взвесей присутствует в растворе.

Параметры β , % с добавками СептаПАВ и Препарат ОС-20-Б, одинаковы – 9 2%, а частицы взвесей очень мелкие, их мало, осадок хлопьевидный.

Таблица 3.7 – Седиментационные параметры

Добавки τ , мин	h_{oc} , мм						
	Без добавок	Zetag8160	N-300	M-345	Септа ПАВ	Препарат ОС-20	NaDDS
10	6	7	7,5	7	12	12	8
30	6,5	7,5	8	7,5	12,5	12	8
60	6,5	7,5	8	7,5	13	12	8

В таблице 3.8 представлены данные извлечения Fe^{3+} в присутствии флокулянтов и ПАВ (электролит NaCl = 1 г/л; pH = $7 \pm 0,5$; $C_{добавки}$ = 1 г/л).

Таблица 3.8 – Степень осаждения (β , %) $FeCl_3$ с и без добавок

τ , мин	β , %						
	Без добавок	Zetag 8160	N-300	M-345	Септа ПАВ	Препарат ОС-20	NaDDS
10	96	95	95	95	92	92	95
30	96	95	95	95	92	92	95
60	96	95	95	95	92	92	95

Седиментация $AlCl_3$

Осаждение $AlCl_3$ проводили в присутствии добавок и без них для определения оптимальных параметров извлечения аналита из водных сред. Условия эксперимента: содержание $AlCl_3$ = 100 мг/л; общий объем раствора 0,5 л; электролит NaCl (1 г/л), концентрации добавок – 1 г/л; pH = $7 \pm 0,5$ (корректировали с помощью 0,1 М растворов NaOH и HCl). Полученные данные представлены в таблице 3.9. Разница (ΔH , мм) исходной высоты столба жидкости ($H_{исх}$) и высоты столба осветленной жидкости ($H_{кон}$) была измерена и рассчитана.

Таблица 3.9 – Данные по осаждению $AlCl_3$

Добавки τ, мин	(ΔН, мм)						
	Без добавок	Zetag 8160	N-300	M-345	Септа ПАВ	Препарат ОС-20	NaDDS
10	170	270	250	150	130	50	160
20	290	330	320	290	250	250	285
30	320	350	340	310	310	290	320
45	350	370	360	340	340	320	350
60	365	380	380	350	350	335	360
90	380	390	390	370	370	350	375
120	390	345	390	380	390	365	385

В таблице 3.10 представлены результаты анализа. Из результатов видно, что скорость осаждения $AlCl_3$ ниже, не достигает даже 80 %. Взвеси остаются в растворе из-за небольшой разницы в плотности между частицей и раствором. Введение флокулянтов и ПАВ не повлияло на эффективность осаждения.

Таблица 3.10 – Степень осаждения (β, %) $FeCl_3$ с и без добавок

τ, мин	β, %						
	Без добавок	Zetag8160	N-300	M-345	Септа ПАВ	Препарат ОС-20	NaDDS
10	34	54	50	30	26	10	32
20	58	66	64	58	50	50	57
30	64	70	68	62	62	58	64
45	70	74	72	68	68	64	70
60	73	76	76	70	70	67	72
90	76	78	78	74	74	70	75
120	79	79	78	76	78	73	77

На рисунке 3.3 приведены графики, наглядно демонстрирующие эффективность извлечения от времени протекания процесса.

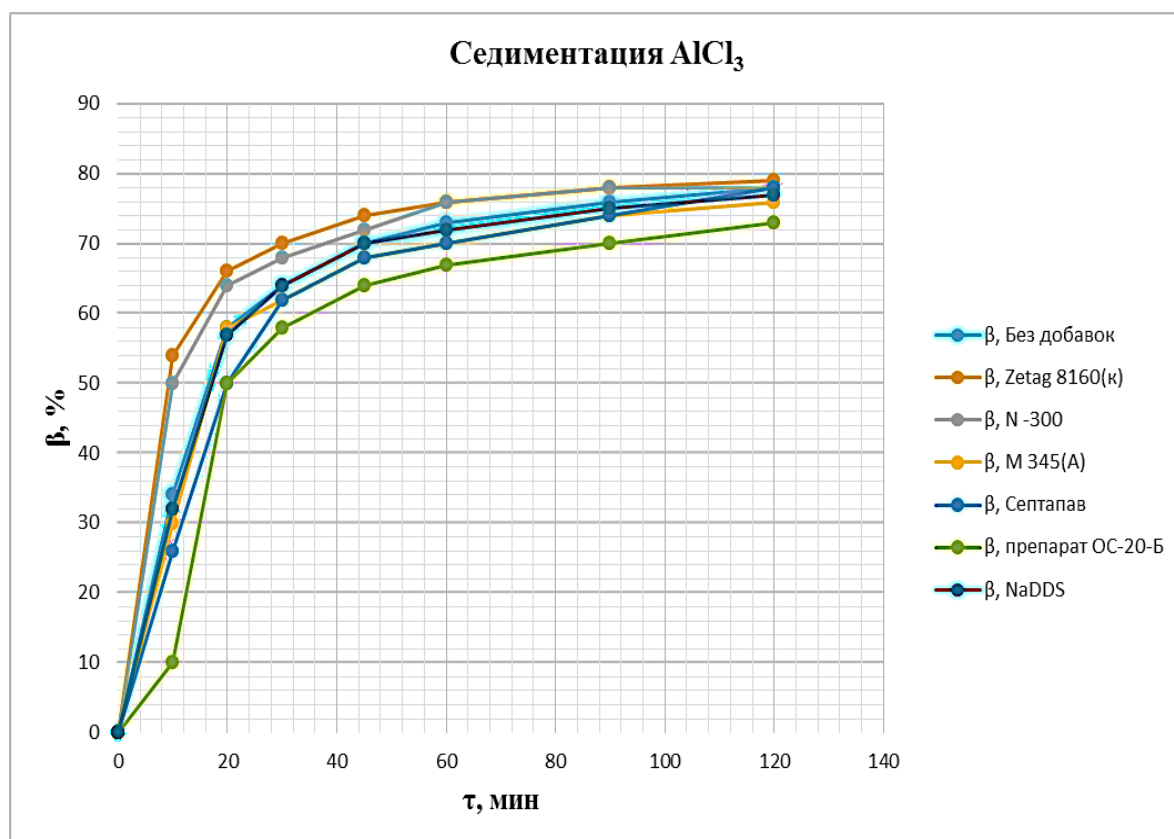


Рисунок 3.3 – Зависимость степени извлечения $AlCl_3$ в изученных системах от времени

Из данных видно, что максимальные характеристики осаждения достигаются в первые 20 минут (от 50 до 65 %), затем постепенно возрастают, но не существенно (72-79%). Частицы очень мелкие, их мало, осадок хлопьевидный.

Седиментация $Al(OH)_2Cl$

Вначале установили влияние концентрации электролита на скорость седиментации. Исходные данные: $C(Al^{3+}) = 100$ мг/л, $V_{общ} = 0,5$ л, $C(NaDDS) = 5$ мг/л, $pH = 7 \pm 0,5$.

Как видно из приведённых данных (таблицах 3.11-3.14), чем выше концентрация фона, тем быстрее будет происходить процесс осаждения. Введение анионного ПАВ замедляет седиментацию.

Таблица 3.11 – Седиментация $\text{Al}(\text{OH})_2\text{Cl}$, при концентрации фонового электролита - 1 г/л

τ , мин	Na_2SO_4 (1 г/л)		NaCl (1 г/л)	
	Без добавок ΔH , мм	NaDDS ΔH , мм	Без добавок ΔH , мм	NaDDS ΔH , мм
10	190	140	Нет границы раздела	200
20	320	230		320
30	350	330		360
45	375	360		390
60	390	375		400

Таблица 3.12 – Степень извлечения (β , %) $\text{Al}(\text{OH})_2\text{Cl}$

τ , мин	Na_2SO_4 (1 г/л)		NaCl (1 г/л)	
	Без добавок	NaDDS	Без добавок	NaDDS
10	38	28	Нет границы раздела	40
20	64	46		64
30	70	66		72
45	75	72		78
60	78	75		80

Таблица 3.13 – Седиментация $\text{Al}(\text{OH})_2\text{Cl}$, при концентрации токопроводящей добавки - 10 г/л

τ , мин	Na_2SO_4 (10 г/л)		NaCl (10 г/л)	
	Без добавок ΔH , мм	NaDDS ΔH , мм	Без добавок ΔH , мм	NaDDS ΔH , мм
10	340	240	260	230
20	390	300	330	330
30	410	365	360	350
45	425	385	385	375
60	430	400	400	390

Таблица 3.14 – Степень извлечения $\text{Al}(\text{OH})_2\text{Cl}$, %

τ , мин	Na_2SO_4 (10 г/л)		NaCl (10 г/л)	
	Без добавок	NaDDS	Без добавок	NaDDS
10	68	48	52	46
20	78	60	66	66
30	82	73	72	70
45	85	77	77	75
60	86	80	80	78

Изучено влияние концентрации ионов алюминия на скорость седиментации – с увеличением содержания ионов Al^{3+} , скорость его осаждения будет уменьшаться в сульфатном фоне, а в хлоридном, наоборот, незначительно увеличиваться (таблица 3.15). Условия эксперимента: $C(\text{Al}^{3+})$ - 200 мг/л; $V_{\text{общ}} = 0,5$ л; $C(\text{NaDDS})$ – 5 мг/л; $\text{pH} = 7 \pm 0,5$.

Таблица 3.15 – Седиментация $\text{Al}(\text{OH})_2\text{Cl}$, при концентрации ионов алюминия - 200 мг/л

τ , мин	Na_2SO_4 (1 г/л)		NaCl (1 г/л)	
	Без добавок ΔH , мм	NaDDS ΔH , мм	Без добавок ΔH , мм	NaDDS ΔH , мм
10	45	25	Нет границы раздела	Нет границы раздела
20	110	105	425	390
30	180	170	430	410
45	260	255	430	420
60	295	300	430	425

Степень извлечения аналита в среде различных электролитов во времени приведена в таблице 3.16.

Более привлекательные результаты получены на фоне NaCl, но степень извлечения не зависит от присутствия ПАВ, наоборот, в течение первых 30 минут характеристики системы без добавок даже выше.

Таблица 3.16 – Степень извлечения (β , %) $\text{Al}(\text{OH})_2\text{Cl}$

τ , мин	Na_2SO_4 (1 г/л)		NaCl (1 г/л)	
	Без добавок	NaDDS	Без добавок	NaDDS
10	9	5	Нет границы раздела	Нет границы раздела
20	22	21	85	78
30	36	34	86	82
45	52	51	86	84
60	59	60	86	85

Было установлено влияние флокулянта на скорость седиментации. Как видно из данных (таблицы 3.17 и 3.18) действие флокулянта М-345А незначительно отличается от действия анионного ПАВ - NaDDS, за исключением того, что с течением времени часть хлопьев будет подниматься вверх отстойника, а часть оседать на дно, что может вызвать трудности при последующей стадии очистки.

Таблица 3.17 – Седиментация $\text{Al}(\text{OH})_2\text{Cl}$ в среде разных электролитов

τ , мин	Na_2SO_4 (1 г/л)		NaCl (1 г/л)	
	Без добавок ΔH , мм	М-345А ΔH , мм	Без добавок ΔH , мм	М-345А ΔH , мм
10	190	130	Нет границы раздела	265
20	320	270		355
30	350	340		370
45	375	380		390
60	390	390		405

Таблица 3.18 – Степень извлечения (β , %) $\text{Al}(\text{OH})_2\text{Cl}$

τ , мин	Na_2SO_4 (10 г/л)		NaCl (10 г/л)	
	Без добавок	М-345А	Без добавок	М-345А
10	38	26	Нет границы раздела	53
20	64	54		71
30	70	68		74
45	75	76		78
60	78	78		81

Условия эксперимента: $C(\text{Al}^{3+})$ - 100 мг/л; $V_{\text{общ}} = 0,5$ л; $C(\text{М-345А})$ – 5 мг/л; $\text{pH} = 7 \pm 0,5$.

В изученных системах максимальные седиментационные характеристики получены на фоне NaCl с добавлением ПАВ и времени анализа – 60 минут. Но данные по результатам 30 и 60 минут отличаются незначительно.

4 ЭЛЕКТРОФЛОТАЦИОННАЯ ОЧИСТКА ВОДЫ С АКТИВНЫМИ АНОДАМИ²

Электрофлотация эффективный метод извлечения труднорастворимых соединений, из-за экспрессности, быстрым переходом дисперсной фазы в пену с образованием флотошлама, которая приведена на рисунке. 4.1.

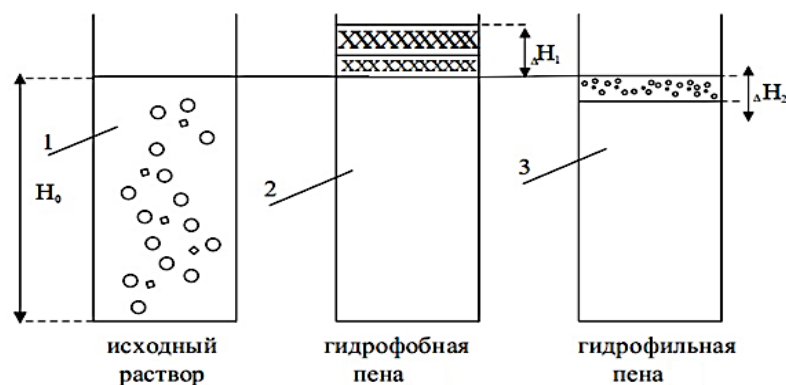


Рисунок 4.1 – Схема образования флотошлама

Эффективность процесса электрофлотации прямо пропорциональна устойчивости образующейся пены [230], которая определяется параметром $\Delta\alpha$, который рассчитывается как разность степени извлечения дисперсной фазы по истечении 5 и 30 минут ведения процесса (рисунок 4.2).

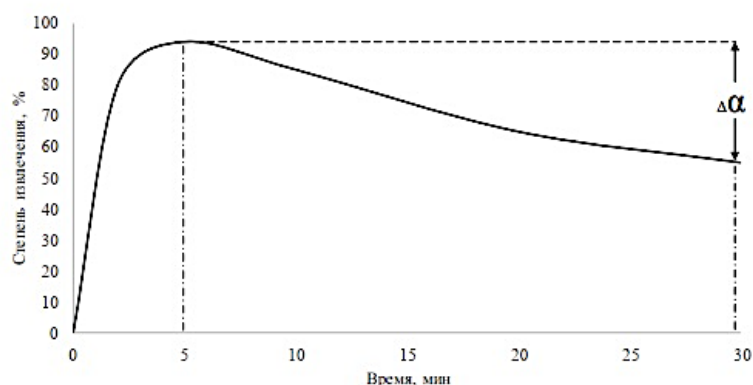


Рисунок 4.2 – Графический способ определения $\Delta\alpha$

² Текст главы включает в себя результаты исследований, полученные автором диссертации совместно с Тхан Зо Хтай и отраженные в диссертации: Тхан Зо Хтай Извлечение соединений железа, алюминия и хрома из сточных вод в присутствии ионов щелочноземельных металлов: дис. ... канд. тех. наук. М., 2023. 135 с., а также совместно с Аунг Пьяе в диссертации: Аунг Пьяе. Повышение эффективности электрофлотационного процесса извлечения ионов меди, никеля и цинка в составе многокомпонентных систем: дис. ... канд. тех. наук. М., 2023. 109 с.

На максимальное извлечение дисперсной фазы влияют множество факторов, одним из основных является диаметр пузырьков газа, образующихся при окислительно-восстановительных процессах на катоде и аноде [231]. Причем, диаметр пузырьков газа, образующегося на катоде (водород) меньше таковых на аноде (кислород). Варьируя внешними факторами (рН, плотность тока, активный или пассивный электроды, добавление в систему различных фоновых электролитов, ПАВ, коагулянтов, флокулянтов, температура и т.д.) можно достичь требуемых показателей размерности пузырьков газа, что благоприятно влияет на степень удаления аналитов [232-234].

Рассмотрим электрофлотационное извлечение ионов железа, алюминия и активированного угля с использованием активного анода (железо, алюминий) и влияние различных параметров на эффективность процесса.

4.1 Электрофлотационное извлечение ионов Fe^{3+} из водных растворов

Проведен анализ эффективности ЭФ при извлечении ионов железа (III) в присутствии/отсутствии Ca^{2+} , Mg^{2+} , Ba^{2+} из водных систем в различных условиях. Фоновыми электролитами выступали растворы хлорида и сульфата натрия. Соли подбирались таким образом, чтобы их ионная сила была, практически, одинакова.

a) $Fe^{3+}/Na_2SO_4/-/Mg^{2+}$

Исследовано электрофлотационное извлечение Fe^{3+} из водных растворов в присутствии/отсутствии Mg^{2+} в среде Na_2SO_4 . Степень извлечения определяли в первые 5, 10 минут. Затем через каждые 10 минут до окончания процесса – всего полчаса. Последнее измерение проводили, совмещая флотацию с фильтрацией. Условия эксперимента: $C(Fe^{3+}) = 100$ мг/л, $Na_2SO_4 = 1$ г/л, $J_v = 0,2$ А/л, рН = 7. Анод – железо.

Результаты показали, что наиболее высокая эффективность электрофлотационного извлечения Fe^{3+} получена после фильтрации и в присутствии 0,5 г/л

Mg^{2+} при продолжительности процесса 30 минут – 99 %. В таблице 4.1 представлены экспериментальные данные.

Таблица 4.1 – Степень электрофлотационного извлечения Fe^{3+} с и без Mg^{2+}

Время (мин.)	α , % [Fe^{3+}]		
	Без Mg^{2+}	$Mg^{2+} = 0,5$ г/л	$Mg^{2+} = 1$ г/л
5	20	16	11
10	60	38	18
20	87	44	34
30 + фильтрация	95	99	98

Повышение концентрации ионов магния приводит к уменьшению удаления Fe^{3+} с увеличением процесса флотации.

б) $Fe^{3+}/Na_2SO_4/-/Ca^{2+}$

В условиях, аналогичных предыдущему, проведено электрофлотационное извлечение Fe (III), но уже в присутствии/отсутствии ионов Ca^{2+} в среде Na_2SO_4 . В таблице 4.2 приведены данные извлечения Fe^{3+} . Их анализ показывает, по истечении 30 минут, удаление максимально (99 %) в сочетании с предварительной фильтрацией в присутствии 0,5 г/л Ca^{2+} . При отсутствии фильтрации процесс характеризуется низкой эффективностью – 28 % в присутствии ионов кальция и 87 % в их отсутствии.

Таблица 4.2 – Степень электрофлотационного извлечения Fe^{3+} с и без Ca^{2+}

Время (мин.)	α , % [Fe^{3+}]		
	Без Ca^{2+}	$Ca^{2+} = 0,5$ г/л	$Ca^{2+} = 1$ г/л
5	20	15	10
10	60	17	12
20	87	28	24
30 + фильтрация	95	99	97

Количественные характеристики процесса электрофлотационного извлечения Fe^{3+} из водных сред идентичны для Ca^{2+} и Mg^{2+} .

в) $Fe^{3+}/Na_2SO_4/-/Ca^{2+}$

Условия эксперимента $C(Fe^{3+}) = 100 \text{ мг/л}$, $Na_2SO_4 = 1 \text{ г/л}$, $J_v = 0,2 \text{ А/л}$, $pH = 7$. Полученные данные отличаются от таковых для систем с Ca^{2+} и Mg^{2+} . Увеличение концентрации ионов бария приводит к повышению эффективности извлечения Fe^{3+} после предварительной фильтрации и 30 минутного ведения электрофлотации, достигнув 96% при концентрации $Ba^{2+} = 1 \text{ г/л}$. Степень извлечения при меньшем содержании сопутствующего катиона ($C(Ba^{2+}) = 0,5 \text{ г/л}$) не превышает 94%. Отсутствие в системе двухвалентного катиона не приводит к уменьшению характеристик электрофлотации (таблица 4.3).

Таблица 4.3 – Электрофлотационное извлечение Fe^{3+} с и без Ba^{2+}

Время (мин.)	$\alpha, \% [Fe^{3+}]$		
	Без Ba^{2+}	$Ba^{2+} = 0,5 \text{ г/л}$	$Ba^{2+} = 1 \text{ г/л}$
5	20	16	14
10	60	45	18
20	87	54	44
30 + фильтрация	95	94	96

г) $Fe^{3+}/NaCl/-/Mg^{2+}$

Условия проведения электрофлотационного извлечения Fe^{3+} из водных растворов в присутствии/отсутствии Mg^{2+} в среде $NaCl$ следующие: $C(Fe^{3+}) = 100 \text{ мг/л}$, $C(NaCl) = 1 \text{ г/л}$, $J_v = 0,2 \text{ А/л}$, $pH = 7$. Продолжительность эксперимента 30 минут. В последнем опыте электрофлотации предшествовала фильтрация. В качестве активного анода использовали железо.

По полученным данным видно, что наибольшая степень извлечения аналита (99 %) достигается при максимальном времени в присутствии соаутствующего катиона. Причем, его концентрация не играет роли – степень извлечения одинаков и при концентрации $Mg^{2+} 0,5$ и $1,0 \text{ г/л}$ (таблица 4.4).

д) $Fe^{3+}/NaCl/-/Ca^{2+}$

Аналогично проведен опыт по извлечению $Fe(III)$ в среде хлорида натрия и ионов кальция. Концентрация побочного катиона играет роль – при содержании $Ca^{2+} = 0,5 \text{ г/л}$ и при времени электрофлотации 30 минут достигается 99 % удаление Fe^{3+} с процедурой предварительной фильтрации объекта (таблица 4.5).

Таблица 4.4 – Электрофлотационное извлечение Fe^{3+} с и без Mg^{2+}

Время (мин.)	α , % [Fe^{3+}]		
	Без Mg^{2+}	$\text{Mg}^{2+} = 0,5$ г/л	$\text{Mg}^{2+} = 1$ г/л
5	71	30	28
10	81	47	37
20	84	58	50
30 + фильтрация	95	99	99

Таблица 4.5 – Электрофлотационное извлечение Fe^{3+} с и без Ca^{2+}

Время (мин.)	α , % [Fe^{3+}]		
	Без Ca^{2+}	$\text{Ca}^{2+} = 0,5$ г/л	$\text{Ca}^{2+} = 1$ г/л
5	71	24	11
10	81	36	26
20	84	49	40
30+ фильтрация	95	99	97

Без отсутствия ионов кальция возрастание величин α идет степенно с ростом времени проведения процесса – от 71 до 95 %. Другая картина наблюдается при введении в систему ионов кальция – при 5 минутах степень извлечения составляет всего 24 %. Даже 20 минут не приводят к значительному удалению - 49 %. Только сочетание фильтрации и 30 минут электрофлотации приводят к максимальному эффекту.

e) $\text{Fe}^{3+}/\text{NaCl}/-/\text{Ba}^{2+}$

В таблице 4.6 представлены данные извлечения Fe^{3+} в среде NaCl присутствии/отсутствии Ba^{2+} .

Таблица 4.6 – Электрофлотационное извлечение Fe^{3+} с и без Ba^{2+}

Время (мин.)	α , % [Fe^{3+}]		
	Без Ba^{2+}	$\text{Ba}^{2+} = 0,5$ г/л	$\text{Ba}^{2+} = 1$ г/л
5	71	11	23
10	81	20	36
20	84	53	42
30 + фильтрации	97	96	92

Присутствие в системе двухзарядного катиона не приводит к ожидаемому эффекту. Максимальная степень извлечения достигается без ионов Ba^{2+} - 97 %. С

увеличением концентрации сопутствующего катиона величина α , уменьшается – исключение составляет первые две контрольные точки – 5 и 10 минут процесса.

Резюмируя итоги полученных результатов, можно сделать вывод, что первоначально эффективность электрофлотационного извлечения Fe^{3+} из раствора без иона металлов выше по сравнению с ионами Mg^{2+} , Ca^{2+} и Ba^{2+} , представленными в растворе, не зависимо от фонового электролита (рисунок 4.3).

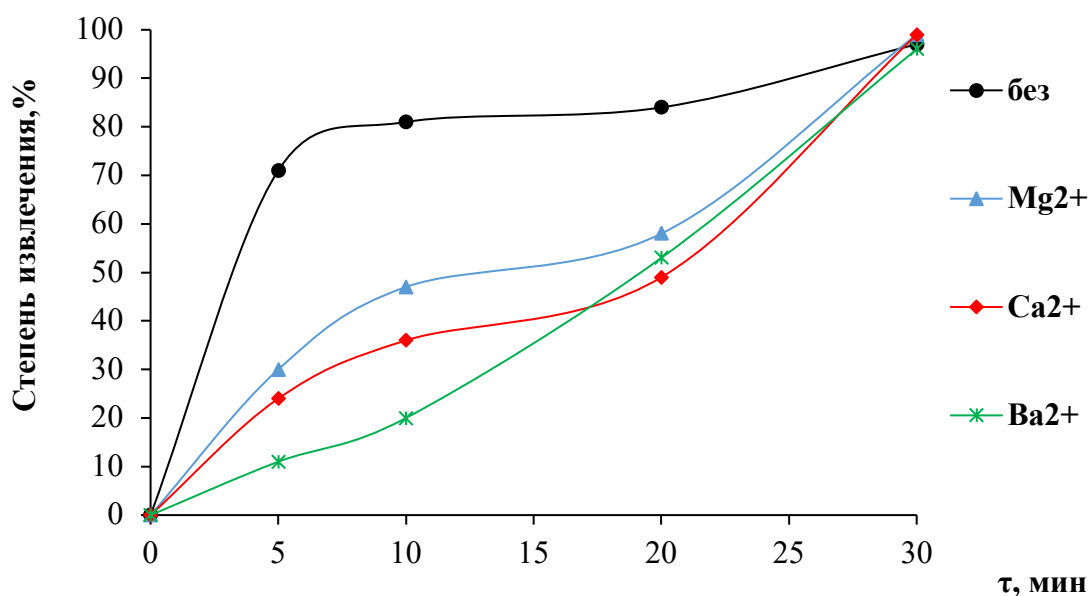


Рисунок 4.3 – Зависимость степени извлечения ионов Fe^{3+} из водных растворов от времени обработки ($\text{Fe}^{3+} = 100$ мг/л; $\text{NaCl} = 1$ г/л; Mg^{2+} , Ca^{2+} , $\text{Ba}^{2+} = 0,5$ г/л)

Эффективность возрастает линейно, когда время обработки находится в интервале 20 – 30 минут.

Максимальная степень извлечения достигнута через 30 минут в присутствии 0,5 г/л Mg^{2+} и Ca^{2+} в сочетании с предварительной фильтрацией. Продолжительность ЭФ и фильтрация играют основную роль в эффективности извлечения ионов железа из водных растворов.

В аналогичных условиях проведена ЭФ Al^{3+} в присутствии Mg^{2+} , Ca^{2+} , Ba^{2+} . Результаты приведены в таблице 4.7.

Таблица 4.7 - Электрофлотационное извлечение Al^{3+} в присутствии катионов щелочноземельных металлов

Время (мин.)	α , %						
	Без катионов	$Mg^{2+}=$ 0,5 г/л	$Mg^{2+}=$ 1,0 г/л	$Ca^{2+}=$ 0,5 г/л	$Ca^{2+}=$ 1,0 г/л	$Ba^{2+}=$ 0,5 г/л	$Ba^{2+}=$ 0,5 г/л
5	75	74	70	72	69	71	68
10	83	82	80	81	80	79	78
20	85	84	83	83	81	82	81
30 + Ф	98	97	96	97	96	96	95

При удалении ионов алюминия из водных систем в присутствии щелочноземельных металлов такая закономерность отсутствует – двухзарядные катионы не мешают эффективности процесса.

Для объяснения разного характера извлечения двух трехзарядных катионов проведено измерение дзета-потенциала изученных систем на установке Photocor Contrast-Z. В системах с Al^{3+} величина ζ -потенциала колеблется в интервале 35-43 мВ, следовательно, растворы устойчивы по отношению к агрегации, поэтому щелочноземельные катионы, практически, не влияют на степень ЭФ извлечения ионов алюминия.

С катионом Fe^{3+} ситуация иная: значения ζ -потенциала меняются от -15 до -20 мВ. Рост отрицательного электрокинетического потенциала снижает эффективность ЭФ удаления.

4.2 Электрофлотационное извлечение ионов алюминия (Al^{3+}) из водных растворов

Проведены экспериментальные опыты по электрофлотационному извлечению Al^{3+} из раствора с активным анодом (алюминий). Определены оптимальные условия ведения процесса. Эффективность удаления ионов алюминия анализировали в присутствии различных ПАВ и флокулянтов. Условия эксперимента: рН = 7; $i_v = 0,2A/л$; С (NaCl) = 1 г/л. Анод алюминиевый.

Приведены данные остаточных концентраций ионов алюминия от времени электрофлотации в присутствии ПАВ (таблица 4.8). Минимальное содержание ионов Al^{3+} наблюдается в системе с NaDDS через 20 минут электрофлотации.

Таблица 4.8 – Остаточные концентрации Al^{3+} от времени электрофлотации

Система	Концентрация (мг/л) ионов Al^{3+} в растворе по истечении времени электрофлотации			
	5 минут	10 минут	20 минут	20 минут + фильтрация
$AlCl_3$ (без ПАВ)	85	25	6	1
$AlCl_3$ + ПАВ _А (NaDDS)	43	10	4	1
$AlCl_3$ + ПАВ _К (СептаПАВ)	35	14	7	3
$AlCl_3$ + ПАВ _К (Препарат ОС-20)	40	22	14	4
$AlCl_3$ + ПАВ _{Амф} (БетаПАВ А.45)	87	84	80	7

Результаты показали, что концентрация Al^{3+} снижается с исходных 100 мг/л до 1 мг/л через 20 минут электрофлотации и после фильтрации в отсутствие ПАВов. В присутствии ПАВ_А (NaDDS) минимальное значение остаточного содержания (1 мг/л) достигается по истечении 20 минут ведения процесса с предварительной фильтрацией. электрофлотации и после фильтрации. В присутствии амфотерного ПАВ БетаПАВ степень извлечения ионов алюминия, практически, не меняется во времени при неприменении фильтрации. С последним остаточная концентрация аналита в воде составляет 7 мг/л.

Характеристики пены при электрофлотации в разные промежутки времени представлены в таблице 4.9.

Наиболее устойчивая, высокая пена образуется по истечении 20 минут процесса во всех исследованных системах, за исключением $\{AlCl_3 + ПАВ_К (СептаПАВ)\}$, когда пена распределяется по всему объему образца, что не мешает эффективному удалению ионов алюминия – 97%.

Таблица 4.9 – Характеристики пены в зависимости от времени электрофлотации в присутствии ПАВ

Система	Характеристики		
	5 минут	10 минут	20 минут
AlCl_3 (без ПАВ)	Мелкодисперсные хлопья, образование пены	Пена стабильная (10 – 15 мм)	Толстый слой устойчивой пены (50 мм)
$\text{AlCl}_3 + \text{ПАВ}_\text{А}$ (NaDDS)	Пенный слой (20мм) в и вне раствора, устойчивая пена	Пена (30мм) стабильна в и вне раствора, мелкие хлопья	Пена вне раствора 30 мм, газонасыщение
$\text{AlCl}_3 + \text{ПАВ}_\text{К}$ (СептаПАВ)	Пена 20 мм, раствор мутный с хлопьями	Пена 30 мм в растворе, хлопья мелкие	Пена в растворе и вне, газонасыщение
$\text{AlCl}_3 + \text{ПАВ}_\text{К}$ (Препарат ОС-20)	Пена 20 мм, устойчивая, хлопья в растворе мелкие, обильное газонасыщение	Пена 30 мм, устойчивая, хлопья в растворе мелкие, обильное газонасыщение	Пена 30 мм, устойчивая, обильное газонасыщение
$\text{AlCl}_3 + \text{ПАВ}_\text{Амф}$ (БетаПАВ А.45)	Пена 10 мм устойчивая, хлопья в растворе	Пена 20 мм, хлопья мелкие	Пена 20 мм, устойчивая

Изучены условия извлечения Al (III) из водных растворов (исходная концентрация 100 г/л) в присутствии флокулянтов различной природы и фоновое электролита ($\text{C}(\text{NaCl}) = 1$ г/л).

Меньшие значения остаточных концентраций аналита обнаруживаются в системах, подвергшихся большему времени воздействия. Введение в систему флокулянтов приводит к уменьшению количественных характеристик электрофлотации по сравнению с исходной – максимальное извлечение (98 %) достигается в присутствии анионного флокулянта при 20 минутах в сочетании с фильтрованием, что меньше (99 %) данных, полученных без добавки (таблица 4.10).

Таблица 4.10 – Остаточные концентрации ионов алюминия от времени электрофлотации

Система	Концентрация (мг/л) ионов Al^{3+} в растворе по истечении времени электрофлотации			
	5 мин	10 мин	20 мин	20 мин + Ф
$AlCl_3$ (без флок.)	82	23	7	1
$AlCl_3 + \Phi_A$ (PRAESTOL 2503)	55	65	100	2
$AlCl_3 + \Phi_K$ (PRAESTOL 859)	90	70	15	10
$AlCl_3 + \Phi_H$ (PRAESTOL 2500)	94	88	80	10

Образец с анионным флокулянтот отличается по результатам от остальных: с возрастанием времени ведения процесса, остаточные концентрации Al^{3+} в водном растворе увеличиваются, достигнув исходных 100 г/л при 20 минутах (степень извлечения 0 % !).

Но если добавить предварительную фильтрацию, то можно удалить до 98% ионов алюминия.

Из примененных флокулянтов наименее эффективными являются катионный и неионогенный.

Характеристики пены при электрофлотации в присутствии флокулянтов представлены в таблице 4.11. В двух изученных системах пена отсутствовала полностью.

Таблица 4.11 – Характеристики пены в зависимость от времени электрофлотации в присутствии флокулянтов

Система	Характеристики		
	5 минут	10 минут	20 минут
$AlCl_3$ (без флок.)	Мелкодисперсные хлопья, образование пены	Пена стабильная (10 – 15 мм)	Толстый слой устойчивой пены (50 мм)
$AlCl_3 + \Phi_A$ (PRAESTOL 2503)	Пенный слой (10 мм)	Мелкодисперсная фаза, пена стабильная	Пенного соля нет, крупные хлопья
$AlCl_3 + \Phi_K$ (PRAESTOL 859)	Пена в растворе, стабильная	Хлопья крупные, пена стабильная 5 мм	Раствор осветлен
$AlCl_3 + \Phi_H$ (PRAESTOL 2500)	Пены нет	Пена 5 мм	Пена 5 мм

Полученные экспериментальные данные показывают, что время электрофлотирования, природа ПАВ и флокулянтов оказывают существенное влияние на степень извлечение ионов алюминия из водных сред в среде фонового электролита (раствор NaCl).

4.3 Электрофлотационное извлечение ионов $\text{AlCl}_3/\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ из водных растворов

Проведено исследование влияния поверхностно-активных веществ на интенсификацию процесса очистки воды от соединений алюминия. Соли $\text{AlCl}_3/\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ при использовании соответствующих фоновых электролитов NaCl и Na_2SO_4 подвергаются гидролизу с образованием гидроксида алюминия.

Добавление в систему поверхностно-активного вещества анионной природы - NaDDS значительно увеличивает извлечение $\text{Al}(\text{OH})_3$ (до 96%) независимо от природы фонового электролита (таблица 4.12). Исходные данные: $C(\text{Al}^{3+})$ - 200 мг/л, $C(\text{Na}_2\text{SO}_4/\text{NaCl})$ - 1г/л, $C(\text{NaDDS})$ – 50 мг/л, J_v - 0.4 А/л, τ = 20 мин, pH = 7. Анод алюминиевый.

Таблица 4.12 – Степень извлечения $\text{Al}(\text{OH})_3$, %

	Na_2SO_4		NaCl	
	Без ПАВ	+ NaDDS	Без ПАВ	+ NaDDS
α , %	20	95	27	96

Для выбора оптимальной концентрации ПАВ, в систему с AlCl_3 его добавляли в количестве 5 и 50 мг/л. При меньшей концентрации величина α , % незначительно, но выше, чем при максимальном содержании ПАВ (таблица 4.13).

Таблица 4.13 – Степень ЭФ извлечения $\text{Al}(\text{OH})_3$, %

τ , мин	Без добавок	+ NaDDS (5 мг/л)	+ NaDDS (50 мг/л)
5	7	88	74
10	11	96	95
20	27	97	96
20 + фильт.	33	100	98

В аналогичных условиях проведено исследование в системе с $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$. Полученные данные представлены в таблице 4.14.

Таблица 4.14 – Степень ЭФ извлечения $\text{Al}(\text{OH})_3$, %

τ , мин	Без добавок	+ NaDDS (5 мг/л)	+ NaDDS (50 мг/л)
5	39	47	39
10	55	65	55
20	75	80	78
20 + фильт.	84	99	98

Существенная разница видна только в системах без ПАВ – в образце с AlCl_3 степень извлечения при максимальном времени электрофлотации в сочетании с фильтрацией не превышает 33 %, а $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ – 84 %. Наоборот, применение ПАВ в обоих рассмотренных системах обеспечивает практически полное извлечение ионов алюминия из водных растворов.

4.3.1 Электрофлотационное извлечения композиций $\text{Al}(\text{OH})_2\text{Cl}$ / $\text{Al}(\text{OH})_2\text{Cl}$ – аПАВ (NaDDS)

При гидролизе солей алюминия, наравне с другими соединениями, образуется $\text{Al}(\text{OH})_2\text{Cl}$. Так как хлорид дигидроксоалюмина будет одним из компонентов водного раствора AlCl_3 , то исследовано ЭФ извлечение с применением активного

алюминиевого анода. Определены оптимальные условия, приводящие к максимальному эффекту удаления – влияние фонового электролита, наличие ПАВ (таблица 4.15).

Таблица 4.15 – Степень электрофлотационного извлечения (%) $\text{Al}(\text{OH})_2\text{Cl}$ в системах с ПАВ

Фоновый электролит	α , %		
	Без ПАВ	+ NaDDS	+ СептаПАВ
Na_2SO_4	52	99	-
NaCl	82	95	-
NaNO_3	8	89	-
Na_2CO_3	4	37	6
NaF	13	5	-
Na_3PO_4	7	17	74

Применены анионный (NaDDS) и катионный (СептаПАВ) ПАВы.

Исходные параметры ведения процесса: $\text{C}(\text{Al}^{3+})$ - 50 мг/л, $\text{C}(\text{фон.})$ - 1 г/л, $\text{C}(\text{NaDDS/СептаПАВ})$ – 5 мг/л, J_v - 0.4 А/л, τ = 20 мин, pH = 7. Анод алюминиевый.

Добавление в систему NaDDS улучшает процесс извлечения хлорида дигидроксиалюминия, увеличивая α до 95 и 99 % при фоновых электролитах NaCl и Na_2SO_4 , соответственно.

СептаПАВ менее эффективен – максимальная степень извлечения (74 %) достигается с фосфатным фоновым электролитом. В карбонатном фоне удаляется всего 6 % аналита, а в остальных системах $\text{Al}(\text{OH})_2\text{Cl}$ полностью остается в водном растворе.

Дополнительная фильтрация, в большинстве случаев, увеличивает степень извлечения до 98-99%, кроме систем с Na_2CO_3 и NaF (таблица 4.16).

Таблица 4.16 – Степень ЭФ извлечения (α , %) $\text{Al}(\text{OH})_2\text{Cl}$ с дополнительной фильтрацией

Фоновый электролит	Без ПАВ	+ NaDDS	+ СептаПАВ
Na_2SO_4	97	99	-
NaCl	97	99	-
NaNO_3	76	98	-
Na_2CO_3	80	99	99
NaF	58	53	-
Na_3PO_4	99	99	98

Изучено влияние фонового электролита, а также природы ПАВ при увеличении концентрации $\text{Al}(\text{OH})_2\text{Cl}$ до 100 мг/л. Оба параметра играют немаловажную роль в эффективности очистки (таблица 4.17).

Таблица 4.17 – Степень электрофлотационного извлечения (%) $\text{Al}(\text{OH})_2\text{Cl}$ при введении ПАВ

Фоновый электролит	α , %		
	Без ПАВ	+ NaDDS	+ СептаПАВ
Na_2SO_4	63	97	-
NaCl	90	93	-
NaNO_3	6	87	-
Na_2CO_3	16	32	4
NaF	16	3	-
Na_3PO_4	11	46	16

Худшие результаты характерны для систем с кПАВ – только в двух опытах с разными фоновыми электролитами удалось извлечь незначительную часть анализа из раствора, в остальных $\alpha=0$.

Наилучшая эффективность наблюдается при фоновых электролитах Na_2SO_4 и NaCl . Эти данные отражают закономерность, которую можно наблюдать в таблице

4.15. Исключение составляет система с Na_3PO_4 , где добавление СептаПАВ подавляет процесс электрофлотации.

В большинстве случаев дополнительная фильтрация увеличивает степень извлечения до 99 %. Исключение составляет система со фторидом натрия (таблица 4.18).

Таблица 4.18 – Степень электрофлотационного извлечения (α , %) $\text{Al}(\text{OH})_2\text{Cl}$ с дополнительной фильтрацией

Фоновый электролит	α , %		
	Без ПАВ	+ NaDDS	+ СептаПАВ
Na_2SO_4	96	99	-
NaCl	99	99	-
NaNO_3	87	99	-
Na_2CO_3	99	99	99
NaF	72	76	-
Na_3PO_4	99	99	99

По полученным данным видно, что Na_2SO_4 и NaCl являются оптимальными фоновыми электролитами, поэтому дальнейшие эксперименты продолжали в их среде.

Изучена эффективность процесса электрофлотационного извлечения композиций $\text{Al}(\text{OH})_2\text{Cl}$ / $\text{Al}(\text{OH})_2\text{Cl}$ – аПАВ (NaDDS) с течением времени с фоновыми электролитами - Na_2SO_4 и NaCl .

При $C(\text{Al}^{3+}) = 50/100$ мг/л, немного интенсивнее процесс идёт в среде Na_2SO_4 (степень извлечения 99 %) при добавлении додецилсульфата натрия (таблицы 4.19-4.22).

Таблица 4.19 – Степень ЭФ извлечения $Al(OH)_2Cl$ в сульфатном фоне, %

$\alpha, \%$ $\tau, \text{мин}$	Na_2SO_4	
	Без ПАВ	+ NaDDS
5	33	76
10	39	80
20	52	99

Условия эксперимента: $C(Al^{3+})$ - 50 мг/л, $C(Na_2SO_4)$ – 1 г/л, $C(NaDDS)$ - 5 мг/л, J_v - 0.4 А/л, pH = 7. α (при $\tau = 20\text{мин} + \Phi$) = $97 \div 100 \%$

Таблица 4.20 – Степень ЭФ извлечения $Al(OH)_2Cl$ в хлоридном фоне, %

$\alpha, \%$ $\tau, \text{мин}$	$NaCl$	
	Без ПАВ	+ NaDDS
5	20	50
10	70	86
20	82	95

Исходные данные процесса: $C(Al^{3+})$ - 50 мг/л, $C(NaCl)$ – 1 г/л, $C(NaDDS)$ - 5 мг/л, J_v - 0.4 А/л, pH = 7. α (при $\tau = 20\text{мин} + \Phi$) = $97 \div 100\%$

Таблица 4.21 – Степень ЭФ извлечения $Al(OH)_2Cl$ в сульфатном фоне, %

$\alpha, \%$ $\tau, \text{мин}$	Na_2SO_4	
	Без ПАВ	+ NaDDS
5	27	38
10	33	90
20	63	97

Первичные характеристики процесса ЭФ: $C(Al^{3+})$ - 100 мг/л, $C(Na_2SO_4)$ – 1 г/л, $C(NaDDS)$ – 5 мг/л, J_v - 0.4 А/л, pH = 7. α (при $\tau = 20\text{мин} + \Phi$) = $97 \div 100\%$

Таблица 4.22 – Степень ЭФ извлечения $Al(OH)_2Cl$ в хлоридном фоне, %

$\alpha, \%$ $\tau, \text{мин}$	$NaCl$	
	Без ПАВ	+ NaDDS
5	22	30
10	40	74
20	90	93

Условия ведения: $C(Al^{3+})$ - 100 мг/л, $C(NaCl)$ – 1 г/л, $C(NaDDS)$ - 5 мг/л, J_v - 0.4 А/л, pH = 7. α (при $\tau = 20\text{мин} + \Phi$) = $97 \div 100\%$

Без дополнительной процедуры – фильтрации – полное извлечение аналита из водных сред достичь не удастся.

С увеличением концентрации $\text{Al}(\text{OH})_2\text{Cl}$ в растворе процесс электрофлотационного удаления полностью подавляется, но добавление в систему анионного ПАВ позволяет достичь степени извлечения 85 (в сульфатном фоне) и 97% (в хлоридном фоне) при 20 минутах (таблицы 4.23, 4.24).

Таблица 4.23 – Степень ЭФ извлечения $\text{Al}(\text{OH})_2\text{Cl}$ в сульфатном фоне, %

α , % τ , мин	Na_2SO_4	
	Без ПАВ	+ NaDDS
5	1	4
10	2	33
20	4	85

Условия эксперимента: $C(\text{Al}^{3+})$ - 200 мг/л, $C(\text{Na}_2\text{SO}_4)$ – 1 г/л, $C(\text{NaDDS})$ – 5 мг/л, J_v - 0.4 А/л, $\text{pH} = 7$. α (при $\tau = 20$ мин + Ф) = $97 \div 100\%$

Таблица 4.24 – Степень ЭФ извлечения $\text{Al}(\text{OH})_2\text{Cl}$ в хлоридном фоне, %

α , % τ , мин	NaCl	
	Без ПАВ	+ NaDDS
5	6	18
10	9	66
20	11	97

Исходные параметры: $C(\text{Al}^{3+})$ - 200 мг/л, $C(\text{NaCl})$ – 1 г/л, $C(\text{NaDDS})$ – 5 мг/л, J_v - 0.4 А/л, $\text{pH} = 7$. α (при $\tau = 20$ мин + Ф) = $97 \div 100\%$

Исследовано влияние pH на ЭФ извлечение $\text{Al}(\text{OH})_2\text{Cl}$ в сульфатном фоне. Кислотность среды варьировалась от слабокислой до слабощелочной (таблица 4.25). Первичные параметры: $C(\text{Al}^{3+})$ - 100 мг/л, $C(\text{Na}_2\text{SO}_4)$ – 1 г/л, $C(\text{NaDDS})$ - 5 мг/л, J_v - 0.4 А/л, $\tau = 20$ мин. Для сравнения, процесс проводили дополнительно с фильтрацией.

Таблица 4.25 – Степень ЭФ извлечения $\text{Al}(\text{OH})_2\text{Cl}$, %

pH	α , %	$\alpha_{\text{ЭФ+Ф}}$, %
5	50	97
6	93	99
7	97	99
8	97	99
9	93	97
10	71	81

NaDDS расширяет диапазон эффективного извлечения $\text{Al}(\text{OH})_2\text{Cl}$. Наилучшие характеристики достигнуты в интервале pH 7-8: $\alpha=97\%$ после 20 минут ведения процесса. В кислой среде (pH = 5) процесс ЭФ подавляется, α составляет 50%. В слабощелочной среде (pH = 10) алюминий начинает растворяться.

Установлено влияние продолжительности процесса при различных значениях кислотности среды на электрофлотационное извлечение композиции $\text{Al}(\text{OH})_2\text{Cl}$ – аПАВ (NaDDS) в сульфатном фоне (таблица 4.26). Основные параметры: C (Al^{3+}) - 100 мг/л, C (Na_2SO_4) – 1 г/л, C(NaDDS) - 5 мг/л, $J_v = 0.4$ А/л.

Таблица 4.26 – Зависимость степени извлечения $\text{Al}(\text{OH})_2\text{Cl}$ от pH и времени процесса

pH \ τ , мин	α , %			
	5	10	20	20+Ф
5	8	16	50	97
6	32	73	93	99
7	38	90	97	99
8	30	79	97	99
9	48	88	93	97
10	13	49	71	81

Наиболее интенсивно процесс протекает в нейтральной среде, α достигает 90% спустя 10 минут процесса и 97 % через 20 минут, 99 % при совмещении фильтрации и электрофлотации.

Аналогичная процедура выполнена в хлоридном фоне. Максимальная эффективность наблюдается при 20 минутах ведения процесса. Проведено сравнение степеней извлечений аналита при простой электрофлотации и его сочетании с фильтрованием. Результаты приведены в таблице 4.27.

Таблица 4.27 – Зависимость степени извлечения $\text{Al}(\text{OH})_2\text{Cl}$ от pH

pH	α , %	$\alpha_{\text{ф}}$, %
5	6	33
6	81	90
7	93	99
8	66	99
9	36	94
10	39	80

Оптимальная кислотность среды для данной системы (pH=7) позволяет достичь степень электрофлотационного извлечения 93% и 99% без и с фильтрацией соответственно.

В идентичных условиях проверена эффективность нитратного фона, с добавлением в систему $\text{Al}(\text{OH})_2\text{Cl}$ – аПАВ (NaDDS) 1 г/л раствора NaNO_3 . Даже дополнительное фильтрование не обеспечивает полного извлечения аналита (таблица 4.28). Оптимальная кислотность среды – 7.

Таблица 4.28 – Зависимость степени извлечения $\text{Al}(\text{OH})_2\text{Cl}$ от pH

pH	α , %	$\alpha_{\text{ф}}$, %
5	5	19
6	3	26
7	87	97
8	56	96
9	32	93
10	13	75

Для изучения влияния природы поверхностно-активных соединений на эффективность процесса электрофлотационного извлечения композиций $\text{Al}(\text{OH})_2\text{Cl}$ – ПАВ в сульфатном и хлоридном фонах, в систему вводили анионный,

катионный и неионогенный ПАВы (таблица 4.29). Эксперимент проводили при следующих условиях: $C(Al^{3+})$ - 100 мг/л, C (фона) - 1 г/л, C (ПАВ) - 5 мг/л, J_v - 0.4 А/л, τ = 20 мин + Φ , pH = 7.

Таблица 4.29 – Зависимость степени извлечения $Al(OH)_2Cl$ от природы ПАВ

α , %	Na_2SO_4	$NaCl$
Без добавок	63	90
кПАВ (септаПАВ)	12	88
аПАВ (NaDDS)	97	93
нПАВ (ПЭО 1500)	7	89

Видно, что только ПАВ анионной природы улучшает процесс электрофлотации (до 97%).

4.4 Электрофлотационное извлечение активированного угля марки ОУ-Б

Сточные воды рудодобывающих предприятий Республики Мьянма изобилуют содержанием ионов тяжелых металлов, алюминия. Для предварительной очистки применяют сорбенты, в том числе активированный уголь, который рассыпают на водную поверхность и через некоторое время удаляют. Но полностью собрать частицы активированного угля не удастся, часть остается в сточной воде. Поэтому актуально провести его ЭФ удаление, подобрав оптимальные условия.

Исследовалось влияние различных факторов на эффективность электрофлотационного извлечения активированного угля марки ОУ-Б: природа и содержание фонового электролита, добавление коагулянта и ПАВ в систему, продолжительность процесса.

4.4.1 Влияние концентрации фонового электролита на степень извлечения активированного угля марки ОУ-Б

В качестве фонового электролита использовали $NaCl$ в концентрациях 1, 10 и 100 г/л. Извлечение ОУ-Б проводили при pH = 7; i_v = 0,2 А/дм²; Δm_{OU-B} = 100 мг.

Данные представлены в таблице 4.30. Время процесса варьировалось в интервале 5-30 минут.

Таблица 4.30 – Зависимость степени извлечения активированного угля ОУ-Б от концентрации фонового электролита NaCl и времени флотации

τ, мин	Степень извлечения (α, %) активированного угля ОУ-Б		
	Содержание NaCl		
	1 г/л	10 г/л	100 г/л
5	14	6	7
10	14	5	6
20	7	6	6
30	3	8	6

Видно, что частицы ОУ-Б практически не извлекаются из водного раствора в присутствии NaCl. Максимальная степень извлечения (14 %) достигается при содержании хлоридного фона 1 г/л и времени флотации 5-10 минут. С повышением концентрации фонового электролита в растворе накапливается большее количество хлорид-ионов и степень извлечения углеродного порошка уменьшается.

4.4.2 Извлечение активированного угля ОУ-Б из водного раствора в присутствии коагулянта

Коагулянты – реагенты, при взаимодействии которых с водой образуется новая малорастворимая высокопористая фаза, частицы которой имеют большую поверхность с хорошей сорбционной активностью. В качестве коагулянтов, как правило, используют соли слабых оснований – железа и алюминия, и сильных кислот: FeCl_3 , $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, FeSO_4 , AlCl_3 , $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$. Соли гидролизуются при растворении, и взаимодействуя с гидроксильными ионами воды образуют нерастворимые фазы.

В таблице 4.31 представлены результаты исследования степени извлечения угля ОУ-Б ($m_{\text{ОУ-Б}} = 100$ мг) в присутствии коагулянта AlCl_3 с концентрацией 5 мг/л.

Таблица 4.31 – Зависимость кинетики извлечения ОУ-Б от концентрации фонового электролита NaCl в системе с AlCl₃

τ, мин	Степень извлечения (α, %) активированного угля ОУ-Б		
	NaCl		
	1 г/л	10 г/л	100 г/л
5	29	22	28
10	15	22	20
20	14	22	20
30	13	20	20

Коагулянт приводит к небольшому повышению эффективности ЭФ процесса. Пенный слой – неустойчив, находясь в объеме раствора, разрушается под действием пузырьков газа, поднимающихся на поверхность.

Степень электрофлотационного извлечения не превысила 29 %. Предполагалось, что введение в раствор большего количества коагулянта сделает процесс более эффективным, поэтому при тех же самых условиях была увеличена концентрация коагулянта AlCl₃ в 2 раза. Полученные данные приведены в таблице 4.32.

Таблица 4.32 – Зависимость кинетики извлечения ОУ-Б от концентрации фонового электролита NaCl в системе с AlCl₃

τ, мин	Степень извлечения активированного угля ОУ-Б α _{ЭФ} , %		
	NaCl		
	1 г/л	10 г/л	100 г/л
5	40	29	30
10	36	24	25
20	34	24	24
30	33	23	24

Сравнение эффективности ЭФ извлечения ОУ-Б от количества добавленного коагулянта продемонстрировано на рисунке 4.4. Данные приведены для 5 минут ведения процесса при переменной концентрации фонового электролита (NaCl) - 1, 10, 100 г/л.

