



Хейн Тху Аунг

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

2.6.7. Технология неорганических веществ

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
доктора технических наук

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева»

Научный консультант: доктор технических наук, доцент
Челноков Виталий Вячеславович

Официальные оппоненты:

Ксенофонтов Борис Семенович, доктор технических наук, профессор, Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Московский государственный технический университет имени Н.Э. Баумана (национальный исследовательский университет)», профессор кафедры экологии и промышленной безопасности;

Натареев Сергей Валентинович, доктор технических наук, профессор, Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Ивановский государственный химико-технологический университет», профессор кафедры технологических машин и оборудования;

Глушанкова Ирина Самуиловна, доктор технических наук, профессор, Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Пермский национальный исследовательский политехнический университет», профессор кафедры охраны окружающей среды.

Ведущая организация:

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

Защита состоится «23» сентября 2025 г. в 14⁰⁰ часов на заседании диссертационного совета 24.2.312.04, созданного на базе Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Казанский национальный исследовательский технологический университет» (420015 г. Казань, ул. Карла Маркса, 68, А-330).

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский технологический университет» и на сайте:
<https://www.kstu.ru/servlet/contentblob?id=547320>

Автореферат диссертации разослан «____» _____ 2025 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета
кандидат химических наук, доцент



Межевич Ж.В.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

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 флотоагентов 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, Сов виде гидроксидов в присутствии хелатирующего агента Decorrdal 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 флотоагентов 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 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 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 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 Decordal 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 Decordal (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 Мьянма.

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: основа процессов водоподготовки и очистки сточных вод, энергоресурсосбережения 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.

Апробация работы

Материалы диссертационной работы доложены на научных мероприятиях: Успехи в химии и химической технологии МКХТ-2018, Успехи в химии и химической технологии МКХТ-2019, Успехи в химии и химической технологии МКХТ-2020, Успехи в химии и химической технологии МКХТ-2022. Конференция молодых ученых, аспирантов и студентов ИФХЭ РАН Физикохимия, г. Москва, 2-6 декабря 2019. XXI Менделеевский съезд по общей и прикладной химии, г. Санкт-Петербург, Россия, 9-13 сентября 2019, XXII Менделеевский съезд по общей и прикладной химии, г. Сочи, Россия, 7-12 октября 2024. 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. Актуальные вопросы химической технологии и защиты окружающей среды, г. Чебоксары, 16-17 апреля 2020, Актуальные вопросы химической технологии и защиты окружающей среды, г. Чебоксары, 1-2 декабря 2022. Материалы Международного молодежного научного форума «ЛОМОНОСОВ-2020». Инновационные материалы и технологии: Международная научно-техническая конференция молодых ученых 2021. г. Минск, Республика Беларусь. Международная научно-практической конференции, г. Магнитогорск, Россия, 2022. Международная конференция «CATALYSIS FOR A SUSTAINABLE WORLD» г. Москва, Россия, 12-15 декабря 2023. Международный форум-конкурс студентов и молодых ученых «Актуальные проблемы недропользования» г. Санкт-Петербург, Россия, 22-27 мая 2023. 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. Всего 26 тезисов докладов.

Личный вклад автора

Участие 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 ФГБОУ ВО «РХТУ им. Д. И. Менделеева».

Публикации

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.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** и **главе 1** приведены данные литературного обзора по способам извлечения и сорбции тяжелых, цветных металлов из сточных вод, проблемам сточных вод Республики Мьянма.

Глава 2 содержит данные об объектах исследования, используемых реагентах и реактивах, методах, применяемых в работе, а также составе сточных вод.

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 производства содержат ионы Ba^{2+} , Al^{+3} , Cr^{3+} и Fe^{3+} . Так как жесткость такой воды высока, в ней присутствуют катионы Ca^{2+} и Mg^{2+} (табл. 1).

Таблица 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

Состав и количество основных катионов сточных вод цехов по обогащению образцов сульфидных минералов меди, цинка, никеля месторождений горнодобывающей компании «24 Hour Mining & Industry Co., Ltd» представлены в таблице 2.

Таблица 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

В обоих случаях состав вод не стабилен, некоторые катионы могут отсутствовать. Поэтому разрабатывались способы удаления двух-, трех- и пятикомпонентных систем.

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

Глава 3 посвящена седиментации труднорастворимых соединений катионов (II и III). Проведены лабораторные эксперименты по определению оптимальных условий при осаждении как одиночных катионов металлов, так и при их совместном присутствии, с применением различных флокулянтов и ПАВ, варьируя значениями концентраций анализов, времени процесса, величины рН.

Степень осаждения определяли по истечении 5, 10, 20 и 30 минут. Суммарная концентрация катионов в пятикомпонентном растворе (Fe^{+2} , Ni^{+2} , Zn^{+2} , Co^{+2} , Cu^{+2}) 100 мг/л (при общем объеме исследуемой пробы 500 мл). В качестве фоновых электролитов использовали растворы NaCl и Na_2SO_4 (концентрация 1 г/л). Реагентами служили анионные, катионные и неионогенные флокулянты и ПАВ. Результаты исследования приведены на рис.1. Видно, что уже через 5 минут после начала процесса некоторые изученные системы обеспечивают степень осаждения больше 90 %. Наименее предпочтительный результат достигнут с FERROCUYL 8737 – 82 %.

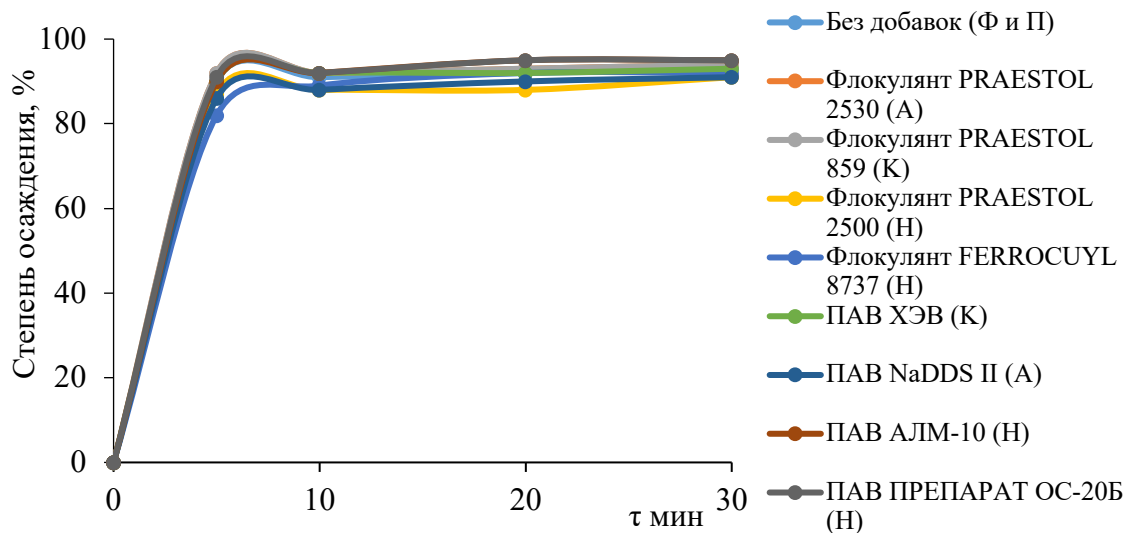


Рисунок 1. Степень осаждения многокомпонентной системы в широком временном интервале при pH=10 и хлоридном фоне

Значительных различий по сравнению с пятиминутной седиментацией не видно – повышение степени извлечения составило 4-5 % (для FERROCUYL 8737 – 10 %).

Подобраны оптимальные условия для максимального осаждения одно- и двухкомпонентных систем из многокомпонентной (Al^{3+} , Fe^{3+} , Cu^{2+} , Ni^{+2} , Zn^{+2}).

Глава 4 включает данные об электрофлотации (ЭФ) с активными анодами при извлечении трехзарядных катионов металлов и активированного угля ОУ-Б. Это эффективный метод извлечения труднорастворимых соединений, характеризуемый экспрессностью, быстрым переходом дисперсной фазы в пену с образованием флотошлама. Эффективность ЭФ прямо пропорциональна устойчивости образующейся пены, которая определяется параметром $\Delta\alpha$, рассчитываемый как разность степени извлечения дисперсной фазы по истечении 5 и 30 минут ведения процесса (рис. 2).

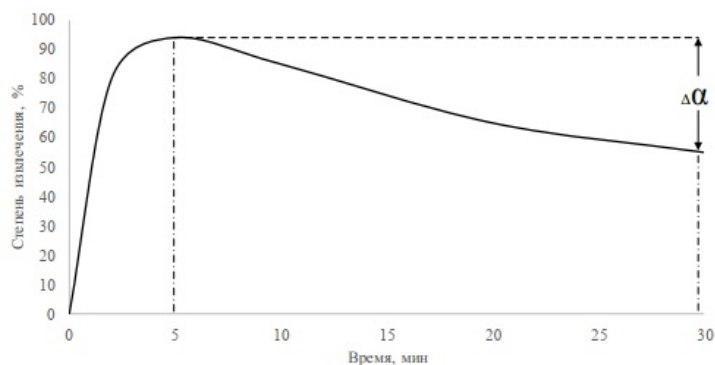


Рисунок 2. Графический способ определения $\Delta\alpha$

На максимальное извлечение дисперсной фазы влияет множество факторов, одним из основных является диаметр пузырьков газа, образующихся при окислительно-восстановительных процессах на катоде и аноде. Варьируя внешними факторами (pH, 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 мешающих ионов.

Рассмотрено ЭФ удаление ионов железа, алюминия и активированного угля с использованием активного анода (железо, алюминий) и влияние различных параметров на

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

Резюмируя итоги полученных результатов по катиону железа (с активным железным электродом), можно сделать вывод, что первоначально эффективность ЭФ извлечения Fe^{3+} из раствора без ионов щелочноземельных металлов выше по сравнению с ионами Mg^{2+} , Ca^{2+} и Ba^{2+} , представленными в растворе, независимо от фонового электролита (рис. 3).

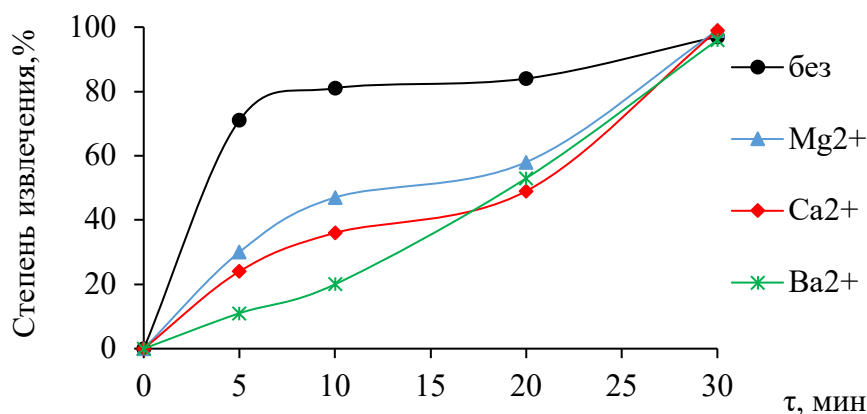


Рисунок 3. Зависимость степени извлечения ионов Fe^{3+} из водных растворов от времени обработки ($\text{Fe}^{3+} = 100$ мг/л; $\text{NaCl} = 1$ г/л; Mg^{2+} , Ca^{2+} , $\text{Ba}^{2+} = 0,5$ г/л)

Эффективность возрастает линейно в интервале 20 – 30 минут. Максимальная степень извлечения достигнута через 30 минут. Установлено, что содержание в анализируемом образце одного s-элемента значительно уменьшает степень извлечения Fe^{3+} , что обусловлено ростом отрицательного электрокинетического потенциала (ζ - потенциала) частиц. С увеличением продолжительности ЭФ эта разница нивелируется.

При удалении ионов алюминия из водных систем в присутствии щелочноземельных металлов такая закономерность отсутствует – двухзарядные катионы не мешают эффективности процесса. Связано это с меньшим размером иона алюминия, что сводит к незначительному повышению ζ -потенциала.

Исследована ЭФ Al^{3+} из раствора с активным анодом (алюминий). Определены оптимальные условия процесса. Эффективность удаления Al^{3+} анализировали в присутствии различных ПАВ и флокулянтов. Условия эксперимента: $\text{pH} = 7$; $i_v = 0,2$ А/л; $\text{C}(\text{NaCl}) = 1$ г/л. Приведены данные остаточных концентраций ионов алюминия от времени ЭФ в системах с ПАВ (табл. 3). Минимальное содержание ионов Al^{3+} наблюдается в системе с ПАВ NaDDS (додецилсульфат натрия) через 20 минут электрофлотации.

Таблица 3

Остаточные концентрации Al^{3+} от времени электрофлотации
(Ф – фильтрация)

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 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

Концентрация Al^{3+} снижается с исходных 100 мг/л до 1 мг/л через 20 минут электрофлотации и после фильтрации в отсутствие ПАВ. В присутствии анионного ПАВ (NaDDS) минимальное значение остаточного содержания (1 мг/л) достигается по истечении 20 минут ведения процесса и фильтрации.

В присутствии амфотерного БетаПАВ степень извлечения ионов алюминия практически не меняется во времени при отсутствии фильтрации. С последней остаточная концентрация мешающих ионов в воде составляет 7 мг/л.

