

Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева

На правах рукописи

Перфильева Анна Владимировна

**Интенсификация и повышение эффективности
электрофлотационного процесса извлечения
малорастворимых соединений
хрома (Ш) и свинца из водных растворов**

05.17.03. – технология электрохимических процессов и
защита от коррозии

Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук

Научный руководитель в.н.с., к.т.н. Ильин В.И.

Москва – 2014

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	6
ГЛАВА 1. Литературный обзор.....	9
1.1. Извлечение соединений хрома из сточных вод.....	9
1.1.1. Источники образования и поступления соединений хрома в сточные воды.....	9
1.1.2. Методы очистки сточных вод от соединений хрома.....	11
1.1.3. Утилизация хромсодержащих соединений.....	15
1.2. Извлечение соединений свинца.....	16
1.2.1. Источники образования и поступления соединений свинца в сточные воды.....	16
1.2.2. Методы очистки сточных вод от соединений свинца.....	17
1.2.3. Утилизация соединений свинца.....	19
1.3. Аппаратурное оформление электрофлотационного процесса.....	19
1.4. Выводы из литературного обзора и выбор направлений исследова- ний.....	23
ГЛАВА 2. Методическая часть.....	24
2.1. Методика проведения экспериментальных исследований.....	24
2.2. Лабораторные установки и экспериментальные стенды.....	25
2.2.1. Установка для проведения электрофлотационного про- цесса в стационарном режиме.....	25
2.2.2. Установка для проведения электрофлотационного про- цесса в динамическом режиме.....	26
2.2.3. Экспериментальный стенд для исследования процессов очистки водных систем от малорастворимых соединений тяжелых и цветных металлов.....	27
2.3. Приготовление модельных растворов.....	28
2.4. Определение массовых концентраций ионов металлов в водных рас- творах.....	30

2.5.	Измерение размера и дисперсности частиц.....	32
2.6.	Измерение электрокинетического потенциала частиц.....	34
2.7.	Обработка результатов измерений.....	36
ГЛАВА 3. Экспериментальная часть. Электрофлотационное извлечение малорастворимых соединений хрома (III).....		38
3.1.	Влияние рН среды на поверхностные характеристики и электрофлотационную активность малорастворимых соединений хрома (III).....	38
3.2.	Основные закономерности электрофлотационного извлечения малорастворимых соединений хрома (III).....	46
3.2.1.	Влияние объемной плотности тока.....	46
3.2.2.	Влияние исходной концентрации ионов хрома (III).....	48
3.2.3.	Влияние ионного состава.....	49
3.2.3.1.	Влияние анионов.....	50
3.2.3.2.	Влияние катионов.....	53
3.2.3.3.	Влияние электролитов.....	55
3.2.4.	Влияние температуры.....	57
3.2.5.	Влияние постоянного магнитного поля.....	58
3.2.6.	Влияние природы и концентрации ПАВ.....	59
3.2.7.	Основные результаты, полученные при исследовании процесса электрофлотационного извлечения малорастворимых соединений хрома (III).....	66
3.3.	Выбор направлений интенсификация процесса электрофлотационного извлечения малорастворимых соединений хрома (III).....	67
3.3.1.	Подбор условий применения флокулянтов для интенсификации электрофлотационного процесса.....	69
3.3.2.	Влияние объемной плотности тока на процесс электрофлотационного извлечения малорастворимых соединений хрома (III) в присутствии флокулянта М-10.....	73
3.3.3.	Влияние ионного состава раствора.....	78
3.4.	Электрофлотационное извлечение малорастворимых соединений	

хрома (III) из многокомпонентных систем.....	82
3.4.1. Электрофлотационное извлечение малорастворимых соединений хрома (III) из 2-х компонентных систем с близкими значениями рН гидроксидообразования.....	83
3.4.2. Электрофлотационное извлечение малорастворимых соединений хрома (III) из 2-х компонентных систем с различными значениями рН гидроксидообразования.....	86
3.4.3. Электрофлотационное извлечение малорастворимых соединений хрома (III) из 3-х компонентных систем.....	98
3.4.4. Исследование процесса извлечения малорастворимых соединений хрома (III) в проточном режиме.....	101
3.5. Предложения по использованию полученных результатов по извлечению малорастворимых соединений хрома (III) из водных сред.....	105
ГЛАВА 4. Экспериментальная часть. Электрофлотационное извлечение малорастворимых соединений свинца (II).....	107
4.1. Влияние рН среды на поверхностные характеристики и электрофлотационную активность малорастворимых соединений свинца (II).....	107
4.2. Исследование процесса извлечения малорастворимых соединений свинца в присутствии катионов металлов.....	110
4.3. Подбор условий интенсификации и повышения эффективности электрофлотационного процесса в присутствии флокулянтов.....	113
4.4. Предложения по использованию полученных результатов по извлечению малорастворимых соединений свинца из водных сред.....	121
ГЛАВА 5. Технические и технологические решения по извлечению соединений хрома и свинца из водных растворов.....	123
5.1. Технические решения по извлечению соединений хрома и свинца из водных растворов.....	123
5.2. Технологические решения по очистке водных растворов от соединений хрома.....	124

5.3. Технологические решения по очистке водных растворов от соединений свинца.....	128
5.4. Технологические решения по очистке водных растворов от соединений хрома и свинца.....	132
ВЫВОДЫ.....	139
Публикации по теме работы.....	141
СПИСОК ЛИТЕРАТУРНЫХ ИСТОЧНИКОВ.....	144
Приложение. Акт о внедрении результатов научно-исследовательской (опытно-конструкторской) работы.....	155

ВВЕДЕНИЕ

Проблема охраны водных объектов в Российской Федерации в значительной степени решается за счет технологий и сооружений для очистки загрязненных сточных вод, поступающих в эти объекты.

В настоящее время уровень обеспеченности новейшими технологиями водоочистки не достаточно высок. Действующие сооружения не всегда позволяют выдерживать нормативное качество воды при сбросе в водные объекты.

В последние годы разрабатываются и внедряются всё более эффективные методы очистки и доочистки сточных вод с применением электрохимических, мембранных, сорбционных и других процессов.

В то же время высокие требования к эффективности очистки сточных вод влекут за собой применение сложных, не всегда экономически оправданных технологических и технических решений, внедрение которых требует привлечения значительных капитальных затрат.

В связи с этим требуется принципиально новые подходы. Одним из таких подходов является разработка и внедрение способов интенсификации и повышения эффективности существующих процессов водоочистки. Под интенсификацией в данном случае понимается повышение скорости процесса, производительности очистных сооружений и установок, сокращение эксплуатационных затрат и себестоимости очистки воды.

Одним из электрохимических методов, используемых в практике очистки производственных сточных вод, является электрофлотационный, при котором извлечение загрязняющих веществ происходит при помощи электролизных газовых пузырьков. Несмотря на большие потенциальные возможности этого метода, имеется ряд дисперсных систем, содержащих гидрофильные частицы малорастворимых соединений цветных и тяжелых металлов, в частности, хрома (III) и свинца (II), являющихся агрегативно устойчивыми и обладающими канцерогенными и кумулятивными свойствами, при очистке которых, данный ме-

тод мало эффективен, т.е. не обеспечивает требуемой степени извлечения. В связи с чем, создание новых и изыскания путей интенсификации и повышения эффективности существующих способов и технологических приемов электрофлотационной очистки сточных вод является актуальной научной задачей.

Исходя из литературных данных, можно выделить 3 группы методов, повышения эффективности процессов водоочистки: химические, физические и технологические. К числу наиболее распространённых химических методов относятся: регулирование pH, коагуляция, флокуляция, осаждение. К физическим – обработка воды магнитным и электромагнитным полем, ультразвуком и ионизирующим излучением. К технологическим – оптимизация дозы реагента и последовательность его ввода в очищаемую воду, совершенствование конструкции аппарата, оптимизация гидродинамических условий интенсификации и др. [1].

Применительно к процессу электрофлотационного извлечения малорастворимых соединений хрома (III) и свинца (II) наша основная задача состоит в том, чтобы выявить основные факторы, позволяющие повысить эффективность и скорость процесса, и определить пути управления ими.

Данное направление исследования соответствует приоритетному направлению развития науки, технологий и техники в Российской Федерации «Рациональное природопользование», и Перечню критических технологий Российской Федерации – раздел «Технологии мониторинга и прогнозирования состояния окружающей среды, предотвращения и ликвидации ее загрязнения», утвержденным Президентом Российской Федерации от 7 июля 2011 г. № 899. Работа выполнялась в рамках федеральной целевой программы Минпромторга России: «Национальная система химической и биологической безопасности Российской Федерации на 2009–2013 годы» по теме «Разработка технологий, обеспечивающих предотвращение образования и ликвидацию химически опасных отходов гальванических производств» (ГК № 9411.1007500.13.971); Минобрнауки России «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2007–2013 годы» по темам «Раз-

работка технологических основ концентрирования, разделения и выделения цветных металлов для переработки жидких и твердых отходов металлургических и машиностроительных предприятий и получения новых товарных продуктов» (ГК № 16.515.11.5026), а также в рамках хоздоговорных работ.

Цель настоящей работы – Интенсификация и повышение эффективности электрофлотационного процесса извлечения малорастворимых соединений хрома (Ш) и свинца (П) из водных растворов.

В качестве объектов исследования выбраны водные растворы, содержащие малорастворимые соединения хрома (Ш) и свинца (П).

Основными направлениями исследований являются:

1. Исследование влияния физико-химических свойств водной среды (рН, ионного состава, температуры, наложения магнитного поля, присутствия поверхностно-активных веществ, флокулянтов) во взаимосвязи с дисперсностью извлекаемых малорастворимых соединений хрома (Ш) и свинца (П) и технологических параметров электрофлотационного процесса.

2. Определение условий интенсификации и повышения эффективности электрофлотационного процесса извлечения малорастворимых соединений хрома (Ш) и свинца (П) из водных растворов.

3. Разработка способов, технологических и конструкционных решений, направленных на интенсификацию и повышение эффективности электрофлотационного процесса извлечения малорастворимых соединений хрома (Ш) и свинца (П) из водных растворов.

В ходе проведения исследований получены данные, которые могут представлять широкий научный и практический интерес для разработки технологических решений очистки сточных вод от малорастворимых соединений хрома (Ш) и свинца (П).

ГЛАВА 1

Литературный обзор

1.1. Извлечение соединений хрома из сточных вод

1.1.1. Источники образования и поступления соединений хрома в сточные воды

Основными источниками образования хромсодержащих стоков являются: гальваническое производство, кожевенная, текстильная, металлургическая, химическая промышленность [2, 3].

В гальваническом производстве сточные воды, загрязненные хромсодержащими соединениями, образуются при химической и электрохимической обработке металлов и их сплавов. Соединения шестивалентного хрома содержатся в сточных водах, образовавшихся при промывке изделий от процессов хромирования, химического травления и пассивирования поверхности деталей из обычной, оцинкованной и кадмированной стали, медных сплавов, электрополирования стальных деталей, а также электрохимического анодирования деталей из алюминия [3–5].

Соединения трехвалентного хрома реже встречаются в сточных водах гальванического производства, и, в основном образуются при промывке изделий от процессов хромирования, на основе соединений трехвалентного хрома [6–8].

Кроме того, соединения трехвалентного хрома являются продуктом восстановления соединений хрома (VI) ионами железа (II), органическими восстановителями, а также появляются в результате катодного восстановления или при травлении меди.

В табл. 1 представлены основные технологические процессы, являющиеся источниками образования сточных вод, содержащие соединений хрома (III, VI) в гальваническом производстве.

Основные источники образования сточных вод, содержащие
ионы хрома (III, VI)

Группа технологических процессов	Технологический процесс
Предварительная обработка	Кислотное травление
	Щелочное травление для Al
Модификация поверхности	Фосфатирование
	Анодное окисление
	Придание блеска
	Пассивация
	Полирование
Нанесение слоя металла гальваническим способом	Хромирование
	Хромирование с фторсиликатом
	Чернение
Снятие покрытия	Снятие меди с железа
	Снятие хрома электрическое
	Снятие хрома химическое

В кожевенной промышленности хромсодержащие сточные воды образуются при выделке кожи в процессах ее дубления.

В текстильной промышленности хромсодержащие сточные воды образуются при печатании и крашении шерстяных и хлопчатобумажных пряжи и тканей и волокна.

Хромсодержащие сточные воды образуются также при производстве чернил и красок химической очистке жести, в металлургии. Из смеси хромита и магнезита изготавливают хромомагнезитовые огнеупорные изделия.

Сточные воды наряду с соединениями шести- и трёхвалентного хрома могут содержать соединения цинка, кадмия, меди, железа, а также хлориды, сульфаты, кальций, минеральные кислоты и органические соединения, взвешенные вещества.

Таким образом, сточные воды, содержащие соединения хрома (III, VI) часто встречаются на практике, и проблема очистки их является актуальной.

1.1.2. Методы очистки сточных вод от соединений хрома

Степень очистки сточных вод от соединений хрома определяется установленными нормативами и зависит от вида водного объекта, в который поступают очищенные сточные воды. Так, предельно допустимая концентрация (ПДК) в воде водных объектов рыбохозяйственного значения для хрома (VI) составляет 0,02 мг/л, а для хрома (III) – 0,07 мг/л.

В воде водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования ПДК для хрома (VI) составляет 0,05 мг/л, а для хрома (III) – 0,5 мг/л [9, 10].

Влияние хрома на процессы очистки сточных вод заключается в снижении эффективности отстаивания, торможении биохимических процессов в биофильтрах, метантенках.

Хром (VI) в концентрации 1 мг/л усиливает образование плёнки на поверхности биофильтров и приводит к заметному уменьшению образования осадка в отстойниках, резко, а при концентрации 2–5 мг/л оказывает токсическое действие на микрофлору сооружений биологической очистки стоков.

Хром (III) в концентрации 1 мг/л задерживает сбрасывание осадка на очистных сооружениях, а в концентрации 10 мг/л тормозит сбрасывание осадка в метантенках. При низкой температуре выпадение в осадок соединений хрома (III) сильно замедляется.

Методы очистки сточных вод от соединений хрома можно условно разделить на две группы:

- 1) Методы концентрирования (адсорбционные, ионный обмен, нанотехнологии);
- 2) Методы выделения осадка (отстаивание, фильтрация, электрокоагуляция, флотация, электрофлотация).

Для адсорбционного удаления ионов хрома из сточных вод обычно используют модифицированные в атмосфере водорода активированные угли [11, 12], соединения железа, например, сорбент $\text{Fe}(\text{OH})_3$ [13], железный скрап [14], различные природные биоматериалы [15], такие как сорбент коры эвкалипта

(СКЭ) [16], древесные опилки [17], летучую золу [18], кератиносодержащие материалы (шерсть, перья, рога) [19] и др.

Ионный обмен используют для извлечения ионов хрома из промывных вод в локальных циклах [20]. Метод основан на обмене между ионами, находящимися в растворе и ионами, присутствующими на поверхности ионообменной смолы.

Для извлечения ионов хрома (III) из сточных вод используют такие ионно-обменные смолы, как Indion 790 [21], хелатные смолы Amberlit IRC748, Amberlite IRC86, Diaion CR11 и Diphonix [22–24], композитные адсорбенты [25]. Применение ионообменных смол позволяет повторно использовать очищенную воду в технологическом цикле [26].

К преимуществам ионного обмена следует отнести высокую эффективность очистки, высокую концентрирующую способность по металлу, возможность получения извлеченных металлов в виде однокомпонентных растворов солей, простота аппаратов. Недостатки же метода связаны с наличием стадии регенерации ионитов и переработкой элюатов.

Для очистки от ионов хрома разработано множество способов с применением наночастиц железа [27, 28], восстановление и извлечение ионов хрома (VI) регенерируемыми полиакриламид/поливинилиденфторидными мембранами, содержащими наночастицы металлического Fe [29], удаление шестивалентного хрома из сточных вод хитозаном, допированным наночастицами FeO [30], сорбция наноразмерным магнетитом [31], использование наночастиц Fe₂O₃ [32]. Ученые Китая создали магнитный наноматериал на основе плесени и наночастиц оксида Fe (III), предназначенный для очистки промышленных сточных вод от хрома [33].

В случае очистки хромсодержащих стоков с выделением малорастворимых соединений хрома стадии водообработки выглядят следующим образом [34, 35]:

I стадия – восстановление ионов хрома (VI) до хрома (III) ;

II стадия – осаждение ионов хрома (III) в форме гидроксида хрома (III) путем подщелачивания раствора;

III стадия – выделение гидроксида хрома (III) из раствора.

Стандартным восстановителем хрома для сточных вод гальванических цехов является ион железа (II) [36–38]. При последующем осаждении трехвалентного хрома известковым молоком, образуется большой объем осадка гидроксида: на моль ионов хрома (III) – 421 г шлама [39]. Сложность обезвреживания осадка, потери хрома, а также окисление железа (II) до железа (III) в процессе хранения, требуют поиска других восстановителей для обезвреживания хромсодержащих сточных вод.

В качестве восстановителей могут быть использованы NaHSO_3 , Na_2SO_3 , SO_2 (и другие соединения четырехвалентной серы), FeSO_4 , водород, стальные стружки, бумага, гидросульфит натрия, шлифованный шлам металлообрабатывающих производств, порошкообразный алюминий и другие [40–47].

Для восстановления хрома (VI) до хрома (III) помимо химических методов, описанных выше, также используют электрохимические, например, электрокоагуляцию [48–57].

В процессе электрокоагуляции происходит растворение алюминиевых или железных анодов, сопровождающееся подщелачиванием раствора, приводящим к образованию гидроксидов металлов, которые в данном случае выступают в качестве коагулянтов [20].

К преимуществам метода можно отнести компактность установки, отсутствие необходимости в реагентах – восстановителях и осадителях, универсальность и простота обслуживания [58]. Однако тормозящим фактором его развития является большой расход металла и электроэнергии [20].

Предложен способ выделения ионов хрома из различных источников, в том числе и из отходов кожевенного производства, включающий осаждение оксидом магния [59]. Способ включает контактирование кислого раствора, содержащего сульфат-ионы и трёхвалентный хром, не менее чем с 4 молярными эквивалентами MgO или $\text{Mg}(\text{OH})_2$ на три молярных эквивалента трёхвалентного хрома дополнительно к тому количеству MgO , которое требуется для нейтрализации свободной кислоты и получения pH раствора ~ 4. При этом образуется плотный зернистый аморфный хромсодержащий осадок.

Другой способ [60] обеспечивает полное выделение трёхвалентного хрома из сточных вод при pH 7–8 путём осаждения в виде малорастворимого соединения, имеющего формулу $x\text{CrO}_3 \cdot y\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, и называемого хроматом хрома. Это соединение может быть полностью отфильтровано, подвергнуто промывке водой и растворено в кислотах.

Известен способ очистки стоков от ионов шестивалентного хрома посредством комбинированной схемы, включающей реагентное осаждение хрома в форме $\text{Cr}(\text{OH})_3$ и флотационное выделение осадка. Анионными собирателями в модельном эксперименте служат стабилизированные при pH 12 0,5 %-ые водные растворы алкилкарбоксилатов натрия: $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_8\text{COONa}$, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{COONa}$ и $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{12}\text{COONa}$ [61].

Одним из методов разделения фаз является электрофлотация. Основы метода приведены в [1, 2].

В работе [62] обоснована схема обезвреживания и очистки гальванического производства с финишной очисткой в электрофлотаторе.

В [63] приведена технологическая схема очистки хромсодержащих сточных вод с применением флотации с катионным собирателем триалкилгидразиний хлорид общей формулой $[(\text{CH}_3)_2\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{NNH}_2]^+\text{Cl}^-$ ($n = 12-14$) до нормативного уровня. Схема позволяет извлекать хром(VI) в одну стадию и отдельно от сопутствующих ионов металлов (Cu^{2+} , Ni^{2+} , Al^{3+} , Zn^{2+}).

В работе [20] исследован процесс извлечения гидроксида хрома электрофлотацией. Было установлено, степень извлечения гидроксида хрома зависит от состава исходной воды и составляет 74–88 % при времени обработки 10 мин. Для повышения степени извлечения в обрабатываемую систему одновременно вводят растворы хлорида натрия и флокулянт. При этом массовое соотношение ионов хрома к хлориду натрия должно быть не менее 1:2, а к концентрации флокулянта 1:0,2. Это позволяет за 10 минут обработки повысить степень извлечения до 95–98 %.

Одним из недостатков данного метода является узкий диапазон исходных концентраций гидроксида хрома (III) (не более 25 мг/л). Данный факт значи-

тельно осложняет возможности применения метода в промышленных условиях. Другим недостатком является обязательное применение избытка хлорида натрия, при котором наблюдается окисление хрома (III) до хрома (VI) в ходе электрофлотации.

1.1.3. Утилизация хромосодержащих соединений

Хромосодержащие осадки представляют собой твёрдую фазу, выделенные из производственных сточных вод в процессе их очистки и характеризуются различным химическим составом и свойствами, которые, в свою очередь, зависят от конкретных условий образования сточных вод (вида производства), способа очистки и условий эксплуатации очистных сооружений.

Наряду с малорастворимыми соединениями хрома в состав осадка могут входить примеси в виде солей жесткости, солей натрия (хлориды, сульфаты, нитраты, фториды), органических веществ и других соединений.

В общем случае процесс утилизации представляет собой переработку отходов, имеющих целью использование их полезных свойств. Оценка технической возможности выбора направления утилизации в конкретных условиях производится на основе анализа химического состава, агрегатного состояния, гранулометрического состава и других характеристик осадка [64].

Современное состояние науки и техники показывает, что основными направлениями утилизации хромосодержащих осадков являются металлургия, строительная индустрия и переработка с целью извлечения хрома для его дальнейшего применения [65–67].

В металлургии хромосодержащие осадки используют в основном при производстве сталей различных марок. Наиболее привлекательными направлениями утилизации осадков в строительной индустрии является их использование для получения пигментов и красок, в производстве бетонных и растворных смесей, стекла, керамики, кирпичей и других изделий [68–71].

Одним направлений утилизации является переработка хромосодержащих осадков с целью извлечения и использования хрома в различных отраслях промышленности. В настоящее время предложено несколько способов решения проблемы в этом направлении [72].

В основу реагентных способов извлечения хрома из гальваношламов положен процесс перевода ценных компонентов шлама в раствор под действием различных реагентов. Полученный при этом раствор отделяется от твёрдого остатка фильтрованием, а хром из раствора извлекается путем применения процессов осаждения или экстракции.

Часто при извлечении хрома из шламов проводят предварительный обжиг в присутствии кислорода и карбоната, гидроксида щелочных металлов и их смесей. В результате обжига образуется водорастворимая соль щелочного металла и CrO_4^{2-} и водонерастворимые соединения железа и других примесей. Полученный продукт выщелачивают водой и получают щелочной раствор с высоким содержанием растворённого CrO_4^{2-} и твёрдый осадок, содержащий примеси. После отделения осадка от раствора шестивалентный хром в растворе восстанавливают, получая отработанный раствор выщелачивания и осадок, содержащий хром (III).

1.2. Извлечение соединений свинца

1.2.1. Источники образования и поступления соединений свинца сточные воды

Источниками загрязнения поверхностных водных объектов соединениями свинца являются, прежде всего следующие отрасли производства: металлургическая промышленность; машиностроение (производство аккумуляторов, нанесение металлических покрытий); топливно-энергетический комплекс (производство этилированного бензина); химический комплекс (производство пиг-

ментов, смазок и др.); стекольные предприятия; консервное производство; деревообрабатывающая и целлюлозно-бумажная промышленность; предприятия оборонной промышленности [73, 74].

Загрязнения соединениями свинца весьма устойчивы, так как сам элемент разрушиться не может, а только переходит из одного соединения в другое и перемещается между жидкой и твердой фазами.

1.2.2. Методы очистки сточных вод от соединений свинца

Степень очистки сточных вод от соединений свинца определяется установленными нормативами и зависит от вида водного объекта, в который поступают очищенные сточные воды. Так, предельно допустимая концентрация (ПДК) в воде водных объектов рыбохозяйственного значения для свинца составляет 0,006 мг/л, а в воде водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования ПДК – 0,01 мг/л [9,10].

Наиболее распространенным методом очистки воды от свинца является сорбция. В качестве сорбента используют активированный уголь [75], оксихинолин [76] различные модифицированные сорбенты [77]. Однако в последнее время, из-за ужесточения требований к качеству питьевой воды, его начали вытеснять углеродные нанотрубки (УНТ), обладающие уникальными сорбционными характеристиками, что связано, в первую очередь, с рекордно высокой удельной поверхностью, присущей этим структурам [78].

Известен также способ микробиологической очистки от ионов свинца, при котором используют бактериальную смесь микроорганизмов, состоящую из штаммов *Rhodococcus ruber* [79].

Также очистку сточных вод от ионов свинца осуществляют обработкой их известью, калиевыми солями жирных кислот с последующим отделением образовавшихся малорастворимых соединений [80–82].

Разработан способ извлечения ионов свинца из водных растворов путём осаждения дисперсным алюминием в щелочной среде при рН 12,5–13,5 и мольном соотношении свинец: алюминий – 1:(1–2) в виде порошка или гранул [83].

В качестве реагента-осадителя может быть использован сульфид или гидросульфид натрия. Раствор реагента-осадителя дозируется в сточные воды, имеющие кислую реакцию, в сверхстехиометрических количествах, после чего происходит отстаивание в течение 1 часа, после чего образовавшийся осадок сульфида свинца отфильтровывается. Остаточное содержание ионов свинца в фильтрате не превышало 7,5 мг/л [84].

Одним из методов извлечения малорастворимых соединений свинца из водных растворов является электрофлотация [85, 86]. Как показали исследования [87] степень извлечения гидроксида свинца не превышает 5 %. Это объясняется высокой дисперсностью частиц соединений свинца и высоким положительным значением электрокинетического потенциала поверхности данных частиц в диапазоне рН 6–12. Повышение степени электрофлотационного извлечения индивидуальных малорастворимых соединений свинца достигается только в присутствии солей Al, Zn и Fe (III) и при рН среды, при которой данные металлы образуют дисперсную фазу гидроксидов металлов. Так, в присутствии соли алюминия при рН 6 степень извлечения зависит от исходной концентрации ионов свинца и находится в интервале от 59 до 76 %. Извлечение в данном случае обуславливается сорбцией ионов свинца на гидроксиде алюминия.

Извлечение ионов свинца в присутствии солей цинка эффективно происходит при полуторном избытке концентрации ионов цинка по отношению к ионам свинца. Степень извлечения ионов свинца в присутствии соли цинка практически не зависит от природы труднорастворимого соединения свинца, и составляет 92–98 %. Это объясняется близким значением рН образования гидроксидов свинца и цинка (рН 9,5–10).

Тогда как при использовании солей алюминия и железа рН гидроксидаобразования, отличающиеся на 4 единицы и природа соединений свинца существенно влияют на эффективность очистки.

Предложено для практических целей проводить электрофлотационное извлечение соединений свинца в присутствии соли цинка при pH 9,5 и соотношении и свинца к иону введенного металла 1:(0,5 – 2,5) при общем содержании металлов в воде не более 0,3 г/л [88].

Несмотря на то, что этот способ позволяет извлекать малорастворимые соединения свинца, есть существенный недостаток: требуется дополнительное введение соли металлов. Также не решена проблема извлечения гидроксида свинца. Степень его извлечения оставалась по-прежнему на нулевом уровне.

1.2.3. Утилизация соединений свинца

Одним из направлений переработки свинцовых осадков является получение свинцовых кронов с использованием хромсодержащих отходов. Свинцовые кроны представляют собой ценные пигменты состава $PbCrO_4 \cdot nPbSO_4$ или $PbCrO_4 \cdot PbO$, которые нашли применение в лакокрасочной промышленности [89].

1.3. Аппаратурное оформление электрофлотационного процесса

Существенным условием эффективной очистки сточных вод является конструктивное оформление процесса, которое зависит от многих факторов, большинство из которых взаимосвязаны и определяется геометрией флотокамер; материалом и конструкцией электродов, типом их поверхности; интенсивностью и характером движения потоков сточной воды во флотокамерах; способами удаления пенного продукта и др.

При разработке нового и совершенствовании существующего электрофлотационного оборудования основные усилия направлены на:

- повышение степени (эффективности) очистки сточной воды;
- увеличение производительности;
- снижение удельных энергозатрат;

- интенсификацию (сокращение продолжительности) процесса.

В научно-технической и патентной литературе описано значительное количество различных конструкций электрофлотационных аппаратов, применяемых в процессах водоочистки, водоподготовки, обеззараживания природных, бытовых и сточных вод, а также обработки осадков [90, 91].

К периоду начала развития электрофлотационной техники (1960-е гг.) уже существовала техника для флотационного разделения фаз. Поэтому некоторые электрофлотационные аппараты повторяют конструкции флотаторов, но с некоторыми отличиями. Так, при конструировании электрофлотаторов нет необходимости в турбулентных потоках, создающих взвешенное состояние твёрдых частиц в пульпе как при флотации. В отличие от флотаторов электрофлотационная техника требует разработки и применения электродных блоков.

На ранних стадиях (1960–1970-е гг.) развития и использования электрофлотационного процесса в технологии водоочистки выбор оборудования был весьма ограничен. Применялись в основном однокамерные электрофлотаторы периодического действия, в которых совмещается протекание всех стадий процесса электрофлотационной очистки воды. В отечественной практике такие установки получили широкое практическое применение для очистки питьевой воды, жиросодержащих сточных вод и ряда других категорий стоков.

При необходимости глубокой очистки малых объёмов сточной воды, периодически поступающей в электрофлотационный аппарат, электрический способ газонасыщения является наиболее приемлемым и имеет преимущество перед другими способами разделения фаз.

Электрофлотаторы непрерывного действия характеризуется одновременным и параллельным осуществлением всех стадий процесса очистки воды (подача очищаемой воды, выделение газа, флотация, вывод очищенной воды и удаление флотошлама). В таких аппаратах технологические параметры постоянны во времени, что обуславливает установившийся режим их работы.

Другим направлением в области конструирования является создание многокамерных (секционных) аппаратов, состоящих из двух и более последователь-

но размещённых флотокамер [92, 93]. Такие конструкции позволяют добиться многофункциональной работы отдельных камер по ступенчатому принципу разделения фаз.

Оснащение электрофлотатора дополнительной переточной секцией, расположенной между двумя другими секциями, позволяет дополнительно повысить степень очистки сточных вод [94].

При последовательном расположении нескольких одно- или двухкамерных аппаратов получают конструкции электрофлотаторов для многоступенчатой очистки воды [95]. При этом в каждой последующей ступени очищается вода с меньшей концентрацией загрязнений, чем в предыдущей ступени [96].

По форме конструкции корпуса электрофлотаторы могут быть чашевидные, прямоугольные, цилиндрические, конические, трубчатые, колонные, призматические, радиальные и др.

Выбор формы конструкции электрофлотатора определяется в основном технологическим назначением аппарата. Если есть необходимость проводить процесс с возвратом пенного продукта на многократную обработку в одном и том же аппарате, то используют колонные аппараты. Это типично для процессов, цель которых – выделение ценных компонентов [97]. Если же цель процесса – очистка стока (когда выделяемые примеси не представляют ценности), то процесс проводят без регулируемого возврата и используют аппараты прямоугольной формы [98].

Цилиндрическая форма аппарата имеет повышенные прочные свойства конструкции и удобна в изготовлении. Полезное использование площади поверхности электродов при цилиндрической форме несколько меньше, чем у электрофлотаторов, имеющих прямоугольную форму, которая обеспечивает возможность большего развития рабочей поверхности электродов за счёт увеличения размеров в одном направлении, например в длину, чего нельзя достичь при цилиндрической форме. Кроме того, при составных (многоэлементных) электродах прямоугольная форма позволяет иметь однотипные электроды, в то время как при цилиндрической форме составные части электродов в большинст-

ве случаев различаются по размерам или конфигурации.

Разработана конструкция [99] цилиндрического корпуса электрофлотатора вместо – прямоугольного. Это позволит многократно увеличить время контакта жидкости с газовыми пузырьками, что обеспечивает повышение степени очистки.

Конические электрофлотаторы конструктивно выполнены в виде усечённой пирамиды или конуса, причём корпус служит анодом, а внутренний электрод – катодом. Такие устройства позволяют регулировать зазор между электродами путём их вертикального перемещения.

В электрофлотаторах трубчатой формы одним электродом является отрезок трубопровода, другим может служить коаксиально установленный стержень, либо перфорированный диск, зажатый между двумя фланцами.

Повышение эффективности очистки сточных вод вызывает необходимость либо в совмещении процесса электрофлотации с другими физико-химическими процессами, например, электрофорезом [100], напорной флотацией [101], обработкой видимым светом [102], электрокоррекцией pH [103].

Продолжающиеся разработки по совершенствованию конструкций электрофлотационных устройств дают основания прогнозировать улучшение показателей процесса по сравнению с достигнутым уровнем.

1.4. Выводы из литературного обзора и выбор направлений исследований

Проведенные ранее исследования по использованию электрофлотации для извлечения малорастворимых соединений хрома (III) и свинца показали, что требуется проведение дополнительных исследований, направленных на интенсификацию и повышение эффективности процесса.

В частности, необходимо провести дополнительные исследования по влиянию физико-химических свойств водной среды (рН, ионного состава, температуры, наложения магнитного поля, присутствия поверхностно-активных веществ, флокулянтов) на дисперсность извлекаемых соединений и эффективность процесса.

Отсутствие данных по проведению процесса в проточном режиме требует разработки и создания электрофлотационных установок и проведения на них исследований.

Таким образом, можно сформулировать следующие основные направления исследований:

- исследование влияния физико-химических свойств водной среды (рН, ионного состава, температуры, наложения магнитного поля, присутствия поверхностно-активных веществ, флокулянтов) во взаимосвязи с дисперсностью извлекаемых соединений и технологических параметров электрофлотационного процесса;

- определение условий интенсификации и повышения эффективности электрофлотационного процесса извлечения дисперсной фазы хрома (III) и свинца (II) из водных растворов в стационарном и проточном режимах;

- разработка способов, технологических и конструкционных решений, направленных на интенсификацию и повышение эффективности электрофлотационного процесса извлечения малорастворимых соединений хрома (III) и свинца (II) из водных растворов.

МЕТОДИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

2.1. Методика проведения экспериментальных исследований

С целью установления кинетических закономерностей электрофлотационного процесса извлечения малорастворимых соединений хрома и свинца из водных систем и изыскания путей интенсификации и повышения эффективности процесса исследования проводились по следующим основным направлениям:

1. Лабораторные исследования по извлечению малорастворимых соединений хрома (III) и свинца (II) из водных систем, имитирующих номенклатуру и уровень загрязняющих компонентов в сточных водах промышленных производств, на установках непроточного и проточного типа, а также экспериментальных стендах.

При использовании установок непроточного типа (стационарный режим) изучалось влияние величины рН, температуры и химического состава среды, природы и концентрации электролитов, коагулянтов, поверхностно-активных веществ, флокулянтов, исходной концентрации ионов хрома и свинца, объемной плотности тока ($i_{об}$), продолжительности процесса электрофлотации ($\tau_{эф}$) и других факторов.

При использовании установок проточного типа (динамический режим) изучалось влияние удельного расхода и кратности обмена очищаемой воды ($K_{об}$), объемной плотности тока в флотокамерах и продолжительности пребывания воды в них.

2. Исследования на промышленных установках в производственных условиях с целью проверки и уточнения технологических параметров и режимов процессов водоочистки полученных в рамках лабораторных исследований.

2.2. Лабораторные установки и экспериментальные стенды

2.2.1. Установка для проведения электрофлотационного процесса в стационарном режиме

Схема установки для проведения электрофлотационного процесса в стационарном режиме приведена на рис. 1. Установка изготовлена из оргстекла в виде вертикальной колонны 1 с внутренним диаметром 40 мм и общей высотой 800 мм. В нижней части расположен электродный блок 2, состоящий из катода 5 и анода 4, расположенных, друг относительно друга горизонтально на расстоянии 10 мм, при этом сетчатый катод расположен сверху, а пластинчатый анод – снизу. Края электродов изолированы друг от друга с помощью резиновой прокладки 6. Материал катода – нержавеющая сталь, размер сетчатых ячеек – 0,5 x 0,4 мм, толщина проволоки – 0,3 мм. Материал анода – титан, покрытый активным слоем из смешанных изоморфных оксидов титана, кобальта и рутения (ОРТА). По высоте колонны расположены вентили 3 для отбора проб воды. Питание электродов осуществляется источником постоянного тока типа Б5-47 (выходное напряжение 0–29,9 В, ток нагрузки 0–2,99 А).

Предварительно подготовленную очищаемую воду заливают в колонну сверху. Далее включают источник тока и регулятором тока устанавливают заданную величину тока, отмечая время начала электрофлотации.

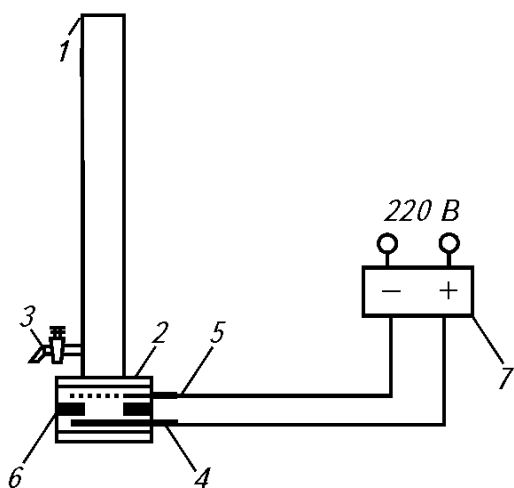


Рис. 1. Схема лабораторной установки для проведения электрофлотационного процесса очистки в стационарном режиме:

1 – колонна, 2 – электродный блок;
3 – вентиль; 4 – анод; 5 – катод;
6 – прокладка; 7 – источник постоянного тока

Для оценки эффективности электрофлотационного процесса в зависимости от времени пребывания очищаемой воды в электрофлотационной установке отбирают пробы воды из вентиля через определённые промежутки времени после начала опыта.