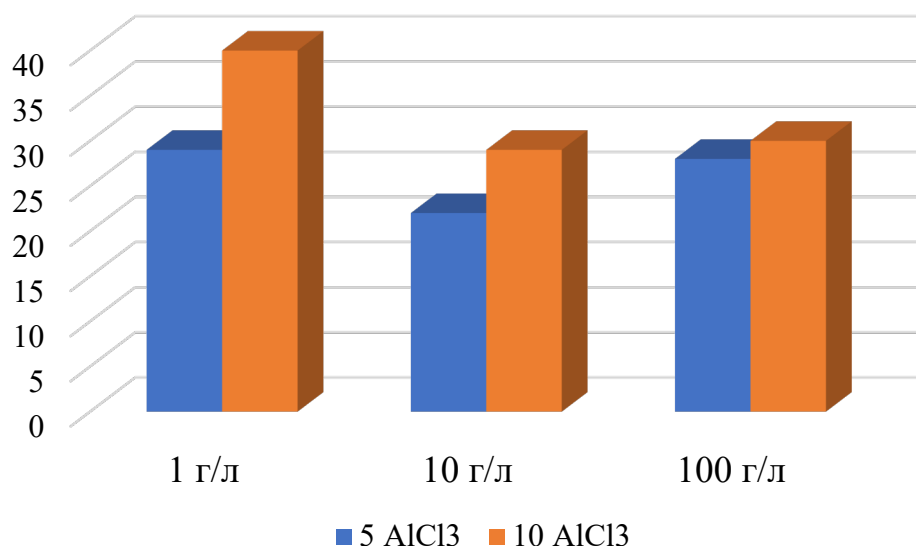


Рисунок 4.4 – Влияние различной концентрации коагулянта AlCl_3 на извлечение угля ОУ-Б в присутствии фонового электролита NaCl

Увеличение концентрации коагулянта в присутствии фонового электролита способствует росту степени электрофлотационного извлечения активированного угля при минимальной концентрации 1 г/л.

4.4.3 Влияние совместного добавления ПАВ и коагулянта AlCl_3 на извлечение ОУ-Б

Изучено одновременное влияние ПАВ анионной природы (NaDDS) и коагулянта AlCl_3 на степень извлечения ОУ-Б (таблица 4.33). Исходные экспериментальные параметры: $\text{pH} = 7$; $i_v = 0,2 \text{ A/дм}^2$; $m_{\text{ОУ-Б}} = 100 \text{ мг}$; $C_{\text{ПАВ}} = 5 \text{ мг/л}$; $C_{\text{коаг}} = 5 \text{ мг/л}$, $\text{pH}=7$. α рассчитывали при интервале времени 5-30 минут и количестве фонового хлоридного электролита 1, 10 и 100 г/л.

Таблица 4.33 – Зависимость кинетики извлечения ОУ-Б от содержания NaCl в системе с NaDDS и AlCl_3

τ , мин	Степень извлечения активированного угля ОУ-Б $\alpha_{\text{эф}}$, %		
	NaCl		
	1 г/л	10 г/л	100 г/л
5	14	10	16
10	16	16	20
20	18	18	25
30	21	24	28

Совместное добавление в систему ПАВ и коагулянта $AlCl_3$ при содержании в растворе 100 г/л NaCl позволило достичь $\alpha = 28 \%$. При концентрациях 1 г/л и 10 г/л степень извлечения не превысила 24 %, пенный слой стал более устойчивый. С увеличением времени, α возрастает.

Так как полученные количественные характеристики не достаточные, то концентрацию коагулянта увеличили в 2 раза. Остальные параметры остались неизменными. Данные представлены в таблице 4.34.

При минимальном содержании NaCl (1 г/л) достигается высокая степень извлечения (96 %) ОУ-Б уже спустя 5 минут ЭФ. Высокие концентрации фонового электролита (10 г/л и 100 г/л), наоборот, уменьшают характеристики процесса - α не превысила 31 %.

Таблица 4.34 – Зависимость кинетики извлечения ОУ-Б от содержания NaCl в системе с NaDDS и $AlCl_3$

τ , мин	Степень извлечения активированного угля ОУ-Б $\alpha_{ЭФ}$, %		
	NaCl		
	1 г/л	10 г/л	100 г/л
5	96	31	37
10	89	30	30
20	81	30	29
30	79	29	28

При концентрации хлоридного фона 1 г/л содержание NaDDS увеличили в 2 раза, остальные параметры не менялись. Степень извлечения рассчитывали в разный период времени (таблица 4.35).

Таблица 4.35 – Влияние концентрации NaDDS на извлечение ОУ-Б в системе с NaCl и $AlCl_3$

τ , мин	Степень извлечения активированного угля ОУ-Б $\alpha_{ЭФ}$, %	
	ПАВ (NaDDS)	
	5 мг/л	10 мг/л
5	96	38
10	89	84
20	81	85
30	79	87

Максимальная количественная характеристика ЭФ достигнута при совместном введении композиции NaCl и $AlCl_3$ в раствор с концентрацией фонового электролита 1 г/л NaCl.

Степень ЭФ извлечения ОУ-Б достигает 96 % спустя 5 минут ведения процесса. Со временем флотошлам теряет свои свойства, и дисперсная фаза частично опускается в объем аппарата. Данная система эффективна, если конструкция электрофлотатора устроена таким образом, что флотошлам удаляется периодически скребком, не успевает накопиться на поверхности очищаемой жидкости и осесть обратно в раствор.

Дополнительная фильтрация в тандеме с ЭФ позволяет достичь степени очистки модельного раствора до 99 %.

Увеличение содержания NaDDS подавляет эффективность электрофлотационного процесса на первых 5 минутах. Но уже спустя 10 минут степень извлечения активированного угля значительно возрастает, пена становится более устойчивой, не разрушается под действием пузырьков газа.

Проведены исследования с извлечением угля ОУ-Б, содержание которого в водном растворе увеличивали – 200 и 300 мг. Фоновым электролитом служил 1 г/л хлорид натрия. В систему вводили фиксированное содержание NaDDS ($C_{\text{ПАВ}} = 40$ мг/л), изменяемое количество коагулянта: 20, 30, 40 мг/л (при $m_{\text{ОУ-Б}} = 200$ мг) и 40, 60, 80 мг/л (при $m_{\text{ОУ-Б}} = 300$ мг) AlCl_3 . Результаты приведены на рисунках 4.5 и 4.6.

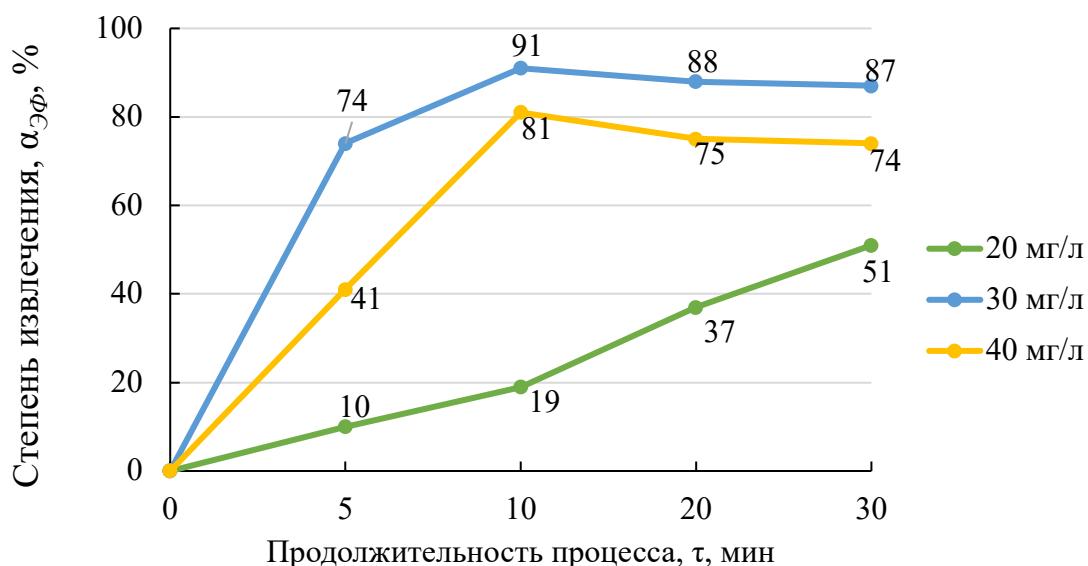


Рисунок 4.5 – Зависимость кинетики извлечения ОУ-Б ($m=200$ мг) от количества AlCl_3 в присутствии NaCl и NaDDS

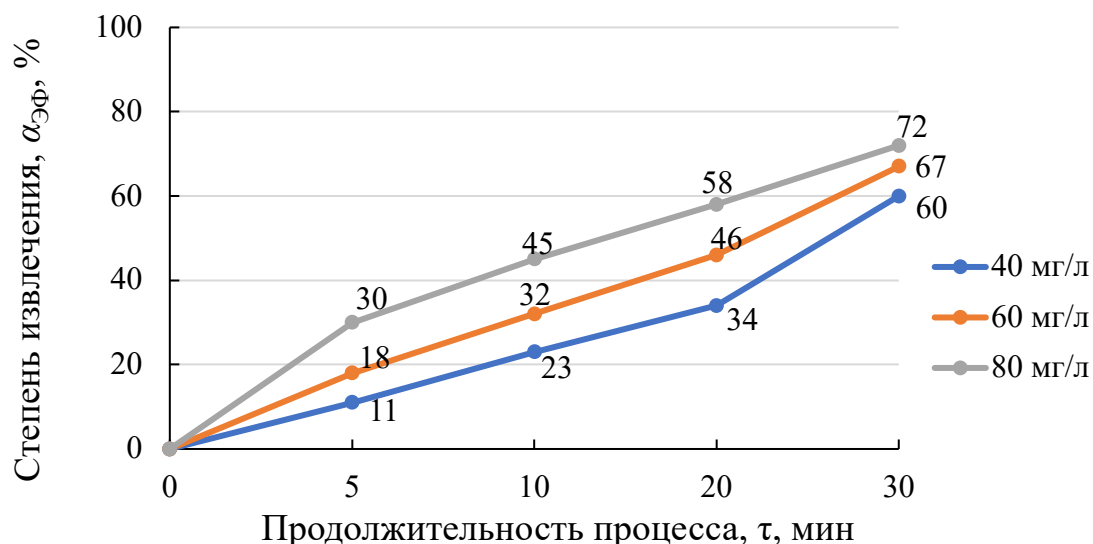


Рисунок 4.6 – Зависимость кинетики извлечения ОУ-Б ($m=300$ мг) от количества $AlCl_3$ в присутствии $NaCl$ и $NaDDS$

Максимальная степень извлечения (91 %) достигается при 30 мг/л $AlCl_3$ и времени электрофлотации 10 минут, однако затем наблюдалось ее снижение, что связано с нестабильной образующейся пеной. При введении в раствор 40 мг/л коагулянта, образуется много хлорид-ионов, что сказывается на заряде частицы и, следовательно, процесс ЭФ идет хуже, чем при добавлении коагулянта с концентрацией 30 мг/л.

С увеличением концентрации коагулянта наблюдается положительная динамика увеличения степени извлечения активированного угля. При концентрации $AlCl_3$ 80 мг/л после 30 минут ведения электрофлотации $\alpha = 72\%$. Увеличение концентрации поверхностно-активных веществ в 2 раза приводит к росту степени извлечения углеродного порошка в 1,5-2 раза.

4.4.4 Влияние совместного добавления ПАВ и коагулянта ($FeCl_3$ и $Al(OH)_2Cl$) на извлечение ОУ-Б

Исследовано возможность ЭФ извлечения активированного угля ОУ-Б в присутствии коагулянта $FeCl_3$ и $NaDDS$. Исходные параметры ведения процесса: $pH = 7$; $i_v = 0,2$ А/дм²; $m_{OU-B} = 100$ мг; $C_{ПАВ} = 5$ мг/л; $C_{коаг} = 10$ мг/л. Концентрация

фонового электролита менялась – 1, 10 и 100 г/л. Результаты приведены в таблице 4.36.

Таблица 4.36 – Зависимость кинетики извлечения ОУ-Б от концентрации фонового электролита NaCl в системах с NaDDS и FeCl₃

τ, мин	Степень извлечения активированного угля ОУ-Б α _{ЭФ} , %		
	NaCl		
	1 г/л	10 г/л	100 г/л
5	9	6	2
10	7	3	1
20	18	16	2
30	13	21	3

Установлено, что добавление коагулянта и ПАВ практически не повлияло на извлечение активированного угля марки ОУ-Б. Степень электрофлотационного извлечения не превышает 21 %.

Было исследовано влияние коагулянта Al(OH)₃ на степень ЭФ извлечения ОУ-Б (m=100 мг) в присутствии ПАВ (NaDDS) и фонового электролита NaCl (рисунок 4.7).

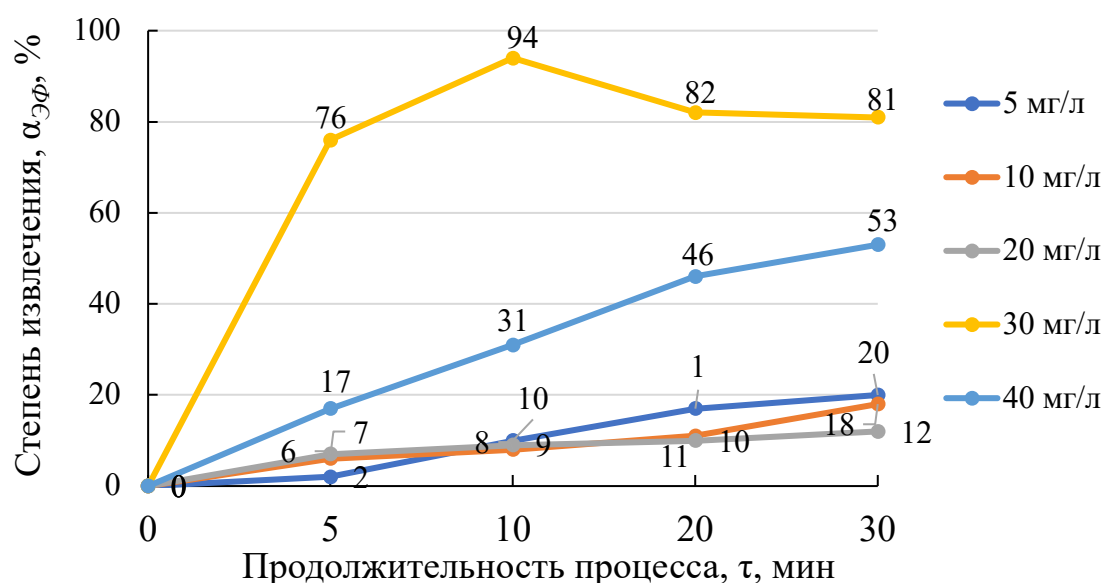


Рисунок 4.7 – Зависимость кинетики извлечения ОУ-Б от концентрации коагулянта в системе с NaDDS и NaCl

Наилучший результат ($\alpha = 94\%$) был получен в системе с концентрацией коагулянта 30 мг/л. На первых 5 минутах была достигнута степень извлечения активированного угля 76%. При добавлении меньшего количества коагулянта

$\text{Al}(\text{OH})_3$ (20 мг/л) электрофлотация протекает неэффективно. 40 мг/л коагулянта подавляет процесс.

Обобщение полученных результатов в лабораторных условиях (таблица 4.37) позволит в дальнейшем применять полученные закономерности на практике.

Таблица 4.37 – Зависимость кинетики извлечения ОУ-Б от введения добавок в присутствии NaCl

τ , мин	Степень извлечения активированного угля ОУ-Б α , %		
	Без добавок	AlCl_3	$\text{AlCl}_3 + \text{NaDDS}$
5	14	40	81
10	14	36	96
20	7	34	89
30	3	33	79

Совместное добавление коагулянта и ПАВ позволяет достичь практически полного извлечения (96 %) ОУ-Б после 10 минут ЭФ, что выше в 2,6 раза, чем в системе с коагулянтом и 6,5 раз в образце без добавок.

5 ЭЛЕКТРОФЛОТАЦИЯ ТРУДНОРАСТВОРИМЫХ СОЕДИНЕНИЙ КАТИОНОВ (+3) С ПАССИВНЫМИ АНОДАМИ³

5.1 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 5.1-5.3 представлены результаты исследований влияния ионов Mg^{2+} и ПАВ различной природы на процесс электрофлотационного извлечения смеси малорастворимых соединений железа (III), алюминия (III) и хрома (III) из водных растворов в нитратной среде. Исходные данные: $C(\Sigma Me^{3+}) = 90$ мг/л; $C(\text{каждого } Me^{3+}) = 30$ мг/л; $C(Mg^{2+}) = 0,5$ г/л; $C(NaNO_3) = 1$ г/л; $C(\text{ПАВ}) = 5$ мг/л; $i_v = 0,4$ А/л; $pH = 9,0$.

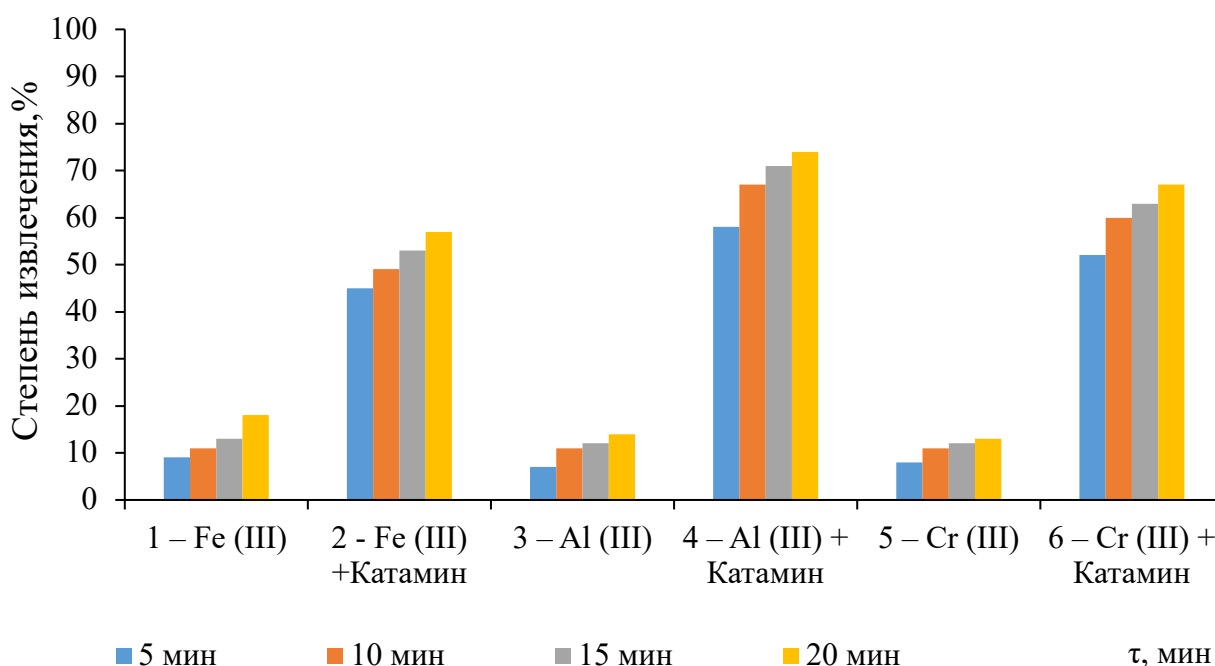


Рисунок 5.1 – ЭФ трехвалентных металлов (Fe, Al, Cr) в нитратном фоне в присутствии катионного Катамин и Mg^{2+}

³ Текст главы включает в себя результаты исследований, полученные автором диссертации совместно с Тхан Зо Хтай и отраженные в диссертации: Тхан Зо Хтай Извлечение соединений железа, алюминия и хрома из сточных вод в присутствии ионов щелочноземельных металлов: дис. ... канд. тех. наук. М., 2023. 135 с., а также совместно с Аунг Пьяе в диссертации: Аунг Пьяе. Повышение эффективности электрофлотационного процесса извлечения ионов меди, никеля и цинка в составе многокомпонентных систем: дис. ... канд. тех. наук. М., 2023. 109 с.

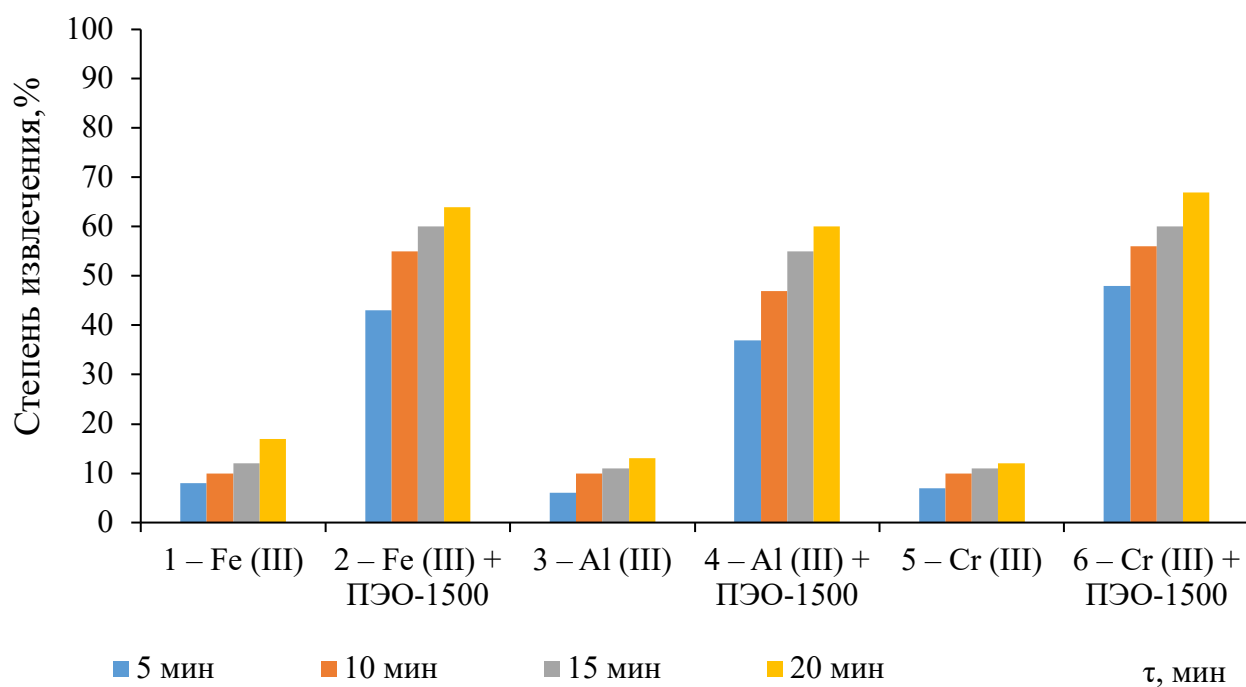


Рисунок 5.2 – ЭФ трехвалентных металлов (Fe, Al, Cr) в нитратном фоне в присутствии неионогенного ПЭО-1500 и Mg^{2+}

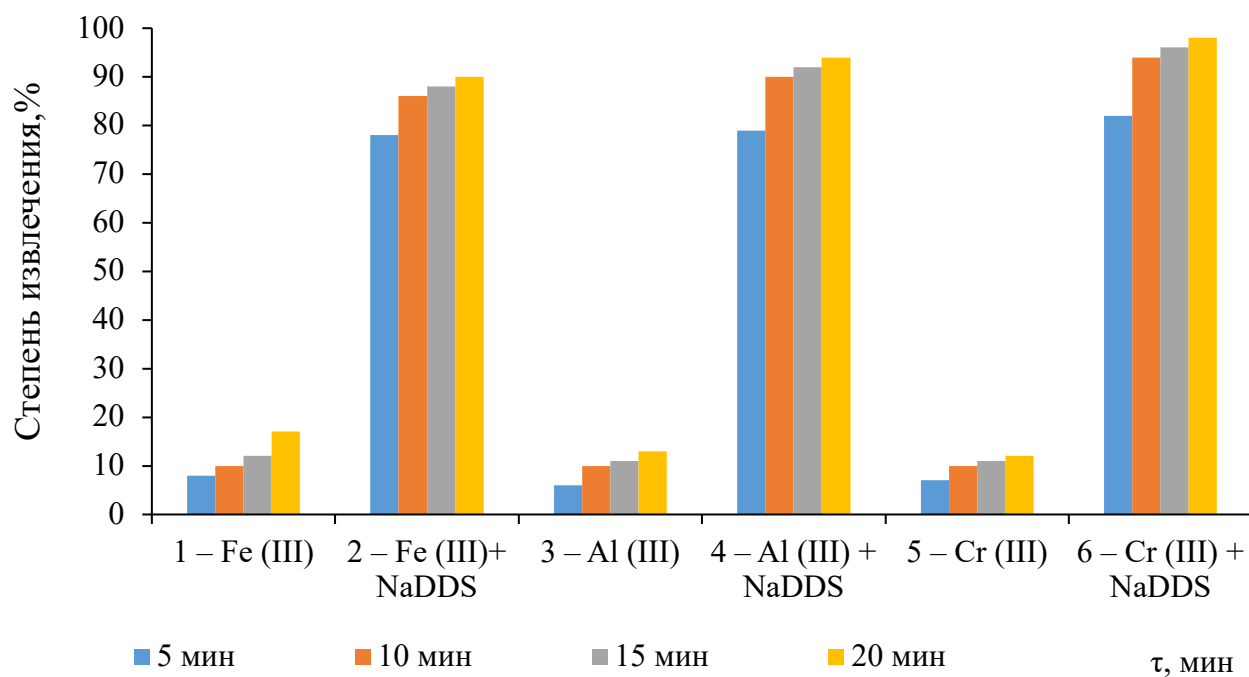


Рисунок 5.3 – ЭФ трехвалентных металлов (Fe, Al, Cr) в нитратном фоне в присутствии анионного NaDDS и Mg^{2+}

Присутствующие в водном растворе ионы магния сильно подавляют ЭФ Fe^{3+} , Al^{3+} , Cr^{3+} без добавки ПАВ. Увеличение продолжительности процесса существенно не отражается на характеристиках – степень извлечения не превышает 20 % при 20 минутах ведения процесса для всех трехзарядных катионов.

Введение в систему любых ПАВ (катионного, анионного и неионогенного) положительно влияет на степень извлечения. Величина α одинакова небольшая для систем с катионным и неионогенным ПАВами – 65-71%. Наибольший эффект наблюдается при добавлении анионного ПАВ NaDDS (рисунок 5.3). В такой системе ЭФ протекает интенсивно: за 5 минут степень извлечения Fe^{3+} , Al^{3+} , Cr^{3+} достигает до 80 %, а через 20 минут возрастает до 93-98%. Влияние NaDDS связано с увеличением размера флотируемых частиц и гидрофобизацией поверхности дисперсной фазы, которая уменьшается в ряду $\text{Fe}^{3+} < \text{Al}^{3+} < \text{Cr}^{3+}$.

Другим щелочноземельным металлом, в присутствии которого проведены эксперименты по удалению труднорастворимых соединений Fe^{3+} , Al^{3+} , Cr^{3+} , стал Ca^{2+} . Условия ведения процесса идентичны с Mg^{2+} . Результаты приведены на рисунках 5.4-5.6.

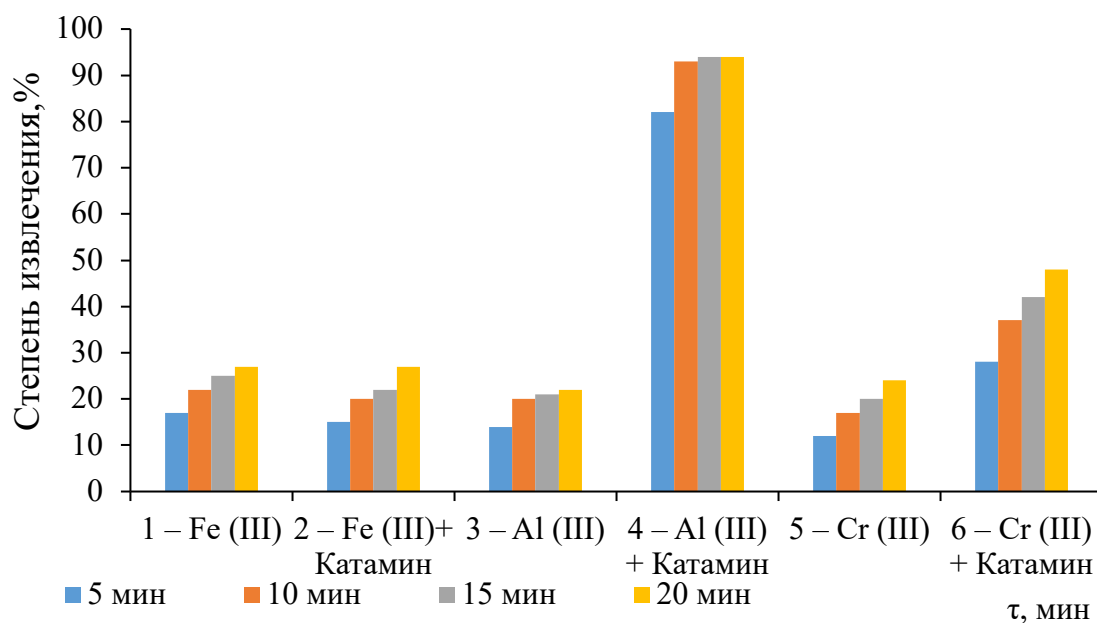


Рисунок 5.4 – ЭФ трехвалентных металлов (Fe, Al, Cr) в нитратном фоне в присутствии катионного Катамин и Ca^{2+}

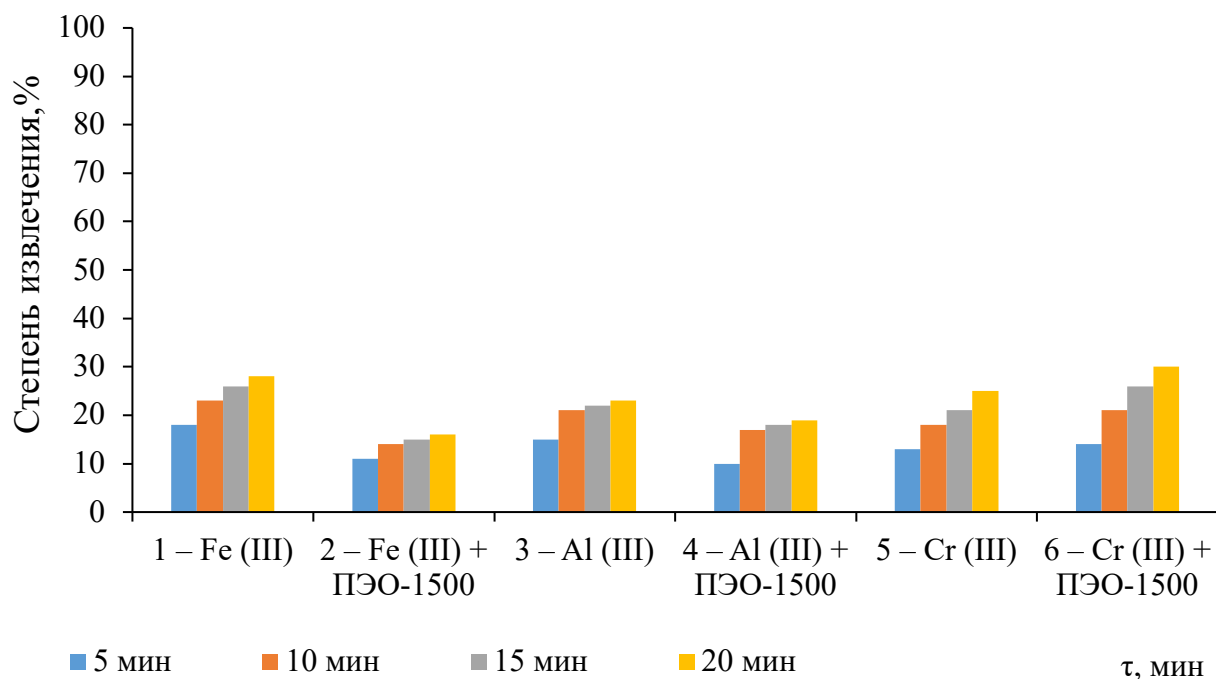


Рисунок 5.5 – ЭФ трехвалентных металлов (Fe, Al, Cr) в нитратном фоне в присутствии неионогенного ПЭО-1500 и Ca^{2+}

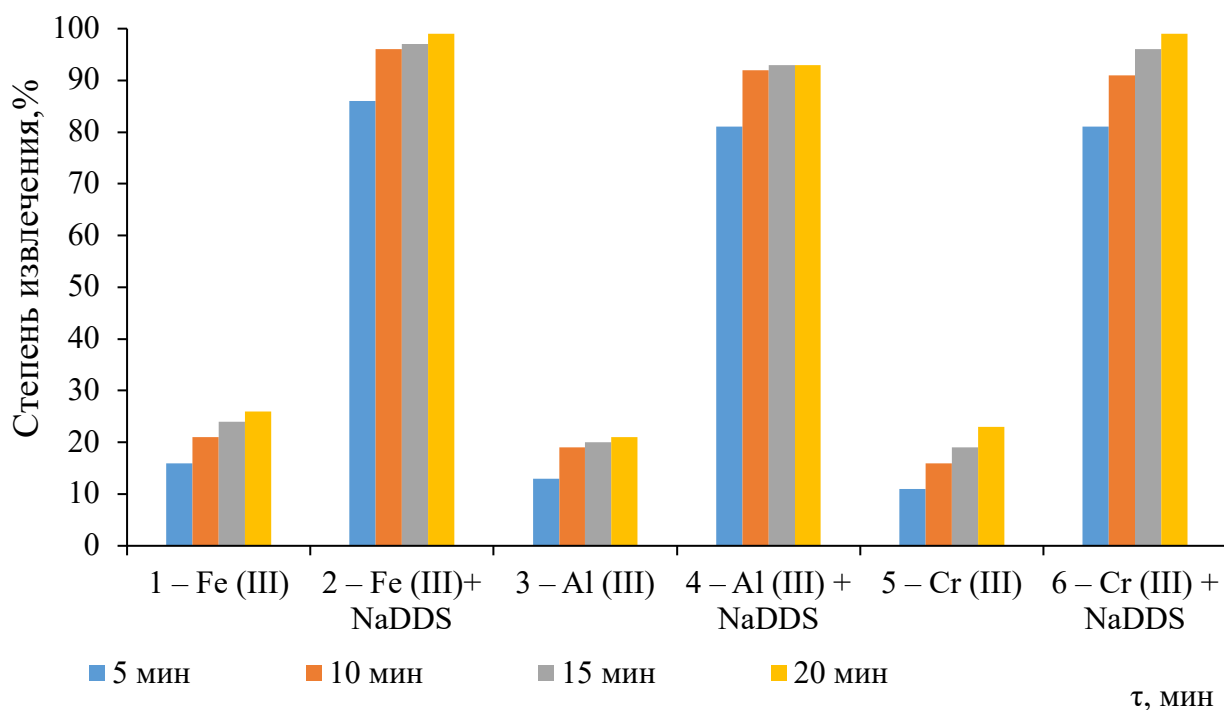


Рисунок 5.6 – ЭФ трехвалентных металлов (Fe, Al, Cr) в нитратном фоне в присутствии анионного NaDDS и Ca^{2+}

Ионы кальция лишь незначительно повышают степень извлечения трехзарядных катионов по сравнению с магнием – в водном растворе остается более 70 % аналитов. При добавлении Катамина в раствор, эффективно удаляется только Al^{3+} - степень извлечения составляет 93%. Ионы железа (III) и хрома (III), в большей части, не удаляются. NaDDS, наоборот, приводит к интенсификации и повышению эффективности процесса извлечения дисперсной фазы всех трех катионов. Максимальные значения α находятся в интервале 90-94 % в первые 10 минут и 93-98 % при 20 мин ЭФ. Положительное влияние NaDDS связано с гидрофобизацией поверхности образующейся дисперсной фазы и вытеснением с нее молекул H_2O , что менее характерно для катионного ПАВ и, практически, отсутствует для неионогенного.

На рисунках 5.7-5.9 приведены кинетические зависимости ЭФ извлечения дисперсной фазы, содержащей смесь Fe^{3+} , Al^{3+} , Cr^{3+} , из водных растворов в присутствии Ba^{2+} . Ионы Ba^{2+} снижают эффективность и интенсивность удаления аналитов.

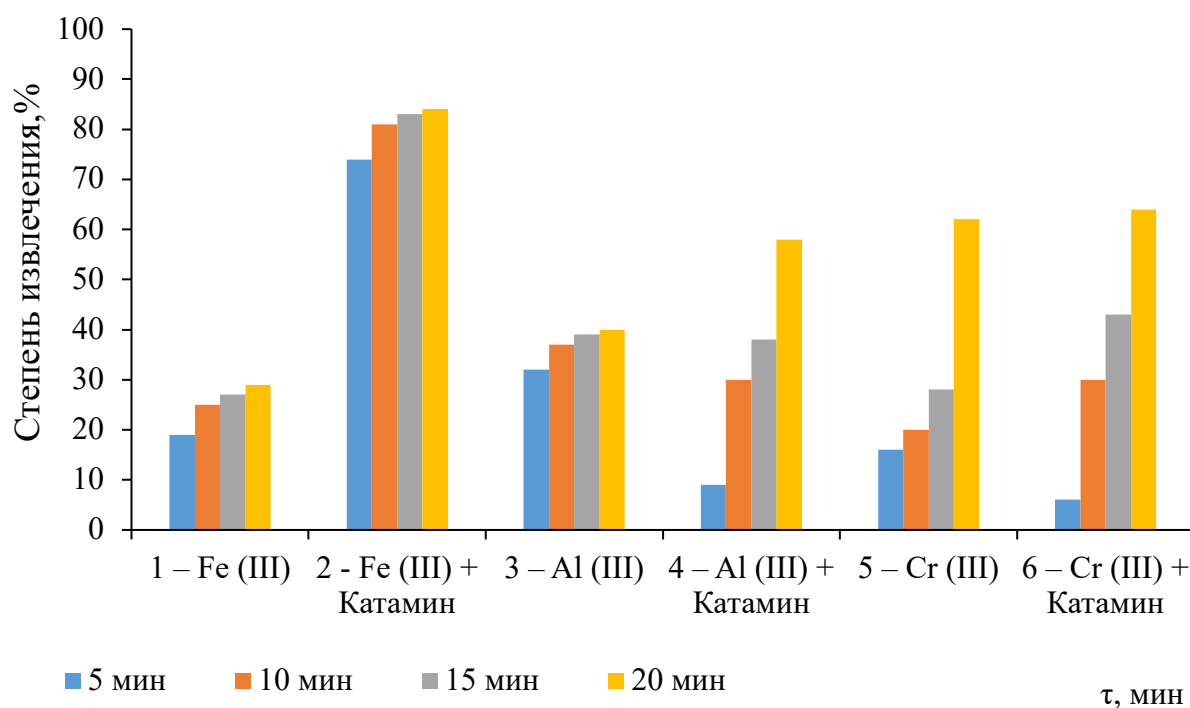


Рисунок 5.7 – ЭФ трехвалентных металлов (Fe, Al, Cr) в нитратном фоне в присутствии катионного Катамин и Ba^{2+}

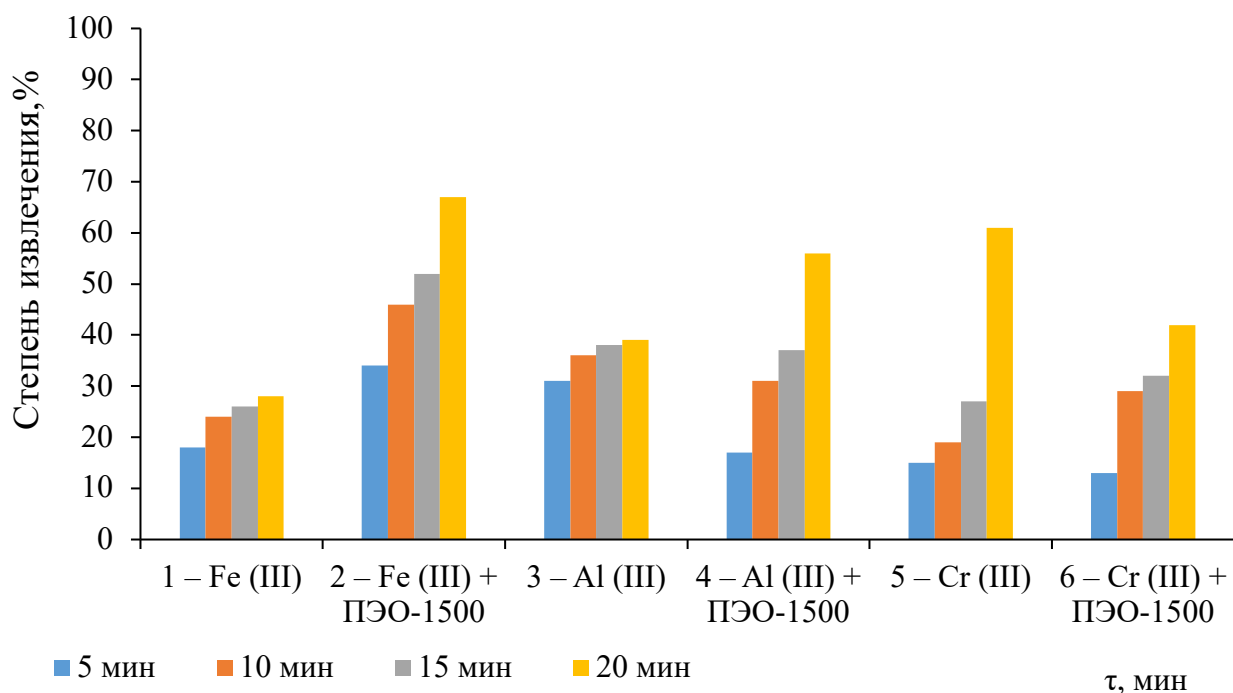


Рисунок 5.8 – ЭФ трехвалентных металлов (Fe, Al, Cr) в нитратном фоне в присутствии неионогенного ПЭО-1500 и Ba^{2+}

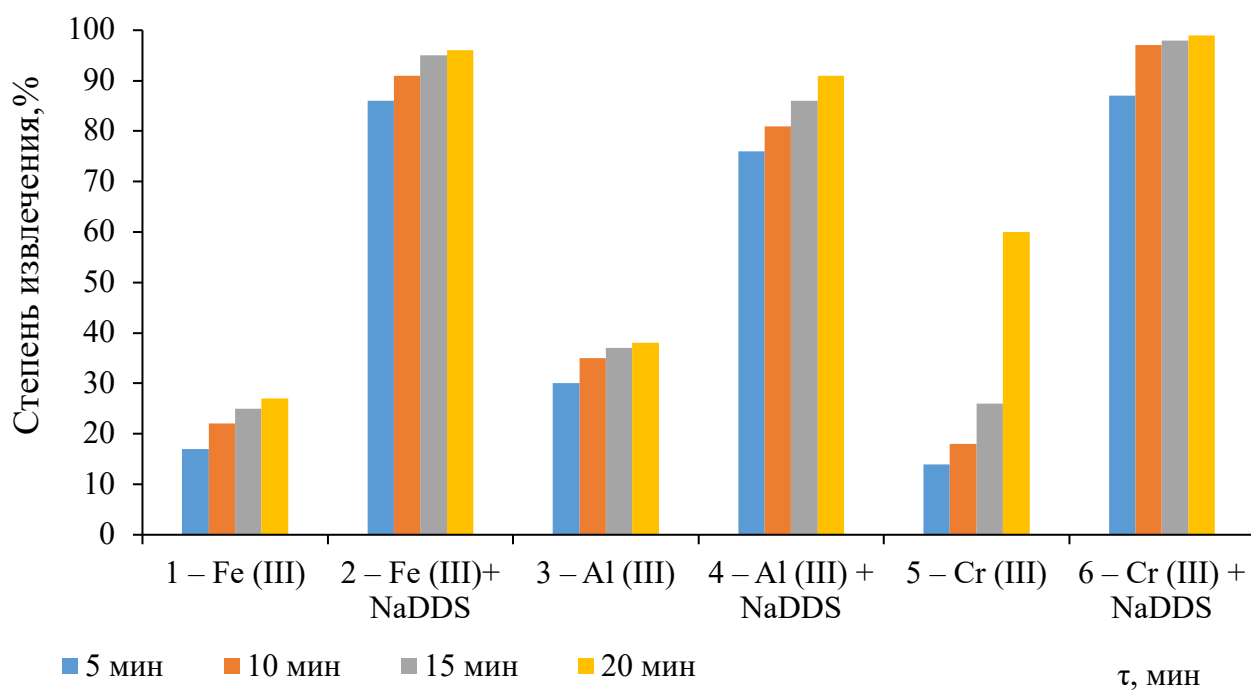


Рисунок 5.9 – ЭФ трехвалентных металлов (Fe, Al, Cr) в нитратном фоне в присутствии анионного NaDDS и Ba^{2+}

Количественные характеристики ЭФ трехзарядных катионов без ПАВ уменьшаются в ряду $Ba^{2+} > Ca^{2+} > Mg^{2+}$, что коррелирует с размерами ионов: более крупные ионы лучше флотируются пузырьками газа.

При добавлении в раствор катионного и неионогенного ПАВ эффективность ЭФ извлечения дисперсной фазы увеличивается, по сравнению с системами без ПАВ, но не превышает 85 и 65 % соответственно. Присутствие в растворе NaDDS интенсифицирует процесс, что ведет к возрастанию величин α : после 20 минут из водной среды удаляются 93, 98 и 98 % Al^{3+} , Fe^{3+} , Cr^{3+} .

Для повышения характеристик ЭФ в системах с катионным и неионогенным ПАВами, после завершения процесса необходима дополнительная фильтрация водных растворов, которая позволила бы улучшить эффективность извлечения дисперсной фазы.

5.2 Влияние ПАВ на эффективность извлечения $Fe(OH)_3$ в присутствии ионов Mg^{2+} , Ca^{2+} , Ba^{2+} в сульфатном фоновом электролите

Проведены исследования по оптимизации условий ЭФ извлечения $Fe(OH)_3$ при сопутствующих щелочноземельных металлах в хлоридном фоне. В таблице 5.1 представлены данные, показывающие влияние ионов магния на процесс ЭФ в нейтральной области pH.

Исходные данные: $Fe^{3+} = 100$ мг/л; $Mg^{2+} = 0.5$ г/л; $NaCl = 1$ г/л; ПАВ = 5 мг/л; $i_v = 0,4$ А/л (Φ^* – дополнительная фильтрация).

Установлено, что снижение эффективности процесса извлечения $Fe(OH)_3$ связано с адсорбцией Mg^{2+} на осадках $Fe(OH)_3$, изменением величины ζ -потенциала частиц и уменьшением их размера (таблица 5.1). ПАВы: катионный СептаПАВ; Анионный NaDDS; 3 - Неионогенный Синтанол. ЭФ проводили в течение 5, 10, 20 минут. Для сравнения количественных параметров осуществляли постфлотационное фильтрование.

Таблица 5.1 – Степень извлечения $\text{Fe}(\text{OH})_3$ в среде Mg^{2+} и ПАВ (с фильтрацией)

Время, мин	$\alpha, \% \text{Fe}(\text{OH})_3$				
	Без добавок	Mg^{2+}	$\text{Mg}^{2+} +$ СептаПАВ	$\text{Mg}^{2+} +$ NaDDS	$\text{Mg}^{2+} +$ Синтанол
5	73	30	33	45	16
10	82	47	61	48	18
20	94	58	64	67	23
Ф*	98	98	99	99	98

Показано, что в хлоридной системе в отсутствии поверхностно-активных веществ без добавления ионов магния ЭФ протекает весьма эффективно, степень извлечения железа (III) за 20 минут достигает 94 %. При введении в систему ионов магния α снижается спустя 20 минут на 36-40 %. Также выявлено уменьшение скорости ЭФ, о чём свидетельствуют данные за первые 5 и 10 минут процесса. Дополнительная фильтрация повышает количественные характеристики в системах с добавками, обеспечивая, практическое полное, удаление аналита.

Другими представителями щелочноземельных металлов, в присутствии которых проведено ЭФ с микрофильтрационной доочисткой модельных сточных вод от труднорастворимых соединений железа (III), были ионы кальция и бария (таблицы 5.2., 5.3). Исходные данные: $\text{Fe}^{3+} = 100$ мг/л; $\text{Ba}^{2+}/\text{Ca}^{2+} = 0.5$ г/л; $\text{NaCl} = 1$ г/л; ПАВ = 5 мг/л; $i_v = 0,4$ А/л (Ф* – дополнительная фильтрация).

Таблица 5.2 – Степень извлечения $\text{Fe}(\text{OH})_3$ в среде Ca^{2+} и ПАВ (с фильтрацией)

Время, мин	$\alpha, \% \text{Fe}(\text{OH})_3$				
	Без добавок	Ca^{2+}	$\text{Ca}^{2+} +$ СептаПАВ	$\text{Ca}^{2+} +$ NaDDS	$\text{Ca}^{2+} +$ Синтанол
5	73	24	30	44	60
10	82	36	52	73	76
20	94	49	65	89	96
Ф*	98	99	99	99	99

Таблица 5.3 – Степень извлечения $\text{Fe}(\text{OH})_3$ в среде Ba^{2+} и ПАВ (с фильтрацией)

Время, мин	α , % $\text{Fe}(\text{OH})_3$				
	Без добавок	Ba^{2+}	Ba^{2+} + СептаПАВ	Ba^{2+} + NaDDS	Ba^{2+} + Синтанол
5	73	11	42	90	50
10	82	20	55	96	77
20	94	53	60	98	93
Ф*	98	96	99	99	98

Наиболее существенное влияние оказывают ионы кальция – их введение негативно сказывается на ЭФ, степень извлечения снижается на 20 - 35% без проведения дополнительной фильтрации.

При введении в систему NaDDS и Синтанола повышает характеристики, α достигает 89 и 96 % соответственно при 20 минутах. Катионный ПАВ негативно влияет на степень извлечения гидроксида железа в присутствии ионов кальция (степень извлечения составляет 65%).

Введение ионов бария подавляет ЭФ, а симбиоз Ba^{2+} и NaDDS, наоборот, позволяет удалить полностью из системы $\text{Fe}(\text{OH})_3$, даже при 10 минутах. Наихудшие показатели характерны для системы Ba^{2+} + СептаПАВ: без дополнительной фильтрации извлекается не более 60 % гидроксида.

Сравнительная характеристика по ЭФ извлечения $\text{Fe}(\text{OH})_3$ в присутствии ионов щелочноземельных металлов и ПАВ различного генезиса при максимальном времени (20 минут) приведена в таблице 5.4.

Таблица 5.4 – Сравнительная характеристика по ЭФ извлечения $\text{Fe}(\text{OH})_3$

Электролит	Без добавок	СептаПАВ	NaDDS	Синтанол
Без Ме	94	99	98	98
Mg^{2+}	58	64	67	23
Ca^{2+}	49	65	89	96
Ba^{2+}	53	60	98	93

Любой ПАВ повышает характеристики извлечения $\text{Fe}(\text{OH})_3$ на 4-5%. Наименее целесообразным ПАВ, применяемым для удаления труднорастворимого соединения железа, является СептаПАВ, сильно подавляющий ЭФ в присутствии каждого из рассмотренных катионов II группы.

Влияние анионного ПАВ на кинетику ЭФ $\text{Fe}(\text{OH})_3$ в присутствии ионов кальция, магния и бария представлено на рисунке 5.10. ($\text{Fe}^{3+} = 100$ мг/л; $\text{NaCl} = 1$ г/л; $\text{Mg}^{2+}/\text{Ca}^{2+}/\text{Ba}^{2+} = 0.5$ г/л; $\text{pH} = 7$; ПАВ = 5 мг/л; $i_v = 0,4$ А/л).

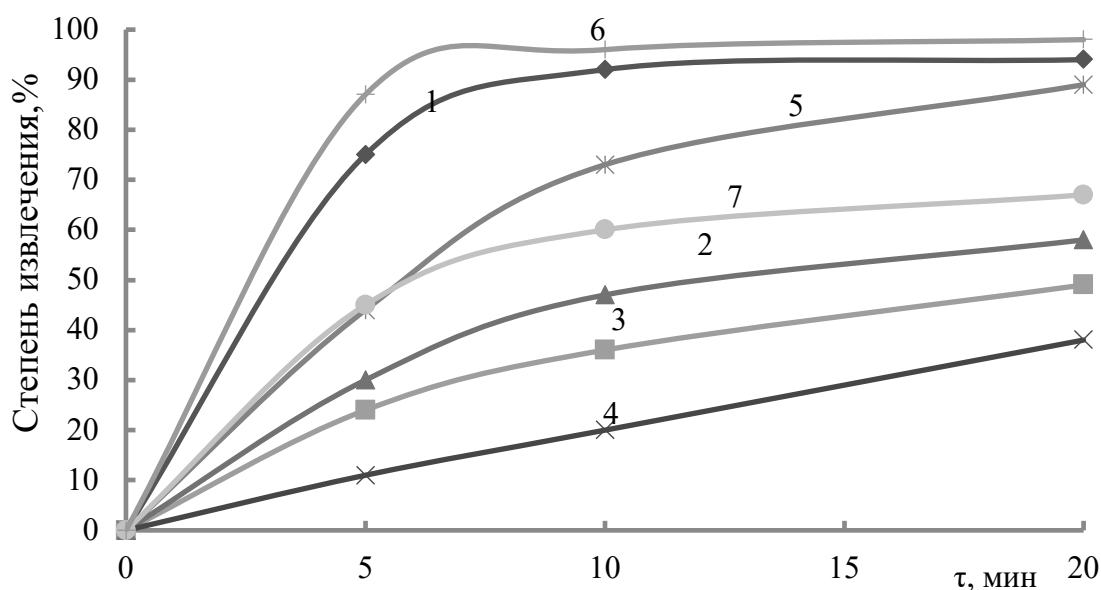


Рисунок 5.10 – Кинетика ЭФ извлечения гидроксида Fe.
 1 – $\text{Fe}(\text{OH})_3$; 2 – $\text{Fe}(\text{OH})_3 + \text{Mg}^{2+}$; 3 – $\text{Fe}(\text{OH})_3 + \text{Ca}^{2+}$; 4 – $\text{Fe}(\text{OH})_3 + \text{Ba}^{2+}$;
 5 – $\text{Fe}(\text{OH})_3 + \text{Ca}^{2+} + \text{ПАВ}_{(А)}$; 6 – $\text{Fe}(\text{OH})_3 + \text{Ba}^{2+} + \text{ПАВ}_{(А)}$;
 7 – $\text{Fe}(\text{OH})_3 + \text{Mg}^{2+} + \text{ПАВ}_{(А)}$

Наиболее перспективно применение системы $\text{Fe}(\text{OH})_3 + \text{Ba}^{2+} + \text{ПАВ}_{(А)}$: после 10 минут удаляется полностью удалить из водной среды гидроксид.

5.3 Электрофлотационное извлечение Al^{3+} и Fe^{3+} в среде Decorrdal

Оптимизированы условия электрофлотационного извлечения гидроксидов Al и Fe с применением моющего раствора Decorrdal 40-80-2. Основными его компоненты приведены в таблице 5.5.

Таблица 5.5 – Основные компоненты Decorrdal

Компонент	Содержание (%)
Фосфорная кислота	5-10
Куменсульфонат натрия ($C_9H_{11}NaO_3S$)	1 - 5
Алкоксилат жирного спирта	1 - 5

Содержащиеся в растворе компоненты выполняют две функции - травления (H_3PO_4) и обезжиривания (органические вещества).