Параметры пены при ЭФ в присутствии различных ПАВ представлены в таблице 4.

Таблица 4

Характеристики пены в зависимость от времени ЭФ в присутствии различных ПАВ

Система	Характеристики		
	5 мин	10 мин	20 мин
$AlCl_3$ (без ПАВ)	Мелкодисперсные хлопья, образование пены	Пена стабильная (10 – 15 мм)	Толстый слой устойчивой пены (50 мм)
$AlCl_3 + ПАВ_A$ (NaDDS)	Пенный слой (20 мм) в и вне раствора, устойчивая пена	Пена (30 мм) стабильна в и вне раствора, мелкие хлопья	Пена вне раствора 30 мм, газонасыщение
$AlCl_3 + ПАВ_K$ (СептаПАВ)	Пена 20 мм, раствор мутный с хлопьями	Пена 30 мм в растворе, хлопья мелкие	Пена в растворе и вне, газонасыщение
$AlCl_3 + ПАВ_K$ (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
$AlCl_3 + ПАВ_{Amf}$ (БетаПАВ)	Пена 10 мм, устойчивая, хлопья в растворе	Пена 20 мм, хлопья мелкие	Пена 20 мм, устойчивая

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

Изучены условия извлечения Al (III) из водных растворов (исходная концентрация 100 г/л) в присутствии флокулянтов различной природы и фонового электролита ($C(NaCl) = 1$ г/л). Меньшие значения остаточных концентраций аналита обнаруживаются в системах, подвергшихся большему времени воздействия.

Введение флокулянтов приводит к уменьшению количественных характеристик ЭФ 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 (табл. 5).

Таблица 5

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 флокулянт 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 %!). Однако при дополнении процесса фильтрацией, можно удалить до 98 % ионов алюминия.

Из примененных флокулянтов наименее эффективными являются катионный и неионогенный. Полученные экспериментальные данные показывают, что время ЭФ, природа ПАВ, флокулянтов и фонового электролита оказывают существенное влияние на степень извлечение ионов алюминия из водных сред.

Сточные воды горнодобывающих предприятий Республики Мьянма подвергают предварительной очистке, рассыпая активированный уголь и собирая его через некоторый промежуток времени. В воде остаются несобранные фрагменты сорбента, поэтому актуально изучение его поведения при ЭФ. Исследовалось влияние различных факторов на эффективность ЭФ активированного угля марки ОУ-Б: природа и содержание фонового электролита, добавление коагулянта и ПАВ в систему, продолжительность процесса.

Без добавок 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. Введение в систему коагулянта ($AlCl_3$) лишь незначительно повышает эффективность удаления (рис.4).

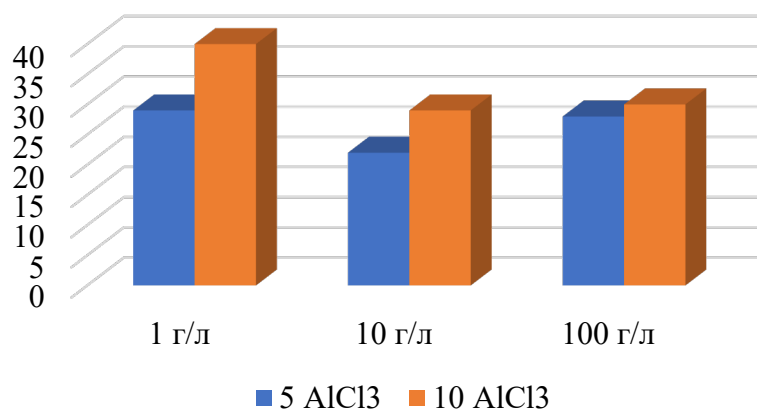


Рисунок 4. Влияние различной концентрации коагулянта на извлечение ОУ-Б в присутствии фонового электролита NaCl

Для определения возможности повышения эффективности ЭФ изучено одновременное влияние ПАВ анионной природы (NaDDS) и коагулянта $AlCl_3$ на степень извлечения ОУ-Б при pH=7, при этом в растворе меняется содержание добавок и фонового электролита (рис. 5 и 6).

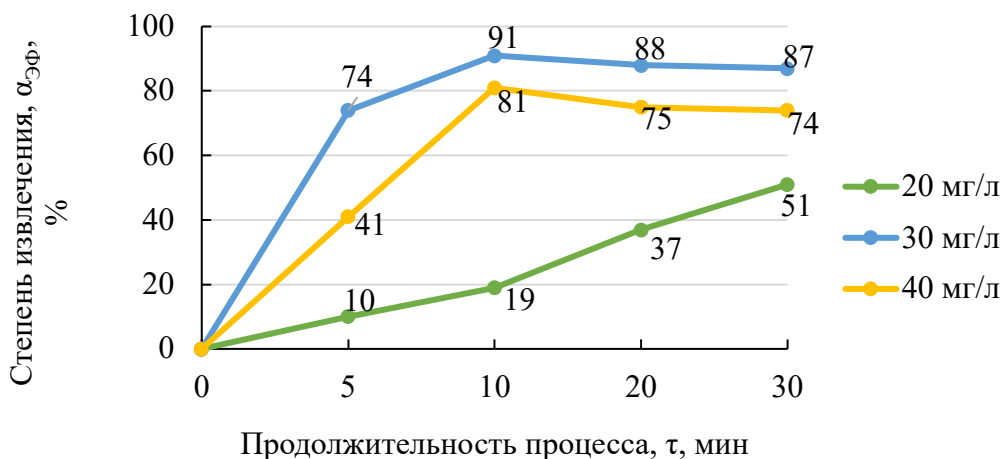


Рисунок 5. Зависимость кинетики извлечения ОУ-Б (m=200 мг) от количества $AlCl_3$ в присутствии NaCl и NaDDS

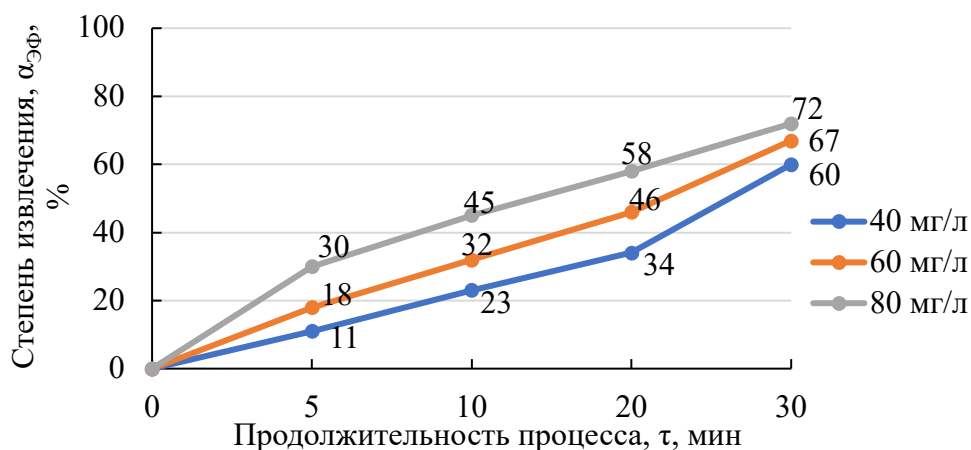


Рисунок 6. Зависимость кинетики извлечения ОУ-Б ($m=300$ мг) от количества $AlCl_3$ в присутствии $NaCl$ и $NaDDS$

Высокая степень извлечения (91 %) достигается при 30 мг/л $AlCl_3$ и времени электрофлотации 10 минут, однако далее наблюдалось ее снижение, что связано с нестабильностью пены. При введении в раствор 40 мг/л коагулянта, образуется большое количество хлорид-ионов, что сказывается на заряде частицы, в этом случае процесс ЭФ идет хуже, чем при добавлении коагулянта с концентрацией 30 мг/л. С ростом содержания $AlCl_3$ наблюдается положительная динамика увеличения степени извлечения активированного угля. При концентрации $AlCl_3$ 80 мг/л после 30 минут протекания ЭФ $\alpha = 72\%$. Увеличение концентрации поверхностно-активных веществ в два раза приводит к росту степени извлечения углеродного порошка в 1,5-2 раза. Максимальные характеристики извлечения достигаются при одновременном добавлении ПАВ и коагулянта, что обусловлено потерей агрегативной устойчивости дисперсной системы в результате взаимодействия компонентов, дисмеризма или сцепления частиц.

Глава 5 посвящена электрофлотации труднорастворимых соединений (гидроксидов) железа (III), алюминия (III) и хрома (III) с пассивными анодами в присутствии ионов щелочноземельных металлов. Фоновыми электролитами служили нитрат и сульфат натрия, рН среды менялся от 7 до 10.

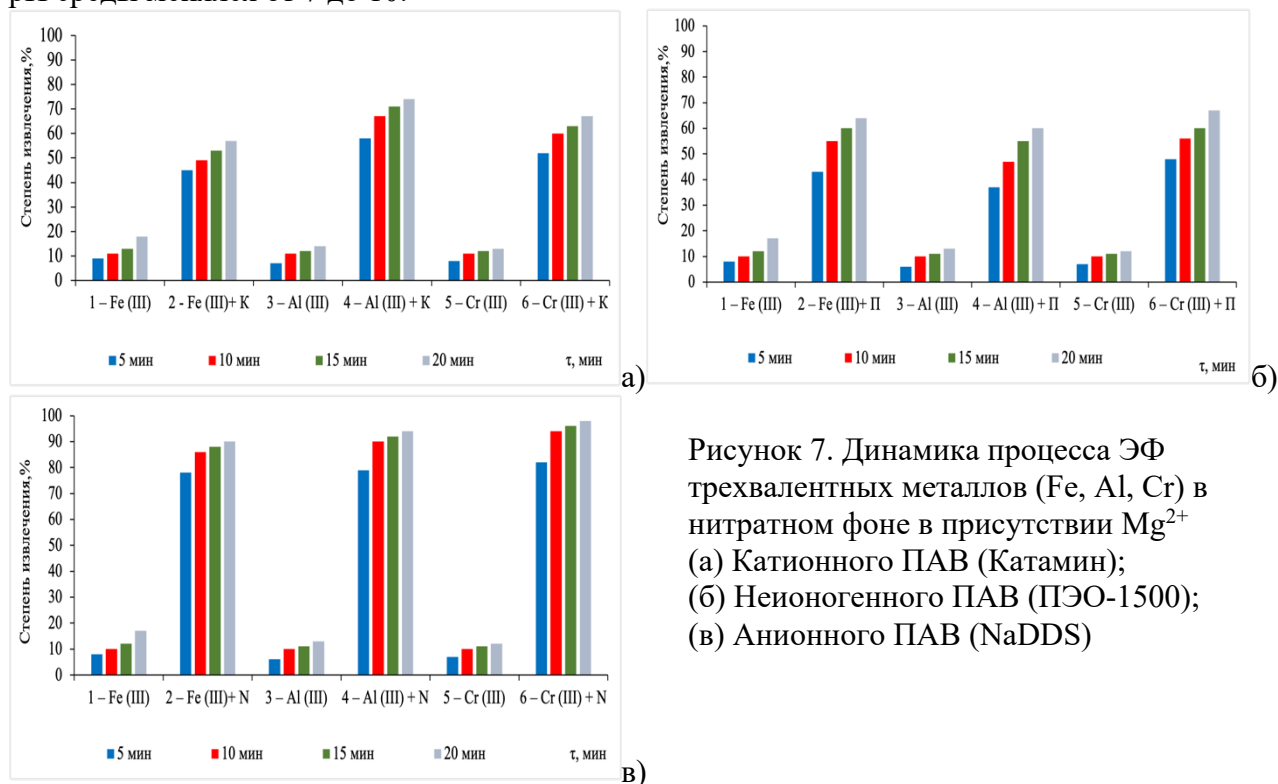


Рисунок 7. Динамика процесса ЭФ трехвалентных металлов (Fe, Al, Cr) в нитратном фоне в присутствии Mg^{2+} (а) Катионного ПАВ (Катамин); (б) Неионогенного ПАВ (ПЭО-1500); (в) Анионного ПАВ (NaDDS)

Результаты исследований влияния ионов Mg^{2+} и ПАВ на процесс электрофлотационного извлечения смеси малорастворимых соединений железа (III), алюминия (III) и хрома (III) из водных растворов в нитратной среде представлены на рис. 7.

Наибольший эффект наблюдается при добавлении анионного ПАВ NaDDS (рис. 10). В такой системе ЭФ протекает интенсивно: за 5 минут степень извлечения гидроксидов Fe^{3+} , Al^{3+} , Cr^{3+} доходит до 80 %, а через 20 минут возрастает до 93-98%. Влияние ПАВ NaDDS связано с увеличением размера флотируемых частиц и гидрофобизацией поверхности дисперсной фазы, которая уменьшается в ряду $Fe^{3+} < Al^{3+} < Cr^{3+}$. Другим щелочноземельным металлом, в присутствии которого проведены эксперименты по удалению труднорастворимых соединений - гидроксидов Fe^{3+} , Al^{3+} , Cr^{3+} , стал Ca^{2+} . Условия ведения процесса идентичны с Mg^{2+} . Результаты приведены на рис. 8.