2.2.2. Установка для проведения электрофлотационного процесса в динамическом режиме

Схема конструкции лабораторной установки для проведения электрофлотационного процесса в динамическом (проточном) режиме приведена на рис. 2. Двухкамерная электрофлотационная установка представляет собой корпус 1 прямоугольного сечения, изготовленный из оргстекла. Корпус разделён вертикальной перегородкой 2 на две флотокамеры 3 и 4. Соотношение объёмов флотокамер составляет 1:2. В нижней части флотокамер 3 и 4 расположены электродные блоки, состоящие из анодов 5 и катодов 6, представляющие собой вертикально расположенные пластины толщиной 1 мм и высотой 10 мм с межэлектродным расстоянием 5 мм. При рабочей высоте 550 мм объём первой флотокамеры составляет 1,5 л, а второй – 2,5 л.

Корпус электрофлотационной установки оборудован патрубками для ввода очищаемой воды 7, раствора реагента (например, полиэлектролита) 8, вывода очищенной воды 9 и флотошлама 10.

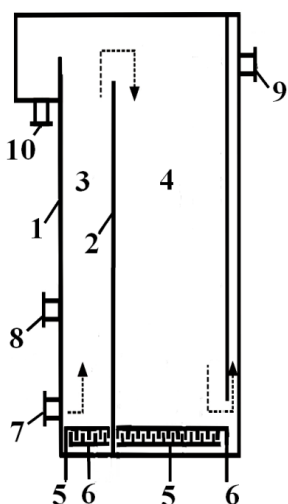


Рис. 2. Схема лабораторной установки для проведения электрофлотационного процесса в динамическом режиме:

1 – корпус; 2 – перегородка переливная;
3, 4 – флотокамеры; 5 – аноды; 6 – катоды;
7 – патрубок для ввода очищаемой воды;
8 – патрубок для ввода реагента; 9 – парубок для отвода очищенной воды; 10 – парубок для отвода флотошлама

2.2.3. Экспериментальный стенд для исследования процессов очистки водных систем от малорастворимых соединений тяжелых и цветных металлов

В ходе выполнения исследований был создан и использован в процессе исследований лабораторный экспериментальный стенд, моделирующий технологические системы очистки сточных вод и условия эксплуатации водоочистного оборудования в динамическом режиме.

На рис. 3 представлена схема экспериментального стенда для исследования процесса очистки водных систем от малорастворимых соединений хрома (Ш), свинца и других тяжелых и цветных металлов с использованием электрофлотационной установки.

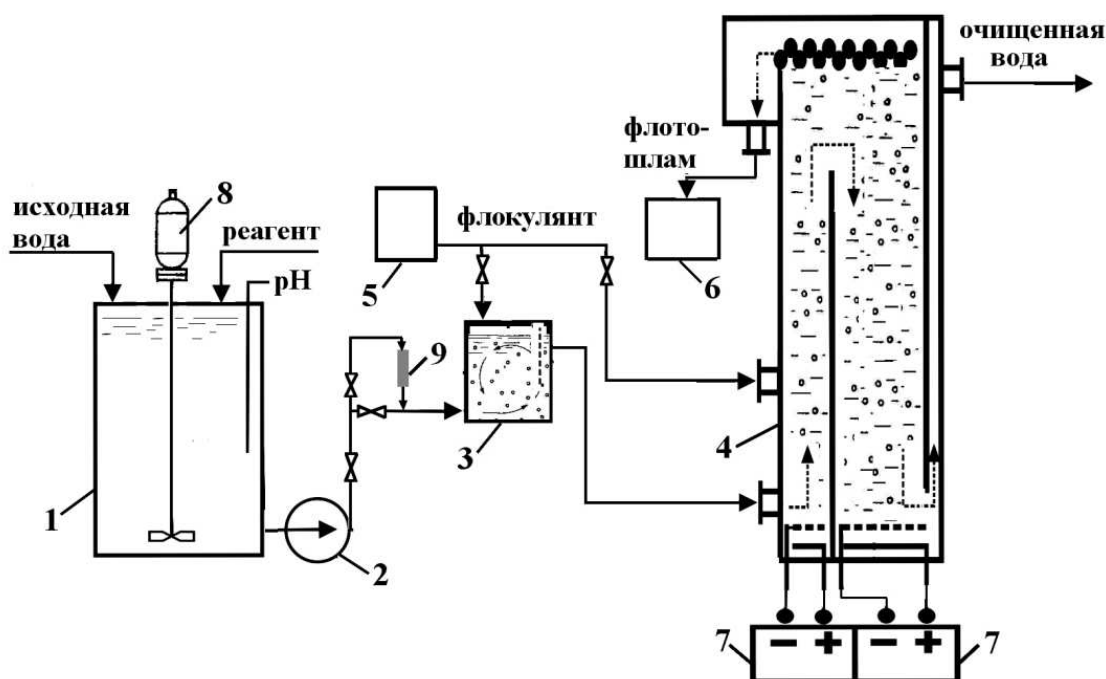


Рис. 3. Схема экспериментального стенда для исследования процесса очистки водных систем от малорастворимых соединений тяжелых и цветных металлов с использованием электрофлотационной установки:

- 1 – усреднитель; 2 – насос; 3 – смеситель; 4 – электрофлотационная установка; 5 – дозатор раствора флокулянта; 6 – сборник флотошлама; 7 – источники постоянного тока; 8 – мешалка; 9 – устройство магнитной обработки

Стенд включает следующие основные элементы: усреднитель 1, оборудованный перемешивающим устройством 8 и датчиком рН; насос 2; смеситель 3; электрофлотационная установка 4; дозатор раствора флокулянта 5; сборник флотошлама 6; источники постоянного тока 7; устройство для магнитной обработки воды 9.

2.3. Приготовление модельных растворов

Объектами исследования являлись коллоидно-дисперсные системы малорастворимых соединений хрома (III) и свинца (II) в водных растворах, в присутствии анионов, катионов, поверхностно-активных веществ, флокулянтов и электролитов.

Перед началом каждого эксперимента готовили рабочие растворы. Модельные (рабочие) растворы, представляют собой водные системы, имитирующие номенклатуру и заданный уровень загрязняющих компонентов производственных сточных вод. Приготовление модельных растворов осуществляется из стандартных растворов 1 %-ной концентрации. В этом случае, в емкость вносят заданный объём стандартного раствора и доводят объём раствора до метки дистиллированной или водопроводной водой.

Перечень основных минеральных веществ, используемых для приготовления стандартных растворов, приведен в табл. 2. Каждое вещество может быть использовано самостоятельно или в различном сочетании друг с другом. Для приготовления исследуемых растворов использовали реактивы марки «ч» и «хч».

При исследовании влияния фоновых электролитов в рабочие растворы, при тщательном механическом перемешивании механическим перемешивающим устройством, дополнительно вводили заданное количество солей натрия (NaCl , NaNO_3 , Na_2SO_4). Концентрация солей не превышала 100 г/л.

Для получения частиц дисперсной фазы малорастворимых гидроксидов металлов, в рабочие растворы порционно (по 1 мл) вводили 1 %-й раствор NaOH до достижения заданных значений рН.

Перечень основных минеральных веществ, используемых для приготовления стандартных растворов

Ион металла	Наименование вещества (химическая формула)
Хром (III)	Азотнокислый хром (III) 9-водный ($\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$)
Свинец	Азотнокислый свинец ($\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$)
Алюминий	Сернокислый алюминий (III) 18-водный ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$)
Железо (II)	Сернокислое железо (II) 7-водное ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)
Железо (III)	Хлорид железа (III) 6-водный ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)
Кадмий	Сернокислый кадмий (II) 8-водный ($3\text{CdSO}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$)
Медь	Сернокислая медь (II) 5-водная ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)
Никель	Сернокислый никель (II) 7-водный ($\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)
Цинк	Сернокислый цинк (II) 6-водный ($\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)
Сульфаты	Натрий сернокислый (Na_2SO_4)
Хлориды	Натрий хлористый (NaCl)
Нитраты	Натрий азотнокислый (NaNO_3)

Скорость вращения мешалки механического перемешивающего устройства во время приготовления растворов – не более 150 об/мин. После образования дисперсной фазы, скорость перемешивания плавно снижали до 40 об/мин, при необходимости в системы вводили растворы флокулянтов, и осуществляли перемешивание в течение 2–3 мин.

Рабочие растворы флокулянтов (синтетических водорастворимых полимеров) 0,1 %-й концентрации готовили растворением требуемой навески сухого полимера или геля (навеска рассчитывается с учётом содержания основного вещества на безводный продукт) в расчётном количестве дистиллированной воды. Приготовление рабочего раствора полимера проводили при постоянном перемешивании на магнитной мешалке при температуре раствора плюс 20–40°C. Время перемешивания от 0,5 до 2 ч. Ввод рабочего раствора флокулянта в пробы, содержащие загрязняющие вещества, осуществлялся после регулирования pH раствора и образования частиц дисперсной фазы.

В ходе экспериментов на различных дисперсных системах было исследовано влияние более 20 образцов флокулянтов серий Superfloc, Ferrocryl, Praestol, Zetag, а также марок ПАА, ЛТ 30, М 10. Для регулирования кислотности среды использовались 0,1 н растворы едкого натра NaOH и серной H₂SO₄.

В процессе выполнения исследований использовались следующие *средства измерений, приборы и лабораторное оборудование*: весы лабораторные ACCULAB с наибольшим пределом взвешивания 200 г и ценой деления 0,01 г; рН-метр Экотест 2000 (область измерения рН от 0 до 14); бумага индикаторная универсальная рН 1–14; мешалка магнитная с подогревом; плитка электрическая с закрытой спиралью и регулируемой мощностью нагрева; секундомер с ценой деления секундной шкалы 0,2 с; установка получения дистиллированной воды модели 721; стаканы вместимостью 500 и 1000 см³; цилиндры мерные вместимостью 25, 50, 100, 250 и 1000 см³; пипетки мерные лабораторные стеклянные 2-го класса точности вместимостью 0,5; 1,0; 2,0; 5,0; 10,0 см³; колбы мерные наливные вместимостью 500 и 1000 см³; пробирки мерные вместимостью 10 см³; посуда стеклянная (в том числе тёмного стекла) для хранения проб и растворов вместимостью 0,1; 0,25; 0,5 и 1,0 дм³; фильтровальная бумага и др.

2.4. Определение массовых концентраций ионов металлов в водных растворах

Определение массовой концентрации (далее концентраций) растворённых форм и суммы растворённых и нерастворённых форм (далее сумма форм) хрома в водных растворах осуществлялось фотометрическим методом, основанном на реакции дифенилкарбазида в кислой среде с бихромат-ионами с образованием соединения фиолетового цвета, в котором хром содержится в восстановленной форме в виде хрома (III), а дифенилкарбазид окислен до дифенилкарбазона в соответствии со стандартной методикой [104]. Настоящая методика обеспечивает получение результатов анализа с погрешностью, не превышающей значений, приведённых в табл. 3.

Значения показателей точности, повторяемости и воспроизводимости методики

Диапазон измерений, мг/дм ³	Показатель точности (границы относительной погрешности при вероятности Р = 0,95), ± δ, %	Показатель повторяемости (относительное среднее квадратическое отклонение повторяемости), δ _г , %	Показатель воспроизводимости (относительное среднее квадратическое отклонение воспроизводимости), δ _в , %
от 0,01 до 0,1 вкл.	40	10	15
св. 0,1 до 1,0 вкл.	18	5	7

Измерение проводят при длине волны $\lambda = 540$ нм. В одной порции пробы проводят окисление хрома(III) до хрома(VI) персульфатом и определяют суммарное содержание в пробе обеих форм хрома, в другой порции пробы окисление хрома(III) не проводят и определяют только содержание хрома(VI). По разности между полученными результатами находят содержание хрома(III).

Для измерения массовых концентраций хрома, находящегося в водных растворах в смеси с другими металлами, а также других металлов использовался метод атомно-абсорбционной спектроскопии, основанный на измерении оптической плотности (или абсорбции) пламени на соответствующих каждому металлу длинах волн, при введении в пламя анализируемых проб и градуировочных растворов.

Анализ проводили по стандартизированной методике на атомно-абсорбционном спектрометре КВАНТ-АФА с пламенным атомизатором и дейтериевым корректором. Определение концентраций хрома проводилось при автоматизации пробы в восстановительном воздушно-ацетиленовом пламени, железа, кадмия, кобальта, марганца, меди, никеля, свинца и цинка в пламени пропан-бутан/воздух. Диапазоны определяемых концентраций металлов и предел возможных значений погрешности результатов анализа с доверительной вероятностью Р = 0,95 приведены в табл. 4.

Диапазон определяемых концентраций металлов и предел возможных значений погрешности результатов анализа

Металл	Диапазон определяемых концентраций, мг/л	Предел возможных значений погрешности результатов анализа Δ , мг/л
Cr	0,02÷5,0	0,10C + 0,007
Pb	0,05÷10,0	0,10C + 0,010
Fe	0,02÷5,0	0,06C + 0,007
Cd	0,01÷1,0	0,18C + 0,003
Al	0,02÷5,0	0,08C + 0,006
Cu	0,01÷4,0	0,10C + 0,003
Ni	0,02÷5,0	0,08C + 0,008
Zn	0,01÷1,0	0,16C + 0,002

C – среднее арифметическое двух результатов анализа

Если концентрация металла в анализируемой пробе превышала верхнюю границу диапазона, то проба разбавлялась, таким образом, чтобы концентрация металла соответствовала регламентированному в таблице 3 диапазону; если концентрация металла в анализируемой пробе была ниже нижней границы диапазона, то проба концентрировалась упариванием.

Концентрацию растворённых форм металлов $c_{\text{ф}}$ определяли в фильтрованной пробе; концентрацию суммы растворённых и нерастворённых форм $c_{\text{общ}}$ – после кислотной обработки не фильтрованной пробы; концентрацию нерастворённых форм $c_{\text{дф}}$ рассчитывали по разности найденных значений концентраций суммы растворённых и нерастворённых форм $c_{\text{общ}}$ и растворённых форм $c_{\text{ф}}$.

2.5. Измерение размера и дисперсности частиц

Определение размера и дисперсности частиц соединений тяжелых и цветных металлов, находящихся во взвешенном состоянии в водной среде, осуществляется посредством лазерной дифракции, используя физический принцип рассеивания электромагнитных волн, с помощью лазерного анализатора частиц «Analysette NanoTec/MikroTec/XT» («Анализетте 22 Нано-

Тек/Микротек»), состоящий из блока диспергирования в жидкой среде, регулируемого центробежного насоса с максимальной подачей 5 л/мин., проточной измерительной ячейки для установки в блок диспергирования, компьютера (стандартный Windows ПА, 2.4 ГГц тактовой частоты, минимум 500 Мб свободного места на жестком диске, 1 Гб RAM, Windows 2000, XP), и лазерного принтера. Диапазон измерений составляет от 10 нм до 1000 мкм. Лазерный анализатор частиц [105].

Лазерный анализатор частиц после обработки данных выдает значения среднего размера частиц и обеспечивает построение интегральных и дифференциальных кривых распределения частиц по размерам в виде графиков.

Кривая интегрального (суммарного) распределения частиц $Q(x)$ показывает стандартизированное общее количество всех частиц с эквивалентными диаметрами меньше или равными x . Каждая точка на кривой распределения показывает общий компонент количества всех частиц между x_{min} и x . Общий вид такой кривой для полидисперсной системы представлен на рис. 4, а.

Более наглядное представление о распределении частиц в системе по размерам дает дифференциальная кривая распределения, представляющая собой зависимость относительной частоты содержания частиц от их размера (рис. 4, б).

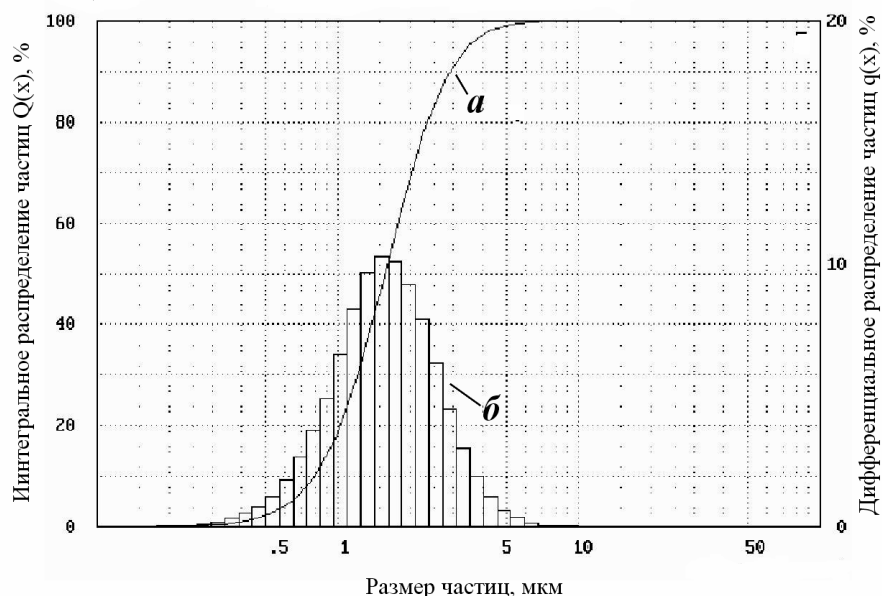


Рис. 4. Интегральные (а) и дифференциальные (б) кривые распределения частиц дисперсной фазы металлов по размерам

Измерение проводят при длине волны $\lambda = 540$ нм. В одной порции пробы проводят окисление хрома(III) до хрома(VI) персульфатом и определяют суммарное содержание в пробе обеих форм хрома, в другой порции пробы окисление хрома(III) не проводят и определяют только содержание хрома(VI). По разности между полученными результатами находят содержание хрома(III).

Кривая дифференциального распределения частиц часто напоминает очертания колокола, однако, также могут быть получены кривые распределения плотности с двумя и более вершинами. В соответствие с $dQ(x) = q(X) dx$, $q(x)$ это компонент количества $dQ(X)$, содержащийся в интервале dx для частиц между x и $x + dx$.

2.6. Измерение электрокинетического потенциала частиц

Относительное движение фаз дисперсных систем можно наблюдать под действием электрического поля, что обусловлено наличием на межфазных поверхностях двойного электрического слоя (ДЭС), возникающего вследствие межфазного взаимодействия.

Различают три механизма образования двойных электрических слоев: 1) поверхностная диссоциация функциональных групп, 2) адсорбция ионов электролитов и 3) ориентирование полярных молекул на межфазной границе. В результате указанных взаимодействий поверхность со стороны одной фазы заряжается положительно, а со стороны другой – отрицательно.

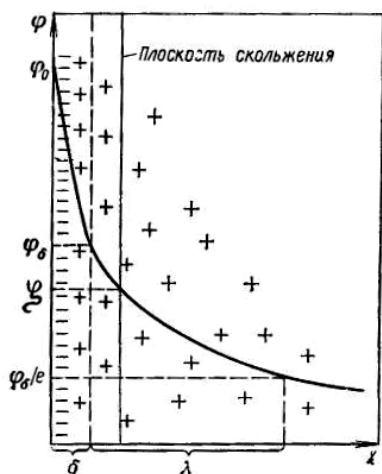


Рис. 5. Двойной электрический слой и изменение в нём потенциала

Двойной электрический слой состоит из заряженной поверхности с потенциалом ϕ_0 и противоположно заряженной части слоя, в которой находятся противоионы (рис. 5). Одна часть противоионов примыкает непосредственно к поверхности, образуя плотный (адсорбционный) слой – слой Гельмгольца. Другая часть противоионов под действием теплового движения распространяется в глубь фазы, образуя так называемый диффузионный слой, или слой Гуи.

По теории Гуи — Чемпена противоионы диффузной части ДЭС распределяются в поле поверхностного потенциала в соответствии с законом Больцмана. Теория показывает, что потенциал в диффузной части слоя снижается с расстоянием по экспоненте. В соответствии с теорией толщина диффузной части слоя равна:

$$\lambda = \frac{l}{\chi} = \sqrt{\frac{\varepsilon \varepsilon_0 R T}{2 F^2 I}} = k \sqrt{\frac{\varepsilon T}{\sum_i c_{oi} z_i^2}} \quad (1)$$

где χ – величина, обратная толщине диффузионной части слоя; ε – относительная диэлектрическая проницаемость среды; ε_0 – электрическая постоянная; F – постоянная Фарадея; I – ионная сила раствора; T – температура раствора; c_{oi} – концентрация иона в растворе, z_i – заряд иона электролита

Из уравнения (I) следует, что толщина диффузионной части слоя уменьшается с ростом и концентрации электролита, заряда его ионов и с понижением температуры.

При движении одной фазы относительно другой на плоскости скольжения происходит разрыв ДЭС (как правило, в диффузной части) и возникновение электрокинетического («дзета») ζ -потенциала (рис. 5).

Измерение электрокинетического потенциала частиц дисперсной фазы малорастворимых соединений хрома (III) и свинца проводили при помощи лазерного анализатора характеристик частиц субмикронного и нанодиапазона типа «Malvern Zetasizer Nano» и осуществлялось за счет использования технологии M3-PALS, сочетающей частотный и фазовый анализ рассеянного света и осно-

вано на измерении электрофоретической подвижности частиц $u_{эф}$ в жидкости под действием приложенного электрического поля в соответствии с уравнением Генри

$$u_{эф} = \frac{eE\zeta}{\pi\eta l}, \quad (2)$$

где e – диэлектрическая проницаемость; ζ – дзета-потенциал частицы, π – число Пи; η – динамический коэффициент вязкости жидкости; E – разность потенциалов на электродах; l – расстояние между электродами.

Измерение электрофоретической подвижности частиц основано на определении скорости движения частиц методом Доплера (метод LDV – Laser Doppler Velocimetry). Для измерений ζ -потенциала частиц в любой точке измерительного объема помимо регистрации изменения частоты падающего света от частиц, движущихся в быстро- и медленно-переменном электрическом поле используется фазовый анализ рассеянного света. При этом регистрируется сдвиг фаз между рассеянным светом и светом опорного луча, что повышает точность измерения частиц с малой подвижностью.

Все этапы измерительного процесса: оптимизация условий, сбор данных и результат, отображаются в режиме реального времени при помощи установленного в приборе программного обеспечения [106].

2.7. Обработка результатов измерений

Число измерений одних и тех же величин при одинаковых условиях проведения опыта составляет не менее двух. Обработка полученных результатов осуществлялась с помощью пакета статистического анализа Microsoft Excel. За результат принимается среднее арифметическое из результатов, полученных при всех измерениях, расхождение между которыми не превышает 10 % от среднего значения определяемой величины, при доверительной вероятности $P = 0,95$.

Эффективность электрофлотационного процесса оценивали по степени извлечения α с округлением до 0,1 % по формуле

$$\alpha = \frac{c_{исх} - c_{ост,\tau}}{c_{исх}} 100 \%, \quad (3)$$

где $c_{исх}$ – исходная концентрация загрязняющего компонента, мг/л; $c_{ост,\tau}$ – остаточная концентрация загрязняющего компонента в определённый момент времени τ , мг/л.

Исследования выполнялись с использованием аналитического оборудования центра коллективного пользования РХТУ им. Д.И.Менделеева.

ГЛАВА 3

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ.

ЭЛЕКТРОФЛОТАЦИОННОЕ ИЗВЛЕЧЕНИЕ МАЛОРАСТВОРИМЫХ СОЕДИНЕНИЙ ХРОМА (Ш)

3.1. Влияние рН среды на поверхностные характеристики и электрофлотационную активность малорастворимых соединений хрома (Ш)

Формирование дисперсной фазы является одной из определяющих стадий процесса электрофлотационного извлечения ионов металлов из сточных вод. Перевод ионов в дисперсную форму осуществляется путём введения в растворы неорганических реагентов, например, щёлочи, фосфатов или карбонатов, способных реагировать с ионами металлов с образованием малорастворимых соединений.

Одним из способов извлечения ионов металлов является выделение их в виде малорастворимых соединений с использованием кислотно-основных реагентов (т.е. путём регулирования рН среды), что, кроме всего прочего, позволяет повторно использовать извлекаемые соединения.

Анализ диаграмм Пурбе показывает, что в зависимости от рН среды, ионы металлов существуют в виде малорастворимых соединений или растворимых комплексов и свободных ионов. Природа образующихся соединений определяется валентным состоянием извлекаемого металла и зависит от потенциала среды [107].

При изменении рН, как известно, происходит смещение равновесия реакций диссоциации воды, кислот, оснований и гидроксокомплексов металлов.

В связи с этим, основным критерием, которым руководствуются при выборе рН среды для проведения процесса электрофлотационной очистки, является минимальная растворимость образующихся частиц дисперсной фазы, что, очевидно, способствует максимально полному извлечению ионов металлов из сточных вод.

В то же время, величина рН среды способна оказывать влияние на поверхностные характеристики частиц дисперсных соединений, в частности на размер и заряд. Как известно, поверхностные характеристики могут оказывать влияние на электрофлотационный процесс через два основных фактора [108].

- 1) эффективность взаимодействия частиц с пузырьками электродного газа;
- 2) эффективность протекания коагуляционных процессов и образование устойчивых флотокомплексов.

Анализ литературных данных показал, что у многих оксидов и гидроксидов в области рН 7–11 происходит полная компенсация потенциалобразующего слоя, т.е. все противоионы находятся в адсорбционном слое. В этом случае ζ -потенциал становится равным нулю, наблюдается изоэлектрическая область, в которой возможно наиболее полное удаление частиц твердой фазы методом электрофлотации.

С другой стороны известно, что в большинстве случаев размер частиц играет определяющую роль в эффективности извлечения частиц дисперсной фазы (в некоторых случаях исключение составляют частицы с резко отрицательным зарядом) [108, 109].

В связи с этим, представляется актуальным проведение анализа влияния растворимости, дисперсных характеристик и заряда частиц малорастворимых соединений хрома (III) на их электрофлотационную активность в водных растворах и определение факторов, оказывающих максимальное влияние на эффективность процесса электрофлотационной очистки.

Согласно диаграмме Пурбе (рис. 6) для соединений хрома в области рН 5–10, хром может находиться в виде $\text{Cr}(\text{OH})_3$.

Определено влияние рН раствора на растворимость частиц дисперсной фазы хрома (III) при исходной концентрации ионов хрома 50 мг/л (рис. 7, 11 крив. 1).

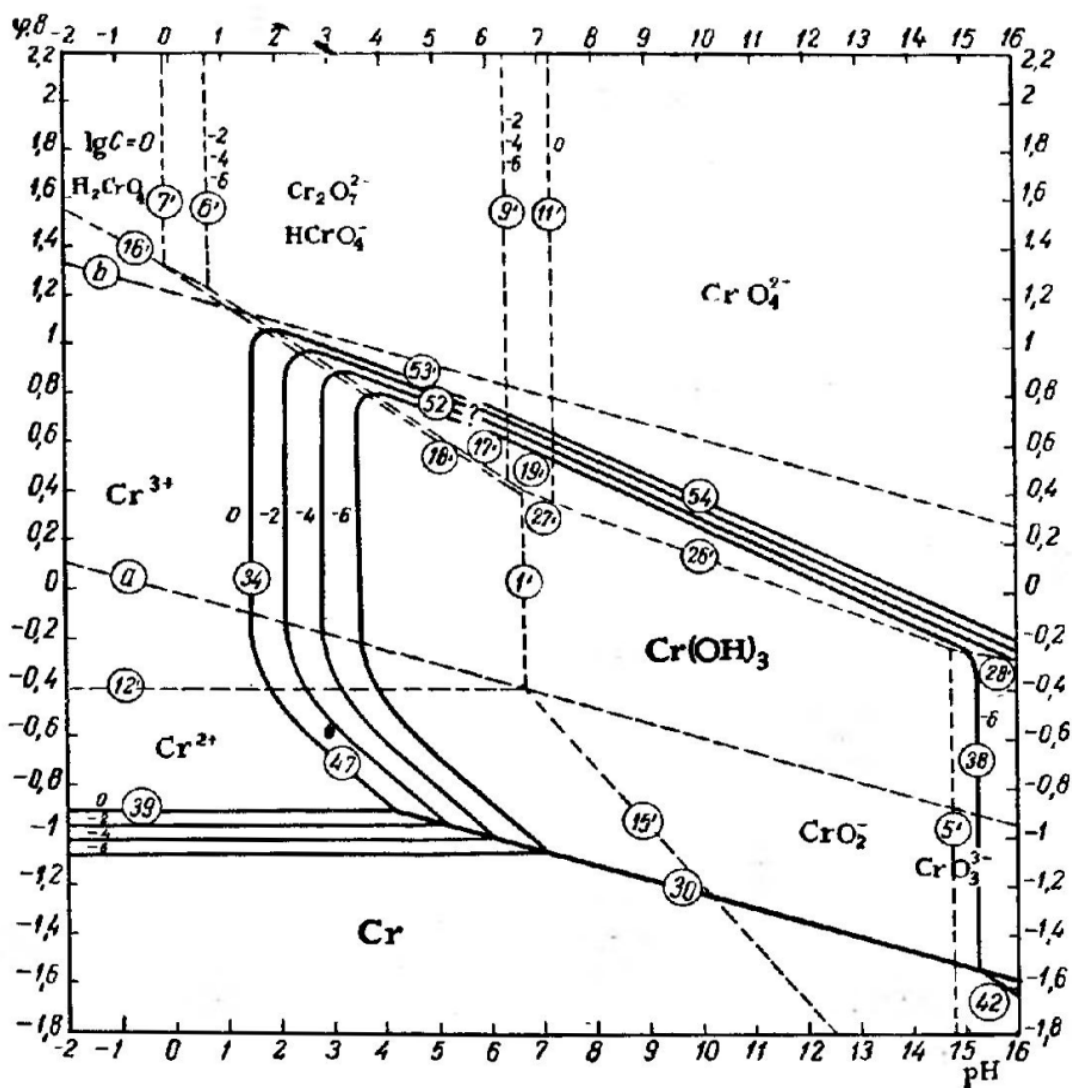


Рис. 6. Диаграмма $\phi - \text{pH}$ для системы хром – вода при 25°C

Установлено, что при pH 7–8 более 95 % хрома (III) находится в малорастворимом виде, что позволяет проводить очистку сточных вод методом электрофлотации. Наименьшая остаточная концентрация достигается при pH 7,8 и составляет 0,05 мг/л. При увеличении значений pH до 9 резко увеличивается остаточная концентрация хрома (III) в фильтрате.

Исследовано влияние pH на значения ζ -потенциала частиц дисперсной фазы хрома (III) (рис. 8, 11 крив. 3).

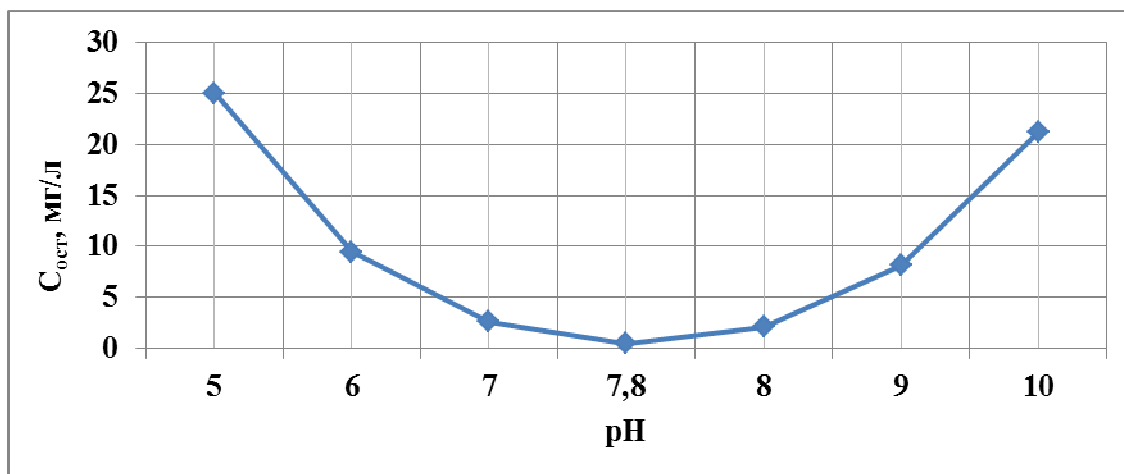


Рис. 7. Зависимость остаточной концентрации ионов хрома (III) в фильтрате от pH среды

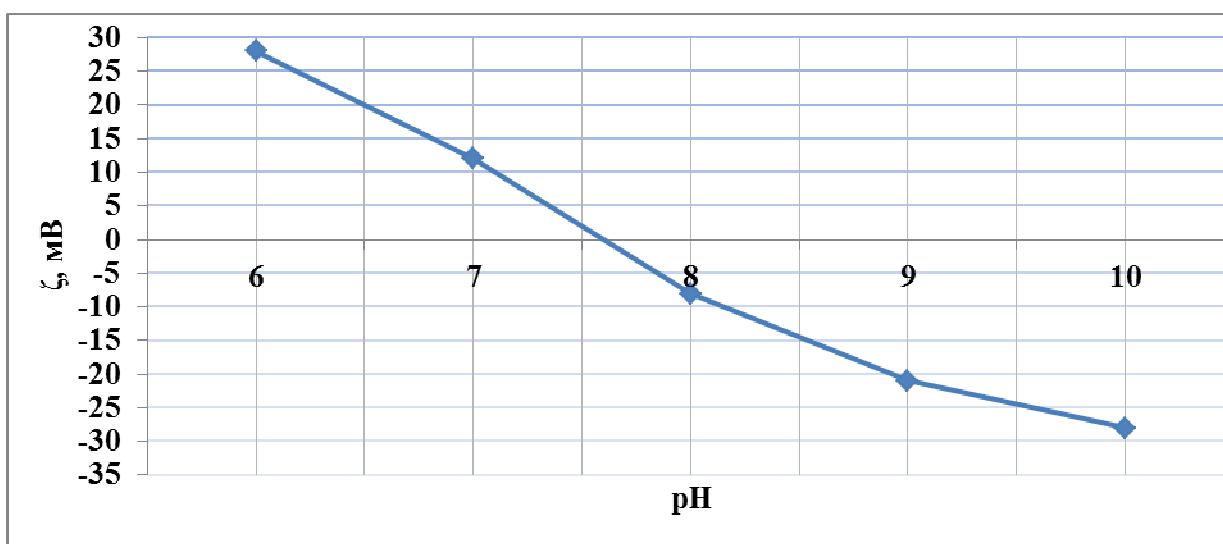


Рис. 8. Зависимость ζ -потенциала частиц дисперсной фазы хрома (III) от pH раствора

Установлено, что кривая зависимости ζ -pH пересекает ось абсцисс при pH ~ 7,8 (изоэлектрическая точка ИЭТ) (рис. 8, 11 крив. 3), далее происходит перезарядка поверхности частиц, знак заряда меняется с положительного на отрицательный. Наблюдается резкое снижение значений электрокинетических потенциалов: с повышением pH раствора до 10, значение ζ -потенциала снижается до минус 28 мВ.

Проведены измерения среднего размера частиц гидроксида хрома в зависимости от pH раствора (табл. 5, рис. 11, крив.2).

Зависимость среднего размера частиц и содержания мелкодисперсной фазы гидроксида хрома (III) от pH раствора

Показатель	pH						
	5	6	7	7,5	8	9	10
d_{cp} , мкм	7	11	13,5	13,5	13	9	5
$d < 10$ мкм, %	88	56	35	34	40	63	70

Установлено, что повышение pH раствора с 5 до 7,5 приводит к увеличению среднего диаметра частиц (d_{cp}) с 7 до 13,5 мкм соответственно. Содержание мелкодисперсной фазы с размером частиц меньше 10 мкм сокращается с 88 % до 34 %. Повышение pH раствора до 10 приводит к снижению значения d_{cp} до 5 мкм и увеличению общего содержания мелкодисперсной фазы до 70 % (табл. 5).

На рис. 9 и 10 представлены дифференциальная и интегральная кривые распределения частиц дисперсной фазы хрома (III) по размерам при pH 7,5.