Методом рамановской спектроскопии установлен качественный состав присутствующих в составе Decorrdal компонентов (рисунок 5.11).

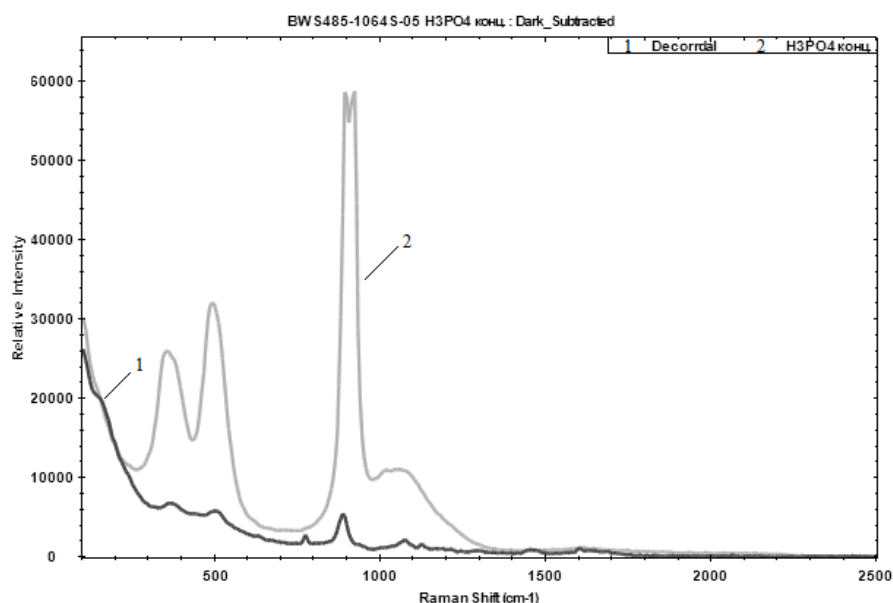


Рисунок 5.11 – Спектральная кривая концентрата Decorrdal 40-80-2

Состав Decorrdal гораздо сложнее: в состав входят 2 базовых органических компонента, а также 4 других (возможно, это ПАВы, необходимые для обезжиривания поверхности изделий, различные изомеры или примеси исходных соединений).

При использовании технологических растворов на основе Decorrdal, образуются несколько видов техногенных отходов: отработанный технологический раствор, технологический раствор в ванне улавливания,

промывная вода с линии фосфатирования, сточная вода гальвано-химического производства, куда попадают перечисленные техногенные отходы.

В таблице 5.6 представлен химический состав образующихся сточных вод после использования Decorrdal 40-80-2.

Таблица 5.6 – Параметры сточных вод после промывки деталей в 3% растворе Decorrdal

Параметр	Значение, мг/л
pH	2,6
XПК	448
БПК ₅	121
PO ₄ ³⁻	43
Fe ²⁺	6,6
ПАВ _A	1,8

В промышленности для очистки таких сточных вод используют мембранный метод, а именно ультрафильтрацию. Промывные воды с технологической линии фосфатирования обрабатывают в составе общего стока гальванического участка.

Рассмотрим влияние Decorrdal на электрофлотационное извлечение Fe(OH)₃ и Al(OH)₃.

Величину α (%) рассчитывали после 5, 10, 20 и 30 минут ведения процесса. В последнем случае дополнительно применяли фильтрацию. Кислотность водного раствора изменяли от слабокислой до слабощелочной. Концентрации гидроксидов 50 мг/л, $I = 0,2$ А/л, объем Decorrdal, добавляемый в анализируемый водный раствор – 1 мл.

Исследуемый моющий раствор Decorrdal незначительно способствует активному протеканию процесса извлечения (рисунки 5.12, 5.13).

Из данных видно, что в слабокислой области (pH 5) процесс извлечения гидроксида железа ухудшается, а Al(OH)₃ остается, практически, неизменной. Известно, что процесс электрофлотации идет неэффективно из-за отсутствия дисперсной фазы [236].

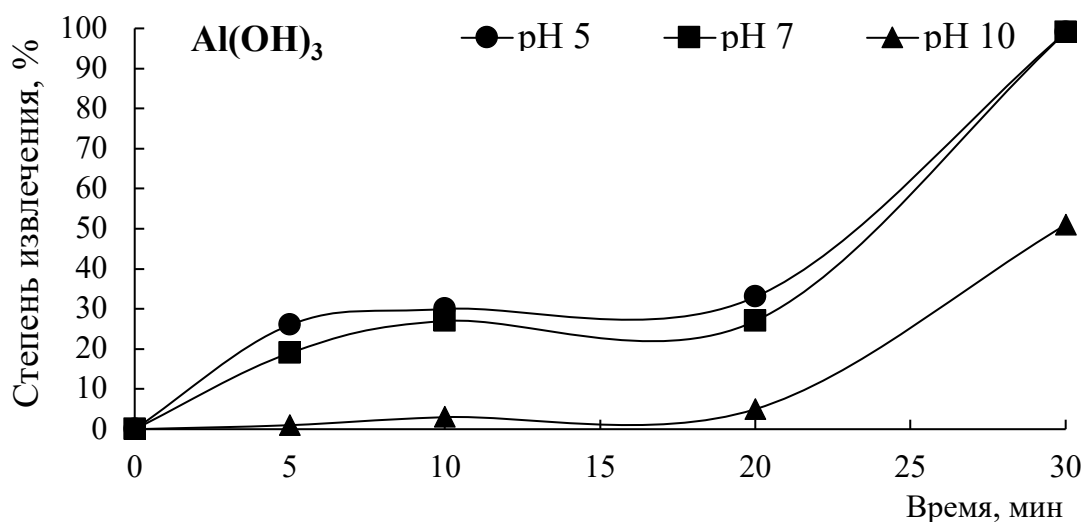


Рисунок 5.12 – Кинетика процесса электрофлотационного извлечения гидроксида алюминия

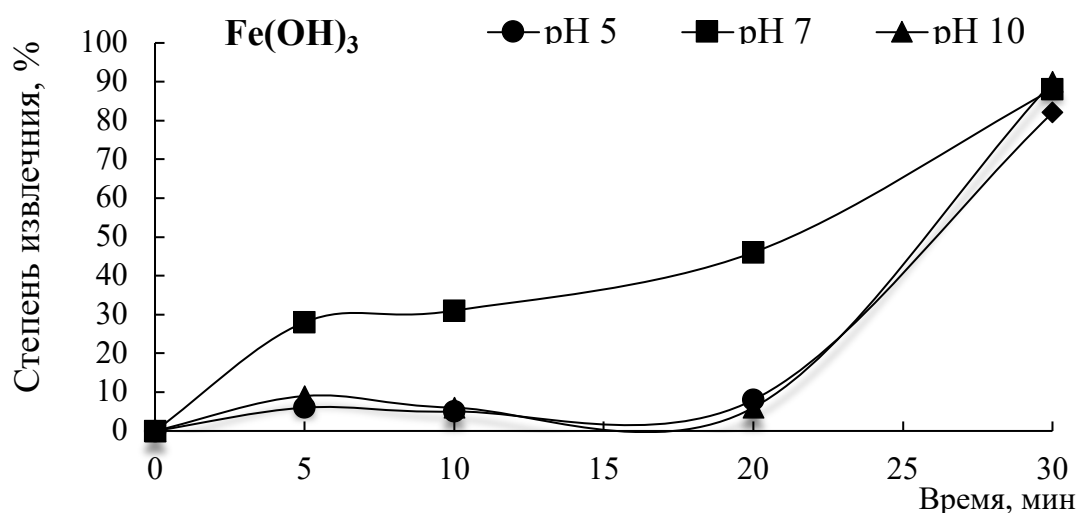


Рисунок 5.13 – Кинетика процесса электрофлотационного извлечения гидроксида железа (III)

В нейтральной среде количественные характеристики извлечения Fe(OH)_3 возрастают, а для Al(OH)_3 снова остаются на одном уровне. Наличие в системе моющего компонента Decorrdal в небольших количествах подавляет процесс извлечения Fe^{3+} , но положительно влияет на извлечение Al^{3+} . При pH=10 в процессе извлечения гидроксида железа наблюдается положительный эффект, а гидроксид алюминия заметно снижает степень извлечения.

Для Fe(OH)_3 оптимальное значение pH для проведения электрофлотации 7 в среде Decorrdal, а для Al(OH)_3 остается pH 5 (без фильтрации). При совмещении фильтрации и электрофлотации величины α одинаковы в обеих средах.

При 30 минутах ведения эксперимента эффективность очистки от $\text{Al}(\text{OH})_3$ увеличивается до 99% при pH равном 5 и 7, если совместить с фильтрацией.

Извлечение гидроксидов железа протекает с эффективностью 82 и 88 % соответственно при pH 5 и 7, но рабочий раствор остаётся жёлтого цвета, что говорит о недостаточной полноте протекания процесса. В области pH=10 оказалось, что эффективность очистки раствора от железа улучшилась до 90%, а алюминия – уменьшилась до 51%. Последующая фильтрация не оказывает никакого влияния, что свидетельствует о практически полном извлечении дисперсной фазы смеси гидроксидов металлов в ходе электрофлотационного процесса.

6 ЭЛЕКТРОФЛОТАЦИЯ С ПАССИВНЫМИ АНОДАМИ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ СИСТЕМ⁴

6.1 Эффективность электрофлотации ионов Cu, Ni, Zn в составе двухкомпонентных систем

Изучено влияние катионных ПАВ и флокулянта (СептаПАВ и Zetag 8160) на кинетику процесса извлечения смеси Cu-Ni в сульфатном фоне в зависимости от pH среды. Известно, что процесс извлечения Cu, Ni в виде гидроксидов наиболее эффективно протекает в щелочной области [237], поэтому исследования проводились при pH=8-9. Остальные параметры ведения процесса: $C(\text{Cu}^{2+}) = C(\text{Ni}^{2+}) = 50$ мг/л, $C(\text{Na}_2\text{SO}_4) = 1$ г/л, $C(\text{ПАВ, флокулянта}) = 5$ мг/л, $J_v = 0.4$ А/л. Результаты приведены в таблице 6.1.

Таблица 6.1 – Степень извлечения (α , %) гидроксида меди и никеля

Электролит		Без добавок		С Zetag 8160		С СептаПАВ	
		5 мин	20 мин	5 мин	20 мин	5 мин	20 мин
pH 9	Cu	30	36	69	96	1	8
	Ni	30	34	71	95	2	21
pH 10	Cu	18	47	8	48	10	18
	Ni	91	97	7	50	12	31

Самая высокая эффективность удаления пары Cu-Ni из водных сред с Zetag 8160 была достигнута спустя 20 минут ЭФ при pH= 9 и составила соответственно 95 и 96 %. СептаПАВ менее предпочтителен – 8 и 21%.

ЭФ без добавок за 5 минут при pH=10 протекает интенсивно, позволяет извлечь 91 % Ni и всего 18 % Cu, после 20 минут – 97 и 47 % соответственно.

⁴ Текст раздела отражает результаты исследований, полученные автором диссертации совместно с Аунг Пьяе, опубликованные в диссертации: Аунг Пьяе Повышение эффективности электрофлотационного процесса извлечения ионов меди, никеля и цинка в составе многокомпонентных систем: дис. ... канд. тех. наук. М., 2023. 109 с.[202]

В аналогичных условиях проведено ЭФ пары Cu-Zn (таблице 6.2).

Извлечение аналитов в системах с ПАВ и флокулянт одинаково эффективно для удаления обоих катионов – с Zetag 8160 достигает 93-96 % за 5 минут при pH=10, с СептаПАВ – 97-99 % и pH=9.

Таблица 6.2 – Степень извлечения (α , %) гидроксида меди и цинка

Электролит		Без добавок		С Zetag 8160		С СептаПАВ	
		5 мин	20 мин	5 мин	20 мин	5 мин	20 мин
pH 9	Cu	67	66	59	57	92	97
	Zn	90	95	94	92	95	99
pH 10	Cu	87	90	93	92	42	94
	Zn	88	92	96	95	19	96

Без добавок можно извлекать 90-92% катионов в более щелочной среде и в длительном периоде ведения процесса.

В таблице 6.3 даны результаты по паре Zn-Ni в присутствии СептаПАВ, Zetag 8160 с фоновым электролитом Na₂SO₄, варьируя pH 9-10.

Таблица 6.3 – Степень извлечения (α , %) гидроксида никеля и цинка

Электролит		Без добавок		С Zetag 8160		С СептаПАВ	
		5 мин	20 мин	5 мин	20 мин	5 мин	20 мин
pH 9	Ni	96	99	39	56	12	21
	Zn	96	99	76	92	22	34
pH 10	Ni	12	98	37	95	5	80
	Zn	5	94	44	97	20	84

Самая высокая эффективность достигается без добавок – степень извлечения катионов составляет 99 % при 20 минутах. СептаПАВ наименее предпочтителен – максимальные характеристики не превышают 80-84 %.

Рассмотрены системы с анионными и неионогенными добавками, используемыми для извлечения двухкомпонентных смесей катионов из водных сред с добавлением сульфатного фонового электролита. Исходные данные: C(Cu²⁺) = C(Ni²⁺) = C(Zn²⁺) = 50 мг/л; C(Na₂SO₄) = 1 г/л; C (ПАВ/Флокулянт) = 5 мг/л; J_v =

0,4 А/л. Применяемые флотореагенты: анионный и неионогенный ПАВы - додецилбензолсульфонат натрия (NaDBS) и полиэтиленоксид ПЭО-1500 соответственно; анионный флокулянт - магнафлок М-10.

Данные по удалению Cu-Ni, Ni-Zn и Cu-Zn при различных значениях pH после 20 минут ЭФ и дополнительной фильтрацией приведены в таблицах 6.4-6.6.

Таблица 6.4 – Влияние кислотности среды на извлечение смеси Cu-Ni в присутствии добавок

Электролит		Без добавок		С NaDBS		С ПЭО-1500		С Магнафлок М-10	
		20 мин	Ф*	20 мин	Ф*	20 мин	Ф*	20 мин	Ф*
pH = 8	Cu	55	88	57	80	81	95	95	99
	Ni	30	80	90	99	10	92	79	92
pH = 9	Cu	36	97	79	98	8	99	96	98
	Ni	34	95	82	97	21	98	95	98
pH = 10	Cu	47	91	65	98	18	99	48	98
	Ni	97	98	65	97	31	99	50	99
pH = 11	Cu	70	93	96	97	69	98	64	99
	Ni	72	92	95	98	60	97	24	97

Эффективность удаления пары Cu-Ni максимальная при сочетании ЭФ и фильтрации со всеми добавками во всем диапазоне pH. Единственное исключение – при pH=8 в системе с NaDBS ион меди удаляется на 80 %. Без добавок α также имеет высокие значения кроме самого низкого значения кислотности изученных систем.

В сточных водах некоторых производств могут содержаться одновременно ионы никеля и цинка. Их смесь в отсутствие добавок наиболее эффективно извлекается из водных сред при pH=9, последующая фильтрация не увеличивает степень извлечения, что свидетельствует о потолке возможности ЭФ для этой системы.

Таблица 6.5 – Влияние кислотности среды на извлечение смеси Ni-Zn в присутствии добавок

Электролит		Без добавок		С NaDBS		С ПЭО-1500		С Магнафлок М-10	
		20 мин	Ф*	20 мин	Ф*	20 мин	Ф*	20 мин	Ф*
pH = 8	Ni	16	20	12	13	30	55	9	12
	Zn	83	86	24	40	88	94	11	18
pH = 9	Ni	99	99	72	78	21	61	56	62
	Zn	99	99	97	98	34	81	92	94
pH = 10	Ni	43	98	93	97	80	93	95	98
	Zn	48	94	90	94	84	93	97	99
pH = 11	Ni	43	99	86	98	58	99	99	99
	Zn	49	95	89	98	59	99	99	99

Таблица 6.6 – Влияние кислотности среды на извлечение смеси Cu-Ni в присутствии добавок

Электролит		Без добавок		С NaDBS		С ПЭО-1500		С Магнафлок М-10	
		20 мин	Ф*	20 мин	Ф*	20 мин	Ф*	20 мин	Ф*
pH = 8	Cu	16	34	5	7	90	96	28	65
	Ni	11	16	6	37	31	39	15	63
pH = 9	Cu	8	23	10	30	15	26	80	93
	Ni	7	18	23	35	28	29	37	76
pH = 10	Cu	19	28	9	23	8	18	34	99
	Ni	18	20	7	11	28	38	35	99
pH = 11	Cu	20	23	15	49	6	8	80	98
	Ni	33	40	27	36	9	12	73	98

Введение в систему NaDBS смещает оптимальный pH в щелочную область, последующая фильтрация помогает доизвлекать смесь гидроксидов цинка и никеля еще на 5%, что свидетельствует о наличии мелкодисперсных соединений, не подвергающихся электрофлотационному извлечению.

Неионогенный ПЭО-1500 не показал положительных результатов в ЭФ во всём диапазоне pH. Более высокие количественные характеристики ЭФ никеля и цинка наблюдаются в системе с Магнафлок М-10 в интервале pH 10-11.

Для пары Cu-Ni полное извлечение достигается только с анионным флокулянт Магнафлок М-10 при pH 10 и 11 (в последнем случае α на 1% меньше).

6.2 Электрофлотационное извлечение трёхкомпонентной (Cu^{2+} - Ni^{2+} - Zn^{2+}) системы в зависимости от pH среды, времени ведения процесса и природы фонового электролита

6.2.1 Фоновый электролит Na_2SO_4

Проведены исследования по ЭФ извлечению трехкомпонентного водного раствора с концентрациями катионов $C(\text{Cu}^{2+}) = C(\text{Ni}^{2+}) = C(\text{Zn}^{2+}) = 30 \text{ мг/л}$, ПАВ = 5 мг/л, $C(\text{Na}_2\text{SO}_4) = 1 \text{ г/л}$. В качестве флотореагентов использовали катионные ПАВы и флокулянт. pH варьировали в интервале 8-11. Время: 5 и 20 минут.

Результаты в системе с КатаПАВ приведены в таблице 6.7.

Процесс электрофлотации без добавок проходит наиболее эффективно и стабильно, чем в присутствии КатаПАВ во всем диапазоне pH. Алкилбензилдиметиламмоний хлорид, являющийся основным компонентом этого ПАВ, придает частицам гидрофильные свойства, что закономерно приводит к ухудшению характеристик ЭФ.

В аналогичных условиях, но в присутствии другого катионного ПАВ – СептаПАВ, определены характеристики ЭФ смеси трех катионов (таблица 6.8).

Таблица 6.7 – Влияние КатаПАВ на ЭФ смеси трехкомпонентной системы меди, никеля и цинка в зависимости от pH (α , %)

Система		5 мин		20 мин	
		КатаПАВ	Без добавок	КатаПАВ	Без добавок
pH=8	Cu	64	77	91	96
	Ni	1	23	9	31
	Zn	3	41	9	52
pH=9	Cu	2	76	16	99
	Ni	1	27	13	86
	Zn	2	80	16	98
pH=10	Cu	9	91	20	96
	Ni	14	90	23	95
	Zn	10	67	16	91
pH=11	Cu	15	46	35	85
	Ni	16	39	36	78
	Zn	25	38	41	79

Таблица 6.8 – Влияние СептаПАВ на ЭФ смеси трехкомпонентной системы меди, никеля и цинка в зависимости от pH (α , %)

Система		5 мин		20 мин	
		СептаПАВ	Без добавок	СептаПАВ	Без добавок
pH=8	Cu	67	77	93	96
	Ni	17	23	26	31
	Zn	21	41	31	52
pH=9	Cu	25	76	92	99
	Ni	9	27	38	86
	Zn	20	80	69	98
pH=10	Cu	1	91	60	96
	Ni	4	90	60	95
	Zn	1	67	58	91
pH=11	Cu	23	46	33	85
	Ni	22	39	33	78
	Zn	25	38	35	79

Катионный ПАВ СептаПАВ также не оказал положительного влияния на ЭФ удаление смеси гидроксидов меди, цинка и никеля. Дидецилдиметиламмоний хлорид в системе с гидроксидами снижает поверхностное натяжение, частицы аналитов теряют гидрофильность, следовательно, α уменьшается.

Из двух исследованных ПАВ более эффективным является КатаПАВ.

Неудовлетворительная эффективность катионных ПАВ, возможно, связана с перезарядкой электрокинетического потенциала частиц с отрицательных на положительные значения. Это связано, прежде всего, с низкими значениями ζ -потенциала в водно-солевой фоновой среде и, соответственно, с высокой чувствительностью к ПАВ, что способствовало повышению агрегативной устойчивости суспензии за счет перестабилизации.

Также апробирована эффективность катионного флокулянта Zetag 8160 (концентрация 5 мг/л), высокомолекулярного водорастворимого полиэлектролита на основе акриламида и его сополимеров, при удалении из водных сред гидроксидов катионов (таблице 6.9).

Таблица 6.9 – Влияние Zetag-8160 на ЭФ смеси трехкомпонентной системы меди, никеля и цинка в зависимости от pH (α , %)

Система		5 мин		20 мин	
		Zetag 8160	без добавок	Zetag 8160	Без добавок
pH=8	Cu	76	77	89	96
	Ni	7	23	12	31
	Zn	9	41	14	52
pH=9	Cu	75	76	80	99
	Ni	44	27	48	86
	Zn	76	80	81	98
pH=10	Cu	89	91	95	96
	Ni	87	90	93	95
	Zn	91	67	98	91
pH=11	Cu	92	46	98	85
	Ni	92	39	97	78
	Zn	91	38	98	79

При добавлении в систему катионного флокулянта Zetag 8160 процесс электрофлотации наиболее эффективно проходит при pH-10 и pH-11.

Адсорбция, ζ -потенциал и эффективность флокуляции зависят от плотности заряда и молекулярной массы флокулянтов, используемых для ЭФ [238-240]. Высокая плотность заряда сополимера обуславливает его более высокую адсорбцию на частицах аналитов, что приводит повышению извлекаемости катионов.

В соответствии с «мостиковым» механизмом, флокуляция суспензий протекает в две стадии: адсорбция макромолекул флокулянта на частицах дисперсной фазы и связывание этих частиц полимерными мостиками в агрегаты (флоккулы) [241-244]. Электрокинетический механизм предполагает, что положительно заряженные макромолекулы катионных флокулянтов сорбируются на противоположно заряженных частицах, взаимодействуют со свободными частицами и в составе образовавшихся флокул с воздушными пузырьками с достаточно большой скоростью удаляются из водных растворов [245, 246]. Так как удаление аналитов не было максимальным, то совместили ЭФ и фильтрацию, что привело к повышению α во всех изученных системах при pH 10-11 (таблица 6.10).

Таблица 6.10 – ЭФ и фильтрация смеси трехкомпонентной системы без добавок и с флотореагентами в среде сульфата натрия

Время, мин	α , %											
	pH=8			pH=9			pH=10			pH=11		
	Cu	Ni	Zn	Cu	Ni	Zn	Cu	Ni	Zn	Cu	Ni	Zn
Без добавок												
5	77	23	41	76	27	80	91	90	67	46	39	38
10	92	25	51	98	85	97	93	92	74	51	42	43
20	96	31	52	99	86	98	96	95	91	85	78	79
20+Ф	98	39	63	99	93	99	99	96	98	99	96	98
С КатаПАВ												
5	64	1	3	2	1	2	9	14	10	15	16	25
10	89	6	8	4	2	3	10	15	14	20	20	28
20	91	9	9	16	13	16	20	23	16	35	36	41
20+Ф	98	21	22	98	88	94	99	98	99	89	96	88
С СептаПАВ												
5	67	17	21	25	9	20	1	4	1	23	22	25
10	88	24	27	81	25	59	4	5	4	27	23	28
20	93	26	31	92	38	69	60	60	58	33	33	35
20+Ф	98	40	45	98	49	82	97	98	98	99	98	99
С Zetag 8160												
5	76	7	9	75	44	76	89	87	91	92	92	91
10	80	10	12	80	47	80	92	90	96	97	96	97
20	89	12	14	80	48	81	95	93	98	98	97	98
20+Ф	91	19	23	90	71	96	98	96	99	99	99	99

ЭФ смеси гидроксидов меди, никеля и цинка без каких-либо добавок протекает стабильно, достаточно полно. Наиболее эффективно при электрофлотации применение Zetag 8160, КатаПАВ и СептаПАВ не дают положительных результатов (рисунки 6.1-6.4).

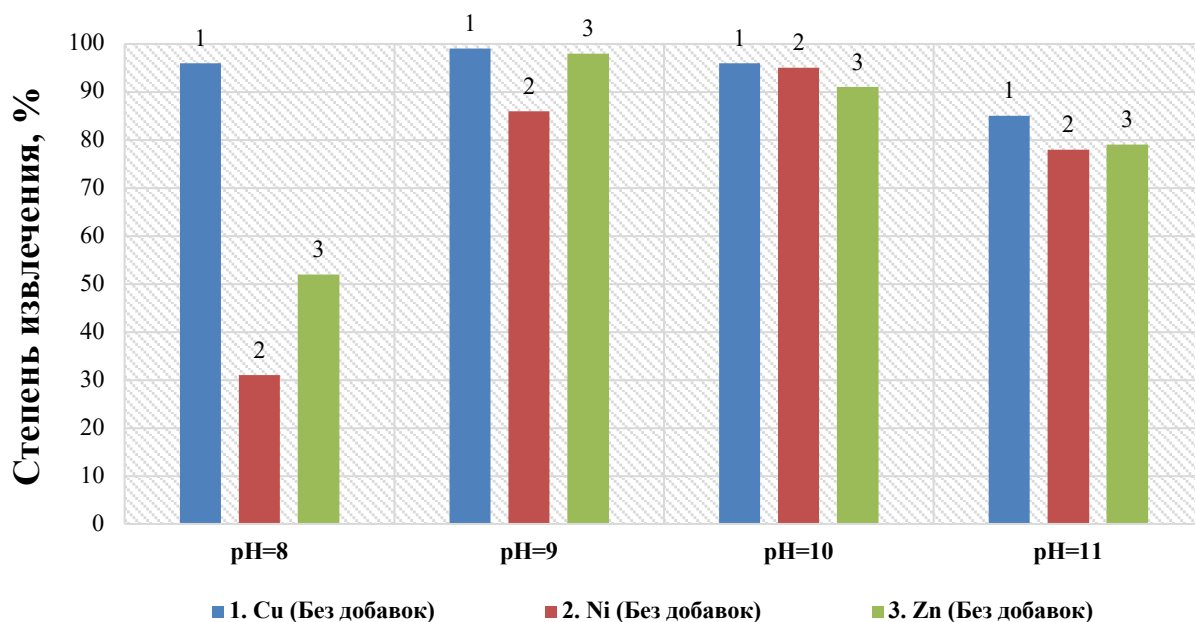


Рисунок 6.1 – Эффективность ЭФ смеси труднорастворимых соединений Cu, Ni и Zn без добавок

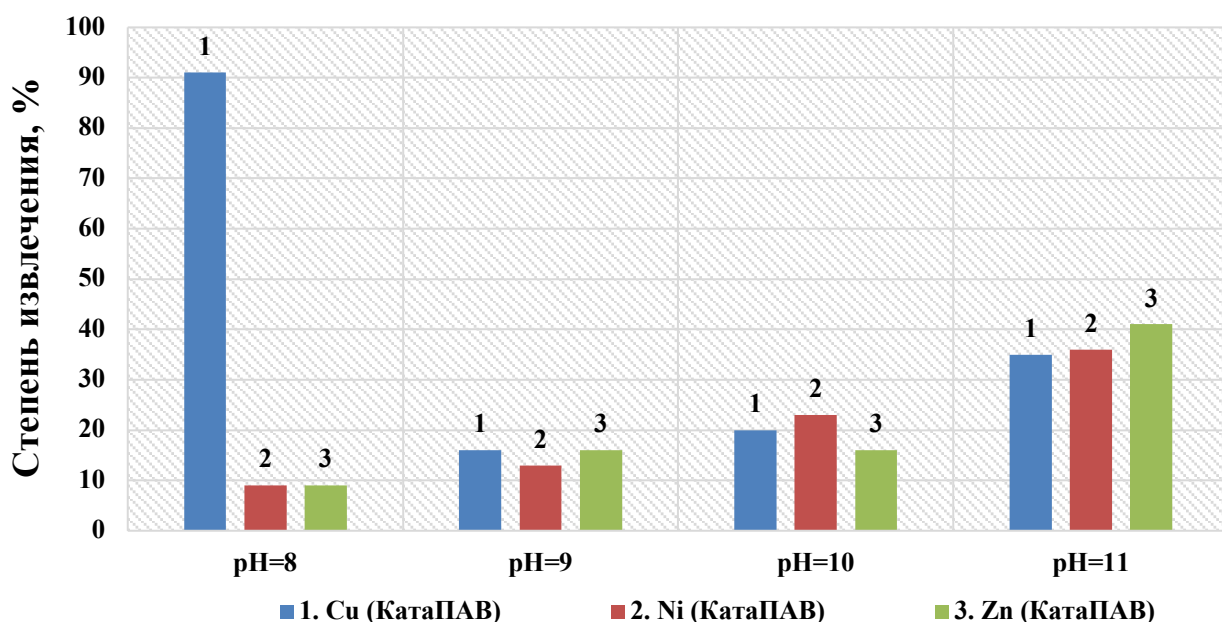


Рисунок 6.2 – Эффективность ЭФ смеси труднорастворимых соединений Cu, Ni и Zn в системе с КатаПАВ

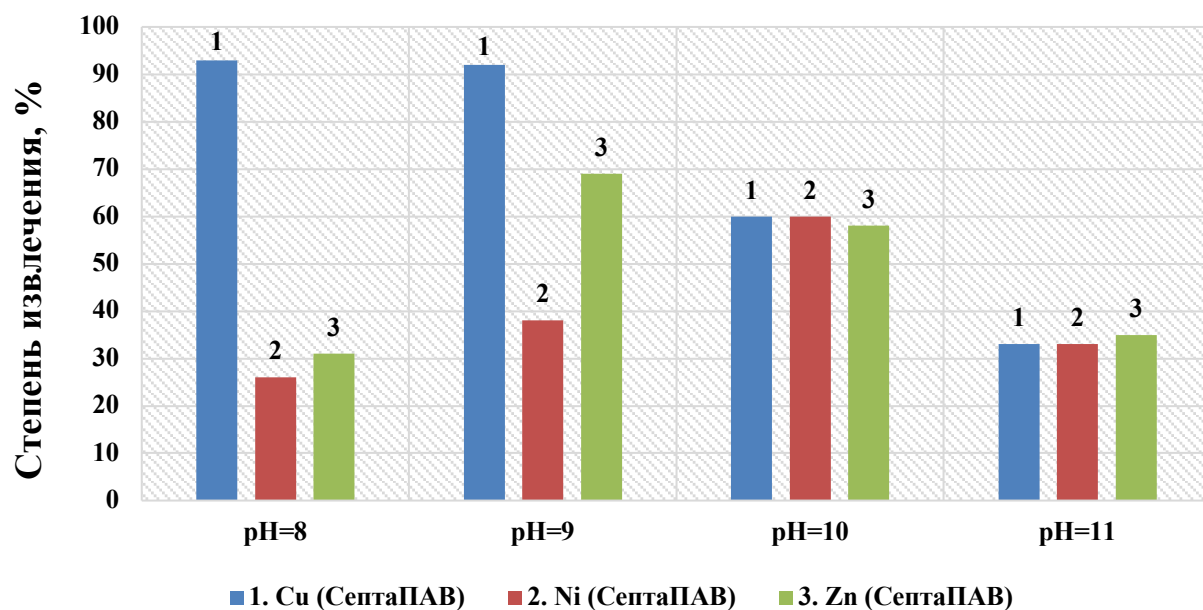


Рисунок 6.3 – Эффективность ЭФ смеси труднорастворимых соединений Cu, Ni и Zn в системе с СептаПАВ

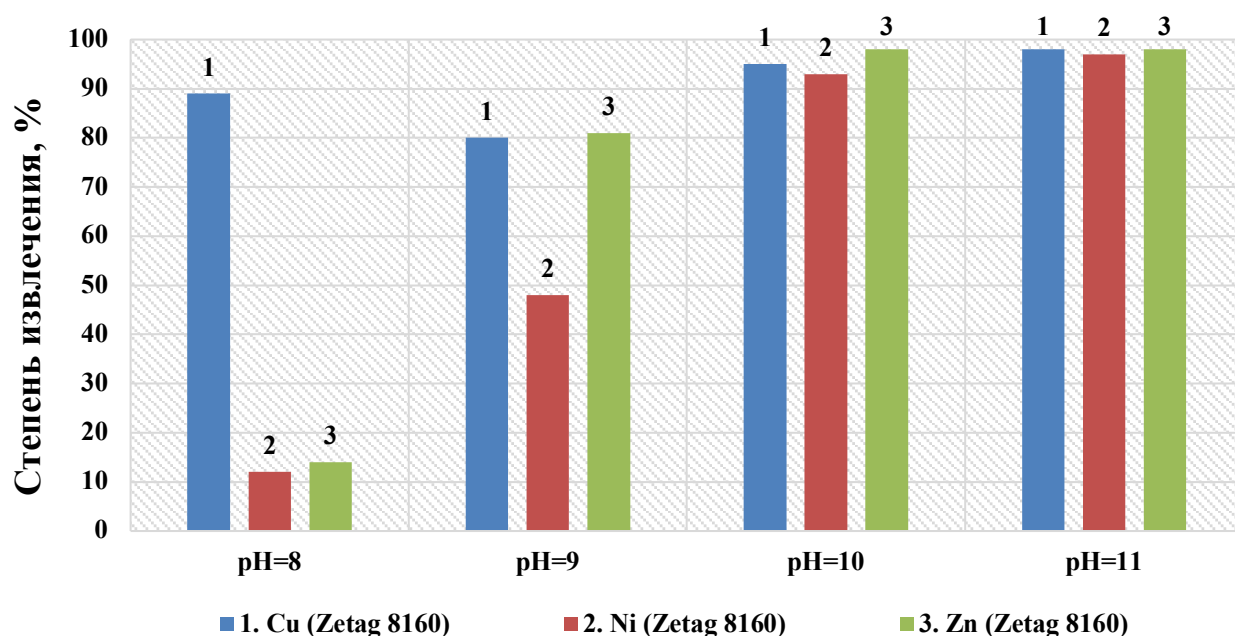


Рисунок 6.4 – Эффективность ЭФ смеси труднорастворимых соединений Cu, Ni и Zn в системе с Zetag 8160

Без добавления катионных ПАВ и флокулянта процесс электрофлотации протекает наиболее эффективно в диапазоне pH 9-11, что объясняется гидроксидообразованием аналитов в этой области pH.

КатаПАВ снижает эффективность – степень электрофлотационного извлечения меди, никеля, цинка падает и не превышает 40 %. При добавлении в

систему СептаПАВ ЭФ характеристики улучшаются только при pH=9. Zetag 8160 позволяет, практически полностью, удалить из водного раствора все катионы pH-11 даже без дополнительной фильтрации.

6.2.2 Фоновый электролит NH₄OH

Проведены исследования по ЭФ извлечению трехкомпонентного водного раствора с концентрациями катионов $C(Cu^{2+}) = C(Ni^{2+}) = C(Zn^{2+}) = 30 \text{ мг/л}$, ПАВ = 5 мг/л, $C(NH_4OH) = 500 \text{ мг/л}$. В качестве флотореагентов использовали катионные ПАВы и флокулянт. pH варьировали в интервале 8-11. Время: 5 и 20 минут. $j_v = 0.4 \text{ А/л}$.

Результаты в системе с КатаПАВ приведены в таблице 6.11.

Таблица 6.11 – Влияние КатаПАВ на ЭФ смеси трехкомпонентной системы меди, никеля и цинка в зависимости от pH (α , %)

Система		5 мин		20 мин	
		КатаПАВ	Без добавок	КатаПАВ	Без добавок
pH=8	Cu	20	62	92	71
	Ni	67	39	73	52
	Zn	62	34	65	42
pH=9	Cu	38	45	96	88
	Ni	43	38	86	78
	Zn	41	42	95	85
pH=10	Cu	66	79	97	93
	Ni	89	80	97	95
	Zn	92	85	98	96
pH=11	Cu	24	93	42	97
	Ni	10	94	27	99
	Zn	8	94	19	98

КатаПАВ положительно влияет на электрофлотационный процесс извлечения трехкомпонентной системы меди, никеля и цинка в присутствии NH₄OH в слабощелочной среде, что обусловлено образованием гидроксидов, характеризующихся низкой растворимостью в воде. Повышение pH снижает характеристики ЭФ, вероятно, из-за частичного растворения оснований.

Данные о ЭФ трехкомпонентной смеси в присутствии СептаПАВ приведены в таблице 6.12.

Таблица 6.12 – Влияние СептаПАВ на ЭФ смеси трехкомпонентной системы в зависимости от pH (α , %)

Электролит		5 мин		20 мин	
		СептаПАВ	Без добавок	СептаПАВ	Без добавок
pH=8	Cu	95	62	97	71
	Ni	32	39	58	52
	Zn	86	34	88	42
pH=9	Cu	81	45	96	88
	Ni	51	38	65	78
	Zn	91	42	94	85
pH=10	Cu	97	79	98	93
	Ni	20	80	47	95
	Zn	88	85	91	96
pH=11	Cu	34	93	54	97
	Ni	25	94	59	99
	Zn	41	94	78	98

Результаты аналогичны с КатаПАВ, за исключением Ni – его извлечение остается низким во всем диапазоне исследованных pH. Cu удастся удалить после 5 минут ЭФ уже при pH=8.

В таблице 6.13 приведены результаты с Zetag 8160.

Таблица 6.13 – Влияние Zetag-8160 на ЭФ смеси трехкомпонентной системы в зависимости от pH (α , %)

Электролит		5 мин		20 мин	
		Zetag 8160	Без добавок	Zetag 8160	Без добавок
pH=8	Cu	59	62	88	71
	Ni	85	39	85	52
	Zn	38	34	60	42
pH=9	Cu	61	45	91	88
	Ni	87	38	92	78
	Zn	72	42	94	85
pH=10	Cu	24	79	51	93
	Ni	97	80	98	95
	Zn	30	85	55	96
pH=11	Cu	19	93	32	97
	Ni	36	94	74	99
	Zn	20	94	39	98

Ни один из трех флотореагентов не показывает высокую эффективность по сравнению с системами без них, что обусловлено характером фонового электролита: при NH_4OH сразу образуются малорастворимые гидроксиды, что приводит к их удалению из водного раствора даже в отсутствии добавок.

Дополнительная процедура фильтрования существенно повышает степень извлечения во всех рассмотренных системах при $\text{pH}=10$ (таблица 6.9).

Проведена фильтрация в каждой из исследуемых систем после 20 минут ЭФ (таблица 6.14). Видно, что без добавления в систему NH_4OH процесс ЭФ смеси трехкомпонентной системы меди, никеля и цинка протекает наиболее эффективно при pH 10 и 11.

Таблица 6.14 – ЭФ и фильтрация смеси трехкомпонентной системы без добавок и с флотореагентами в среде гидроксида аммония

Время, мин	α , %											
	pH 8			pH 9			pH 10			pH 11		
	Cu	Ni	Zn	Cu	Ni	Zn	Cu	Ni	Zn	Cu	Ni	Zn
Без добавок												
5	62	39	34	45	38	42	79	80	85	93	94	94
10	68	49	39	69	64	67	88	90	93	96	98	98
20	71	52	42	88	78	85	93	95	96	97	99	98
20+Ф	86	59	48	98	93	98	98	99	99	99	99	99
КатаПАВ												
5	20	67	62	38	43	41	66	89	92	24	10	8
10	87	70	65	91	80	89	92	95	92	31	18	16
20	92	73	65	96	86	95	97	97	98	42	27	19
20+Ф	94	84	79	98	88	96	99	99	99	78	77	72
СептаПАВ												
5	95	32	86	81	51	91	97	20	88	34	25	41
10	96	48	88	95	63	93	98	37	91	40	33	54
20	97	58	88	96	65	94	98	47	91	54	59	78
20+Ф	99	82	95	99	90	99	99	99	96	99	97	99
Zetag 8160												
5	59	85	38	61	87	72	24	97	30	19	36	20
10	61	85	57	86	90	90	34	98	42	28	49	29
20	88	85	60	91	92	94	51	98	55	32	74	39
20+Ф	98	93	86	98	97	99	98	99	99	98	99	98

КатаПАВ улучшает характеристики процесса. Максимальная степень извлечения трех компонентов достигает 99 % при pH=9. Остальные две добавки чуть менее эффективны (рисунки 6.5-6.8).

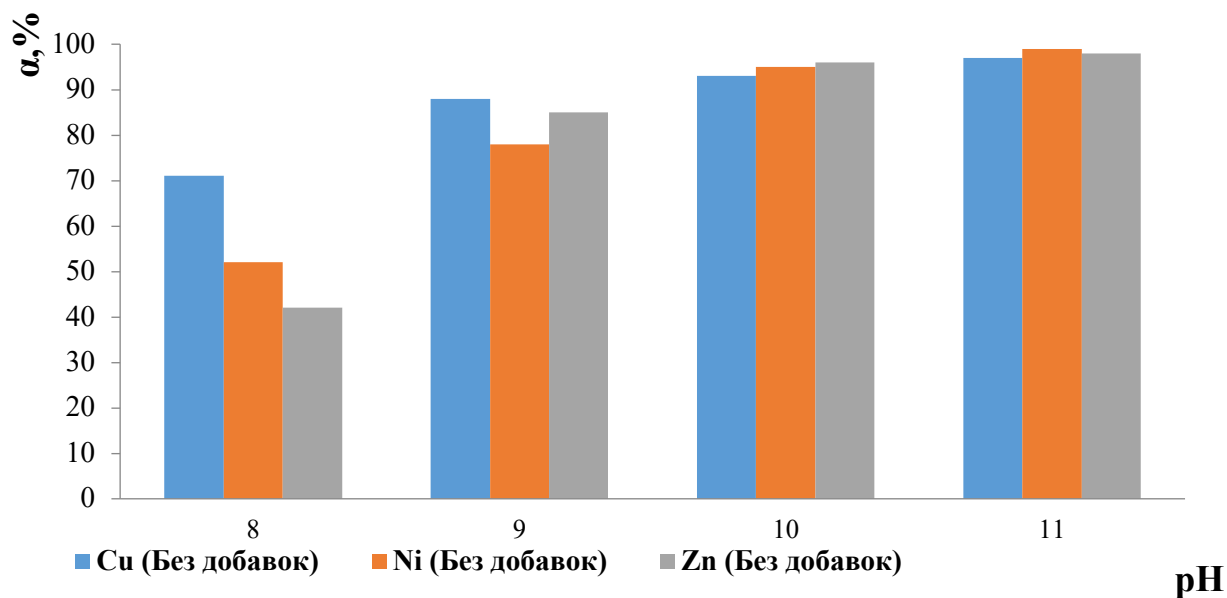


Рисунок 6.5 – Эффективность ЭФ смеси труднорастворимых соединений Cu, Ni и Zn в системе без добавок

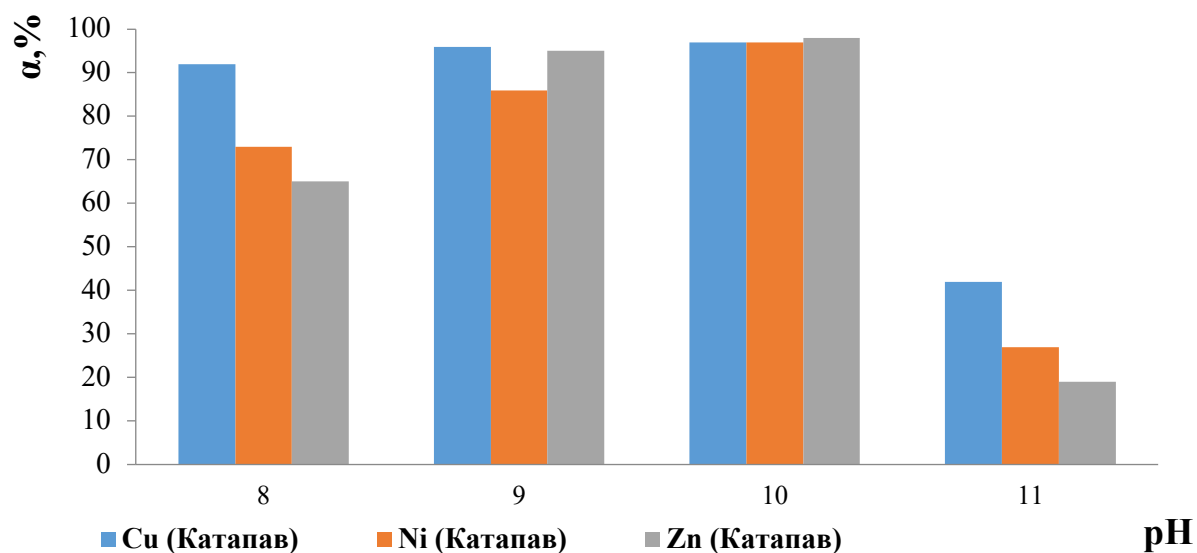


Рисунок 6.6 – Эффективность ЭФ смеси труднорастворимых соединений Cu, Ni и Zn с добавлением КатаПАВ

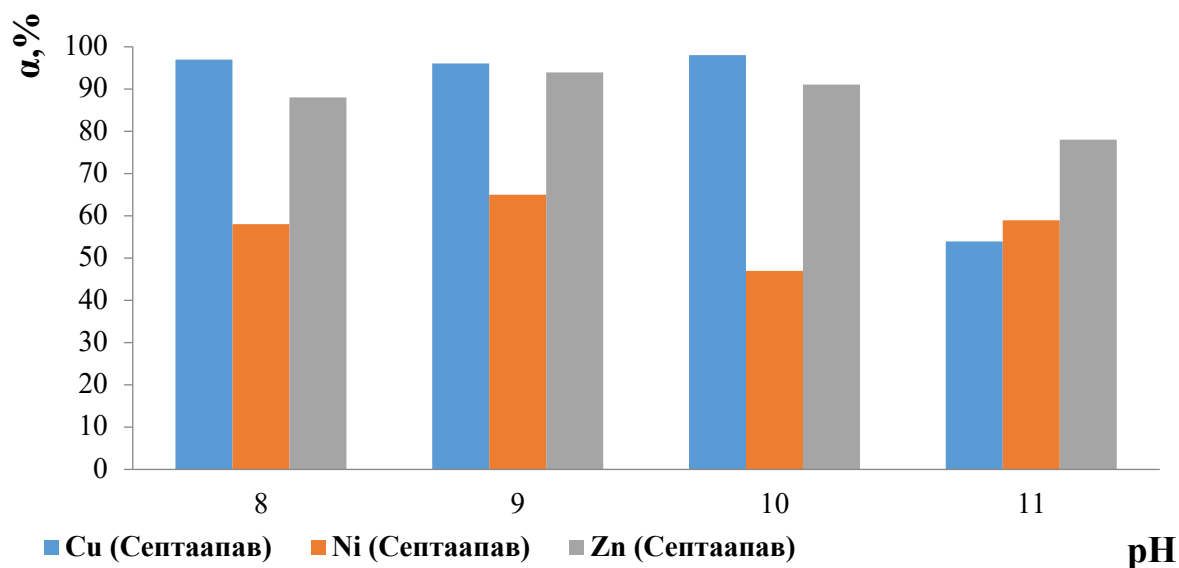


Рисунок 6.7 – Эффективность ЭФ смеси труднорастворимых соединений Cu, Ni и Zn с добавлением СептаПАВ

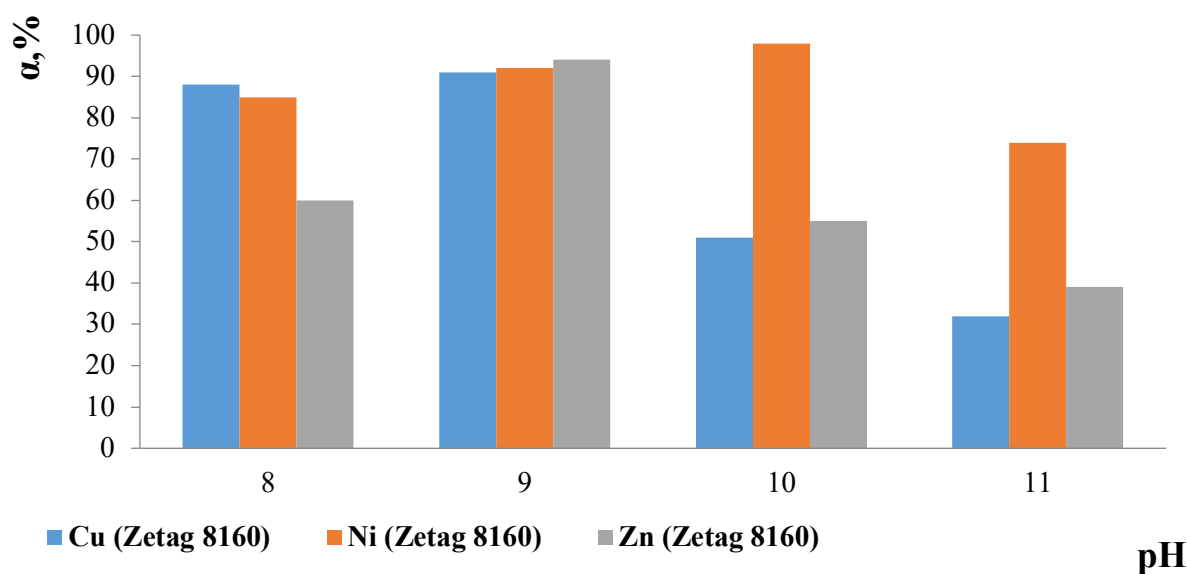


Рисунок 6.8 – Эффективность ЭФ смеси труднорастворимых соединений Cu, Ni и Zn с добавлением Zetag 8160

В системе без добавок ЭФ трехкомпонентной смеси протекает наиболее количественно при pH 10 и 11. СептаПАВ эффективен для катионов Cu и Zn, но не позволяет полностью удалить из водного раствора труднорастворимых соединений Ni. Zetag 8160 при значениях pH раствора 8, 10 и 11 ухудшает характеристики ЭФ, но показывает удовлетворительные результаты в другой контрольной точке – pH=9.

6.2.3 Фоновый электролит NaNO_3

Проведены исследования по ЭФ извлечению трехкомпонентного водного раствора с концентрациями катионов $C(\text{Cu}^{2+}) = C(\text{Ni}^{2+}) = C(\text{Zn}^{2+}) = 30 \text{ мг/л}$, ПАВ = 5 мг/л, $C(\text{NaNO}_3) = 1 \text{ г/л}$. В качестве флотореагентов использовали катионные ПАВы и флокулянт. $\text{pH} = 9$. Время: 5, 10 и 20 минут. $j_v = 0.4 \text{ А/л}$.

Степени извлечения аналитов приведены в таблице 6.15. Дополнительно проведена фильтрация.

Таблица 6.15 – Влияние флотореагентов на ЭФ смеси трехкомпонентной системы меди, никеля и цинка (α , %)

Время, мин	α , %		
	Cu	Ni	Zn
без добавок			
5 мин	65	71	63
10 мин	69	74	67
20 мин	70	80	70
20+Фильтр	71	84	77
КатаПАВ			
5 мин	1	1	1
10 мин	8	7	6
20 мин	19	31	34
20+Фильтр	95	49	92
СептаПАВ			
5 мин	12	15	5
10 мин	71	74	63
20 мин	78	79	74
20+Фильтр	95	96	90
Zetag 8160			
5 мин	43	49	5
10 мин	66	69	46
20 мин	81	86	78
20+Фильтр	86	91	76

При добавлении в систему нитрата натрия ЭФ извлечение смеси гидроксидов меди, никеля и цинка подавляется не зависимо от присутствия ПАВ и флокулянта (рисунок 6.9).

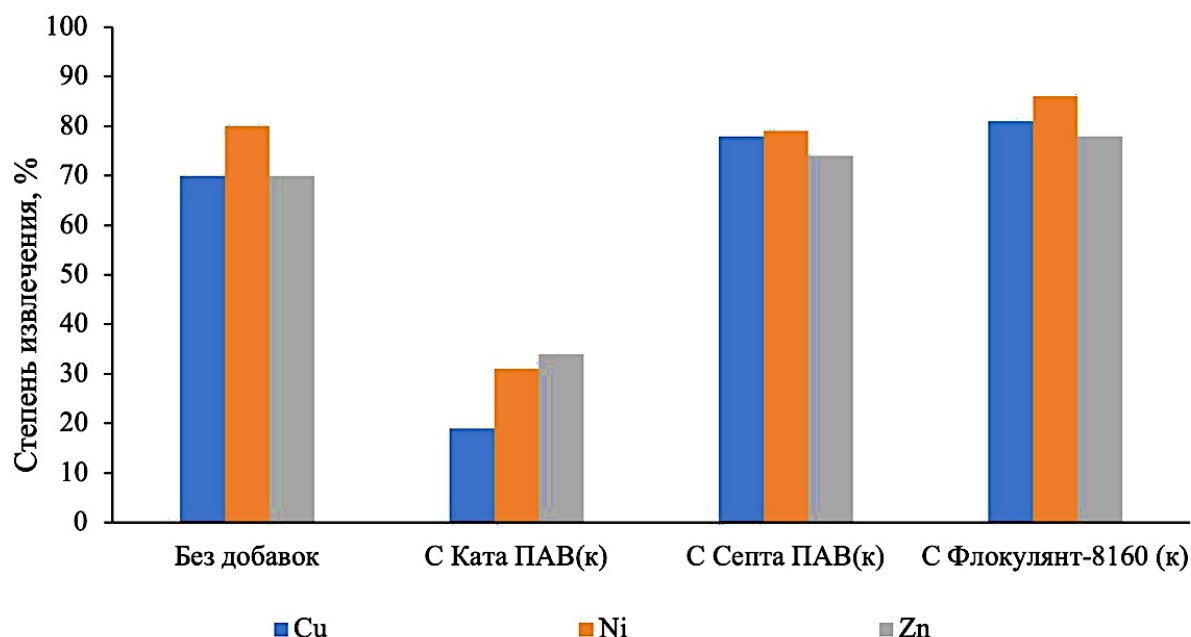


Рисунок 6.9 – Сравнительная характеристика эффективности добавок при извлечении труднорастворимых соединений Cu, Ni и Zn в среде NaNO_3

СептаПАВ и Zetag 8160 стабилизируют ЭФ трехкомпонентной смеси, достичь максимального удаления гидроксидов получается с катионным ПАВ в сочетании с фильтрацией при 20 минутах.

КатаПАВ сильно подавляет процесс, степень извлечения не превышает 40 %. Дополнительная фильтрация повышает количественные характеристики для меди и цинка.

6.2.4 Фоновый электролит Na_3PO_4

Проведены исследования по ЭФ извлечению трехкомпонентного водного раствора с концентрациями катионов $C(\text{Cu}^{2+}) = C(\text{Ni}^{2+}) = C(\text{Zn}^{2+}) = 30 \text{ мг/л}$, ПАВ = 5 мг/л, $C(\text{Na}_3\text{PO}_4) = 1 \text{ г/л}$. В качестве флотореагентов использовали катионные ПАВы и флокулянт. $\text{pH} = 9$. Время: 5, 10 и 20 минут. $j_v = 0.4 \text{ А/л}$.