Ионы кальция лишь незначительно повышают степень извлечения трехзарядных катионов по сравнению с магнием – в водном растворе остается более 70 % ионов. При добавлении ПАВ Катамина в раствор, эффективно удаляется только Al^{3+} - степень извлечения составляет 93%. Ионы железа (III) и хрома (III), в большей части, не удаляются. Введение ПАВ 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 ПАВ NaDDS связано с гидрофобизацией поверхности образующейся дисперсной фазы и вытеснением молекул H_2O , что менее характерно для катионного ПАВ и, практически, отсутствует для неионогенного.

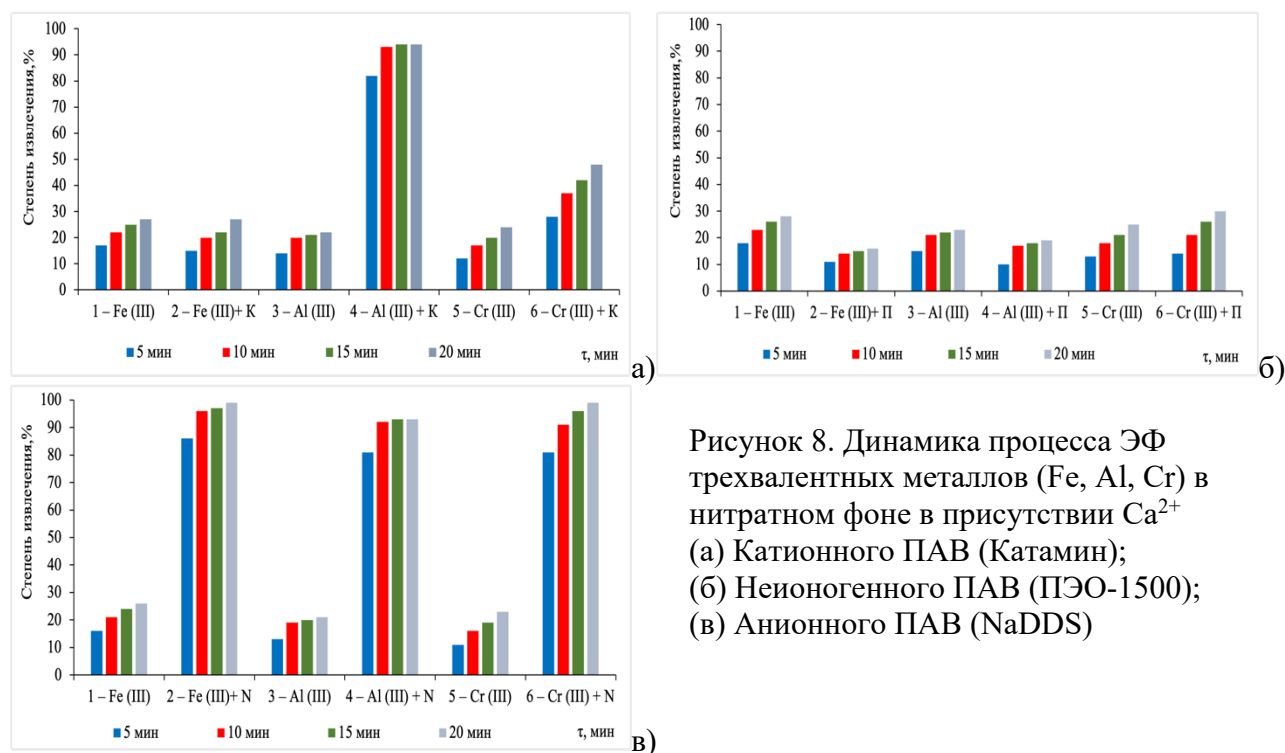


Рисунок 8. Динамика процесса ЭФ трехвалентных металлов (Fe, Al, Cr) в нитратном фоне в присутствии Ca^{2+}
(а) Катионного ПАВ (Катамин);
(б) Неионогенного ПАВ (ПЭО-1500);
(в) Анионного ПАВ (NaDDS)

На рисунках 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.

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 превышают 85 и 65 %, соответственно. Присутствие в растворе ПАВ 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 ПАВ, после завершения процесса необходима дополнительная фильтрация водных растворов, которая позволила бы улучшить эффективность извлечения дисперсной фазы.

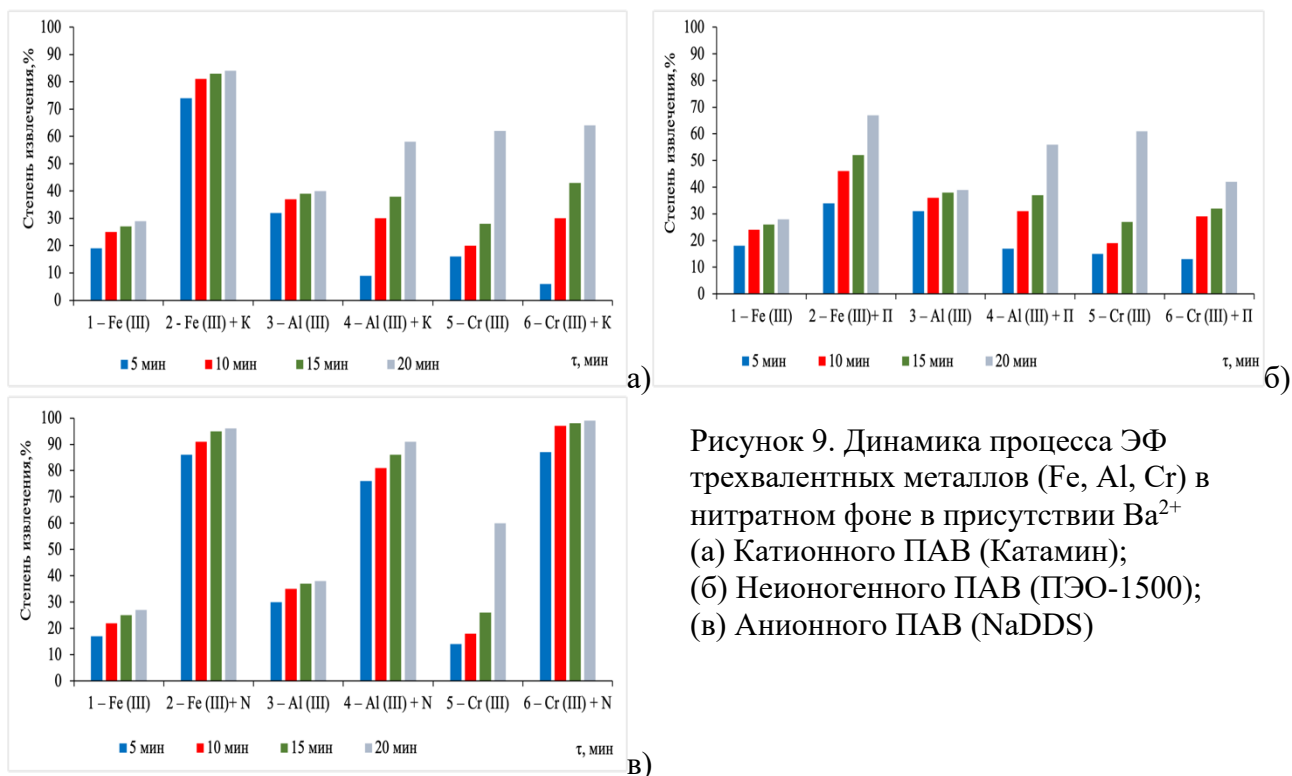


Рисунок 9. Динамика процесса ЭФ трехвалентных металлов (Fe, Al, Cr) в нитратном фоне в присутствии Ba^{2+} (а) Катионного ПАВ (Катамин); (б) Неионогенного ПАВ (ПЭО-1500); (в) Анионного ПАВ (NaDDS)

Аналогичные эксперименты были проведены и в присутствии хлорида натрия, как фонового электролита. Установленные закономерности идентичны данным, полученным с нитратным фоном при постоянстве других условий. Щелочноземельные металлы, особенно Ca^{2+} , подавляют процесс ЭФ. Связано это с тем, что ионы Ba^{2+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} отличаются от противоионов исходного двойного электрического слоя (Al^{3+} , Fe^{3+} , Cr^{3+}) и при сжатии диффузного слоя противоионы (трехзарядные катионы) вытесняются из адсорбционного и диффузного слоев в объем раствора с последующей адсорбцией s-ионов взамен их. Увеличение значений α коррелирует с размерами ионов щелочноземельных металлов.

Оптимизированы условия электрофлотационного извлечения гидроксидов Al и Fe с применением хелатирующего агента Decorrda1. Методом рамановской спектроскопии установлен качественный состав присутствующих в составе Decorrda1 компонентов (рис. 10).

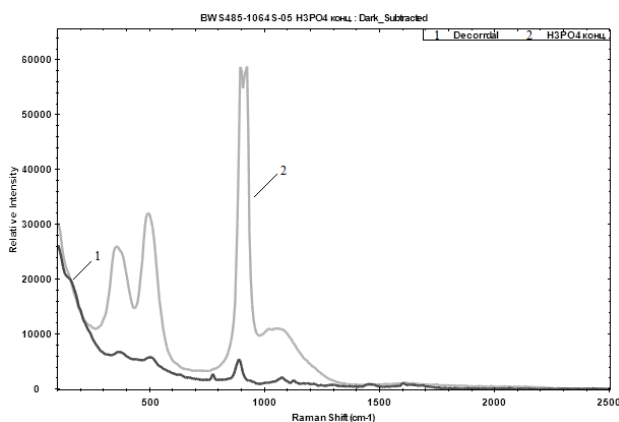


Рисунок 10. Спектральная кривая концентрата Decorrda1 40-80-2

Состав Decorrda1 сложный: в состав входят два базовых органических компонента (кумолсульфонат натрия - $C_9H_{11}NaO_3S$, алкоксилат жирного спирта), а также 4 других

(возможно, это ПАВ, необходимые для обезжиривания поверхности изделий, различные изомеры или примеси исходных соединений).

Степень извлечения $\text{Fe}(\text{OH})_3$ и $\text{Al}(\text{OH})_3$ (%) определяли после 5, 10, 20 и 30 минут ведения процесса. pH водного раствора изменяли от слабокислой до слабощелочной среды. Концентрации гидроксидов составляла 50 мг/л, $I = 0,2$ А/л, объем Decorrda, добавляемый в анализируемый водный раствор - 1 мл. Выявлено, что Decorrda незначительно способствует активному протеканию процесса извлечения (рис. 11, 12).

Видно, что в слабокислой области (pH 5) процесс извлечения гидроксида железа ухудшается, а $\text{Al}(\text{OH})_3$ остается, практически, неизменной. ЭФ идет неэффективно из-за отсутствия дисперсной фазы. В нейтральной среде количественные характеристики ЭФ $\text{Fe}(\text{OH})_3$ возрастают, а для $\text{Al}(\text{OH})_3$ снова остаются на одном уровне. Наличие в системе Decorrda в небольших количествах подавляет процесс извлечения Fe^{3+} , но положительно влияет на удаление Al^{3+} . При pH=10 в процессе извлечения гидроксида железа наблюдается положительная динамика, а гидроксид алюминия заметно снижает степень извлечения.

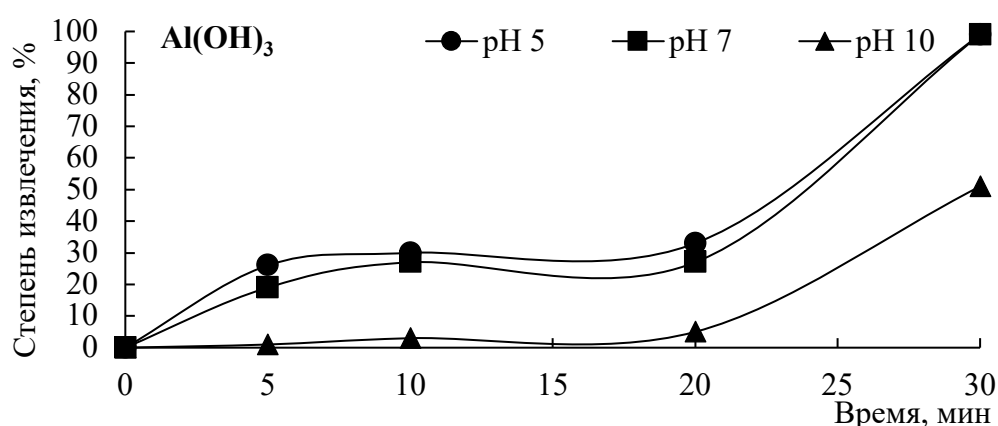


Рисунок 11. Кинетика процесса электрофлотационного извлечения гидроксида алюминия

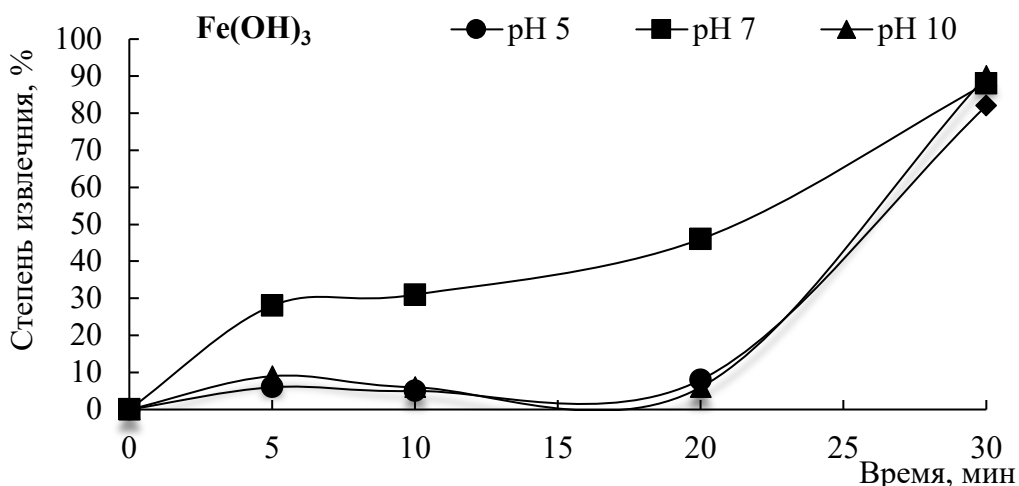


Рисунок 12. Кинетика процесса электрофлотационного извлечения гидроксида железа (III)

Для $\text{Fe}(\text{OH})_3$ оптимальное значение проведения ЭФ pH=7 в среде Decorrda, а для $\text{Al}(\text{OH})_3$ pH=5 (без фильтрации). При совмещении фильтрации и ЭФ величины α одинаковы высоки в обеих средах.