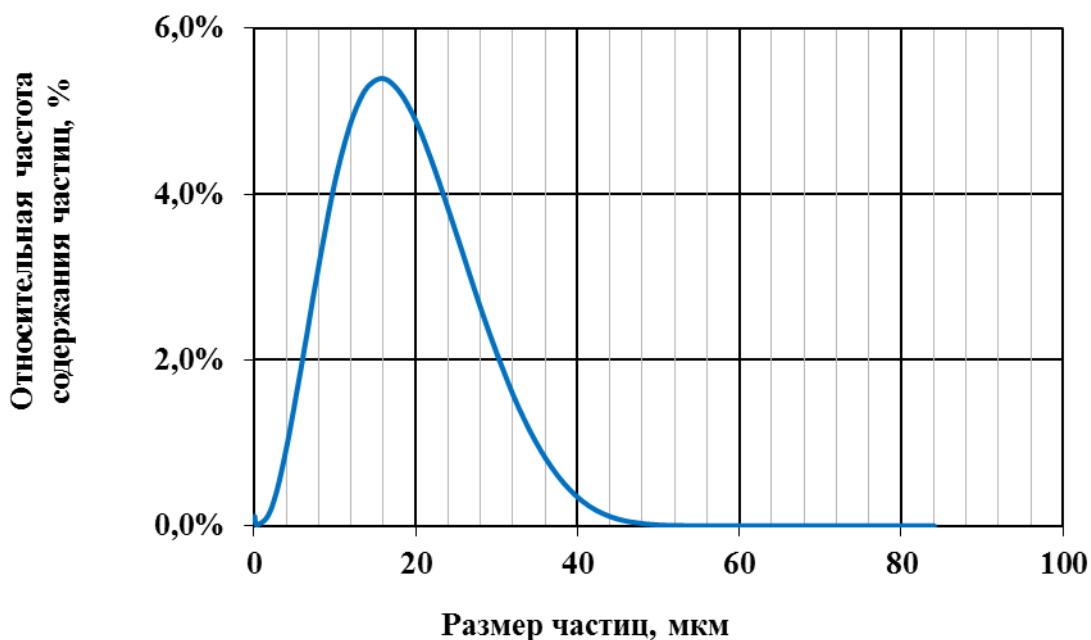


Рис. 9. Дифференциальная кривая распределения частиц дисперсной фазы хрома (III) по размерам при pH 7,5

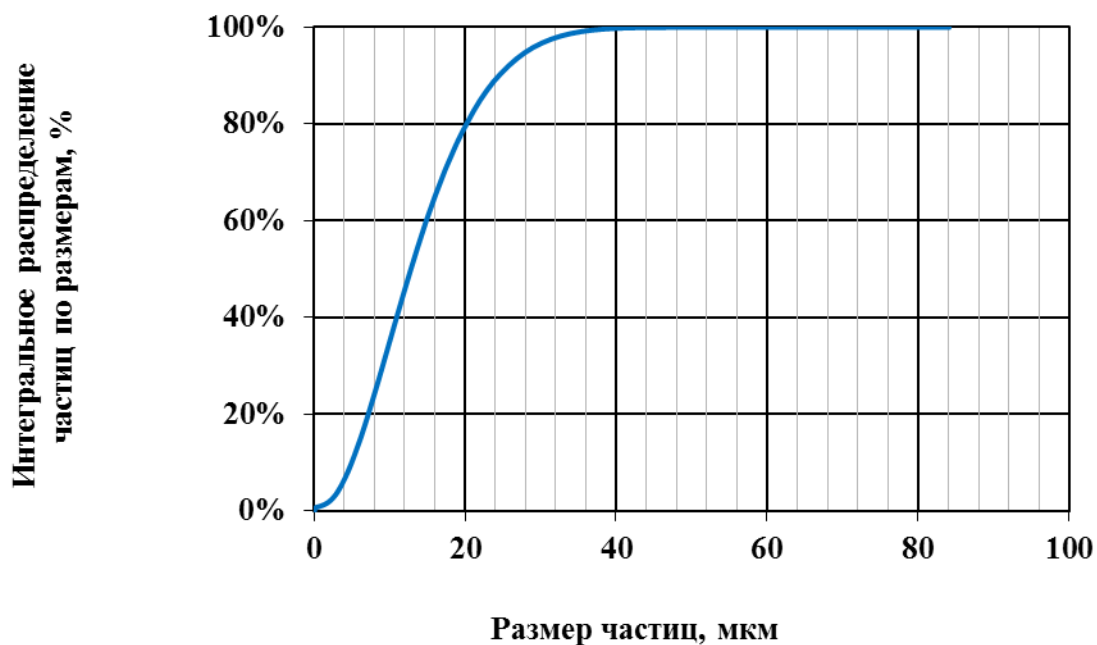


Рис. 10. Интегральная кривая распределения частиц дисперсной фазы хрома (III) по размерам при pH 7,5

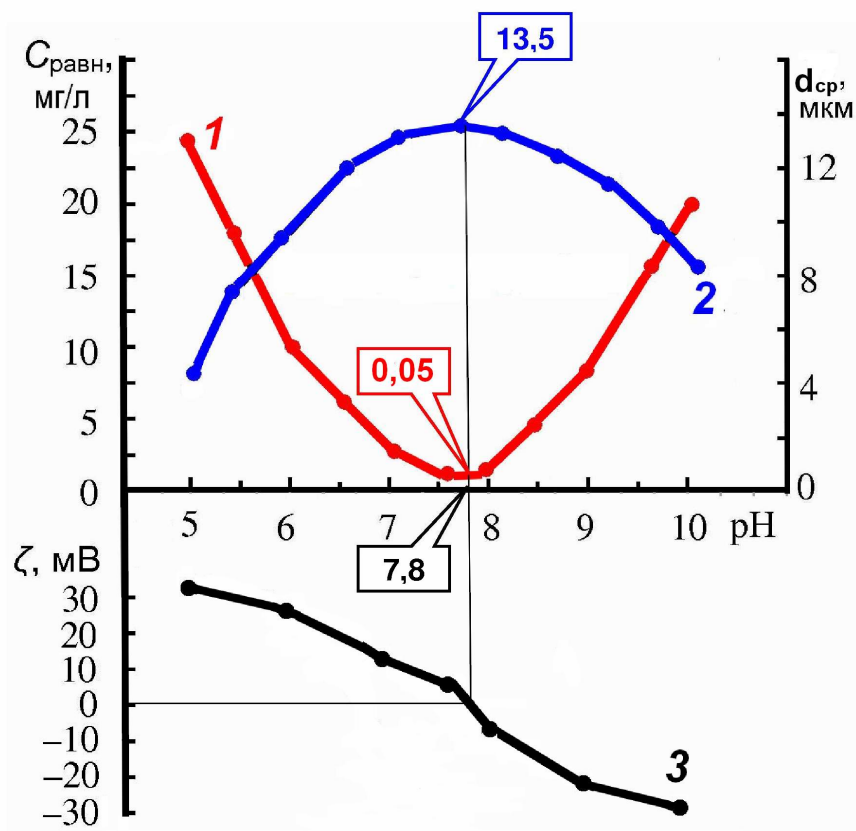


Рис. 11. Влияние pH на равновесную концентрацию ионов Cr^{3+} (1), средний размер (2) и ζ -потенциал (3) дисперсной фазы малорастворимых соединений хрома

Таким образом, установлено, что на образование малорастворимых соединений хрома (III) и их дисперсность влияет рН среды. Наиболее полное образование дисперсной фазы малорастворимых соединений хрома (III) наблюдается при рН~7,8, при котором ζ -потенциал поверхности частиц близок к нулю, а средний размер составляет 13,5 мкм.

Исследовано электрофлотационное поведение малорастворимых соединений хрома (III) в зависимости от рН раствора. Получены кинетические характеристики процесса электрофлотационного извлечения малорастворимых соединений хрома (III) из раствора (рис. 12) во всём диапазоне исследуемых рН при $i_{об} = 0,2$ А/л.

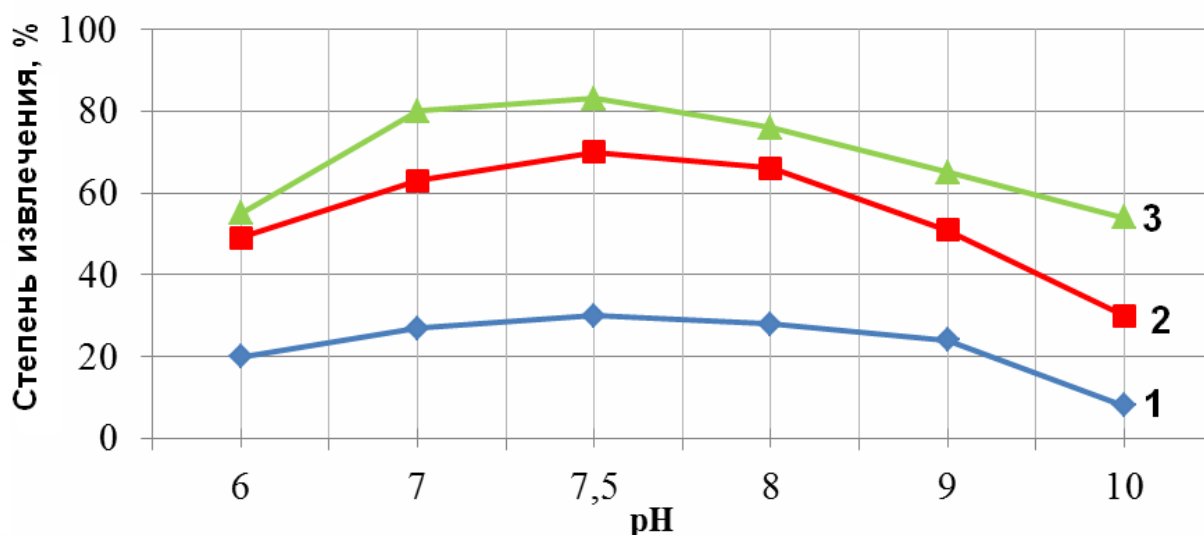


Рис. 12. Зависимость степени извлечения малорастворимых соединений хрома (III) от рН среды при $i_{об} = 0,2$ А/л и продолжительности процесса: 1 – 5 мин; 2 – 10 мин; 3 – 15 мин.

Установлено, что наивысшая электрофлотационная активность наблюдается при рН=7–8. Такая ситуация обусловлена тем, что данная величина рН очень близка к значениям рН изоэлектрического состояния ($\zeta=0$) частиц $\text{Cr}(\text{OH})_3$ (рис. 11, крив. 3), а известно, что максимум электрофлотационного выделения осадков наблюдается, как правило, в области изоэлектрического состояния частиц, образующих осадки [110].

На рис. 13 представлена зависимость степени извлечения малорастворимых соединений хрома (III) от величины ζ -потенциала.

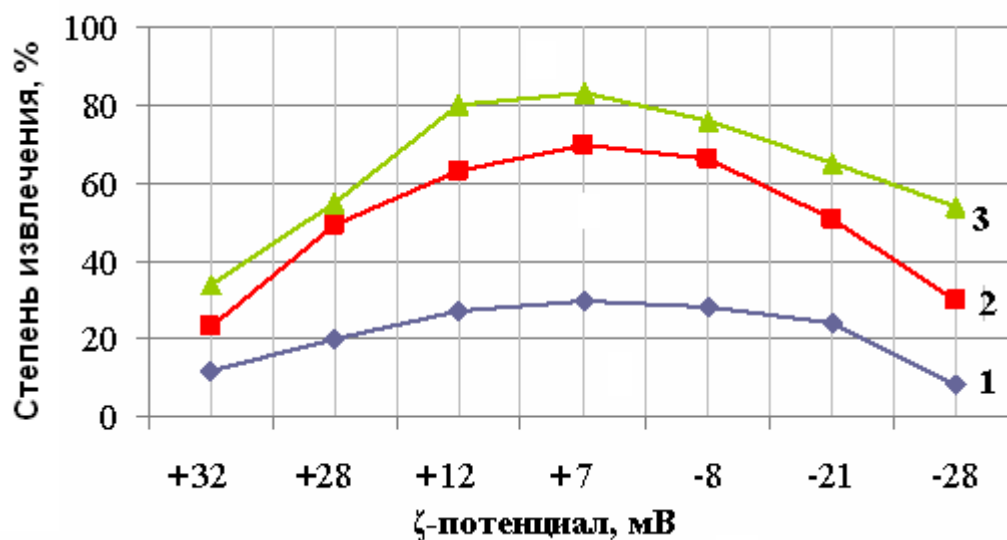


Рис. 13. Зависимость степени извлечения малорастворимых соединений хрома (III) от величины ζ -потенциала при $i_{об} = 0,2$ А/л и продолжительности процесса: 1 – 5 мин; 2 – 10 мин; 3 – 15 мин.

В таблице 6 приведено обобщение влияния рН среды на поверхностные характеристики и степень извлечения малорастворимых соединений хрома (III) при исходной концентрации хрома 50 мг/л и $i_{об} = 0,2$ А/л.

Таблица 6

Влияние рН раствора на средний размер, ζ -потенциал и степень извлечения малорастворимых соединений хрома (III)

Показатель	рН					
	6	7	7,5	8	9	10
$d_{ср}$, мкм	11	13,5	13,5	13	9	5
$d < 10$ мкм, %	56	35	34	40	63	70
ζ , мВ	28	12	7	-8	-21	-28
α , % при $\tau_{эф} = 5$ мин	+28	+12	+7	-8	-21	-28
α , % при $\tau_{эф} = 10$ мин	49	63	70	66	51	30
α , % при $\tau_{эф} = 15$ мин	55	80	83	76	65	54

Установлено, что максимальная степень извлечения малорастворимых соединений хрома (III), равная 81–83 % достигается при pH 7,2–7,5 и ζ -потенциале, равным от плюс 0,2 до плюс 0,5 мВ при $\tau_{эф} = 15$ мин (рис. 13, табл. 6).

3.2. Основные закономерности электрофлотационного извлечения малорастворимых соединений хрома (III)

Необходимо отметить, что время электрофлотационного процесса извлечения малорастворимых соединений хрома (III) в 2–3 раза больше, чем при извлечении $\text{Fe}(\text{OH})_3$, $\text{Al}(\text{OH})_3$, $\text{Zn}(\text{OH})_2$ и некоторых других. Так, например, максимальная степень извлечения $\text{Cr}(\text{OH})_3$, равная 83 %, достигается за 15 минут, а максимальная степень извлечения $\text{Fe}(\text{OH})_3$, равная 99,9 % за 3 минуты соответственно.

Проведена серия экспериментов по определению оптимальных параметров электрофлотационного извлечения малорастворимых соединений хрома (III) из водных растворов.

3.2.1. Влияние объемной плотности тока

Исследование влияния объемной плотности тока на степень извлечения малорастворимых соединений хрома (III) (рис. 14, 15) показало, что зависимость степени извлечения от объемной плотности тока проходит через максимум, и оптимальной объемной плотностью тока 0,2 А/л, а допустимый интервал объемных плотностей тока лежит в интервале от 0,18 до 0,3 А/л.

В начале электрофлотационного процесса рост степени извлечения с увеличением объемной плотности тока объясняется тем, что при малых величинах тока выделение газовых пузырьков недостаточно. С повышением $i_{об}$ увеличивается число газовых пузырьков, выделяющихся на электродах и участвующих в процессе электрофлотации. Дальнейшее повышение объемной плотности тока

приводит к уменьшению степени извлечения из-за нарушения оптимального гидродинамического режима всплывания флотокомплексов и разрушению пенного слоя.

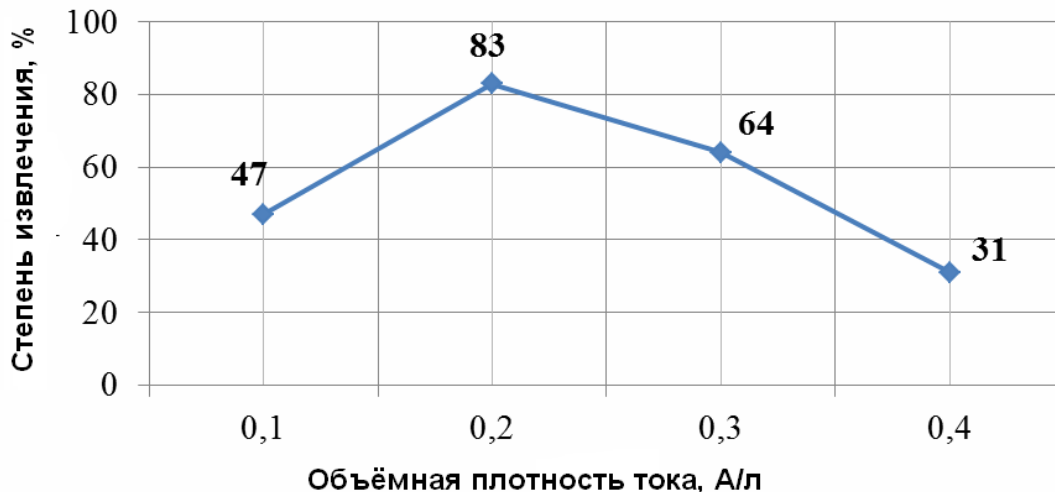


Рис. 14. Зависимость степени извлечения малорастворимых соединений хрома (III) от объемной плотности тока

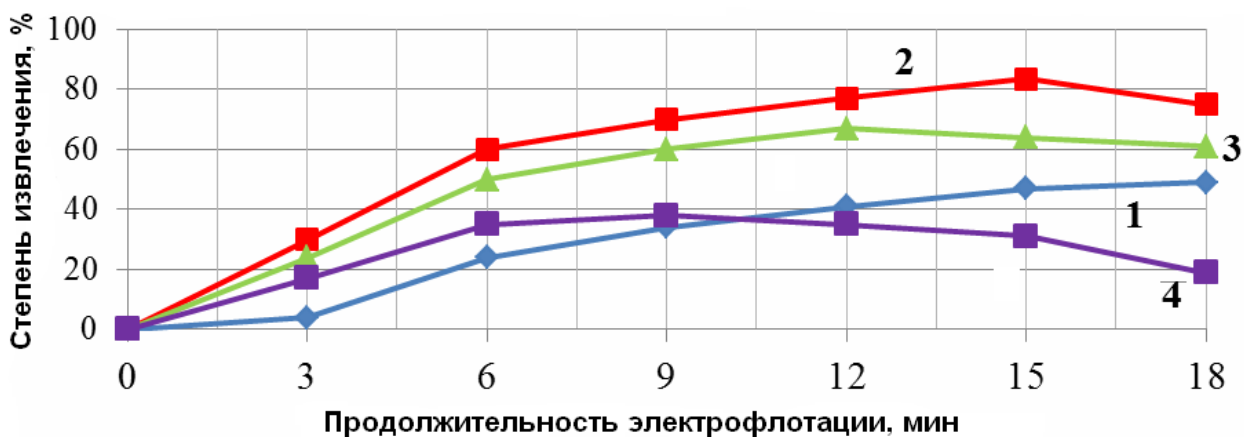


Рис. 15. Кинетические зависимости степени извлечения малорастворимых соединений хрома (III) от объемной плотности тока:

1 – 0,1 А/л; 2 – 0,2 А/л; 3 – 0,3 А/л; 4 – 0,4 А/л

3.2.2. Влияние исходной концентрации ионов хрома (III)

Получены кинетические зависимости степени электрофлотационного извлечения частиц дисперсной фазы малорастворимых соединений хрома (III) в зависимости от их исходной концентрации (рис. 16).

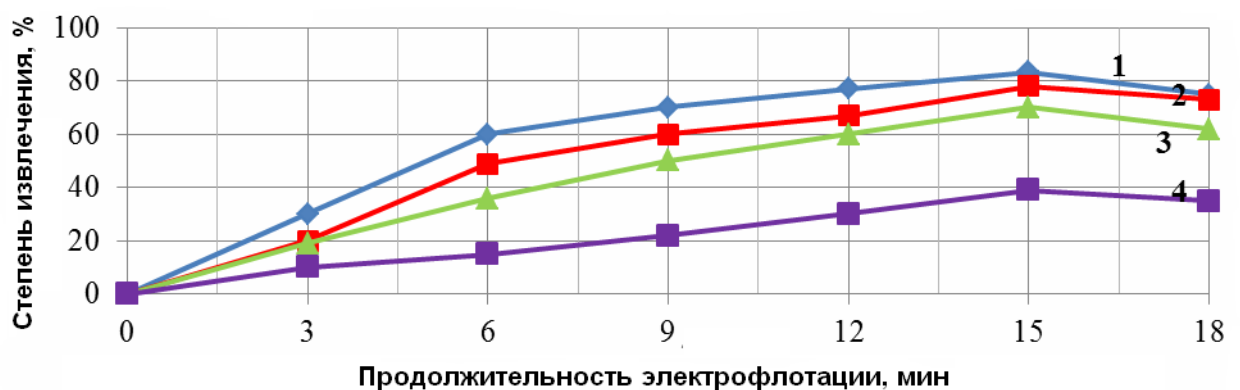


Рис. 16. Кинетические зависимости степени извлечения малорастворимых соединений хрома (III) в зависимости их исходной концентрации:

1 – 50 мг/л; 2 – 100 мг/л; 3 – 150 мг/л; 4 – 200 мг/л

Установлено, что максимальная степень извлечения, равная 83 % достигается при начальной концентрации ионов Cr^{3+} 50 мг/л и за 15 минут электрофлотации. Увеличение исходной концентрации ионов Cr^{3+} до 200 мг/л приводит к резкому снижению степени электрофлотационного извлечения частиц дисперсной фазы хрома (III).

Рабочий диапазон исходных концентраций ионов Cr^{3+} лежит в интервале 50–150 мг/л.

Эффективность электрофлотационного извлечения частиц дисперсной фазы хрома (III) при более высоких концентрациях снижается вследствие преобладания седиментационного процесса над электрофлотационным.

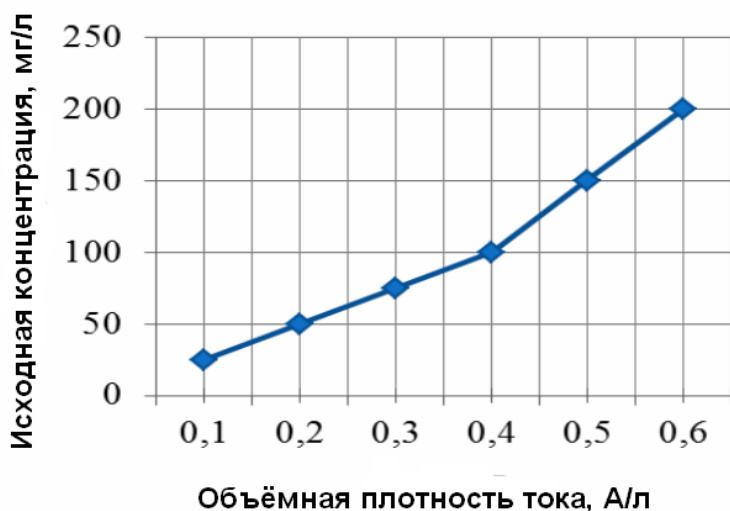


Рис. 17. Зависимость объемной плотности тока от исходной концентрации малорастворимых соединений хрома

На рис. 17 приведена зависимость объемной плотности тока от исходной концентрации малорастворимых соединений хрома (III) в пересчете на ион Cr^{3+} в интервале от 25 до 200 мг/л при степени извлечения не менее 80 % и времени электрофлотации 15 мин.

Установлено, что с повышением исходной концентрации рабочий диапазон объемных плотностей тока увеличивается. Так, при исходной концентрации Cr^{3+} 50 мг/л – оптимальной является $i_{об} = 0,2$ А/л, а при 200 мг/л она составляет 0,6 А/л.

3.2.3. Влияние ионного состава

В сточных водах наряду с катионами хрома могут присутствовать и другие катионы и анионы, присутствующие в промышленных электролитах и, соответственно, в промывных водах. Присутствие электролитов, в первую очередь Na_2SO_4 , NaCl , NaNO_3 и др., может оказать существенное влияние на электрофлотационный процесс. Действие электролитов может проявляться по одному из четырех механизмов:

- ионы основного металла могут образовывать с фоновыми ионами новые малорастворимые соединения, например, фосфаты, силикаты и др. в этом случае полностью изменяется природа флотируемых частиц;

– высокая дисперсность свежееосажденных гидроксидов обуславливает их высокие сорбционные свойства. При этом может измениться величина заряда поверхности частицы, что находит своё отражение в изменении флотационных свойств частиц;

– при высокой концентрации фоновой соли возрастает ионная сила раствора, что может привести к увеличению растворимости гидроксидов, увеличивая тем самым остаточную концентрацию;

– для некоторых ионов в присутствии анионов возможно образование комплексов, что ведёт к переходу дисперсной фазы в растворимый комплекс, снижая эффект очистки [20].

3.2.3.1. Влияние анионов

Исследовано влияние анионов в концентрациях от 10 до 500 мг/л на процесс электрофлотационного извлечения малорастворимых соединений хрома (Ш). Результаты, полученные при $[\text{Cr}^{3+}] = 50$ мг/л, $i_{\text{об}} = 0,2$ А/л; рН= 7,2–7,5; $\tau_{\text{эф}} = 15$ мин, представлены в табл. 7 и на рис. 18 и 19, из которых следует, что максимальная степень извлечения (91–92 %) достигается при введении хлоридов в концентрациях до 100 мг/л.

Добавление в систему карбонат-ионов подавляет процесс электрофлотации. Так, при концентрации карбонат-ионов до 50 мг/л степень извлечения составляет 80–82 %, при дальнейшем увеличении концентрации карбонат-ионов происходит снижение степени извлечения. Подобное влияние может быть объяснено повышением растворимости гидроксида хрома в продуктах гидролиза соды с образованием растворимых гидроксокомплексов хрома, например, $[\text{Cr}(\text{OH})_4]^-$ [111].

Зависимость степени извлечения малорастворимых соединений хрома (III) от концентрации анионов

Анион	Концентрация аниона, мг/л	Степень извлечения, %
Cl ⁻	10	88,1
	25	89,2
	50	91,5
	100	91,2
	200	70,4
	500	56,9
CO ₃ ²⁻	10	83,3
	25	82,1
	50	81,9
	100	65,4
	200	40,0
	500	29,8
SO ₄ ²⁻	10	81,8
	25	82,8
	50	90,1
	100	74,2
	200	65,8
	500	27,6
S ₂ ⁻	10	81,6
	25	82,0
	50	82,1
	100	45,0
	200	30,8
	500	30,3
PO ₄ ³⁻	10	82,0
	25	82,1
	50	82,2
	100	32,4
	200	33,0
	500	30,1
F ⁻	10	82,1
	25	83,2
	50	90,1
	100	74,0
	200	49,4
	500	39,7
NO ₃ ⁻	10	83,2
	25	84,0
	50	90,2
	100	80,0
	200	70,2
	500	28,7

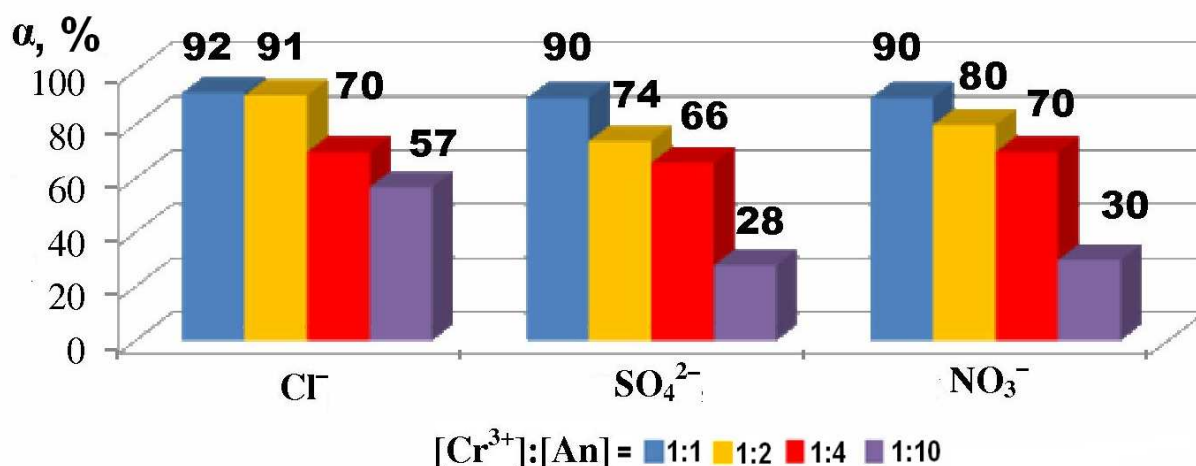


Рис. 18. Влияние анионов Cl^- , SO_4^{2-} , NO_3^- на степень извлечения малорастворимых соединений хрома α

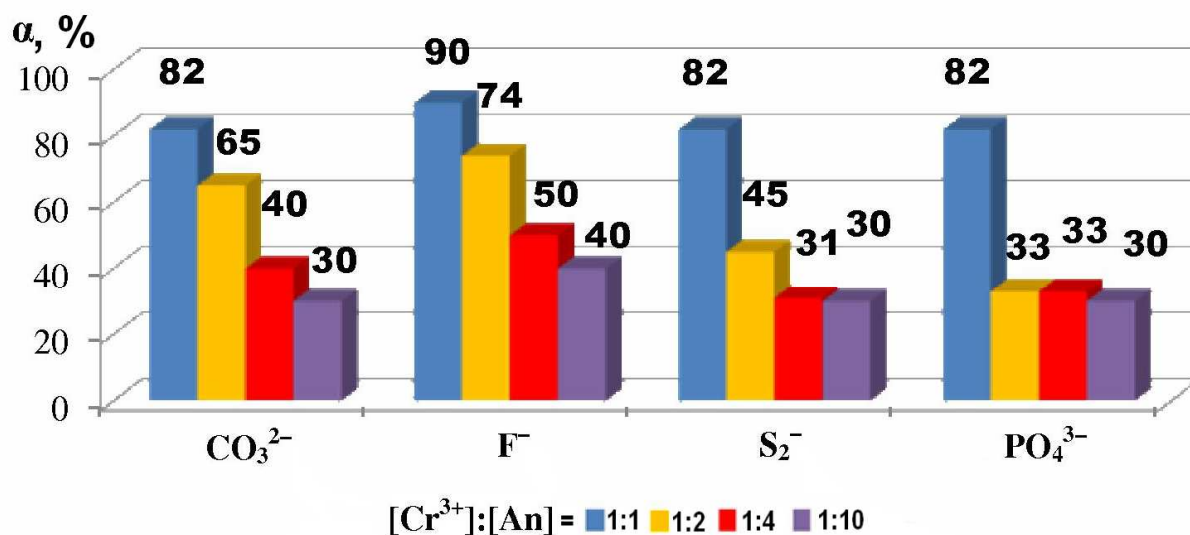


Рис. 19. Влияние анионов CO_3^{2-} , F^- , S_2^- , PO_4^{3-} на степень извлечения малорастворимых соединений хрома α

Таким образом, при исследовании влияния анионов на эффективность электрофлотационного процесса установлено, что положительное влияние оказывают ионы F^- , Cl^- , NO_3^- при соотношении концентрации ионов Cr^{3+} к данным анионам как 1:1, при котором наблюдается повышение степени извлечения с 83 до 90–91 %. При более высоких концентрациях анионов наблюдается торможение процесса и снижение степени извлечения малорастворимых соединений хрома (III).

Процесс электрофлотационного извлечения протекает значительно хуже в присутствии анионов S^{2-} , PO_4^{3-} , CO_3^{2-} при соотношении ионов Cr^{3+} к данным анионам как 1:[>1], а при соотношении 1:[0,1–1] степень извлечения изменяется незначительно.

3.2.3.2. Влияние катионов

Исследовано влияние катионов Mg^{2+} , Ca^{2+} , NH_4^+ на степень извлечения малорастворимых соединений хрома (III). Результаты представлены на рис. 20 и в табл. 8.

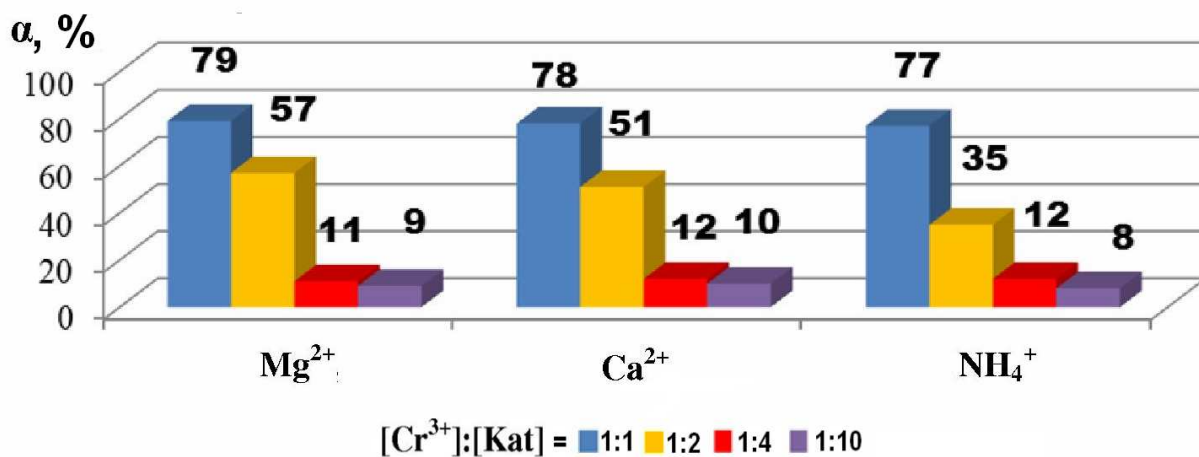


Рис. 20. Влияние катионов Mg^{2+} , Ca^{2+} , NH_4^+ на степень извлечения малорастворимых соединений хрома α

Из представленных данных (рис. 20 и табл. 8) следует, что катионы Ca^{2+} и Mg^{2+} , определяющие жёсткость воды, в концентрациях до 50 мг/л не вызывают ухудшения электрофлотационного процесса (степень очистки соответствует 77–79 %, что сопоставимо со значениями, полученными в отсутствие указанных ионов). Присутствие NH_4^+ до 50 мг/л также не вызывает уменьшение степени очистки. Снижение величины степени извлечения при высоких концентрациях хлоридов кальция и аммония скорее определяется влиянием хлорид-иона, как было показано в предыдущих сериях экспериментов (рис. 18).

Зависимость степени извлечения малорастворимых соединений хрома (III)
от концентрации катионов

Катион	Концентрация, мг/л	Степень извлечения, %
Mg^{2+}	10	82,4
	25	82,0
	50	79,2
	100	56,9
	200	11,5
	500	8,9
NH_4^+	10	83,1
	25	83,0
	50	78,4
	100	50,6
	200	12,0
	500	9,5
Ca^{2+}	10	81,0
	25	80,5
	50	77,2
	100	35,4
	200	12,4
	500	8,0

Таким образом, процесс электрофлотационного извлечения протекает значительно хуже в присутствии катионов Ca^{2+} , Mg^{2+} , NH_4^+ при соотношении их исходной концентрации к ионам Cr^{3+} как 1:[>1], а при соотношении 1:[0,1–1] степень извлечения практически не изменяется.

Исследовано электрофлотационное извлечение малорастворимых соединений хрома (III) в присутствии катионов цветных и тяжелых металлов (рис. 21).

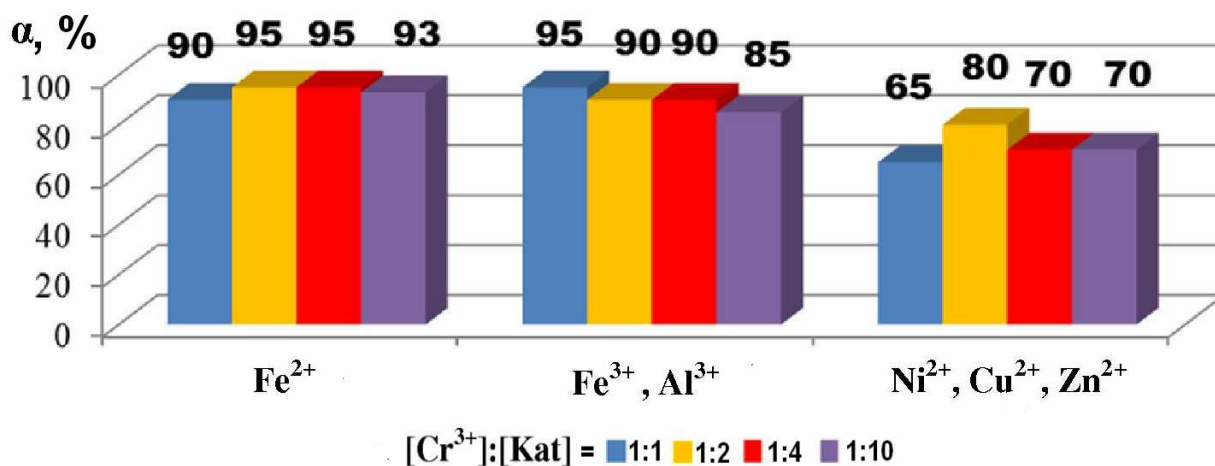


Рис. 21. Влияние катионов цветных и тяжелых металлов на степень извлечения малорастворимых соединений хрома α

Установлено, что в присутствии катионов металлов наиболее эффективно процесс протекает в присутствии ионов Fe^{2+} при pH 7–9 и ионов Fe^{3+} и Al^{3+} при pH 6,8–7,5 при соотношении $[\text{Cr}^{3+}]:[\text{Fe}^{3+}, \text{Fe}^{2+}, \text{Al}^{3+}]$ как 1:[0,5–2]. Степень извлечения малорастворимых соединений хрома (III) при данных условиях составляет 90–95 % за 10–12 мин., при этом остаточная концентрация соединений хрома в присутствии Fe^{3+} составляет 0,15–0,2 мг/л, а в присутствии Al^{3+} – 0,05–0,1 мг/л.

В присутствии катионов Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} при pH 9,5–10 степень извлечения малорастворимых соединений хрома (III) не превышает 70–80 %.

3.2.3.3. Влияние электролитов

В процессе исследования электрофлотационного процесса извлечения малорастворимых соединений хрома (III) из концентрированных растворов электролитов исследовалось влияние природы и концентрации электролита. Диапазон изменения концентрации электролитов NaCl, NaNO₃, Na₂SO₄ составил от 50 до 150 г/л.