Степени извлечения аналитов приведены в таблице 6.16. Дополнительно проведена фильтрация.

Таблица 6.16 – Влияние флотореагентов на ЭФ смеси трехкомпонентной системы меди, никеля и цинка (α , %)

Время, мин	α , %		
	Cu	Ni	Zn
без добавок			
5	8	10	8
10	10	12	9
20	20	18	17
20+Фильтрация	93	90	89
КатаПАВ			
5	14	16	10
10	18	20	15
20	28	30	29
20+Фильтрация	88	87	79
СептаПАВ			
5	38	38	35
10	43	49	46
20	56	62	59
20+Фильтрация	90	89	89
Zetag 8160			
5	34	28	26
10	41	36	34
20	43	37	35
20+Фильтрация	81	80	75

Последующая фильтрация позволяет достичь максимальной степени извлечения 89-93 % в отсутствии добавок (рисунок 6.10).

Любые добавки ухудшают количественные характеристики ЭФ по сравнению с системой без ПАВ и флокулянтов, что говорит о неэффективности фосфата натрия как фонового электролита.

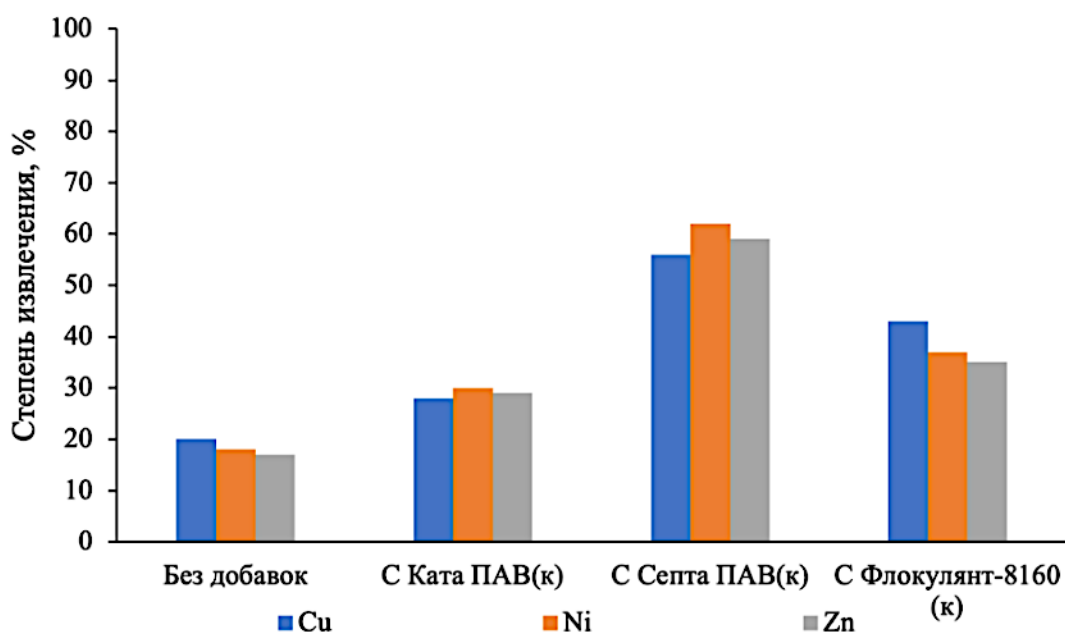


Рисунок 6.10 – Сравнительная характеристика эффективности добавок при извлечении труднорастворимых соединений Cu, Ni и Zn в среде Na_3PO_4

6.3 Влияние природы флокулянтов и ПАВ на электрофлотационное извлечение смеси катионов (II) в среде различных фоновых электролитов

Проведено исследование по очистке водных сред от катионов (Fe, Ni, Zn, Co, Cu) в присутствии нитратного, фосфатного, карбонатного фонов с применением катионного, анионного и неионогенного ПАВ. Условия проведения эксперимента: концентрации катионов (II) = 50 мг/л, фонового электролита = 500 мг/л, $J_v = 0.4$ А/л, рН=10,0, время процесса 20 минут. Данные приведены в таблице 6.17.

В нитрат-содержащем растворе вне зависимости от наличия флокулянта, эффективность извлечения достигает 85-99 % для всех образцов.

Наличие в растворе фосфат-иона серьезно ингибирует ЭФ как для чистой системы, так и с добавкой флокулянта, вероятно, из-за образования фосфатов металлов с размером частиц 5 – 10 мкм и высоким отрицательным электрокинетическим потенциалом (-35 мВ - 40 мВ), что, в свою очередь, обуславливает высокую агрегативную устойчивость системы.

Таблица 6.17 – Влияние природы флокулянта и электролитов на ЭФ удаление смеси гидроксидов металлов

Электролиты	α , %					
	Флокулянт	Fe	Ni	Zn	Co	Cu
NaNO ₃	Без добавок	96	81	97	98	97
	PRAESTOL 859 (K)	87	97	85	95	99
	PRAESTOL 2530 (A)	90	96	98	96	95
	PRAESTOL 2500 (H)	92	96	96	99	99
Na ₃ PO ₄	Без добавок	17	37	4	4	6
	PRAESTOL 859 (K)	4	9	7	2	1
	PRAESTOL 2530 (A)	7	12	7	10	6
	PRAESTOL 2500 (H)	2	9	4	10	3
Na ₂ CO ₃	Без добавок	96	90	97	99	96
	PRAESTOL 859 (K)	86	97	97	97	95
	PRAESTOL 2530 (A)	96	98	97	99	98
	PRAESTOL 2500 (H)	68	98	98	98	95

Введение в карбонат-содержащий раствор катионного и неионогенного флокулянта приводят к снижению положительных характеристик ЭФ, добавка анионного флокулянта, несмотря на отсутствие эффективности, способствует образованию более крупных агрегатов, что значительно упрощает процесс обращения с флотошломом.

Условия извлечения катионов в системах с ПАВ такие же, как и для флокулянтов. Используемые ПАВ: катионный – Катинол; анионный – додецилбензолсульфонат натрия (NaDBS), неионогенные – Синтанол и препарат ОС-20.

Результаты приведены в таблице 6.18.

В сульфатном растворе без добавления ПАВ извлекается порядка 76-91 % исследуемых металлов, в среде Катинола 67-97 %, ОС-20 – 63-95 %. Аанионный

(NaDBS) и неионогенный (Синтанол) ПАВы ухудшают характеристики по сравнению с их отсутствием, эффективность очистки составляет 20-60 %.

Таблица 6.18 – Влияние природы ПАВ и электролитов на ЭФ удаление смеси гидроксидов металлов

Электролит	α , %					
	ПАВы	Fe	Ni	Zn	Co	Cu
Na ₂ SO ₄	Без добавок	84	90	78	91	76
	Катинол	67	97	96	97	87
	NaDBS	50	62	60	59	47
	Синтанол	41	37	32	34	20
	ОС-20	83	80	90	95	63
NaCl	Без добавок	96	95	96	99	98
	Катинол	97	95	97	98	98
	NaDBS	97	94	97	98	98
	ALM-10	67	80	68	70	59
	ОС-20	96	98	96	99	97
NaNO ₃	Без добавок	96	81	97	98	97
	Катинол	88	88	81	84	95
	NaDBS	78	75	93	90	96
	Синтанол	33	41	32	34	41
	ОС-20	84	94	94	96	94

Установлено, что в условиях хлоридного фонового электролита эффективность очистки увеличивается для каждого катиона в смеси: без добавок составляет 95-99 %, в присутствии Катинола - 95-98 %, NaDBS - 94-98%, ОС-20 – 96-99 %, что объясняется повышением гидрофобности извлекаемых смесей гидроксидов. ALM-10 ухудшает степень очистки (59-80 %) для всех металлов.

В нитратном фоновом растворе без добавок и с добавлением ПАВ, кроме Синтанола, процесс протекает интенсивно и эффективно, степень извлечения достигает 75-98 %.

6.4 Электрофлотационное извлечение смеси катионов (II) в среде Decorrdal в среде различных ПАВ

Изучено влияние обезжиривающего-фосфатирующего агента Decorrdal 40-80-2, представляющего собой смесь фосфорной кислоты, куменсульфоната натрия, а также алкоксилатов жирных спиртов, на ЭФ ионов металлов Fe, Cu, Ni, Zn, Co из их смеси с сульфатным фоновым электролитом.

На рисунке 6.11 приведены данные ЭФ Fe^{2+} ($C=50$ мг/л) при добавлении в систему 1 мл/л Decorrdal в нейтральной и слабощелочной средах в интервале флотирования 5-30 минут.

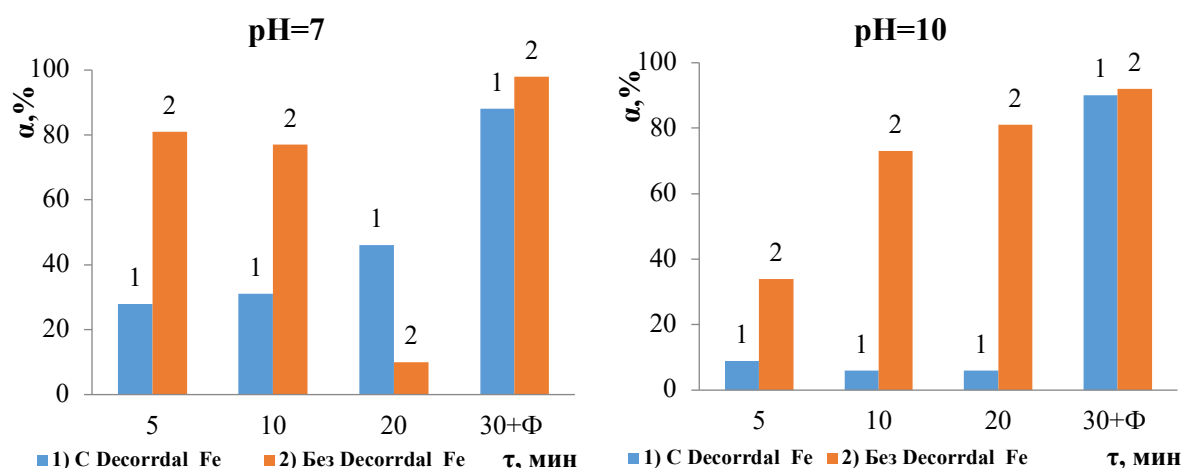


Рисунок 6.11 – ЭФ извлечение Fe^{2+} в среде Decorrdal

Установлено, что ЭФ извлечение дисперсной фазы труднорастворимых соединений железа в присутствии Decorrdal сильно зависит от pH среды и времени флотирования. В нейтральной среде максимальные характеристики удаления $[\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2]_2 // \text{Fe}(\text{OH})_2$ достигается с Decorrdal при 20 минутах ($\alpha=46$ %), а без добавки достаточно 5 минут ведения процесса ($\alpha=80$ %). ЭФ практически полностью подавляется при pH=10: степень извлечения в системах с Decorrdal не выше 10 % при любом времени флотирования. Совмещение 30 минут ЭФ и последующей фильтрации существенно повышают удаление труднорастворимых компонентов из водных сред при обоих значениях pH: α не меньше 90 %.

Данные по ЭФ катиона никеля приведены на рисунке 6.12. Условия: $C(\text{Ni}^{2+}) = 50 \text{ мг/л}$, $C(\text{Decorrdal}) = 1 \text{ мл/л}$, $i_v = 0.4 \text{ А/л}$.

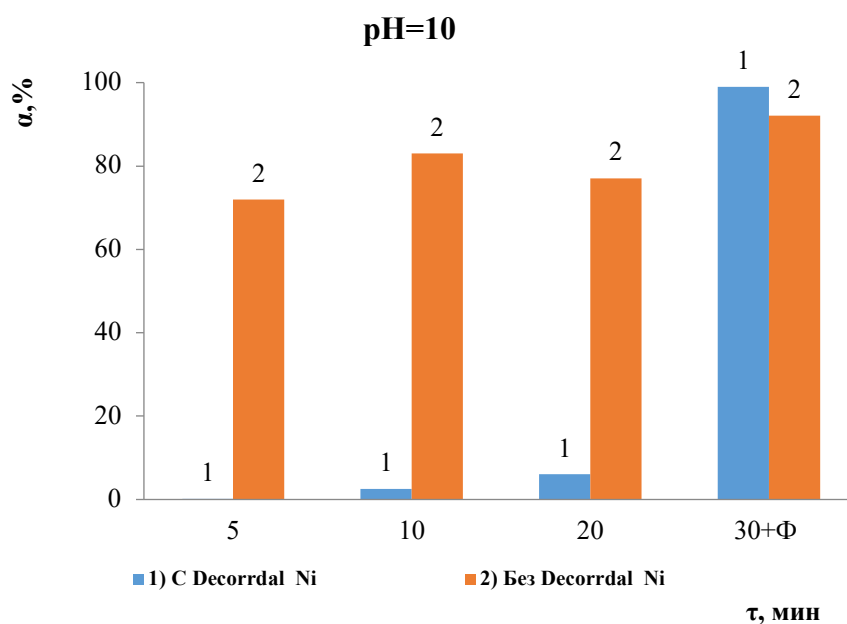


Рисунок 6.12 – ЭФ извлечение Ni^{2+} в среде Decorrdal

В среде Decorrdal ЭФ соединений никеля сильно затруднено, степень извлечения не превышает 10%, последующая фильтрация позволяет достичь практически 99% степени извлечения дисперсной фазы $[\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2 // \text{Ni}(\text{OH})_2]$. Без композиции Decorrdal ЭФ протекает эффективно, за 10 минут степень извлечения достигает 92 %, а и при последующей фильтрации увеличивается до 99 %.

ЭФ соединений цинка представлена на рисунке 6.13. Исходные данные: $C(\text{Zn}^{2+}) = 50 \text{ мг/л}$, $C(\text{Decorrdal}) = 1 \text{ мл/л}$, $i_v = 0.4 \text{ А/л}$.

Извлечение гидроксидов цинка методом электрофлотации в присутствии композиции Decorrdal протекает медленно. Степень извлечения спустя 20 минут не превышает 40%. При последующей фильтрации степень извлечения достигает максимального значения – 99%.

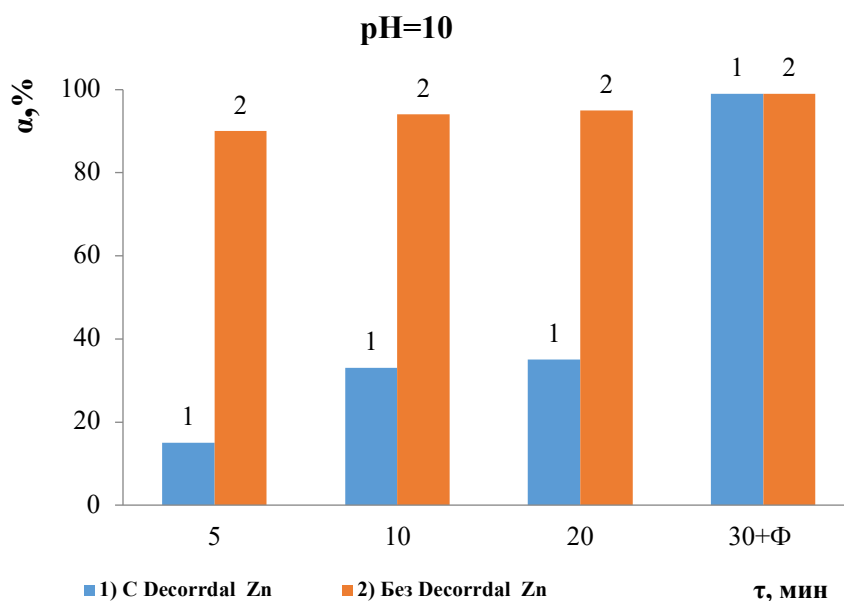


Рисунок 6.13 – ЭФ извлечение Zn^{2+} в среде Decordal

Без добавления композиции Decordal электрофлотационное извлечение гидроксида цинка протекает эффективно, степень извлечения за 10 минут достигает 94% и при последующей фильтрации увеличивается до 99 %. Система с Decordal характеризуется низким пределом удаления труднорастворимых соединений – α не превышает 38 %.

Сравнительные данные по извлечению катионов (II) из многокомпонентной системы при различном содержании Decordal при фиксированной кислотности раствора (pH=10) в интервале времени 5-30 минут и с дополнительной постфлотационной фильтрацией приведены в таблице 6.19.

С увеличением концентрации Decordal процесс очистки осложняется, степень извлечения снижается до 50-60%, что связано с формированием фосфатов металлов в растворе. С другой стороны, присутствие в растворе куменсульфоната натрия ($C_9H_{11}SO_3Na$) приводит к формированию растворимых комплексов металлов, о чем свидетельствует уменьшение количества осадка после фильтрации.

При увеличении концентрации раствора до 2,5 мл/л происходит переход дисперсной фазы в раствор от 20 до 30%.

Таблица 6.19 – ЭФ очистка растворов, содержащих 5-ти компонентную смесь Cu, Ni, Zn, Co и Fe

Время, мин	pH 10				
	Cu ²⁺	Ni ²⁺	Zn ²⁺	Co ²⁺	Fe ²⁺
Без добавок					
5	72	92	88	83	56
10	78	97	95	93	70
20	92	98	96	94	85
30	94	98	98	94	94
Ф*	98	99	99	98	97
C _(Decorrdal) = 0,5 мл/л					
5	20	63	20	21	23
10	33	64	40	43	41
20	42	68	44	45	48
30	54	74	56	58	57
Ф*	95	98	94	98	96
C _(Decorrdal) = 1 мл/л					
5	32	32	30	32	27
10	44	35	36	35	29
20	58	40	41	45	34
30	68	54	58	51	60
Ф*	93	93	92	92	95
C _(Decorrdal) = 2,5 мл/л					
5	20	20	28	22	47
10	27	24	29	33	49
20	43	28	32	43	57
30	51	48	41	58	61
Ф*	70	77	71	78	80

В таблицах 6.20 и 6.21 представлены данные ЭФ извлечения дисперсной фазы гидроксидов (в отсутствии Decorrdal) и фосфатов (в присутствии композиции) при наличии катионного ПАВ (КаптаПАВ) в сульфатной среде C(Na₂SO₄) = 1 г/л и pH=10.

Использование катионного ПАВ связано с тем, что ζ-потенциал фосфатов отрицательный и составляет -20 мВ - 30 мВ для таких соединений как Cu₃(PO₄)₂, Fe₃(PO₄)₂, Zn₃(PO₄)₂ при pH=10. Добавление КаптаПАВ в систему приводит к повышению ζ-потенциала.

Таблица 6.20 – ЭФ труднорастворимых соединений Cu, Ni, Zn в присутствии Decorrdal и ПАВ

α %									
τ	Cu^{2+}			Ni^{2+}			Zn^{2+}		
	Cu^0	Cu^*	Cu^{**}	Ni^0	Ni^*	Ni^{**}	Zn^0	Zn^*	Zn^{**}
5	72	32	38	92	32	40	88	30	40
10	78	44	40	97	35	41	95	36	42
20	92	58	52	98	40	53	96	41	55
30	94	68	68	98	54	65	98	58	68
Φ	98	93	90	99	93	93	99	92	92

0 - без добавки

* - Decorrdal (1 мл/л)

** - Decorrdal (1 мл/л) + ПАВ_(к) (5 мг/л)

Таблица 6.21 – ЭФ труднорастворимых соединений Co, Fe в присутствии Decorrdal и ПАВ

α %						
τ	Co^{2+}			Fe^{2+}		
	Co^0	Co^*	Co^{**}	Fe^0	Fe^*	Fe^{**}
5	83	32	39	56	27	39
10	93	35	40	70	29	43
20	94	45	52	85	34	45
30	94	51	66	94	60	78
30+ Φ	98	92	93	97	95	96

0 - без добавки

* - Decorrdal (1 мл/л)

** - Decorrdal (1 мл/л) + ПАВ_(к) (5 мг/л)

Установлено, что КаптаПАВ повышает степени извлечения взвешенных веществ Cu, Ni, Zn, Fe, Co на 10-15 %. Максимальные значения α составляют Cu - 68%, Ni - 65%, Zn - 66%, Co - 66%, Fe - 78% (при $\tau = 30$ мин).

7 ЭЛЕКТРОФЛОТАЦИЯ С ПРОМЫШЛЕННЫМИ ФЛОТОРЕАГЕНТАМИ И ОРГАНИЧЕСКИМИ ДОБАВКАМИ

7.1 Влияние флотореагентов на эффективность электрофлотационного извлечения смеси металлов

Проведена оценка влияния промышленных флотореагентов на эффективность ЭФ мультikomпонентной смеси металлов (катионы: медь, никель, цинк, кобальт, железо) в среде хлоридного фонового электролита (1 г/л).

В качестве добавок поверхностно-активных веществ ($C=5$ мг/л) использовали промышленные флотореагенты, представленные в таблице 7.1.

Таблица 7.1 – Характеристики используемых ПАВ

	СТМ _л	СТМ _х	ФЛОН-1
Вид	Анионные оксигидрильные собиратели сульфоксильного типа		катионный собиратель азотосодержащего типа аминного типа
Общая формула	$R - COOMe$		$R - NH_2$

Выбор указанных флокулянтов обусловлен, в первую очередь, их промышленным назначением – применением для повышения эффективности флотации рудных концентратов. Содержание ПАВ в очищенной воде устанавливали при помощи ИК-концентраметра КН-2м.

На рисунке 7.1 представлены данные по влиянию добавки анионного флокулянта СТМ_л на эффективность ЭФ соединений меди, цинка и никеля.

Добавка ПАВ СТМ_л в слабощелочной среде (8,0 – 9,0) ингибирует процесс извлечения труднорастворимых соединений металлов, максимальное снижение эффективности (20 % при $pH=8,0$) наблюдалось для никеля. Данное явление обусловлено повышенной гидрофобизацией поверхности труднорастворимых соединений никеля и осложнением механизма слипания в системе «дисперсная частица: пузырек воздуха».

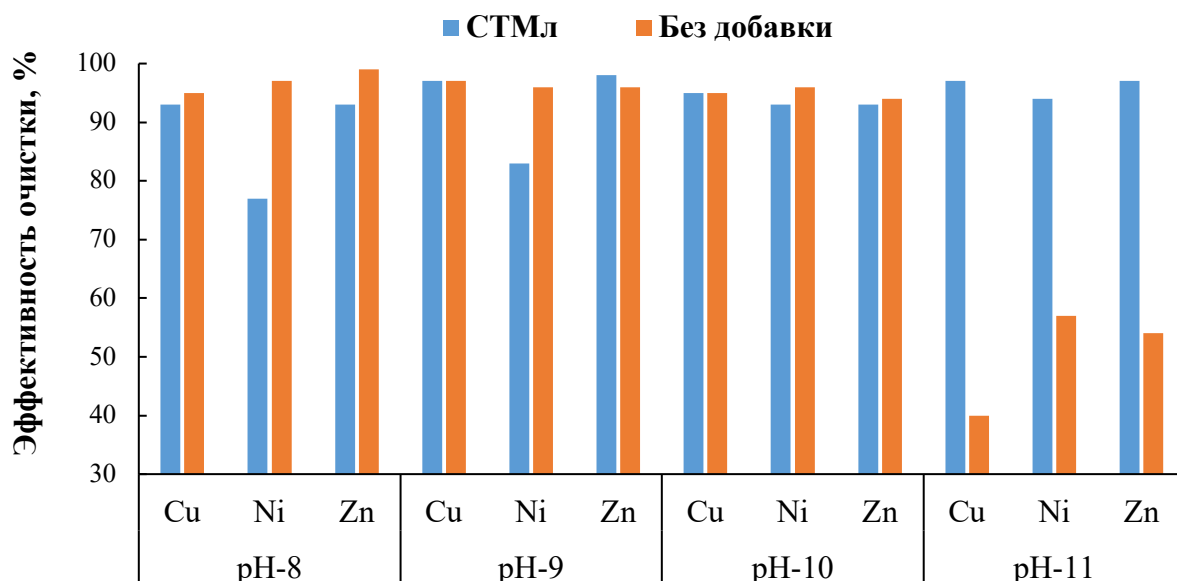


Рисунок 7.1 – Влияние ПАВ СТМ_Л на ЭФ трехкомпонентной смеси соединений металлов

По мере перехода системы в щелочную среду (pH=11,0), наблюдается обратный эффект – добавка ПАВ СТМ_Л существенно повышает характеристики ЭФ для всех исследуемых систем, что, вероятно, связано увеличением степени адгезии газовых частиц на поверхности труднорастворимых соединений исследуемых металлов.

Данные по влиянию ПАВ СТМ_Х на эффективность извлечения труднорастворимых соединений меди, цинка и никеля приведены на рисунке 7.2.

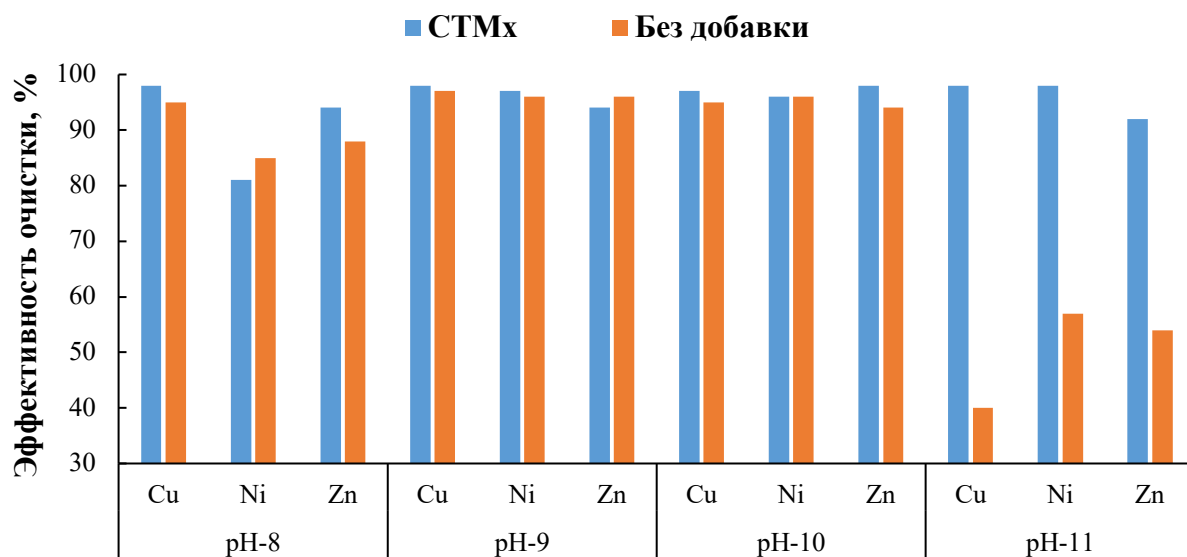


Рисунок 7.2 – Влияние ПАВ СТМ_Х на ЭФ трехкомпонентной смеси соединений металлов

Как видно из данных диаграммы, закономерности, описанные для ЭФ систем Металл - ПАВ СТМ_л при рН=11,0 полностью подтверждаются при использовании ПАВ СТМ_х.

Существенным отличием применения ПАВ СТМ_х является повышение эффективности ЭФ ионов металлов в слабощелочной среде, обусловленное повышенной анионной активностью ПАВ и его накоплением на поверхности дисперсных частиц и повышением степени адгезии на границе раздела фаз.

На диаграмме (рисунок 7.3) представлены данные по влиянию добавки (ФЛОН-1) на количественные характеристики ЭФ меди, цинка и никеля.

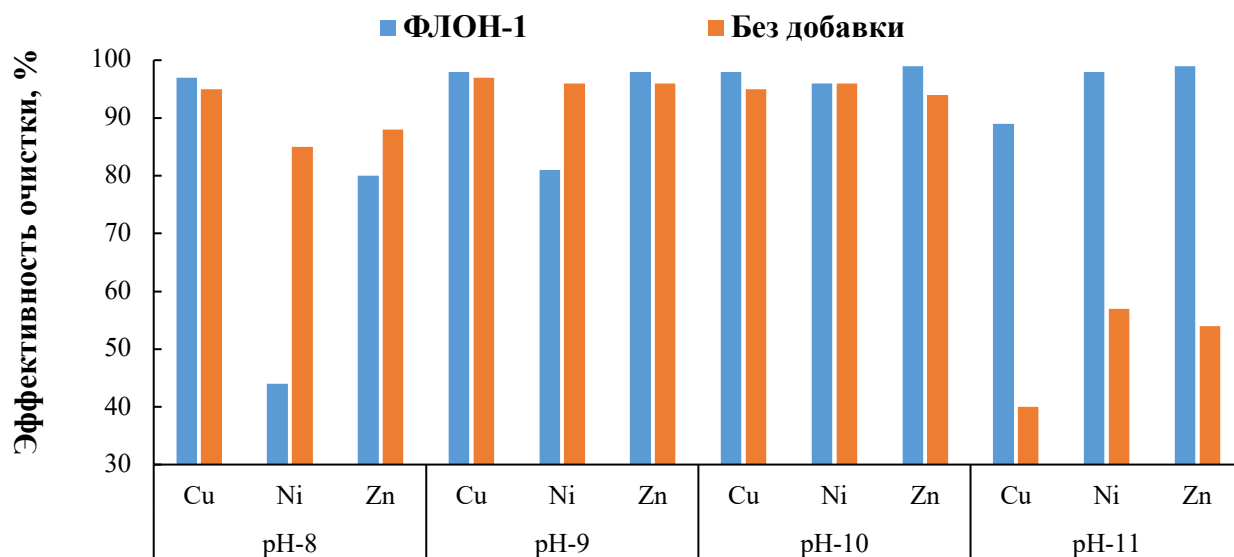
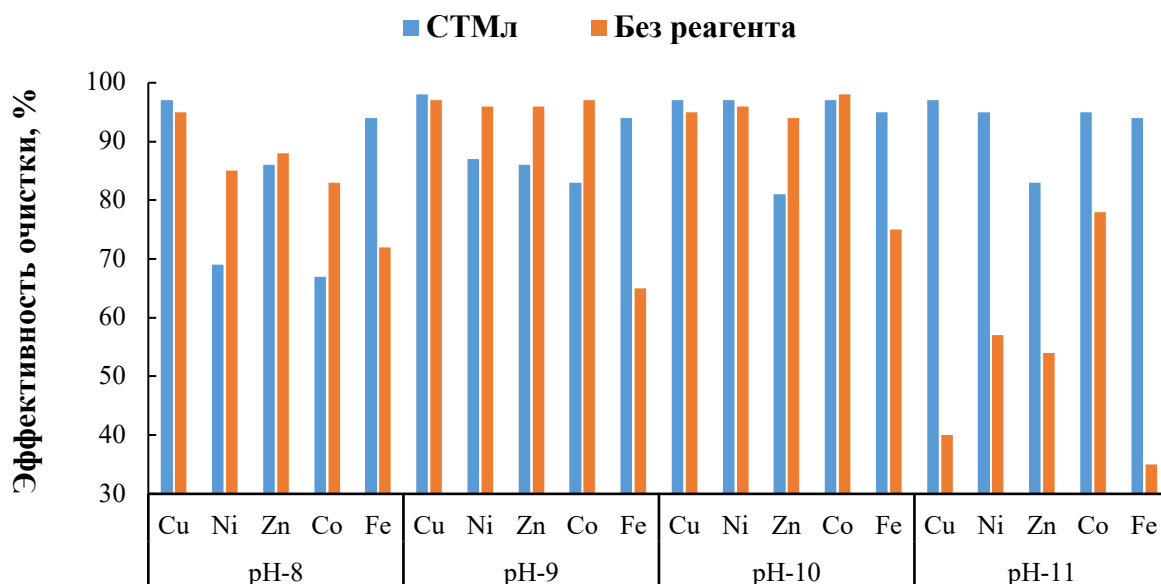
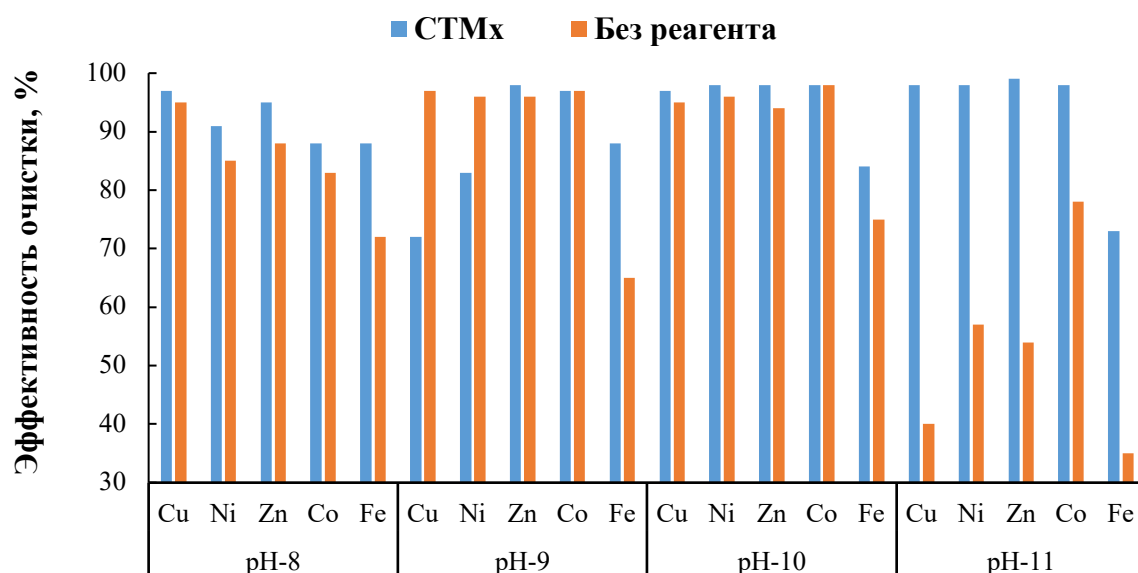


Рисунок 7.3 – Влияние ФЛОН-1 на ЭФ трехкомпонентной смеси соединений металлов

В слабощелочной среде (рН=8,0 – 9,0) добавка катионного ФЛОН-1 существенно снижает эффективность извлечения металлов, минимальные значения характерны для труднорастворимых соединений никеля. Эффекты, наблюдаемые в щелочной области рН (10,0 – 11,0), были аналогичны системам с СТМ_л и СТМ_х.

Получены данные по влиянию различных промышленных флотореагентов на эффективность ЭФ труднорастворимых соединений металлов при совместном присутствии (рисунки 7.4-7.6).

Рисунок 7.4 – Влияние CTM_Л на ЭФ ионов металловРисунок 7.5 – Влияние CTM_Х на ЭФ ионов металлов

Введение CTM_Л в сточную воду в интервале значений pH 8,0 – 10,0 приводит к снижению эффективности очистки. При дальнейшем увеличении pH до 11,0 добавка ПАВ позволяет сохранить эффективность извлечения на уровне 99 %. Проведение ЭФ без добавки ПАВ было в среднем на 20 -50 % менее эффективным. Это можно объяснить, в первую очередь, изменением условий адгезии на границе раздела фаз пузырек: дисперсная фаза. В щелочной среде ПАВ теряет свои гидрофобизирующие свойства и снижает поверхностное натяжение вокруг

дисперсных частиц, что способствует интенсификации процесса слипания [247, 248].

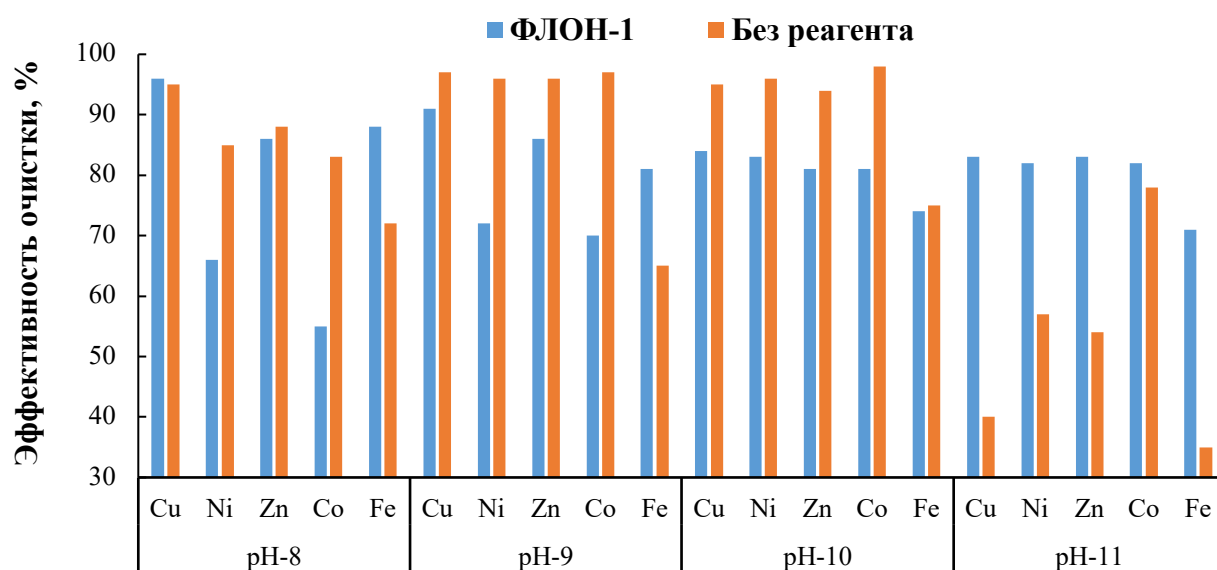


Рисунок 7.6 – Влияние ФЛОН-1 на ЭФ ионов металлов

Наименьшее влияние добавка СТМ_л оказала на извлечение соединений никеля.

Анализируя данные диаграммы, можно резюмировать, что описанные ранее для СТМ_л закономерности характерны и для систем с СТМ_х, с единственным отличием – этот флотореагент позволяет эффективное удаление ионов никеля, что не достижимо с СТМ_л.

Добавление ФЛОН-1 в систему при pH от 8,0 до 10,0 приводит к снижению эффективности ЭФ, в среднем, на 10 – 20 %. Обратный эффект наблюдается при pH свыше 11,0 – введение ПАВ позволяет частично ингибировать процесс растворения гидроксидов металла и сохранить эффективность очистки на достаточно высоком уровне (более 80 %).

На основании сравнения полученных данных можно сделать вывод, что катионная природа ФЛОН-1 менее предпочтительная и не позволяет полностью нивелировать процесс растворения. Максимальная эффективность ЭФ при pH=11,0

составила порядка 80 % для катионного ФЛОН-1 и до 99 % для анионных ПАВов: СТМ_л и СТМ_х.

Данные по остаточным концентрациям тяжелых металлов и ПАВов в воде, прошедшей стадию ЭФ, представлены в таблице 7.2.

Таблица 7.2 – Остаточные концентрации (мг/л) ионов металлов в очищенной воде

Метод очистки	Cu	Ni	Zn	Co	Fe	ПАВ
Без ПАВ	1,5	4,5	3,6	5,1	8,4	-
ПАВ СТМ _л	18	12,9	13,8	6,6	19,5	0,61
ПАВ СТМ _х	0,6	0,6	0,3	0,6	8,1	0,55
ПАВ ФЛОН-1	5,1	5,4	5,1	5,4	8,7	1,12

Для всех исследуемых систем резкое снижение характеристик ЭФ труднорастворимых соединений металлов можно объяснить образованием растворимых продуктов [249]. Введение в систему катионного/анионного ПАВ приводит к гидрофобизации поверхности и предотвращению вторичного растворения гидроксидов металлов, и сохранению достигнутой ранее эффективности метода.

Применение метода электрофлотации не позволяет добиться требования нормативной документации по остаточному содержанию ПАВ и ионов тяжелых металлов. Высокая эффективность выделения большей части их соединений позволяет использовать ЭФ в качестве стадии предочистки перед последующей ионообменной очисткой.

7.2 Влияние pH и фонового электролита на извлечение катионов (II) и их смеси в присутствии органических добавок

Изучено влияние pH среды и природы фонового электролита на эффективность извлечения труднорастворимых соединений двухзарядных катионов (Cu, Ni, Zn, Co, Fe) и их смеси (Cu-Zn; Ni-Zn; Cu-Ni) из водных растворов в присутствии различных органических добавок. В качестве фонового электролита использовали соли (Na₂SO₄, NaNO₃, NaCl, Na₃PO₄, Na₂CO₃) с концентрацией 1 г/л.

Для исследования были выбраны добавки, которые широко применяются в обработке поверхности цветных металлов и сплавов. Данные об их составе представлены в таблице 7.3.

Таблица 7.3 – Активные компоненты органических добавок

Название	Активный компонент	Тип добавки
ОЖ-1 (Очищающая жидкость)	Алкилариловый эфир полиэтиленгликоля	Гидрофобный
Пенетрант ЛЖ-6А	Дитолилметан в бутаноле	Гидрофильный/ Гидрофобный
Растворитель Р-5	Смесь ацетон (50%), бутилацетат (10%), ксилол (40 %)	Гидрофильный/ Гидрофобный
Лак ФЛ-5111	Резольная фенолоформальдегидная смола в растворе этанола	Гидрофильный/ Гидрофобный

Условия эксперимента: $C(\text{катионов}) = 50 \text{ мг/л}$, $C(\text{соли}) = 500 \text{ мг/л}$, $J_v = 0.4 \text{ А/л}$, $\text{pH} = 10,0$, время процесса 20 минут.

На рисунке 7.7 представлены данные по влиянию pH на эффективность электрофлотационного извлечения металлов из модельной системы с фоновым электролитом Na_2SO_4 при различных значениях pH .

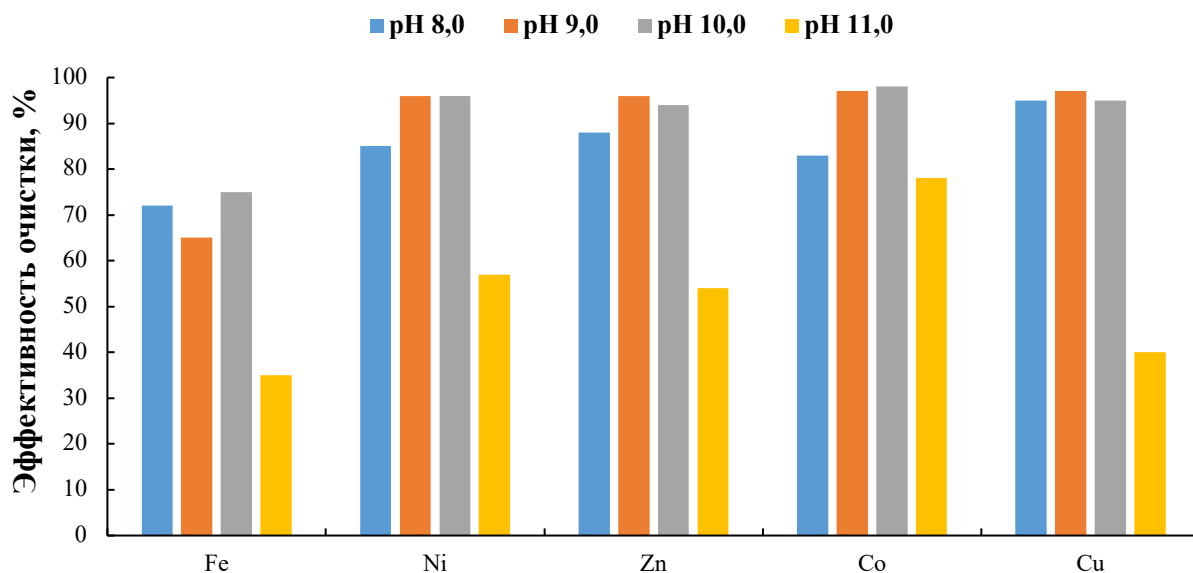


Рисунок 7.7 – Эффективность извлечения металлов при фоновом электролите Na_2SO_4 в зависимости от pH

Из данных диаграммы видно, что эффективность извлечения соединений железа, в среднем, не превышает 75 % и существенно (в 2 раза) снижается при pH 11,0. Максимальная эффективность (более 96 %) удаления соединений никеля, цинка, меди и кобальта наблюдается при pH 9,0-10,0, что хорошо согласуется с данными по образованию труднорастворимых форм гидроксидов металлов. Дальнейшее увеличение pH приводит к началу растворения оснований амфотерных металлов, снижению эффективности извлечения на 40-55 % и обратному переходу металлов в раствор. Наименьший эффект щелочная среда оказывает на эффективность выделения соединений кобальта – разница не превышает 20 %.

На рисунке 7.8 приведены результаты ЭФ металлов из модельной системы с фоновым электролитом NaCl.

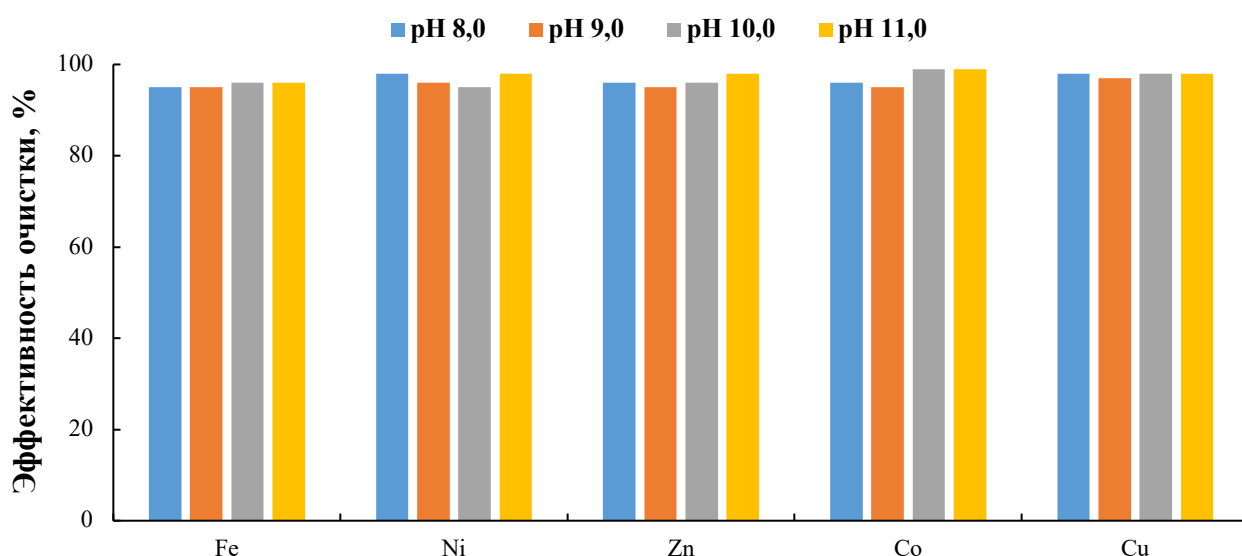


Рисунок 7.8 – Эффективность извлечения металлов при фоновом электролите NaCl в зависимости от pH

В системе с хлорид-анионом существенно интенсифицируется процесс ЭФ тяжелых металлов из водных сред. Минимальная эффективность (95 %) характерна для соединений железа, что обусловлено процессом окисления соединений железа (II) в щелочной среде при высоком содержании кислорода с формированием промежуточных фаз железа (II, III), с размером частиц менее 1 мкм, что существенно осложняет процесс их слипания с пузырьками газа.

При pH 9,0 наблюдается незначительное снижение эффективности извлечения всех катионов, что, вероятно, обусловлено образованием мелкодисперсных промежуточных продуктов с пониженной адгезией к газовоздушным пузырькам. Наличие в системе хлорид-аниона значительно ингибирует процессы растворения гидроксидов при pH более 11,0.

Влияние pH на эффективность электрофлотационной очистки от труднорастворимых соединений металлов в водной среде в присутствии NaNO_3 , как фонового электролита, незначительно отличается от двух предыдущих опытов (рисунок 7.9).

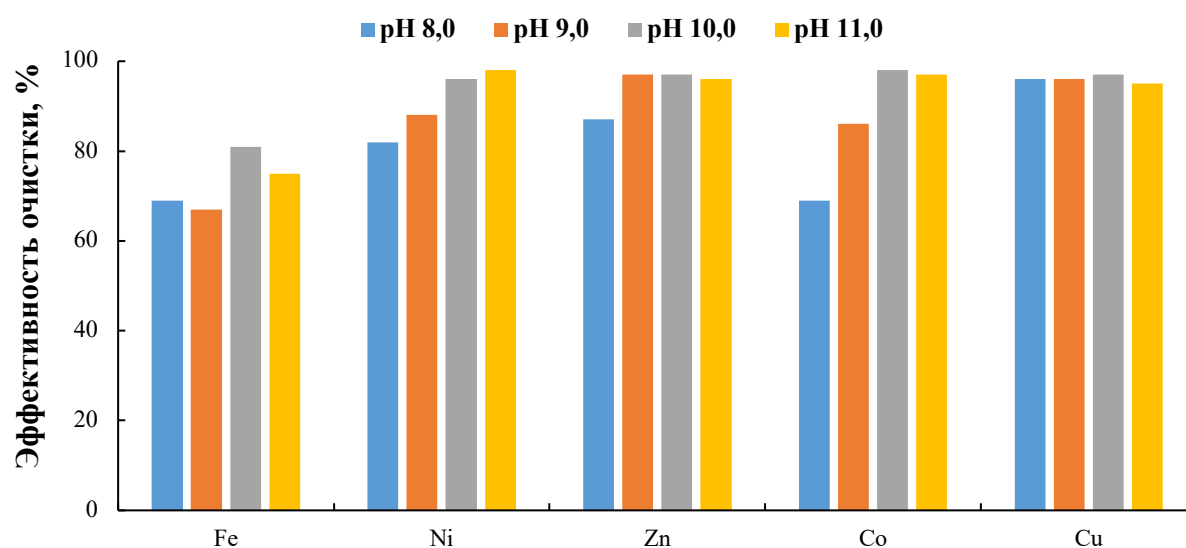


Рисунок 7.9 – Эффективность извлечения металлов при фоновом электролите NaNO_3 в зависимости от pH

Эта система наименее эффективна для извлечения ионов железа (II), что связано с процессом его окисления, максимальный результат с эффективностью 80% достигается при pH=10. Катионы Ni, Zn, Co, Cu в присутствии нитрат-аниона удаляются практически полностью из водных растворов, при этом наблюдается аналогичное хлоридсодержащей системе ингибирование процессов растворения гидроксидов при pH более 11,0.

Существенное отличие от трех первых рассмотренных систем характерно для фонового электролита Na_3PO_4 (рисунок 7.10).

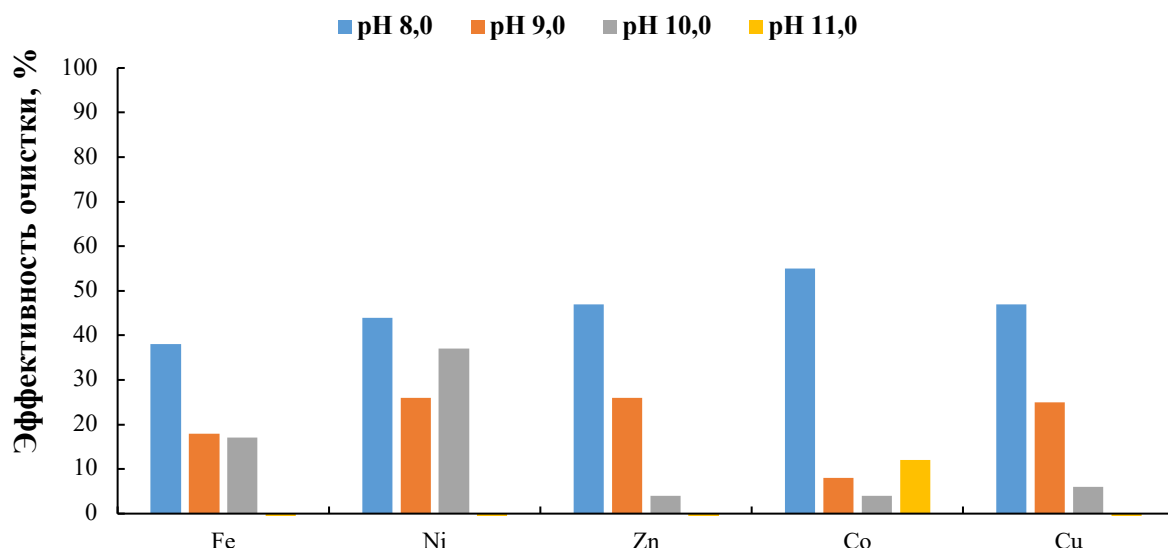


Рисунок 7.10 – Эффективность извлечения металлов при фоновом электролите Na_3PO_4 в зависимости от pH

Фосфат-анион приводит к резкому ингибированию процесса электрофлотации (на 40 – 50 %) для меди, никеля, цинка и железа в слабощелочной среде (pH 8,0-9,0), что можно объяснить выделением дисперсной фазы: при этих значениях pH образуются, преимущественно, гидроксиды металлов, увеличение pH среды ведет к созданию труднорастворимых фосфатов металлов, обладающих, по всей видимости, крайне низкой адгезией к газовоздушным пузырькам. При pH=11 полностью останавливается процесс извлечения всех исследуемых металлов (эффективность менее 10 %).

На рисунке 7.11 представлены данные по влиянию pH на эффективность ЭФ удаления металлов из модельной системы с фоновым электролитом Na_2CO_3 .

Присутствие карбонат-аниона не оказывает существенного влияния на ЭФ, достигнутые степени извлечения труднорастворимых соединений металлов были сопоставимы хлоридным, сульфатным и нитратным системами в интервале значений pH 10-11.

Максимальное удаление всех катионов наблюдалась при pH 10,0, что, вероятно, соответствует образованию наименее растворимой формы карбонатов металлов. Резкий скачок эффективности ЭФ для соединений кобальта при pH 10,0 можно объяснить гидратацией поверхности карбоната кобальта и увеличением степени его адгезии к газовоздушным пузырькам.