Глава 6 посвящена исследованию попарного и совместного извлечения из водных многокомпонентных сред катионов (Cu^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+}) без добавок и с применением ПАВ, флокулянтов. Рассмотрены системы с анионными и неионогенными добавками,

используемыми для извлечения двухкомпонентных смесей катионов из водных сред с добавлением сульфатного фоновго электролита. Исходные данные: $C(\text{Cu}^{2+}) = C(\text{Ni}^{2+}) = C(\text{Zn}^{2+}) = 50 \text{ мг/л}$; $C(\text{Na}_2\text{SO}_4) = 1 \text{ г/л}$; $C(\text{ПАВ/Флокулянт}) = 5 \text{ мг/л}$; $J_v = 0,4 \text{ А/л}$. Применяемые флотореагенты: анионный и неионогенный ПАВы - NaDBS и полиэтиленоксид ПЭО-1500 соответственно; анионный флокулянт - магнафлок М-10. Данные по удалению Cu-Ni, Ni-Zn и Cu-Zn в виде гидроксидов при различных значениях pH после 20 минут ЭФ и дополнительной фильтрацией приведены в табл. 6-8. 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 ПАВ NaDBS ион меди удаляется на 80 %. Без добавок α также имеет высокие значения кроме данных, полученных при pH=8. В сточных водах некоторых производств могут содержаться одновременно ионы никеля и цинка. Их смесь в отсутствие добавок наиболее эффективно удаляется из водных сред при pH=9, последующая фильтрация не увеличивает степень извлечения.

Таблица 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	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

Таблица 7

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 8

Влияние кислотности среды на извлечение смеси Cu-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	Cu	16	34	5	7	90	96	28	65
	Zn	11	16	6	37	31	39	15	63
pH = 9	Cu	8	23	10	30	15	26	80	93
	Zn	7	18	23	35	28	29	37	76
pH = 10	Cu	19	28	9	23	8	18	34	99
	Zn	18	20	7	11	28	38	35	99
pH = 11	Cu	20	23	15	49	6	8	80	98
	Zn	33	40	27	36	9	12	73	98

Введение в систему ПАВ NaDBS смещает pH в щелочную область, последующая фильтрация позволяет повысить степень смеси гидроксидов цинка и никеля еще на 5%, что свидетельствует о наличии высокодисперсных соединений, не подвергающихся ЭФ извлечению.

Неионогенный ПАВ ПЭО-1500 не демонстрирует положительных результатов при ЭФ на всём диапазоне pH. Более высокие количественные характеристики ЭФ никеля и цинка наблюдаются в системе с флокулянт 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). 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, $C(Na_2SO_4) = 1 \text{ г/л}$. В качестве флотореагентов использовали катионные ПАВы (КатаПАВ, СептаПАВ) и флокулянт (Zetag 8160). pH варьировали в интервале 8-11. Время: 5, 10 и 20 минут. Полученные данные сравнивали с таковыми для ЭФ без добавок, осуществляемых в идентичных условиях (рис. 13-16).

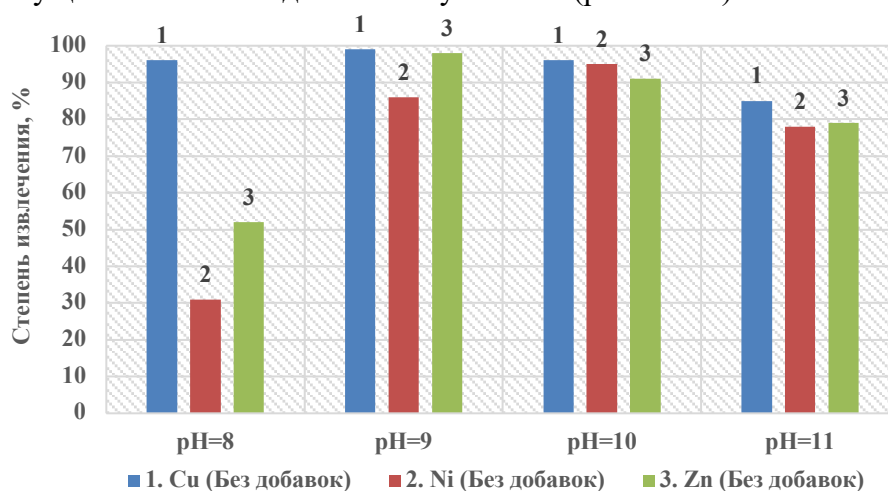


Рисунок 13. Эффективность ЭФ смеси труднорастворимых соединений Cu, Ni и Zn без добавок при различном pH

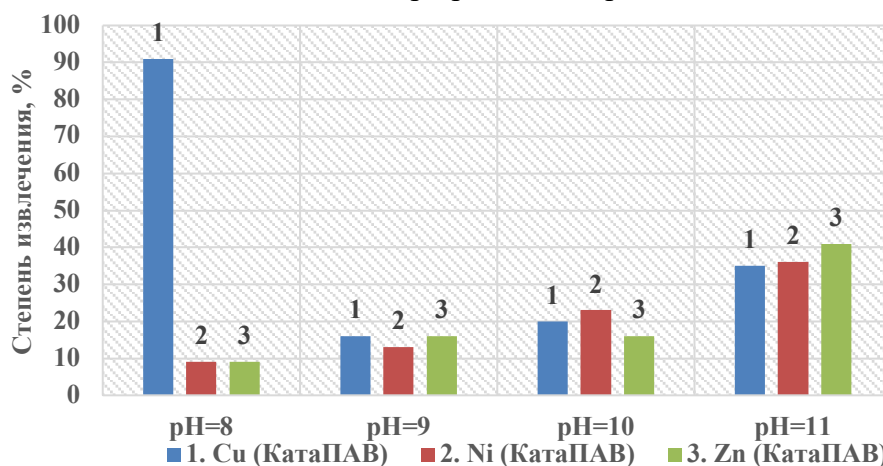


Рисунок 14. Эффективность ЭФ смеси труднорастворимых соединений Cu, Ni и Zn в системе с КатаПАВ при различном pH

Без добавления катионных ПАВ и флокулянта процесс электрофлотации протекает наиболее эффективно в диапазоне pH 9-11, что объясняется образованием гидроксидов в этой области pH (рис. 13).

КатаПАВ снижает эффективность ЭФ – степень извлечения соединений меди, никеля, цинка падает и не превышает 40 % в интервале pH 9-11. Однако, при pH=8 удастся удалить из анализируемой пробы 91% меди, при этом в водном растворе остаются 92 % ионов никеля и цинка, что позволит на данном этапе, при необходимости, отделить Cu^{2+} от двух других катионов (рис. 14).

При добавлении в систему СептаПАВ ЭФ характеристики улучшаются, но не значительно (рис. 15).

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

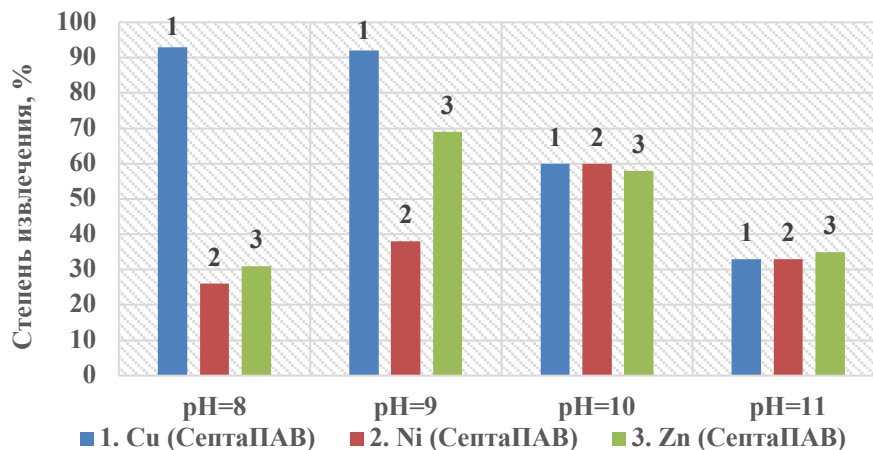


Рисунок 15. Эффективность ЭФ смеси труднорастворимых соединений Cu, Ni и Zn в системе с СептаПАВ при различном pH

Флокулянт Zetag-8160 позволяет, практически полностью, удалить из водного раствора все катионы при pH=11 без дополнительной фильтрации (рис.16). Адсорбция, ζ -потенциал и эффективность флокуляции зависят от плотности заряда и молекулярной массы флокулянтов, используемых для ЭФ. Высокая плотность заряда сополимера обуславливает его более высокую адсорбцию на частицах гидроксидов, что приводит к повышению извлекаемости катионов.

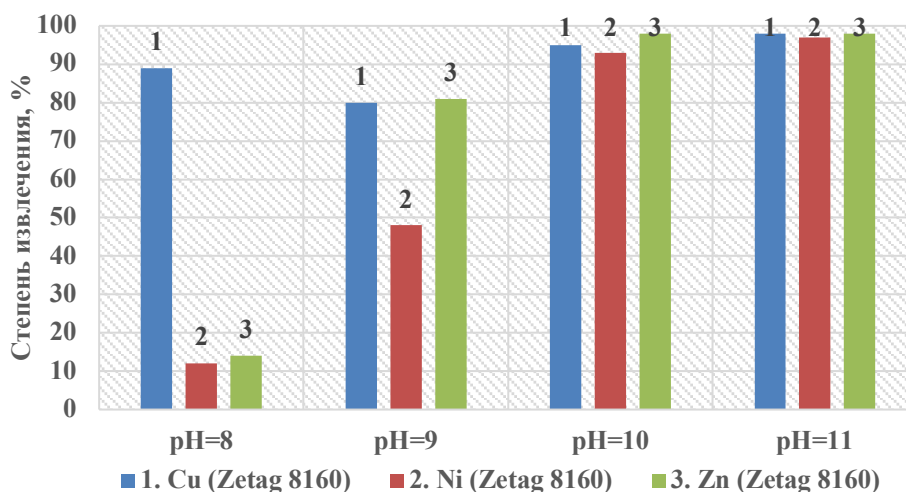


Рисунок 16. Эффективность ЭФ смеси труднорастворимых соединений Cu, Ni и Zn в системе с Zetag 8160 при различном pH

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 (флокулы). 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. В совокупности, все это дает положительный результат по извлечению соединений металлов.

Исследована очистка 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, pH=10,0, время процесса 20 минут. Данные приведены в табл. 9.

В нитрат-содержащем растворе, вне зависимости от наличия флокулянта, эффективность извлечения достигает 85-99 % для всех образцов.

Таблица 9

Влияние природы флокулянта и электролитов на ЭФ удаление катионов 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

Присутствие в растворе фосфат-иона ингибирует ЭФ как в случае 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 – - 40 мВ), что, в свою очередь, обуславливает высокую агрегативную устойчивость системы.

Введение в карбонат-содержащий раствор катионного и неионогенного флокулянта приводят к снижению положительных качеств ЭФ; добавка анионного флокулянта, несмотря на отсутствие эффективности, способствует образованию более крупных агрегатов, что значительно упрощает процесс обращения с флотошломом.

Таблица 10

Влияние природы ПАВ и электролитов на ЭФ удаление смеси гидроксидов металлов

Электролит	α , %					
	ПАВ	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

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 экспериментов представлены в таблице 10.

В сульфатном растворе без добавления ПАВ извлекается 76-91 % исследуемых металлов, в среде ПАВ Катинола 67-97 %, ПАВ ОС-20 – 63-95 %. Анионный ПАВ (NaDBS) и неионогенный (Синтанол) ПАВ ухудшают характеристики ЭФ, снижая степень извлечения металлов до 20-60 %.