Степень извлечения малорастворимых соединений хрома (III) из растворов

электролитов NaNO_3 и Na_2SO_4 с концентрацией 100 г/л составляет 92 и 96 % соответственно. Для электролита NaCl она несколько выше – 97 % (табл. 9). При этом не все частицы дисперсной фазы малорастворимых соединений хрома (III) извлекаются в процессе электрофлотации, о чём свидетельствуют результаты определения остаточной концентрации дисперсной фазы фильтрацией воды через бумажный фильтр. Так, при фильтрации степень извлечения повышается на 2 % для хлоридных и на 4,5–5,5 % для нитратных и сульфатных растворов.

Таблица 9

Влияние электролитов (100 г/л) на дисперсные характеристики и степень извлечения малорастворимых соединений хрома (III)

Показатель	H_2O	NaCl	NaNO_3	Na_2SO_4
$d_{\text{ср}}$, мкм	13,5	68	58	58
$d < 10$ мкм, %	35	3,5	5	4,5
ζ , мВ	+ 7	+ 1	+ 2	+ 1
α , %	83	97	92	96
$\tau_{\text{эф}}$, мин	15	8	8	8

Установлено, что в присутствии электролита NaCl средний размер частиц хрома (III) увеличивается с 13,5 до 68 мкм, а в присутствии Na_2SO_4 и NaNO_3 до 58 мкм. Содержание мелкодисперсной фазы в присутствии NaCl снижается с 35 до 3,5 %, а в растворе электролитов NaNO_3 и Na_2SO_4 снижается до 5 % и 4,5 % соответственно (табл. 9).

Таким образом, в присутствии электролитов NaCl , NaNO_3 , Na_2SO_4 , в исследованном диапазоне концентраций, происходит уменьшение толщина диффузионной части слоя, в соответствии с уравнением (1), что приводит к снижению ζ -потенциала. Это приводит к снижению содержания мелкодисперсной фазы и увеличению размера частиц, эффективность захвата которых всплывающими газовыми пузырьками намного выше, чем мелкодисперсных частиц.

3.2.4. Влияние температуры

Впервые исследован электрофлотационный процесс извлечения малорастворимых соединений хрома (III) из водных растворов в интервале температур от 40 до 50 °С.

Как показали исследования, с повышением температуры водной среды происходит укрупнение частиц дисперсной фазы хрома (III). Так, при температуре 20 °С средний размер частиц дисперсной фазы хрома (III) составляет 13,5 мкм, а с повышением температуры до 45–50 °С средний размер частиц увеличивается до 90 мкм, что способствует повышению степени извлечения с 83 до 98,5–99 %. При этом продолжительность электрофлотации уменьшается с 15 до 10 мин. На рис. 22 представлен внешний вид дисперсной фазы малорастворимых соединений хрома (III) при температуре водной среды 20 и 45 °С.

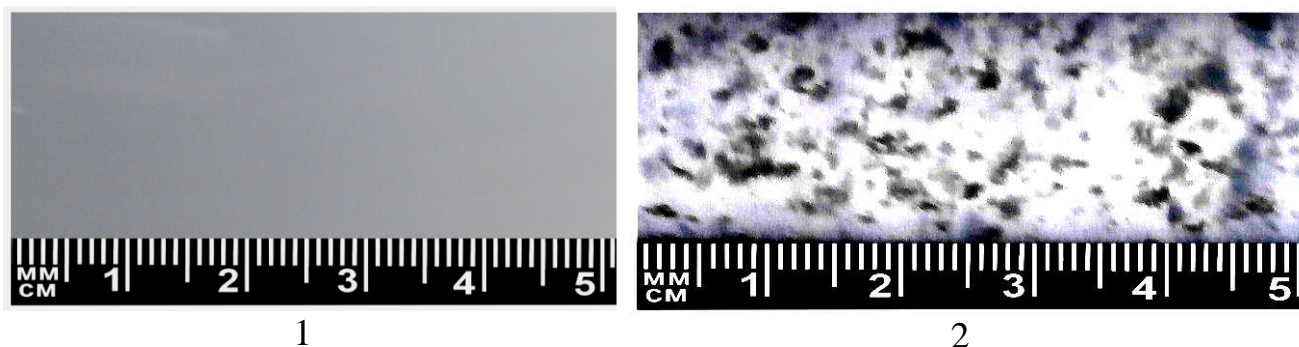


Рис. 22. Внешний вид дисперсной фазы малорастворимых соединений хрома (III) при температуре среды: 1 – 20 °С; 2 – 45 °С

Уменьшение продолжительности электрофлотации без увеличения объемной плотности тока, очевидно связано с увеличением вероятности захвата всплывающими газовыми пузырьками частиц дисперсной фазы с размером 90 мкм, чем частиц с размером 13,5 мкм. Следует отметить, что содержание мелкодисперсной фазы с повышением температуры до 45–50 °С снижается с 35 до 1,5 %.

Как показали дальнейшие исследования повышение температуры водной среды от 50 до 90 °С сопровождается уменьшением среднего размера частиц с

90 до 50 мкм и увеличением содержания мелкодисперсной фазы с 1,5 до 5,5 %. Степень извлечения частиц малорастворимых соединений хрома при температуре 80–90 °С при оптимальных условия проведения процесса составляет 70–80 %.

3.2.5. Влияние постоянного магнитного поля

Научный и практический интерес представляет разработка способов повышения эффективности электрофлотационного процесса без применения химических реагентов. В ходе проведенных исследований получены положительные результаты по извлечению малорастворимых соединений хрома (III) с наложением постоянного магнитного поля (напряженность магнитного поля 75–85 кА/м), при котором очищаемую воду перед электрофлотацией пропускают через устройство магнитной обработки (рис. 23).

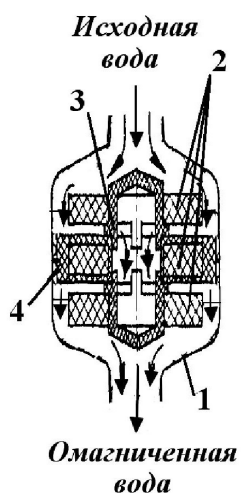


Рис. 23. Устройство магнитной обработки воды:

- 1 – корпус;
- 2 – магниты постоянные;
- 3 – цилиндрическая полость;
- 4 – перегородка

Исследования в данном направлении для системы малорастворимых соединений хрома (III) проведены впервые. В табл. 10 приведены результаты влияния постоянного магнитного поля на дисперсных характеристики и степень электрофлотационного извлечения малорастворимых соединений хрома.

В ходе проведенных исследований установлено, что при оптимальных условиях проведения процесса для исследованных систем магнитная обработка позволяет повысить степень извлечения на 2–5 % и снизить продолжительность электрофлотационного процесса с 15 до 10–12 мин.

Влияние постоянного магнитного поля на дисперсных характеристики и степень электрофлотационного извлечения малорастворимых соединений хрома

Дисперсная система	Показатели							
	без МО				с МО			
	$d_{\text{ср}}$, мкм	α , %	$C_{\text{ост}}$, мг/л	$\tau_{\text{эф}}$, мин	$d_{\text{ср}}$, мкм	α , %	$C_{\text{ост}}$, мг/л	$\tau_{\text{эф}}$, мин
$\text{Cr}(\text{OH})_3 - \text{H}_2\text{O}$	13,5	83	2,5	15	28,2	88	1,7	12
$\text{Cr}(\text{OH})_3 -$ $\text{Fe}(\text{OH})_3 - \text{H}_2\text{O}$	45	95	0,13	15	52	97	0,05	10

3.2.6. Влияние природы и концентрации ПАВ

Установлено влияние природы и концентрации ПАВ на эффективность электрофлотационного процесса извлечения дисперсной фазы малорастворимых соединений хрома из водных растворов.

Катионные ПАВ. Влияние катионных ПАВ на эффективность электрофлотационного процесса извлечения гидроксида хрома исследовано на примере алкилбензилдиметиламмония хлорида (Катамин АБ). В табл. 11 приведены данные по влиянию ПАВ (100 мг/л) на степень извлечения малорастворимых соединений хрома (50 мг/л) при различных рН среды при удельном расходе электричества 0,12 А·ч/л. Из приведенных данных видно, что в слабокислой и нейтральной среде степень извлечения малорастворимых соединений хрома в присутствии катионного ПАВ не превышает 28 %. В щелочной области эффективность процесса возрастает, и степень извлечения достигает максимального значения, равного 90 %, при рН 10.

Влияние катионного ПАВ на степень извлечения дисперсной фазы малорастворимых соединений и остаточную концентрацию ионов хрома (Ш) в зависимости от рН среды

рН среды	Степень извлечения дисперсной фазы хрома (Ш), %	Остаточная концентрация ионов хрома (Ш), мг/л
6,0	15,0	42,5
6,5	18,0	41,0
7,0	28,0	36,0
8,0	49,0	25,5
9,0	69,2	15,4
10,0	90,0	5,0
11,0	87,0	6,5

Повышение степени извлечения малорастворимых соединений хрома (Ш) можно объяснить сорбцией катионного ПАВ на отрицательно заряженной поверхности дисперсной фазы. В данном случае катионный ПАВ взаимодействует с поверхностью дисперсной фазы гидрофильным концом, а его гидрофобная часть ориентирована в сторону водной фазы.

В табл. 12 приведены данные по влиянию исходной концентрации катионного ПАВ на степень электрофлотационного извлечения малорастворимых соединений и остаточную концентрацию ионов хрома (Ш) при рН 10 и удельном расходе электричества 0,12 А·ч/л. Их анализ показывает, что максимальная эффективность процесса наблюдается при содержании катионного ПАВ 100 мг/л. При повышении его концентрации до 500 мг/л степень извлечения снижается до 23 %. Это может свидетельствовать о том, что на поверхности малорастворимых соединений хрома (Ш) образуются полислои ПАВ, в результате гидрофильный конец ПАВ ориентирован в сторону водной фазы и свойства дисперсной фазы малорастворимых соединений хрома меняются, т. е. по-

верхность становится более гидрофильной. Адгезия пузырьков газа ухудшается; пенный слой, формируемый в данных условиях, неустойчив и разбивается потоком газовых пузырьков.

Таблица 12

Влияние исходной концентрации катионного ПАВ на степень извлечения дисперсной фазы малорастворимых соединений и остаточную концентрацию ионов хрома (III)

Концентрация катионного ПАВ, мг/л	Степень извлечения дисперсной фазы хрома (III), %	Остаточная концентрация ионов хрома (III), мг/л
10	43,6	28,2
20	64,4	17,8
50	74,4	12,8
100	90,0	5,0
200	75,0	12,5
300	59,2	20,4
400	40,8	29,6
500	23,0	38,5

Как показали исследования по влиянию объёмной плотности тока на эффективность процесса максимальное значение степени извлечения, равное 99 %, достигается через 30 минут в интервале объёмных плотностей тока от 0,2 до 0,4 А/л. В интервале объёмных плотностей тока от 0,6 до 1,0 А/л такое же значение степени извлечения достигается уже через 20 минут.

Анионные ПАВ. Влияние анионных ПАВ на эффективность электрофлотационного процесса извлечения малорастворимых соединений хрома исследовано на примере додецилсульфата натрия (NaDDS) и додецилбензолсульфоната натрия (NaDBS). В табл. 13 приведены данные по влиянию NaDDS (100 мг/л) на степень извлечения дисперсной фазы хрома (50 мг/л) при pH среды от 6,0 до 10,0 и удельном расходе электричества 0,12 А·ч/л. Как видно из представленных данных, наличие анионного ПАВ NaDDS приводит к повышению степени

извлечения, которая составляет около 97 % при рН 8,0. Процесс электрофлотации сопровождается образованием устойчивого пенного слоя, не подвергающегося разрушению при повышении тока.

Таблица 13

Влияние анионного ПАВ NaDDS на степень извлечения дисперсной фазы малорастворимых соединений и остаточную концентрацию ионов хрома (Ш) в зависимости от рН среды

рН среды	Степень извлечения дисперсной фазы хрома (Ш), %	Остаточная концентрация ионов хрома (Ш), мг/л
6,0	59,4	20,3
6,5	83,4	8,3
7,0	86,6	6,7
8,0	96,5	1,7
9,0	83,4	8,3
10,0	63,5	18,3

В табл. 14 приведены данные по влиянию исходной концентрации анионного ПАВ на степень электрофлотационного извлечения малорастворимых соединений и остаточную концентрацию ионов хрома (Ш) при рН 8,0 при удельном расходе электричества 0,12 А·ч/л. Их анализ показывает, что максимальная степень извлечения, равная 96,5 %, достигается при концентрации анионного ПАВ 100 мг/л, при снижении или повышении концентрации анионного ПАВ степень извлечения снижается, но значительно выше, чем в отсутствии ПАВ.

Как показали исследования по влиянию на эффективность электрофлотационного процесса объёмной плотности тока в интервале от 0,2 до 1 А/л максимальное значение степени извлечения дисперсной фазы хрома, равное 99 %, достигается через 5 минут в интервале объёмных плотностей тока от 0,4 до 1,0 А/л.

Влияние исходной концентрации анионного ПАВ NaDDS на степень извлечения дисперсной фазы малорастворимых соединений и остаточную концентрацию ионов хрома (III)

Концентрация анионного ПАВ, мг/л	Степень извлечения дисперсной фазы хрома (III), %	Остаточная концентрация ионов хрома (III), мг/л
0	23,0	38,5
20	73,4	13,3
50	78,5	10,8
100	96,5	1,7
200	60,0	20,0

Таким образом, эффективность электрофлотационного процесса в присутствии анионного ПАВ додецилсульфат натрия повышается. При оптимальных параметрах процесса (объемная плотность тока 0,4 А/л, продолжительность 5 минут, рН 8,0, соотношение концентрации ионов хрома и анионного ПАВ, равное 1 : [2–2,5] степень извлечения дисперсной фазы малорастворимых соединений хрома составляет 99 %. Степень извлечения NaDBS не превышает 8 %, что соответствует остаточной концентрации 185 мг О/л (по ХПК).

Исследование влияния анионного ПАВ додецилбензолсульфоната натрия (NaDBS) на эффективность электрофлотационного процесса извлечения гидроксида хрома при различных рН среды показало (табл. 15), что при рН 7,0 и исходной концентрации NaDBS 100 мг/л достигается максимальная степень извлечения хрома (III), равная ~ 93 %.

В интервале концентраций NaDBS от 10 до 100 мг/л максимальная степень извлечения, равная 99 %, достигается при концентрации ПАВ от 20 до 50 мг/л при рН 6,5–7,0 и объемной плотности тока от 0,4 до 0,8 А/л и продолжительности электрофлотации 20 мин. Степень извлечения NaDBS не превышает 15 %, что соответствует остаточной концентрации 180 мг О/л (по ХПК).

Влияние анионного ПАВ NaDBS на степень извлечения дисперсной фазы мало-растворимых соединений и остаточную концентрацию ионов хрома (III) в зависимости от pH среды

pH среды	Степень извлечения дисперсной фазы хрома (III), %	Остаточная концентрация ионов хрома (III), мг/л
6,0	33,5	33,2
6,5	86,4	6,8
7,0	93,6	3,2
8,0	89,0	5,5
9,0	74,6	12,7
10,0	37,0	31,5

Анализ влияния ионной природы ПАВ на эффективность электрофлотационного процесса показал, что в присутствии анионного ПАВ додецилсульфата натрия эффективность процесса повышается при pH 8,0, в присутствии додецилбензолсульфоната натрия при pH 6,5–7,0, а в присутствии катионного ПАВ эффективность процесса повышается в щелочной среде при pH 10,0. Поэтому было исследовано влияние смеси катионного и анионного ПАВ при различных соотношениях на эффективность электрофлотационного процесса.

В ходе проведения исследований установлено, что совместное использование анионного (Катамина АБ) и катионного (NaDBS) ПАВ в соотношении 2:[1–1,2] расширяет интервал значений pH до 6,5–9,0 и повышает степень извлечения дисперсной фазы хрома (III) до 96 %. Очевидно, это связано с тем, что при данных условиях происходит образование мицелл ПАВ с такой структурой, которая приводит к их сорбции на поверхности дисперсной фазы гидроксида хрома (III) в зависимости от pH среды различными активными центрами, имеющими либо положительный, либо отрицательный заряд. Степень извлечения смеси ПАВ составляет 67 %, что соответствует остаточной концентрации 55 мг О/л (по ХПК).

Неионогенные ПАВ. Влияние неионогенных ПАВ на эффективность электрофлотационного процесса извлечения дисперсной фазы гидроксида хрома

исследовано на примере синтанола АЛМ-10, который относится к классу моноалкиловых эфиров полиэтиленгликоля на основе первичных жирных спиртов с общей формулой $C_nH_{2n+1}O(C_2H_4O)_mH$, где $n=10\div 14$; $m=8\div 10$. Неионогенные ПАВ этого класса являются компонентами растворов химического и электрохимического обезжиривания, используемые в гальваническом производстве.

В таблице 16 приведены данные по влиянию АЛМ-10 (100 мг/л) на степень извлечения дисперсной фазы малорастворимых соединений хрома при рН среды от 6,0 до 10,0 и удельном расходе электричества 0,12 А·ч/л. Как видно из представленных данных, присутствие неионогенного ПАВ приводит к понижению степени извлечения гидроксида хрома (III) во всем исследуемом интервале рН. Степень извлечения АЛМ-10 не превышает 10 % (соответствует остаточной концентрации 210 мг О/л (по ХПК).

Таблица 16

Влияние неионогенного ПАВ АЛМ-10 на степень извлечения малорастворимых соединений и остаточную концентрацию ионов хрома (III) в зависимости от рН среды

рН среды	Степень извлечения дисперсной фазы хрома (III), %	Остаточная концентрация ионов хрома (III), мг/л
6,0	7,6	46,2
6,5	23,0	38,5
7,0	33,2	33,4
8,0	53,8	23,1
9,0	53,0	23,5
10,0	21,8	39,1

Снижение эффективности электрофлотационного процесса в присутствии неионогенного ПАВ, очевидно связано с тем, что сорбция ПАВ на поверхности гидроксида хрома (III) может осуществляться как гидрофобным, так и гидрофильным концом. Вблизи точки нулевого заряда рН 6–7 вероятно молекулы ПАВ сорбируются гидрофобным концом. В щелочной среде сорбция ПАВ может осуществляться только гидрофильным концом, т.е. через атомы кислорода. По-

сколькx оксиэтилированная группировка имеет зигзагообразное строение, то заряд на поверхности дисперсной частицы не изменяется. Гидрофобные и гидрофильные свойства поверхности при этом также не изменились, в результате чего адгезия пузырьков газа на дисперсной фазе является слабой, поэтому пенный слой неустойчив и разбивается в процессе электрофлотации при повышении токовой нагрузки.

3.2.7. Основные результаты, полученные при исследовании процесса электрофлотационного извлечения малорастворимых соединений хрома (III)

Обобщение и анализ результатов экспериментальных исследований процесса электрофлотационного извлечения малорастворимых соединений хрома (III) показал, что для различных исследованных систем степень извлечения варьируется в широких пределах (табл. 17).

Таблица 17

Основные результаты, полученные при исследовании процесса электрофлотационного извлечения малорастворимых соединений хрома (III)

Дисперсная система		Показатели процесса	
		α , %	$\tau_{эф}$, мин
1	$Cr(OH)_3$	80 – 83	12 – 15
2	$[Cr(OH)_3]^* : [Cl^-, SO_4^{2-}, NO_3^-] = [1] : [2-10]$	28 – 92	12 – 15
3	$[Cr(OH)_3] : [CO_3^{2-}, F^-, S^{2-}, PO_4^{3-}] = [1] : [1-10]$	30 – 90	12 – 15
4	$[Cr(OH)_3] : [Ca^{2+}, Mg^{2+}, NH_4^+] = [1] : [1-10]$	8 – 79	12 – 15
5	$[Cr(OH)_3] : [Cu^{2+}, Ni^{2+}, Zn^{2+}] = [1] : [2-10]$	65 – 80	12 – 15
6	$[Cr(OH)_3] : [Fe^{2+}, Fe^{3+}, Al^{3+}] = [1] : [1-10]$	85 – 95	12 – 15
7	$Cr(OH)_3, t=45\text{ }^\circ C$	98 – 99	10 – 12

* В пересчёте на ион хрома (III)

Анализ данных табл. 17 показывает, что существует дисперсных систем, требующих проведения дополнительных исследований, направленных на ин-

тенсификацию (сокращение продолжительности электрофлотационного процесса) и повышение степени извлечения малорастворимых соединений хрома.

3.3. Выбор направлений интенсификация процесса электрофлотационного извлечения малорастворимых соединений хрома (III)

Как было отмечено ранее, одним из направлений исследований является интенсификации извлечения частиц малорастворимых соединений хрома (III), т.е. сокращение продолжительности электрофлотации.

Уравнение (4) позволяет рассчитать продолжительность (τ) процесса очистки воды

$$\tau = \frac{V_{\text{в}}}{Q_{\text{в}}} \quad (4);$$

где $V_{\text{в}}$ – объём очищаемой воды, м³; $Q_{\text{в}}$ – расход очищаемой воды, м³/с.

Применительно к электрофлотации уравнение (4) можно записать в следующем виде

$$\tau_{\text{эф}} = \frac{H_{\text{к}}}{v_{\text{фк}}} \quad (5),$$

где $V_{\text{к}}$ – объём флотокамеры электрофлотатора, м³; $Q_{\text{в}}$ – расход очищаемой воды, м³/с; $H_{\text{к}}$ – высота флотокамеры, м; $\bar{v}_{\text{фк}}$ – средняя скорость всплывания флотокомплексов, м/с.

$$\bar{v}_{\text{фк}} = \frac{g(\rho_{\text{в}} - \rho_{\text{фк}})d_{\text{фк}}^2}{18\eta} \dots\dots\dots (6)$$

где η – динамическая вязкость воды, кг/м·с; g – скорость свободного падения, м/с²;

$\rho_{фк}$ – плотность флотокомплексов, кг/м³; $\bar{d}_{фк}$ – средний диаметр флотокомплексов, м; $\rho_в$ – плотность воды; кг/м³.

Подставляя (6) в уравнение (5) получим

$$\tau_{эф} = \frac{18\eta H_k}{g(\rho_в - \rho_{фк})\bar{d}_{фк}^2} \quad (7)$$

Из уравнения (7) следует, что продолжительность электрофлотации уменьшается с увеличением размера флотокомплексов, при прочих равных условиях. Например, увеличение размера флотокомплексов с 40 до 100 мкм позволяет сократить продолжительность электрофлотации с 19 до 3 минут (табл. 18).

Таблица 18

Продолжительность и скорость всплывания флотокомплексов в зависимости от их среднего диаметра

$\bar{d}_{фк}$, мкм	40	50	60	80	100
$\bar{v}_{фк}$, см/с	0,07	0,12	0,16	0,28	0,44
$\tau_{эф}$, мин	19	12	8	5	3

Известно, что одним из распространенных способов повышения эффективности извлечения агрегативно и седиментационно устойчивых веществ является использование флокулянтов, воздействие которых направлено на изменение дисперсных свойств частиц, приводящее к их объединению и коагуляции.

Номенклатура, строение, свойства и механизм действия флокулянтов, используемых в водоочистке, подробно приведены в работах [112, 113].

В присутствии флокулянтов могут образовываться агрегаты частиц с размером до нескольких миллиметров, что способствует их эффективному электрофлотационному извлечению. Оптимальная концентрация флокулянтов в зависимости от состава очищаемой воды составляет от 2 до 20 мг/л [87].

Установлено влияние природы флокулянтов на величину ζ -потенциала и размер частиц дисперсной фазы цветных металлов [108]. Так, введение флокулянтов различных типов в очищаемую систему приводит к укрупнению частиц дис-

персной фазы. При этом введение флокулянта катионного типа Superfloc C-496 в щелочной среде приводит к сдвигу значений ζ -потенциала частиц в более положительную область (степень извлечения растет с 50–70 % до 95–99 %), а добавление анионного флокулянта Superfloc A-137 снижает величину ζ -потенциала до минус 30–50 мВ (степень извлечения снижается).

В случае электрофлотационного извлечения малорастворимых соединений меди (II) и никеля (II) наиболее эффективное действие оказывают неионогенные флокулянты, в первую очередь, Ferrocryl 8740 в концентрации 1–5 мг/л на 100 мг/л дисперсной фазы. Остаточное содержание ионов меди и никеля не превышает 0,5–1 мг/л. Дисперсная фаза удаляется на 99–99,5 % [114].

Таким образом, применение флокулянтов позволяет их использовать в виде индивидуальных добавок в при электрофлотационном извлечении частиц дисперсной фазы малорастворимых соединений тяжелых и цветных металлов для улучшения показателей процесса [115].

3.3.1. Подбор условий применения флокулянтов для интенсификации электрофлотационного процесса

С целью интенсификации процесса, а именно сокращения времени обработки, а также повышения степени извлечения исследовано влияние более 20 образцов флокулянтов серии Superfloc, Ferrocryl, Praestol, Zetag а также марок ПАА, LT 30, M 10 различных ионогенных типов на эффективность процесса электрофлотационного извлечения малорастворимых соединений хрома (III)

В ходе работы был опробован 21 флокулянт. Из них наибольшее увеличение степени извлечения дисперсной фазы малорастворимых соединений хрома (III) вызвали флокулянты пяти марок: LT 30 (А), Praestol 2540 (А), M 10 (А), Zetag 8125 (К), Ferrocryl 8723 (А), Ferrocryl 8740 (Н). Заметим, что 4 флокулянта из них являются анионными, 1 – неионогенный.

В табл. 19 приведены данные результатов экспериментов по влиянию флокулянтов на степень извлечения малорастворимых соединений хрома (III), полученные при исходной концентрации ионов Cr^{3+} 50 мг/л; концентрации

флокулянта 2 мг/л; $i_{об} = 0,2$ А/л; рН = 7,5; $\tau_{эф} = 10$ мин.

Таблица 19

Влияние флокулянтов на степень извлечения малорастворимых соединений
хрома (III)

Природа и марка флокулянтов	Степень извлечения, %	
	Продолжительность электрофлотации, мин	
	2	10
Без флокулянта	18-20	81-83
А-137 (А)	20-22	82-84
LT-30 (А)	94-96	96-98
М-10 (А)	96-98	98-99
ПАА (А)	20-22	82-84
ПАА-ГС (А)	32-34	85-87
Ferrocryl 8723 (А)	18-20	84-86
Praestol 2540 (А)	28-30	96-98
N-300 (Н)	14-16	66-68
Praestol 2500 (Н)	16-18	90-92
Ferrocryl 8740 (Н)	25-27	96-98
КФ-49 (К)	18-20	82-84
Superfloc C-490 (К)	25-27	92-94
Superfloc C-496 (К)	22-24	85-87
Superfloc C-591 (К)	21-23	84-86
Superfloc C-592 (К)	25-27	88-90
Praestol 650 (К)	23-25	94-96
Praestol 839 (К)	23-25	94-96
Zetag 7664 (К)	18-20	90-92
Zetag 8185 (К)	26-28	96-98
Ferrocryl 8766 (К)	22-24	82-84

Эксперименты показали, что из всех исследованных образцов флокулянтов наиболее эффективное действие на электрофлотационный процесс извлечения малорастворимых соединений хрома (III) оказывают 5 образцов флокулянтов, а именно М-10 (А), ПАА-ГС (А), А-137 (А), С-496 (К) и N-300 (Н).

Исследовано влияние флокулянтов на основные гранулометрические характеристики дисперсных систем, содержащих малорастворимые соединения хрома (III). На рис. 24 и 25 приведены дифференциальные и интегральные кривые распределения частиц дисперсной фазы гидроксида хрома по размерам в зависимости от используемого типа флокулянта.

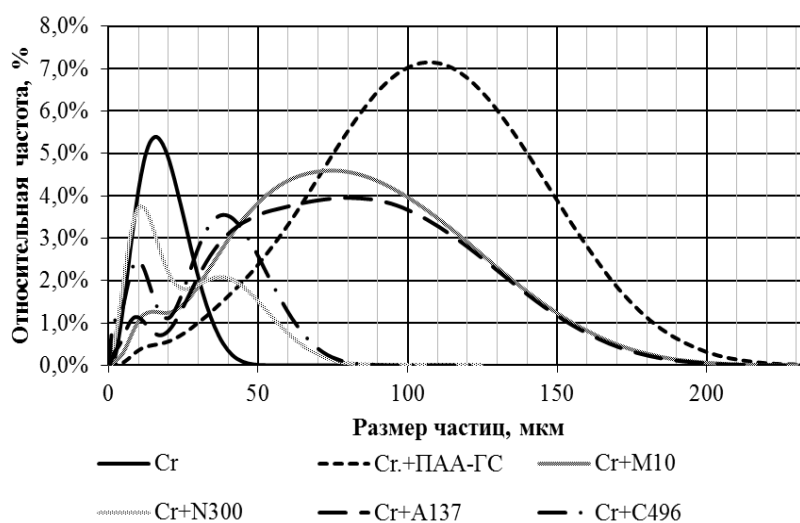


Рис. 24. Дифференциальные кривые распределения частиц дисперсной фазы гидроксида хрома (III) по размерам в зависимости от типа флокулянта

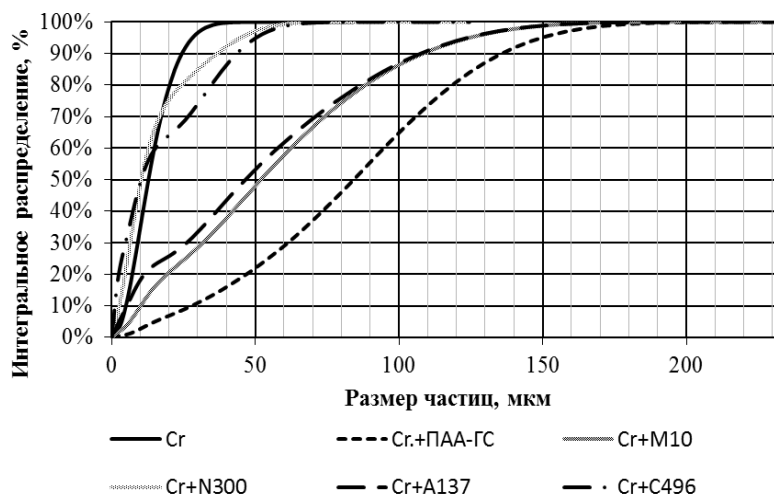


Рис. 25. Интегральные кривые распределения частиц дисперсной фазы гидроксида хрома (III) по размерам в зависимости от типа флокулянта

Анализ дисперсных характеристик систем, содержащих малорастворимые соединения хрома, позволил установить, что введение в раствор флокулянтов действительно приводит к значительному укрупнению размеров частиц дисперсной фазы (до 6 раз).

В табл. 20 представлено влияние природы флокулянтов на средний размер и показатели электрофлотационного процесса извлечения частиц дисперсной фазы малорастворимых соединений хрома (III). Наибольшую эффективность показал анионный флокулянт М-10, степень извлечения, в присутствии которого увеличивается с 80–83 % до 98–99 %, а остаточная концентрация уменьшается с 2,5 до 0,04–0,06 мг/л.

Таблица 20

Влияние природы флокулянтов на дисперсные характеристики и показатели электрофлотационного процесса извлечения малорастворимых соединений хрома (III)

Дисперсная система	Средний размер частиц, мкм	Степень извлечения, %	Остаточная концентрация ионов хрома(III) в фильтрате, мг/л
$\text{Cr}(\text{OH})_3$	13,5	80–83	2,5–2,6
$\text{Cr}(\text{OH})_3 + \text{M-10}$	91,5	98–99	0,04–0,06
$\text{Cr}(\text{OH})_3 + \text{ПАА-ГС}$	72,5	92–96	0,3–0,5
$\text{Cr}(\text{OH})_3 + \text{A-137}$	48,5	88–90	0,8–1,2
$\text{Cr}(\text{OH})_3 + \text{N-300}$	50,2	66–68	0,8–1,2
$\text{Cr}(\text{OH})_3 + \text{C-496}$	52,5	92–94	0,3–0,5

Установлена зависимость концентрации вводимого в систему флокулянта М-10 от исходной концентрации малорастворимых соединений хрома (III), при которой достигается максимальная степень извлечения при продолжительности электрофлотации 8–10 минут (рис. 26). Анализ зависимости позволил рассчитать

соотношение исходной концентрации малорастворимых соединений хрома (Ш) к введённому флокулянту М-10, которое составляет 1:[0,03–0,04].

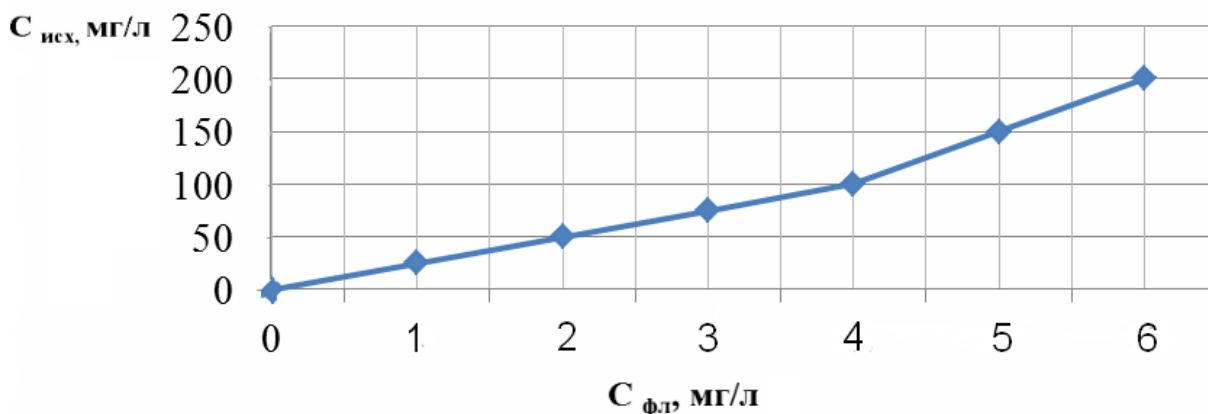


Рис. 26. Зависимость концентрации флокулянта М-10 $C_{фл}$ от исходной концентрации малорастворимых соединений хрома $C_{исх}$

3.3.2. Влияние объемной плотности тока на процесс электрофлотационного извлечения малорастворимых соединений хрома (Ш) в присутствии флокулянта М-10

Для выяснения влияния режима обработки все параметры процесса (рН, $\tau_{эф}$, $[Cr^{3+}]$, $C_{фл}$) поддерживались постоянными, за исключением объемной плотности тока, которая менялась в интервале от 0,1 до 0,6 А/л. Данные по зависимости степени извлечения малорастворимых соединений хрома от объемной плотности тока представлены на рис. 27. Как видно из рисунка оптимальной объемной плотностью тока, при которой достигается максимальная степень извлечения, является 0,2 А/л. При увеличении $i_{об}$ свыше 0,3 А/л происходит турбулизация раствора, что приводит к разрушению пенного слоя и как следствие этого, к снижению степени извлечения дисперсной фазы малорастворимых соединений хрома (Ш).

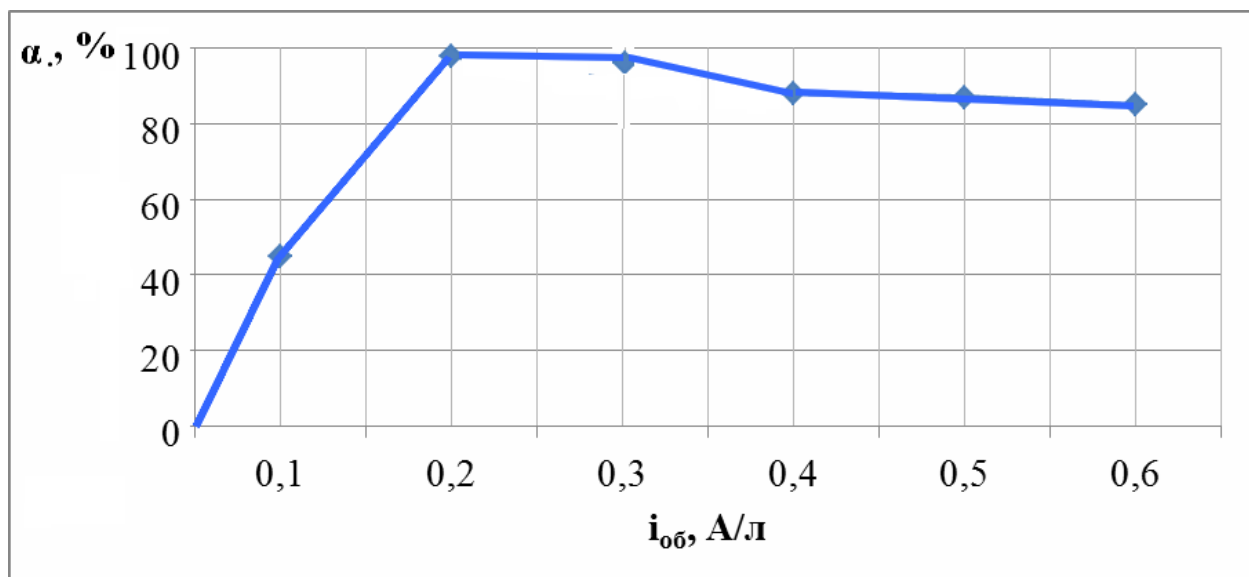


Рис. 27. Зависимость степени извлечения малорастворимых соединений хрома α от объемной плотности тока $i_{об}$

Получены кинетические зависимости электрофлотационного процесса извлечения частиц дисперсной фазы хрома (III) в зависимости от объемной плотности тока (рис. 28). Как видно, наиболее эффективно электрофлотационный процесс протекает в интервале объемных плотностей тока 0,2–0,4 А/л при времени электрофлотации 8–10 мин.