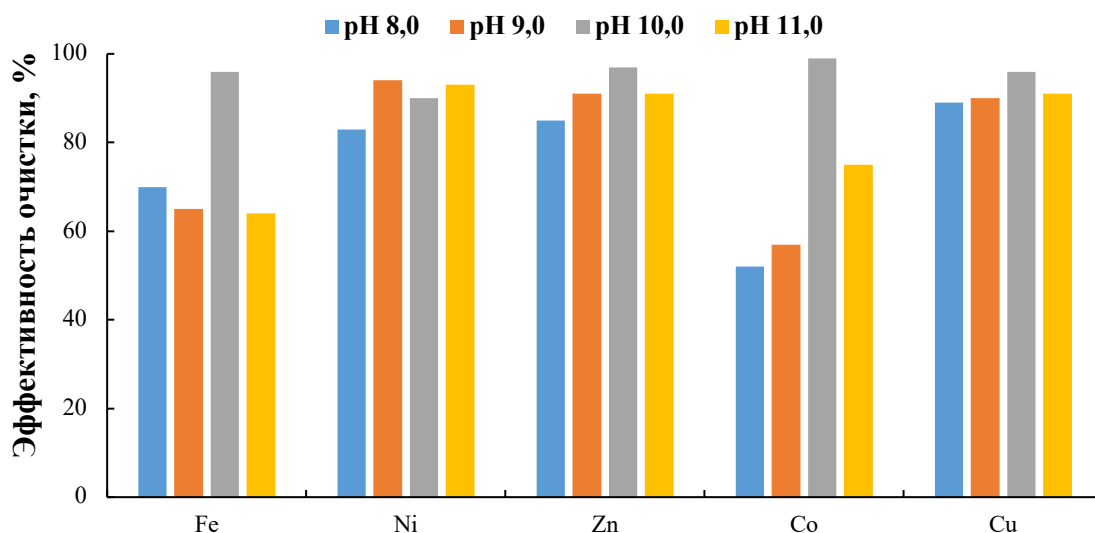


Рисунок 7.11 – Эффективность извлечения металлов при фоновом электролите Na_2CO_3 в зависимости от pH

Проведено исследование совместного влияния количества реагента и фильтрации на степень ЭФ извлечения катионов меди и цинка при pH=9 в среде сульфатного фонового электролита, время ведения – 20 минут (рисунки 7.12-7.15).

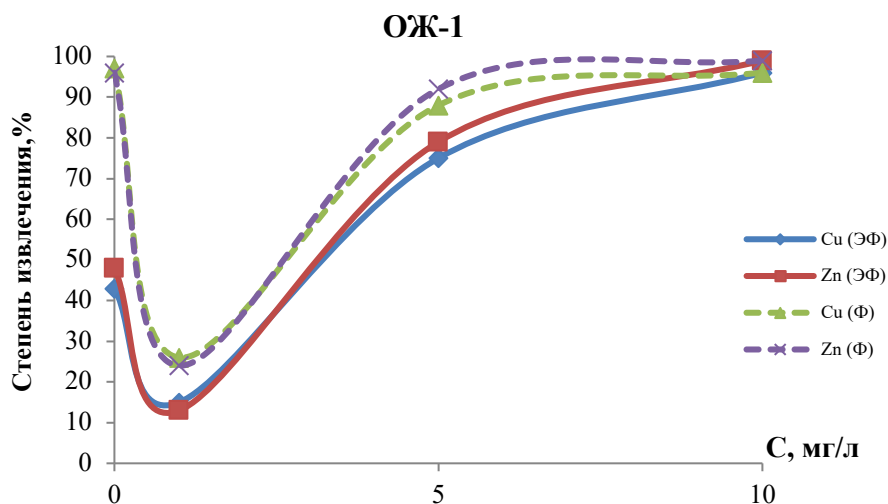


Рисунок 7.12 – Влияние концентрации ОЖ-1 на ЭФ смеси гидроксидов меди и цинка

В высокой концентрации очищающая жидкость повышает степень ЭФ извлечения меди и цинка, что связано с наличием в составе гидрофобного компонента. Пенетрат подавляет процесс ЭФ при концентрациях 5 и 10 мг/л.

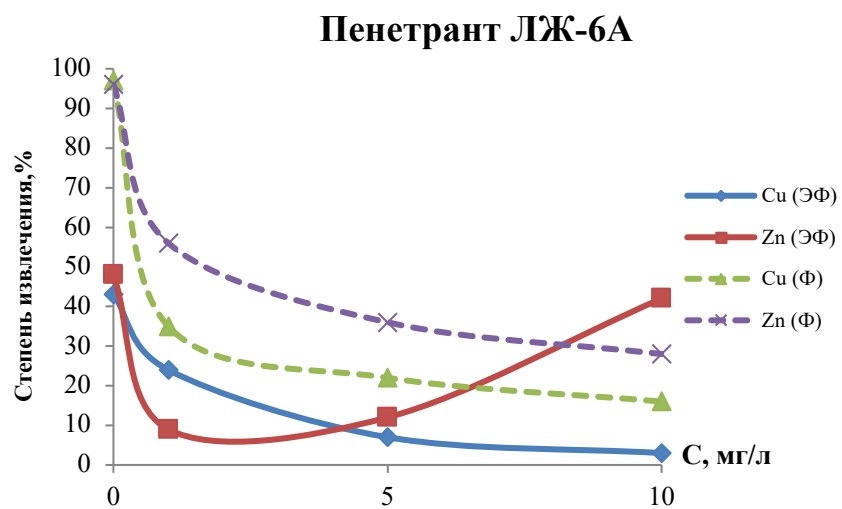


Рисунок 7.13 – Влияние концентрации Пенетранта ЛЖ-6А на ЭФ смеси гидроксидов меди и цинка

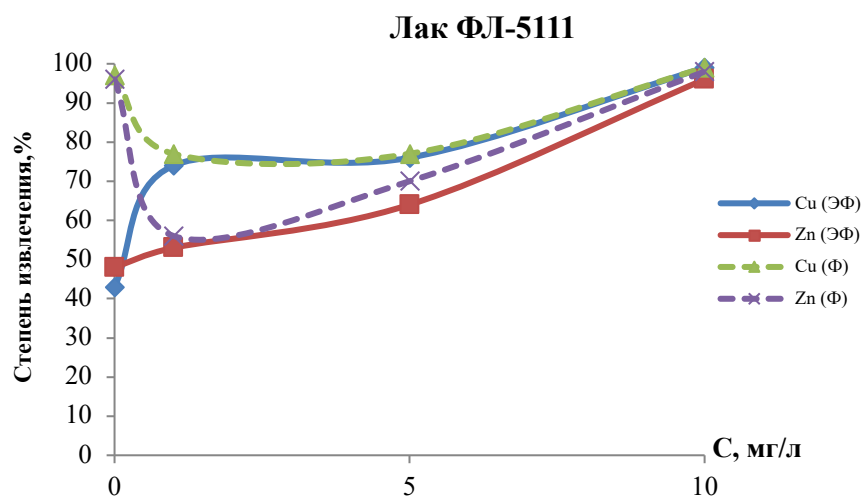


Рисунок 7.14 – Влияние концентрации лака ФЛ-5111 на ЭФ смеси гидроксидов меди и цинка

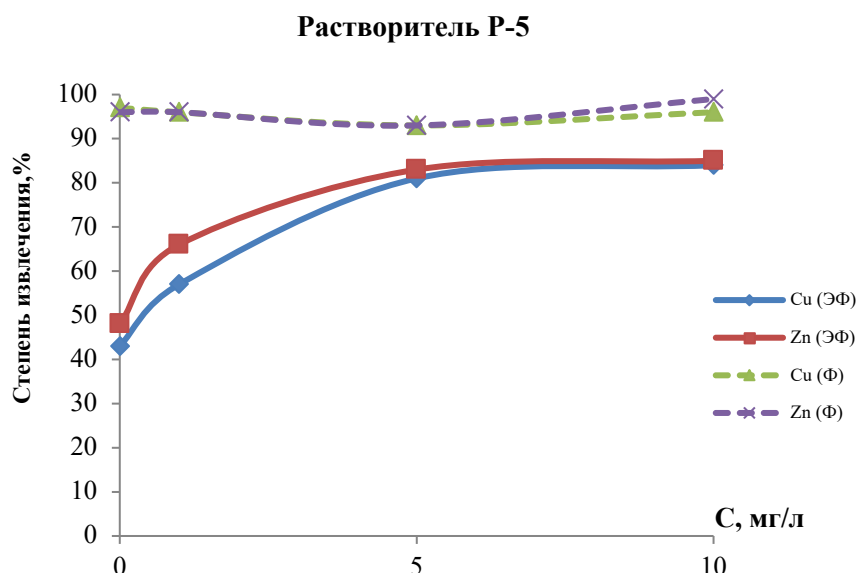


Рисунок 7.15 – Влияние концентрации растворителя Р-5 на ЭФ смеси гидроксидов меди и цинка

При добавлении в систему органического загрязнителя Лака ФЛ-5111 ЭФ протекает стабильно при любом содержании.

Растворитель Р-5 улучшает процесс электрофлотации и при концентрации 10 мг/л степень извлечения достигает 98%.

Во всех рассмотренных случаях фильтрация повышает количественные характеристики ЭФ.

На рисунках 7.16-7.19 представлены данные по эффективности электрофлотационного извлечения ионов металлов (двойное совместное присутствие) в зависимости от типа применяемой органической добавки.

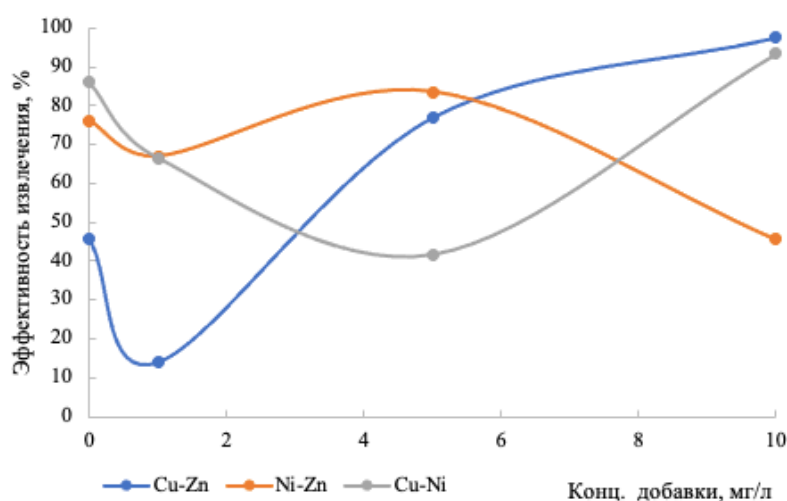


Рисунок. 7.16 – Эффективность ЭФ пары металлов в зависимости от концентрации ОЖ-1

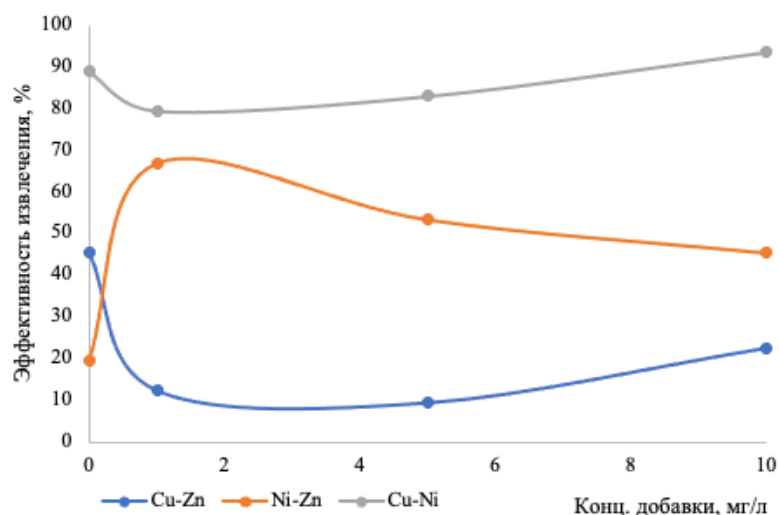


Рисунок. 7.17 – Эффективность ЭФ пары металлов в зависимости от концентрации пенетранта

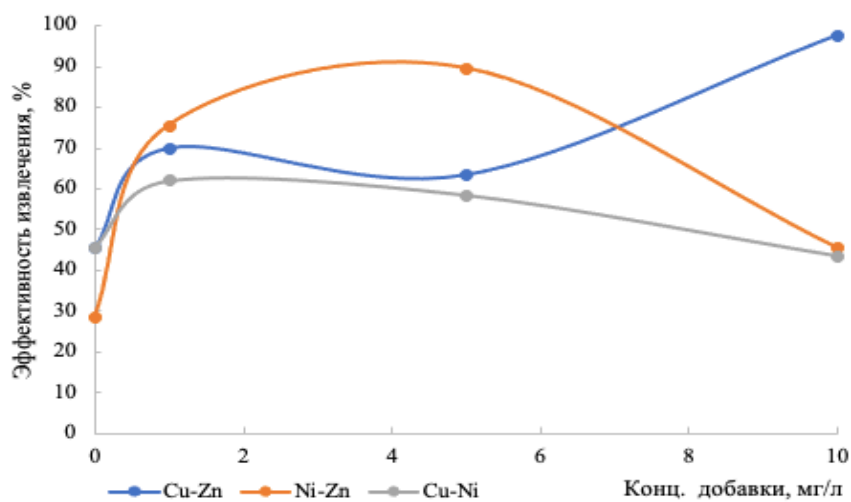


Рисунок. 7.18 – Эффективность ЭФ пары металлов в зависимости от концентрации лака

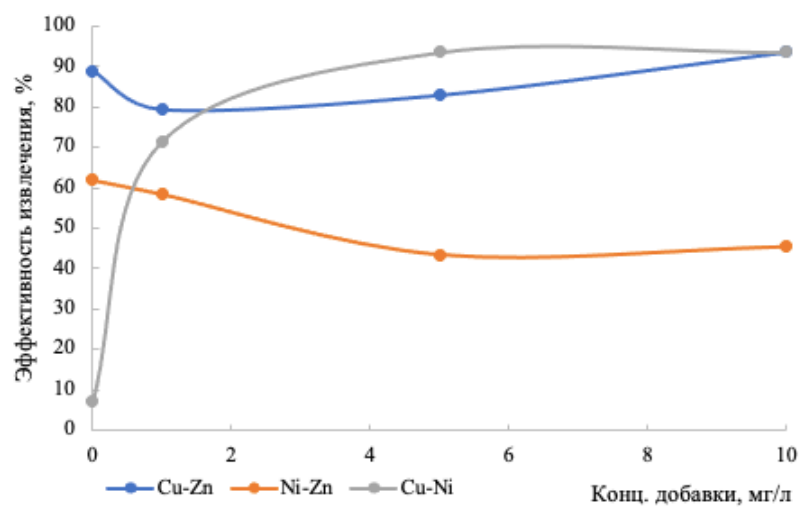


Рисунок. 7.19 – Эффективность ЭФ пары металлов в зависимости от концентрации растворителя

Во всех экспериментах рассматриваемых катионных пар увеличение концентрации добавки свыше 10 мг/л не давало дополнительного увеличения эффективности очистки, но создавало вторичное загрязнение воды органическими веществами.

Из графика видно (рисунок 7.16), что незначительный объем добавки ОЖ-1 (1 мг/л) оказывает негативное влияние на процесс ЭФ извлечения всех пар металлов. При увеличении концентрации добавки степень очистки существенно возрастает во всех системах и особенно ярко выражена для пары Cu-Ni (2-х кратное повышение эффективности извлечения).

Добавка пенетранта в любом количестве оказывает негативное влияние на эффективность ЭФ пары Cu-Zn (рисунок 7.17). Для пары Cu-Ni степень извлечения была максимальна при концентрации добавки 10 мг/л, меньшие значения концентрации пенетранта приводили к незначительному снижению эффективности удаления поллютантов. В системе Ni-Zn даже минимальная добавка позволяла почти в 3,5 раза повысить эффективность извлечения, но дальнейший рост концентрации органической добавки постепенно снижала степень очистки с 75 до 50 %.

Во всех изученных системах введение лака позволяет существенно повысить характеристики ЭФ удаления катионов (рисунок 7.18). Для никельсодержащих пар (Cu-Ni и Ni-Zn) эффективность флотации сначала возрастала (2,5 раза для Ni-Zn и 1,5 раза в системе Cu-Ni), но дальнейшее увеличение концентрации добавки приводит к негативному результату.

Как видно из данных рисунка 7.19, добавление в систему растворителя оказывает негативное влияние на эффективность ЭФ пар Ni-Zn и Cu-Zn. Для системы Cu-Ni отмечена ярко выраженная прибавка эффективности (в 8 раз) – максимальный результат достигается в интервале концентраций добавки 5-10 мг/л.

Существенные отличия во влиянии различных органических добавок на степень извлечения смесей металлов ЭФ можно объяснить следующим образом.

Компонентами ОЖ-1 являются неионогенные ПАВ, которые существенно ингибируют электрофлотационные процессы [250, 251]. Этанол, входящий в состав очищающей жидкости, способен адсорбироваться на поверхностях гидроксида меди и никеля, повышая их гидрофильность, что также препятствует эффективности процесса [252].

Пенетрант на основе гидрофобного дитолилметана в растворе гидрофильного бутилового спирта, характеризуется низкой степенью адсорбции на поверхности гидроксидов никеля и меди, и, следовательно, отсутствием значительного влияния на эффективность флотации [253]. Цинксодержащие пары, вероятно, наоборот, подвержены воздействию пенетранта (высокая степень адсорбции) и степень извлечения для данных систем существенно увеличивалась.

Для лака повышение эффективности флотации, в первую очередь, объясняется связующим действием фенолформальдегидной составляющей (процесс схожий с флокуляцией), агрегацией частиц и их повышенной гидрофобностью, так как смола лиофобна. Наличие в растворе этанола оказывает ингибирующее действие на процесс флотации.

В системах с растворителем сложного состава на основе бутилацетата, ацетона и ксилола протекают конкурирующие процессы адсорбции на поверхности частиц гидроксидов гидрофильных и гидрофобных компонентов, что, в зависимости от металлсодержащей пары, может не оказывать влияния или, наоборот, существенно интенсифицировать процесс.

Первично очищенная методом электрофлотации вода, при условии доочистки, может быть направлена на городские сооружения глубокой биологической очистки или использована повторно для технологических целей (оборотное водоснабжение) [254-256].

8 ДООЧИСТКА ВОД, СОДЕРЖАЩИХ ИОНЫ МЕТАЛЛОВ, СОРБЦИЕЙ ПОЛИМЕРНЫМИ ИОНООБМЕННЫМ ВОЛОКНОМ⁵

8.1 Гидратационные характеристики волокнистого ионообменного материала в ионных формах двухзарядных металлов

В целях понимания основополагающих механизмов, регулирующих сорбцию металлов с использованием ионообменного волокна, необходимо учитывать свойства и особенности воды во время ионного обмена. В частности, понимание состояния воды в этом контексте имеет решающее значение для раскрытия фундаментальных принципов этих процессов. Процесс набухания ионообменных сорбентов в воде приводит к образованию межмолекулярных водородных связей, которые имеют различные уровни энергии [257-259].

Полимерные матрицы, функциональные группы и противоионы обладают различной гидратационной способностью, что влияет на кинетическую неоднородность растворителя в образцах ионообменных волокон в разных солевых формах [260, 261]. Изучение процесса адсорбции водяного пара может помочь выяснить механизм поглощения влаги волокном. На рисунке 8.1 представлены изотермы сорбции водяного пара, позволяющие количественно оценить влагу, поглощенную волокном в разных ионных формах (исходной, Cu^{2+} -, Zn^{2+} -, Ni^{2+} -, Ca^{2+} -, Mg^{2+}).

Изотермы имеют S-образную форму, каждый участок которого представляет собой различный тип взаимодействия между парами воды и ионными формами волокна. Первая часть изотермы соответствует гидратации противоионов и карбоксильных групп волокон, при которой поглощенные молекулы воды в слое

⁵ В данной главе представлены материалы, которые получили свое отражение в публикации Хейн Тху Аунг Гидратационные характеристики волокнистого ионообменного материала в ионных формах трехзарядных металлов// Успехи в химии и химической технологии. – 2024. – Т. 38. – № 12. – С. 164-167. и являются обобщением, продолжением и развитием исследований группы ученых из Воронежского государственного университета инженерных технологий⁵ [270-275]

притягивают следующие молекулы воды. Тип противоиона оказывает значительное влияние на адсорбцию воды карбоксильными волокнами.

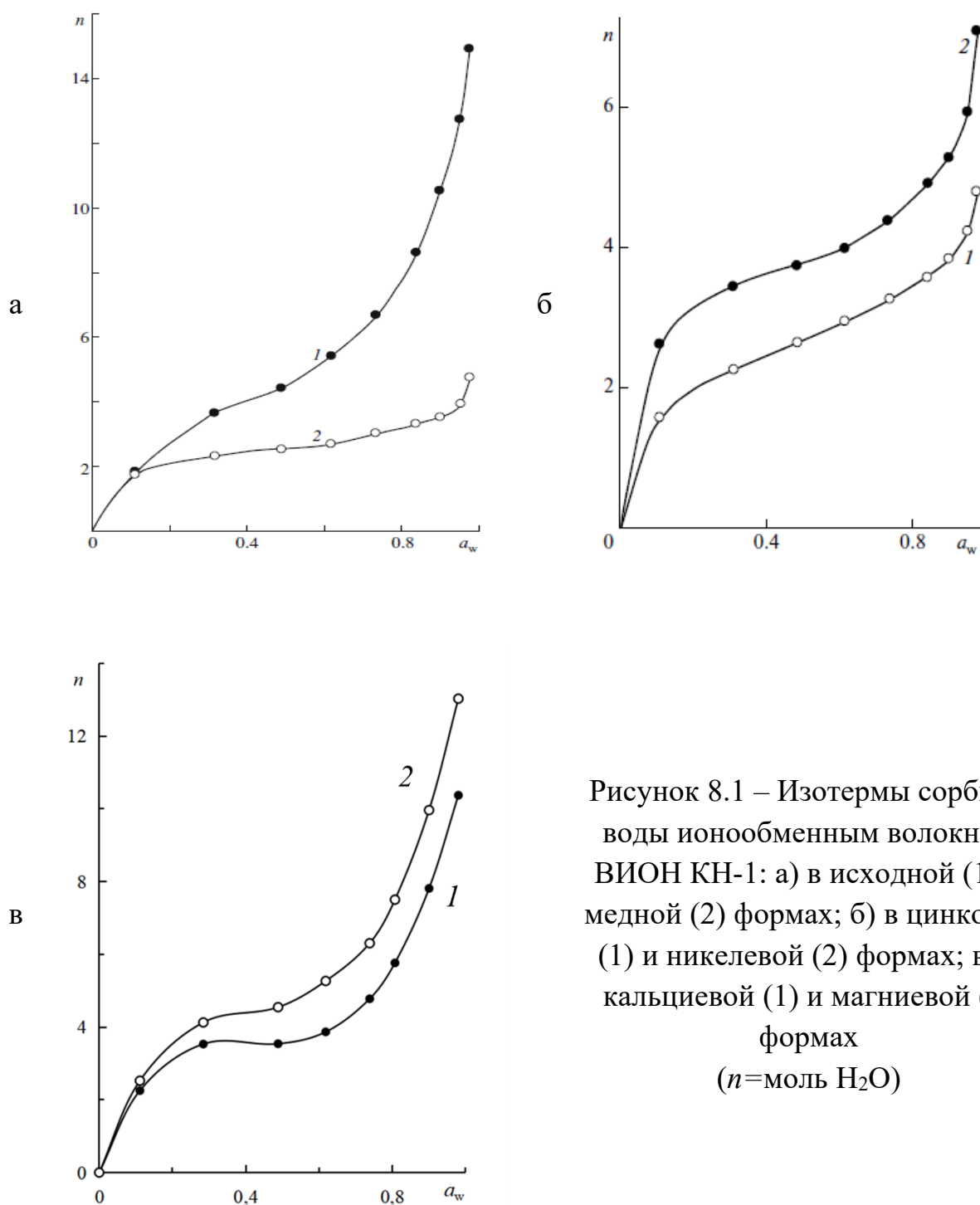
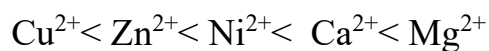


Рисунок 8.1 – Изотермы сорбции воды ионообменным волокном ВИОН КН-1: а) в исходной (1) и медной (2) формах; б) в цинковой (1) и никелевой (2) формах; в) в кальциевой (1) и магниевой (2) формах (n =моль H_2O)

Полученные данные и результаты позволили установить, что общее количество сорбированной воды (n_{∞} , моль H_2O) волокном ВИОН КН-1 увеличивается в ряду солевых форм следующим образом:



Рассчитаны значения $\Delta_h G$ ВИОН КН-1 в ионных - формах (рисунок 8.2.) по формуле [262]:

$$\Delta_h G = nRT \ln a_w - RT \int_0^{a_w} n d \ln a_w$$

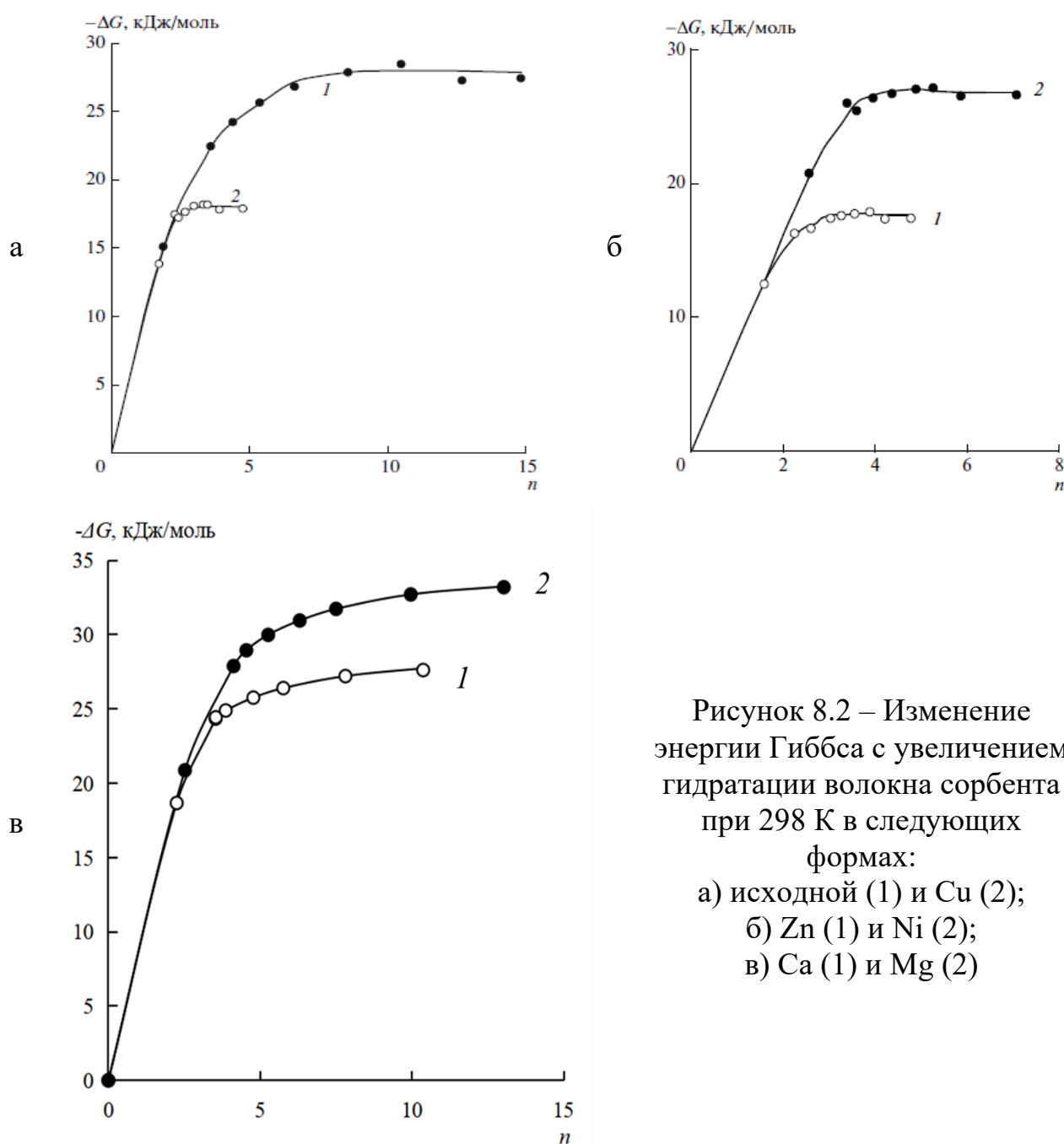


Рисунок 8.2 – Изменение энергии Гиббса с увеличением гидратации волокна сорбента при 298 К в следующих формах:
а) исходной (1) и Cu (2);
б) Zn (1) и Ni (2);
в) Ca (1) и Mg (2)

Двухэтапное набухание в воде полимеров сопровождается вначале экзотермическим эффектом из-за взаимодействия диполей H_2O с какими-либо группами, входящими в их состав и с дальнейшим протеканием процесса диффузии без экзотермической составляющей, но с возрастанием ΔG [263].

Удаление воды из волокна ВИОН КН-1 после сорбции двухзарядных катионов позволяет установить механизм распределения воды в ионных формах сорбента. Такая операция осуществлена методом дифференциальной сканирующей калориметрии, графические результаты приведены для Mg^{2+} -формы ВИОН КН-1 (рисунок. 8.3).

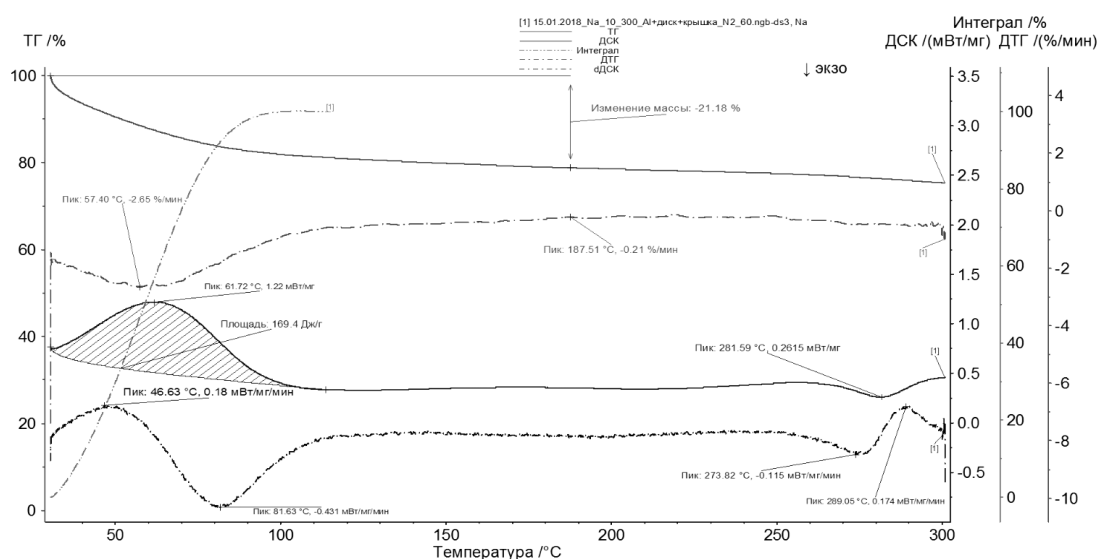


Рисунок 8.3 – Термоаналитическая кривая Mg^{2+} - формы ВИОН КН-1

График иллюстрирует процесс дегидратации самого волокна. Оценив изменения массы, зафиксированные на кривых, рассчитана степень окончания дегидратации α . Этот показатель представляет собой отношение массы образца на определённый момент времени к полному количеству массы, изменяющейся до конца дегидратационного процесса.

Основываясь на данных, полученных с помощью дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК), были рассчитаны значения энтальпий дегидратации ($\Delta_h G$, Дж/г) ВИОН КН-1 для ионных форм. s-Металлы имеют более высокие значения $\Delta_h G$ и объема поглощенной воды при максимальном набухании

по сравнению с р- и d-металлами. Стоит также отметить, что различия в энтальпиях гидратации среди ионных форм карбоксильного волокна более выражены, чем изменения в значениях энергий Гиббса. При переходе от натриевой формы к другим ионным формам наблюдается уменьшение как общего объема воды, так и энтальпии дегидратации.

Для более точного определения диапазона температур и объема воды, который удаляется с приблизительно равной скоростью, были построены графики зависимостей $-\lg \alpha$ от $1/T$ (рисунок 8.4). Эти графики имеют ступенчатую форму и на каждом из них можно выделить три участка.

Первые участки характеризуют выделение молекул воды из удаленной области гидратации, участвующих в Ван-дер-Ваальсовых силах (дипольное взаимодействие).

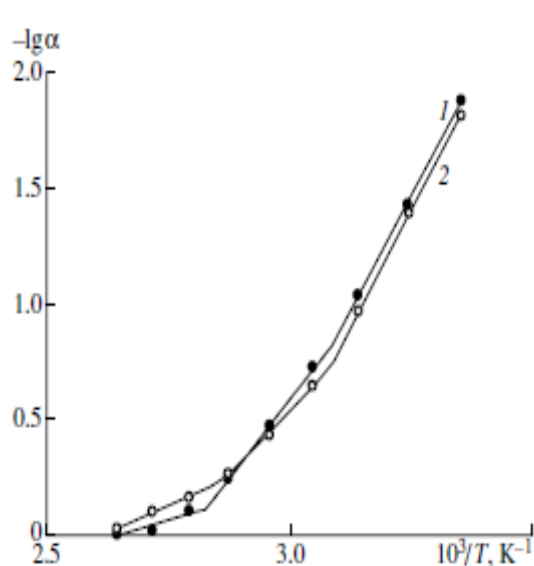
Второй участок обусловлен отделением молекул растворителя, расположенных рядом с функциональными группами ВИОН КН-1.

Третий участок образован из-за выделения молекул H_2O , которые образуют водородные связи с карбоксильными группами волокна и индукционное взаимодействие с противоионами [263].

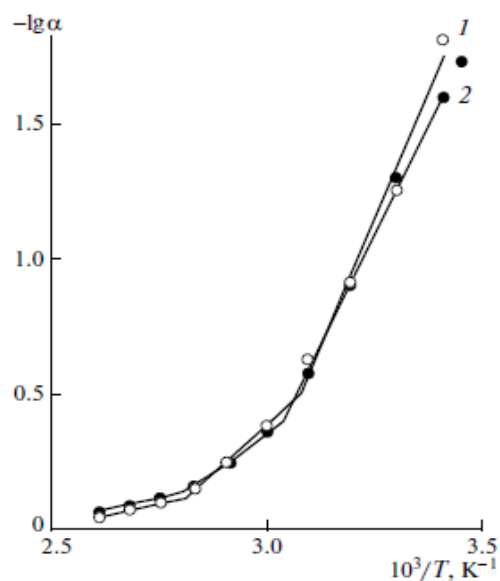
Количественные данные о молекулах воды, присутствующих в различных Ме-формах ВИОН КН-1 при максимальном набухании найдены для каждой трех стадий дегидратации: для Cu^{2+} от 300 до 450 Т, Ni^{2+} и Zn^{2+} - 295- 395 Т, Ca^{2+} и Mg^{2+} - от 300 до 455 Т.

Величины значений температур дегидратации для металлических форм ВИОН КН-1: 20 К для дальнесвязанной воды, 35 К – с среднесвязанной и 50 К – ближнесвязанной.

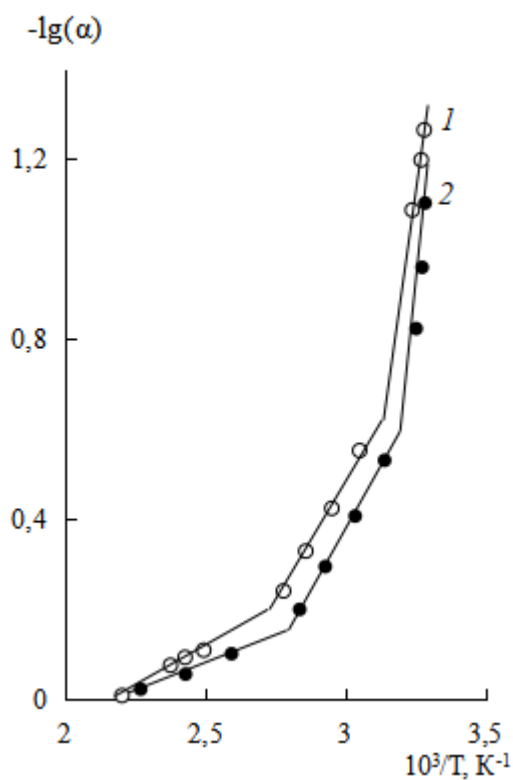
Третий этап дегидратации для форм Ni^{2+} и Zn^{2+} проходит в одинаковых температурных интервалах. Аналогичным образом, для форм Ca^{2+} , Mg^{2+} и Cd^{2+} также зафиксированы близкие температурные диапазоны удаления ближнесвязанной воды, однако они значительно выше, чем для форм Ni^{2+} и Zn^{2+} .



а)



б)



в)

Рисунок 8.4 – Диапазон температур и объем выделяемой воды из разных форм ВИОН КН-1:

а) в магниевой (1) и медной (2);
 б) в цинковой (1) и никелевой (2);
 в) в кальциевой (1) и магниевой (2)

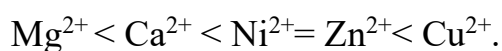
Изучая селективность карбоксильных волокон по отношению к ионам различных металлов, можно сделать выводы относительно их потенциала в качестве адсорбентов. Обнаружено, что из изученных катионов Ni^{2+} и Zn^{2+} обладают высоким сродством к ВИОН КН-1, чем ионы Ca^{2+} , Mg^{2+} . Это можно объяснить особенностями строения иона, его зарядом, а также наличием специфических взаимодействий между ионом и функциональными группами

карбоксильных волокон. Сила связывания некоторых катионов (Cu^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+}) с функциональными группами ВИОН КН-1 отличаются друг от друга, о чем свидетельствует разница в количестве выделившейся воды на каждой из трех стадий дегидратации.

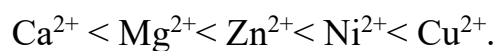
Свободную энергию межфазного переноса растворителя ($\Delta_w G$) в процессе ионного обмена катионов меди (II), никеля (II), цинка (II), магния (II), кальция (II) рассчитывали как разницу $\Delta_h G$ между ионообменной сорбцией и обмена катионов. Этот параметр позволяет оценить влияние изменения гидратации адсорбента при переходе из одной ионной формы в другую [265].

Максимальные изменения в гидратной оболочке сорбента характерны для области среднесвязанной воды, при средней степени гидратации происходит уменьшение количества воды, которая участвует в формировании связей между сорбентом и сорбатом и находится непосредственно рядом с противоионами и функциональными группами.

Ниже представлена последовательность ионных форм волокна, расположенная по увеличению объема освобожденной воды на второй стадии:



Общая энергия Гиббса состоит из двух компонентов: энергии Гиббса, связанной с межфазным переносом воды ($\Delta_w G$), и энергии, которая возникает в результате полного ионного обмена катионами. Энергия Гиббса межфазного переноса воды является одним из основных параметров, описывающих энергетические параметры ионного обмена. Формы волокна в порядке убывания энергии Гиббса, связанной с межфазным переносом воды, можно расположить в следующем ряду:



Анализ двух рядов изменений свойств гидратации в сочетании с наиболее вероятной селективностью исследованных катионов показывает, что количество воды в среднем гидратированном состоянии коррелирует с селективностью катионов к сорбенту, принимая во внимание степень притяжения катионов к

материалу ВИОН КН-1. Последовательность энергии Гиббса межфазного переноса воды не полностью соответствует порядку селективности катионов.

8.2 Гидратационные характеристики волокнистого ионообменного материала в ионных формах трехзарядных металлов

На рисунке 8.5 представлены изотермы сорбции воды для железной и хромовой форм волокна ВИОН КН-1. Для сорбента в железной (III) форме характерны максимальные показатели сорбции H_2O во всем интервале a_w , чем для хромовой (III) формы.

Методом измерения давления паров воды рассчитаны величины $\Delta_h G$ волокна ВИОН КН-1 для обеих форм (рисунок 8.6).

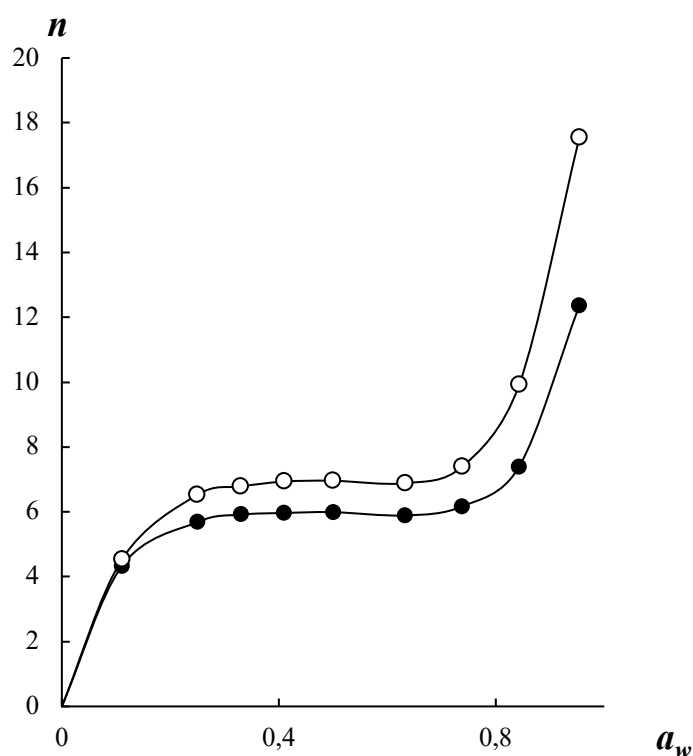


Рисунок 8.5 – Изотермы сорбции H_2O ВИОН КН-1 в Fe^{3+} (1) и Cr^{3+} (2) формах

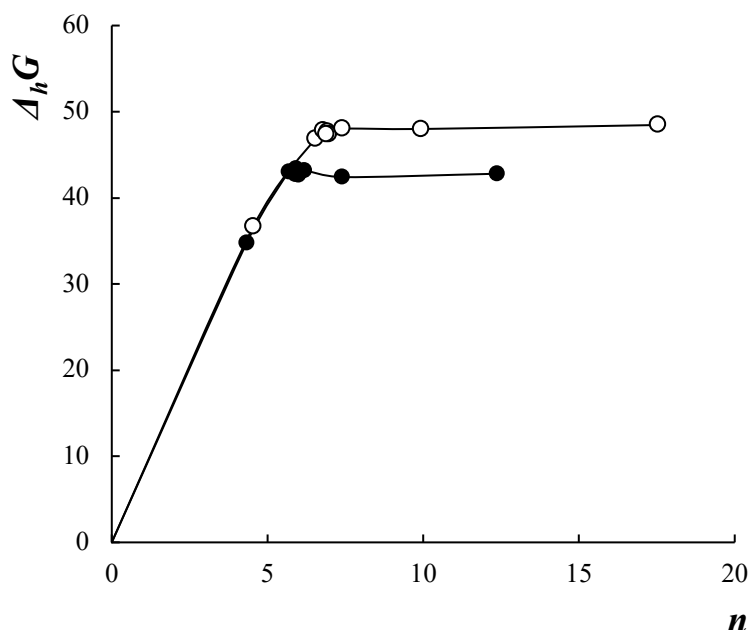


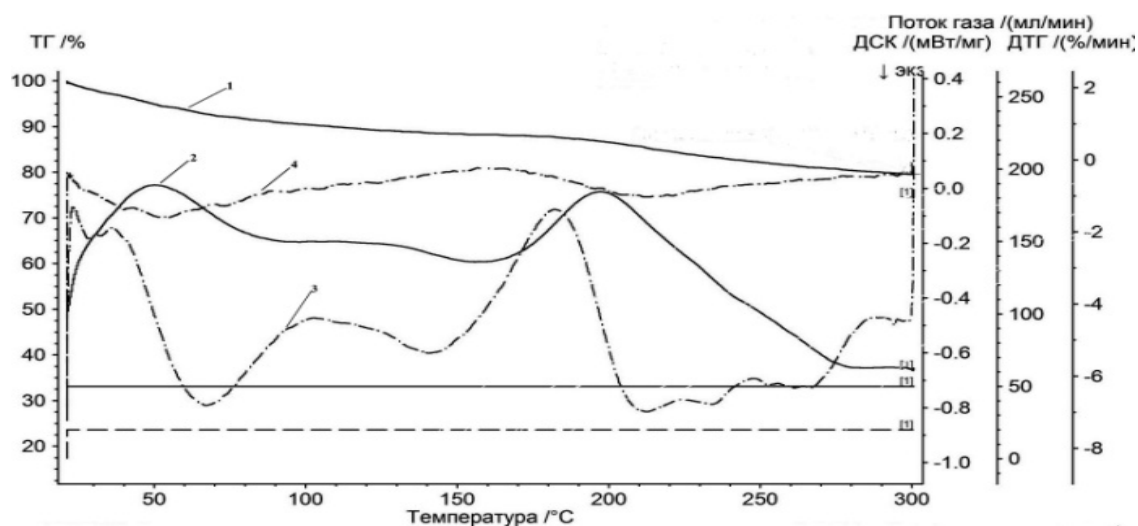
Рисунок 8.6 – Изменение энергии Гиббса с увеличением гидратации волокна ВИОН КН -1 при 298 К: а) в железной (1) и хромовой (2) формах

Полученные значения $\Delta_h G$ железной и хромовой форм волокна превышают аналогичные значения для форм двухзарядных металлов. При сорбции 5 моль воды наблюдаются наибольшие изменения $\Delta_h G$ для обеих форм, что соответствует поглощению воды ближней гидратации железной и хромовой формами волокнистого сорбента ВИОН КН-1.

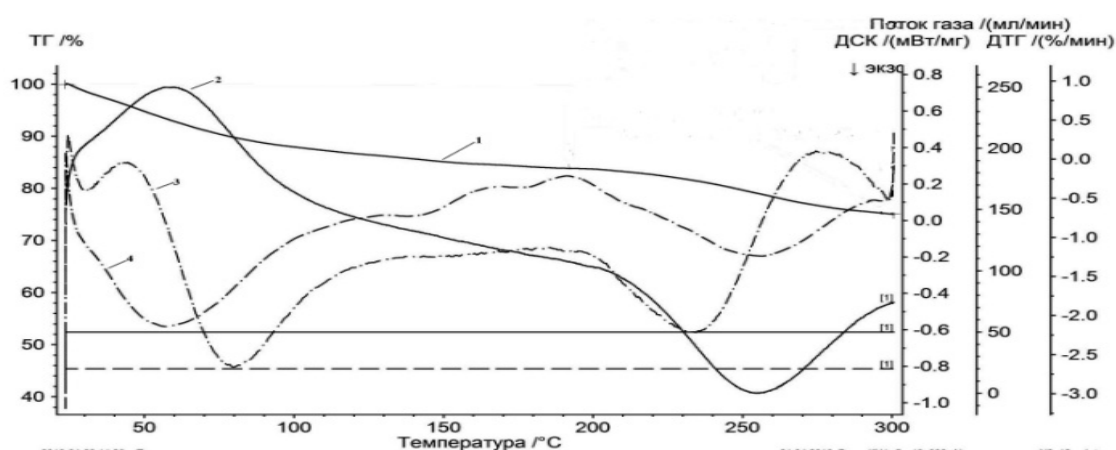
После сорбции 7 моль воды ионными формами волокна ВИОН КН-1 наблюдается незначительное изменение величины $\Delta_h G$.

На рисунке 8.7 показаны термоаналитические кривые, полученные в ходе дифференциальной сканирующей калориметрии, характеризующие процесс дегидратации хромовой и железной форм волокна ВИОН КН-1.

Исследования, проведенные в диапазоне температур от 298 до 413 К, показывают, что эндотермический эффект, наблюдаемый в термометрической кривой, указывает на процесс удаления воды из волокна. Этот процесс важен, поскольку он может влиять на физические и химические свойства волокна.



а



б

Рисунок 8.7 – Термограммы железной (а) и хромовой (б) форм волокна ВИОН КН-1, кривые: 1 – ТГ, 2 – ДСК, 3 – dДСК, 4 – ДТГ

Термогравиметрический анализ позволяет фиксировать изменения массы образца, что является ключевым параметром для понимания термоанализируемых процессов. Снижение массы волокна на ТГ-кривых также подтверждает потерю влаги в ходе проведения исследований. Это явление сопровождается изменением характеристик на дифференциальной сканирующей кривой (ДСК), где площадь пиков напрямую связана с изменением энтальпии реакции. Эта зависимость позволяет детально анализировать термические и фазовые изменения в ионообменном волокне ВИОН КН-1.

Способность к гидратации, как исходных форм волокна, так и их солевых производных, определяется присутствием и доступностью полярных центров. Эти центры играют ключевую роль в связывании влаги и могут значительно повлиять на суммарные свойства волокна [266].

На основе термогравиметрических кривых была вычислена степень превращения α в зависимости от температуры. На рисунке 8.8 изображены графики зависимости логарифма степени превращения вещества (α) от температуры, выраженные как $\lg \alpha = f(1/T)$.

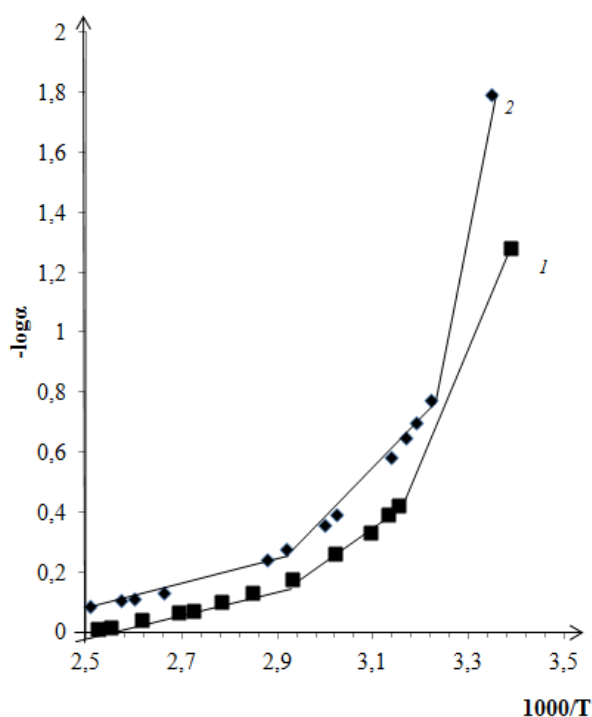


Рисунок 8.8 – Зависимость ($-\lg \alpha$) от $1/T$ для образцов волокна ВИОН КН-1 в железной (1) и хромовой (2) формах

Кривые включают три линейных участка, что отражает три различных состояния связи воды и различные скорости дегидратации. В таблице 8.1 представлены количественные параметры кинетически неравноценных молекул воды для железных (III) и хромовых (III) форм ВИОН КН-1 при предельном набухании ($\alpha_w=0.980$).

Таблица 8.1 – Количественные характеристики удаляемой воды в ВИОН КН-1

Стадии дегидратации	T, К	n, моль H ₂ O	ω (H ₂ O), %
Cr³⁺-форма			
1	298,0 – 310,6	1,80	70
2	310,6 – 343,6	0,55	22
3	343,6 – 398,0	0,20	8
Fe³⁺- форма			
1	298,0 – 319,3	1,28	76
2	319,3 – 341,3	0,30	18
3	341,3 – 396,3	0,11	6

Оценивая состояние воды в Fe³⁺- и Cr³⁺-формах сорбента, можно выделить несколько ключевых моментов:

- доля слабосвязанной воды в хромовой форме превышает аналогичный показатель в железной форме примерно на 1,3 раза, что указывает на более высокий уровень слабой связи между молекулами воды и волокном в хромовой форме;

- доля среднесвязанной воды также больше в хромовой форме, достигая 1,2 раза по сравнению с железной, что свидетельствует о различиях в характере взаимодействия воды с волокном в зависимости от исследуемого металла;

- для прочносвязанной воды в хромовой форме в 1,3 раза превышает значение для железной формы, что указывает на значительную разницу в прочности связи воды с волокном.

Такое распределение различных типов связанной воды в металлических формах волокна подчеркивает важность выбора материала для достижения желаемых свойств и характеристик в применениях, требующих оптимизации гидратационных свойств.

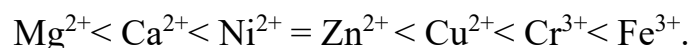
Приведены данные изменения общего количества воды, воды дальней, средней и ближней гидратаций при переходе от исходной формы волокнистого сорбента к железо- и хромсодержащим формам (таблица 8.2).

Таблица 8.2 – Изменение различных форм связанной воды железо- и хромсодержащих форм ВИОН КН -1

Конечная ионная форма	Δx	Δx_1	Δx_2	Δx_3	$-\Delta_w G$, кДж/моль
Fe^{3+}	-13.51	-0.82	-9.00	-3.69	550,0
Cr^{3+}	-12.65	-0.30	-8.75	-3.60	390,4

Δx , Δx_1 , Δx_2 , Δx_3 , - изменение общего количества воды, воды дальней, средней и ближней гидратаций соответственно.

Для среднесвязанной воды наблюдаются значительные изменения в гидратной оболочке ионообменного волокна. При ионном обмене происходит сокращение количества воды среднего уровня гидратации (Δx_2), которая находится рядом с противоионами и функциональными группами, а также участвует в установлении связей между сорбентом и сорбатом. Аналогичное изменение Δx_2 фиксируется и для двухзарядных катионов металлов. Для ионных форм волокна ВИОН КН-1, учитывая катионы с двумя и тремя зарядами, их можно расположить в порядке увеличения количества выделившейся воды на второй стадии следующим образом:



8.3 Сорбция ионов железа и хрома ионообменным волокнистым сорбентом

8.3.1 Влияние температуры и продолжительности процесса на степень извлечения ионов металлов

Исследование сорбции ионов железа (III) и хрома (III) с использованием волокна ВИОН КН-1 проводилось с целью получения количественных данных о данном процессе и выявлении оптимальных условий (температура, продолжительность обработки), способствующих эффективной очистке сточных вод от металлов. В таблице 8.3 приведены результаты экспериментов, посвященных изучению анализа воздействия температуры и времени на процесс

сорбции, направленных на извлечение ионов железа (III) и хрома (III) из водных растворов с использованием карбоксильного волокна ВИОН КН-1.

Таблица 8.3 – Концентрация ионов железа (III) и хрома (III) после сорбции ионообменным волокном ВИОН КН-1

τ , мин	C , г/дм ³					
	T = 293 K		T = 323 K		T = 353 K	
	Fe^{3+}	Cr^{3+}	Fe^{3+}	Cr^{3+}	Fe^{3+}	Cr^{3+}
0	3.89	5.37	3.89	5.37	3.89	5.37
5	0.95	4.70	0.47	4.40	0.48	1.88
60	0.85	4.26	0.38	4.02	1.18	1.03
360	0.36	3.10	0.37	3.00	2.54	0.01

В первые пять минут концентрация ионов Fe^{3+} при температуре 293 K уменьшилась в 4.09 раза, при 323 K – в 8.27 раза, при 353 K – 8.10 раза. При сорбции ионов Cr^{3+} концентрация их уменьшается не так существенно, при 293 K в 1.14 раза, при 323 K в 1.26 раза, при 353 K в 1.73 раза. Повышение продолжительности процесса до 60 мин также способствует сорбции ионов. Так, при температуре 293 K концентрация ионов Fe^{3+} уменьшилась в 8.27 раза, ионов Cr^{3+} - 1.22 раза; при 323 K содержание Fe^{3+} сократилось в 10.23 раза, ионов Cr^{3+} - 1.33 раза; при 353 K концентрация ионов Fe^{3+} уменьшилась в 10.51 раза, ионов Cr^{3+} - 1.79 раза.