Установлено, что в условиях хлоридного фонового электролита эффективность очистки увеличивается для каждого катиона в смеси: без добавок α составляет 95-99 %, в присутствии ПАВ Катинола - 95-98 %, ПАВ NaDBS - 94-98%, ПАВ ОС-20 – 96-99 %, что объясняется повышением гидрофобности извлекаемых смесей гидроксидов. ПАВ ALM-10 ухудшает степень очистки (59-80 %) для всех металлов.

В нитратном фоновом растворе без добавок и с добавлением ПАВ, кроме ПАВ Синтанол, процесс протекает интенсивно и эффективно, степень извлечения достигает 75-98 %.

Изучено влияние хелатирующего агента Decordal 40-80-2 на ЭФ ионов металлов Fe, Cu, Ni, Zn, Co из их смеси с сульфатным фоновым электролитом. В таблице 11 приведены данные ЭФ катионов ($C=50$ мг/л) при добавлении в систему разного количества Decordal при pH=10 в интервале флотирования 5-30 минут и с дополнительной фильтрацией.

Таблица 11

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 _(Decordal) = 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 _(Decordal) = 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 _(Decordal) = 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

С увеличением концентрации Decordal процесс очистки осложняется, степень извлечения снижается до 50-60%, что обусловлено формированием фосфатов металлов в

растворе. С другой стороны, присутствие в растворе кумолсульфоната 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 от 20 до 30% дисперсной фазы в раствор.

В главе 7 приведена оценка влияния промышленных флотореагентов на эффективность ЭФ мультикомпонентной смеси металлов (катионы: медь, никель, цинк, кобальт, железо) в среде хлоридного фонового электролита (1 г/л). Исследования проводились в интервале pH 8-11. Катионы извлекаются в виде гидроксидов.

В качестве добавок поверхностно-активных веществ ($C=5$ мг/л) использовали промышленные флотореагенты, представленные в табл. 12.

Выбор указанных флокулянтов обусловлен, в первую очередь, их промышленным назначением – применением для повышения эффективности флотации рудных концентратов.

Таблица 12

Характеристики используемых ПАВ

	СТМ _л	СТМ _х	ФЛОН-1
Вид	Анионные оксигидрильные собиратели сульфоксильного типа		катионный собиратель азотосодержащего типа аминного типа
Общая формула	$R - COOMe$		$R - NH_2$

Содержание ПАВ в очищенной воде устанавливали при помощи ИК-концентратомера КН-2м. Полученные результаты даны в таблице 13 для pH=10.

Таблица 13

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

Введение СТМ_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.

Наименьшее влияние добавка ПАВ СТМ_л оказала на извлечение соединений никеля.

Описанные для ПАВ СТМ_л закономерности характерны и для систем с ПАВ СТМ_х, с единственным отличием – этот флотореагент позволяет эффективное удаление ионов никеля, что не достижимо с ПАВ СТМ_л.

Добавление ПАВ 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 выше 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 ПАВ природа ФЛОН-1 менее предпочтительная и не позволяет полностью нивелировать процесс растворения. Максимальная эффективность ЭФ при pH=11,0 составила порядка 80 % для катионного ПАВ ФЛОН-1 и до 99 % для анионных ПАВ: СТМ_л и СТМ_х.

Во всех исследуемых системах резкое снижение характеристик ЭФ труднорастворимых соединений металлов можно объяснить образованием растворимых продуктов. Введение в систему катионного/анионного ПАВ приводит к гидрофобизации поверхности и

предотвращению вторичного растворения гидроксидов металлов, и сохранению достигнутой ранее эффективности метода.

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 (Na_2SO_4 , NaNO_3 , NaCl , Na_3PO_4 , Na_2CO_3) с концентрацией 1 г/л.

Для исследования были выбраны добавки, которые широко применяются в обработке поверхности цветных металлов и сплавов. Наиболее эффективным фоновым электролитом является NaCl при pH 9-10. В данной системе существенно интенсифицируется процесс ЭФ тяжелых металлов из водных сред.

Минимальная эффективность (95 %) характерна для соединений железа, что обусловлено процессом окисления Fe^{2+} 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 увеличении концентрации добавки степень очистки существенно возрастает во всех системах и особенно ярко выражена для пары Cu-Ni (двукратное повышение эффективности). Добавка пенетранта в любом количестве оказывает негативное влияние на эффективность ЭФ пары Cu-Zn. Для дуэта Cu-Ni степень извлечения была максимальна при концентрации добавки 10 мг/л, меньшее содержание пенетранта приводило 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 %.

Все изученные системы с лаком позволяют существенно повысить характеристики ЭФ удаления катионов. 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.

Добавление в систему растворителя оказывает негативное влияние на 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. Этанол, входящий в состав очищающей жидкости, способен адсорбироваться на поверхностях гидроксида меди и никеля, повышая их гидрофильность, что также препятствует эффективности процесса.

Пенетрант на основе гидрофобного дитоллилметана, в растворе гидрофильного бутилового спирта, характеризуется низкой степенью адсорбции на поверхности гидроксидов никеля и меди, и, следовательно, отсутствием значительного влияния на эффективность флотации. 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.

Применение ЭФ не позволяет добиться достижения требованиям 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 финишной – ионообменной сорбцией остаточных количеств загрязнений.

Глава 8 содержит сведения о доочистке вод от катионов (II и III) сорбцией ионообменным волокном после первых двух стадий (седиментация и электрофлотация) комплексной обработки сточных вод.

В целях понимания основополагающих механизмов, регулирующих сорбцию металлов с использованием ионообменного волокна, необходимо учитывать свойства и особенности воды во время ионного обмена. Изучение процесса адсорбции водяного пара может помочь выяснить механизм поглощения влаги волокном. На рис. 17 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+} -).

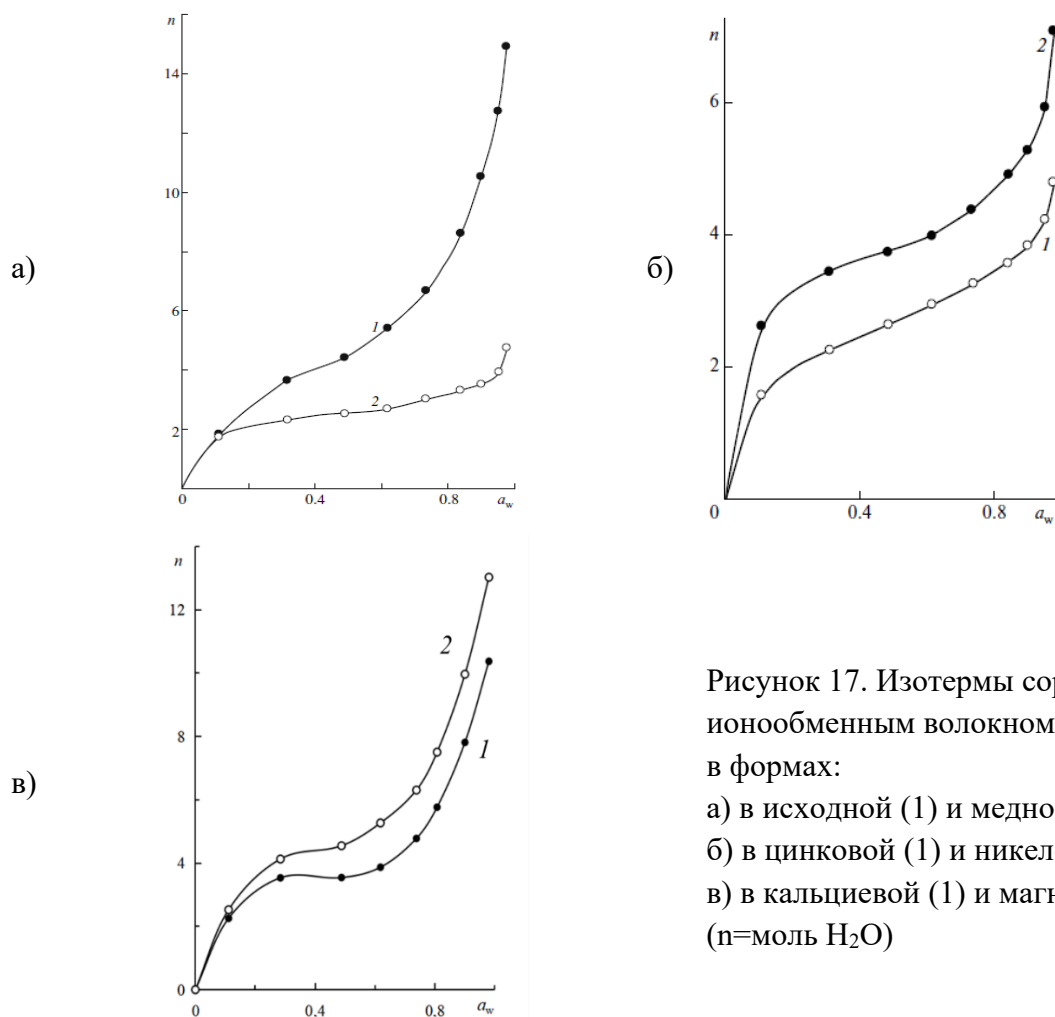
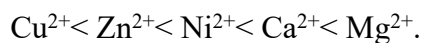


Рисунок 17. Изотермы сорбции воды ионообменным волокном ВИОН КН-1 в формах:
а) в исходной (1) и медной (2);
б) в цинковой (1) и никелевой (2);
в) в кальциевой (1) и магниевой (2)
(n =моль H_2O)

Изотермы имеют S-образную форму, первая часть изотермы соответствует гидратации противоионов и карбоксильных групп волокон, при которой поглощенные молекулы воды в слое притягивают следующие молекулы воды. Тип противоиона оказывает значительное влияние на адсорбцию воды карбоксильными волокнами.

Полученные данные 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 (рис. 18) по формуле:

$$\Delta_h G = nRT \ln a_w - RT \int_0^{a_w} n d \ln a_w$$

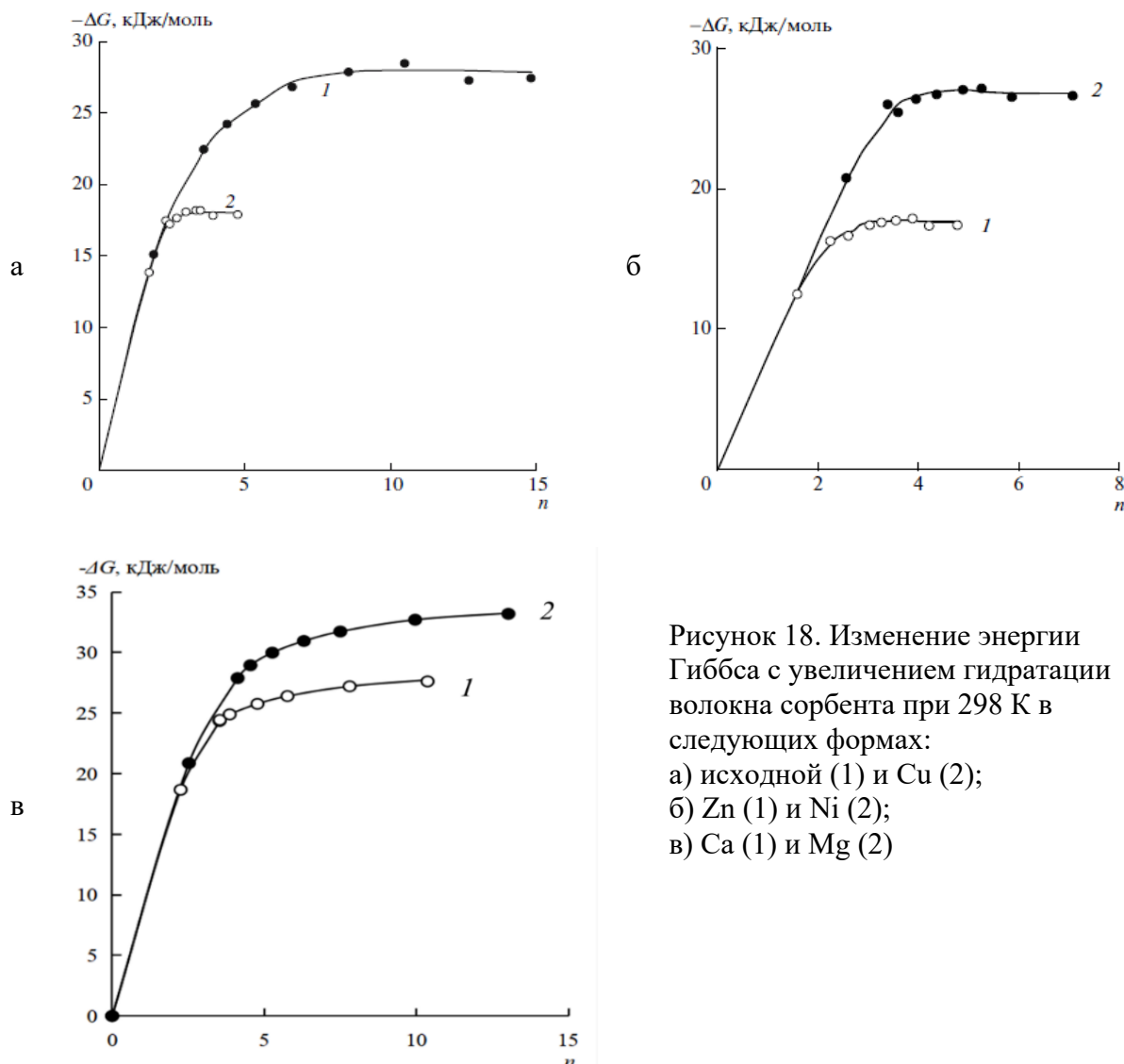


Рисунок 18. Изменение энергии Гиббса с увеличением гидратации волокна сорбента при 298 К в следующих формах:
а) исходной (1) и Cu (2);
б) Zn (1) и Ni (2);
в) Ca (1) и Mg (2)

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 .