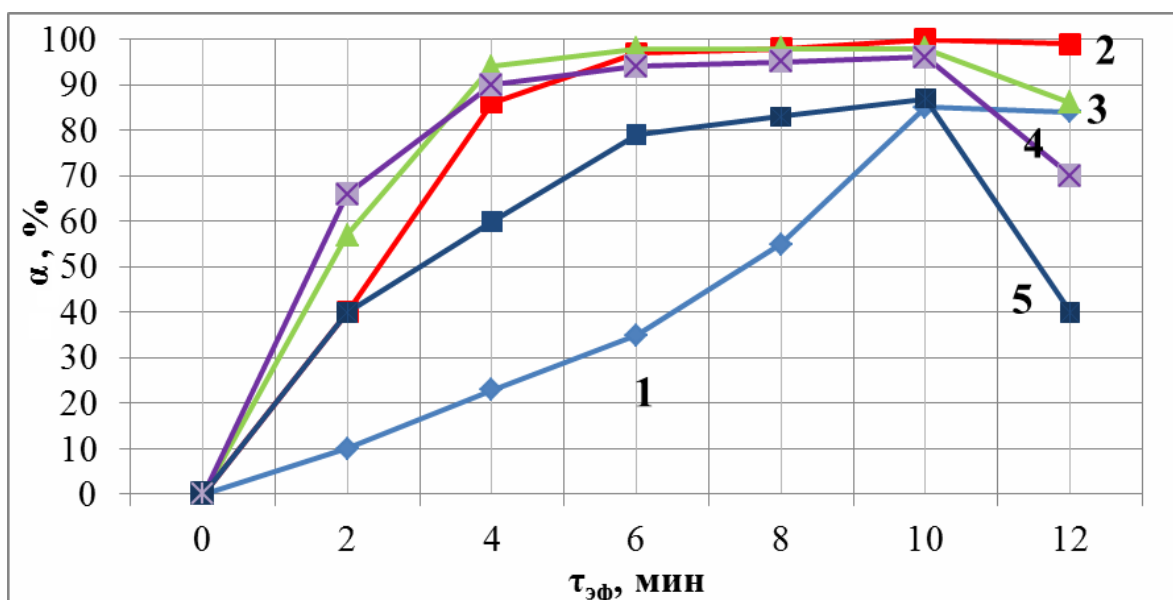


Рис. 28. Кинетические зависимости степени электрофлотационного извлечения частиц дисперсной фазы хрома (III) в зависимости от объемной плотности тока: 1 – 0,1 А/л; 2 – 0,2 А/л; 3 – 0,3 А/л; 4 – 0,4 А/л; 5 – 0,6 А/л

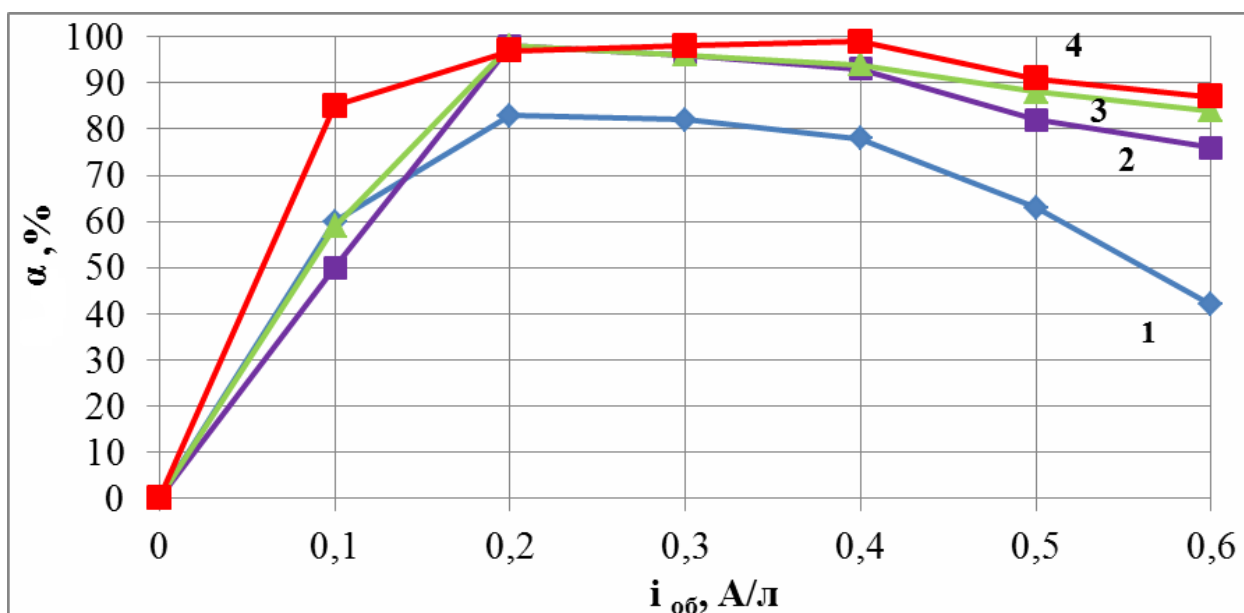


Рис. 29. Зависимость степени извлечения дисперсной фазы хрома α от объёмной плотности тока $i_{об}$ при различных исходных концентрациях Cr^{3+} :

1 – 50 мг/л; 2 – 50 мг/л + М-10; 3 – 100 мг/л + М-10; 4 – 150 мг/л + М-10

Проведены исследования электрофлотационного извлечения дисперсной фазы хрома (III) из водного раствора в присутствии подобранного флокулянта марки М-10 при значениях объёмной плотности тока от 0,1 до 0,6 А/л при различных исходных концентрациях ионов Cr^{3+} (рис. 29).

Установлено, что зависимость $\alpha=f(i_v)$ проходит через максимум, соответствующий оптимальному значению, которое для системы с исходной концентрацией ионов хрома 50–100 мг/л составляет 0,2 А/л, а с концентрацией 150 мг/л – 0,4 А/л.

В ходе исследования получены кинетические зависимости степени электрофлотационного извлечения малорастворимых соединений хрома (III) в зависимости от их исходной концентрации в интервале концентраций 10–250 мг/л в присутствии флокулянта М-10 при $i_{об} = 0,2$ А/л и рН = 7,2–7,5

Установлено, что при исходной концентрации 50 мг/л степень извлечения равная 99,5–99,9 % достигается за 9 мин, а при концентрации 100 и 150 мг/л за 6 и 3 минуты соответственно (рис. 30).

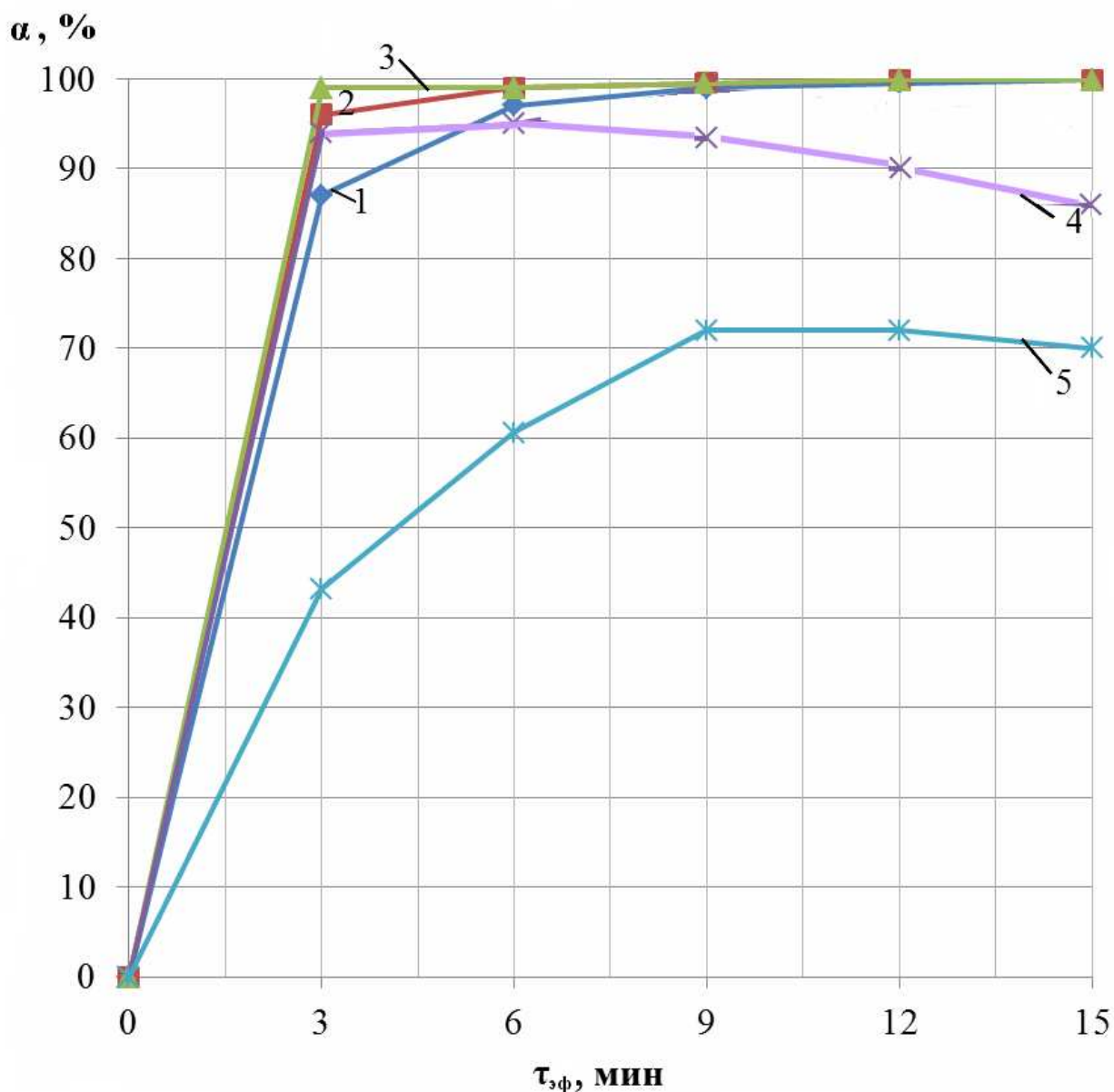


Рис. 30. Кинетические кривые процесса электрофлотационного извлечения малорастворимых соединений хрома (III) в зависимости исходной концентрации Cr^{3+} : 1 – 50 мг/л; 2 – 100 мг/л; 3 – 150 мг/л; 4 – 200 мг/л; 5 – 250 мг/л

Увеличение исходной концентрации хрома (III) свыше 200 мг/л приводит к снижению α . Следует отметить, что в диапазоне концентраций от 150 до 250 мг/л степень извлечения равная 99,5–99,9 % достигается за 9 мин при повышении $i_{об}$ до 0,25–0,3 А/л. Таким образом, для практических целей может быть принят рабочий диапазон концентраций ионов Cr^{3+} в присутствии флокулянта М-10 до 250 мг/л.

В табл. 21 представлен сравнительный анализ зависимости степени извлечения малорастворимых соединений хрома (III) от их исходной концентрации в присутствии М-10 и полученных ранее [20] с флокулянт ПАА.

Таблица 21

Зависимость степени извлечения малорастворимых соединений хрома (III) от их исходной концентрации в присутствии флокулянтов М-10 и ПАА

Исходная концентрация, мг/л	ПАА		М10	
	Остаточная концентрация, мг/л	Степень извлечения, %	Остаточная концентрация, мг/л	Степень извлечения, %
10	2,9	71,0	2,0	80,0
15	2,2	85,3	2,1	85,9
25	1,3	94,8	1,1	95,6
50	3,5	93,0	1,3	97,4
75	6,7	91,0	2,0	97,3
100	17,5	82,5	2,5	97,5
150	Остаточные концентрации высоки, степень извлечения не превышает 50 %		0,4	99,7
200			0,7	99,7
250			2,9	98,8

Как видно из данных табл. 21, по сравнению с известным методом нам удалось увеличить исходную концентрацию малорастворимых соединений хрома (III) с 50 мг/л до 250 мг/л.

3.3.3. Влияние ионного состава раствора

Проведены исследования по влиянию анионов и катионов на степень извлечения малорастворимых соединений хрома (III) при исходной концентрации 50 мг Cr^{3+} /л в присутствии флокулянта М-10 (1 мг/л). Результаты экспериментов приведены в табл. 22 и 23.

Таблица 22

Влияние флокулянта М-10 на степень извлечения малорастворимых соединений хрома (III) в присутствии анионов

Анион	Концентрация аниона, мг/л	Степень извлечения, %	
		без флокулянта	с флокулянтom
Cl^-	10	88,1	99,3
	25	89,2	99,0
	50	91,5	99,2
	100	91,2	98,0
	200	70,4	97,8
	500	56,9	97,5
SO_4^{2-}	10	81,8	99,1
	25	82,8	99,1
	50	90,1	98,2
	100	74,2	98,0
	200	65,8	97,8
	500	27,6	97,1
NO_3^-	10	83,2	99,2
	25	84,0	98,7
	50	90,2	98,3
	100	80,0	98,0
	200	70,2	97,3
	500	28,7	96,9

Анион	Концентрация аниона, мг/л	Степень извлечения, %	
		без флокулянта	с флокулянтом
PO_4^{3-}	10	82,0	99,0
	25	82,1	98,4
	50	82,2	97,6
	100	32,4	96,4
	200	33,0	96,0
	500	30,1	92,3
CO_3^{2-}	10	83,3	99,0
	25	82,1	98,2
	50	81,9	97,8
	100	65,4	97,3
	200	40,0	96,1
	500	29,8	92,0
S_2^-	10	82,9	99,2
	25	82,1	98,5
	50	82,0	97,9
	100	45,1	97,3
	200	31,0	96,4
	500	30,0	92,5
F^-	10	91,0	99,0
	25	90,5	97,8
	50	90,0	98,0
	100	74,1	97,5
	200	49,8	96,8
	500	40,0	93,2

Влияние флокулянта М-10 на степень извлечения малорастворимых соединений хрома (III) в присутствии катионов

Катион	Концентрация катиона, мг/л	Степень извлечения, %	
		без флокулянта	с флокулянтом
Mg^{2+}	10	82,4	99,7
	25	82,0	99,7
	50	79,2	99,8
	100	56,9	99,9
	200	11,5	95,9
	500	8,9	80,5
NH_4^+	10	83,1	98,2
	25	83,0	98,0
	50	78,4	86,4
	100	50,6	54,6
	200	12,0	50,3
	500	9,5	40,1
Ca^{2+}	10	81,0	97,9
	25	80,5	97,1
	50	44,5	96,0
	100	40,2	64,0
	200	12,4	85,6
	500	8,0	80,0

Из результатов, представленных в табл. 22 и 23, видно, что применение анионного флокулянта марки М-10 при оптимальных условиях позволяет повысить степень извлечения малорастворимых соединений хрома (III) в присутствии анионов Cl^- , CO_3^{2-} , SO_4^{2-} , S_2^- , PO_4^{3-} , F^- , NO_3^- и катионов Mg^{2+} , NH_4^+ , Ca^{2+} .

На основании полученных результатов, разработан способ очистки сточных вод от катионов хрома (III), никеля, меди и цинка в присутствии анионов Cl^- , F^- или NO_3^- , согласно которому, в дисперсную систему вводят флокулянт при массовом соотношении извлекаемого металла к введенному флокулянту (в пересчете на активное вещество) как 1:[0,02–0,03] с последующим электрофлотационным извлечением из воды образующихся малорастворимых соединений металлов. Способ обеспечивает степень очистки водных растворов от ионов цветных металлов на уровне 99,99 % (табл. 24). Данное решение запатентовано (патент РФ № 2445273).

Таблица 24

Показатели степени очистки гидроксидов металлов в присутствии анионов и флокулянта

Выделяемый гидроксид металла (50 мг Me^{n+} /л)	рН очищаемой воды	Анион	Степень очистки, %, при различных соотношениях иона металла к флокулянту			
			1:0,01	1:0,02	1:0,03	1:0,04
Zn^{2+}	9,0-9,5	Cl^-	99,55	99,99	99,99	99,60
		F^-	99,47	99,99	99,99	99,55
		NO_3^-	99,60	99,99	99,99	99,63
Ni^{2+}	9,5-10,0	Cl^-	99,69	99,99	99,99	99,56
		F^-	99,57	99,99	99,99	99,40
		NO_3^-	99,43	99,99	99,99	99,37
Cu^{2+}	8,5-9,0	Cl^-	99,59	99,99	99,99	99,48
		F^-	99,45	99,99	99,99	99,51
		NO_3^-	99,50	99,99	99,99	99,43
Cr^{3+}	6,8-7,3	Cl^-	99,68	99,99	99,99	99,72
		F^-	99,45	99,99	99,99	99,58
		NO_3^-	99,72	99,99	99,99	99,64

3.4. Электрофлотационное извлечение малорастворимых соединений хрома (III) из многокомпонентных систем

В практике очистки производственных сточных вод наиболее часто встречаются многокомпонентные системы, содержащие два и более компонентов. При извлечении малорастворимых соединений металлов из многокомпонентных систем возможны следующие варианты:

1. Ионы металлов образуют малорастворимые соединения в виде гидроксидов при близких значениях pH, т.е. величины pH минимальной растворимости существенно не отличаются. Примерами таких смесей служат (Cu(II)-Zn(II); pH 9,5), (Cr(III)-Fe(III)-Al(III); pH 7,0), (Ni(II)-Fe(II)-Cd(II); pH 10,0-10,5).

2. Ионы металлов образуют малорастворимые соединения в виде гидроксидов при различных значениях pH, при этом pH минимальной растворимости этих соединений отличается на две, три и более единицы pH. К таким системам можно отнести:

- 1) Cr(III)-Cu(II), Ni(II), Zn(II);
- 2) Cr(III)-Fe(II), Ni(II)-Cd(II);
- 3) Fe(III)-Cu(II), Zn(II);
- 4) Fe(III)-Ni(II), Cd(II);
- 5) Al(III)-Cu(II), Zn(II);
- 6) Al(III)-Fe(II), Cd(II).

Так, в случае систем (1, 3, 5) различие величин pH минимальной растворимости составляет 2,5 единицы, для систем (2, 4, 6) – 3-4 единицы pH. В этом случае при низких значениях pH один из компонентов системы присутствует в ионном виде, другой – в дисперсном состоянии. Например, для системы Cr(III)-Ni(II) при pH 6-7 никель находится в ионном виде, тогда как ионы хрома образуют гидроксид хрома.

3. Ионы металлов образуют малорастворимые соединения, но один из компонентов системы обладает низкой флотационной активностью, как, например, смеси на основе соединений свинца.

Таким образом, при разработке технологии электрофлотационного извлечения малорастворимых соединений металлов из многокомпонентных систем выбор оптимальных условий является не простой, но важной задачей. Представляют также интерес вопросы совместного извлечения малорастворимых соединений хрома (III), а также малорастворимых соединений алюминия, цинка, меди, никеля и железа.

Предварительный эксперимент показал, что скорость процесса и остаточная концентрация при флотации смеси двухкомпонентных систем зависит, в первую очередь, от pH среды, соотношения компонентов, природы извлекаемых ионов и присутствия флокулянтов.

Ниже представлены некоторые результаты исследования, иллюстрирующие различные случаи, имеющие место на практике при очистке сточных вод гальванического производства.

3.4.1. Электрофлотационное извлечение малорастворимых соединений хрома (III) из 2-х компонентных систем с близкими значениями pH гидроксидообразования

Ионы металлов Cr(III), Fe(III), Al(III) образуют нерастворимые гидроксиды при близком значении pH 7–7,5, т.е. величины pH минимальной растворимости существенно не отличаются.

Система Cr(III) – Fe(III). Проведены исследования по электрофлотационному извлечению малорастворимых соединений хрома в присутствии малорастворимых соединений железа в присутствии флокулянта М-10. Результаты приведены в табл. 25. Условия проведения экспериментов: $[Cr^{3+}] = 20$ мг/л; $[Fe^{3+}] = 20$ мг/л; $i_{об} = 0,4$ А/л, pH 7; $\tau_{эф} = 10$ мин; $[\sum Me^{3+}]:[M-10] = 1:[0,03]$.

В табл. 26 приведены показатели процесса в зависимости от продолжительности электрофлотации.

Таблица 25

Показатели процесса электрофлотационного извлечения малорастворимых соединений хрома и железа в присутствии флокулянта М-10 из дисперсной системы Cr(III)–Fe(III)

Флокулянт	Cr(III)		Fe(III)	
	Остаточная концентрация, мг/л	Степень извлечения, %	Остаточная концентрация, мг/л	Степень извлечения, %
---	1,26	93,7	0,98	95,1
М-10	0,2	99,0	0,34	98,3

Таблица 26

Показатели процесса электрофлотационного извлечения малорастворимых соединений хрома и железа в присутствии флокулянта М-10 из дисперсной системы Cr(III)–Fe(III) в зависимости от времени обработки

Время, мин	Cr(III)		Fe(III)	
	Остаточная концентрация, мг/л	Степень извлечения, %	Остаточная концентрация, мг/л	Степень извлечения, %
2	2,2	89,0	1,0	95,0
5	1,7	91,5	0,6	97,3
8	0,3	98,6	0,4	98,0
10	0,2	99,0	0,34	98,3
12	0,3	98,6	0,39	98,0

Анализ данных табл. 26 показывает, что максимальные степени извлечения малорастворимых соединений хрома и железа при оптимальных условиях электрофлотации достигаются за 10 мин.

Система Cr(III)–Al(III). Проведены исследования по электрофлотационному извлечению малорастворимых соединений хрома в присутствии малорастворимых соединений алюминия в присутствии флокулянта М-10. Результаты приведены в табл. 27. Условия проведения экспериментов: $[Cr^{3+}] = 20$ мг/л; $[Al^{3+}] = 20$ мг/л; рН 7; $\tau_{эф} = 10$ мин; $i_{об} = 0,4$ А/л, $[\Sigma Me^{3+}]:[M-10] = 1:[0,03]$.

В табл. 28 приведены показатели процесса в зависимости от продолжительности электрофлотации.

Таблица 27

Показатели процесса электрофлотационного извлечения малорастворимых соединений хрома и алюминия в присутствии флокулянта М-10 из дисперсной системы Cr(III)–Al(III)

Флокулянт	Cr(III)		Al(III)	
	Остаточная концентрация, мг/л	Степень извлечения, %	Остаточная концентрация, мг/л	Степень извлечения, %
---	1,24	93,8	1,1	94,5
М-10	0,16	99,2	0,3	98,5

Таблица 28

Показатели процесса электрофлотационного извлечения малорастворимых соединений хрома и алюминия в присутствии флокулянта М-10 из дисперсной системы Cr(III)–Al(III) в зависимости от времени обработки

Время, мин	Cr(III)		Al(III)	
	Остаточная концентрация, мг/л	Степень извлечения, %	Остаточная концентрация, мг/л	Степень извлечения, %
2	2,2	89,0	0,8	96,0
5	1,4	93,0	0,5	97,5
8	0,24	98,8	0,4	98,0
10	0,16	99,2	0,3	98,5
12	0,2	99,0	0,35	98,2

Анализ данных табл. 28 показывает, что максимальные степени извлече-

ния малорастворимых соединений хрома и алюминия при оптимальных условиях электрофлотации достигаются за 10 минут.

3.4.2. Электрофлотационное извлечение малорастворимых соединений хрома (III) из 2-х компонентных систем с различными значениями pH гидроксидообразования

Система Cr(III)–Ni(II). Исследовано влияние pH на процесс электрофлотационного извлечения малорастворимых соединений хрома в присутствии малорастворимых соединений никеля и флокулянта М-10. Результаты приведены в табл. 29. Условия проведения экспериментов: $[Cr^{3+}] = 20$ мг/л; $[Ni^{2+}] = 20$ мг/л; $i_{об} = 0,4$ А/л, $\tau_{эф} = 10$ мин; $[\Sigma Me^{3+}]:[M-10] = 1:[0,03]$. В табл. 30 приведены показатели процесса в зависимости от времени обработки.

Таблица 29

Показатели процесса электрофлотационного извлечения малорастворимых соединений хрома и никеля в присутствии флокулянта М-10 из дисперсной системы Cr(III)–Ni(II) в зависимости от pH среды

pH	Cr(III)		Ni(II)	
	Остаточная концентрация, мг/л	Степень извлечения, %	Остаточная концентрация, мг/л	Степень извлечения, %
6,0	19,5	2,5	12,5	37,4
7,0	4,7	76,5	4,4	78,1
8,0	19,5	2,5	11,6	41,9
9,0	0,01	99,9	0,01	99,9
10,0	19,5	2,5	11,1	44,6

Таким образом, оптимальным pH для электрофлотационного извлечения малорастворимых соединений хрома (III) и никеля (II) в присутствии флокулянта М-10 из дисперсной системы Cr(III)–Ni(II) является pH 9.

Таблица 30

Показатели процесса электрофлотационного извлечения малорастворимых соединений хрома и никеля в присутствии флокулянта М-10 из дисперсной системы Cr(III)–Ni(II) в зависимости от времени обработки

Время, мин	Cr(III)		Ni(II)	
	Остаточная концентрация, мг/л	Степень извле- чения, %	Остаточная концентрация, мг/л	Степень извле- чения, %
2	1,6	92,0	1,28	93,6
5	0,01	99,9	0,53	97,4
8	0,01	99,9	0,4	98,0
10	0,01	99,9	0,01	99,9

Анализ данных табл. 30 показывает, что уже за 5 минут электрофлотации достигается высокая степень извлечения малорастворимых соединений хрома (III), составляющая 99,9 %, при этом степень извлечения частиц малорастворимых соединений никеля (II) составляет 97,4 %.

Проведены исследования по извлечению малорастворимых соединений хрома (III) и никеля (II) в присутствии флокулянта LT 30 и смеси LT 30 и М-10 из дисперсной системы Cr(III)–Ni(II) (табл. 31).

Как видно из данных табл. 31, при извлечении малорастворимых соединений хрома (III) и никеля (II) из их смеси с использованием флокулянта LT-30 и его смеси с М-10 степень извлечения хрома не меняется, а степень извлечения никеля снижается на 0,5 %.

Влияние анионных флокулянтов на показатели процесса электрофлотационного извлечения малорастворимых соединений хрома и никеля из дисперсной системы Cr(III)–Ni(II)

Флокулянт	Cr(III)		Ni(II)	
	Остаточная концентрация, мг/л	Степень извлечения, %	Остаточная концентрация, мг/л	Степень извлечения, %
---	7,0	65	8,6	57
М-10	0,01	99,9	0,01	99,9
LT-30	0,01	99,9	0,12	99,4
М-10+ LT-30	0,01	99,9	0,19	99,1

В табл. 32 приведены сравнительные результаты процесса электрофлотационного извлечения малорастворимых соединений хрома (III) из дисперсной системы Cr(III)–Ni(II) при $i_{об} = 0,4$ А/л полученные в результате проведения исследований с достигнутыми ранее [20].

Сравнительные результаты процесса электрофлотационного извлечения малорастворимых соединений хрома (III) из дисперсной системы Cr(III)–Ni(II)

Показатели	Результаты	
	достигнутые ранее [20]	новые
реагент	NaCl [Cr ³⁺]:[NaCl] = 1:2	не требуется
флокулянт	ПАА [Cr ³⁺]:[ПАА] = 1:0,2	М-10 [Cr ³⁺]:[М10] = 1:0,02
степень извлечения, %	66,1	99,9
продолжительность электрофлотации, мин	10	5

Таким образом, полученные в ходе проведения исследования результаты на много эффективнее по сравнению с достигнутыми ранее: степень извлечением повышается на 34 %, продолжительность процесса снижается в два раза, сокращается расход флокулянта на порядок и не требуется использование хлорида натрия в качестве реагента.

Система Cr(III)–Cu(II). Проведены исследования по электрофлотационному извлечению малорастворимых соединений хрома в присутствии малорастворимых соединений меди и флокулянта М-10 при рН 9 и 10. Результаты представлены в табл. 33. В табл. 34 приведены показатели процесса в зависимости от времени обработки, а на рис. 31 кинетические зависимости степени электрофлотационного извлечения малорастворимых соединений хрома и меди.

Условия проведения экспериментов: $[Cr^{3+}] = 20$ мг/л; $[Cu^{2+}] = 20$ мг/л; $i_{об} = 0,4$ А/л, $\tau_{эф} = 10$ мин; $[\sum Me^{n+}]:[M-10] = 1:[0,03]$.

Таблица 33

Показатели процесса электрофлотационного извлечения малорастворимых соединений хрома и меди в присутствии флокулянта М-10 из дисперсной системы

Cr(III)–Cu(II)

рН	Флокулянт	Cr(III)		Cu(II)	
		Остаточная концентрация, мг/л	Степень извлечения, %	Остаточная концентрация, мг/л	Степень извлечения, %
9,0	---	7,1	64,6	14,8	26,0
9,0	М-10	0,1	99,5	0,34	98,3
9,0	---	3,5	82,5	2,6	86,7
10,0	М-10	1,1	94,5	0,96	95,2

Данные табл. 33 показывают, что при рН 9,0 в присутствии флокулянта М-10 степени извлечения максимальны и составляют для малорастворимых соединений хрома 99,5 %, а меди 98,3 %.

Показатели процесса электрофлотационного извлечения малорастворимых соединений хрома и меди в присутствии флокулянта М-10 из дисперсной системы Cr(III)–Cu(II) в зависимости от времени обработки

Время, мин	Cr(III)		Cu(II)	
	Остаточная кон- центрация, мг/л	Степень извле- чения, %	Остаточная кон- центрация, мг/л	Степень из- влечения, %
2	3,5	82,5	1,58	92,1
5	1,1	94,5	0,94	95,3
8	1,6	92,0	0,4	98,0
10	0,1	99,5	0,34	98,3

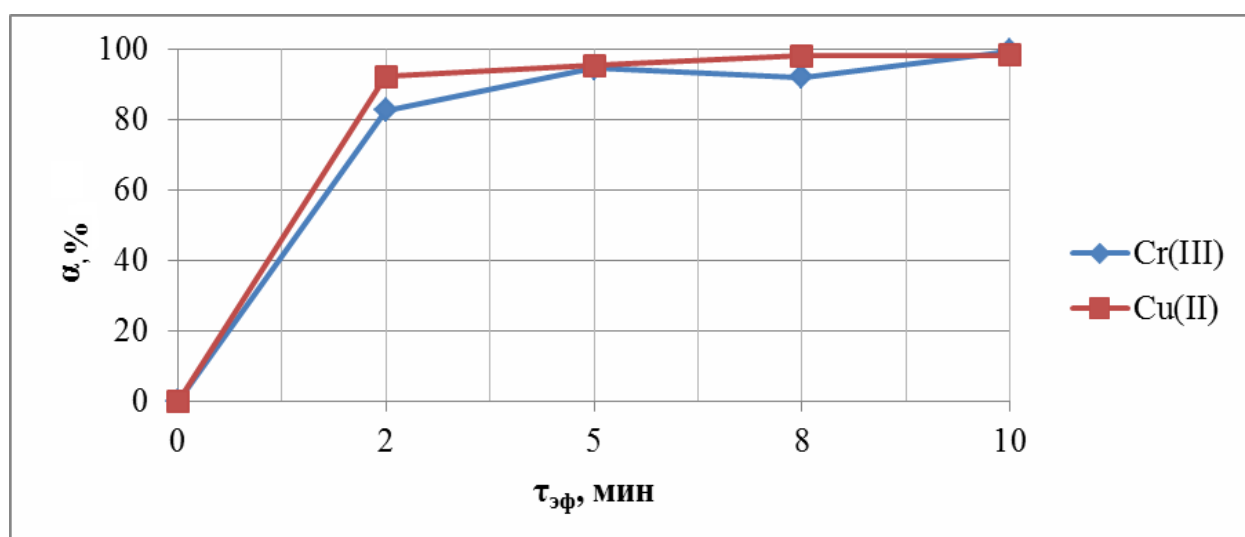


Рис. 31. Кинетические зависимости степени электрофлотационного извлечения малорастворимых соединений хрома и меди

Установлено, что максимальные степени извлечения малорастворимых соединений хрома и меди, составляющие 99,5 и 98,3 % достигаются 10 минут электрофлотации.

Система Cr(III)–Zn(II). Проведены исследования по электрофлотационному извлечению малорастворимых соединений хрома в присутствии малорастворимых соединений цинка и флокулянта М-10 при рН 9 и 9,5. Результаты представлены в табл. 35. В табл. 36 приведены показатели процесса в зависимо-

сти от времени обработки, а на рис. 32 кинетические зависимости степени электрофлотационного извлечения малорастворимых соединений хрома и цинка.

Условия проведения экспериментов: $[Cr^{3+}] = 20$ мг/л; $[Zn^{2+}] = 20$ мг/л;
 $i_{об} = 0,4$ А/л, $\tau_{эф} = 10$ мин; $[\sum Me^{n+}]:[M-10] = 1:[0,03]$.

Таблица 35

Показатели процесса электрофлотационного извлечения малорастворимых соединений хрома и меди в присутствии флокулянта М-10 из дисперсной системы
 Cr(III)–Zn(II)

рН	Флоку- лянт	Cr(III)		Zn(II)	
		Остаточная концентрация, мг/л	Степень из- влечения, %	Остаточная кон- центрация, мг/л	Степень из- влечения, %
9,0	---	7,0	65,0	15,9	20,5
9,0	М10	0,1	99,5	0,34	98,3
9,5	---	6,8	66,0	19,6	2
9,5	М10	0,01	99,9	0,01	99,9

Данные табл. 35 показывают, что при рН 9,5 в присутствии флокулянта М-10 степень извлечения малорастворимых соединений хрома и цинка максимальна ($\alpha = 99,9$ %).

Таблица 36

Показатели процесса электрофлотационного извлечения малорастворимых соединений хрома и меди в присутствии флокулянта М-10 из дисперсной системы
 Cr(III)–Zn(II) в зависимости от времени обработки при рН 9,5

Время, мин	Cr(III)		Zn(II)	
	Остаточная кон- центрация, мг/л	Степень из- влечения, %	Остаточная кон- центрация, мг/л	Степень из- влечения, %
2	3,1	84,5	1,56	92,2
5	0,1	99,5	1,36	93,2
8	0,1	99,5	0,72	96,4
10	0	100	0	100

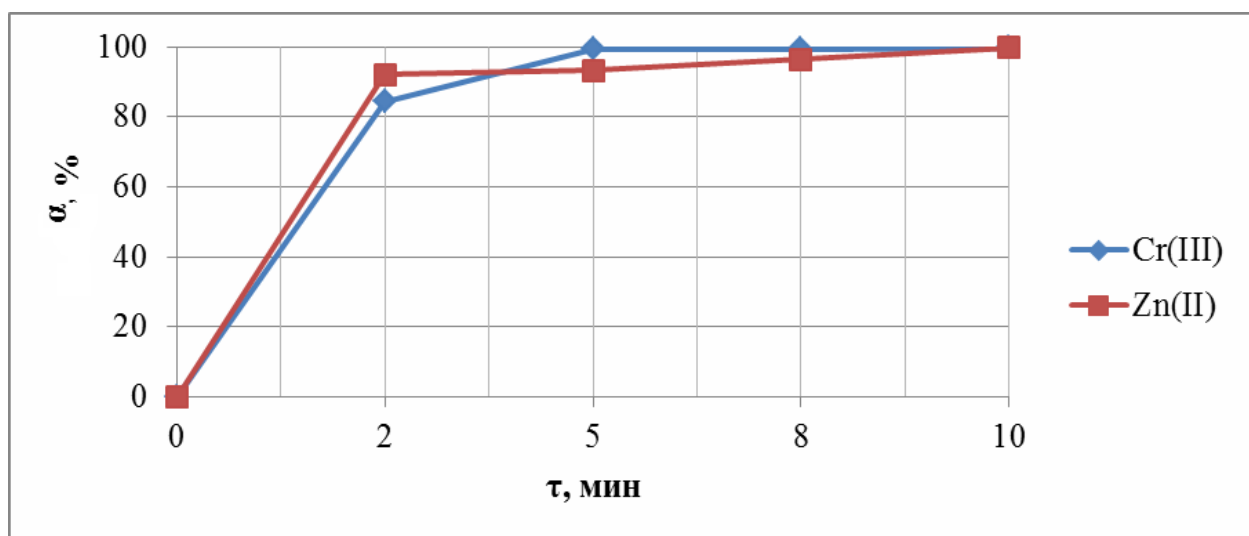


Рис. 32. Кинетические зависимости степени электрофлотационного извлечения малорастворимых соединений хрома и цинка

Установлено, что максимальные степени извлечения малорастворимых соединений хрома и меди, составляющие 99,0 и 99,9 % достигаются за 10 минут электрофлотации.

Система Cr(III)–Co(II). Проведены исследования по электрофлотационному извлечению малорастворимых соединений хрома в присутствии малорастворимых соединений кобальта и флокулянта М-10 при рН 9 и 9.5. Результаты экспериментов представлены в табл. 37.

В табл. 38 приведены показатели процесса в зависимости от времени обработки, а на рис. 33 кинетические зависимости степени электрофлотационного извлечения малорастворимых соединений хрома и кобальта.

Условия проведения экспериментов: $[Cr^{3+}] = 20$ мг/л; $[Co^{2+}] = 20$ мг/л; $i_{об} = 0,4$ А/л, $\tau_{эф} = 10$ мин; $[\sum Me^{n+}]:[M-10] = 1:[0,03]$.