Следует отметить, что при продолжительности процесса 360 мин при температуре 293 K концентрация ионов Fe^{3+} уменьшилась в 8.10 раза, ионов Cr^{3+} - 2.85 раза; при 323 K ионов Fe^{3+} - 3.30 раза, ионов Cr^{3+} - 5.21 раза; при 353 K ионов Fe^{3+} - 1.53 раза, ионов Cr^{3+} - практически полностью сорбируется волокном. Температура и продолжительность процесса неоднозначно влияют на сорбцию данных ионов.

На рисунке 8.9 изображены кинетические кривые, показывающие зависимость степени сорбции ионов железа (III) и хрома (III) с использованием волокна ВИОН КН-1 из раствора в зависимости от времени.

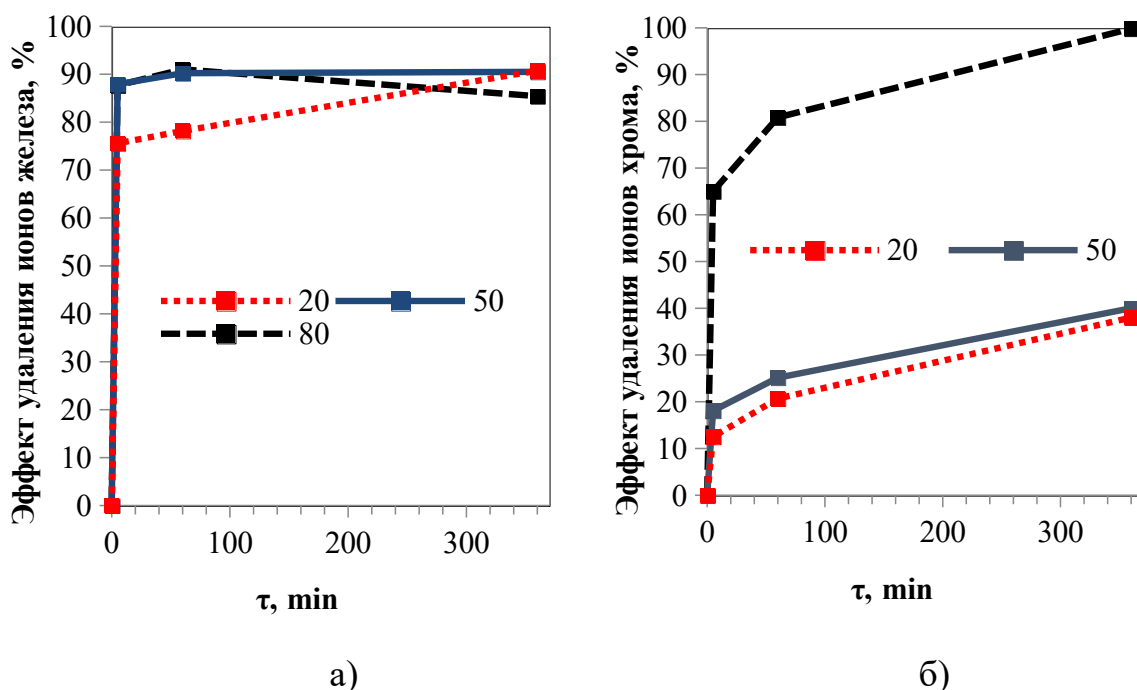


Рисунок 8.9 – Кинетические кривые зависимости эффекта удаления ионов Fe^{3+} (а) и Cr^{3+} (б) волокном ВИОН КН-1 от температуры и времени сорбции

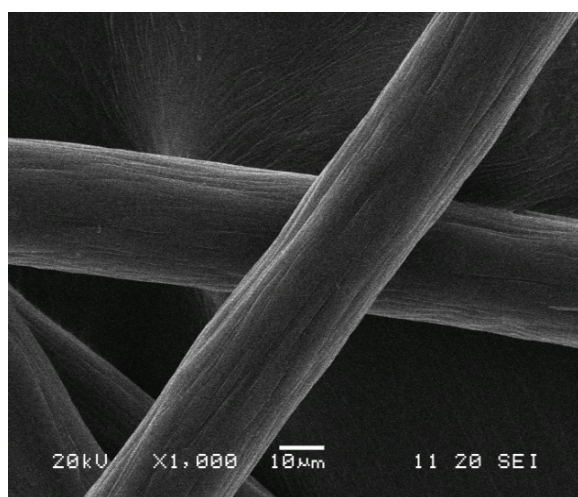
Эти кривые показывают схожесть при различных температурах и продолжительности процесса, что позволяет сделать вывод о стабильности механизма сорбции для каждого иона. Это может свидетельствовать о том, что процессы абсорбции ионов происходят по сходным закономерностям, независимо от внешних условий.

Сорбция ионов железа (III) (см. рисунок 8.9, а) в статических условиях происходит с высокой скоростью в течение первых 5 минут, а дальнейшее продление времени процесса влияет на результат незначительно. Повышение температуры от 293 К до 353 К лишь немного изменяет эффективность очистки. Однако при температуре 353 К и продолжительности 360 минут происходит десорбция ионов Fe^{3+} из сорбента.

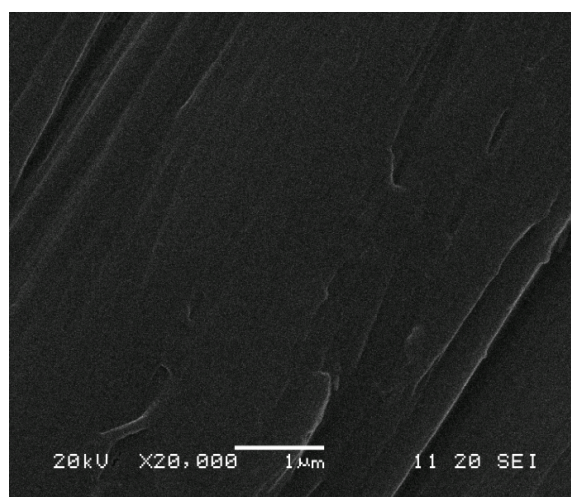
На удаление из растворов ионов железа и хрома волокном ВИОН КН-1 по-разному влияет температурный режим: сорбция ионов Cr^{3+} значительно зависит от температуры, достигая максимальных величин при 353 К и времени сорбции больше 350 минут, в отличие от Fe^{3+} , для которого 90 % извлечение доступно уже с 5 минуты при 323 К.

8.3.2 Морфология поверхности волокна в ионных формах

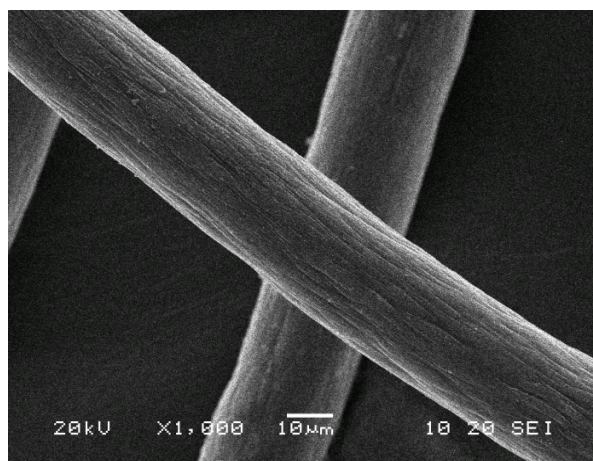
Для визуализации морфологии волокнистого сорбента после сорбции ионов железа (III) и хрома (III) были изучены их электронные микрофотографии (рисунок 8.10), что позволило оценить различие в состоянии поверхности образцов волокна ВИОН КН-1 до и после сорбции.



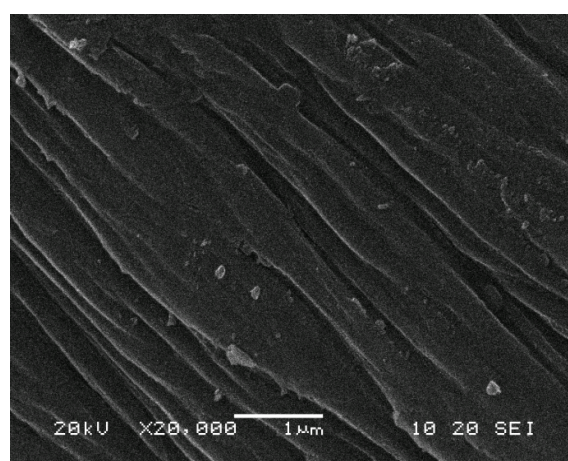
а



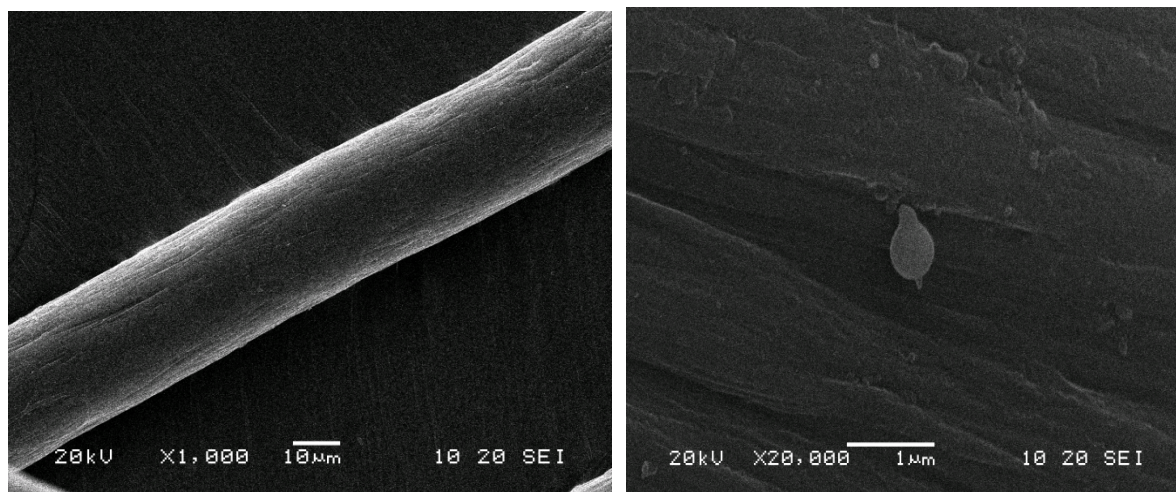
б



в



г



д

е

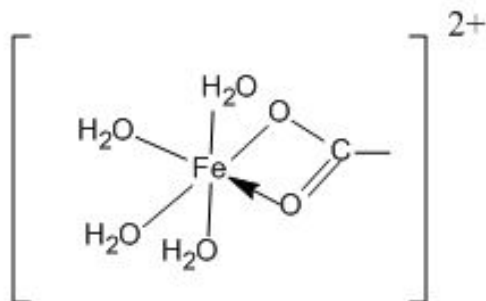
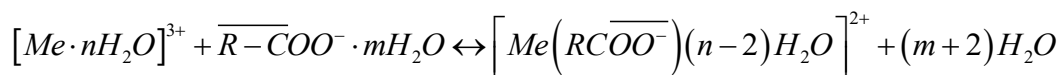
Рисунок 8.10 – Электронные микрофотографии хемосорбционного волокна ВИОН КН-1: а, б – исходное волокно; в, г – железная форма волокна; д, е – хромовая форма волокна

Анализ микрофотографий показал, что продольная шероховатость поверхности полиакрилонитрильного волокна сохраняется и после сорбции катионов исследуемых металлов. Однако на поверхности волокна в железной (III) и хромовой (III) формах появляются многочисленные образования различных размеров и форм (рисунок 8.10: г, е).

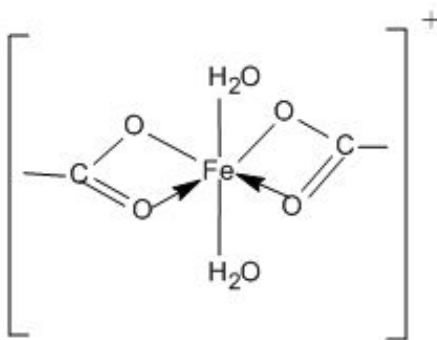
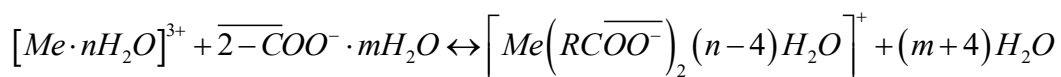
8.3.3 Механизм взаимодействия катионов металлов и карбоксильных групп волокнистого сорбента

Сорбция катионов Fe^{3+} и Cr^{3+} сопровождается образованием ионно-координационных связей ионов металла с $\sim\text{COO}^-$ группами волокна ВИОН КН-1. Ион металла, как комплексообразователь, взаимодействует с донорными атомами кислорода связывающих групп $\sim\text{COO}^-$. В зависимости от соотношения концентрации координационно-активных групп волокна ВИОН КН-1 ($\sim\text{COO}^-\text{Na}^+$) и ионов металла $[\text{Me}^{3+}]$, в системе могут образовываться координационные центры, включающие одну (тип I), две (тип II) или три $\sim\text{COO}^-$ группы (тип III) (рисунок 8.11).

I mun:



II mun:



III mun:

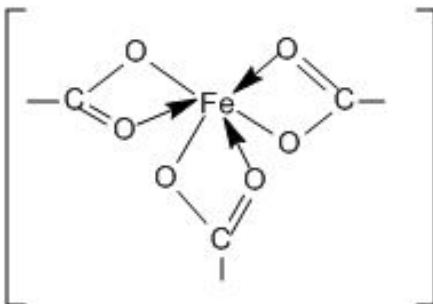
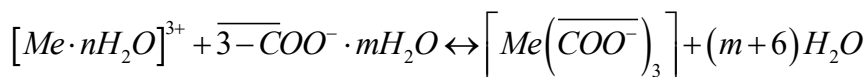


Рисунок 8.11 – Схемы возможных взаимодействий катионов железа (III) с карбоксильными группами волокнистого сорбента ВИОН КН-1

Если лиганды насыщают координационную сферу комплекса и полностью нейтрализуют заряд иона металла, то образуются внутрикомплексные соединения (тип III).

При низкой концентрации ионов металла в растворе основную массу будут представлять координационные центры типов II и III. Однако по мере увеличения содержания катионов металла в системе начнут доминировать координационные центры, включающие одну карбоксильную группу (тип I).

Формирование координационных центров типов II и III происходит вследствие изменений в конформационном состоянии полимерных цепей сорбента. Эти изменения приводят к образованию координационных центров, которые зависят не только от электронной структуры ионов d-металлов, но и от вариаций объема волокна. В результате данных преобразований меняется способность сорбента взаимодействовать с различными ионами, что может оказывать значительное влияние на эффективность процесса сорбции. При этом, изменение конфигурации полимерных цепей может способствовать созданию более подходящих условий для связывания ионов металлов, что, в свою очередь, подразумевает, что координационные центры имеют высокую селективность в отношении определённых ионов.

8.3.4 Подбор оптимального соотношения величины «объем раствора – масса навески волокна»

С целью определения оптимального расхода сорбента было исследовано, как соотношение раствор/сорбент (V/m) влияет на эффективность извлечения ионов Fe^{3+} и Cr^{3+} в кислой среде. Результаты экспериментов по этой зависимости представлены в таблице 8.4.

Мы произвели расчёты по очистке модельных водных растворов от ионов железа и хрома при различных количествах хемосорбционного материала ВИОН КН-1.

Таблица 8.4 – Зависимость остаточной концентрации (C , мг/дм³) ионов металлов от соотношения «масса волокна – объем модельного раствора металла»

pH	V/m	C, мг/дм ³	Эффект удаления, %
Fe^{3+} ; $C_0=4.12$ мг/дм ³ , pH ₁ =1.5			
1.6	0,1	3,89	5,6
2.0	1,0	0,40	90,3
6.0	2,0	0	100.0
Cr^{3+} ; $C_0=5.37$ мг/дм ³ , pH ₁ =1.4			
1.5	0,1	5,19	3,4
2.5	1,0	3,86	28,1
5.7	2,0	0,01	99,8

Максимальная степень извлечения катионов металлов ВИОН КН-1 из водных растворов достигается при $m_{\text{волокна}} / V_{\text{раствор металла}} = 2$.

Рассчитан эффект очистки модельных растворов от ионов железа и хрома при различной навеске хемосорбционного волокна ВИОН КН-1.

8.3.5 Влияние pH на сорбцию ионов Fe^{3+} и Cr^{3+}

В таблице 8.5 приведены результаты исследования влияния pH раствора на эффективность извлечения железа (III) и хрома (III) из водных сред полимерным ионообменным волокном.

Таблица 8.5 – Концентрация ионов железа, хрома, в растворах и значения pH модельных растворов металлов до и после сорбции ($t=20^\circ\text{C}$, $\tau=360$ мин)

Металл	Волокно ВИОН КН-1			
	C_0 , мг/дм ³	C_k , мг/дм ³	pH ₁	pH ₂
Fe^{3+}	4.51	0.36	1.7	2.3
	2.86	0.02	4.6	7.3
	3.47	0.04	6.8	7.4
Cr^{3+}	6.07	4.69	1.7	2.6
	3.15	0.02	4.2	7.4
	3.07	0.01	6.8	7.5

По полученным значениям рассчитывали степень извлечения катионов Fe^{3+} и Cr^{3+} с помощью сорбента ВИОН КН-1. На рисунке 8.12 представлены зависимости степени извлечения от значений pH раствора.

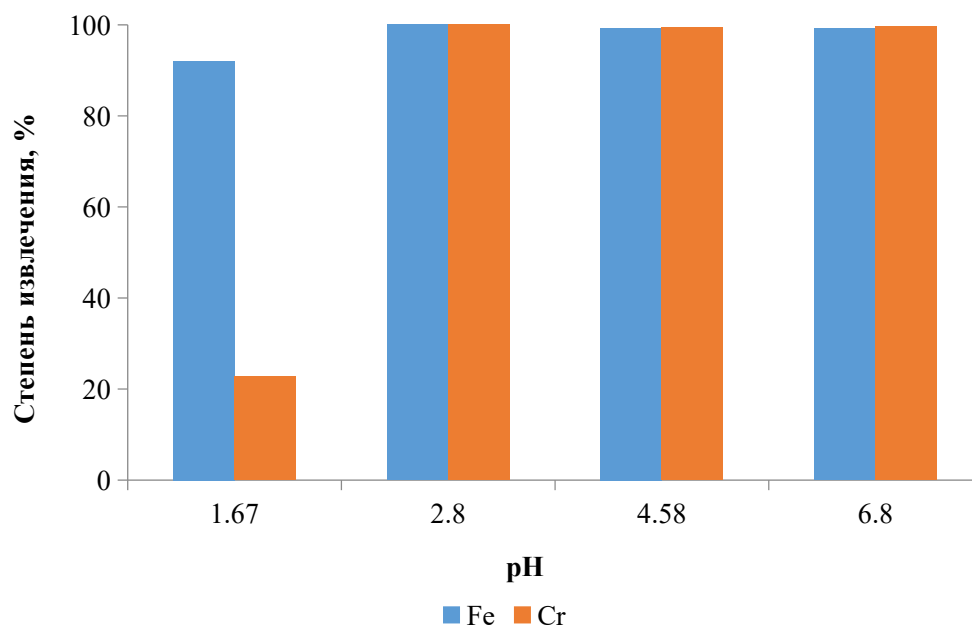


Рисунок 8.12 – Диаграмма зависимости степени извлечения от величины pH при сорбции ионов металлов волокном ВИОН КН-1

Анализ полученных данных показывает, что степень извлечения Fe^{3+} и Cr^{3+} ионообменным волокном ВИОН КН-1 выше при $\text{pH} < 7$, в щелочной среде эффективность ниже. При увеличении значения pH от 1.5–2 до 2.5–3 степень извлечения ионов сорбентом возрастает на 10 % для Fe^{3+} и 40 % Cr^{3+} . Кроме того, при кислотности среды 1,67 возможно разделение ионов железа и хрома на этапе сорбции (степень извлечения 93 и 20 % соответственно).

8.3.6 Исследование совместной сорбции катионов Fe^{3+} и Cr^{3+} из модельных растворов волокном

Исследование процесса совместной сорбции ионов Fe^{3+} и Cr^{3+} с использованием химически активного волокнистого материала ВИОН КН-1 проводилось с целью определения последовательности сорбции металлических

ионов из комбинированного раствора. Процесс осуществляли из модельных растворов с концентрациями Fe^{3+} - 5,51 г/дм³ и Cr^{3+} - 5,79 г/дм³; Fe^{3+} - 1,03 г/дм³ и Cr^{3+} - 2,99 г/дм³. Полученные результаты приведены в таблице 8.6.

Таблица 8.6 – Концентрация ионов железа (III) и хрома (III) после сорбции волокнистым сорбентом ВИОН КН-1 из смешанного раствора

$C_0(\text{Fe}^{3+}) = 5,51 \text{ г/дм}^3, C_0(\text{Cr}^{3+}) = 5,79 \text{ г/дм}^3, \text{pH}_1=1,1$									
m(волокна), г	$C_k, \text{мг/см}^3$								
	t=20°C			t=50°C			t=80°C		
	Fe^{3+}	Cr^{3+}	pH ₂	Fe^{3+}	Cr^{3+}	pH ₂	Fe^{3+}	Cr^{3+}	pH ₂
0,1	3,31	4,88	1,70	3,57	4,77	1,40	7,34	4,72	1,60
0,2	0,43	4,53	2,20	1,56	4,68	1,80	0	0,02	3,60
$C_0(\text{Fe}^{3+}) = 1,03 \text{ г/дм}^3, C_0(\text{Cr}^{3+}) = 2,99 \text{ г/дм}^3, \text{pH}_1=1,69$									
m(волокна), г	$C_k, \text{мг/см}^3$								
	t=20°C			t=50°C			t=80°C		
	Fe^{3+}	Cr^{3+}	pH ₂	Fe^{3+}	Cr^{3+}	pH ₂	Fe^{3+}	Cr^{3+}	pH ₂
0,1	0,24	1,76	2,20	0,13	1,52	2,19	0,13	0,01	3,66
0,2	0,01	0,01	6,40	0	0,02	6,30	0,01	0,02	6,70

На рисунках 8.13 и 8.14 представлены диаграммы зависимости степени очистки модельных растворов с различной концентрацией катионов железа (III) и хрома (III) сорбентом ВИОН КН-1.

Из данных, представленных на этих рисунках, видно, что вначале сорбируется Fe^{3+} , затем Cr^{3+} во всем диапазоне температур, независимо от массы навески сорбента и концентрации катионов.

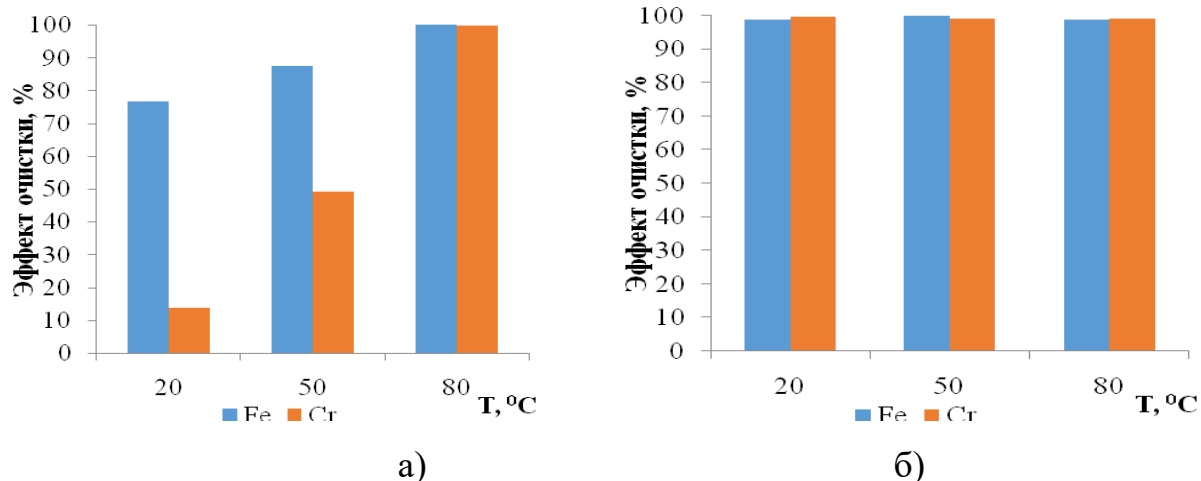


Рисунок 8.13 – Диаграмма зависимости степени очистки раствора от ионов Fe^{3+} ($C_0 = 5.51 \text{ г/дм}^3$) и Cr^{3+} ($C_0 = 5.79 \text{ г/дм}^3$) при $t = 20, 50, 80 \text{ }^\circ\text{C}$ и массе навески сорбента ВИОН КН-1 0.1 г (а) и 0.2 г (б)

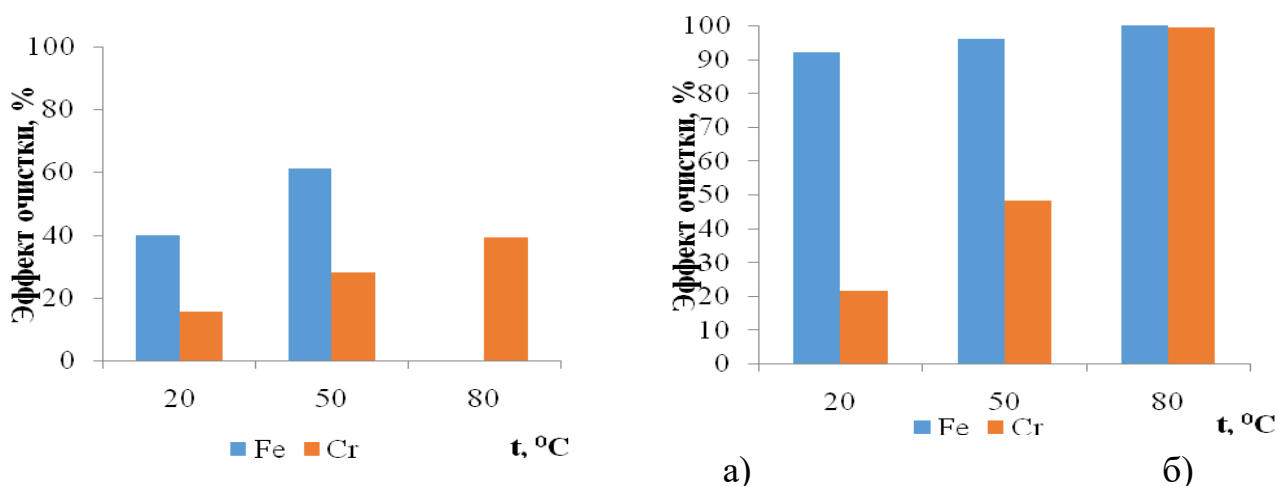


Рисунок 8.14 – Диаграмма зависимости степени очистки разбавленного раствора от ионов Fe^{3+} ($C_0 = 1.03 \text{ г/дм}^3$) и Cr^{3+} ($C_0 = 2.99 \text{ г/дм}^3$) при $t = 20, 50, 80 \text{ }^\circ\text{C}$ и массе навески волокна ВИОН КН-1 0.1 г (а) и 0.2 г (б)

8.4 Сорбция катионов щелочноземельных элементов

8.4.1 Сорбции Ca^{2+} , Mg^{2+} в статических условиях

Изотермы сорбции ионов кальция (II) и магния (II) на карбоксильном ионообменнике ВИОН КН-1 в натриевой форме были исследованы методом переменных концентраций и представлены на рисунке 8.15.

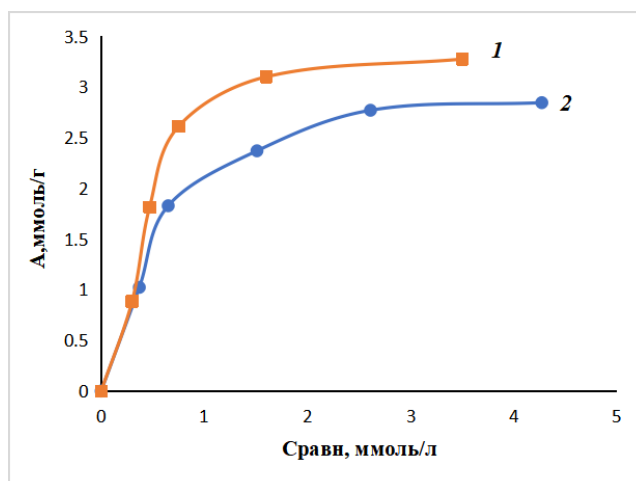


Рисунок 8.15 – Изотермы сорбции Mg^{2+} (1) и Ca^{2+} (2) на ВИОН КН-1 в исходной форме

Анализ изотерм сорбции этих ионов на карбоксильном ионообменнике ВИОН КН-1 в натриевой форме играет ключевую роль в понимании процессов ионного обмена и оптимизации методов удаления металлов из водных растворов.

По мере увеличения концентрации ионов кальция (II) и магния (II) в растворе возрастает интенсивность их взаимодействия с поверхностью ионообменника. Это обусловлено механизмом связывания ионов металлов с функциональными группами на поверхности сорбента. Максимальная сорбционная способность для ионов кальция (II) составила 2,9 ммоль/г, а для магния (II) — 3,3 ммоль/г. Эти данные показывают, что ион магния (II) обладает более высокой сорбционной емкостью по сравнению с ионом кальция (II).

Более высокая сорбционная емкость иона магния (II) может быть объяснена его меньшим ионным радиусом и выше зарядовой плотностью, что позволяет ему эффективнее взаимодействовать с функциональными карбоксильными группами на поверхности сорбента.

Таким образом, волокнистый карбоксильный ионообменник обладает увеличенной селективностью по отношению к катионам магния. Для количественной оценки полученных изотерм сорбции использовались уравнения

адсорбции Фрейндлиха и Ленгмюра. Линейные представления изотерм сорбции приведены на рисунках 8.16 и 8.17.

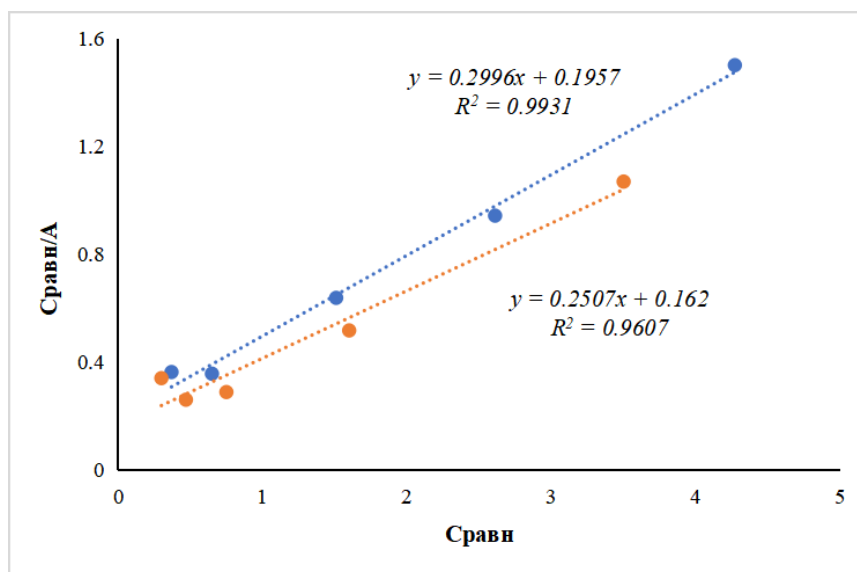


Рисунок 8.16 – Изотермы сорбции ионов кальция (II) и магния (II) в линейной форме по Ленгмюру

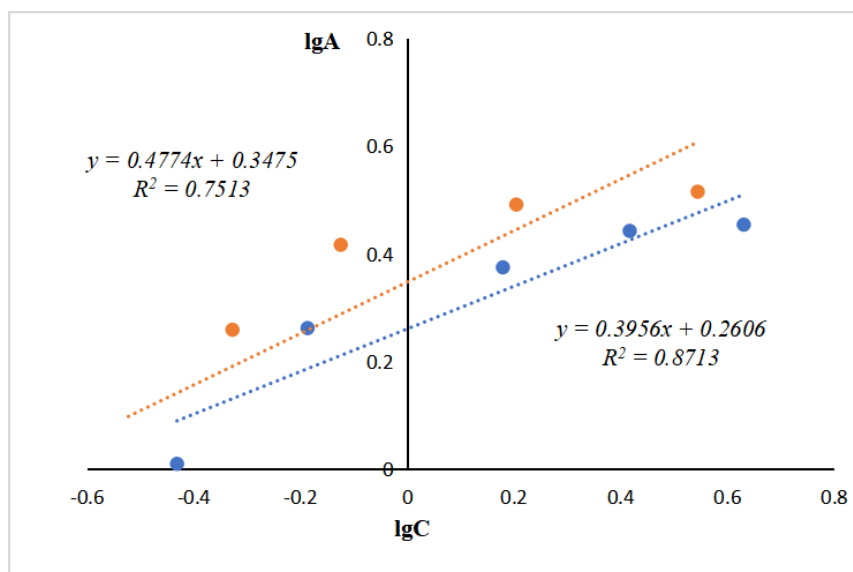


Рисунок 8.17 – Изотермы сорбции ионов кальция (II) и магния (II) в линейной форме по Фрейндлиху

Параметры обработки изотерм сорбции по моделям Ленгмюра и Фрейндлиха представлены в таблице 8.7.

Рассчитанные значения коэффициентов корреляции (R^2) показывают, что сорбция исследованных ионов металлов наилучшим образом описывается моделью Ленгмюра.

Таблица 8.7 – Параметры обработки изотерм сорбции

Катион металла	Параметры модели Ленгмюра			Параметры модели Фрейндлиха		
	A_{∞} , ммоль/г	K , дм ³ /ммоль	R^2	k	$1/n$	R^2
Ca^{2+}	3,3378	1,5309	0,9931	1,8222	0,3956	0,8713
Mg^{2+}	3,9888	1,5475	0,9607	2,2259	0,4774	0,7513

Из этого следует, что все сорбированные частицы взаимодействуют только с центрами сорбции и не реагируют друг с другом, при этом на поверхности сорбента образуется мономолекулярный сорбционный слой.

Экспериментальные данные позволили рассчитать свободную энергию Гиббса по формуле:

$$\Delta G = -RT \cdot \ln K$$

где R – универсальная газовая постоянная, равная 8,314 Дж/моль·К; T – температура, К; K – константа адсорбционного равновесия.

$$\Delta G_{Ca^{2+}} = 8,314 \cdot 293 \cdot \ln(1,5309 \cdot 10^{-3}) = -15789,92 \frac{\text{Дж}}{\text{моль}} = -15,79 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$$

$$\Delta G_{Mg^{2+}} = 8,314 \cdot 293 \cdot \ln(1,5475 \cdot 10^{-3}) = -15763,65 \frac{\text{Дж}}{\text{моль}} = -15,76 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$$

Полученные значения энергии Гиббса имеют отрицательный знак, что говорит о самопроизвольном протекании сорбции ионов кальция и магния ионообменным волокном ВИОН К-1.

8.4.2 Влияние pH на степень извлечения ионов Ca^{2+} и Mg^{2+}

Как было сказано выше, карбоксильные катиониты относятся к слабокислотным ионитам, поэтому способны обменивать противоионы на другие катионы только в щелочной среде. Поэтому исследование влияния величины водородного показателя на сорбцию ионов Ca^{2+} и Mg^{2+} проводили в диапазоне pH от 6,5 до 8,5. Необходимые значения pH растворов были получены путем

последовательного добавления 1%-ного раствора гидроксида натрия. В ходе исследования были рассчитаны показатели извлечения ионов Ca^{2+} и Mg^{2+} с использованием хемосорбционного материала ВИОН КН-1. На рисунке 8.18 представлена диаграмма, отображающая зависимость эффективности извлечения от pH.

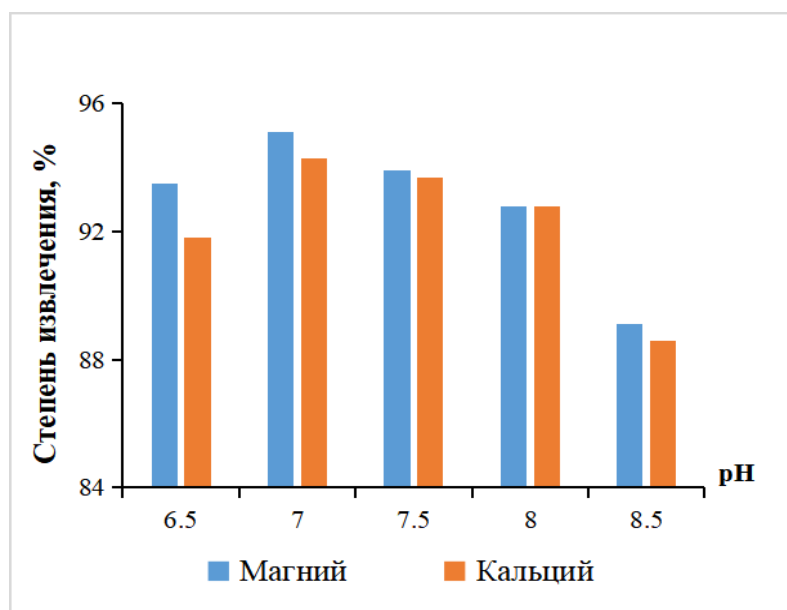


Рисунок 8.18 – Диаграмма зависимости степени извлечения ионов металлов от значения pH при сорбции волокном ВИОН КН-1

Исследование выявило, что на всех образцах максимальная эффективность извлечения ионов (превышающая 90%) из растворов наблюдается при pH менее 8,5. Процессы сорбции происходят с высокой скоростью, и наибольшее уменьшение концентрации ионов кальция и магния в водной среде фиксируется при pH 7. Однако при pH 8,5 наблюдается значительное снижение степени извлечения.

8.4.3 Подбор оптимального соотношения объема раствора и массы навески волокна

Результаты определения оптимальной массы навески волокна по отношению к объёму раствора приведены в таблице 8.8.

Таблица 8.8 – Влияние на степень извлечения Ca^{2+} и Mg^{2+} соотношения «масса волокна – объем раствора»

V/m	$C_{\text{равн}}$, ммоль/дм ³	Степень извлечения, %
Ca^{2+} ; $C_{\text{исх}} = 5,90$ ммоль/дм ³		
50	0,4050	93,1
100	0,3600	93,9
200	0,8060	86,3
250	0,8900	84,9
500	2,8200	52,1
Mg^{2+} ; $C_{\text{исх}} = 5,92$ ммоль/дм ³		
50	0,2500	95,7
100	0,3900	93,4
200	0,7200	87,8
250	1,3200	77,6
500	3,3100	43,9

Максимальное извлечение Ca^{2+} достигается при $V/m=100$, достигая 93,9 %, а для Mg^{2+} - $V/m=50$, извлекается 95,7 % аналита.

Графическое отображение результатов приведен на рисунке 8.19.

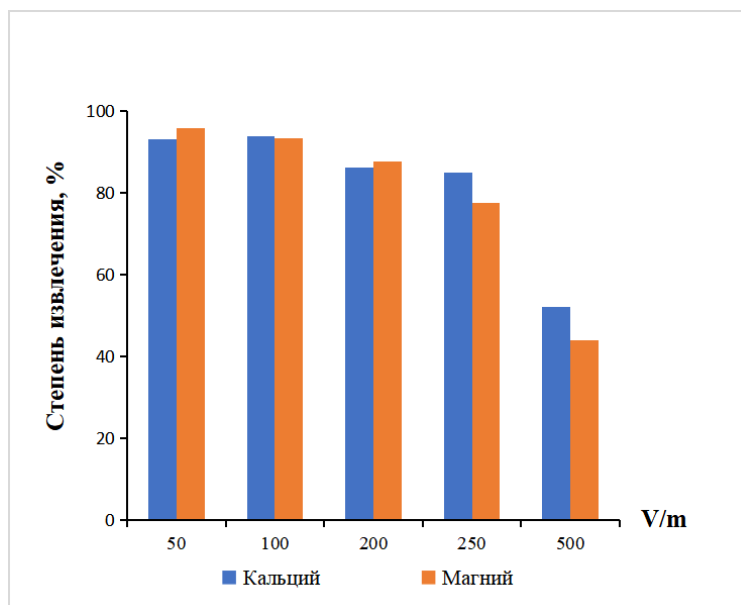


Рисунок 8.19 – Взаимосвязь степеней извлечения ионов Ca^{2+} и Mg^{2+} от соотношения V/m

8.4.4 Исследование совместной сорбции ионов Ca^{2+} и Mg^{2+}

Для изучения совместной сорбции катионов кальция и магния готовили серию растворов Ca^{2+} и Mg^{2+} с концентрацией от 2 до 10 ммоль/л и смешивали в равных пропорциях. Вес образца волокна составлял 0,2 г. Концентрации ионов металлов до и после процесса сорбции были определены с помощью метода ААС. Результаты исследования по сорбции катионов кальция и магния из смешанных растворов в зависимости от их концентрации представлены в таблице 8.9.

Таблица 8.9 – Распределение ионов кальция и магния в системе «раствор – волокно ВИОН КН-1»

Ca^{2+}			Mg^{2+}		
C_0 , ммоль/дм ³	C_p , ммоль/дм ³	R, %	C_0 , ммоль/дм ³	C_p , ммоль/дм ³	R, %
1,0500	0,1100	89,52	1,1700	0,1500	87,18
2,0500	0,1800	91,22	1,9500	0,1900	90,26
3,1000	0,2600	91,61	3,1200	0,1200	96,15
4,0500	0,6780	83,26	4,0600	1,0500	74,17
5,0500	0,8540	83,09	4,9550	1,2950	73,84

Согласно полученным данным, при равных концентрациях в растворе ионы Ca^{2+} и Mg^{2+} ведут себя также, как в индивидуальных растворах, однако в этом случае наибольшие значения степени извлечения наблюдаются при сорбции волокном ионов кальция. Данное явление объясняется природой сорбируемых катионов и функциональных групп хемосорбента.

8.4.5 Сорбция катионов кальция и магния в динамических условиях

Исследованы сорбционные свойства карбоксильного ионообменника ВИОН КН-1 в динамических условиях. Изучение влияния объема на величину сорбции проводили путем пропускания через ионообменное волокно ($m = 0,5$ г) модельных

растворов ($V = 0,05 \text{ см}^3$) нитрата кальция ($C = 6 \text{ ммоль/дм}^3$) и хлорида магния ($C = 6 \text{ ммоль/дм}^3$).

Как видно из графика (рисунок 8.20), при пропускании первых 100 мл раствора, ионы Ca^{2+} и Mg^{2+} сорбируются волокном одинаково, следующие 200 см^3 раствора меняют ситуацию – ионы кальция сорбируются более интенсивно, чем ионы магния. При достижении объема пропущенного раствора 350 см^3 сорбция ионов происходит одинаково.

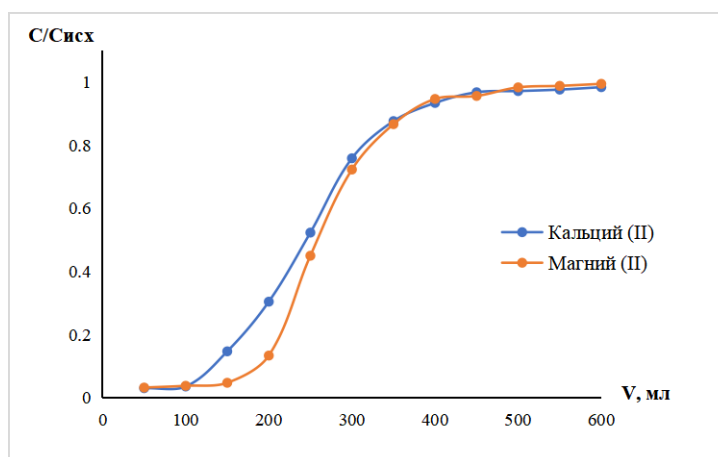


Рисунок 8.20 – Выходные кривые сорбции ионов Ca^{2+} и Mg^{2+} в зависимости от объема раствора

Аналогично определяли зависимость степени сорбции от времени контакта раствора с ионообменником (рисунок 8.21). Пробу для анализа отбирали через каждые 10 минут. Скорость сорбции Ca^{2+} волокном ВИОН КН-1 выше, чем Mg^{2+} .

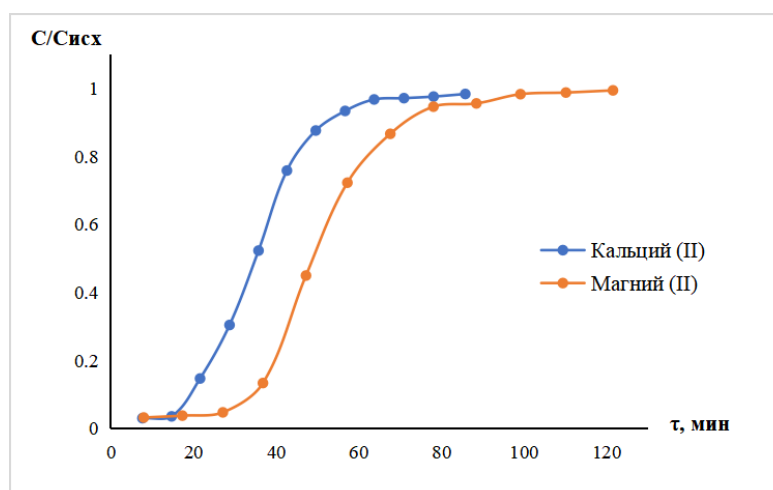


Рисунок 8.21 – Выходные кривые сорбции ионов Ca^{2+} и Mg^{2+} ионообменным волокном ВИОН КН-1 в зависимости от времени

8.5 Сорбция катионов Cd^{2+} и Pb^{2+} волокнистым сорбентом

8.5.1 Исследование сорбции ионов Cd^{2+} и Pb^{2+} в статических условиях

Полученные экспериментальные данные по сорбции катионов кадмия (II) и свинца (II) из растворов с разными концентрациями примеси ионов тяжелых металлов приведены в таблице 8.10.

Таблица 8.10 – Сорбционные свойства волокнистого ионообменного волокна при извлечении ионов свинца (II) и кадмия (II)

Ионы	$C_{\text{исх}}$, моль/дм ³	C_p , ммоль/дм ³	СЕ, ммоль/г	R^* , %	K_d , см ³ /г
[Pb^{2+}]	1,970	0,12	0,4625	94,00	3916,67
	3,970	0,25	0,9300	93,70	3718,25
	6,000	0,38	1,4050	93,66	3693,22
	7,925	1,20	1,6813	84,86	1401,25
	9,750	3,00	1,6875	69,23	562,48
[Cd^{2+}]	2.300	0,10	0.5500	95.65	5497.13
	4.825	0,20	1.1563	95.85	5774.10
	6.500	0,38	1.5300	94.15	4023.50
	8.700	1,86	1.7100	78.62	919.317
	10.925	3,63	1.8238	66.77	502.332

R^* - степень извлечения в условиях равновесия; K_d – коэффициент распределения.

Предельная сорбционная емкость волокна по отношению к катионам свинца (II) и кадмия (II) составляет 1,7 и 1,8 ммоль/г соответственно. Коэффициенты распределения для волокнистых ионообменников значительно превосходят соответствующие значения для зернистых ионитов. При концентрации менее 6 ммоль/дм³ степень извлечения катионов превышает 90%.

Для анализа взаимодействия изучаемого волокна с ионами была проведена работа по построению изотерм сорбции методом переменных концентраций.

На рисунке 8.22 представлены полученные зависимости степени извлечения ионов свинца (II) и кадмия (II) волокном ВИОН КН-1 от концентрации раствора.

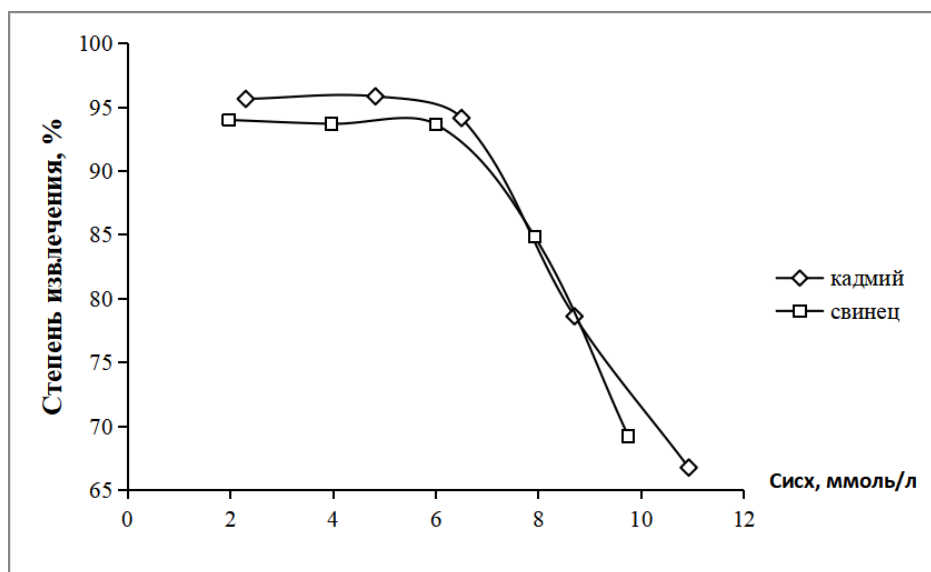


Рисунок 8.22 – Зависимость степени извлечения ионов свинца (II) и кадмия (II) волокном ВИОН КН-1 от концентрации раствора

Исследование показало, что зависимость характеризуется выпуклой кривой с начальной областью, близкой к линейной (участок Генри). При низких концентрациях происходит практически полное поглощение. С увеличением концентрации ионов металла-комплексобразователя в растворе равновесие смещается в сторону образования комплексов по мере вовлечения дополнительных свободных функциональных групп ионообменника, что постепенно ведет к насыщению изотермы. Это способствует повышению сорбционной емкости сорбента.

Построена изотерма сорбции катионов в координатах $CE = f(C_p)$ (рисунок 8.23).

Для количественного описания равновесного процесса сорбции катионов использовались уравнения Ленгмюра и Фрейндлиха.

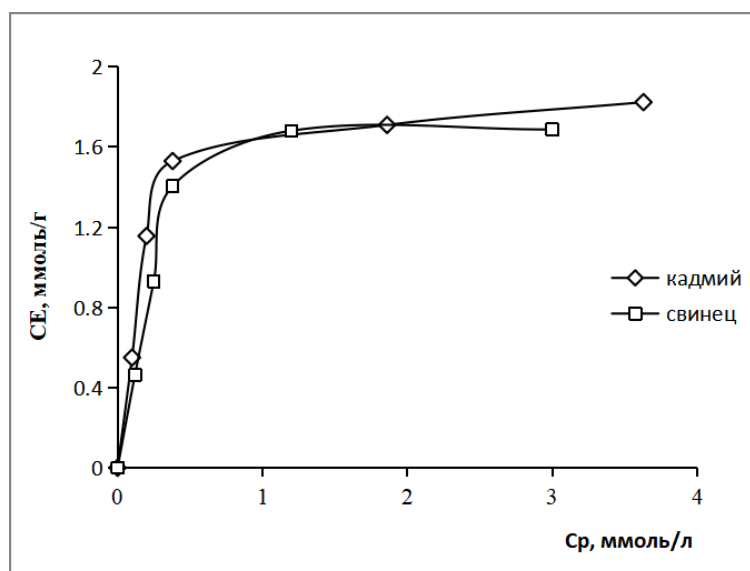


Рисунок 8.23 – Зависимость сорбционной емкости хемосорбционного волокна от концентрации катионов свинца и кадмия в растворе в обратных координатах

Эмпирическое уравнение Фрейндлиха (17) и уравнение Ленгмюра (18), выведенное на основе молекулярно-кинетической теории, устанавливают зависимости между количеством вещества, сорбированного на единице массы сорбента, и равновесной концентрацией раствора [267]:

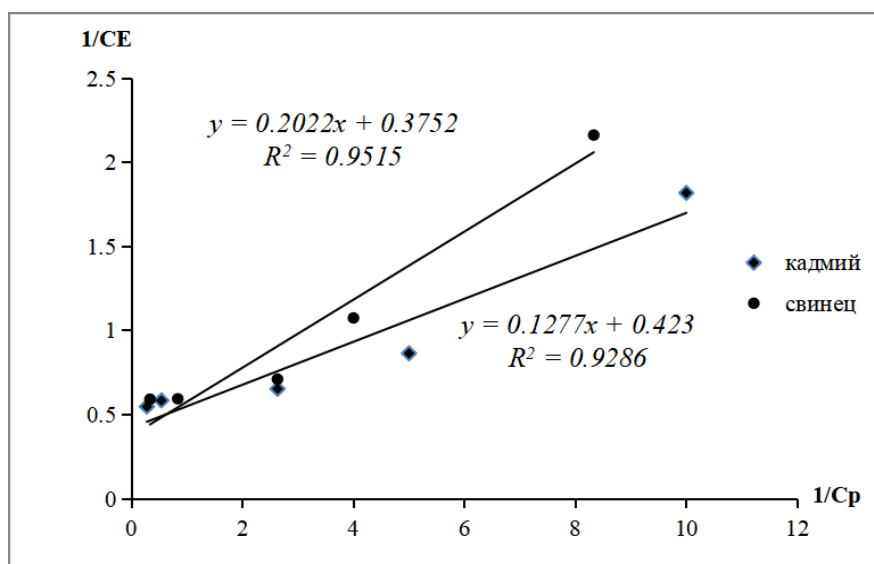
$$CE = \alpha \cdot C_p^{\frac{1}{n}}$$

$$CE = k \frac{b C_p}{1 + b C_p}$$

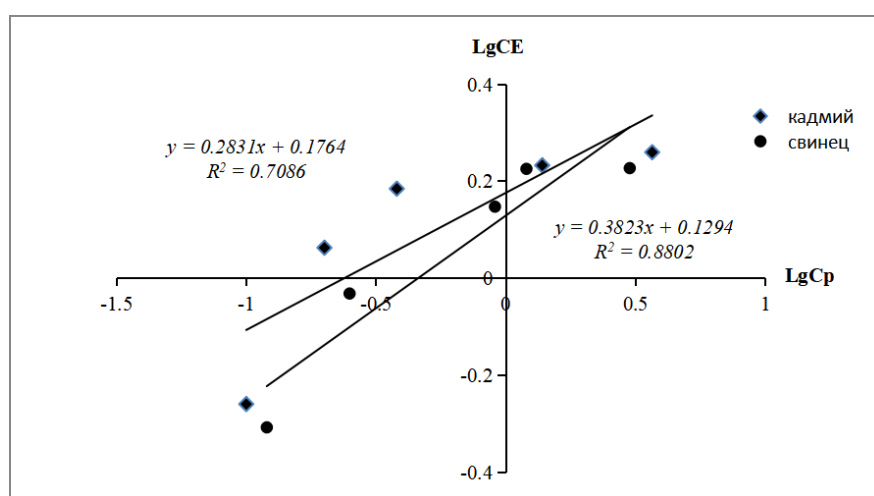
где, α , n , k , b – величины постоянные для данной изотермы, C_p – равновесная концентрация раствора, ммоль/дм³; CE – количество вещества, сорбированное единицей массы сорбента, ммоль/г.