Удаление воды из волокна ВИОН КН-1 после сорбции двухзарядных катионов, позволяет установить механизм распределения кинетически неоднородной воды в ионных формах сорбента. Такая операция осуществлена методом дифференциальной сканирующей калориметрии, графические результаты приведены для Mg^{2+} -формы ВИОН КН-1 (рис. 19).

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 p- 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 к другим ионным формам наблюдается уменьшение как общего объема воды, так и энтальпии дегидратации.

На рисунке 20 представлены изотермы сорбции воды для железной и хромовой форм волокна ВИОН КН-1. Для сорбента в катионная Fe^{3+} форма волокна характерны максимальные показатели сорбции H_2O во всем интервале a_w , чем для Cr^{3+} формы.

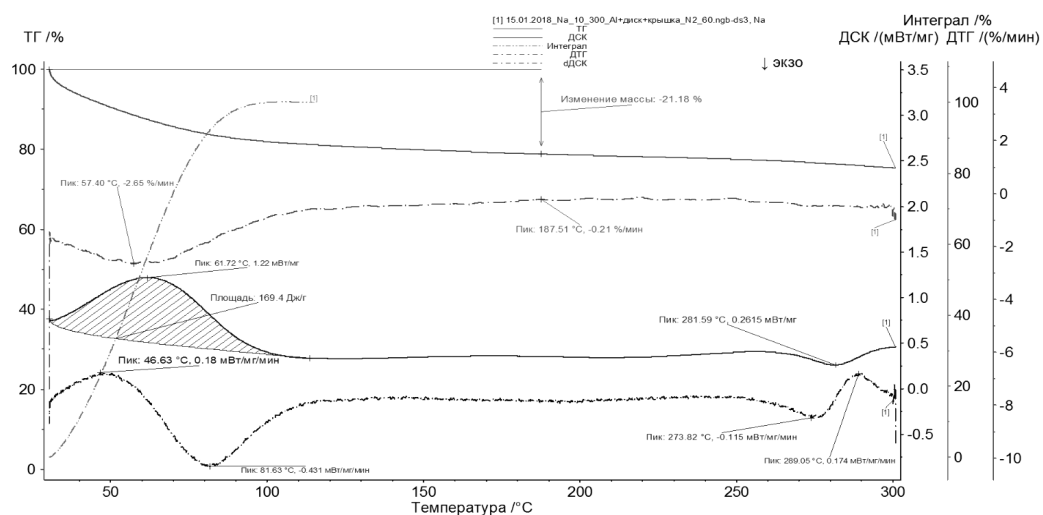


Рисунок 19. Термоаналитические кривые Mg^{2+} - (а) и Cd^{2+} - форм (б) ВИОН КН-1

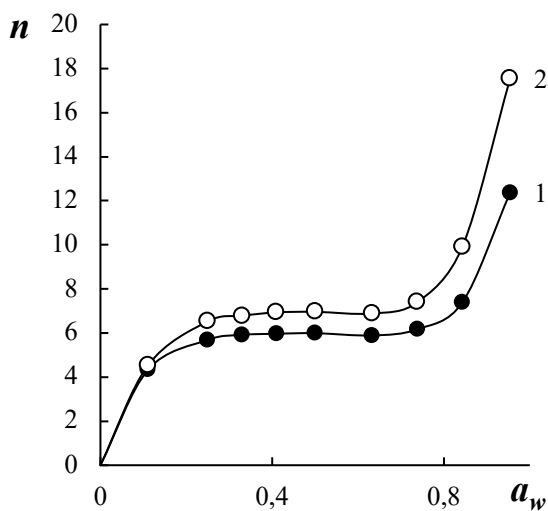
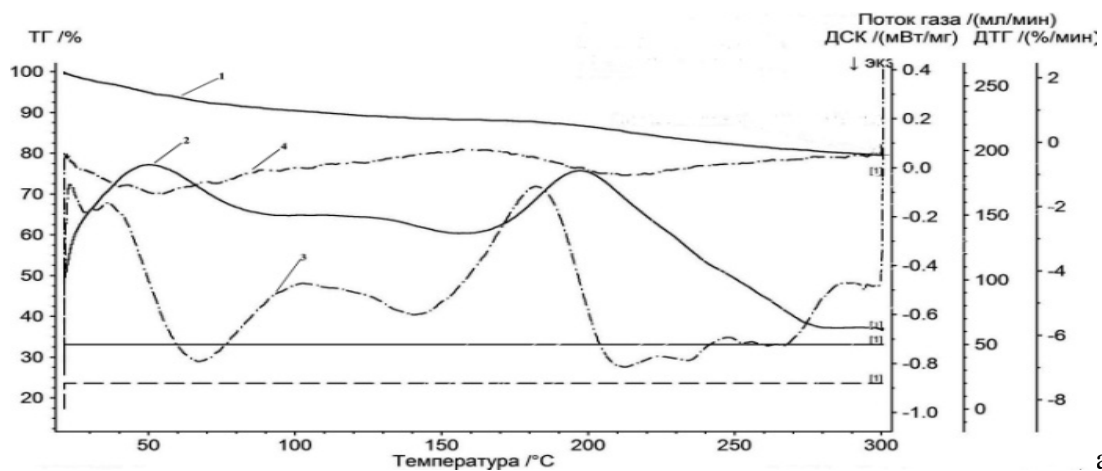


Рисунок 20. Изотермы сорбции H_2O ВИОН КН-1 в Fe^{3+} (1) и Cr^{3+} (2) формах

На рис. 21 приведены термоаналитические кривые дифференциальной сканирующей калориметрии процесса дегидратации хромовой и железной форм волокна ВИОН КН-1.



а)

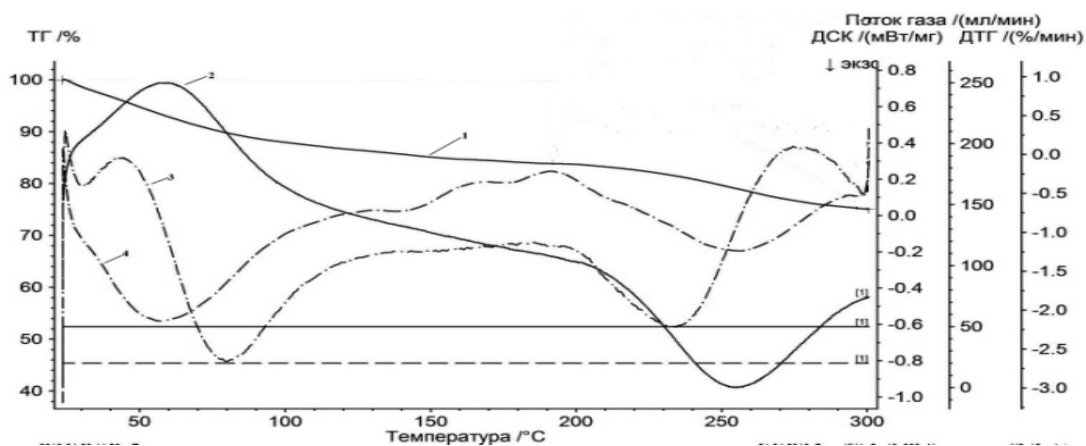


Рисунок 21. Термограммы железной (а) и хромовой (б) форм волокна ВИОН КН-1:
1 – ТГ, 2 – ДСК, 3 – dДСК, 4 – ДТГ

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. Снижение массы волокна на ТГ-кривых также подтверждает потерю влаги в ходе проведения исследований.

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) процесса (табл. 14).

Таблица 14

Концентрация ионов Fe^{3+} и Cr^{3+} после сорбции ионообменным волокном ВИОН КН-1

τ , мин	C , г/дм ³					
	T = 293 К		T = 323 К		T = 353 К	
	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

Максимальное уменьшение концентрации Fe^{3+} достигается при 293 К и 360 минутах сорбции, а Cr^{3+} при той же продолжительности и 353 К. Температура и продолжительность процесса неоднозначно влияют на сорбцию данных ионов. На рис. 22 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.

Эти кривые показывают схожесть при различных температурах и продолжительности процесса, что позволяет сделать вывод о стабильности механизма сорбции для каждого иона. Следовательно, процессы абсорбции ионов происходят по сходным закономерностям, независимо от внешних условий.

Установлен 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 комплексобразователь, 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) (рис. 23).

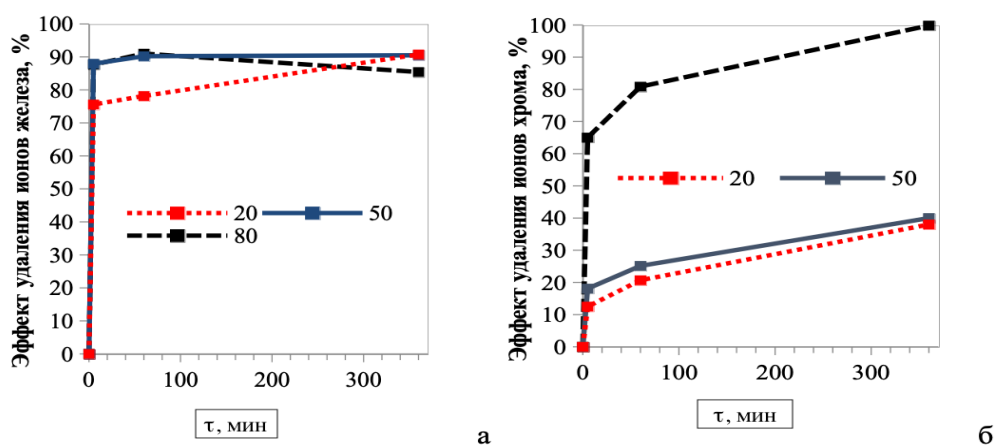
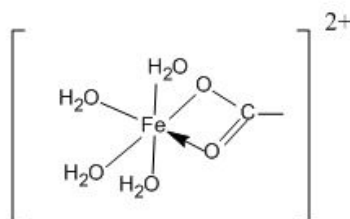
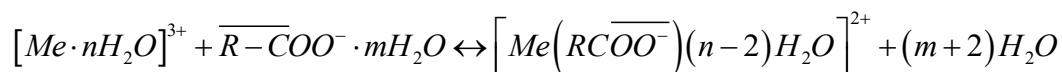


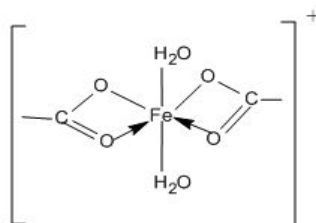
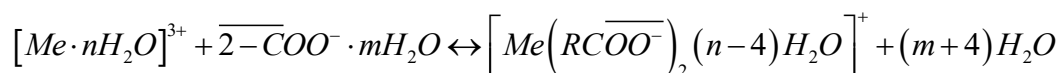
Рисунок 22. Эффект удаления ионов Fe^{3+} (а) и Cr^{3+} (б) волокном ВИОН КН-1 от температуры и времени сорбции

Если лиганды насыщают координационную сферу комплекса и полностью нейтрализуют заряд иона металла, то образуются внутрикомплексные соединения (тип III).

I тип:



II тип:



III тип:

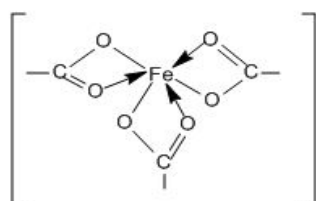
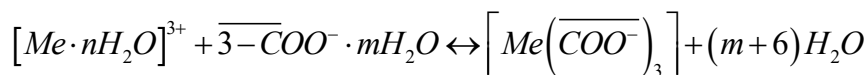


Рисунок 23. Схемы возможных взаимодействий катионов железа (III) с карбоксильными группами волокнистого сорбента ВИОН КН-1

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. 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.

Исследование процесса совместной сорбции ионов Fe^{3+} и Cr^{3+} с использованием ВИОН КН-1 проводилось с целью определения последовательности сорбции металлических ионов из комбинированного раствора. Процесс осуществляли из модельных растворов с концентрациями, представленными в табл. 15

Вначале сорбируется Fe^{3+} , затем Cr^{3+} во всем диапазоне температур, независимо от массы навески сорбента и концентрации катионов.

Таблица 15

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

Изучена сорбция Cd^{2+} и Pb^{2+} волокнистым сорбентом ВИОН КН-1. Полученные экспериментальные данные из растворов с разными концентрациями примеси ионов тяжелых металлов представлены в табл.16.

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 построены изотермы сорбции методом переменных концентраций. На рис. 24 представлены полученные зависимости 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.

Таблица 16

Сорбционные свойства волокнистого ионообменного волокна при извлечении Cd^{2+} и Pb^{2+}

Ионы	$C_{\text{исх}}$, моль/дм ³	C_p , ммоль/дм ³	CE , 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.