Установлено, что оптимальным рН для совместного электрофлотационного извлечения системы Cr(III)–Co(II) в присутствии флокулянта марки М-10 является рН = 9, при котором достигаются высокие степени электрофлотационного извлечения по обоим компонентам ($\alpha = 95$ – $98,3$ %).

Таблица 37

Показатели процесса электрофлотационного извлечения малорастворимых соединений хрома и кобальта в присутствии флокулянта М-10 из дисперсной системы Cr(III)–Co(II)

рН	Флокулянт	Cr(III)		Co(II)	
		Остаточная концентрация, мг/л	Степень извлечения, %	Остаточная концентрация, мг/л	Степень извлечения, %
9,0	---	7,8	61,0	10,2	49,0
9,0	М10	1,0	95,0	0,34	98,3
9,5	---	6,8	66,0	15,6	22,0
9,5	М10	1,1	94,5	1,0	95,0

Таблица 38

Показатели процесса электрофлотационного извлечения малорастворимых соединений хрома и кобальта в присутствии флокулянта М-10 из дисперсной системы Cr(III)–Co(II) в зависимости от времени обработки при рН 9,0

Время, мин	Cr(III)		Co(II)	
	Остаточная концентрация, мг/л	Степень извлечения, %	Остаточная концентрация, мг/л	Степень извлечения, %
2	4,0	80,0	9,9	50,3
5	2,1	89,5	2,3	88,7
8	1,9	90,1	0,4	98,0
10	1,0	95,0	0,34	98,3

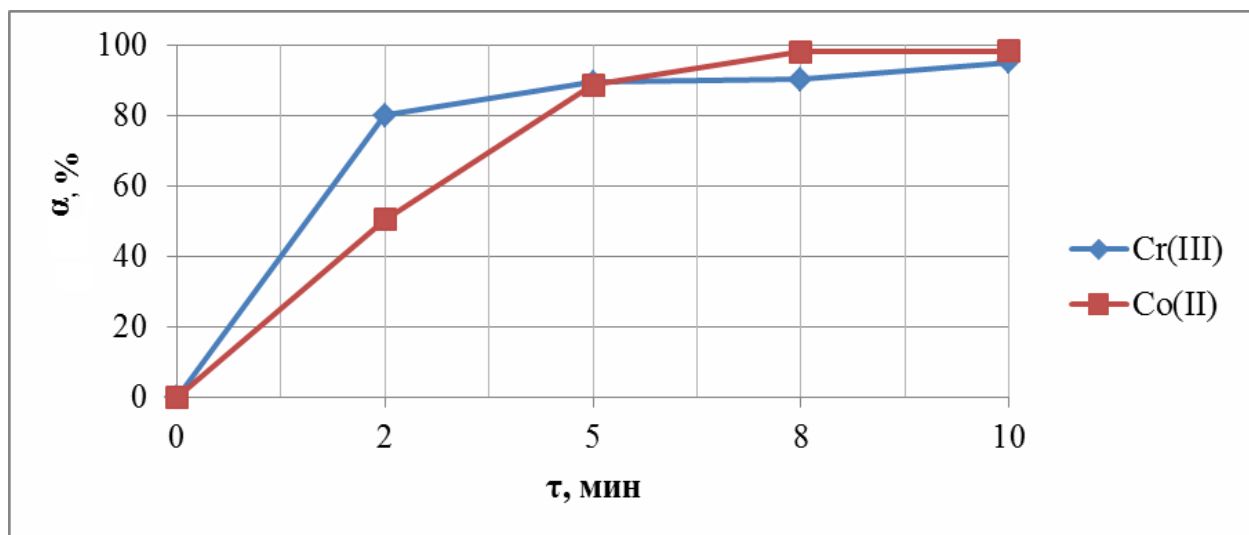


Рис. 33. Кинетические зависимости степени электрофлотационного извлечения малорастворимых соединений хрома и кобальта при pH 9,0

Установлено, что максимальные степени извлечения малорастворимых соединений хрома и кобальта ($\alpha = 95,0\text{--}98,3\%$) достигаются за 10 минут электрофлотации.

Система Cr(III)–Cd(II). Проведены исследования по электрофлотационному извлечению малорастворимых соединений хрома в присутствии малорастворимых соединений кадмия и флокулянта М-10 при pH 9,5 и 10,0. Результаты экспериментов представлены в табл. 39.

В табл. 40 приведены показатели процесса в зависимости от времени обработки, а на рис. 34 кинетические зависимости степени электрофлотационного извлечения малорастворимых соединений хрома и кадмия.

Условия проведения экспериментов: $[\text{Cr}^{3+}] = 20\text{ мг/л}$; $[\text{Cd}^{2+}] = 20\text{ мг/л}$; $i_{\text{об}} = 0,4\text{ А/л}$, $\tau_{\text{эф}} = 10\text{ мин}$; $[\sum\text{Me}^{n+}]:[\text{М-10}] = 1:[0,03]$.

Установлено, что оптимальным pH для совместного электрофлотационного извлечения системы Cr(III)–Cd(II) в присутствии флокулянта марки М-10 является pH = 9,5, при котором достигаются максимальные степени электрофлотационного извлечения по обоим компонентам ($\alpha = 98,3\text{--}99,5\%$).

Таблица 39

Показатели процесса электрофлотационного извлечения малорастворимых соединений хрома и кадмия в присутствии флокулянта М-10 из дисперсной системы Cr(III)–Cd(II)

рН	Флокулянт	Cr(III)		Cd(II)	
		Остаточная концентрация, мг/л	Степень извлечения, %	Остаточная концентрация, мг/л	Степень извлечения, %
9,5	---	6,8	66,1	10,0	50,0
9,5	М10	0,1	99,5	0,34	98,3
10,0	---	8,8	56,0	12,6	37,0
10,0	М10	0,8	96,0	0,9	95,5

Таблица 40

Показатели процесса электрофлотационного извлечения малорастворимых соединений хрома и кадмия в присутствии флокулянта М-10 из дисперсной системы Cr(III)–Co(II) в зависимости от времени обработки при рН 9,5

Время, мин	Cr(III)		Co(II)	
	Остаточная концентрация, мг/л	Степень извлечения, %	Остаточная концентрация, мг/л	Степень извлечения, %
2	3,3	83,5	2,4	88,0
5	1,8	91,2	0,72	96,4
8	0,3	98,7	0,4	98,0
10	0,1	99,5	0,34	98,3

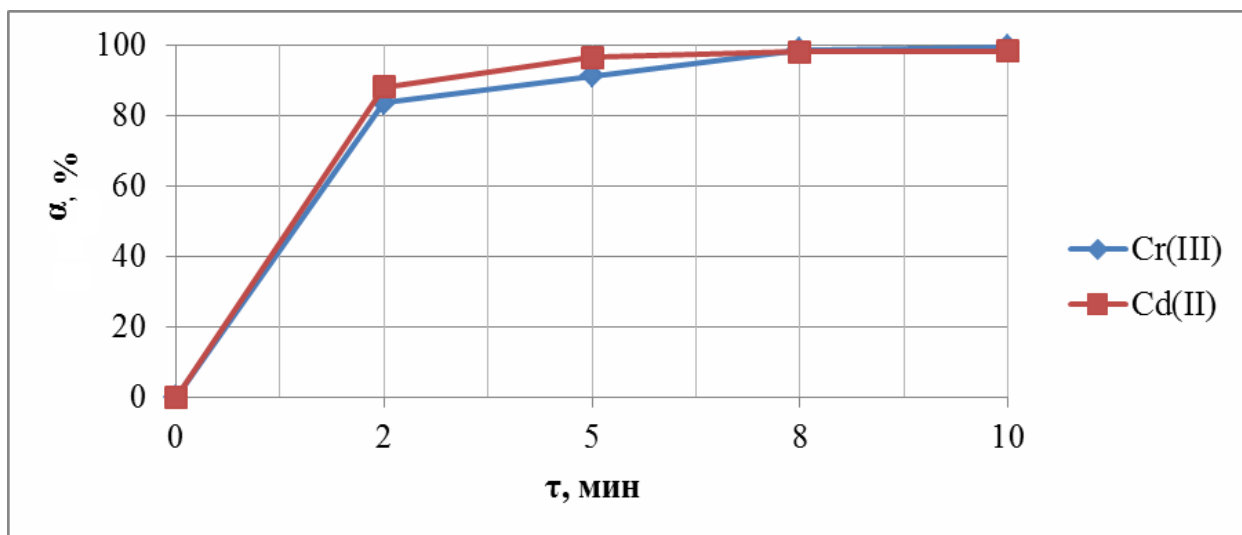


Рис. 34. Кинетические зависимости степени электрофлотационного извлечения малорастворимых соединений хрома и кадмия при pH 9,5

Установлено, что максимальные степени извлечения малорастворимых соединений хрома и кобальта ($\alpha = 98,3\text{--}99,5\%$) достигаются за 10 минут электрофлотации.

Таким образом, применение флокулянта М-10 позволяет достичь высоких степеней извлечения малорастворимых соединений ($\alpha = 98,3\text{--}99,9\%$) по двум компонентам с различными значениями pH гидроксидообразования.

На рис. 35 представлены кинетические зависимости степени электрофлотационного извлечения малорастворимых соединений хрома (III) в зависимости от состава раствора в присутствии катионов металлов с концентрацией 50 мг/л:

На рис. 36 представлены обобщающие результаты электрофлотационного извлечения малорастворимых соединений хрома (III) из 2-х компонентных систем с разными значениями pH гидроксидообразования.

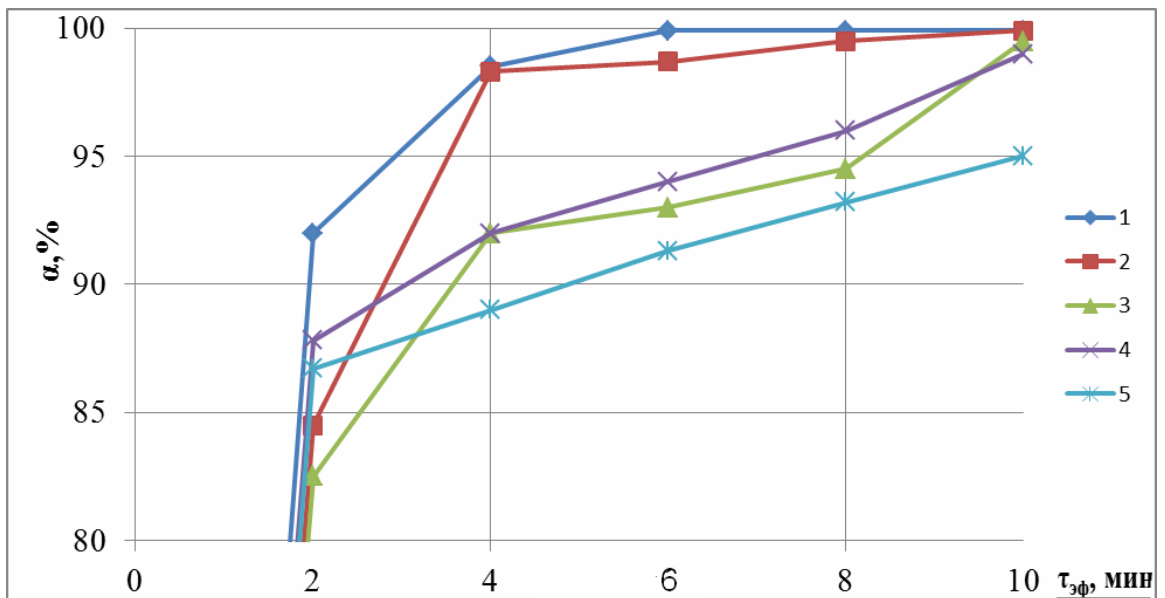


Рис. 35. Кинетические зависимости степени электрофлотационного извлечения частиц дисперсной фазы хрома(III) в зависимости от состава раствора в присутствии ионов металлов:

1 – Ni²⁺ (pH 9); 2 – Zn²⁺ (pH 9,5); 3 – Cu²⁺ (pH 9); 4 – Fe²⁺ (pH 9); 5 – Fe³⁺ (pH 7)

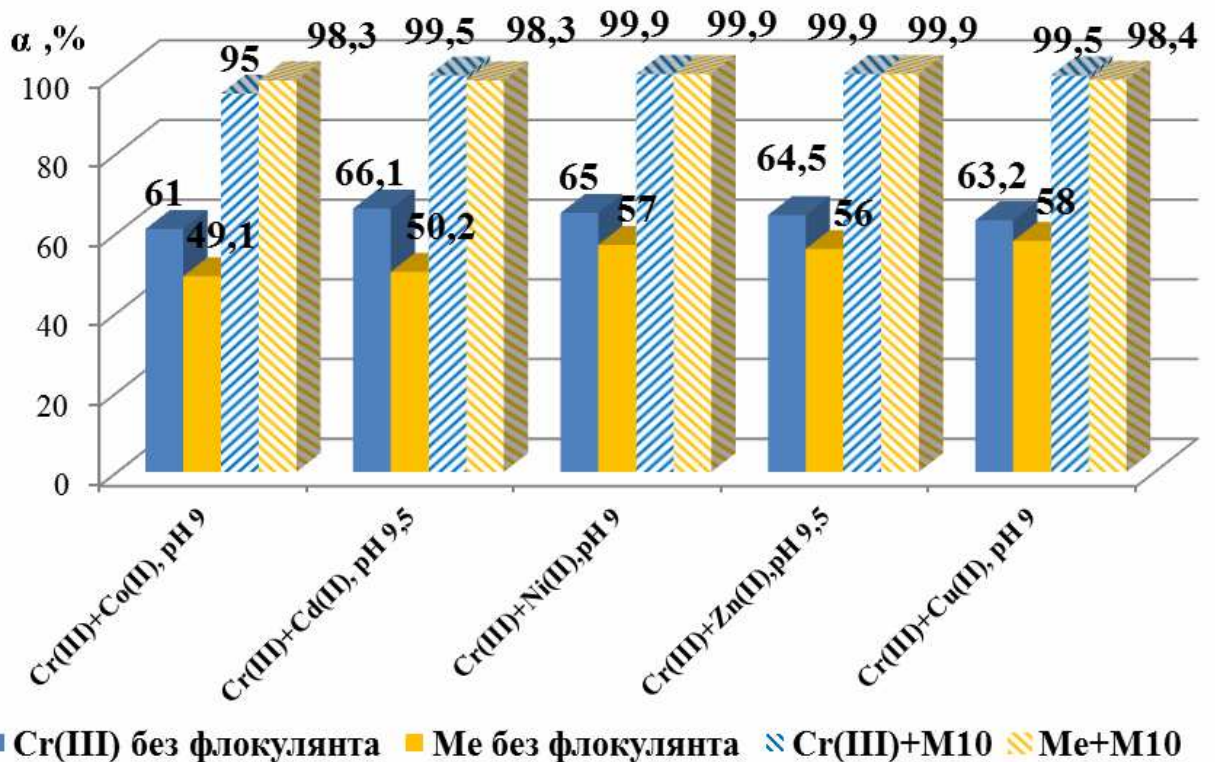


Рис. 36. электрофлотационного извлечения малорастворимых соединений хрома (III) из 2-х компонентных систем с разными значениями pH гидроксидообразования

3.4.3. Электрофлотационное извлечение малорастворимых соединений хрома (III) из 3-х компонентных систем

Система Cr(III)–Ni(II)–Fe(II). Проведены исследования по электрофлотационному извлечению малорастворимых соединений хрома в присутствии малорастворимых соединений никеля и железа и флокулянтов М-10 и ЛТ-30 при pH 9. Результаты экспериментов представлены в табл. 41.

Условия проведения экспериментов: $[Cr^{3+}] = 20$ мг/л; $[Ni^{2+}] = 20$ мг/л; $[Fe^{2+}] = 20$ мг/л; $i_{об} = 0,4$ А/л; $[\sum Me^{n+}]:[M-10] = 1:[0,03]$.

Таблица 41

Показатели процесса электрофлотационного извлечения малорастворимых соединений хрома в присутствии флокулянтов из дисперсной системы Cr(III)–Ni(II)–Fe(II)

Флокулянт	Cr(III)		Ni(II)		Fe(II)	
	Остаточная концентрация, мг/л	Степень извлечения, %	Остаточная концентрация, мг/л	Степень извлечения, %	Остаточная концентрация, мг/л	Степень извлечения, %
---	19,0	5,0	19,1	4,5	14,1	6,0
$\tau_{эф} = 10$ мин						
М-10	0,01	99,9	0,16	99,2	0,01	99,9
$\tau_{эф} = 3$ мин						
ЛТ-30	0,01	99,9	0,32	98,4	0,15	99,3
$\tau_{эф} = 3$ мин						

Как видно из данных табл. 41, применение флокулянтов марок М-10 и ЛТ-30 позволяет достигать высоких степеней извлечения ($\alpha=99,2–99,9$ %) за 3 минуты электрофлотации.

Система Cr(III)–Ni(II)–Cu(II). Проведены исследования по электрофлотационному извлечению малорастворимых соединений хрома в присутствии малорастворимых соединений никеля и меди и флокулянта М-10 при рН 9 в зависимости от времени обработки. Результаты экспериментов представлены в табл. 42 и на рис. 37.

Условия проведения экспериментов: $[Cr^{3+}] = 20$ мг/л; $[Ni^{2+}] = 20$ мг/л; $[Cu^{2+}] = 20$ мг/л; $i_{об} = 0,4$ А/л; $[\sum Me^{n+}]:[M-10] = 1:[0,03]$.

Таблица 42

Показатели процесса электрофлотационного извлечения малорастворимых соединений хрома в присутствии флокулянтов из дисперсной системы Cr(III)–Ni(II)–Cu(II) в зависимости от времени обработки

Вре- мя, мин	Cr(III)		Cu(II)		Ni(II)	
	Остаточная концентра- ция, мг/л	Степень извлече- ния, %	Остаточная концентра- ция, мг/л	Степень извлече- ния, %	Остаточная концентра- ция, мг/л	Степень извлече- ния, %
2	1,2	94,0	0,66	96,7	0,8	96,0
5	0,6	97,0	0,2	99,0	0,27	98,7
8	0,01	99,9	0,2	99,0	0,22	99,0
10	0,01	99,9	0,2	99,0	0,1	99,5

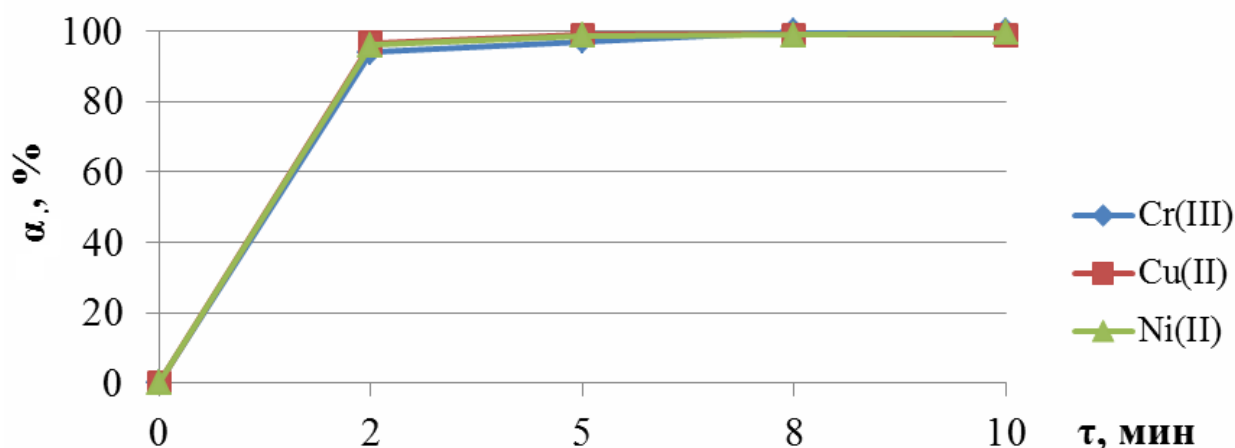


Рис. 37. Кинетические зависимости степени электрофлотационного извлечения малорастворимых соединений хрома, меди и никеля при рН 9

Установлено, что максимальные степени извлечения малорастворимых соединений металлов ($\alpha = 99,0\text{--}99,9\%$) достигаются за 8 минут электрофлотации.

На рис. 38 представлены обобщающие данные по электрофлотационному извлечению малорастворимых соединений хрома из 3-х компонентных систем.

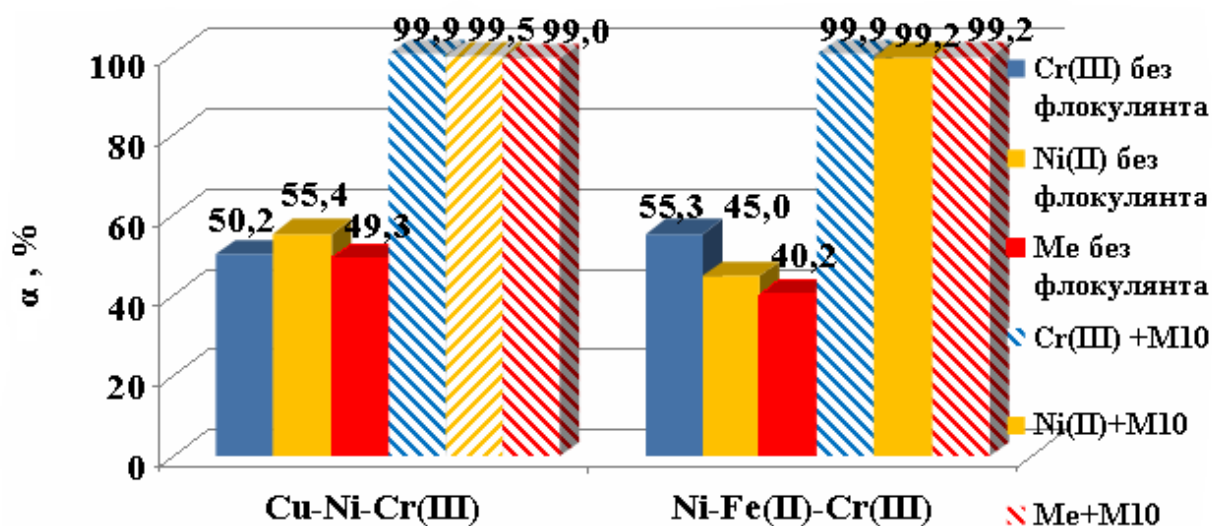


Рис. 38. Электрофлотационное извлечение малорастворимых соединений хрома из 3-х компонентных систем

В табл. 43 приведены сравнительные результаты процесса электрофлотационного извлечения малорастворимых соединений хрома (III) из дисперсной системы Cr(III)–Ni(II)–Cu(II) при $i_{об} 0,4$ А/л полученные в результате проведения исследований с достигнутыми ранее [20]. Анализ данных табл. 43 показывает, что в ходе проведения исследований удалось подобрать условия проведения процесса электрофлотационного извлечения малорастворимых соединений хрома (III) из дисперсной системы Cr(III)–Ni(II)–Cu(II), обеспечивающие сокращение продолжительности процесса с 10 до 8 минут, уменьшение расхода флокулянта на порядок и исключение применения хлорида натрия в качестве реагента.

Сравнительные результаты процесса электрофлотационного извлечения малорастворимых соединений хрома (III) из дисперсной системы

Cr(III)–Ni(II) –Cu(II)

Показатели	Результаты	
	достигнутые ранее [20]	новые
реагент	NaCl [$\sum Me^{n+}$]:[NaCl] = 1:2	не требуется
флокулянт	ПАА [$\sum Me^{n+}$]:[ПАА] = 1:0,2	М-10 [$\sum Me^{n+}$]:[М10] = 1:0,02
степень извлечения, %		
Cr(III)	99,1	99,9
Ni(II)	99,5	99,5
Cu(II)	99,0	99,0
продолжительность электрофлотации, мин	10	8

3.4.4. Исследование процесса извлечения малорастворимых соединений хрома (III) в проточном режиме

При проведении электрофлотации в проточном режиме эффективность процесса зависит от различных факторов, большинство из которых взаимосвязаны и определяются конструкцией аппарата, гидродинамическими параметрами флотационных систем (скоростью протекания воды через флотокамеры аппарата и временем ее пребывания в них, характером движения потоков воды в флотокамерах) и технологическими параметрами процесса. Наиболее эффективным оказывается использование многокамерных аппаратов. Достижение максимальной степени очистки в данном случае обеспечивается автономным регулированием силы тока во флотокамерах аппарата и их соотношением.

Исследования по извлечению малорастворимых соединений хрома (III) в проточном режиме проводили на экспериментальном стенде (рис. 3) с использованием двухкамерного электрофлотатора.

Как показали предварительные исследования, основной задачей при извлечении малорастворимых соединений хрома (III) в двухкамерном аппарате проточного типа является подбор значений объемных плотностей тока во флотокамерах в зависимости от скорости протока очищаемого раствора через аппарат и исходного содержания флотируемых частиц, обеспечивающих максимальную степень их очистки.

На рис. 39 приведена зависимость степени извлечения малорастворимых соединений хрома (III) с исходной концентрацией 50 мг Cr(III)/л от соотношения объемных плотностей тока во флотокамерах при расходе очищаемого раствора через аппарат 24 л/час (соответствует кратности обмена раствора 6 час⁻¹).

Было рассмотрено 10 вариантов соотношений токовых нагрузок в камерах электрофлотатора. Установлено, что максимальная степень извлечения ($\alpha = 98\%$) достигается при объемных плотностях тока 0,1 А/л и 0,02 А/л в первой и второй камерах соответственно. В первой камере при $i_{oo}^1 < 0,1$ А/л процесс протекает менее эффективно из-за недостаточного газонасыщения очищаемой жидкости; при $i_{oo}^1 > 0,1$ А/л степень извлечения снижается вследствие чрезмерной турбулизации раствора и разрушения пенного слоя.

Во второй флотокамере газонасыщение, достигаемое при $i_{oo}^2 = 0,02$ А/л достаточно для обеспечения степени извлечения малорастворимых соединений хрома (III) около 97 %. При более высоких значениях i_{oo}^2 имеет место сильная турбулизация раствора, препятствующая стабилизации пенного слоя, степень извлечения падает.

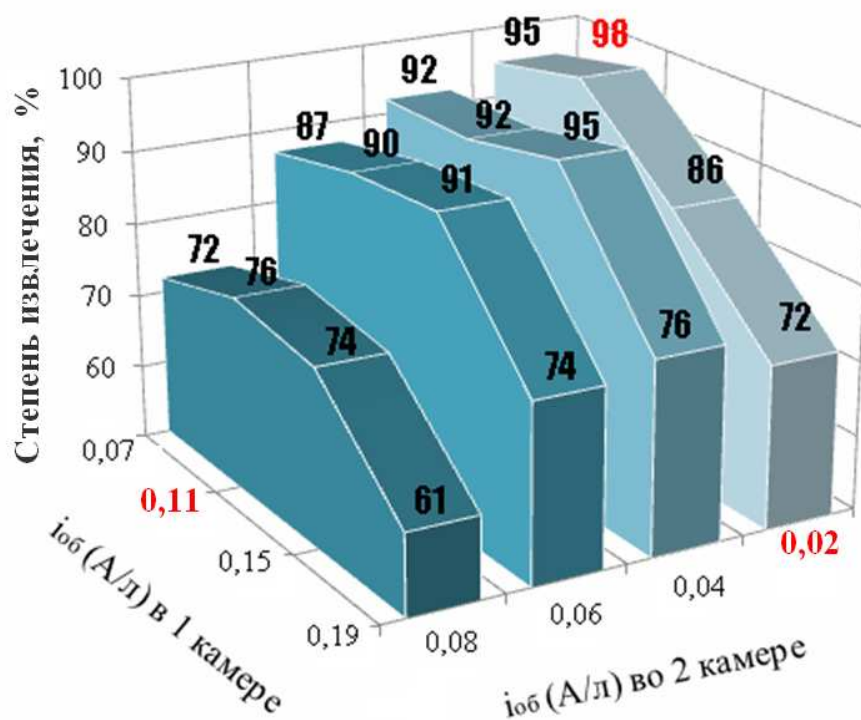


Рис. 39. Зависимость степени извлечения малорастворимых соединений хрома (III) от соотношения объёмных плотностей тока во флотокамерах

В табл. 44 приведены показатели процесса извлечения малорастворимых соединений хрома (III) в проточном режиме.

Таблица 44

Показатели процесса извлечения гидроксида хрома (III) в двухкамерном электрофлотаторе при кратности обмена раствора 6 час⁻¹

Показатели	Флотокамера		I : II
	I	II	
Сила тока, А	0,15	0,05	2,8 : 1
Объёмная плотность тока, А/л	0,1	0,02	5,5 : 1
Время пребывания жидкости, мин	3	5	0,6 : 1
Схема движения воды	восходящее	нисходящее	
Удельный расход энергии, Вт/л	1,5	0,75	2 : 1

Как показали результаты экспериментов при извлечении малорастворимых соединений хрома (Ш) в интервале исходных концентраций ионов металлов от 50 до 150 мг/л в проточном двухкамерном аппарате максимальная степень извлечения составляет 90–97 % при кратности обмена воды не более 4–6 час⁻¹. Использование флокулянта при оптимальных условиях процесса позволяет повысить кратность обмена раствора до 7–8 час⁻¹.

Для исследования процесса совместного извлечения многокомпонентных систем в проточном режиме были использованы системы, содержащие ионы Al(Ш), Fe(Ш), Cr (Ш) с исходными концентрациями 50 мг/л по каждому компоненту. Таким образом, электрофлотационное извлечение ионов металлов проводилось при оптимальных параметрах процесса: $i_{oo}^1 = 0,07$ А/л и $i_{oo}^2 = 0,06–0,1$ А/л; рН 7,2–7,5. Для интенсификации электрофлотационного процесса в очищаемый раствор подавался рабочий раствор флокулянта. В отсутствие флокулянта максимальная степень извлечения 85–90 % достигается при кратности обмена раствора 4–5 час⁻¹. Использование флокулянта позволяет повысить степень извлечения до 98–99 % с одновременным увеличением кратности обмена раствора до 7–8 час⁻¹.

В лабораторных условиях проведены эксперименты по извлечению малорастворимых соединений хрома из сточных вод завода «Топаз» в проточном режиме. При исходной концентрации малорастворимых соединений хрома 10–25 мг/л степень извлечения составила более 99 % при кратности обмена раствора 7 час⁻¹. Это свидетельствует об эффективности разработанных решений и возможности их дальнейшего использования для практических целей.

3.5. Предложения по использованию полученных результатов по извлечению малорастворимых соединений хрома (Ш) из водных сред

Таким образом, в зависимости от требований, предъявленных к содержанию соединений хрома (Ш) в очищенной воде, на основе результатов исследований для практических целей можно рекомендовать тот или иной способ очистки и условия проведения процесса, отличающиеся по показателям процесса, таким как степень извлечения и продолжительность электрофлотации (рис. 40), и остаточная концентрация (рис. 41).

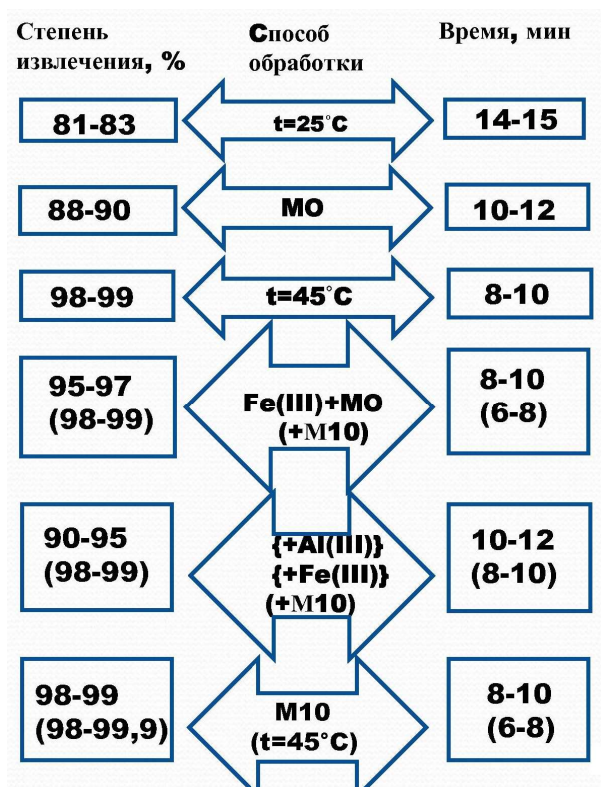


Рис. 40. Показатели электрофлотационного процесса извлечения малорастворимых соединений хрома (Ш) из водных сред в зависимости от способа обработки

Так, извлечение малорастворимых соединений хрома (Ш) в присутствии флокулянта М-10 при оптимальных условиях проведения электрофлотационного процесса позволяет обеспечить как ПДК_{кб} (предельно допустимая концентрация в воде водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования), так и ПДК_{р.х.} (предельно допустимая концентрация в воде водных объектов рыбохозяйственного значения).

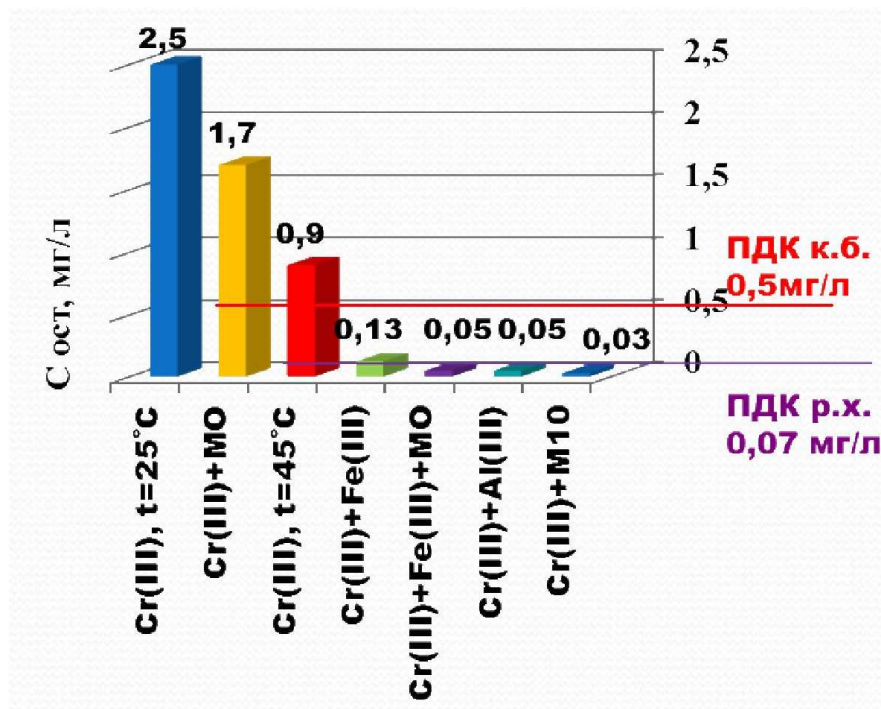


Рис. 41. Влияние способа обработки электрофлотационного процесса извлечения из водных сред малорастворимых соединений хрома (III) на его остаточную концентрацию

ГЛАВА 4

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ.

ЭЛЕКТРОФЛОТАЦИОННОЕ ИЗВЛЕЧЕНИЕ МАЛОРАСТВОРИМЫХ СОЕДИНЕНИЙ СВИНЦА (II)

4.1. Влияние рН среды на поверхностные характеристики и электрофлотационную активность малорастворимых соединений свинца (II)

Исследовано влияние рН среды на дисперсные характеристики и электрофлотационную активность частиц дисперсной фазы свинца (II). Виды соединений, образующихся при различных рН, приведены на диаграмме Пурбе (рис 42).

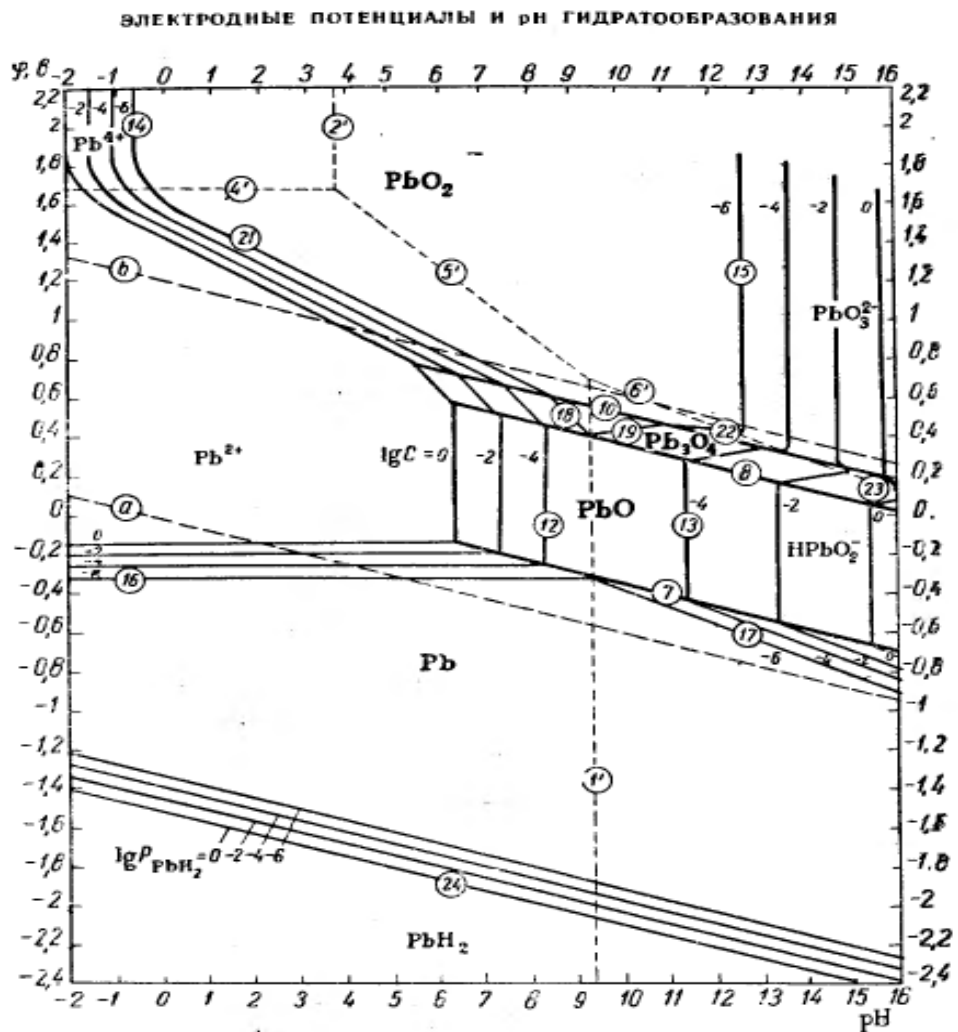


Рис. 42. Диаграмма φ – рН для системы свинец – вода при 25 °С

В ходе проведения исследований определено влияние рН среды на растворимость твердой фазы соединений свинца при исходной концентрации ионов Pb^{2+} 50 мг/л (рис. 43). Анализ представленной зависимости показывает, что наименьшее значение остаточной концентрации ионов свинца, равное 0,1 мг/л достигается при рН 10.