Изотерма сорбции линеаризуется только в обратных координатах уравнения Ленгмюра и не соответствует координатам уравнения Фрейндлиха, что подтверждается и величинами достоверности (рисунок 8.24, таблица 8.11).

Применимость уравнения Ленгмюра для описания процесса сорбции ионов указывает на то, что все активные центры хемосорбционного волокна обладают одинаковой энергией и энтальпией сорбции, в результате чего на поверхности сорбента формируется мономолекулярный слой [268].



а)



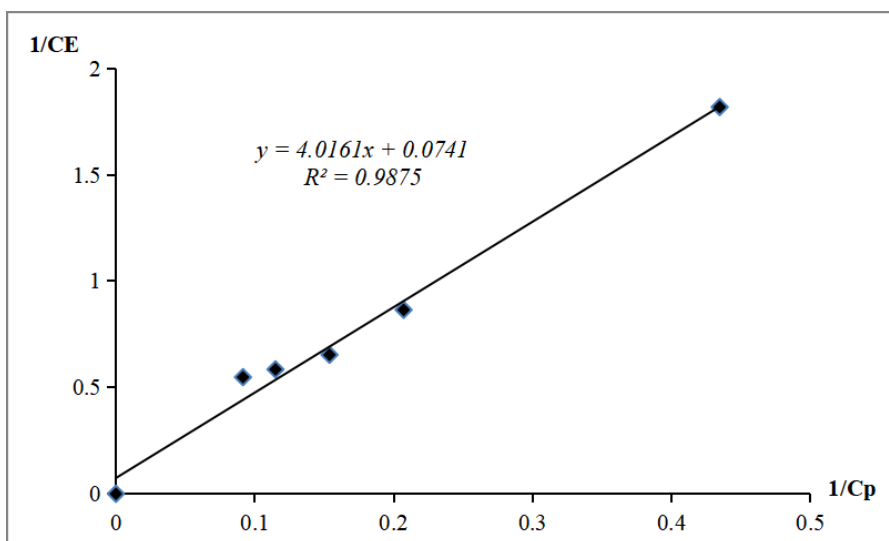
б)

Рисунок 8.24 – Изотермы сорбции катионов кадмия (II) и свинца (II) ионообменным волокном в координатах уравнений Ленгмюра (а) и Фрейндлиха (б)

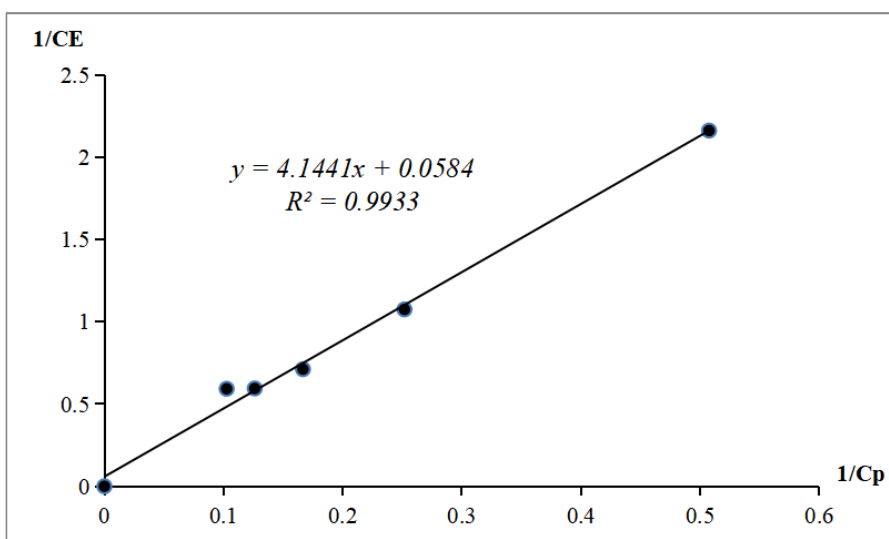
Таблица 8.11 – Модели и константы изотерм сорбции

Ион металла	Модель	Уравнения	Параметры	Величина достоверности
$[Pb^{2+}]$	Ленгмюра	$\frac{1}{CE} = \frac{1}{kb} \cdot \frac{1}{C_p} + \frac{1}{k}$	$k=2.6652$ $b=1.8556$	$R^2=0.9515$
	Фрейндлиха	$IgCE = Ig\alpha + \frac{1}{n} IgC_p$		$R^2=0.7086$
$[Cd^{2+}]$	Ленгмюра	$\frac{1}{CE} = \frac{1}{kb} \cdot \frac{1}{C_p} + \frac{1}{k}$	$K=2.364$ $b=3.3124$	$R^2=0.9286$
	Фрейндлиха	$IgCE = Ig\alpha + \frac{1}{n} IgC_p$		$R^2=0.8802$

На рисунке 8.25 представлена зависимость сорбционной емкости от начальной концентрации ($C_{исх}$) в обратных координатах $1/CE = f(1/C_{исх})$.



а)



б)

Рисунок 8.25 – Зависимость сорбционной емкости волокна ВИОН КН-1 от концентрации катионов кадмия (а) и свинца (б) в растворе в обратных координатах

С помощью полученных аналитических уравнений можно адаптировать условия процесса очистки для достижения максимально возможной эффективности удаления тяжелых металлов (Pb^{2+} (II) и Cd^{2+} (II) из водных сред с различной концентрацией. Кроме того, такие уравнения могут быть использованы

для создания моделей, которые позволят прогнозировать поведение системы в зависимости от изменяющихся условий, что является важным шагом к оптимизации технологических процессов. С высокой степенью достоверности получена линейная зависимость и рассчитаны значения констант k и b :

$$CE_{Cd} = 13,349 \frac{0,01845 \cdot C_{исх}}{1 + 0,01845 \cdot C_{исх}}$$

$$CE_{Cd} = 17,12328 \frac{0,01409 \cdot C_{исх}}{1 + 0,01409 \cdot C_{исх}}$$

Величину сорбционной емкости ионообменного волокна ВИОН КН-1 по отношению к катионам Pb^{2+} и Cd^{2+} , а также сорбционную емкость, можно рассчитать из полученных уравнений. Значения сорбционной емкости, рассчитанные по уравнениям при изменении начальной концентрации, хорошо согласуются с экспериментально полученными данными.

8.5.2 Влияние объема раствора и массы волокна на степень извлечения ионов кадмия (а) и свинца (б)

На рисунке 8.26 представлены результаты исследования влияния отношения объема к массе на емкостные характеристики волокнистых сорбентов. При величине $V_{р-ра}/m_{волокна} = 50$ наблюдаются высокие степени извлечения свинца (94 %) и кадмия (95 %).

На рисунке 8.27 представлена кинетическая кривая сорбции катионов кадмия (II) и свинца (II) ионообменным волокном ВИОН КН-1.

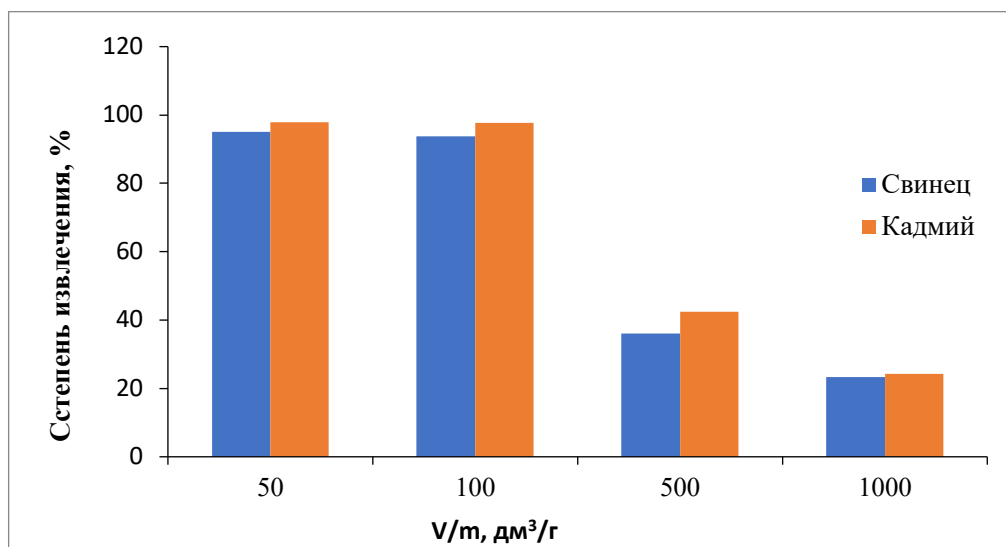


Рисунок 8.26 – Влияние отношения объема к массе на емкостные характеристики волокнистых сорбентов
 $(C(\text{Pb}^{2+}) = 10,1 \text{ ммоль/дм}^3; C(\text{Cd}^{2+}) = 9,975 \text{ ммоль/дм}^3; t = 20 \text{ }^\circ\text{C})$

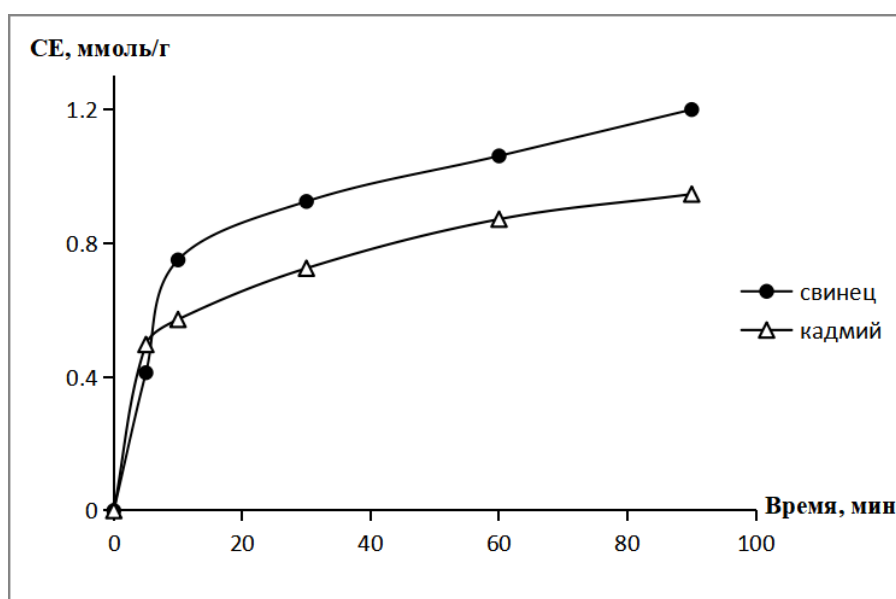


Рисунок 8.27 – Кинетическая кривая сорбции металлов ионообменным волокном ВИОН КН-1
 $(C(\text{Pb}^{2+}) = C(\text{Cd}^{2+}) = 6 \text{ ммоль/дм}^3; t = 20 \text{ }^\circ\text{C})$

Максимальная сорбция ионов Pb^{2+} и Cd^{2+} наблюдается впервые 10 минут. Далее при увеличении концентрации раствора возрастает как время достижения состояния равновесия, так и сорбционная емкость.

9 ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ СХЕМЫ ПО КОМПЛЕКСНОЙ ОЧИСТКЕ СТОЧНЫХ ВОД ОТ КАТИОНОВ (II И III)

В настоящий момент очистка сточных вод машиностроительной компании «24 Hour Mining & Industry Co., Ltd» и горнодобывающей компании «Locrian Precious Metals Co., Limited» (Республика союз Мьянма) выполняется по очень упрощенной форме: в начале в воду добавляется активированный уголь для сорбции катионов, затем производится механическая фильтрация и, в последнюю очередь, пропускается через колонну с ионитом. Остаточные концентрации катионов в воде колеблются от 10 до 25% от первоначального содержания. Далее идет процесс выпаривания, концентрат направляется в отстойники, конденсат применяется в технологических циклах.

Поэтому актуальна разработка новой технологии очистки сточных вод, включающий комплексный подход, сочетающий современные методы удаления катионов.

Для горнодобывающей и машиностроительной предприятий схемы отличаются друг от друга (рисунки 9.1, 9.2). Общим у них является принцип очистки: вначале механическая фильтрация, затем первая стадия очистки (седиментация), характеризующаяся относительно невысокой эффективностью, затем сточная вода поступает на электрофлотационную установку, где в присутствии флотореагентов (их разновидность зависит от природы извлекаемого катиона) осуществляется второй этап удаления поллютантов в виде гидроксидов. Несмотря на высокую степень удаления, после ЭФ в образцах сточных вод, все равно, остаются некоторые количества двух- и трехзарядных катионов.

Для окончательной доочистки используется сорбционная колонна, заполненная полимерным сорбентом ВИОН КН-1. Исходя из природы удаляемых катионов, подбираются оптимальные условия: масса сорбента, pH пропускаемого раствора, температура процесса. Остаточные концентрации ионов металлов не превышают 0,01 ПДК.

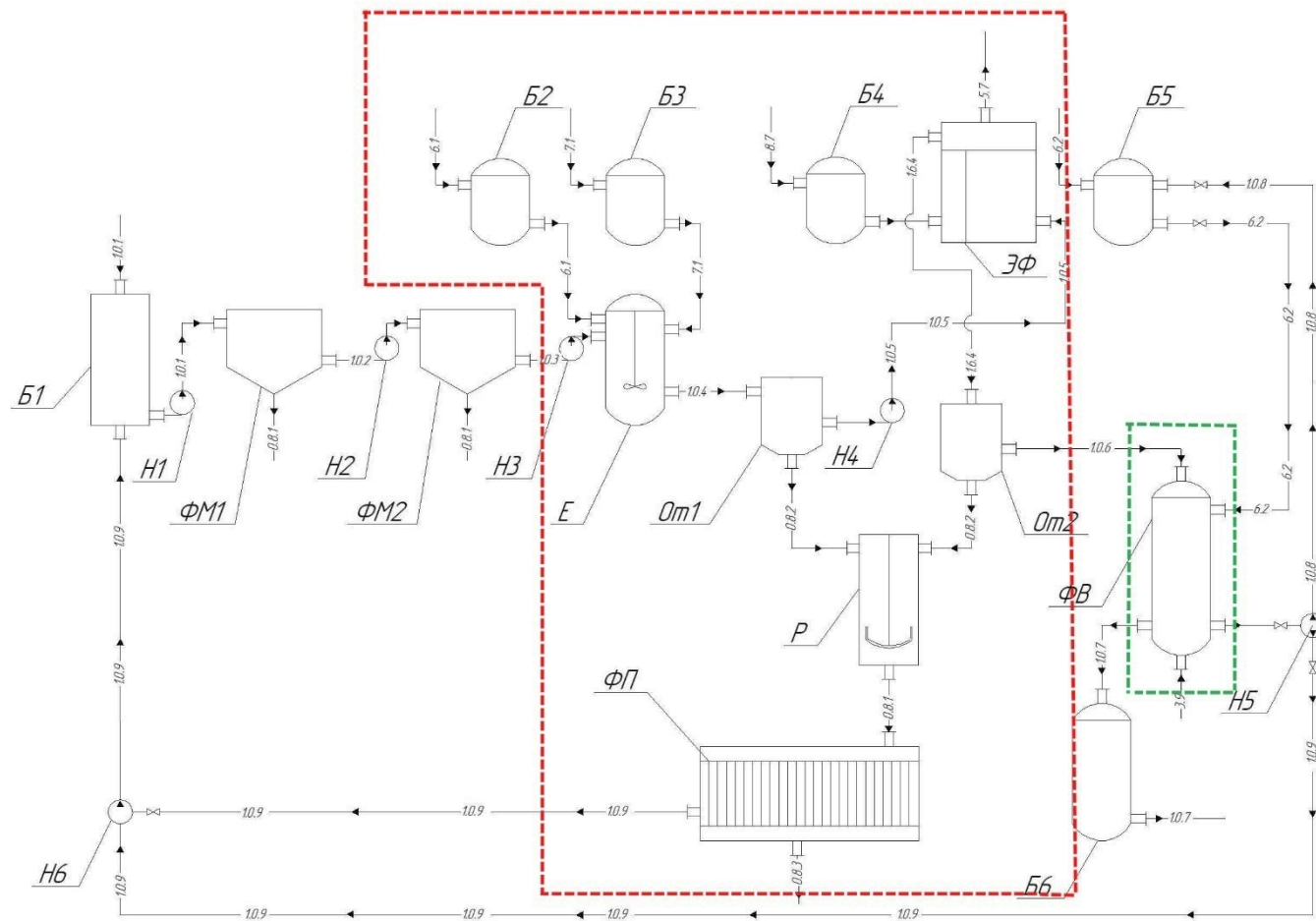
Преимуществом волокнистого сорбента по сравнению с традиционными гранулированными образцами (они сейчас применяются в очистных сооружениях указанных предприятий) является более высокая сорбционная емкость при схожих циклах «сорбция-десорбция».

В технологических схемах красным выделено то, что предлагается добавить в существующие технологические схемы. Зеленая часть существует, но предполагается замена обычного катионита на волокнистый сорбент из-за лучших эксплуатационных свойств.

Очистка сточных вод машиностроительной компании

Разработанная технологическая схема представлена на рисунке 9.1.

Сточная вода, загрязненная растворимыми соединениями железа (II), алюминия (III), хрома (III) и солями щелочноземельных металлов, поступает в накопитель (Б1). На следующем этапе осуществляется двухступенчатая механическая очистка с использованием механических фильтров (ФМ1 и ФМ2). Эти фильтры предназначены для удаления крупных взвешенных частиц и осадка, что делает процесс более эффективным и предотвращает засорение оборудования на дальнейших этапах очистки. После механической фильтрации вода поступает в отстойник (От). В этом резервуаре происходит естественное осаждение оставшихся взвешенных частиц, что значительно снижает содержание загрязняющих компонентов в воде, которая будет обрабатываться далее. Затем очищенная вода направляется в емкость для седиментации (Е), где проводится подщелачивание раствора до $\text{pH} \geq 7$. Параллельно с этим осуществляется добавление анионного ПАВ или флокулянта в концентрации 5 мг/л, что способствует формированию и укрупнению дисперсной фазы. Затем вода, содержащая образовавшуюся дисперсную фазу, поступает в электрофлотационный модуль (ЭФ). Здесь происходит извлечение загрязнений в виде флотокомплексов, которые затем собираются в виде пенного продукта – флотошлама, содержащего $\text{Al}(\text{OH})_3$, $\text{Fe}(\text{OH})_3$ и $\text{Cr}(\text{OH})_3$, $\text{Mg}(\text{OH})_2$, $\text{Ca}(\text{OH})_2$.



Обозначение	Наименование
0.8.1	шлам
0.8.2	осадок
0.8.3	гальванишлам
10.1	вода сточная СГ (VII)
10.2	вода сточная после механической очистки(I ступень)
10.3	вода сточная после механической очистки(II ступень)
10.4	вода после нейтрализации
10.5	вода после электрокоагуляции
10.6	вода после осаждения
10.7	вода очищенная
10.8	вода промывная
10.9	вода обратная
3.9	воздух
6.1	кислота серная
6.2	кислота соляная
7.1	гидроксид натрия
8.7	флокулянт

Обозначение	Наименование	Кол-во
Б1, Б2, Б3, Б4, Б5, Б6	бак	6
ЕС	емкость для седиментации	1
Н1, Н2, Н3, Н4, Н5, Н6	насосы	6
От1, От2	отстойник	2
Р	ректор с мешалкой	1
ФВ	фильтр с ионообменным волокном	1
ФМ1, ФМ2	фильтр механический	2
ФП	фильтр-пресс	1
ЭФ	электрофлотатор	1

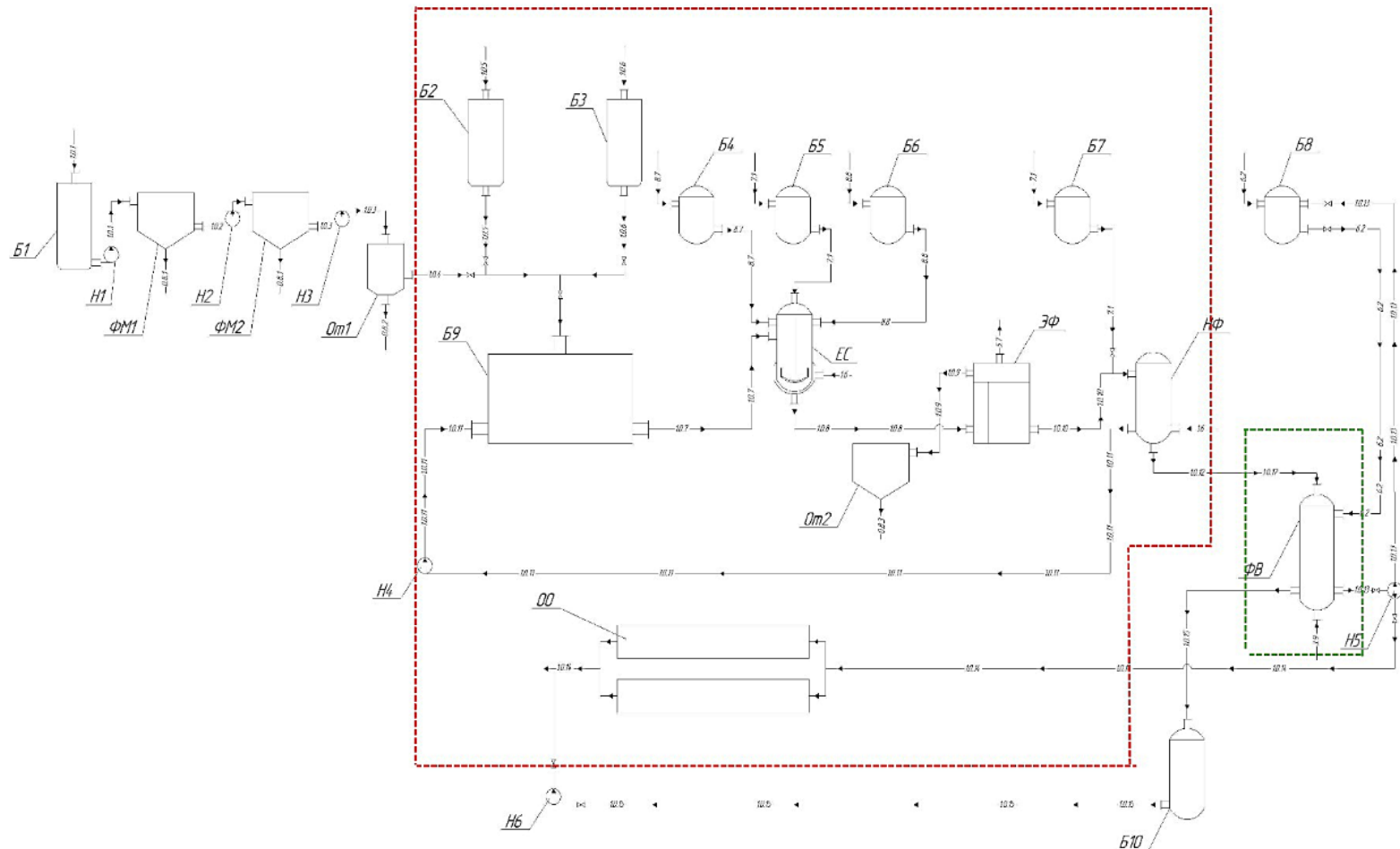
Рисунок 9.1 – Принципиальная схема очистки сточных вод машиностроительной компании

Флотошлам после этого отправляется на обезвоживание с использованием рамного фильтр-пресса (ФП). Загрязненная вода, выделяющаяся из фильтра, возвращается обратно в накопитель (Б1) для повторной переработки. Вода, полученная из электрофлотатора (ЭФ), которая содержит остатки дисперсной фазы, не удаленные в виде флотошлама, направляется на волокнистый ионообменник (ФВ), где происходит окончательная очистка от двух и трехзарядных катионов.

Очистка сточных вод горнодобывающей компании

Технологическая схема очистки приведена на рисунке 9.2. Сточные воды непостоянного сложного химического состава (Fe^{+2} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+}) из ёмкости (Б1) подаются на предварительную очистку от крупнодисперсных частиц на каскад из двух механических фильтров (ФМ1 и ФМ2). После этапа отстаивания (От1) очищенная вода направляется в бак-усреднитель (Б9). В этот бак также поступают сточные воды другого цеха из ёмкости (Б2), содержащие Cu^{2+} , Zn^{2+} , и из ёмкости (Б3), содержащей сточные воды с катионами Fe^{2+} , Ni^{2+} третьего цеха.

Очищаемая жидкость, смешанная в баке-усреднителе, далее подается в емкость для седиментации (ЕС), где добавляются поверхностно-активные вещества (ПАВ) или флокулянты для улучшения процесса отделения загрязняющих веществ. Затем очищенная вода направляется в электрофлотационный модуль (ЭФ), где происходит извлечение взвешенных веществ в виде соответствующих гидроксидов с помощью образующихся пузырьков водорода и кислорода, что приводит к образованию пенной фазы. Этот пенный продукт, представляющий собой флотошлам, содержащий смесь оснований металлов, далее отправляется на процесс обезвоживания. Затем очищенная жидкость поступает на доочистку в ионообменник с волокнистым фильтром (ФВ). На завершающем этапе очищенная вода либо направляется в накопитель (Б9), либо на обратный осмос (ОО) для повторного использования.



Обозначение	Наименование
0.6	осадок после электрофлотации
0.8.1	шлам
0.8.2	осадок
0.8.3	флотшлам
10.1	вода сточная горнодобывающего производства
10.2	вода сточная после механической очистки (1-й ступень)
10.3	вода сточная после механической очистки (2-й ступень)
10.4	вода после отстаивания
10.5	вода сточная производства химических изделий
10.6	вода сточная производства печатных плат
10.7	вода сточная усредненная
10.8	вода после реактора
10.9	вода после электрофлотации на доочистку
10.10	вода после электрофлотации
10.11	вода после наночистоты на доочистку
10.12	вода после наночистоты
10.13	вода проточная
10.14	вода после ионобменной очистки на доочистку
10.15	вода очищенная
3.9	воздух
5.7	газы отходящие
6.2	кислота соляная
7.1	гидроксид натрия
8.7	флуктуант
8.8	ПАВ

Обозначение	Наименование	Кол-во
Б1, Б2, Б3, Б4, Б5, Б6, Б7, Б8, Б9, Б10	бак	9
Н1, Н2, Н3, Н4, Н5	насосы	6
Ом	установка обратного осмоса	1
Ом1, Ом2	отстойник	2
ЕС	емкость для седиментации	1
НФ	установка наночистоты	1
ФВ	фильтр с ионообменным волокном	1
ФМ1, ФМ2	фильтр механический	2
ЗФ	электрофлотатор	1

Рисунок 9.2 – Технологическая схема очистки многокомпонентных сточных вод горнодобывающего предприятия Республики Союз Мьянма

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Создан комплексный подход к очистке водных растворов, содержащих двух- и трехзарядные катионы металлов, сочетающий преимущества нескольких последовательных физико-химических методов (седиментация, электрофлотация и ионный обмен), позволяющей практически полностью удалять алюминий и тяжелые металлы в виде их гидроксидов с эффективностью выше 99 %.

2. Установлены оптимальные условия (время, pH, концентрации компонентов) и закономерности седиментации двух- (Fe^{+2} , Ni^{+2} , Zn^{+2} , Co^{+2} , Cu^{+2}) и трехзарядных (Fe^{3+} , Al^{3+}) катионов при совместном присутствии с добавками катионных, анионных и неионогенных ПАВ (СептаПАВ, NaDDS, СИНТАНОЛ АЛМ-10) в среде хлоридного, сульфатного фоновых электролитов. Гидроксиды катионов металлов (II) осаждаются максимально (90-96 %) с ПАВ в слабощелочной среде, а гидроксиды катионов металлов (III) – в нейтральной среде без добавок, из-за достаточной устойчивости дисперсных систем, что подтверждается большими значениями ($\Delta H = 380\text{-}430$ мм), гипсометрической высоты этих образцов.

3. При применении активных анодов (железный или алюминиевый, в зависимости от извлекаемого катиона) выявлено, что содержание в анализируемом образце одного s-элемента (Mg^{2+} , Ca^{2+} , Ba^{2+}) значительно (в 1,5-2 раза) уменьшает степень извлечения Fe^{3+} , что обусловлено ростом отрицательного электрокинетического потенциала (дзета потенциал – ζ) частиц и, наоборот, не мешает флотированию Al^{3+} (уменьшение ζ -потенциала).

4. Изучено электрофлотационное удаление активированного угля из водной среды, определены оптимальные условия ведения процесса – варьирование природы флотореагентов, фонового электролита и его содержания, времени ведения процесса, кислотности среды (NaDDS, 1 г/л NaCl, 5-10 минут, pH=7), что позволяет практически полностью ($\geq 96\%$), его извлечь и более эффективно провести последующий этап доочистки.

5. Исследована методика электрофлотационного извлечения Fe^{3+} , Al^{3+} , Cr^{3+} в присутствии s-элементов, используя катионный (Катамин), анионный (NaDDS),

неионогенный (ПЭО-1500) ПАВы в слабощелочной среде с нитратным фоновым электролитом. Наилучшие результаты получены в системе с NaDDS – в течение 20 минут в водной среде величина α составляет 95-98 %.

6. Определены параметры (рН, фоновый электролит и его уонцентрация, время флотации) процесса электрофлотации водных многокомпонентных сред катионов (Cu^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+}) без добавок и с применением ПАВ и флокулянтов (КатаПАВ, СептаПАВ и Zetag 8160), позволяющие добиться 97-99 % очистки, совмещая электрофлотацию и постфлотационную фильтрацию. Подобрана система (КатаПАВ, фоновый электролит 1 г/л Na_2SO_4 , рН=10-11, 20 мин ведения процесса), при флотировании которой достигается разделение Cu^{2+} и двух других катионов.

7. С использованием промышленных флотореагентов (анионные и катионные собиратели) и органических добавок с переменной концентрацией (Decorrdal 40-80-2, $\text{C}=0,5\text{-}2,5$ мл/л), применяемых для обработки поверхности цветных металлов (гидрофобного и гидрофильно/гидрофобного свойств), выбраны оптимальные условия (рН=10, время флотирования 30 минут с дополнительной фильтрацией, содержание добавки 0,5 мл/л) удаления мультикомпонентной смеси двухзарядных катионов (Cu, Ni, Zn, Co, Fe) из водно-электролитных сред со степенью извлечения 97-99 %.

8. Доказана эффективность применения промышленных флотореагентов при электрофлотации смеси, содержащей Cu^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} , Co^{2+} , Fe^{2+} , из водных сред с натрийсодержащими фоновыми электролитами в щелочной среде – остаточное количество поллютантов в системе с лаком ФЛ-5111 не выше 1 мг/л. Для финишной очистки вод, прошедших несколько предварительных стадий, от двух- и трехзарядных катионов, предложена ионообменная сорбция с применением полимерного волокна из сополимеров винилпиридина с акрилонитрилом, позволяющая достичь содержания поллютантов в водном растворе на уровне 0,01-0,1 ПДК.

9. Предложены технологические схемы очистки сточных вод от ионов тяжелых металлов и алюминия машиностроительной компании, выпускающей

высоковакуумные электронные приборы, и горнодобывающего предприятия, с эффективностью выше 99 %.

На основе полученных результатов в дальнейшем будут проведены исследования и разработаны технологические приемы удаления из сточных вод более широкого спектра токсичных элементов.

Так как в ходе очистки сточных вод горнодобывающего и машиностроительного предприятий образуются отходы, содержащие гидроксиды алюминия и тяжелых металлов, возможна разработка методик их утилизации с получением чистых химических веществ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Chen X., Chen G., Yue P.L. Novel electrode system for electroflotation of wastewater. *Environmental science & technology*. 2002; 36(4): 778-783. <https://doi.org/10.1021/es011003u>
2. Khelifa A., Aoudj S., Moulay S., De Petris-Wery M. A one-step electrochlorination/electroflotation process for the treatment of heavy metals wastewater in presence of EDTA. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*. 2013; 70: 110-116. <https://doi.org/10.1016/j.ccep.2013.04.013>
3. Ibrahim M.Y., Mostafa S.R., Fahmy M.F.M., Hafez A.I. Utilization of electroflotation in remediation of oily wastewater. *Separation Science and Technology*. 2001; 36(16): 3749-3762. <https://doi.org/10.1081/SS-100108360>
4. Mohtashami R., Shang J.Q. Treatment of automotive paint wastewater in continuous-flow electroflotation reactor. *Journal of cleaner production*. 2019; 218: 335-346. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.01.326>
5. Ji M., Jiang X., Wang F. A mechanistic approach and response surface optimization of the removal of oil and grease from restaurant wastewater by electrocoagulation and electroflotation. *Desalination and Water Treatment*. 2015; 55(8): 2044-2052. <https://doi.org/10.1080/19443994.2014.929034>
6. Mirshafiee A., Rezaee A., Mamoori R.S. A clean production process for edible oil removal from wastewater using an electroflotation with horizontal arrangement of mesh electrodes. *Journal of cleaner production*. 2018; 198: 71-79. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.06.201>
7. Paulista L.O., Presumido P.H., Theodoro J.D.P., Pinheiro A.L.N. Efficiency analysis of the electrocoagulation and electroflotation treatment of poultry slaughterhouse wastewater using aluminum and graphite anodes. *Environmental Science and Pollution Research*. 2018; 25(20): 19790-19800. <https://doi.org/10.1007/s11356-018-2184-y>

8. Wang J., Chen B., Lin H., Li R. Efficient oily wastewater treatment by a novel electroflotation-membrane separation system consisting a Ni-Cu-P membrane prepared by electroless nickel plating. *Science of The Total Environment*. 2013; 881: 163135. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2023.163135>
9. Ehsani H., Mehrdadi N., Asadollahfardi G., Bidhendi G.N., Azarian G. A new combined electrocoagulation-electroflotation process for pretreatment of synthetic and real Moquette-manufacturing industry wastewater: Optimization of operating conditions. *Journal of Environmental Chemical Engineering*. 2020; 8(5): 104263. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.104263>
10. Safwat S.M., Hamed A., Rozaik E. Electrocoagulation/electroflotation of real printing wastewater using copper electrodes: a comparative study with aluminum electrodes. *Separation science and technology*. 2019; 54(1): 183-194. <https://doi.org/10.1080/01496395.2018.1494744>
11. Ksentini I., Ben Mansour L. Modeling the hydrodynamic of an electroflotation column for the treatment of industrial wastewaters. *Desalination and Water Treatment*. 2015; 56(7): 1722-1727. <https://doi.org/10.1080/19443994.2014.950989>
12. Aoudj S., Khelifa A., Drouiche N., Hecini M. Removal of fluoride and turbidity from semiconductor industry wastewater by combined coagulation and electroflotation. *Desalination and Water Treatment*. 2016; 57(39): 18398-18405. <https://doi.org/10.1080/19443994.2015.1095120>
13. Kim H.L., Cho J.B., Park Y.J., Cho I.H. Treatment and toxicity reduction of textile dyeing wastewater using the electrocoagulation-electroflotation process. *Journal of Environmental Science and Health, Part A*. 2016; 51(8): 661-668. <https://doi.org/10.1080/10934529.2016.1159877>
14. Akarsu C., Kumbur H., Kideys A.E. Removal of microplastics from wastewater through electrocoagulation-electroflotation and membrane filtration processes. *Water Sci Technol*. 2021; 84(7): 1648–1662. <https://doi.org/10.2166/wst.2021.356>

15. Khalek A., El-Hosiny F.I., Selim K.A., Osama I. Produced water treatment using a new designed electroflotation cell. *International Journal of Research in Industrial Engineering*. 2017; 6(4): 328-338. <https://doi.org/10.22105/riej.2017.100959.1022>
16. Jiménez C., Sáez C., Cañizares P. et al. Optimization of a combined electrocoagulation-electroflotation reactor. *Environ Sci Pollut Res*. 2016; 23: 9700–9711. <https://doi.org/10.1007/s11356-016-6199-y>
17. Mohtashami R., Shang J.Q. Xu Y. Treatment of Automotive Paint Wastewater Using Electroflotation: Kinetic Study, Influencing Factors and Data Analysis. *Environ. Process*. 2018; 5: 577–591. <https://doi.org/10.1007/s40710-018-0324-5>
18. El-Hosiny F., Abdeldayem AbdelKhalek M., Selim K., Osama I. A designed electroflotation cell for dye removal from wastewater. *Journal of Applied Research on Industrial Engineering*. 2017; 4(2): 133-147. <https://doi.org/10.22105/jarie.2017.100801.1021>
19. Talaiekhosani A., Mosayebi M.R., Fulazzaky M.A., Eskandari Z., Sanayee R. Combination of TiO₂ microreactor and electroflotation for organic pollutant removal from textile dyeing industry wastewater. *Alexandria Engineering Journal*. 2020; 59(2): 549-563. <https://doi.org/10.1016/j.aej.2020.01.052>
20. Nonato T.C.M., Schöntag J.M., Burgardt T., Alves A.A.D.A., Broock W.F., Dalsasso R.L., Sens M.L. Combination of electroflotation process and down-flow granular filtration to treat wastewater contaminated with oil. *Environmental technology*. 2018; 39(6): 717-724. <https://doi.org/10.1080/09593330.2017.1310306>
21. Bracher G.H., Carissimi E., Wolff D.B., Graepin C., Hubner A.P. Optimization of an electrocoagulation-flotation system for domestic wastewater treatment and reuse. *Environmental Technology*. 2021; 42(17): 2669-2679. <https://doi.org/10.1080/09593330.2019.1709905>
22. Aoudj S., Khelifa A., Drouiche N. Removal of fluoride, SDS, ammonia and turbidity from semiconductor wastewater by combined electrocoagulation–electroflotation. *Chemosphere*. 2017; 180: 379-387. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.04.045>

23. Selvaraj R., Santhanam M., Selvamani V., Sundaramoorthy S., Sundaram M. A membrane electroflotation process for recovery of recyclable chromium (III) from tannery spent liquor effluent. *Journal of hazardous materials*. 2018; 346: 133-139. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2017.11.052>
24. Akarsu C., Deniz F. Electrocoagulation/electroflotation process for removal of organics and microplastics in laundry wastewater. *CLEAN–Soil, Air, Water*. 2021; 49(1): 2000146. <https://doi.org/10.1002/clen.202000146>
25. Shadi A.M.H., Kamaruddin M.A., Niza N.M., Emmanuel M.I., Hossain M.S., Ismail N. Electroflotation treatment of stabilized landfill leachate using titanium-based electrode. *International Journal of Environmental Science and Technology*. 2021; 18: 2425-2440. <https://doi.org/10.1007/s13762-020-03005-3>
26. Nunes R.R., Ribeiro R., Morão G.M., Rezende M.O., Moreira-Santos M. Treatment of Wastewaters Containing Sulfonylurea Herbicides by Electroflotation: Chemical and Ecotoxicological Efficacy. *Water*. 2022; 14(17): 2723. <https://doi.org/10.3390/w14172723>
27. Grumezescu A.M., Holban A.M. (Eds.). *Bottled and Packaged Water*. Elsevier. 2019; 83-120. <https://doi.org/10.1016/b978-0-12-815272-0.00004-0>
28. Zakaria Z.A., Suratman M., Mohammed N., Ahmad W.A. Chromium (VI) removal from aqueous solution by untreated rubber wood sawdust. *Desalination*. 2009; 244(1-3): 109-121. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2008.05.018>
29. Wong K.K., Lee C.K., Low K.S., Haron M.J. Removal of Cu and Pb by tartaric acid modified rice husk from aqueous solutions. *Chemosphere*. 2003; 50: 23-28. [https://doi.org/10.1016/S0045-6535\(02\)00598-2](https://doi.org/10.1016/S0045-6535(02)00598-2)
30. Khan N.A., Ibrahim S., Subramaniam P. Elimination of heavy metals from wastewater using agricultural wastes as adsorbents *Malays. J. Sci.* 2004; 23: 43-51.
31. Hsu S.T., Pan T.C. Adsorption of paraquat using methacrylic acid-modified rice husk *Bioresour. Technol.* 2007; 98: 3617-3621. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2006.11.060>

32. Mohan D., Singh K.P. Single- and multi-component adsorption of cadmium and zinc using activated carbon derived from bagasse - an agricultural waste. *Water Res.* 2002; 36: 2304-2318. [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(01\)00447-X](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(01)00447-X)
33. Selvi K., Pattabhi S., Kadirvelu K. Removal of Cr(VI) from aqueous solution by adsorption onto activated carbon *Bioresour. Technol.* 2001; 80: 87-89. [https://doi.org/10.1016/S0960-8524\(01\)00068-2](https://doi.org/10.1016/S0960-8524(01)00068-2)
34. Bernard E., Jimoh A., Odigire J.O. Heavy metals removal from industrial wastewater by activated carbon prepared from coconut shell. *Res. J. Chem. Sci.* 2013; 3: pp. 3-9.
35. Demirbas E., Dizge N., Sulak M.T., Kobya M. Adsorption kinetics and equilibrium of copper from aqueous solutions using hazelnut shell activated carbon. *Chem. Eng. J.* 2009; 148: 480-487. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2008.09.027>
36. Issabayeva G., Aroua M.K., Sulaiman N.M. Study on palm shell activated carbon adsorption capacity to remove copper ions from aqueous solutions. *Desalination.* 2010; 262: 94-98. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2010.05.051>
37. Guo M., Qiu G., Song W. Poultry litter-based activated carbon for removing heavy metal ions in water. *Waste Manag.* 2010; 30: 308-315. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2009.08.010>
38. Kobya M., Demirbas E., Senturk E., Ince M. Adsorption of heavy metal ions from aqueous solutions by activated carbon prepared from apricot stone. *Bioresour. Technol.* 2005; 96: 1518-1521. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2004.12.005>
39. Bohli T., Ouederni A., Fiol N., Villaescusa I. Evaluation of an activated carbon from olive stones used as an adsorbent for heavy metal removal from aqueous phases. *Compt. Rendus Chem.* 2015; 18: 88-99. <https://doi.org/10.1016/j.crci.2014.05.009>
40. Alslaibi T.M., Abustan I., Ahmad M.A., Foul A.A. Cadmium removal from aqueous solution using microwaved olive stone activated carbon. *J. Environ. Chem. Eng.* 2013; 1: 589-599. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2013.06.028>

41. Kongsuwan A., Patnukao P., Pavasant P. Binary component sorption of Cu(II) and Pb(II) with activated carbon from *Eucalyptus camaldulensis* Dehn bark. *J. Ind. Eng. Chem.* 2009; 15: 465-470. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2009.02.002>
42. Lo S.-F., Wang S.-Y., Tsai M.-J., Lin L.-D. Adsorption capacity and removal efficiency of heavy metal ions by Moso and Ma bamboo activated carbons. *Chem. Eng. Res. Des.* 2019; 90: 1397-1406. <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2011.11.020>
43. Lin T.-Y., Chai W.S., Chen S.-J., Shih J.-Y., Koyande A.K., Liu B.-L., Chang Y.-K. Removal of soluble microbial products and dyes using heavy metal wastes decorated on eggshell. *Chemosphere.* 2020; 128615. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.128615>
44. Hernández-Cocoletzi H., Salinas R.A., Águila-Almanza E., Rubio-Rosas E., Chai W.S., Chew K.W., Mariscal-Hernández C., Show P.L. Natural hydroxyapatite from fishbone waste for the rapid adsorption of heavy metals of aqueous effluent. *Environ. Technol. Innov.* 2020; 20: 101109. <https://doi.org/10.1016/j.eti.2020.101109>
45. Shamim S. Biosorption of heavy metals. *Biosorption.* InTech. 2018. <https://doi.org/10.5772/intechopen.72099>
46. Chai W.S., Cheun J.Y., Kumar P.S., Mubashir M., Majeed Z., Banat F., Show P.L. A review on conventional and novel materials towards heavy metal adsorption in wastewater treatment application. *Journal of Cleaner Production.* 2021; 296: 126589. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2021.126589>
47. Chai W.S., Tan W.G., Halimatul Munawaroh H.S., Gupta V.K., Ho S.-H., Show P.L. Multifaceted roles of microalgae in the application of wastewater biotreatment: a review. *Environ. Pollut.* 2021; 269: 116236. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2020.116236>
48. Leong W.H., Azella Zaine S.N., Ho Y.C., Uemura Y., Lam M.K., Khoo K.S., Kiatkittipong W., Cheng C.K., Show P.L., Lim J.W. Impact of various microalgal-bacterial populations on municipal wastewater bioremediation and its energy feasibility for lipid-based biofuel production. *J. Environ. Manag.* 2019; 249: 109384. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2019.109384>

49. Nguyen T.D.P., Le T.V.A., Show P.L., Nguyen T.T., Tran M.H., Tran T.N.T., Lee S.Y. Biofloculation formation of microalgae-bacteria in enhancing microalgae harvesting and nutrient removal from wastewater effluent. *Bioresour. Technol.* 2019; 272: 34-39. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2018.09.146>
50. Tan C.H., Show P.L., Lam M.K., Fu X., Ling T.C., Chen C.Y., Chang J.S. Examination of indigenous microalgal species for maximal protein synthesis. *Biochem. Eng. J.*, 2020; 154: 107425. <https://doi.org/10.1016/j.bej.2019.107425>
51. Vijayaraghavan K., Raj Jegan J., Palanivelu K., Velan M. Copper removal from aqueous solution by marine green alga *Ulva reticulata*. *Electron. J. Biotechnol.* 2004; 7: 47-54. <https://doi.org/10.4067/S0717-34582004000100009>
52. Kaewsarn P., Yu Q. Cadmium(II) removal from aqueous solutions by pre-treated biomass of marine alga *Padina* sp. *Environ. Pollut.* 2001; 112: 209-213. [https://doi.org/10.1016/S0269-7491\(00\)00114-7](https://doi.org/10.1016/S0269-7491(00)00114-7)
53. Ajjabi L.C., Chouba L. Biosorption of Cu^{2+} and Zn^{2+} from aqueous solutions by dried marine green macroalga *Chaetomorpha linum*. *J. Environ. Manag.* 2009; 90: 3485-3489. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2009.06.001>
54. Pavasant P., Apiratikul R., Sungkhum V., Suthiparinyanont P., Wattanachira S., Marhaba T.F. Biosorption of Pb^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} and Cu^{2+} using dried marine green macroalga *Caulerpa lentillifera*. *Bioresour. Technol.* 2006; 97: 2321-2329. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2005.10.032>
55. Sibi G. Factors influencing heavy metal removal by microalgae-a review. *J. Crit. Rev.* 2019; 6: 29-32. <https://doi.org/10.22159/jcr.2019v6i6.35600>
56. Cheng S.Y., Show P.L., Lau B.F., Chang J.S., Ling T.C. New prospects for modified algae in heavy metal adsorption. *Trends Biotechnol.* 2019; 37: 1255-1268. <https://doi.org/10.1016/j.tibtech.2019.04.007>

57. Hassan S., Awad Y.M., Kabir M.H., Oh S.-E., Joo J.H. Bacterial biosorption of heavy metals. *Biotechnology: Cracking New Pastures*. MD Publications PVT LTD New Delhi. 2010; 79-110.
58. Shamim S. Biosorption of heavy metals. *Biosorption*. InTech. 2018. <https://doi.org/10.5772/intechopen.72099>
59. Gabr R.M., Hassan S.H.A., Shoreit A.A.M. Biosorption of lead and nickel by living and non-living cells of *Pseudomonas aeruginosa* ASU 6a. *Int. Biodeterior. Biodegrad.* 2008; 62: 195-203. <https://doi.org/10.1016/j.ibiod.2008.01.008>
60. Souiri M., Gammoudi I., Ouada H.Ben, Mora L., Jouenne T., Jaffrezic-Renault N., Dejous C., Othmane A., Duncan A.C. *Escherichia coli*-functionalized magnetic nanobeads as an ultrasensitive biosensor for heavy metals. *Procedia Chemistry*, Elsevier B.V. 2009; 1027-1030. <https://doi.org/10.1016/j.proche.2009.07.256>
61. Jin Y., Luan Y., Ning Y., Wang L. Effects and mechanisms of microbial remediation of heavy metals in soil: a critical review. *Appl. Sci.* 2018; 8. <https://doi.org/10.3390/app8081336>
62. Rodríguez-Tirado V., Green-Ruiz C., Gómez-Gil B. Cu and Pb biosorption on *Bacillus thio-parans* strain U3 in aqueous solution: kinetic and equilibrium studies. *Chem. Eng. J.* 2012; 181–182: 352-359. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2011.11.091>
63. Dhankhar R., Hooda A. Fungal biosorption – an alternative to meet the challenges of heavy metal pollution in aqueous solutions. *Environ. Technol.* 2011; 32: 467-491. <https://doi.org/10.1080/09593330.2011.572922>
64. Tan X., Zhu S., Show P.L., Qi H., Ho S.H. Sorption of ionized dyes on high-salinity microalgal residue derived biochar: electron acceptor-donor and metal-organic bridging mechanisms. *J. Hazard Mater.* 2020; 393: 122435. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.122435>
65. Enaïme G., Baçaoui A., Yaacoubi A., Lübken M. Biochar for wastewater treatment-conversion technologies and applications. *Appl. Sci.* 2020; 10. <https://doi.org/10.3390/app10103492>

66. Kołodyńska D., Krukowska J., Thomas P. Comparison of sorption and desorption studies of heavy metal ions from biochar and commercial active carbon. *Chem. Eng. J.* 2017; 307: 353-363. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.08.088>
67. Yu K.L., Show P.L., Ong H.C., Ling T.C., Chi-Wei Lan J., Chen W.H., Chang J.S. Microalgae from wastewater treatment to biochar – feedstock preparation and conversion technologies. *Energy Convers. Manag.* 2017; 150: 1-13. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2017.07.060>
68. Enaïme G., Baçaoui A., Yaacoubi A., Lübken M. Biochar for wastewater treatment-conversion technologies and applications. *Appl. Sci.* 2020; 10. <https://doi.org/10.3390/app10103492>
69. Kołodyńska D., Krukowska J., Thomas P. Comparison of sorption and desorption studies of heavy metal ions from biochar and commercial active carbon. *Chemical Engineering Journal*. 2017; 307: 353-363. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.08.088>
70. Rambabu K., Bharath G., Banat F., Show P.L. Green synthesis of zinc oxide nanoparticles using *Phoenix dactylifera* waste as bioreductant for effective dye degradation and antibacterial performance in wastewater treatment. *J. Hazard Mater.* 2021; 402: 123560. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.123560>
71. Wang L., Shi C., Pan L., Zhang X., Zou J.J. Rational design, synthesis, adsorption principles and applications of metal oxide adsorbents: a review. *Nanoscale*. 2020; 12: 4790-4815. <https://doi.org/10.1039/c9nr09274a>
72. Xiong C., Wang W., Tan F., Luo F., Chen J., Qiao X. Investigation on the efficiency and mechanism of Cd(II) and Pb(II) removal from aqueous solutions using MgO nanoparticles. *J. Hazard Mater.* 2015; 299: 664-674 <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2015.08.008>
73. Hussain A., Ahmed S., Eds. Advanced treatment techniques for industrial wastewater, *Advances in Environmental Engineering and Green Technologies*. IGI Global. 2019. <https://doi.org/10.4018/978-1-5225-5754-8>

74. Ramesha G.K., Vijaya Kumara A., Muralidhara H.B., Sampath S. Graphene and graphene oxide as effective adsorbents toward anionic and cationic dyes. *J. Colloid Interface Sci.* 2011; 361: 270-277. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2011.05.050>
75. Deng X., Lü L., Li H., Luo F. The adsorption properties of Pb(II) and Cd(II) on functionalized graphene prepared by electrolysis method. *J. Hazard Mater.* 2010; 183: 923-930. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.07.117>
76. Liao G., Hu J., Chen Z., Zhang R., Wang G., Kuang T. Preparation, properties, and applications of graphene-based hydrogels. *Front. Chem.* 2018; 6: 450. <https://doi.org/10.3389/fchem.2018.00450>
77. Zhao G., Ren X., Gao X., Tan X., Li J., Chen C., Huang Y., Wang X. Removal of Pb(II) ions from aqueous solutions on few-layered graphene oxide nanosheets. *Dalton Trans.* 2011; 40: 10945-10952. <https://doi.org/10.1039/c1dt11005e>
78. Patel A.R., Shah N.P., Patra F., Shukla D.A. Biological control of mycotoxins by probiotic lactic acid bacteria, in: *Dynamism in Dairy Industry and Consumer Demands*. Hindawi Limited. 2017; 2-4. <https://doi.org/10.1155/2015>
79. Zhang Y., Yan L., Xu W., Guo X., Cui L., Gao L., Wei Q., Du B. Adsorption of Pb(II) and Hg(II) from aqueous solution using magnetic CoFe₂O₄-reduced graphene oxide. *J. Mol. Liq.* 2014; 191: 177-182. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2013.12.015>
80. Sreeprasad T.S., Sen Gupta S., Maliyekkal S.M., Pradeep T. Immobilized graphene-based composite from asphalt: facile synthesis and application in water purification. *J. Hazard Mater.* 2013; 246–247: 213-220. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2012.12.022>
81. Abu-Nada A., McKay G., Abdala A. Recent advances in applications of hybrid graphene materials for metals removal from wastewater. *Nanomaterials.* 2020; 10. <https://doi.org/10.3390/nano10030595>
82. Theron J., Walker J.A., Cloete T.E. Nanotechnology and water treatment: applications and emerging opportunities. *Crit. Rev. Microbiol.* 2008; 34: 43-69. <https://doi.org/10.1080/10408410701710442>

83. Chen Z., Mitchell S., Vorobyeva E., Leary R.K., Hauert R., Furnival T., Ramasse Q.M., Thomas J.M., Midgley P.A., Dontsova D., Antonietti M., Pogodin S., López N., Pérez-Ramírez J. Stabilization of single metal atoms on graphitic carbon nitride. *Adv. Funct. Mater.* 2017; 27: 1605785. <https://doi.org/10.1002/adfm.201605785>
84. Xiao G., Wang Y., Xu S., Li P., Yang C., Jin Y., Sun Q., Su H. Superior adsorption performance of graphitic carbon nitride nanosheets for both cationic and anionic heavy metals from wastewater. *Chin. J. Chem. Eng.* 2019; 27: 305-313. <https://doi.org/10.1016/j.cjche.2018.09.028>
85. Shen C., Chen C., Wen T., Zhao Z., Wang X., Xu A. Superior adsorption capacity of g-C₃N₄ for heavy metal ions from aqueous solutions. *J. Colloid Interface Sci.* 2015; 456: 7-14. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2015.06.004>
86. Akbari Dehkharghani A. Comparative study on the removal of toxic metal ions by advanced carbon allotropes and g-C₃N₄ adsorbents: a case study from Sarcheshmeh copper mine. *Environ. Earth Sci.* 2019; 78: 640. <https://doi.org/10.1007/s12665-019-8656-7>
87. Liao Q., Pan W., Zou D., Shen R., Sheng G., Li X., Zhu Y., Dong L., Asiri A.M., Alamry K.A., Linghu W. Using of g-C₃N₄ nanosheets for the highly efficient scavenging of heavy metals at environmental relevant concentrations. *J. Mol. Liq.* 2018; 261: 32-40. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2018.03.093>
88. Zhang Y., Wang L., Zhang N., Zhou Z. Adsorptive environmental applications of MXene nanomaterials: a review. *RSC Adv.* 2018; 8: 19895-19905. <https://doi.org/10.1039/c8ra03077d>
89. Peng Q., Guo J., Zhang Q., Xiang J., Liu B., Zhou A., Liu R., Tian Y. Unique lead adsorption behavior of activated hydroxyl group in two-dimensional titanium carbide. *mJ. Am. Chem. Soc.* 2014; 136: 4113-4116. <https://doi.org/10.1021/ja500506k>

90. Ying Y., Liu Y., Wang X., Mao Y., Cao W., Hu P., Peng X. Two-dimensional titanium carbide for efficiently reductive removal of highly toxic chromium (VI) from water. *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 2015; 7: 1795-1803. <https://doi.org/10.1021/am5074722>
91. Shahzad A., Rasool K., Miran W., Nawaz M., Jang J., Mahmoud K.A., Lee D.S. Two-dimensional $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ MXene nanosheets for efficient copper removal from water *ACS Sustain. Chem. Eng.* 2017; 5: 11481-11488. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.7b02695>
92. Fard A.K., McKay G., Chamoun R., Rhadfi T., Preud'Homme H., Atieh M.A. Barium removal from synthetic natural and produced water using MXene as two dimensional (2-D) nanosheet adsorbent. *Chem. Eng. J.* 2017; 317: 331-342. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.02.090>
93. Zhang Z., Li H., Zou G., Fernandez C., Liu B., Zhang Q., Hu J., Peng Q. Self-reduction synthesis of new MXene/Ag composites with unexpected electrocatalytic activity. *ACS Sustain. Chem. Eng.* 2016; 4: 6763-6771. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.6b01698>
94. Wang L., Xu H., Gao J., Yao J., Zhang Q. Recent progress in metal-organic frameworks-based hydrogels and aerogels and their applications. *Coord. Chem. Rev.* 2019; 398: 213016. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2019.213016>
95. Wang C., Liu X., Keser Demir N., Chen J.P., Li K. Applications of water stable metal-organic frameworks. *Chem. Soc. Rev.* 2016; 45: 5107-5134. <https://doi.org/10.1039/C6CS00362A>
96. Kobielska P.A., Howarth A.J., Farha O.K., Nayak S. Metal-organic frameworks for heavy metal removal from water. *Coord. Chem. Rev.* 2018; 358: 92-107. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2017.12.010>
97. Wu Y., Xie Y., Zhong F., Gao J., Yao J. Fabrication of bimetallic Hofmann-type metal-organic Frameworks@Cellulose aerogels for efficient iodine capture. *Microporous Mesoporous Mater.* 2020; 306: 110386. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2020.110386>

98. Li C.P., Zhou H., Wang S., Chen J., Wang Z.L., Du M. Highly efficient $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ removal of a 3D metal-organic framework fabricated by tandem single-crystal to single-crystal transformations from a 1D coordination array. *Chem. Commun.* 2017; 53: 9206-9209. <https://doi.org/10.1039/c7cc04527a>
99. Sikora E., Hajdu V., Muránszky G., Katona K.K., Kocserha I., Kanazawa T., Fiser B., Viskolcz B., Vanyorek L. Application of ion-exchange resin beads to produce magnetic adsorbents. *Chem. Pap.* 2020; 1: 3. <https://doi.org/10.1007/s11696-020-01376-y>
100. Jian M., Liu B., Zhang G., Liu R., Zhang X. Adsorptive removal of arsenic from aqueous solution by zeolitic imidazolate framework-8 (ZIF-8) nanoparticles. *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.*, 2015; 465: 67-76. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2014.10.023>
101. Jian M., Huan Wang, Liu R., Qu J., Huanting Wang, Zhang X. Self-assembled one-dimensional MnO_2 @zeolitic imidazolate framework-8 nanostructures for highly efficient arsenite removal. *Environ. Sci. Nano.* 2016; 3: 1186-1194. <https://doi.org/10.1039/c6en00246c>
102. Li J., Xiangxue Wang, Zhao G., Chen C., Chai Z., Alsaedi A., Hayat T., Xiangke Wang. Metal-organic framework-based materials: superior adsorbents for the capture of toxic and radioactive metal ions. *Chem. Soc. Rev.* 2018; 47: 2322-2356. <https://doi.org/10.1039/C7CS00543A>
103. Bunu S.J., Ebeshi B.U., Kpun H.F., Kashimawo A.J., Vaikosen E.N., Itodo C.B. Atomic absorption spectroscopic (AAS) analysis of heavy metals and health risks assessment of some common energy drinks. *Pharmacology and Toxicology of Natural Medicines* (ISSN: 2756-6838). 2023; 3(1): 1-10. <https://doi.org/10.52406/ptnm.v1i1.55>
104. Bankaji I., Kouki R., Dridi N., Ferreira R., Hidouri S., Duarte B., Caçador I. Comparison of digestion methods using atomic absorption spectrometry for the determination of metal levels in plants. *Separations.* 2023; 10(1): 40. <https://doi.org/10.3390/separations10010040>

105. Hernández-Mendoza H., Lara-Almazán N., Kuri-Cruz A., Romero-Guzmán E.T., Ríos-Lugo M.J. Quadrupole inductively coupled plasma mass spectrometry and sector field ICP-MS: a comparison of analytical methods for the quantification of As, Pb, Cu, Cd, Zn, and U in drinking water. *Physical Sciences Reviews*. 2023; 8(5): 663-678. <https://doi.org/10.1515/psr-2020-0121>
106. Oviedo M.N., Luján C.E., Lemos A.A., Botella M.B., Llaver M., Wuilloud R.G. An overview of preconcentration techniques combined with inductively coupled plasma mass spectrometry for trace element determination in biological studies. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*. 2024; 416(11): 2641-2656. <https://doi.org/10.1007/s00216-024-05124-z>
107. Ghanem A., Nada A., Abu-Zeid H., Madcour W., Shetaia S., Imam N. Historical trends of heavy metals applying radio-dating and neutron activation analysis (NAA) in sediment cores, Burullus Lagoon, Egypt. *Environmental Science and Pollution Research*. 2024; 1-26. <https://doi.org/10.1007/s11356-024-34102-2>
108. Das D.D., Sharma N., Chawla P.A. Neutron activation analysis: An excellent nondestructive analytical technique for trace metal analysis. *Critical Reviews in Analytical Chemistry*. 2023; 54(7): 1-17. <https://doi.org/10.1080/10408347.2023.2178841>
109. Omar O.S., Hassan M.A., Jamil L.A. Determination of Some Trace Elements in Aquatic Samples from Khabur River-Iraq by Using Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectroscopy and some other Parameters. *Academic Journal of Nawroz University*. 2024; 13(2): 730-742.
110. Fatukasi B.A., Fawole O.O., Fatukasi S.O., Oladapo O.O. Determination of Heavy Metal Concentrations in Osun River using Physicochemical Parameters and Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectroscopy (ICP-OES) Technique. *Research Journal of Environmental Science and Toxicology*. 2024; 3(1): 001-017.