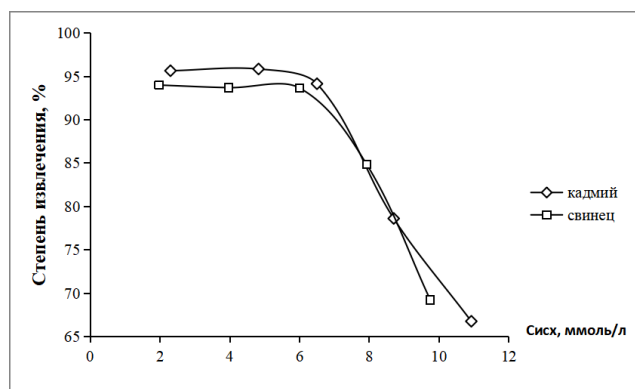


Рисунок 24. Зависимость степени извлечения ионов свинца (II) и кадмия (II) волокном ВИОН КН-1 от концентрации раствора

Построена изотерма сорбции катионов в координатах $CE = f(C_p)$ (рис. 25).

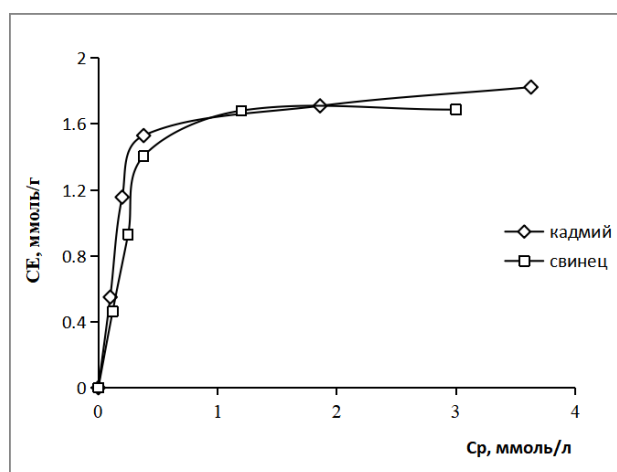


Рисунок 25. Зависимость сорбционной емкости хемосорбционного волокна от концентрации катионов свинца и кадмия в растворе в обратных координатах

Для количественного описания равновесного процесса сорбции катионов использовались уравнения Ленгмюра и Фрейндлиха. Изотерма сорбции линеаризуется только

в обратных координатах уравнения Ленгмюра и не соответствует координатам уравнения Фрейндлиха, что подтверждается и величинами достоверности (рис. 26, табл. 17).

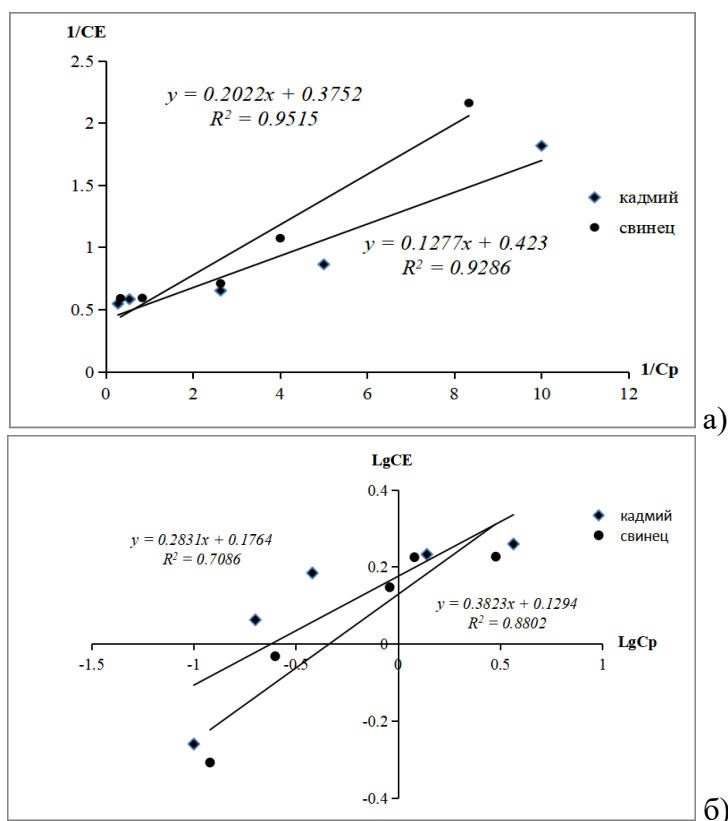


Рисунок 26. Изотермы сорбции катионов кадмия (II) и свинца (II) ионообменным волокном в координатах уравнений Ленгмюра (а) и Фрейндлиха (б)

Таблица 17

Модели и константы изотерм сорбции

Ион металла	Модель	Уравнения	Параметры	Коэффициент корреляции, R^2
[Pb ²⁺]	Ленгмюра	$\frac{1}{CE} = \frac{1}{kb} \cdot \frac{1}{C_p} + \frac{1}{k}$	k=2.66 b=1.85	0.95
	Фрейндлиха	$IgCE = Ig\alpha + \frac{1}{n} IgC_p$	-	0.71
[Cd ²⁺]	Ленгмюра	$\frac{1}{CE} = \frac{1}{kb} \cdot \frac{1}{C_p} + \frac{1}{k}$	K=2.36 b= 3.31	0.93
	Фрейндлиха	$IgCE = Ig\alpha + \frac{1}{n} IgC_p$	-	0.88

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 его поверхности формируется мономолекулярный слой. На рис. 27 представлена зависимость сорбционной емкости от начальной концентрации ($C_{исх}$) в обратных координатах $1/CE = f(1/C_{исх})$.

С помощью полученных аналитических уравнений можно адаптировать условия процесса очистки для достижения максимально возможной эффективности удаления тяжелых металлов (Pb²⁺ (II) и Cd²⁺ (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.

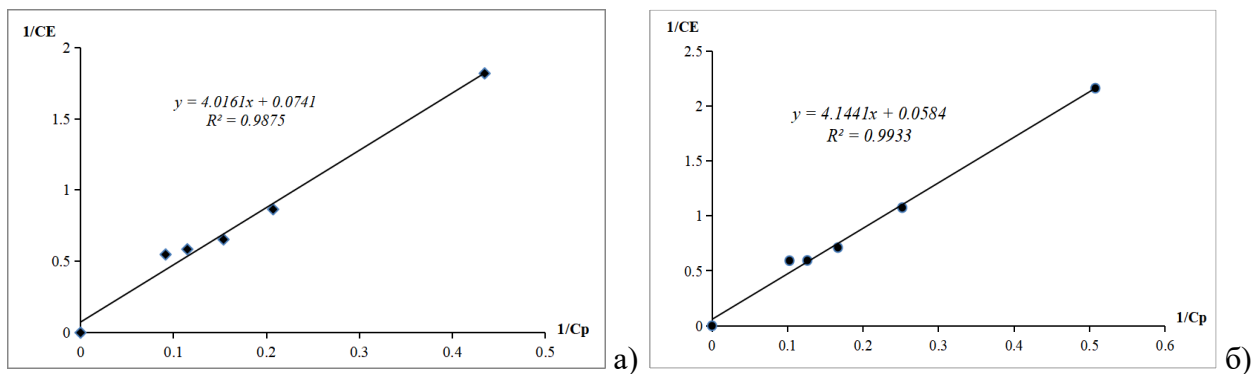


Рисунок 27. Зависимость сорбционной емкости волокна ВИОН КН-1 от концентрации катионов кадмия (а) и свинца (б) в растворе в обратных координатах

С высокой степенью достоверности получена линейная зависимость и рассчитаны значения констант k и b :

$$CE_{Pb} = 13,349 \frac{0,01845 \cdot C_{исх}}{1 + 0,01845 \cdot C_{исх}}$$

$$CE_{Cd} = 17,12328 \frac{0,01409 \cdot C_{исх}}{1 + 0,01409 \cdot C_{исх}}$$

Величину сорбционной емкости ионообменного волокна ВИОН КН-1 по отношению к катионам Pb^{2+} и Cd^{2+} , а также сорбционную емкость, можно рассчитать по полученным уравнениям.

В главе 9 представлены разработанные технологические схемы по комплексной очистке сточных вод от катионов (II и III) двух предприятий: машиностроительной компании «24 Hour Mining & Industry Co., Ltd» и горнодобывающей компании «Locrian Precious Metals Co., Limited» (Республика союз Мьянма).

В настоящий момент очистка таких сточных вод этих предприятий 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.

Состав катионов в сточной воде машиностроительной компании включает соединения железа (III), алюминия (III), хрома (III), соли щелочноземельных металлов, а горнодобывающего предприятия – ионы Fe^{+2} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} . Схемы для этих производств отличаются друг от друга (рис. 28, 29), а общим 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 загрязнителей в виде гидроксидов. Несмотря на высокую степень удаления, после ЭФ в образцах сточных вод, остается некоторое количество 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.

В технологических схемах красным цветом выделено оборудование, которое предлагается добавить в существующие технологические схемы. Зеленым цветом выделено оборудование, которое входит в существующий вариант технологического процесса, однако здесь предполагается замена традиционного катионита на волокнистый сорбент, преимуществом которого по сравнению с традиционными гранулированными образцами (они в настоящее время применяются в очистных сооружениях указанных предприятий) является более высокая сорбционная емкость при схожих циклах «сорбция-десорбция».

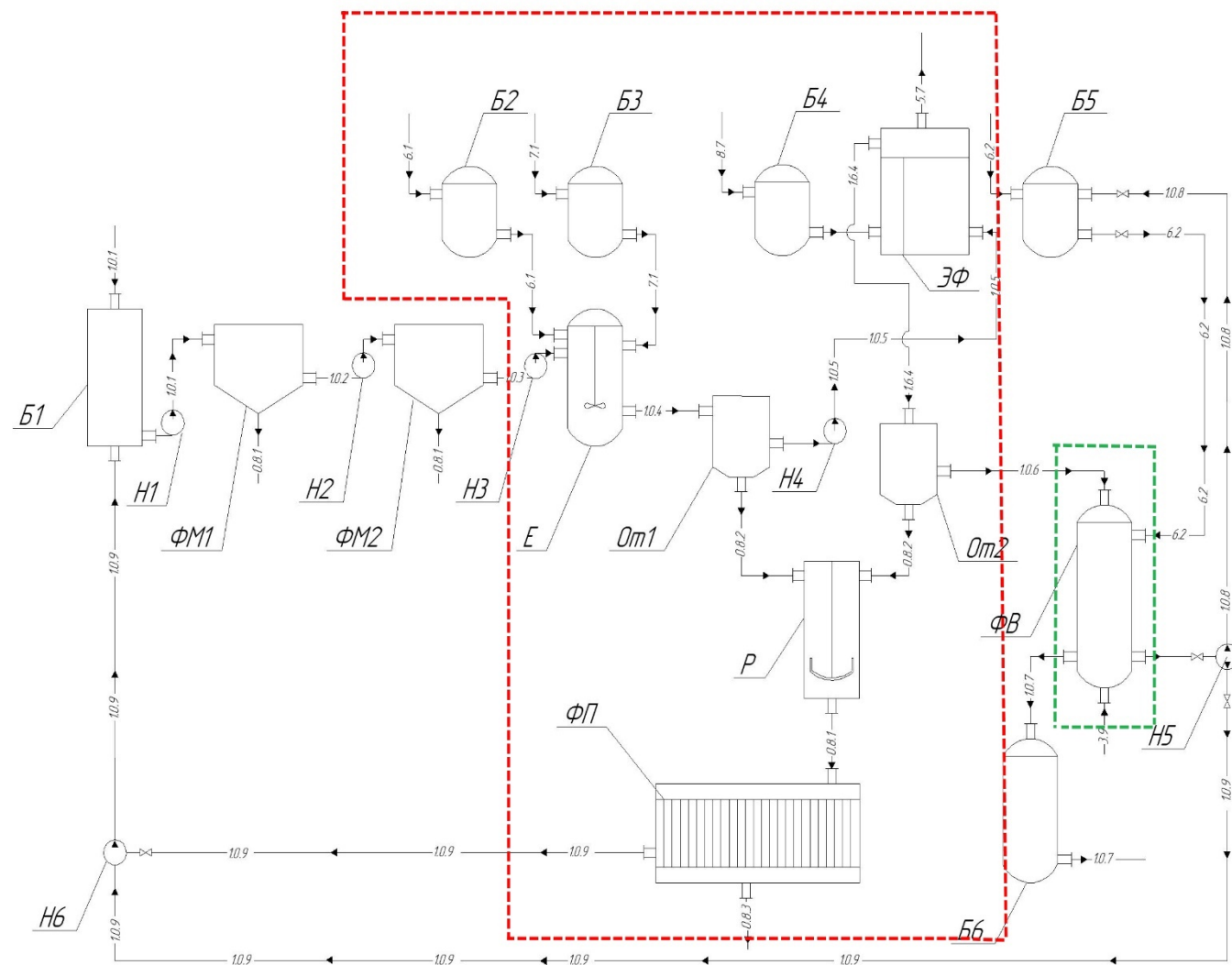
Очистка сточных вод машиностроительной компании (рис. 28).

Сточная вода, загрязненная растворимыми соединениями железа (III), 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 $pH \geq 7$. 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 $Al(OH)_3$, $Fe(OH)_3$ и $Cr(OH)_3$, $Mg(OH)_2$, $Ca(OH)_2$.