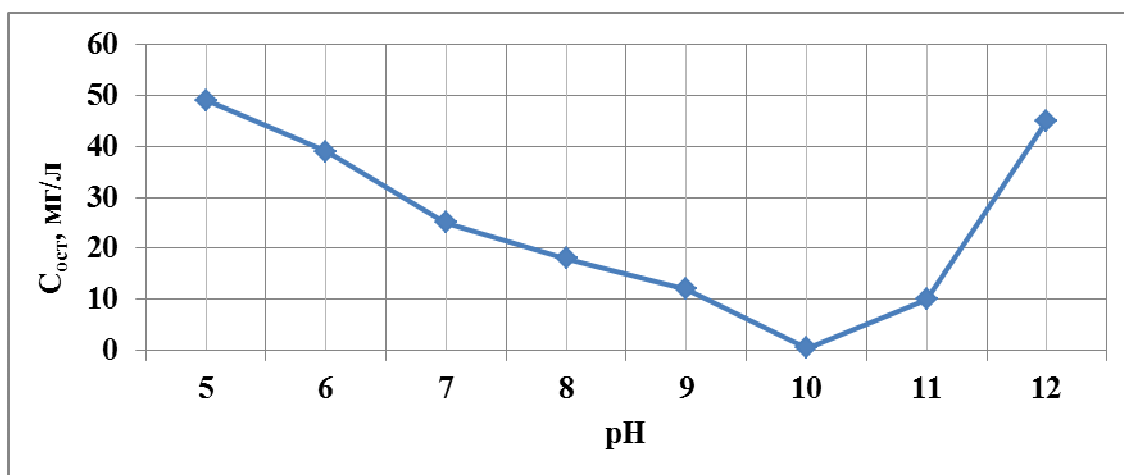


Рис. 43. Зависимость остаточной концентрации ионов Pb^{2+} в фильтрате от рН среды

Исследовано влияние рН на дисперсные характеристики частиц малорастворимых соединений свинца (табл. 45).

Таблица 45

Зависимость среднего размера частиц и содержания мелкодисперсной фазы малорастворимых соединений свинца от рН среды

Показатель	рН				
	7	8	9	10	11
$d_{ср}$, мкм	1,5	1,6	1,8	2,2	2,0
$d < 10$ мкм, %	99,9	99,6	99,0	98,9	99,2

Анализ данных табл. 45 показывает, что повышение рН раствора с 7 до 10 приводит к увеличению среднего диаметра частиц с 1,5 до 2,2 мкм соответ-

венно. Содержание мелкодисперсной фазы с размером частиц менее 10 мкм сокращается незначительно.

Исследовано влияние рН среды на процесс электрофлотационного извлечения частиц дисперсной фазы свинца в интервале рН = 8–11. На рис. 44 приведены кинетические кривые извлечения малорастворимых соединений свинца. Их анализ показывает, что за 10 минут электрофлотации достигается степень извлечения, равная 2 %, а за 40 минут – 4,5 %. Это свидетельствует о низкой эффективности электрофлотационного процесса.

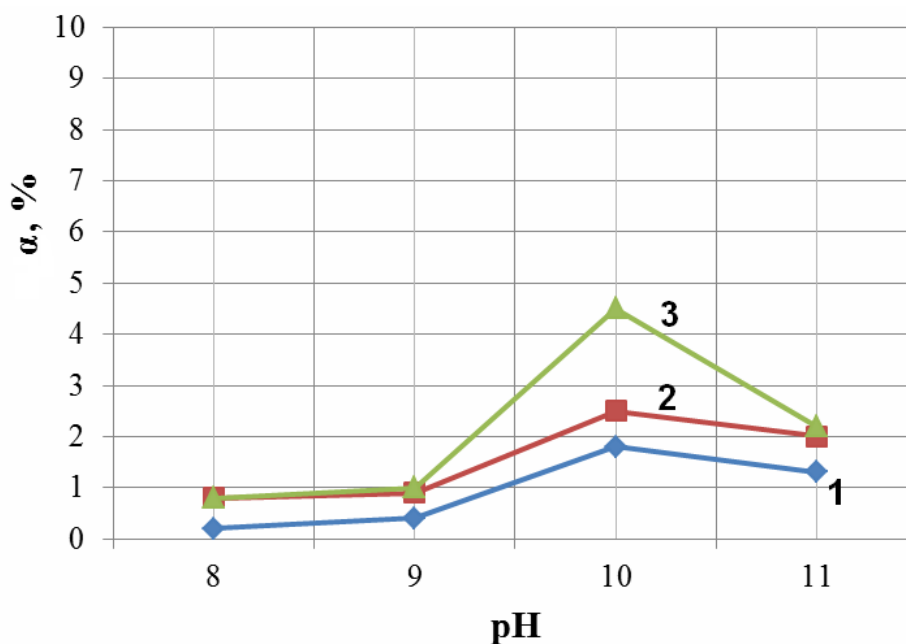


Рис. 44. Зависимость степени извлечения малорастворимых соединений свинца α от рН среды при $i_{об} = 0,2$ А/л и продолжительности процесса:
1 – 10 мин; 2 – 20 мин; 3 – 40 мин.

В табл. 46 представлены основные дисперсные характеристики системы $Pb^{2+}-H_2O$ при рН 10 и показатели извлечения малорастворимых соединений свинца отстаиванием и электрофлотацией. Их анализ показывает, что низкая эффективность извлечения электрофлотацией и большая продолжительность извлечения отстаиванием связана с тем, что раствор, содержащий малорастворимые соединения свинца, представляющий собой седиментационно и агрегативно устойчивую коллоидно-дисперсную систему.

Основные характеристики системы $Pb^{2+}-H_2O$ при pH 10

$d_{\text{макс}}$, МКМ	$d_{\text{ср.}}$, МКМ	$d < 1$ МКМ, %	$d < 10$ МКМ, %	Степень извлечения отстаиванием %	Степень извлечения электрофлотацией, %
3,1	1,2	92	98,9	80 $\tau_{\text{ос}} = 120$ ч	4,5 $\tau_{\text{эф}} = 40$ мин

Дальнейшие исследования были направлены на повышение эффективности извлечения малорастворимых соединений свинца.

4.2. Исследование процесса извлечения малорастворимых соединений свинца в присутствии катионов металлов

Одним из известных приёмов повышения эффективности удаления из водных растворов малорастворимых соединений металлов является дополнительное введение в систему солей металлов для их коагуляции.

Как показали предварительные эксперименты, удовлетворительные результаты по электрофлотационному извлечению малорастворимых соединений свинца были получены в присутствии солей $Al(III)$, $Zn(II)$ и $Fe(III)$ и при pH среды, при которой данные металлы образуют малорастворимые соединения.

Эксперименты по электрофлотационному извлечению малорастворимых соединений свинца в присутствии солей $Al(III)$, $Zn(II)$ и $Fe(III)$ проводили из растворов, в которых исходная концентрация ионов свинца составляла 50 мг/л, сульфат ионов 1000 мг/л; $i_{\text{об}} = 0,2$ А/л, $\tau_{\text{эф}} = 10$ мин. Избыток сульфат ионов необходим для образования твердой фазы $PbSO_4$. Результаты исследований электрофлотационного процесса извлечения малорастворимых соединений свинца в присутствии катионов $Al(III)$, $Zn(II)$ и $Fe(III)$ приведены в табл. 47–49.

Таблица 47

Эффективность электрофлотационного извлечения малорастворимых соединений свинца в присутствии катионов алюминия при рН 7–7,2

Соотношение [Pb(II)]:[Al(III)]	Остаточная концентрация, мг/л	Степень извлечения, %
1:0	49,0	2,0
1:1	5,7	88,6
1:1,5	5,6	88,9
1:2	8,3	83,4

Использование соли алюминия $Al_2(SO_4)_3$ способствует увеличению степени электрофлотационного извлечения малорастворимых соединений свинца с 4,5 до 83–89 % и сокращению продолжительности электрофлотации в 4 раза с 40 до 10 мин.

Таблица 48

Эффективность электрофлотационного извлечения малорастворимых соединений свинца в присутствии катионов железа при рН 7–7,2

Соотношение [Pb(II)]:[Fe(III)]	Остаточная концентрация, мг/л	Степень извлечения, %
1:0	49,0	2,0
1:1	3,1	94
1:1,5	5,0	90
1:2	5,1	90

Использование соли железа $Fe_2(SO_4)_3$ способствует увеличению степени электрофлотационного извлечения малорастворимых соединений свинца с 4,5 до 90–94 % и сокращению времени электрофлотации с 40 до 10 мин.

Эффективность электрофлотационного извлечения малорастворимых соединений свинца в присутствии катионов цинка при pH 9,5–9,7

Соотношение [Pb(II)]:[Zn(II)]	Остаточная концентрация, мг/л	Степень извлечения, %
1:0	49,0	2
1:1	3,9	92,2
1:1,5	2,2	95,6
1:2	1,8	96,5
1:2,5	3,0	94,0
1:3	5,0	90,0

Как и следовало ожидать, увеличение концентрации ионов свинца в соотношении [Pb(II)]:[Zn(II)] приводит к повышению остаточной концентрации свинца (II) и соответственному снижению степени извлечения. Однако, при соотношениях концентраций ионов свинца к ионам цинка как 1:1,5 и 1:2 процесс протекает хорошо ($\alpha = 95\text{--}96\%$). Из чего следует, что извлечение малорастворимых соединений свинца в присутствии соли сернокислого цинка наиболее эффективно происходит при двукратном избытке концентрации ионов цинка по отношению к ионам свинца.

Как показали исследования в присутствии соли цинка и соотношении [Pb(II)]:[Zn(II)] = [1]:[1,5–2] эффективно извлекаются такие малорастворимые соединения свинца как PbCO_3 и PbCl_2 ($\alpha = 91\text{--}95\%$).

Таким образом, для практических целей можно рекомендовать проводить электрофлотационное извлечение малорастворимых соединений свинца PbSO_4 , PbCO_3 и PbCl_2 в присутствии соли цинка при pH 9,5–9,7 и соотношении [Pb(II)]:[Zn(II)] = [1]:[1,5–2].

4.3. Подбор условий интенсификации и повышения эффективности электрофлотационного процесса в присутствии флокулянтов

С целью интенсификации процесса, а именно сокращения времени обработки и повышения степени извлечения малорастворимых соединений свинца исследовано влияние более 20 образцов флокулянтов серии Superfloc, Ferrocryl, Praestol, Zetag а также марок ПАА, LT 30, М 10 различных ионогенных типов на эффективность электрофлотационного процесса.

В табл. 50 приведены данные результатов экспериментов по влиянию флокулянтов на степень извлечения малорастворимых соединений свинца (II), полученные при исходной концентрации ионов Pb^{2+} 50 мг/л; концентрации флокулянта 2 и 4 мг/л; $i_{об} = 0,2$ А/л; рН = 10; $\tau_{эф} = 10$ мин.

Таблица 50

Влияние тип и природы флокулянтов степень извлечения малорастворимых соединений свинца α

Тип флокулянта	α , %	
	Расход флокулянта, мг/л	
	2	4
А-137 (А)	2,0	2,1
LT-30 (А)	80,1	85,8
М 10 (А)	56,2	59,0
ПАА (А)	3,1	4,0
ПАА-ГС (А)	4,3	10,0
Ferrocryl 8723 (А)	6,5	7,0
Praestol 2540 (А)	7,3	8,7
С-490 (К)	3,4	4,2
С-496 (К)	2,3	4,0
КФ-49	2,5	3,0
Superfloc С-496 (К)	3,0	3,5
Superfloc С-591 (К)	3,1	3,6

Тип флокулянта	α , %	
	Расход флокулянта, мг/л	
	2	4
Superfloc C-592 (К)	2,0	4,5
Praestol 650 (К)	3,1	4,3
Praestol 839 (К)	2,8	3,2
Zetag 7664 (К)	3,2	3,7
Zetag 8185 (К)	2,5	3,0
Ferrocryl 8766 (К)	3,0	4,1
N 300 (Н)	3,1	4,9
Praestol 2500 (Н)	3,2	4,3
Ferrocryl 8740 (Н)	4,9	6,0

Из всех исследованных флокулянтов наиболее эффективным оказался ЛТ-30, в присутствии которого, степень извлечения частиц дисперсной фазы свинца повышается до 88 %, что очевидно связано с увеличением среднего размера частиц дисперсной фазы с 2,2 до 28,5 мкм, тогда как в присутствии средний размер части А-137 увеличивается до 2,4 мкм, а в присутствии ПАА-ГС до 4,1 мкм.

Таким образом, для дальнейших исследований был выбран флокулянт анионного типа ЛТ-30, который даже при добавлении его при соотношении исходной концентрации свинца 50 мг/л к флокулянту как [1]:[0,1] привёл к максимальной степени извлечения дисперсной фазы свинца (II) ($\alpha = 88$ %).

Следующим этапом работы было определение оптимальной концентрации флокулянта ЛТ-30 для различных исходных концентраций малорастворимых соединений свинца в диапазоне от 25 до 200 мг/л. Полученные данные результатов экспериментов представлены в табл. 51 и 52.

Таблица 51

Определение оптимальной дозы флокулянта LT-30 в процессе электрофлотационного извлечения малорастворимых соединений свинца из системы Pb^{2+} - H_2O при pH 10 и $[Pb^{2+}] = 50$ мг/л

Расход флокулянта, мг/л	$[Pb^{2+}]:[LT-30]$	Степень извлечения, %
1,5	1:0,03	39,0
2,5	1:0,05	60,0
3,5	1:0,07	60,5
4,0	1:0,08	73,0
4,5	1:0,09	88,0
5,0	1:0,1	86,8
5,5	1:0,11	71,0
6,5	1:0,13	13,0

Таблица 52

Оптимальный расход флокулянта LT-30 в процессе электрофлотационного извлечения малорастворимых соединений свинца из системы Pb^{2+} - H_2O при pH 10 в зависимости от исходной концентрации малорастворимых соединений свинца

Исходная концентрация малорастворимых соединений свинца (в пересчете на Pb^{2+})	Расход флокулянта, мг/л	$[Pb^{2+}]:[LT-30]$
25	2,5	1:0,1
50	4,5	1:0,09
75	5,5	1:0,08
100	11,0	1:0,11
150	13,5	1:0,09
200	18,5	1:0,09

Установлена зависимость концентрации вводимого в систему Pb^{2+} - H_2O при pH 10–10,2 флокулянта LT-30 от исходной концентрации малорастворимых соединений свинца, при которой достигается максимальная степень извлечения не менее 88 % при продолжительности электрофлотации 8–10 минут (рис. 45). Анализ зависимости позволил рассчитать соотношение исходной концентрации малорастворимых соединений свинца к введённому флокулянту LT-30, которое составляет [1]:[0,8–0,11].

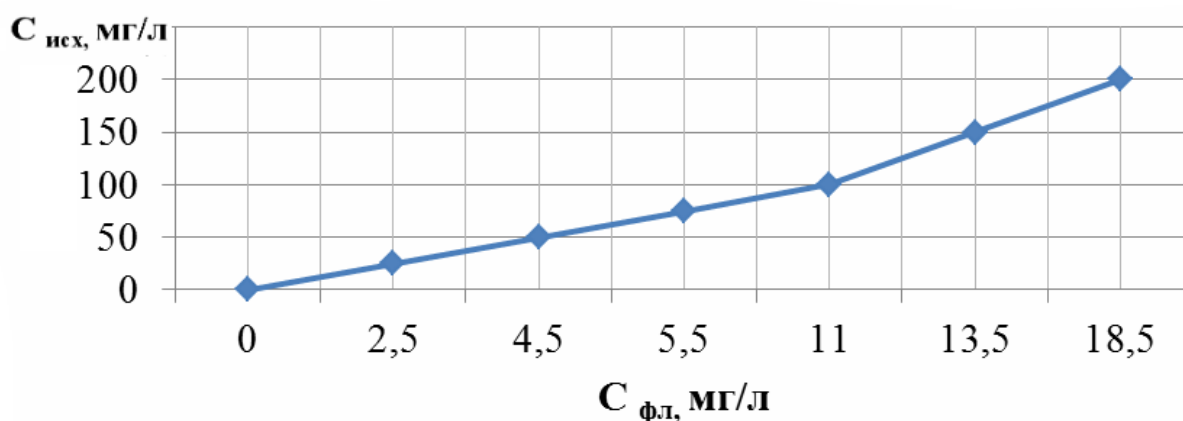


Рис. 45. Зависимость концентрации флокулянта LT-30 $C_{фл}$ от исходной концентрации дисперсной фазы малорастворимых соединений свинца $C_{исх}$

Исследовано влияние объемной плотности тока на процесс электрофлотационного извлечения малорастворимых соединений свинца в присутствии флокулянта LT-30. Для выяснения влияния режима обработки все параметры процесса поддерживались постоянными, за исключением объемной плотности тока, которая менялась в интервале от 0,1 до 0,6 А/л. Исследования проводились при pH 10 – 10,2, $[Pb^{2+}] = 50$ мг/л, $[Pb^{2+}]:[LT-30] = [1]:[0,09]$, $\tau_{эф.} = 10$ мин. Влияние объемной плотности тока на степень извлечения малорастворимых соединений свинца в присутствии флокулянта LT-30 изображено на рис. 46. Анализ представленной зависимости показывает, что при $i_{об} = 0,2$ А/л достигается максимальная степень извлечения равная 90 %.

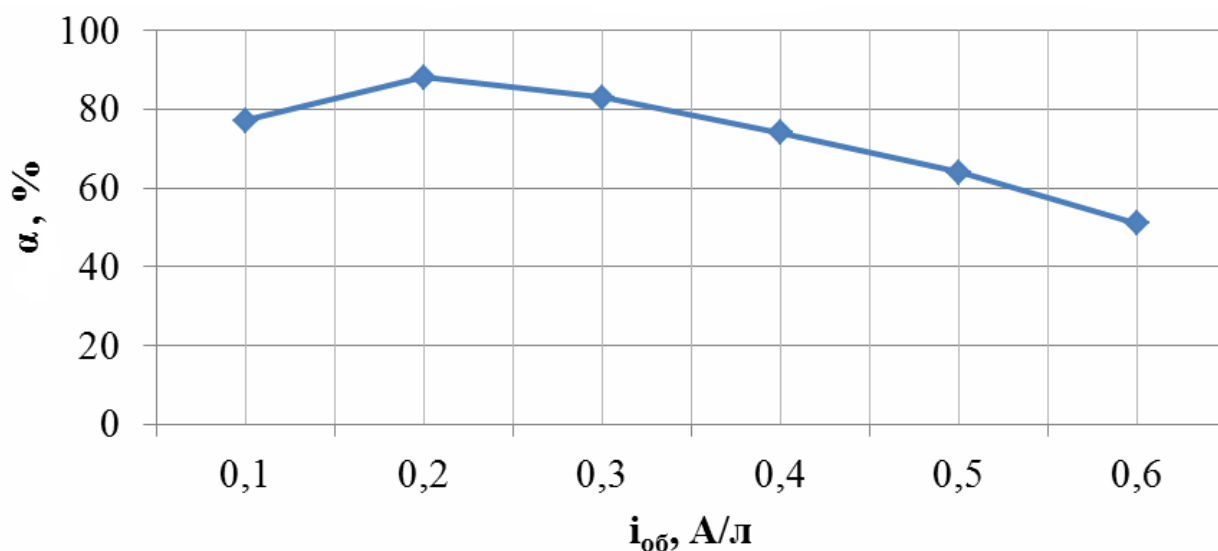


Рис. 46. Влияние объемной плотности тока $i_{об}$ на степень извлечения малорастворимых соединений свинца α в присутствии флокулянта ЛТ-30

Одним из технических приёмов повышения эффективности процесса является введение в систему наряду с флокулянтом катионов металлов (Fe^{2+} , Fe^{3+} , Al^{3+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} и др.). В этом направлении исследован процесс электрофлотационного извлечения малорастворимых соединений свинца в присутствии флокулянта ЛТ-30 и малорастворимых соединений железа (II) и (III) при pH 10–10,2 и $i_{об} = 0,2 \text{ A/л}$ (табл. 53). Анализ данных таблицы показывает, что максимальная степень извлечения частиц дисперсной фазы свинца ($\alpha = 99,6$) достигается в присутствии смеси малорастворимых соединений железа (II, III) при их исходной концентрации в смеси 30 мг/л, что соответствует общей концентрации соединений железа 60 мг/л.

На рис. 47 представлены кинетические зависимости степени электрофлотационного извлечения малорастворимых соединений свинца в зависимости от состава раствора, содержащего в разных экспериментах катионы алюминия, железа (II, III) и флокулянт ЛТ-30. Зависимости, представленные на рис. 47 показывают, что совместное добавление флокулянта ЛТ 30 и ионов Fe^{2+} и Fe^{3+} увеличивает степень извлечения дисперсной фазы малорастворимых соединений свинца до 99,6 % за $\tau_{эф} = 10$ мин.

Эффективность электрофлотационного извлечения соединений свинца в присутствии LT 30 и смеси соединений железа (II, III)

Концентрация флокулянта, мг/л	Суммарная концентрация Fe(II) и Fe (III), мг/л	Остаточная концентрация Pb ²⁺ , мг/л	Степень извлечения Pb ²⁺ , %
0	100	4,7	90,6
4,0	120	0,4	99,2
4,5	120	0,6	98,8
5	120	0,5	99,0
5	90	0,3	99,4
5	60	0,2	99,6
5	30	1,3	97,4

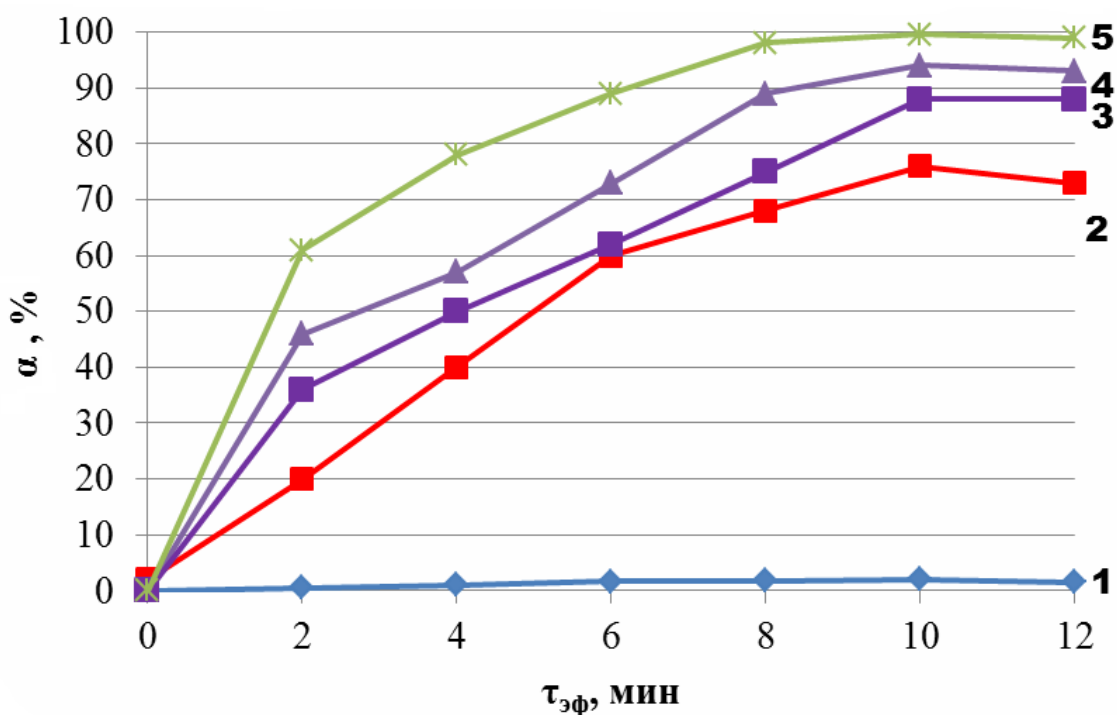


Рис. 47. Кинетические зависимости степени электрофлотационного извлечения малорастворимых соединений свинца в зависимости от состава дисперсной системы:

- 1 – Pb²⁺ (50 мг/л); 2 – Pb²⁺ (50 мг/л) + Al³⁺ (50 мг/л);
 3 – Pb²⁺ (50 мг/л) + Fe³⁺ (50 мг/л); 4 – Pb²⁺ (50 мг/л) + LT-30 (5 мг/л);
 5 – Pb²⁺ (50 мг/л) + LT-30 (5 мг/л) + Fe²⁺ (30 мг/л) + Fe³⁺ (30 мг/л)

Итак, в ходе проведения исследований подобраны условия проведения процесса, позволяющие повысить эффективность извлечения дисперсной фазы малорастворимых соединений свинца: рН 10,0–10,2; массовое соотношение ионов свинца к смеси Fe(II) и Fe(III) как 1:(0,9–1,1); а соотношение Fe(II):Fe(III)=1:1, концентрация флокулянта 5 мг/л. Данное решение запатентовано (патент РФ № 2426695).

В ходе проведения экспериментальных исследований удалось подобрать марку, тип и концентрацию флокулянта, в присутствии которого степень извлечения гидроксида свинца (II) находится на уровне со степенью извлечения в присутствии солей металлов для других соединений свинца (II) и составляет 88,0 % за 10 минут электрофлотации. А при совместном использовании флокулянта марки LT-30 и солей железа степень извлечения дополнительно повышается на 10–12 %. Таким образом удалось повысить степень извлечения ионов свинца в процессе электрофлотации гидроксида свинца с 2–5 до 88–99,6 %. Во всех рассмотренных случаях процесс очистки ведут при объемной плотности тока не превышающей 0,2 А/л.

Проведена серия экспериментов по электрофлотационному извлечению малорастворимых соединений свинца в проточном режиме (рис. 48, 49).

Наиболее эффективно процесс протекает при объемной плотности тока в первой флотокамере $i_{об}$ равной 0,2 А/л, а во второй флотокамере $i_{об}$ – 0,1 А/л при кратности обмена раствора 7–7,5 ч⁻¹ и при исходной концентрации ионов свинца не превышающих 100 мг/л.

Итак, в ходе проведения исследований подобраны условия проведения процесса, позволяющие повысить эффективность извлечения малорастворимых соединений свинца в стационарном и проточном режимах со степенью извлечения не менее 95 % при следующих условиях: рН 10,0–10,2; массовое соотношение ионов Pb(II) к смеси Fe(II) и Fe(III) как 1:(0,9–1,1); концентрация флокулянта LT-30 1–1,5 мг/л.

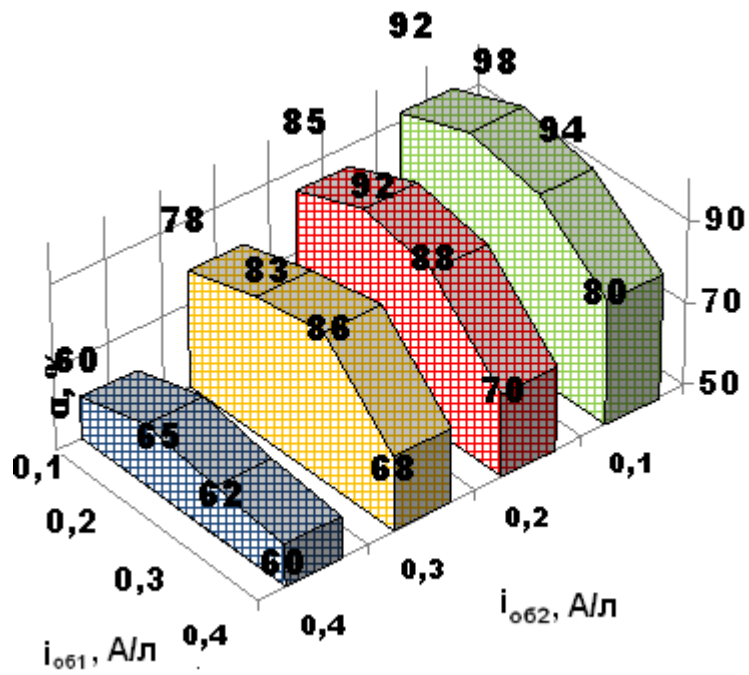


Рис. 48. Зависимость степени извлечения малорастворимых соединений свинца от величины объёмной плотности тока $i_{об}$ в флотокамерах в присутствии флокулянта при кратности обмена раствора 7 ч^{-1}

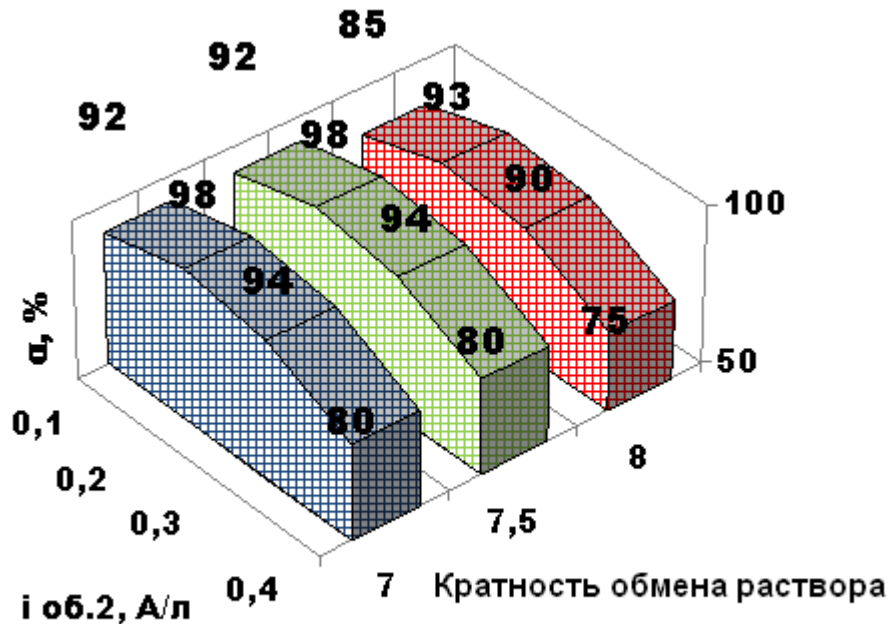


Рис. 49. Зависимость кратности обмена очищаемого раствора от объёмной плотности тока во второй флотокамере

4.4. Предложения по использованию полученных результатов по извлечению малорастворимых соединений свинца из водных сред

Таким образом, в зависимости от требований, предъявленных к содержанию соединений свинца в очищенной воде, на основе результатов исследований для практических целей можно рекомендовать тот или иной способ очистки и условия проведения процесса, отличающиеся по показателям процесса, таким как степень извлечения малорастворимых соединений свинца и продолжительность процесса электрофлотации (рис. 50), и остаточная концентрация ионов свинца (рис. 51).

Степень извлечения, %	Способ обработки	Время, мин
2-5	$t=18-25^{\circ}\text{C}$	30-40
10-15	$t=45-50^{\circ}\text{C}$	15-20
96-96,5	Zn(II)	10-12
87-88	LT30	13-15
99-99,5	LT30 +Fe(II)+Fe(III)	8-10
99-99,5	LT30 +Fe(II)+Fe(III) + MO	6-8

Рис. 50. Показатели электрофлотационного процесса извлечения малорастворимых соединений свинца из водных сред в зависимости от способа обработки

Так, извлечение малорастворимых соединений свинца в присутствии смеси ионов железа, флокулянта и магнитной обработки при оптимальных условиях проведения электрофлотационного процесса позволяет обеспечить ПДК_{кб} (предельно допустимая концентрация в воде водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования) на уровне 0,01 мг/л.

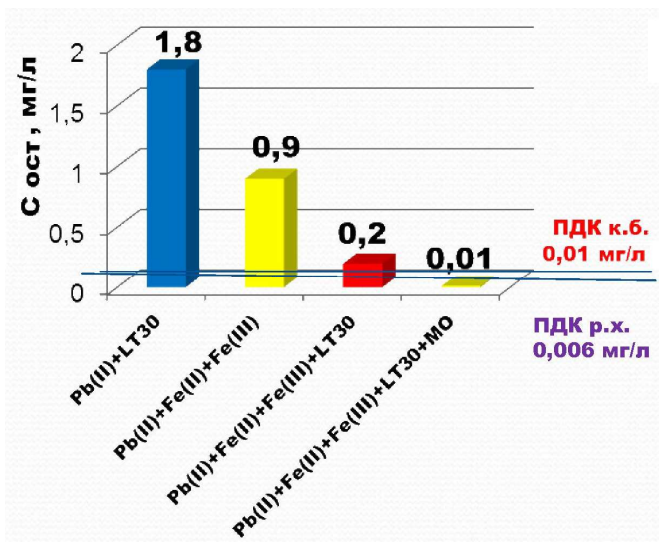


Рис. 51. Влияние способа обработки электрофлотационного процесса извлечения из водных сред малорастворимых соединений свинца на его остаточную концентрацию)

Для достижения ПДК_{р.х.} (предельно допустимая концентрация в воде водных объектов рыбохозяйственного значения), равную 0,006 мг/л, необходима доочистка очищенной воды, например, на сорбционном фильтре.

ГЛАВА 5

ТЕХНИЧЕСКИЕ И ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ РЕШЕНИЯ ПО ИЗВЛЕЧЕНИЮ СОЕДИНЕНИЙ ХРОМА И СВИНЦА ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ

5.1. Технические решения по извлечению соединений хрома и свинца из водных растворов

На основании экспериментальных исследований предложена и запатентована конструкция электрофлотационного устройства (рис. 52) в виде равнобокой трапеции с наклонёнными боковыми сторонами под углом 70–75 градусов к горизонтальной плоскости, в которой по мере всплытия газовых пузырьков и уменьшения поперечного сечения объемная концентрация газовой фазы возрастает (без дополнительного увеличения энергозатрат), что увеличивает вероятность столкновения извлекаемых частиц дисперсной фазы с газовыми пузырьками и образование флотокомплексов, и как следствие, приводит к повышению эффективности электрофлотационного процесса (патент на полезную модель № 137027 U1).

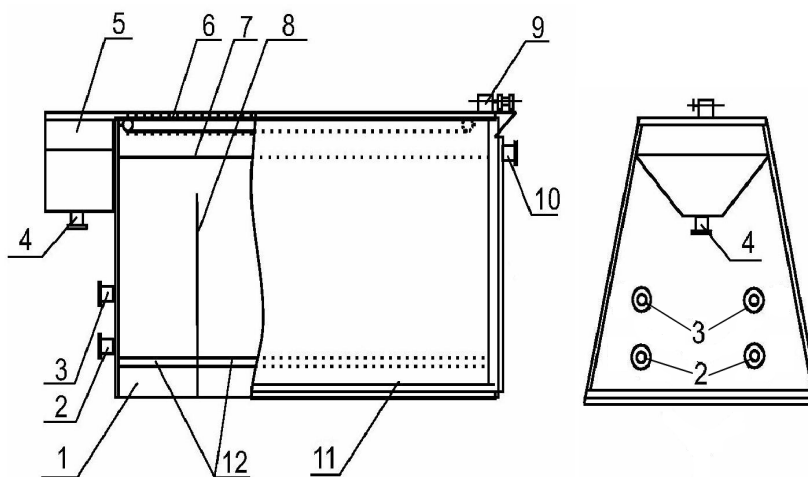


Рис. 52. Конструкция электрофлотационного устройства для извлечения частиц дисперсной фазы малорастворимых соединений тяжелых и цветных металлов: 1, 11 – флотокамеры; 2 – патрубок для ввода сточной воды; 3 – патрубок для ввода раствора флокулянта; 4 – патрубок для вывода флотошлама; 5 – сборник флотошлама; 6 – пеносборное устройство; 7, 8 – перегородки; 9 – мотор-редуктор, 10 – патрубок для вывода очищенной воды; 12 – электроды

5.2. Технологические решения по очистке водных растворов от соединений хрома

Технологический процесс извлечения соединений хрома из водных растворов состоит из нескольких стадий. Вначале осуществляется восстановление соединений шестивалентного хрома в трехвалентные соединения. Далее осуществляется перевод ионов хрома (III) в малорастворимые соединения гидроксида хрома (III) и их электрофлотационное извлечение. Для глубокой очистки от малорастворимых соединений гидроксида хрома (III) может быть предусмотрена стадия фильтрации, а от ионов хрома (III) – ионный обмен. Технологическая схема по очистке водных растворов от соединений хрома приведена на рис. 53.