111. Costa L.M., Borges F.A., da Silva Cavalcanti M.H., do Lago A.C., Tarley C.R.T., Martins G.D.F.L., Figueiredo E.C. Direct magnetic sorbent sampling flame atomic absorption spectrometry (DMSS-FAAS) for highly sensitive determination of trace metals. *Analytica Chimica Acta*. 2023; 1251: 340709. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2022.340709>
112. Gouda A.A., El Sheikh R., Youssef A.O., Gouda N., Gamil W., Khadrajy H.A. Preconcentration and separation of Cd (II), Co (II), Cu (II), Ni (II), and Pb (II) in environmental samples on cellulose nitrate membrane filter prior to their flame atomic absorption spectroscopy determinations. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*. 2023; 103(2): 364-377. <https://doi.org/10.1080/03067319.2020.1858070>
113. Ali F.F., Al-Rawi A.S., Aljumialy A.M., Ezzat M.O. Dolomite utilization for removal of Zn^{2+} and Cu^{2+} ions from wastewater before determination by flame atomic absorption spectroscopy. *Analytical Methods in Environmental Chemistry Journal*. 2024; 7(02): 74-88. <https://doi.org/10.24200/amecj.v7.i02.311>
114. Chaikhan P., Udnan Y., Ampiah-Bonney R.J., Chaiyasith W.C. Air-assisted solvent terminated dispersive liquid–liquid microextraction (AA-ST-DLLME) for the determination of lead in water and beverage samples by graphite furnace atomic absorption spectrometry. *Microchemical Journal*. 2021; 162: 105828. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2020.105828>
115. Idris M.G., Umaru D., Aliyu A.N., Musa I.H. Atomic absorption spectroscopy analysis of heavy metals in water at Daura gypsum mining site, Yobe state, Nigeria. *Journal for Foundations and Applications of Physics*. 2022; 8(2): 227-234.
116. Kartoğlu B., Bodur S., Zeydanlı D., Göver T., Özaydın E., Bakırdere E.G., Bakırdere S. Determination of copper in rose tea samples using flame atomic absorption spectrometry after emulsification liquid–liquid microextraction. *Food Chemistry*. 2024; 439: 138140. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2023.138140>

117. Yalwa L.M., Iya S.G.D., Abdulrazaq G.I., Adamu S.B. Assessment of Some Selected Heavy Metals (Zn, Cu, Pb, and Cd) Contamination in Kafin Hausa River using Atomic Absorption Spectroscopy. 2024.
118. Oliveira L.A., Santos J.L., Teixeira L.S. Determination of thallium in water samples via solid sampling HR-CS GF AAS after preconcentration on chromatographic paper. *Talanta*. 2024; 266: 124945. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2023.124945>
119. Radulescu C., Dulama I.D., Stihl C., Ionita I., Chilian A., Necula C., Chelarescu E.D. Determination of heavy metal levels in water and therapeutic mud by atomic absorption spectrometry. *Romanian Journal of Physics*. 2014; 59(9-10): 1057-1066.
120. Kojuncu Ý., Bundalevska J.M., Ay Ü., Čundeva K., Stafilov T., Akçin G. Atomic absorption spectrometry determination of Cd, Cu, Fe, Ni, Pb, Zn, and TI traces in seawater following flotation separation. *Separation science and technology*. 2004; 39(11): 2751-2765.
121. Zhong W.S., Ren T., Zhao L.J. Determination of Pb (Lead), Cd (Cadmium), Cr (Chromium), Cu (Copper), and Ni (Nickel) in Chinese tea with high-resolution continuum source graphite furnace atomic absorption spectrometry. *Journal of food and drug analysis*. 2016; 24(1): 46-55. <https://doi.org/10.1016/j.jfda.2015.04.010>
122. Lewen N. The use of atomic spectroscopy in the pharmaceutical industry for the determination of trace elements in pharmaceuticals. *Journal of pharmaceutical and biomedical analysis*. 2011; 55(4): 653-661. <https://doi.org/10.1016/j.jpba.2010.11.030>
123. Kumar V., Sharma A., Kumar R., Bhardwaj R., Kumar Thukral A., Rodrigo-Comino J. Assessment of heavy-metal pollution in three different Indian water bodies by combination of multivariate analysis and water pollution indices. *Human and ecological risk assessment: an international journal*. 2020; 26(1): 1-16. <https://doi.org/10.1080/10807039.2018.1497946>
124. Chen J., Xiao S., Wu X., Fang K., Liu W. Determination of lead in water samples by graphite furnace atomic absorption spectrometry after cloud point extraction. *Talanta*. 2005; 67(5): 992-996. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2005.04.029>

125. Odonchimeg S., Oyun J., Javkhlantugs N. Determination of platinum in rocks by graphite furnace atomic absorption spectrometry after separation on sorbent. *Int Res J Eng Technol.* 2016; 3: 753-757.
126. Wierzbicki T., Pyrzyńska K. Determination of vanadium content in wine by GF AAS. *Chemia analityczna.* 2002; 47(3): 449-456.
127. Ivanova-Petropulos V., Jakabová S., Nedelkovski D., Pavlík V., Balážová Ž., Hegedűs O. Determination of Pb and Cd in Macedonian wines by electrothermal atomic absorption spectrometry (ETAAS). *Food Analytical Methods.* 2015; 8: 1947-1952. <https://doi.org/10.1007/s12161-014-0062-x>
128. Souza J.P., Cerveira C., Miceli T.M., Moraes D.P., Mesko M.F., Pereira J.S. Evaluation of sample preparation methods for cereal digestion for subsequent As, Cd, Hg and Pb determination by AAS-based techniques. *Food chemistry.* 2020; 321: 126715. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2020.126715>
129. Tautkus S., Uždavinienė D., Muliuoliene I., Kazlauskas R., Zalieckienė E. Determination of strontium in milk by flame atomic absorption spectrometry. *Polish Journal of Environmental Studies.* 2007; 16(5): 771-775.
130. Nugraha W.C., Nagai H., Ohira S.I., Toda K. Semi-continuous monitoring of Cr (VI) and Cr (III) during a soil extraction process by means of an ion transfer device and graphite furnace atomic absorption spectroscopy. *Analytical Sciences.* 2020; 36(5): 617-620. <https://doi.org/10.2116/analsci.19SBN02>
131. Wang L., Hang X., Chen Y., Wang Y., Feng X. Determination of cadmium by magnetic multiwalled carbon nanotube flow injection preconcentration and graphite furnace atomic absorption spectrometry. *Analytical Letters.* 2016; 49(6): 818-830. <https://doi.org/10.1080/00032719.2015.1081914>
132. Zhuravlev A., Zacharia A., Gucer S., Chebotarev A., Arabadji M., Dobrynin A. Direct atomic absorption spectrometry determination of arsenic, cadmium, copper, manganese, lead and zinc in vegetable oil and fat samples with graphite filter furnace atomizer. *Journal of Food Composition and Analysis.* 2015; 38: 62-68. <https://doi.org/10.1016/J.JFCA.2014.10.002>

133. Lu Y., Li C., Tian Y., Hu J., Hou X. Determination of trace tellurium by photochemical vapor generation-atomic fluorescence spectrometry using bifunctional Co-MOF-74 for preconcentration and sensitization. *Analytica Chimica Acta*. 2023; 1247: 340859. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2023.340859>
134. Xue J., Gong S., Wang X., Fan Y., Li X. Determination of Hg, As, Pb, and Cd in orchard soils by sequential injection vapor generation atomic fluorescence spectrometry. *Analytical letters*. 2012; 45(15): 2257-2268. <https://doi.org/10.1080/00032719.2012.686130>
135. Caporale A.G., Adamo P., Capozzi F., Langella G., Terribile F., Vingiani S. Monitoring metal pollution in soils using portable-XRF and conventional laboratory-based techniques: Evaluation of the performance and limitations according to metal properties and sources. *Science of the Total Environment*. 2018; 643: 516-526. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.06.178>
136. Turner A., Chan C.C., Brown M.T. Application of field-portable-XRF for the determination of trace elements in deciduous leaves from a mine-impacted region. *Chemosphere*. 2018; 209: 928-934. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.06.110>
137. Peralta E., Pérez G., Ojeda G., Alcañiz J.M., Valiente M., López-Mesas M., Sánchez-Martín M.J. Heavy metal availability assessment using portable X-ray fluorescence and single extraction procedures on former vineyard polluted soils. *Science of the Total Environment*. 2020; 726: 138670. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.138670>
138. Huang J., Guo S., Zeng G.M., Li F., Gu Y., Shi Y., Peng S. A new exploration of health risk assessment quantification from sources of soil heavy metals under different land use. *Environmental Pollution*. 2018; 243: 49-58. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2018.08.038>

139. Margu  E., Queralt I., Hidalgo M. Application of X-ray fluorescence spectrometry to determination and quantitation of metals in vegetal material. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*. 2009; 28(3): 362-372. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2008.11.011>
140. Hafuka A., Takitani A., Suzuki H., Iwabuchi T., Takahashi M., Okabe S., Satoh H. Determination of cadmium in brown rice samples by fluorescence spectroscopy using a fluoroionophore after purification of cadmium by anion exchange resin. *Sensors*. 2017; 17(10): 2291. <https://doi.org/10.3390/s17102291>
141. Yang X.A., Chi M.B., Wang Q.Q., Zhang W.B. Efficient generation of volatile species for cadmium analysis in seafood and rice samples by a modified chemical vapor generation system coupled with atomic fluorescence spectrometry. *Analytica Chimica Acta*. 2015; 869: 11-20. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2015.03.010>
142. Sanchez-Rodas D., Corns W.T., Chen B., Stockwell P.B. Atomic fluorescence spectrometry: a suitable detection technique in speciation studies for arsenic, selenium, antimony and mercury. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*. 2010; 25(7): 933-946. <https://doi.org/10.1039/b917755h>
143. Beltr n B., Leal L.O., Ferrer L., and Cerd  V. Determination of lead by atomic fluorescence spectrometry using an automated extraction/pre-concentration flow system. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*. 2015; 30(5): 1072–1079. <https://doi.org/10.1039/C4JA00456F>
144. Yuan-Zhen P.E.N.G., Huang Y.M., Dong-Xing Y.U.A.N., Yan L.I., Zhen-Bin G.O.N.G. Rapid analysis of heavy metals in coastal seawater using preconcentration with precipitation/co-precipitation on membrane and detection with X-ray fluorescence. *Chinese Journal of Analytical Chemistry*. 2012; 40(6): 877-882. [https://doi.org/10.1016/S1872-2040\(11\)60554-9](https://doi.org/10.1016/S1872-2040(11)60554-9)
145. Ene A., Bosneaga A., Georgescu L. Determination of heavy metals in soils using XRF technique. *Rom. Journ. Phys.* 2010; 55(7-8): 815-820.

146. Durmuşkahya C., Alp H., Hortooğlu Z.S., Toktas Ü., Kayalar H. X-ray fluorescence spectroscopic determination of heavy metals and trace elements in aerial parts of *Origanum sipyleum* L from Turkey. *Tropical Journal of Pharmaceutical Research*. 2016; 15(5): 1013-1015. <https://doi.org/10.1055/s-0035-1565842>
147. El-Bahi S.M., Sroor A.T., Arhoma N.F., Darwish S.M. XRF analysis of heavy metals for surface soil of Qarun Lake and Wadi El Rayan in Faiyum, Egypt. *Open Journal of Metal*. 2013. <https://doi.org/10.4236/ojmetal.2013.32A1003>
148. Radu T., Diamond D. Comparison of soil pollution concentrations determined using AAS and portable XRF techniques. *Journal of hazardous materials*. 2009; 171(1-3): 1168-1171. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.06.062>.
149. Zarazúa G., Girón-Romero K., Tejeda S., Carreño-De León C., Ávila-Pérez P. Total reflection X-ray fluorescence analysis of toxic metals in fish tissues. *American Journal of Analytical Chemistry*. 2014; 05(12): 805-811. <https://doi.org/10.4236/ajac.2014.512089>
150. Pujol L., Evrard D., Groenen-Serrano K., Freyssinier M., Ruffien-Cizsak A., Gros P. Electrochemical sensors and devices for heavy metals assay in water: the French groups' contribution. *Frontiers in chemistry*. 2014; 2: 19. <https://doi.org/10.3389/fchem.2014.00019>
151. Bansod B., Kumar T., Thakur R., Rana S., Singh I. A review on various electrochemical techniques for heavy metal ions detection with different sensing platforms. *Biosensors and Bioelectronics*. 2017; 94: 443-455. <https://doi.org/10.1016/j.bios.2017.03.031>
152. Gumpu M.B., Sethuraman S., Krishnan U.M., Rayappan J.B.B. A review on detection of heavy metal ions in water—an electrochemical approach. *Sensors and actuators B: chemical*. 2015; 213: 515-533. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2015.02.122>
153. Kulpa-Koterwa A., Ossowski T., Niedziałkowski P. Functionalized Fe₃O₄ nanoparticles as glassy carbon electrode modifiers for heavy metal ions detection—a mini review. *Materials*. 2021; 14(24): 7725. <https://doi.org/10.3390/ma14247725>

154. Javanbakht M., Divsar F., Badiei A., Fatollahi F., Khaniani Y., Ganjali M.R., Ziarani G.M. Determination of picomolar silver concentrations by differential pulse anodic stripping voltammetry at a carbon paste electrode modified with phenylthiourea-functionalized high ordered nanoporous silica gel. *Electrochimica acta*. 2009; 54(23): 5381-5386. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2009.04.044>
155. Aglan R.F., Saleh H.M., Mohamed G.G. Potentiometric determination of mercury (II) ion in various real samples using novel modified screen-printed electrode. *Applied Water Science*. 2018; 8: 1-11. <https://doi.org/10.1007/s13201-018-0781-z>
156. Othman A.M. Potentiometric determination of mercury (II) using a tribromomercurate–rhodamine B PVC membrane sensor. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*. 2006; 86(05): 367-379. <https://doi.org/10.1080/03067310500248379>
157. Ismaiel A.A., Aroua M.K., Yusoff R. Potentiometric determination of trace amounts of mercury (II) in water sample using a new modified palm shell activated carbon paste electrode based on kryptofix 5. *American Journal of Analytical Chemistry*. 2012; 03(12): 859-865. <https://doi.org/10.4236/ajac.2012.312113>
158. Marwani H.M., Albishri H.M., Jalal T.A., Soliman E.M. Activated carbon immobilized dithizone phase for selective adsorption and determination of gold (III). *Desalination and Water Treatment*. 2012; 45(1-3): 128-135. <https://doi.org/10.1080/19443994.2012.692019>
159. Naushad M., Inamuddin, Rangreez T.A. Potentiometric determination of Cd (II) ions using PVC-based polyaniline Sn (IV) silicate composite cation-exchanger ion-selective membrane electrode. *Desalination and Water Treatment*. 2015; 55(2): 463-470. <https://doi.org/10.1080/19443994.2014.915389>
160. Inamuddin, Naushad M., Rangreez T.A., ALOthman Z.A. Ion-selective potentiometric determination of Pb (II) ions using PVC-based carboxymethyl cellulose Sn (IV) phosphate composite membrane electrode. *Desalination and Water Treatment*. 2015; 56(3): 806-813. <https://doi.org/10.1080/19443994.2014.941307>

161. Mazloun-Ardakani M., Rajabzadeh N., Dehghani-Firouzabadi A., Sheikh-Mohseni M.A., Benvidi A., Naeimi H., Karshenas A. Carbon nanoparticles and a new derivative of hydroquinone for modification of a carbon paste electrode for simultaneous determination of epinephrine and acetaminophen. *Analytical Methods*. 2012; 4(7): 2127-2133. <https://doi.org/10.1039/c2ay25063b>
162. Arduini F., Majorani C., Amine A., Moscone D., Palleschi G. Hg^{2+} detection by measuring thiol groups with a highly sensitive screen-printed electrode modified with a nanostructured carbon black film. *Electrochimica acta*. 2011; 56(11): 4209-4215. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2011.01.094>
163. March G., Nguyen T.D., Piro B. Modified electrodes used for electrochemical detection of metal ions in environmental analysis. *Biosensors*. 2015; 5(2): 241-275. <https://doi.org/10.3390/bios5020241>
164. Gumpu M.B., Krishnan U.M., Rayappan J.B.B. Design and development of amperometric biosensor for the detection of lead and mercury ions in water matrix—a permeability approach. *Analytical and bioanalytical chemistry*. 2017; 409: 4257-4266. <https://doi.org/10.1007/s00216-017-0376-9>
165. Çelebi M.S., Özyörük H., Yıldız A., Abacı S. Determination of Hg^{2+} on poly (vinylferrocenium)(PVF^+)-modified platinum electrode. *Talanta*. 2009; 78(2): 405-409. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2008.11.028>
166. Malik L.A., Pandith A.H., Bashir A., Qureashi A. Zinc oxide-decorated multiwalled carbon nanotubes: a selective electrochemical sensor for the detection of Pb (II) ion in aqueous media. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*. 2022; 33(9): 6178-6189. <https://doi.org/10.1007/s10854-022-07793-x>
167. March G., Nguyen T.D., Piro B. Modified electrodes used for electrochemical detection of metal ions in environmental analysis. *Biosensors*. 2015; 5(2): 241-275. <https://doi.org/10.3390/bios5020241>

168. Mugheri A.Q., Tahira A., Sherazi S.T.H., Abro M.I., Willander M., Ibupoto Z.H. An amperometric indirect determination of heavy metal ions through inhibition of glucose oxidase immobilized on cobalt oxide nanostructures. *Sensor Letters*. 2016; 14(12): 1178-1186. <https://doi.org/10.1166/sl.2016.3752>
169. Devi N.R., Sasidharan M., Sundramoorthy A.K. Gold nanoparticles-thiol-functionalized reduced graphene oxide coated electrochemical sensor system for selective detection of mercury ion. *Journal of the Electrochemical Society*. 2018; 165(8): B3046-B3053. <https://doi.org/10.1149/2.0081808jes>
170. Ramadhan S., Dewi G.C. Analysis of Co (II) Concentration Using Cyclic Voltammetry Technique. *Chemistry and Materials*. 2022; 1(3): 83-87. <https://doi.org/10.56425/cma.v1i3.45>
171. Radhi M.M., Al-Damlooji N.K., Jobayr M.R., Dawood D.S. Electrochemical sensors of cyclic voltammetry to detect Cd (II) in blood medium. *Sensors & Transducers*. 2013; 155(8): 150.
172. Ensafi A.A., Nazari Z., Fritsch I. Highly Sensitive Differential Pulse Voltammetric Determination of Cd, Zn and Pb Ions in Water Samples Using Stable Carbon-Based Mercury Thin-Film Electrode. *Electroanalysis*. 2010; 22(21): 2551-2557. <https://doi.org/10.1002/elan.201000246>
173. Xu T., Dai H., Jin Y. Electrochemical sensing of lead (II) by differential pulse voltammetry using conductive polypyrrole nanoparticles. *Microchimica Acta*. 2020; 187: 1-7. <https://doi.org/10.1007/s00604-019-4027-z>
174. Pei X., Kang W., Yue W., Bange A., Heineman W.R., Papautsky I. Disposable copper-based electrochemical sensor for anodic stripping voltammetry. *Analytical chemistry*. 2014; 86(10): 4893-4900. <https://doi.org/10.1021/ac500277j>
175. Liuzhu Z., Sekar S., Chen J., Lee S., Kim D.Y., Manikandan R. A polyrutin/AgNPs coated GCE for simultaneous anodic stripping voltammetric determination of Pb (II) and Cd (II) ions in environmental samples. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 2022; 648: 129082.

176. Sanchayanukun P., Muncharoen S. Chitosan coated magnetite nanoparticle as a working electrode for determination of Cr (VI) using square wave adsorptive cathodic stripping voltammetry. *Talanta*. 2020; 217: 121027. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2020.121027>
177. Zhu L., Xu L., Huang B., Jia N., Tan L., Yao S. Simultaneous determination of Cd (II) and Pb (II) using square wave anodic stripping voltammetry at a gold nanoparticle-graphene-cysteine composite modified bismuth film electrode. *Electrochimica Acta*. 2014; 115: 471-477. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2013.10.209>
178. Yao X.Z., Guo Z., Yuan Q.H., Liu Z.G., Liu J.H., Huang X.J. Exploiting differential electrochemical stripping behaviors of Fe₃O₄ nanocrystals toward heavy metal ions by crystal cutting. *ACS Applied Materials & Interfaces*. 2014; 6(15): 12203-12213.
179. Mayr T., Klimant I., Wolfbeis O.S., Werner T. Dual lifetime referenced optical sensor membrane for the determination of copper (II) ions. *Analytica Chimica Acta*. 2002; 462(1): 1-10.
180. Sareen D., Kaur P., Singh K. Strategies in detection of metal ions using dyes. *Coordination Chemistry Reviews*. 2014; 265: 125-154.
181. Menon S., Usha S.P., Manoharan H., Kishore P.V.N., Sai V.V.R. Metal–organic framework-based fiber optic sensor for chromium (VI) detection. *ACS sensors*. 2023; 8(2): 684-693. <https://doi.org/10.1021/acssensors.2c02170>
182. Aroua L.M., Ali R., Albadri A.E., Messaoudi S., Alminderej F.M., Saleh S.M. A new, extremely sensitive, turn-off optical sensor utilizing Schiff base for fast detection of Cu (II). *Biosensors*. 2023; 13(3): 359.
183. Thakur N., Kumar S.A., Kumar K.A., Pandey A.K., Kumar S.D., Reddy A.V.R. Development of a visual optode sensor for onsite determination of Hg (II). *Sensors and Actuators B: Chemical*. 2015; 211: 346-353.
184. Ingale S.A., Seela F. A ratiometric fluorescent on–off Zn²⁺ chemosensor based on a tripropargylamine pyrene azide click adduct. *The Journal of Organic Chemistry*. 2012; 77(20): 9352-9356. <https://doi.org/10.1021/jo3014319>

185. Tatay S., Gaviña P., Coronado E., Palomares E. Optical mercury sensing using a benzothiazolium hemicyanine dye. *Organic Letters*. 2006; 8(17): 3857-3860.
<https://doi.org/10.1021/ol0615580>
186. Bauer A., Kirk N., Sahla S., Htay K.S., Lwin K.K., Shortell P. Natural resource federalism: Considerations for Myanmar. Natural Resource Governance Institute. 2018.
187. Schulte, W.J., Baird M.H. Myanmar's Nascent Environmental Governance System: Challenges and Opportunities. *Nat. Resources & Env't*. 2018; 33: 21.
188. Hashimoto R., Kazama S., Hashimoto T., Oguma K., Takizawa S. Planning methods for conjunctive use of urban water resources based on quantitative water demand estimation models and groundwater regulation index in Yangon City, Myanmar. *Journal of Cleaner Production*. 2022; 367: 133123.
<https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2022.133123>
189. Sakai H., Kataoka Y., Fukushi K. Quality of source water and drinking water in urban areas of Myanmar. *The Scientific World Journal*. 2013; 1: 854261.
<https://doi.org/10.1155/2013/854261>
190. Tezzo X., Belton B., Johnstone G., Callow M. Myanmar's fisheries in transition: current status and opportunities for policy reform. *Marine Policy*. 2018; 97: 91-100.
<https://doi.org/10.1016/j.marpol.2018.08.031>
191. Aung T.R., Choi D., Jung J. Adapting an environmental impact assessment method for open pit mines in Myanmar: A modified semi-mathematical Folchi approach. *Environmental Impact Assessment Review*. 2024; 108: 107599.
<https://doi.org/10.1016/j.eiar.2024.107599>
192. Hlainga T.M., Tarb A.T., Myoc T.Z., Wind B.B.M. Study on the Treatment of Liquid Waste from Rare Earth Processing by Chemical Precipitation. *Am. Sci. Res. J. Eng. Technol. Sci*. 2017; 27(1): 52-60.
193. Ji Q., Liu W., Song T., Gao B. The social barrier of strategic coupling: A case study of the Letpadaung copper mine in Myanmar. *Land*. 2022; 11(6): 885.
<https://doi.org/10.3390/land11060885>

194. Thien U.H.M. National Waste Management Strategy and Master Plan for Myanmar. 2018; 2018-2030.
195. Oo Y.M. An Estimation of the Value of Ecosystem Services in the Taung Thaman Lake: Production Function Approach. 2020.
196. Saw Maung Theim. Evaluation of Physicochemical Properties of Water Quality of the Taung Tha Man Lake, Amarapura Township, Mandalay City in Myanmar. 2024.
197. Aung K.Y., Shinwari M. Design of Eco-Friendly Wastewater Treatment System for Water Supply. 2021.
198. Nikitina I.S., Moryganova Y.A., Maung K.K., Arefeva E.A. Ecologically pure sorbents for power system of Myanmar. In Journal of Physics: Conference Series. 2017; 891(1): 012265. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/891/1/012265>
199. Hnin H.W., Bonnet S., Gheewala S.H. Environmental impact assessment of electricity production from municipal solid waste in Yangon, Myanmar. Environment, Development and Sustainability. 2024; 1-36. <https://doi.org/10.1007/s10668-024-05260-7>
200. Yuasa T., Manago G., Shibata K., Matsumaru R. Current Water Quality of Inle Lake in Myanmar; A Potential Threat to the Lake Environment. In The Second International Conference of International Alliance for Sustainable Urbanization and Regeneration (IASUR). 2018.
201. Tint M.T.S.K., Tokuchi N., Nawata E. Spatial and seasonal variations of water quality assessment in Inle lake, Myanmar. 2021.
202. Аунг Пьяе. Повышение эффективности электрофлотационного процесса извлечения ионов меди, никеля и цинка в составе многокомпонентных систем: дис. ... канд. тех. наук: 2.6.9. 2023; 109.
203. Свиридов И.А., Солдатов В.С., Карпова О.Л., Сокол В.П. Синтез и свойства аминокарбоксильного полиамфолита на основе полиакрилонитрильного волокна. Журнал прикладной химии. 2011; 84(2): 315-320.

204. Поликарпов А.П., Шункевич А.А., Грачек В.И., Медяк Г.В. Волокнистые иониты ФИБАН-получение, модификация и применение. Российский химический журнал. 2015; 59(3): 102-111.
205. Усольцев А.В., Тимофеев К.Л., Краюхин С.А., Мальцев Г.И. Кинетика сорбции ионов индия, железа и цинка слабокислотными катионитами. Сорбционные и хроматографические процессы. 2015; 15(5): 720-729.
206. Danish M., Ansari K.B., Danish M., Khatoon A., Rao R.A.K., Zaidi S., Aftab R.A. A comprehensive investigation of external mass transfer and intraparticle diffusion for batch and continuous adsorption of heavy metals using pore volume and surface diffusion model. Separation and Purification Technology. 2022; 292: 120996.
207. Silva L.M., Munoz-Pena M.J., Domínguez-Vargas J.R., González T., Cuerda-Correa E.M. Kinetic and equilibrium adsorption parameters estimation based on a heterogeneous intraparticle diffusion model. Surfaces and Interfaces. 2021; 22: 100791. <https://doi.org/10.1016/j.surfin.2020.100791>
208. Агейкина О.В., Голянская С.А., Качалова Г.С. Сорбционная очистка промышленных сточных вод диатомитом от ионов цинка. Успехи современного естествознания. 2024; 4: 71-78. <https://doi.org/10.17513/use.38251>
209. Дремичева Е.С. Изучение механизмов сорбции ионов тяжелых металлов при их индивидуальном и совместном присутствии в модельных растворах. Химическая безопасность. 2022; 6(1): 47-62.
210. Мироненко Н.В., Смусева С.О., Коцарева Т.В., Селеменев В.Ф. Описание изотермы сорбции тритерпенового сапонины на природных сорбентах. Сорбционные и хроматографические процессы. 2020; 20(1): 40-47. <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2020.20/2378>
211. Abdulraheem F.S., Al-Khafaji Z.S., Hashim K.S., Muradov M., Kot P., Shubbar A.A. Natural filtration unit for removal of heavy metals from water. In IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. 2020; 888(1): 012034. <https://doi.org/10.1088/1757-899X/888/1/012034>

212. Zhang J., Zhu B., Zhang L., Yu J. Femtosecond transient absorption spectroscopy investigation into the electron transfer mechanism in photocatalysis. *Chemical Communications*. 2023; 59(6): 688-699. <https://doi.org/10.1039/D2CC06300J>
213. Shodmanov B.B., ugli Alisherov T.A. EASE OF USE OF AAS AND ICP HARDWARE. *Educational Research in Universal Sciences*. 2023; 2(17): 492-497.
214. Kyzas G.Z., Matis K.A. Electroflotation process: A review. *Journal of Molecular Liquids*. 2016; 220: 657-664. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2016.04.128>
215. Amin M., Elsayed M.M. Electrochemical Techniques Applied for Industrial Wastewater Treatment: A Review. *Egyptian Journal of Chemistry*. 2023.
216. de Vargas Brião G., da Costa T.B., Antonelli R., Costa J.M. Electrochemical processes for the treatment of contaminant-rich wastewater: A comprehensive review. *Chemosphere*. 2024; 141884. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2024.141884>
217. Xu H.X., Sun X., Yang H., Cui J.H., Wang J.Z., Hong M.T., Huang G. Research progress of electrolytic treatment technology for organic wastewater. *Journal of Solid State Electrochemistry*. 2024; 1-20.
218. AlJaberi F.Y., Ahmed S.A., Makki H.F., Naje A.S., Zwain H.M., Salman A.D., Nguyen D.D. Recent advances and applicable flexibility potential of electrochemical processes for wastewater treatment. *Science of The Total Environment*. 2023; 867: 161361. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022.161361>
219. Pooja G., Kumar P.S., Indraganti S. Recent advancements in the removal/recovery of toxic metals from aquatic system using flotation techniques. *Chemosphere*. 2022; 287: 132231. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.132231>
220. Ali I., Tatiana K.K., Zaw Htay T., Thu Aung H., Ekaterina M., Nahid Siddiqui M., Alharbi A. Economic and fast electro-flotation extraction of heavy metals from wastewater. *Environmental Technology*. 2022; 43(25): 4019-4028. <https://doi.org/10.1080/09593330.2022.2120831>

221. Shahedi A., Darban A.K., Taghipour F., Jamshidi-Zanjani A.J.C.O.I.E. A review on industrial wastewater treatment via electrocoagulation processes. Current opinion in electrochemistry. 2020; 22: 154-169. <https://doi.org/10.1016/j.coelec.2020.05.009>
222. Бондарева Г.М. Разработка электрофлотационного процесса извлечения поверхностно-активных веществ и моторных топлив из водных стоков: диссертация ... кандидата химических наук: 05.17.03.
223. Леяева Г.Е., Вахонина Т.Е., Клейн М.С. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ДИСПЕРСНОГО СОСТАВА ЭМУЛЬСИИ НА ЛАЗЕРНОМ АНАЛИЗАТОРЕ «ANALYSETTE 22». In РОССИЯ МОЛОДАЯ. 2020; 10503-1.
224. Гайдукова А.М. Извлечение металлов переменной валентности из водных растворов с использованием электрохимических и физических методов: диссертация ... кандидата технических наук: 05.17.03.
225. Шомахов А.В., Борукаев Т.А., Кушхов Х.Б., Тленкопачев М.Р. Влияние слоистого силиката на морфологию и прочность смесей на основе кристаллизирующихся полимеров. Известия Кабардино-Балкарского государственного университета. 2017; 39.
226. Yuan D., Zhang X. An overview of numerical methods for the first kind Fredholm integral equation. SN Applied Sciences. 2019; 1: 1-12. <https://doi.org/10.1007/s42452-019-1228-3>
227. Guan Y., Fang T., Zhang D., Jin C. Solving Fredholm integral equations using deep learning. International Journal of Applied and Computational Mathematics. 2022; 8(2): 87.
228. Assari P., Asadi-Mehregan F., Dehghan M. On the numerical solution of Fredholm integral equations utilizing the local radial basis function method. International Journal of Computer Mathematics. 2019; 96(7): 1416-1443. <https://doi.org/10.1080/00207160.2018.1500693>
229. Mecherbet A. Sedimentation of particles in Stokes flow. arXiv preprint arXiv:1806.07795. 2018.

230. Du Y., Huang Y., Wang W., Su S., Yang S., Sun H., Han G. Application and development of foam extraction technology in wastewater treatment: A review. *Science of The Total Environment*. 2024; 172755. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2024.172755>
231. Behzadi A., Issa R.I., Rusche H. Modelling of dispersed bubble and droplet flow at high phase fractions. *Chemical Engineering Science*. 2004; 59(4): 759-770. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2003.11.018>
232. Tadesse B., Albijanic B., Makuei F., Browner R. Recovery of fine and ultrafine mineral particles by electroflotation—A review. *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review*. 2019; 40(2): 108-122. <https://doi.org/10.1080/08827508.2018.1497627>
233. Alam R., Shang J.Q., Khan A.H. Bubble size distribution in a laboratory-scale electroflotation study. *Environmental monitoring and assessment*. 2017; 189: 1-14. <https://doi.org/10.1007/s10661-017-5888-4>
234. Wang H., Yang W., Yan X., Wang L., Wang Y., Zhang H. Regulation of bubble size in flotation: A review. *Journal of Environmental Chemical Engineering*. 2020; 8(5): 104070. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.104070>
235. Хейн Т.А., Колесников В.А. Влияние природы ПАВ и флокулянта на электрофлотационный процесс извлечения смеси гидроксидов цветных металлов из сточных вод гальванохимических производств. *Гальванотехника и обработка поверхности*. 2018; 26(4): 51-58. https://doi.org/10.47188/0869-5326_2018_26_4_51
236. Гайдуков Е.Н., Колесников А.В., Мошкина Д.С., Колесников В.А. Электрофлотационное извлечение труднорастворимых соединений лантана из высококонцентрированных солевых систем. *Журн. прикл. химии*. 2018; 91(1): 77-85.

237. Аунг Пьяе, Колесникова О.Ю., Хейн Ту Аунг, Колесников В.А. Электрофлотационное извлечение смеси ионов меди и цинка из водных растворов в присутствии NH_3 . Известия ВУЗов. Химия и химическая технология. 2021; 10. <https://doi.org/10.6060/ivkkt.20216410.6322>
238. Ajao V., Fokkink R., Leermakers F., Bruning H., Rijnaarts H., Temmink H. Biofloculants from wastewater: Insights into adsorption affinity, flocculation mechanisms and mixed particle flocculation based on biopolymer size-fractionation. Journal of Colloid and Interface Science. 2021; 581: 533-544. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2020.07.146>
239. Morfesis A., Jacobson A.M., Frollini R., Helgeson M., Billica J., Gertig K.R. Role of zeta (ζ) potential in the optimization of water treatment facility operations. Industrial & Engineering Chemistry Research. 2009; 48(5): 2305-2308.
240. Sakhawoth Y., Michot L.J., Levitz P., Malikova N. Flocculation of clay colloids induced by model polyelectrolytes: effects of relative charge density and size. ChemPhysChem. 2017; 18(19): 2756-2765. <https://doi.org/10.1002/cphc.201700430>
241. Gregory J., Barany S. Adsorption and flocculation by polymers and polymer mixtures. Advances in colloid and interface science. 2011; 169(1): 1-12.
242. O'Shea J.P., Qiao G.G., Franks G.V. Solid-liquid separations with a temperature-responsive polymeric flocculant: effect of temperature and molecular weight on polymer adsorption and deposition. Journal of Colloid and Interface Science. 2010; 348(1): 9-23. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2010.04.063>
243. Proskurina V.E., Kashina E.S., Rakhmatullina A.P. Flocculation of disperse systems by polyfunctional polymer-inorganic hybrids. Известия высших учебных заведений. Серия «Химия и химическая технология». 2022; 65(9): 39-46.
244. Moud A.A. Polymer based flocculants: Review of water purification applications. Journal of Water Process Engineering. 2022; 48: 102938. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2022.102938>

245. Lim V.H., Yamashita Y., Ogawa K., Adachi Y. Comparison of cationic flocculants with different branching structure for the flocculation of negatively charged particles coexisting with humic substances. *Journal of Environmental Chemical Engineering*. 2022; 10(5): 108478. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2022.108478>
246. Demissie H., Lu S., Jiao R., Liu L., Xiang Y., Ritigala T., Wang D. Advances in micro interfacial phenomena of adsorptive micellar flocculation: Principles and application for water treatment. *Water Research*. 2021; 202: 117414. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2021.117414>
247. Bai L., Chen Y., Yin H., Sui X., Wu D., Feng Y. Insights into the stability of polytetrafluoroethylene aqueous dispersion: Role of surfactant. *Journal of Molecular Liquids*. 2020; 314: 113662. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2020.113662>
248. Liu Z., Zhao G., Brewer M., Lv Q., Sudhölter E.J. Comprehensive review on surfactant adsorption on mineral surfaces in chemical enhanced oil recovery. *Advances in Colloid and Interface Science*. 2021; 294: 102467. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2021.102467>
249. Бродский В.А., Колесников В.А., Губин А.Ф., Ильин В.И. Механизм формирования заряда дисперсных частиц труднорастворимых соединений металлов в водных растворах. *Химическая физика*. 2012; 31(10): 46-46.
250. Kolesnikov A.V., Kuznetsov V.V., Kolesnikov V.A., Kapustin Y.I. The role of surfactants in the electroflotation extraction of copper, nickel, and zinc hydroxides and phosphates. *Theoretical Foundations of Chemical Engineering*. 2015; 49(1): 1-9. <https://doi.org/10.1134/S0040579515010042>
251. Brodskiy V., Malkova Y., Yakushin R., Kondratieva E., Bandina E. Influence of surfactants on physical and chemical properties and efficiency of electroflotation removal process of the disperse phase of slightly soluble metal compounds from concentrated electrolyte solutions. *International Multidisciplinary Scientific GeoConference: SGEM*. 2020; 20(4.2): 35-42.

252. Qi S., Chen J., Hu Y., Hu Z., Zhan X., Stengel D.B. Low energy harvesting of hydrophobic microalgae (*Tribonema* sp.) by electro-flotation without coagulation. *Science of the Total Environment*. 2022; 838: 155866. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022.155866>
253. Han Y., Wu L., Jiao T., Gao Q. Effect of an Electric Field on Surface Properties of Hydrophobic Particles during a Flotation Process in Salt Water. *Langmuir*. 2020; 36(30): 8922-8928. <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.0c01376>
254. Mohtashami R., Shang J.Q. Electroflotation for treatment of industrial wastewaters: a focused review. *Environmental processes*. 2019; 6(2): 325-353. <https://doi.org/10.1007/s40710-019-00348-z>
255. Dimoglo A., Sevim-Elibol P., Dinç Ö., Gökmen K., Erdoğan H. Electrocoagulation/electroflotation as a combined process for the laundry wastewater purification and reuse. *Journal of Water Process Engineering*. 2019; 31: 100877.
256. Visigalli S., Barberis M.G., Turolla A., Canziani R., Zrimec M.B., Reinhardt R., Ficara E. Electrocoagulation–flotation (ECF) for microalgae harvesting–A review. *Separation and Purification Technology*. 2021; 271: 118684. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2021.118684>
257. Akinterinwa A., Oladele E., Adebayo A., Gurgur E., Iyanu O.O., Ajayi O. Cross-linked-substituted (esterified/etherified) starch derivatives as aqueous heavy metal ion adsorbent: a review. *Water Science and Technology*. 2020; 82(1): 1-26. <https://doi.org/10.2166/wst.2020.332>
258. Peregudov Y.S., Bondareva L.P., Obidov B.A., Niftaliev S.I. Hydration of Carboxyl Fiber Sorbent in Different Ionic Forms. *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces*. 2021; 57: 1129-1135. <https://doi.org/10.1134/S2070205121060162>
259. Perera R., Ashraf S., Mueller A. The binding of metal ions to molecularly-imprinted polymers. *Water Science and Technology*. 2017; 75(7): 1643-1650. <https://doi.org/10.2166/wst.2017.036>

260. Чугунов А.С., Винницкий В.А. Инженерное обеспечение применения ионообменных волокон в "мокрых" технологиях. Мембранная фильтрация. Известия Санкт-Петербургского государственного технологического института (технического университета). 2023; 64(90): 88-95.
261. Николаев А.Н., Скоморохова С.Н., Трифанова Е.М. Разработка технологии переработки радиоактивных ионообменных смол методом пиролиза с дожигом углеводородов в присутствии оксида свинца. Экологическая, промышленная и энергетическая безопасность-2018. 2018; 894-896.
262. Перегудов Ю.С., Бондарева Л.П., Обидов Б.А., Нифталиев С.И. Гидратация карбоксильного волокнистого сорбента в различных ионных формах. Физикохимия поверхности и защита материалов. 2021; 57 (6): 588-594.
263. Cui Y., Gao S., Zhang R., Cheng L., Yu J. Study on the moisture absorption and thermal properties of hygroscopic exothermic fibers and related interactions with water molecules. Polymers. 2020; 12(1): 98.
<https://doi.org/10.3390/polym12010098>
264. Chandra A., Chattopadhyay S. Chain length and acidity of carboxylic acids influencing adsorption/desorption mechanism and kinetics over anion exchange membrane. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. 2020; 589: 124395. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2019.124395>
265. Steiger B.G., Udoetok I.A., Faye O., Wilson L.D. Counterion effects in metal hybrid biopolymer materials for sulfate adsorption: an experimental and computational study. ACS Applied Polymer Materials. 2021; 3(9): 4595-4606.
<https://doi.org/10.1021/acsapm.1c00706>
266. Karim A., Raji Z., Habibi Y., Khalloufi S. A review on the hydration properties of dietary fibers derived from food waste and their interactions with other ingredients: Opportunities and challenges for their application in the food industry. Critical reviews in food science and nutrition. 2024; 64(32): 11722-11756.
<https://doi.org/10.1080/10408398.2023.2243510>

267. Линников О.Д., Родина И.В., Сунцов А. Сорбционные свойства активированного угля БАУ-А по отношению к ионам никеля. Физикохимия поверхности и защита материалов. 2022; 58(5): 473-479. DOI: [10.31857/S004418562205014X](https://doi.org/10.31857/S004418562205014X)
268. Холявка М.Г., Дубовицкая А.Н., Сакибаев Ф.А., Шкутина И.В., Мироненко Н.В., Селеменев В.Ф., Артюхов В.Г. Закономерности адсорбционной иммобилизации инулиназы на волокнистых полиэлектролитах АК-22, АК-22-1, К-1, К-4, К-5. Сорбционные и хроматографические процессы. 2020; 20(4): 523-538. <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2020.20/2957>
269. Хейн Тху Аунг Гидратационные характеристики волокнистого ионообменного материала в ионных формах трехзарядных металлов. Успехи в химии и химической технологии. – 2024. – Т. 38. – № 12. – С. 164-167.
270. Перегудов Ю.С., Бондарева Л.П., Астапов А.В., Нифталиев С.И., Тимкова А.В. Изменение термодинамических характеристик гидратации карбоксильного волокнистого сорбента при обмене катионов магния и кальция. Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2020. Т. 63. Вып. 4. С. 42-48
271. Нифталиев С.И., Перегудов Ю.С., Эйвазова Ю.З., Саранов И.А. Гидратационные характеристики хемосорбционного волокна ВИОН КН-1 в натриевой, железной, лантановой и хромовой формах. Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2017. Т. 60. Вып. 2. С. 33-37. DOI: [10.6060/tcct.2017602.5491](https://doi.org/10.6060/tcct.2017602.5491)
272. Ю. С. Перегудов, Л. П. Бондарева, Б. А. Обидов, С. И. Нифталиев Гидратация карбоксильного волокнистого сорбента в различных ионных формах. Физикохимия поверхности и защита материалов, 2021, том 57, № 6, с. 588–594
273. А.В. Астапов, Ю.С. Перегудов, В.Д. Копылова, К.А. Попова Гидратационные характеристики хемосорбционного волокна ВИОН КН-1 в никелевой и цинковой формах. Журнал физической химии, 2010, том 84, № 3, с. 566–569.
274. Копылова В.Д., Зверев О.М., Астапов А.В., Перегудов Ю.С. Энтальпия и кинетика сорбционных процессов с участием волокнистых хемосорбентов ВИОН. Журнал физической химии, 2008, том 82, № 4, с. 739–744.

275. А.В. Астапов, Ю.С. Перегудов, В.Д. Копылова, И.В. Кузнецова Гидратация натриевой и медной форм карбоксилсодержащего ионообменного волокна. Журнал физической химии, 2008, том 82, № 5, с. 960–963.

Приложения 1. Акт об использовании результатов диссертационной работы**24 Hour Mining & Industry Co.,Ltd.**

No.88, Pyay Road, 6.5 miles, Hlaing Township, International Business Center (IBC),
Yangon, Myanmar. Tel : +95-9-457155789, +95-9-424224245
Email: 24hourcoltd@gmail.com, Website: 24hourgroup.com.mm

АКТ

о внедрении результатов
докторской диссертационной работы
Хейн Тху Аунга

Компания «24 Hour Mining & Industry Co., Ltd» составили настоящий акт о том, что результаты диссертационной работы «Комплексный подход к очистке водных сред Республики союз Мьянма от ионов тяжелых металлов и алюминия» представленной на соискание ученой степени доктора наук, были успешно использованы и внедрены в рабочие процессы проектов машиностроительных предприятий, принадлежащего компании «24 Hour Mining & Industry Co., Ltd».

Благодаря внедрению результатов диссертационной работы в технологический процесс очистки сточных вод от ионов тяжелых и цветных металлов удалось улучшить качество очистки сточных вод и достичь положительного экономического эффекта.

Генеральный директор
Аун Аун Зо
«24 Hour Mining & Industry Co, Ltd»



подпись
20.12.2024

Приложения 2. Акт об использовании результатов диссертационной работы



24 Hour Mining & Industry Co.,Ltd.

No.88, Pyay Road, 6.5 miles, Hlaing Township, International Business Center (IBC),
Yangon, Myanmar. Tel : +95-9-457155789, +95-9-424224245
Email: 24hourcoltd@gmail.com, Website: 24hourgroup.com.mm

АКТ

о внедрении результатов
докторской диссертационной работы
Хейн Тху Аунга

Компания «24 Hour Mining & Industry Co., Ltd» составили настоящий акт о том, что результаты диссертационной работы «Комплексный подход к очистке водных сред Республики союз Мьянма от ионов тяжелых металлов и алюминия» представленной на соискание ученой степени доктора наук, были успешно использованы и внедрены в рабочие процессы проектов сельскохозяйственных ферм, преемственность была продолжена и внедрена в рабочие процессы проекта сельскохозяйственных ферм в период с января по июнь 2024 года, принадлежащего компании «24 Hour Mining & Industry Co., Ltd». Проекты расположены в поселке Танинтайи, регион Танинтайи, Мьянма.

Для эффективного использования был проведен процесс очистки сточных вод от ионов тяжелых и цветных металлов с последовательным применением методов фильтрации, осаждения, флотации, сорбции.

Благодаря внедрению результатов диссертационной работы в технологический процесс очистки сточных вод от ионов тяжелых и цветных металлов удалось улучшить качество очистки сточных вод и достичь положительного экономического эффекта.

Генеральный директор
Аун Аун Зо
«24 Hour Mining & Industry Co, Ltd»



[Handwritten signature]
20/12/24

подпись
20.12.2024

Приложения 3. Акт об использовании результатов диссертационной работы**LOCRIAN****PRECIOUS METALS Co. Ltd.**

MO 618, CHERRY STREET, SHWE KYAR PIN, ZABU THIRI TOWNSHIP, NAY PYI TAW, MYANMAR

АКТ

о внедрении результатов
докторской диссертационной работы
Хейн Тху Аунга

Настоящим актом подтверждаю, что результаты диссертационной работы «Комплексный подход к очистке водных сред Республики союз Мьянма от ионов тяжелых металлов и алюминия», представленной на соискание ученой степени доктора наук, были внедрены в Компанию Locrian Precious Metals Company Limited, в поселке Тарлей, регион Шан, Мьянма.

Успешность и эффект от внедрения результатов диссертационной работы:

Улучшение качества очистки сточных вод и достижение положительного экономического эффекта для Компании Locrian Precious Metals Company Limited.

Генеральный директор

Ла Мин Вин

Locrian Precious Metals Company Limited

подпись

20.12.2024