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 (рис. 35). 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
0.8.1	шлам
0.8.2	осадок
0.8.3	гальваншлам
10.1	вода сточная Сг (VI)
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
Ом1, Ом2	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 28. Принципиальная схема очистки сточных вод машиностроительного предприятия

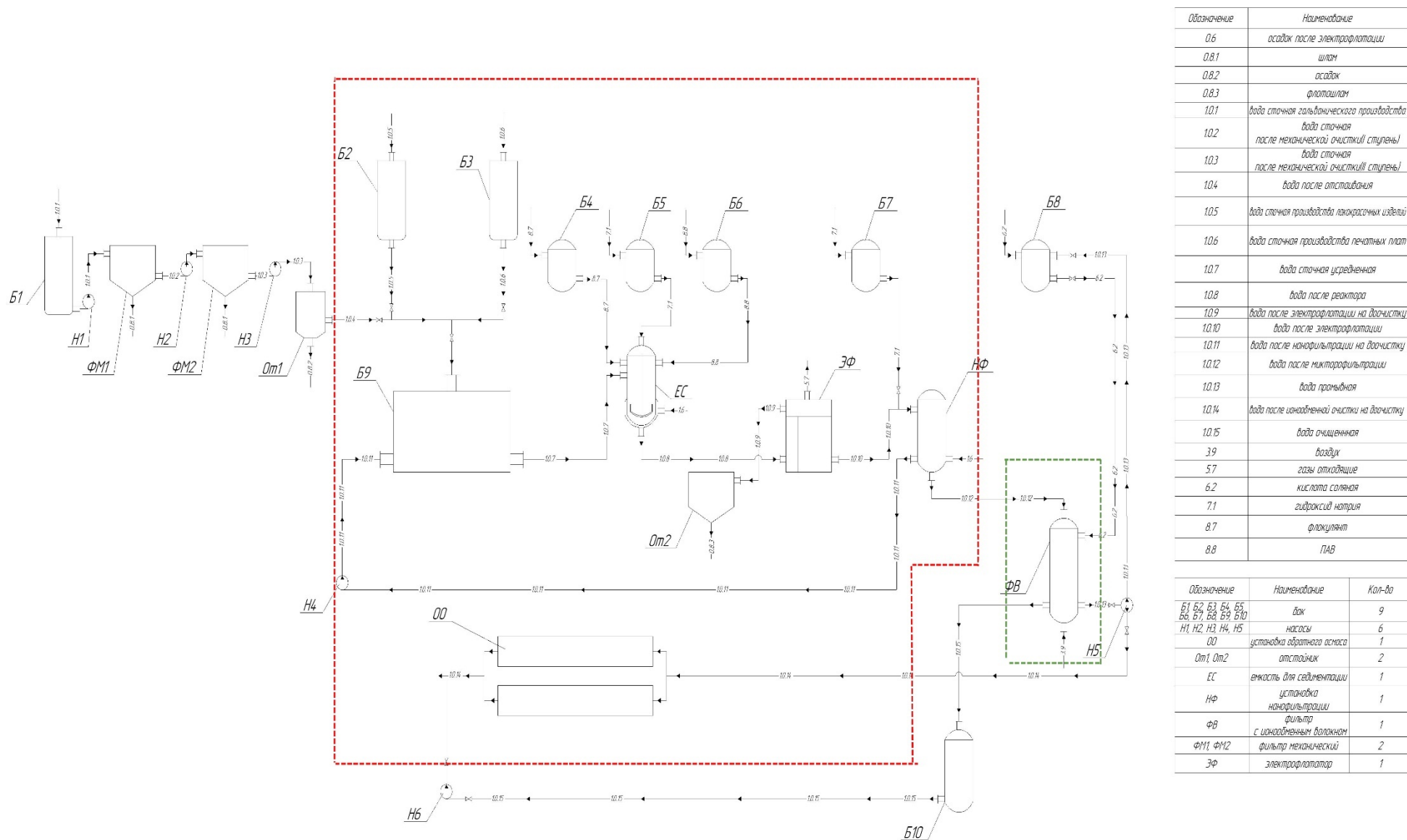


Рисунок 29. Технологическая схема очистки многокомпонентных сточных вод горнодобывающего предприятия Республики союз Мьянма

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) 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 (pH, 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 , pH=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, C=0,5-2,5 мл/л), применяемых для обработки поверхности цветных металлов (гидрофобного и гидрофильно/гидрофобного свойств), выбраны оптимальные условия (pH=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 ОСНОВНЫХ ОПУБЛИКОВАННЫХ РАБОТ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

1. **Хейн Т.А.** Влияние природы ПАВ и флокулянта на электрофлотационный процесс извлечения смеси гидроксидов цветных металлов из сточных вод гальванохимических производств / Т.А. Хейн, В.А. Колесников // Гальванотехника и обработка поверхности. – 2018. – Т.26. – № 4. – С. 51-58. (Chemical Abstracts)
2. **Хейн Т.А.** Электрофлотация и седиментация в очистке сточных вод от гидроксидов тяжёлых и цветных металлов / Т.А. Хейн, З.Х. Тхан, П. Аунг, В.А. Колесников // Химическая промышленность сегодня. – 2019. – № 6. – С. 30-37. (Chemical Abstracts)
3. Аунг Пьяе. Влияние композиции фосфатирования Decorrdal на электрофлотационное извлечение труднорастворимых соединений Cu, Ni, Zn, Co, Fe, Al из промывных и сточных вод / А. Пьяе, **Т.А. Хейн**, А.В. Колесников // Гальванотехника и обработка поверхности. – 2019. – Т. 27. – № 2. – С. 31-39. (Chemical Abstracts)
4. Аунг Пьяе. Исследование процессов электрофлотационного извлечения смеси труднорастворимых соединений меди и никеля в присутствии органических композиций, применяемых в обработке поверхности металлов / П. Аунг, **Т.А. Хейн**, А.В. Колесников // Гальванотехника и обработка поверхности. – 2020. – Т. 28. – № 4. – С. 38-45. (Chemical Abstracts)
5. **Hein Thu Aung.** Electroflotation extraction of a heavy metal hydroxide mixture from a multi-component solution / H. T. Aung, A.V. Kolesnikov, Yu. M. Averina, V.V. Chelnokov // CIS Iron and Steel Review. – 2024. – Vol. 28. – P. 99-103. (Scopus)
6. Than Zaw Htay. Extraction of aluminum hydroxide from aqueous chloride solutions in the presence of hardness salts and surfactants of various nature / T.Z. Htay, V.A. Kolesnikov, **T. A. Hein** [et al.] // Russian journal of applied chemistry. – 2021. – Vol. 94. – №. 9. – P. 1216-1221. – DOI: 10.1134/S1070427221090032 (Scopus)
7. Konkova T.V. Effect of the medium composition on the extraction of chromium, aluminium and iron hydroxides from wastewater by electroflotation / T.V. Konkova, Z.H. Than, **T.A. Hein**, A.D. Stoyanova // Tsvetnye Metally. – 2022. – № 5. – P. 25-30. – DOI: 10.17580/tsm.2022.05.02 (Chemical Abstracts, Scopus)
8. Ali Imran. Economic and fast electro-flotation extraction of heavy metals from wastewater / I. Ali, K. Tatiana, T. Zaw Htay, **H. Thu Aung** [et al.] // Environmental Technology. – 2022. – Vol. 43, No 25. – P. 4019-4028. – DOI: 10.1080/09593330.2022.2120831 (Scopus)
9. Gaydukova Anastasia. Electroflotosorption method for removing organic and inorganic impurities from wastewater / A. Gaydukova, V. Kolesnikov, **H.T. Aung** // Separation and Purification Technology. – 2021. – Vol. 267. – P. 118682. DOI: org/10.1016/j.seppur.2021.118682 (Scopus)
10. Аунг Пьяе. Электрофлотационное извлечение смеси ионов меди и цинка из водных растворов в присутствии NH₃ / П. Аунг, О.Ю. Колесникова, Т.А. **Хейн**, В.А. Колесников // Известия высших учебных заведений. Химия и химическая технология. – 2021. – Т. 64. – № 10. – С. 119-124. – DOI: org/10.6060/ivkkt.20216410.6322 (Chemical Abstracts, Scopus)
11. **Хейн Тху Аунг.** Исследование влияния катионного пав на процесс электрофлотационного извлечения труднорастворимых соединений никеля и цинка / Х. Т. Аунг., А.В. Колесников, Ю.М. Аверина, В.В. Челноков // Вестник технологического университета. – 2024. – Т. 27. – № 5. – С 91-95. (ВАК)

12. **Hein Thu Aung.** Study of the efficiency of electroflotation process on a mixture of heavy hydroxides and nonferrous metals in various electrolytes / T. A. Hein, P. Aung, Z. H. Than, A.V. Kolesnikov // METAL 2020 - 29th International Conference on Metallurgy and Materials. Conference proceedings. – Brno, 2020. – P. 1019-1023. – DOI: org/10.37904/metal.2020.3600
13. **Than Zaw Htay.** Investigation of the process for electroflotation extraction of insoluble compounds aluminum (III) in the presence of magnesium, calcium, barium and surfactants / Z. H. Than, P. Aung, **T. A. Hein**, A.V. Kolesnikov // METAL 2020 - 29th International Conference on Metallurgy and Materials. Conference proceedings. – Brno, 2020. – P. 1013-1018. – DOI: org/10.37904/metal.2020.3599
14. **Hein Thu Aung.** Influence of organic additives on the efficiency of electroflotation extraction of a mixture of metals // METAL 2024 – 33rd International Conference on Metallurgy and Materials. Conference proceedings. – Brno, 2024. – P.500-503. – DOI: org/10.37904/metal.2024.4978
15. Аунг П. Влияние кислотности среды на кинетику процесса электрофлотационного извлечения Fe в присутствии моющего средства Decorrda / П. Аунг, **Т.А. Хейн**, А.В. Колесников // Успехи в химии и химической технологии. – 2018. – Т. 32. - № 3 (199). – С. 102-103.
16. **Хейн Тху Аунг.** Влияние моющего раствора Decorrda на основании куменсульфоната натрия на электрофлотационное извлечение Al и Fe / Т.А. Хейн, П. Аунг, А.В. Колесников, В.А. Колесников // Успехи в химии и химической технологии. – 2018. – Т. 32. – № 3 (199). – С. 118-120.
17. **Хейн Тху Аунг.** Электрофлотация и седиментация в очистке сточных вод от смеси гидроксидов тяжелых и цветных металлов / Т.А. Хейн / Успехи в химии и химической технологии. – 2019. – Т. 33. – № 8 (218). – С. 93-95.
18. **Тхан З.Х.** Влияние ионов магния, кальция, бария на процесс электрофлотационного извлечения труднорастворимых соединений хрома в присутствии поверхностно-активных веществ / З.Х. Тхан, В.А. Колесников, **Т.А. Хейн**, А.В. Колесников // Успехи в химии и химической технологии. – 2020. – Т. 34. – № 4 (227). – С. 152-154.
19. **Хейн Тху Аунг.** Гидратационные характеристики волокнистого ионообменного материала в ионных формах трехзарядных металлов / Т.А. Хейн // Успехи в химии и химической технологии. – 2024. – Т. 38. – № 12 (291). – С. 164-167.
20. Патент № 2795308 С1 Российская Федерация, МПК C02F 1/465. Способ очистки сточных вод от эмульгированных масел: № 2022131149: заявл. 30.11.2022: опубл. 02.05.2023 / А.В. Колесников, **Т.А. Хейн**, А.В. Перфильева [и др.]; заявитель Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева».
21. Патент № 2811213 С1 Российская Федерация, МПК C25B 11/077, C25B 11/053. Раствор для нанесения активного покрытия окиснокобальтового анода: № 2023117723: заявл. 05.07.2023: опубл. 11.01.2024 / А.В. Колесников, А.В. Перфильева, В.А. Бродский [и др.]; заявитель Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева».

Автор выражает благодарность за ценные советы и помощь

– академику РАН, профессору В.П. Мешалкину, заведующей кафедрой логистики и экономической информатики доценту Ю.М. Авериной, заведующему кафедрой инновационных материалов и защиты от коррозии Ваграмяну Т.А., профессорам кафедры промышленной экологии А.В. Десятову и Е.Н. Кузину, заведующей кафедрой химического и фармацевтического инжиниринга профессору Н.В. Меньиутиной, профессору Т.А. Харламовой и профессорам кафедры ТНВ и ЭП Новикову В.Т., Алехиной М.Б., Почиталкиной И.А., Коньковой Т.В. за ценные консультации;

– сотрудникам технологического центра «Экохимпроект» и кафедры ТНВ и ЭП доцентам Колесникову А.В., Бродскому В.А., Крючковой Л.А., Перфильевой А.В., Гайдуковой А.М. Стояновой А.Д. за совместную работу в рамках научных проектов и обсуждение экспериментальных результатов;

– аспирантам и магистрантам (Аунг Пьяе, Тхан Зо Хтай, Джима Соломон Воркенех, Исаеву М., Давыдовой Т., Щербаковой Л., Щербаковой Г., Шулыгиной А., Лавковой А.) за совместное участие в научных конференциях, семинарах и выставках.