В соответствии с технологической схемой хромсодержащие сточные воды поступают в усреднитель 2, оборудованный датчиками нижнего и верхнего уровня. При достижении верхнего уровня воды в усреднителе 2 включается насос 3, и сточные воды перекачиваются в реактор 4. При достижении нижнего уровня воды в усреднителе 2 насос 3 автоматически отключается. Реактор 4 оборудован перемешивающим устройством 5, Rx-метром и pH-метром, датчиками нижнего и верхнего уровня.

Одновременно с подачей хромсодержащих сточных вод в реактор 4 для восстановления соединений шестивалентного хрома в трехвалентные автоматически подается и 5 %-й рабочий раствор тиосульфата натрия из бака 13 насосом-дозатором 12.

При $\text{pH} > 3$ в реактор 4 одновременно с подачей сточных вод автоматически подается 5 %-й рабочий раствор серной кислоты из расходного бака 18 насосом-дозатором 17. При достижении в реакторе 4 значения $\text{pH} = 2,5\text{--}3,0$ по pH-метру подача рабочего раствора серной кислоты автоматически прекращается.

При $\text{pH} < 2,5$ в реактор 4 одновременно с подачей сточных вод автоматически подается 5 %-й рабочий раствор едкого натра из расходного бака 10 насосом-дозатором 11. При достижении в реакторе 4 значения $\text{pH} = 2,5\text{--}3,0$ по

pH-метру подача рабочего раствора едкого натра автоматически прекращается. Время процесса восстановления составляет 10–20 минут.

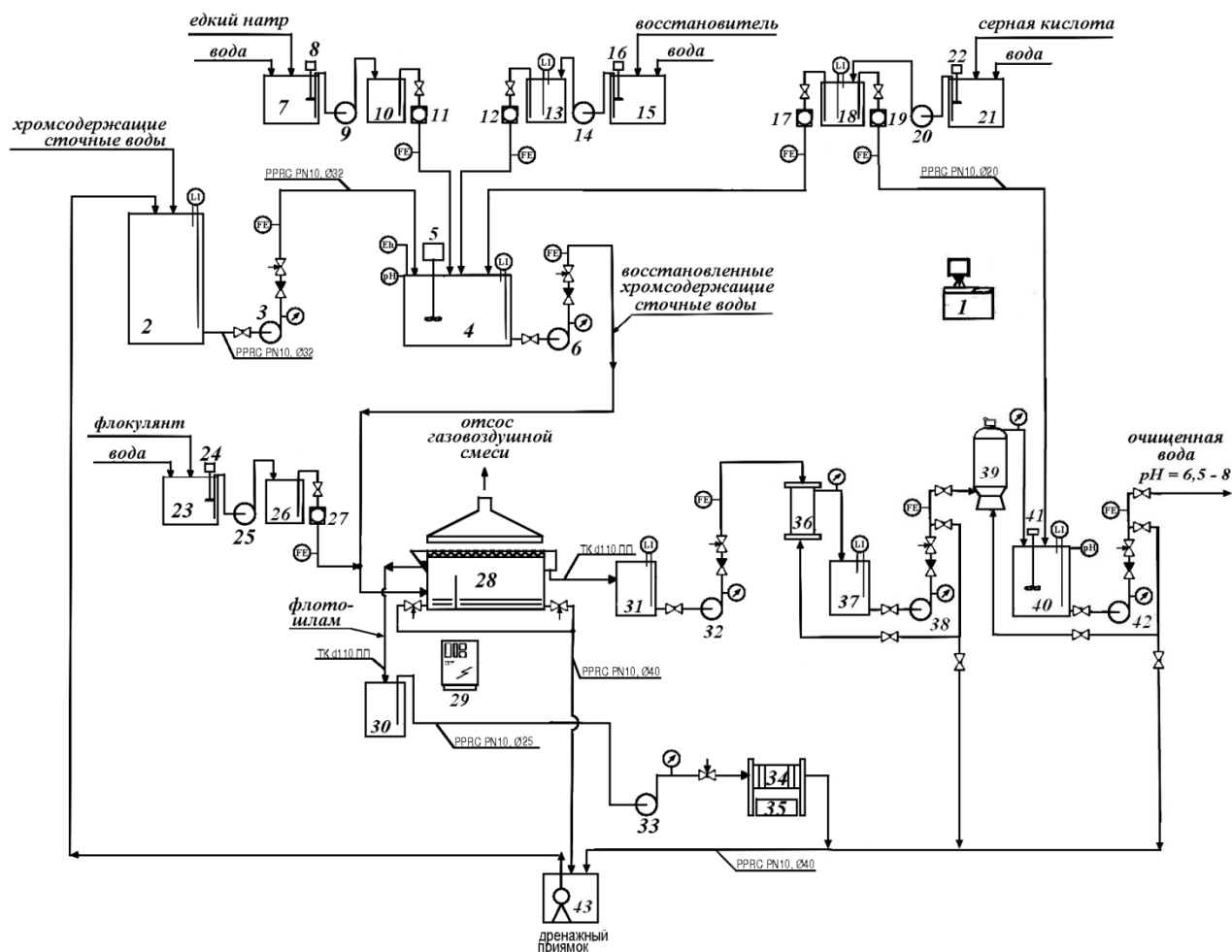


Рис. 53. Технологическая схема очистки водных растворов от соединений хрома (VI, III):

- 1 – пульт управления; 2 – усреднитель; 3, 6, 9, 14, 20, 25, 32, 38, 42 – насосы; 4 – реактор; 5, 8, 16, 22, 24, 40, 41 – перемешивающие устройства; 7, 15, 21, 23 – растворные баки; 10, 13, 18, 21, 26 – расходные баки рабочих растворов реагентов; 11, 12, 17, 19, 27 – насос-дозаторы; 28 – электрофлотатор; 29 – выпрямитель; 30 – сборник флотошлама; 31, 37 – буферные емкости; 33 – шламочасос; 34 – фильтр-пресс, 35 – сборник обезвоженного осадка;
- 36 – механический фильтр; 39 – ионообменный фильтр; 40 – смеситель-нейтрализатор; 43 – дренажный насос

После восстановления в реактор 4 подается 5 %-й рабочий раствор едкого натра из расходного бака 10 насосом-дозатором 11. При достижении в реакторе 4 значения $pH = 7,2-7,5$ по pH-метру подача рабочего раствора едкого натра автоматически прекращается. Повышение pH сточных вод сопровождается образованием частиц дисперсной фазы малорастворимых соединений хрома (Ш). Время осаждения составляет 10–20 мин.

Далее хромсодержащие сточные воды перекачиваются из реактора 4 насосом 6 в электрофлотатор 28.

Для укрупнения частиц дисперсной фазы малорастворимых соединений хрома (Ш) и интенсификации процесса их отделения от очищаемой воды предусмотрена подача 0,1 %-го рабочего раствора флокулянта из расходного бака 26 насосом-дозатором 27.

В электрофлотаторе из сточной воды флотацией пузырьками водорода и кислорода, образующихся при электролизе жидкости, удаляются частицы дисперсной фазы малорастворимых соединений хрома (Ш). Питание электродов электрофлотатора осуществляется с помощью выпрямителя 29.

Осветленные сточные воды из электрофлотатора поступают в буферную емкость 31, оборудованную датчиками нижнего и верхнего уровня. При достижении верхнего уровня в емкости 31 включается насос 32 и осуществляется подача сточных вод на механический фильтр 36 для доочистки от следовых концентраций частиц дисперсной фазы малорастворимых соединений хрома (Ш). При достижении нижнего уровня в емкости 31 насос 37 автоматически отключается.

Далее сточные воды поступают в буферную емкость 37, оборудованную датчиками нижнего и верхнего уровня. При достижении верхнего уровня в емкости 37 включается насос 38 и осуществляется подача сточных вод на ионообменный фильтр 39 для глубокой очистки сточных вод от ионов хрома (Ш). При достижении нижнего уровня в емкости 37 насос 38 автоматически отключается.

Из ионообменного фильтра 39 сточные воды самотеком поступают в смеситель-нейтрализатор 40, оборудованный pH-метром, перемешивающим уст-

ройством 41 и датчиками нижнего и верхнего уровня для коррекции рН воды до значений 6,5 – 8,0.

При достижении верхнего уровня в смесителе-нейтрализаторе 40 включается насос 42 и осуществляется подача сточных вод в заводской коллектор. При достижении нижнего уровня в смесителе-нейтрализаторе 40 насос 42 автоматически отключается.

Контроль и управление технологическим процессом очистки сточных вод осуществляется с шкафа управления 1.

Флотошлам из электрофлотатора самотеком поступает в сборник 30. Откуда шламовым насосом 33 подается на фильтр-пресс 34 для обезвоживания. Обезвоженный осадок (кек) влажностью 70–80 % поступает в сборник обезвоженного осадка 35 и далее утилизируется, а фильтрат самотеком направляется в дренажный приямок, откуда насосом 43 перекачивается в усреднитель 2.

Для приготовления 5 %-го рабочего раствора серной кислоты служит растворный бак 21. Перемешивание раствора в растворном баке осуществляется с помощью перемешивающего устройства 22. Перекачивание 5 %-го рабочего раствора серной кислоты из растворного бака 21 в расходный бак 18 осуществляется с помощью насоса 20.

Для приготовления 5 %-го рабочего раствора тиосульфата натрия служит растворный бак 15. Перемешивание раствора в растворном баке осуществляется с помощью перемешивающего устройства 16. Перекачивание 5 %-го рабочего раствора тиосульфата натрия из растворного бака 15 в расходный бак 18 осуществляется с помощью насоса 14.

Для приготовления 5 %-го рабочего раствора едкого натра служит растворный бак 7. Перемешивание раствора в растворном баке осуществляется с помощью перемешивающего устройства 8. Перекачивание рабочего раствора едкого натра из растворного бака 7 в расходный бак 10 осуществляется с помощью насоса 9.

Для приготовления 0,1 %-го рабочего раствора флокулянта служит растворный бак 23. Перемешивание раствора в растворном баке осуществляется с

помощью перемешивающего устройства 24. Перекачивание рабочего раствора флокулянта из растворного бака 23 в расходный бак 26 осуществляется с помощью насоса 25.

Технологический процесс очистки хромсодержащих сточных вод с расходом 3 м³/час апробирован в г. Москве на ОАО «Завод «Топаз» (см. Приложение). Как показали расчеты с использованием Временной типовой методики определения экономической эффективности осуществления природоохранных мероприятий и оценки экономического ущерба, причиняемого народному хозяйству загрязнением окружающей среды (одобрена постановлением Госплана СССР, Госстроя СССР и Президиума АН СССР от 21 октября 1983 г. № 254/284/134) экономический эффект от внедрения новых технологий на осуществление водоохранных мероприятий составил 960 тыс. руб., а эколого-экономический эффект 3,086 млн. руб. (в ценах 2013 г.) Это свидетельствует о том, что разработанная электрофлотационная технология очистки сточных вод является эффективной.

5.3. Технологические решения по очистке водных растворов от соединений свинца

Технологический процесс извлечения соединений свинца из водных растворов состоит из нескольких стадий. В начале осуществляется перевод ионов свинца в малорастворимые соединения и их последующее электрофлотационное извлечение. Для глубокой очистки от малорастворимых соединений свинца может быть предусмотрена стадия фильтрации, а от ионов свинца – стадия сорбции. Технологическая схема по очистке водных растворов от соединений свинца приведена на рис. 54.

В соответствии с технологической схемой сточные воды поступают в усреднитель 2, оборудованный датчиками нижнего и верхнего уровня. При достижении верхнего уровня воды в усреднителе 2 включается насос 3, и сточные во-

ды перекачиваются в реактор 4. При достижении нижнего уровня воды в усреднителе 2 насос 3 автоматически отключается. Реактор 4 оборудован перемешивающим устройством 5, рН-метром, датчиками нижнего и верхнего уровня.

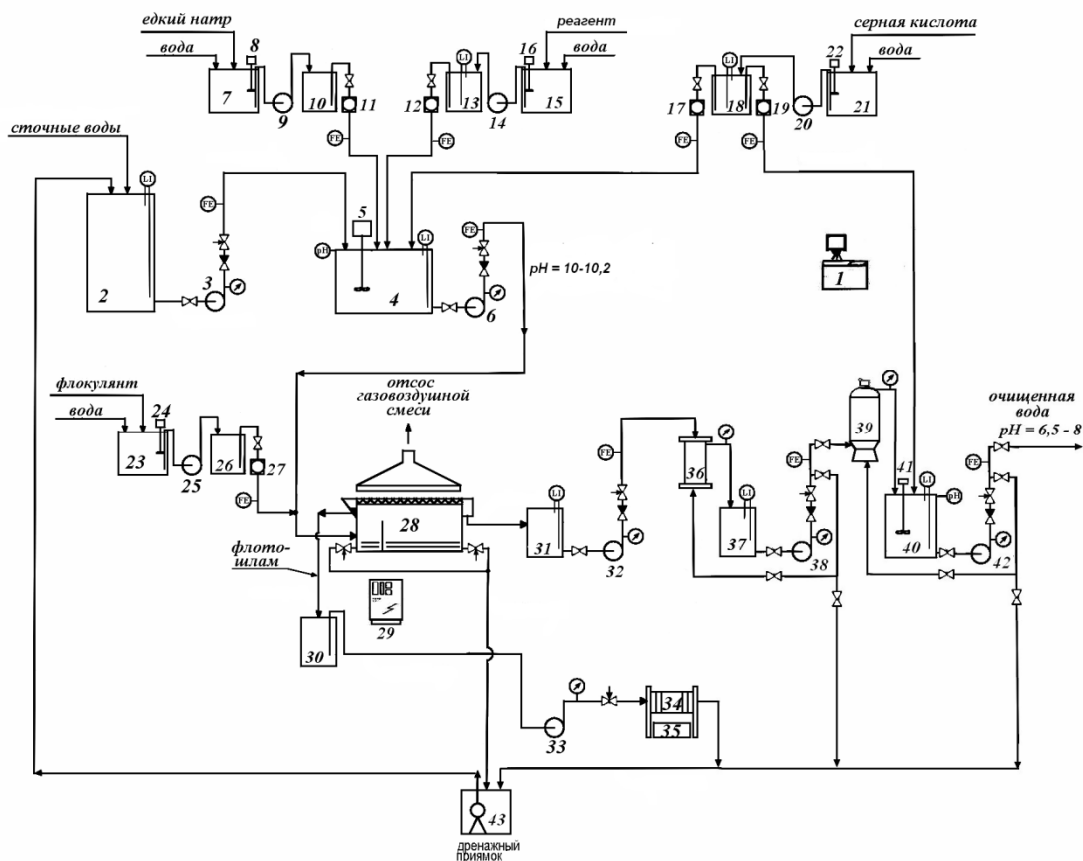


Рис. 54. Технологическая схема очистки водных растворов от соединений свинца:

1 – пульт управления; 2 – усреднитель; 3, 6, 9, 14, 20, 25, 32, 38, 42 – насосы; 4 – реактор; 5, 8, 16, 22, 24, 40, 41 – перемешивающие устройства; 7, 15, 21, 23 – растворные баки; 10, 13, 18, 21, 26 – расходные баки рабочих растворов реагентов; 11, 12, 17, 19, 27 – насос-дозаторы; 28 – электрофлотатор; 29 – выпрямитель; 30 – сборник флотошлама; 31, 37 – буферные емкости; 33 – шламовый насос; 34 – фильтр-пресс, 35 – сборник обезвоженного осадка; 36 – механический фильтр; 39 – сорбционный фильтр; 40 – смеситель-нейтрализатор; 43 – дренажный насос

Одновременно с подачей сточных вод в реактор 4 автоматически подается и 5 %-й рабочий раствор реагента (смесь солей железа) из бака 13 насосом-дозатором 12.

При $\text{pH} > 10,2$ в реактор 4 одновременно с подачей сточных вод автоматически подается 5 %-й рабочий раствор серной кислоты из расходного бака 18 насосом-дозатором 17. При достижении в реакторе 4 значения $\text{pH} = 10,0\text{--}10,2$ по рН-метру подача рабочего раствора серной кислоты автоматически прекращается.

При $\text{pH} < 10,0$ в реактор 4 одновременно с подачей сточных вод автоматически подается 5 %-й рабочий раствор едкого натра из расходного бака 10 насосом-дозатором 11. При достижении в реакторе 4 значения $\text{pH} = 10,0\text{--}10,2$ по рН-метру подача рабочего раствора едкого натра автоматически прекращается. Время процесса осаждения составляет 10–20 минут.

После образования частиц дисперсной фазы малорастворимых соединений свинца сточные воды перекачиваются из реактора 4 насосом 6 в электрофлотатор 28.

Для укрупнения частиц дисперсной фазы малорастворимых соединений свинца и интенсификации процесса их отделения от очищаемой воды предусмотрена подача 0,1 %-го рабочего раствора флокулянта из расходного бака 26 насосом-дозатором 27.

В электрофлотаторе из сточной воды флотацией пузырьками водорода и кислорода, образующихся при электролизе жидкости, удаляются частицы дисперсной фазы малорастворимых соединений свинца. Питание электродов электрофлотатора осуществляется с помощью выпрямителя 29.

Осветленные сточные воды из электрофлотатора поступают в буферную емкость 31, оборудованную датчиками нижнего и верхнего уровня. При достижении верхнего уровня в емкости 31 включается насос 32 и осуществляется подача сточных вод на механический фильтр 36 для доочистки от следовых концентраций частиц дисперсной фазы малорастворимых соединений свинца. При достижении нижнего уровня в емкости 31 насос 37 автоматически отключается.

Далее сточные воды поступают в буферную емкость 37, оборудованную датчиками нижнего и верхнего уровня. При достижении верхнего уровня в емкости 37 включается насос 38 и осуществляется подача сточных вод на сорбционный фильтр 39 для глубокой очистки сточных вод от ионов свинца. При достижении нижнего уровня в емкости 37 насос 38 автоматически отключается.

Из сорбционного фильтра 39 сточные воды самотеком поступают в смеситель-нейтрализатор 40, оборудованный рН-метром, перемешивающим устройством 41 и датчиками нижнего и верхнего уровня для коррекции рН воды до значений 6,5 – 8,0.

При достижении верхнего уровня в смесителе-нейтрализаторе 40 включается насос 42 и осуществляется подача сточных вод в заводской коллектор. При достижении нижнего уровня в смесителе-нейтрализаторе 40 насос 42 автоматически отключается.

Контроль и управление технологическим процессом очистки сточных вод осуществляется с шкафа управления 1.

Флотошлам из электрофлотатора самотеком поступает в сборник 30. Откуда шламовым насосом 33 подается на фильтр-пресс 34 для обезвоживания. Обезвоженный осадок (кек) влажностью 70–80 % поступает в сборник обезвоженного осадка 35 и далее утилизируется, а фильтрат самотеком направляется в дренажный приямок, откуда насосом 43 перекачивается в усреднитель 2.

Для приготовления 5 %-го рабочего раствора серной кислоты служит растворный бак 21. Перемешивание раствора в растворном баке осуществляется с помощью перемешивающего устройства 22. Перекачивание 5 %-го рабочего раствора серной кислоты из растворного бака 21 в расходный бак 18 осуществляется с помощью насоса 20.

Для приготовления 5 %-го рабочего раствора реагента (смесь солей железа) служит растворный бак 15. Перемешивание раствора в растворном баке осуществляется с помощью перемешивающего устройства 16. Перекачивание 5 %-го рабочего раствора реагента из растворного бака 15 в расходный бак 18 осуществляется с помощью насоса 14.

Для приготовления 5 %-го рабочего раствора едкого натра служит растворный бак 7. Перемешивание раствора в растворном баке осуществляется с помощью перемешивающего устройства 8. Перекачивание рабочего раствора едкого натра из растворного бака 7 в расходный бак 10 осуществляется с помощью насоса 9.

Для приготовления 0,1 %-го рабочего раствора флокулянта служит растворный бак 23. Перемешивание раствора в растворном баке осуществляется с помощью перемешивающего устройства 24. Перекачивание рабочего раствора флокулянта из растворного бака 23 в расходный бак 26 осуществляется с помощью насоса 25.

5.4. Технологические решения по очистке водных растворов от соединений хрома и свинца

Технологический процесс извлечения соединений хрома (III) и свинца из водных растворов состоит из нескольких стадий. В начале осуществляется перевод ионов хрома (III) в малорастворимые соединения гидроксида хрома (III) и их электрофлотационное извлечение. Далее осуществляется перевод ионов свинца хрома в малорастворимые соединения и их электрофлотационное извлечение (рис. 55).

На рис. 56 приведена технологическая схема очистки водных растворов от соединений хрома (VI, III) и свинца. В соответствии с технологической схемой хромсодержащие сточные воды поступают в усреднитель 2, оборудованный датчиками нижнего и верхнего уровня. При достижении верхнего уровня воды в усреднителе 2 включается насос 3, и сточные воды перекачиваются в реактор 4. При достижении нижнего уровня воды в усреднителе 2 насос 3 автоматически отключается. Реактор 4 оборудован перемешивающим устройством 5, Rх-метром и рН-метром, датчиками нижнего и верхнего уровня.

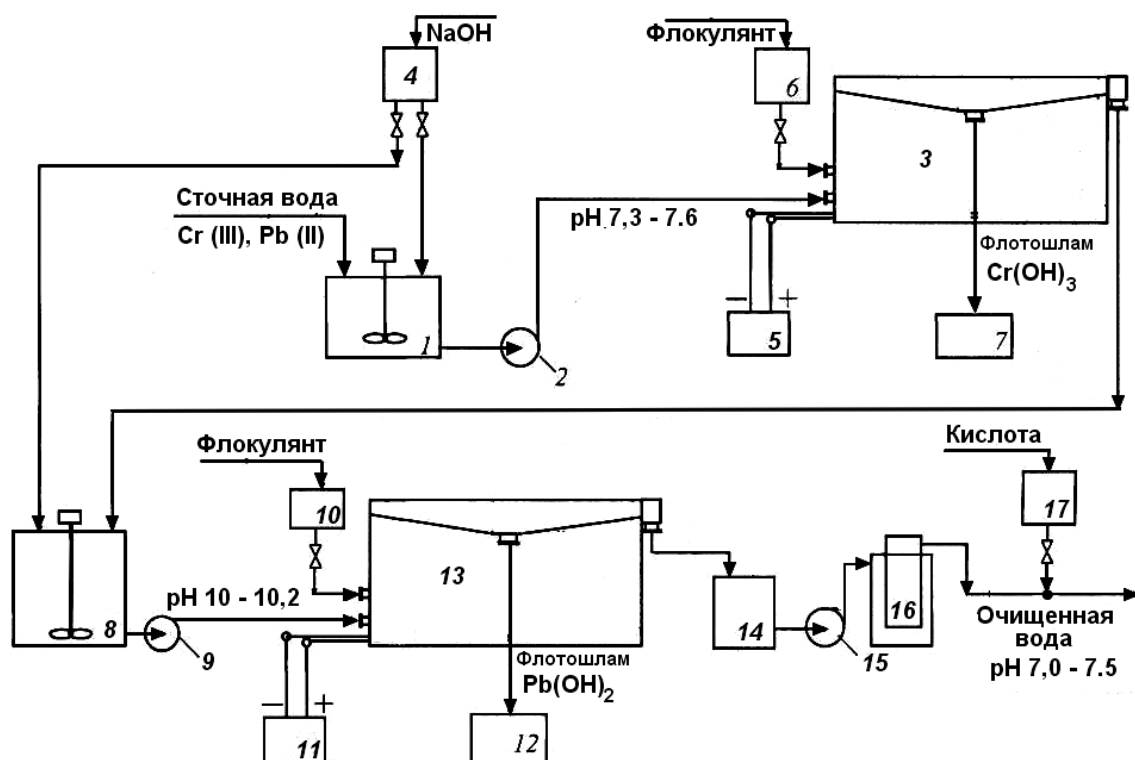


Рис. 55. Технологическая схема очистки водных растворов от соединений хрома (III) и свинца:

1, 8 – реакторы; 2, 9, 15 – насосы; 3 – электрофлотатор 1-й ступени; 4 – дозатор щелочи; 5, 11 – выпрямители; 6, 10 – дозаторы флокулянта; 7, 12 – сборники флотошлама; 13 – электрофлотатор 2-й ступени; 14 – буферная емкость; 16 – механический фильтр; 17 – дозатор кислоты

Одновременно с подачей хромсодержащих сточных вод в реактор 4 для восстановления соединений шестивалентного хрома в трехвалентные автоматически подается и 5 %-й рабочий раствор тиосульфата натрия из бака 15 насосом-дозатором 14.

При $\text{pH} > 3$ в реактор 4 одновременно с подачей сточных вод автоматически подается 5 %-й рабочий раствор серной кислоты из расходного бака 23 насосом-дозатором 24. При достижении в реакторе 4 значения $\text{pH} = 2,5\text{--}3,0$ по pH-метру подача рабочего раствора серной кислоты автоматически прекращается.

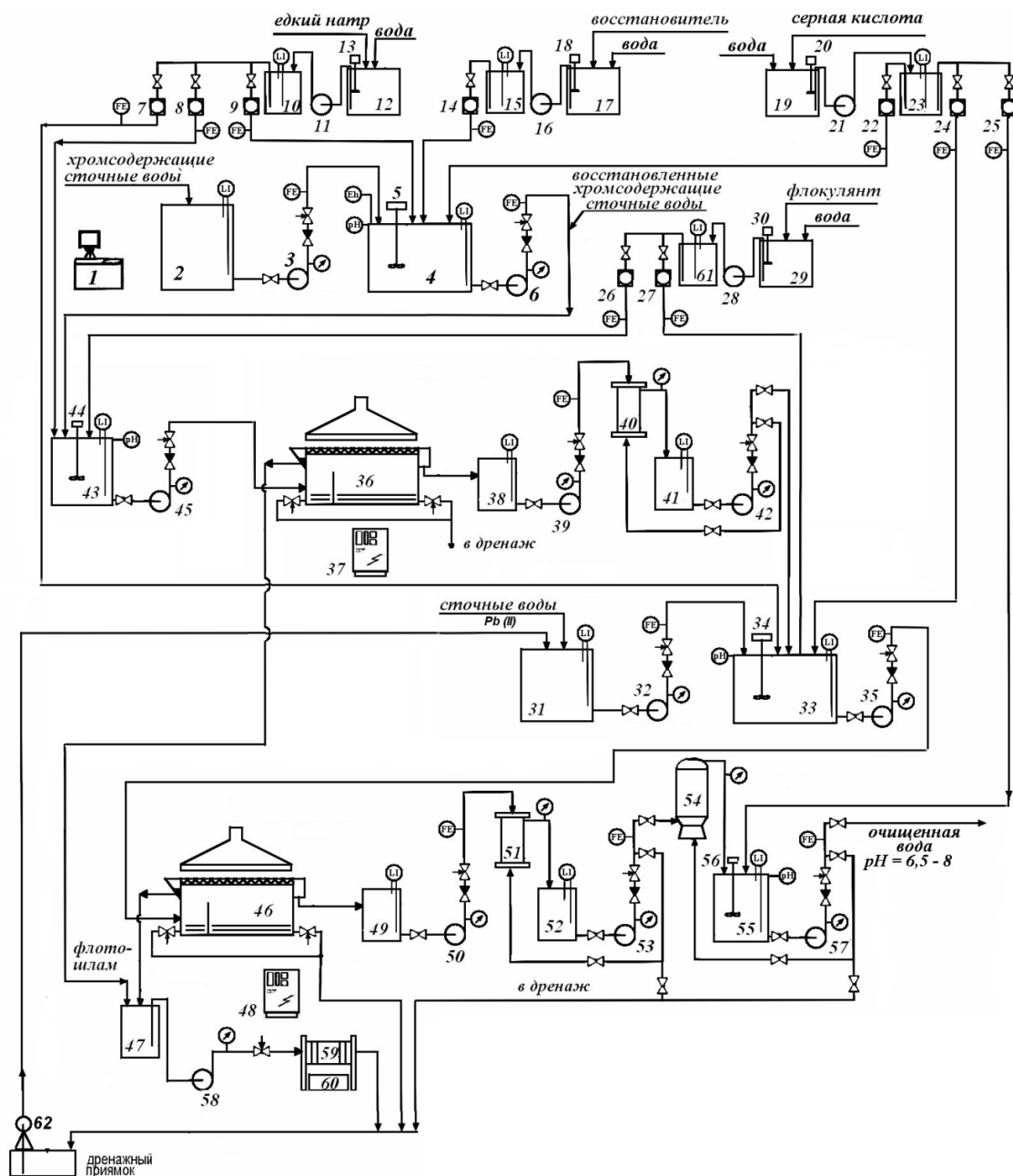


Рис. 56. Технологическая схема очистки водных растворов от соединений хрома (VI, III) и свинца:

1 – пульт управления; 2, 31 – усреднители; 3, 6, 11, 16, 21, 28, 32, 35, 39, 42, 45, 50, 53, 57, – насосы; 4, 33 – реакторы; 5, 13, 18, 20, 30, 34, 44, 56, 63 – перемешивающие устройства; 7, 8, 9, 14, 22, 23, 24, 25, 26, 27 – насос-дозаторы; 10, 15, 23, 61 – расходные баки рабочих растворов реагентов; 12, 17, 19, 29 – растворные баки; 36, 46 – электрофлотаторы; 37, 47 – выпрямители; 38, 41, 49, 52 – буферные емкости; 40, 51 – механические фильтры; 43, 55 – смесители-нейтрализаторы; 47 – сборник флотошлама; 54 – сорбционный угольный фильтр; 58 – шламовый насос; 59 – фильтр-пресс, 60 – сборник обезвоженного осадка; 62 – дренажный насос

При $\text{pH} < 2,5$ в реактор 4 одновременно с подачей сточных вод автоматически подается 5 %-й рабочий раствор едкого натра из расходного бака 10 насосом-дозатором 9. При достижении в реакторе 4 значения $\text{pH} = 2,5\text{--}3,0$ по рН-метру подача рабочего раствора едкого натра автоматически прекращается. Время процесса восстановления составляет 10–20 минут.

После восстановления сточные воды перекачиваются насосом 6 в смеситель-нейтрализатор 43, оборудованный перемешивающим устройством 44, датчиками нижнего и верхнего уровня и рН-метром. Одновременно со сточными водами в смеситель-нейтрализатор подается 5 %-й рабочий раствор едкого натра из расходного бака 10 насосом-дозатором 8. При достижении в реакторе 4 значения $\text{pH} = 7,2\text{--}7,5$ по рН-метру подача рабочего раствора едкого натра автоматически прекращается. Повышение рН сточных вод сопровождается образованием частиц дисперсной фазы малорастворимых соединений хрома (III). Время осаждения составляет 10–20 мин. Для укрупнения частиц дисперсной фазы малорастворимых соединений хрома (III) и интенсификации процесса их отделения от очищаемой воды предусмотрена подача 0,1 %-го рабочего раствора флокулянта из расходного бака 65 насосом-дозатором 26.

Далее хромсодержащие сточные воды перекачиваются из смесителя-нейтрализатора 43 насосом 45 в электрофлотатор 36, в котором из сточной воды флотацией пузырьками водорода и кислорода, образующихся при электролизе жидкости, удаляются частицы дисперсной фазы малорастворимых соединений хрома (III). Питание электродов электрофлотатора 36 осуществляется с помощью выпрямителя 37.

Осветленные сточные воды из электрофлотатора 36 поступают в буферную емкость 38, оборудованную датчиками нижнего и верхнего уровня. При достижении верхнего уровня в емкости 38 включается насос 39 и осуществляется подача сточных вод на механический фильтр 49 для доочистки от следовых концентраций частиц дисперсной фазы малорастворимых соединений хрома (III). Далее сточные воды поступают в буферную емкость 41, откуда насосом 42 перекачиваются в усреднитель 31, оборудованный датчиками нижнего и

верхнего уровня, где смешиваются со сточными водами, содержащими ионы свинца.

При достижении верхнего уровня воды в усреднителе 31 включается насос 32, и сточные воды перекачиваются в реактор 33. При достижении нижнего уровня воды в усреднителе 31 насос 32 автоматически отключается. Реактор 33 оборудован перемешивающим устройством 34, рН-метром, датчиками нижнего и верхнего уровня.

При $\text{pH} < 10,0$ в реактор 33 одновременно с подачей сточных вод автоматически подается 5 %-й рабочий раствор едкого натра из расходного бака 10 насосом-дозатором 7. При достижении в реакторе 33 значения $\text{pH} = 10,0\text{--}10,2$ по рН-метру подача рабочего раствора едкого натра автоматически прекращается. Время процесса осаждения составляет 10–20 минут.

При $\text{pH} > 10,2$ в реактор 33 одновременно с подачей сточных вод автоматически подается 5 %-й рабочий раствор серной кислоты из расходного бака 23 насосом-дозатором 24. При достижении в реакторе 33 значения $\text{pH} = 10,0\text{--}10,2$ по рН-метру подача рабочего раствора серной кислоты автоматически прекращается.

Для укрупнения частиц дисперсной фазы малорастворимых соединений свинца и интенсификации процесса их отделения от очищаемой воды предусмотрена подача 0,1 %-го рабочего раствора флокулянта из расходного бака 61 насосом-дозатором 27.

После образования частиц дисперсной фазы малорастворимых соединений свинца сточные воды перекачиваются из реактора 33 насосом 35 в электрофлотатор 46.

В электрофлотаторе из сточной воды флотацией пузырьками водорода и кислорода, образующихся при электролизе жидкости, удаляются частицы дисперсной фазы малорастворимых соединений свинца. Питание электродов электрофлотатора осуществляется с помощью выпрямителя 48.

Осветленные сточные воды из электрофлотатора 46 поступают в буферную емкость 49, оборудованную датчиками нижнего и верхнего уровня. При

достижении верхнего уровня в емкости 49 включается насос 50 и осуществляется подача сточных вод на механический фильтр 51 для доочистки от следовых концентраций частиц дисперсной фазы малорастворимых соединений свинца. При достижении нижнего уровня в емкости 49 насос 50 автоматически отключается.

Далее сточные воды поступают в буферную емкость 52, оборудованную датчиками нижнего и верхнего уровня. При достижении верхнего уровня в емкости 52 включается насос 53 и осуществляется подача сточных вод на сорбционный фильтр 54 для глубокой очистки сточных вод от ионов свинца и хрома. При достижении нижнего уровня в емкости 52 насос 53 автоматически отключается.

Из ионообменного фильтра 54 сточные воды самотеком поступают в смеситель-нейтрализатор 55, оборудованный рН-метром, перемешивающим устройством 56 и датчиками нижнего и верхнего уровня. При $\text{pH} > 8,0$ в смеситель-нейтрализатор 55 подается 5 %-й рабочий раствор серной кислоты из расходного бака 23 насосом-дозатором 25. При достижении в смесителе-нейтрализаторе значения $\text{pH} = 6,5\text{--}8,0$ по рН-метру подача рабочего раствора серной кислоты автоматически прекращается.

Контроль и управление технологическим процессом очистки сточных вод осуществляется с шкафа управления 1.

Флотошлам из электрофлотаторов 36 и 46 самотеком поступают в сборник 47. Откуда шламовым насосом 58 подается на фильтр-пресс 59 для обезвоживания. Обезвоженный осадок (кек) влажностью 70–80 % поступает в сборник обезвоженного осадка 60 и далее утилизируется, а фильтрат самотеком направляется в дренажный приямок, откуда насосом 62 перекачивается в усреднитель 31.

Для приготовления 5 %-го рабочего раствора серной кислоты служит растворный бак 19. Перемешивание раствора в растворном баке осуществляется с помощью перемешивающего устройства 20. Перекачивание 5 %-го рабочего раствора серной кислоты из растворного бака 19 в расходный бак 23 осуществляется с помощью насоса 21.

Для приготовления 5 %-го рабочего раствора едкого натра служит растворный бак 12. Перемешивание раствора в растворном баке осуществляется с помощью перемешивающего устройства 13. Перекачивание рабочего раствора едкого натра из растворного бака 12 в расходный бак 10 осуществляется с помощью насоса 11.

Для приготовления 5 %-го рабочего раствора восстановителя служит растворный бак 17. Перемешивание раствора в растворном баке осуществляется с помощью перемешивающего устройства 18. Перекачивание рабочего раствора едкого натра из растворного бака 17 в расходный бак 15 осуществляется с помощью насоса 16.

Для приготовления 0,1 %-го рабочего раствора флокулянта служит растворный бак 29. Перемешивание раствора в растворном баке осуществляется с помощью перемешивающего устройства 30. Перекачивание рабочего раствора флокулянта из растворного бака 29 в расходный бак 61 осуществляется с помощью насоса 28.

ВЫВОДЫ

1. На основании экспериментальных исследований установлены основные факторы и направления интенсификации и повышения эффективности электрофлотационного процесса извлечения частиц малорастворимых соединений хрома (Ш) и свинца (П) из водных растворов, определена степень их влияния. Показано влияние рН и состава среды во взаимосвязи с дисперсностью извлекаемых соединений и технологическими параметрами электрофлотационного процесса.

2. Установлено, что применение анионных флокулянтов (М-10 и LT-30), повышение температуры среды и воздействие постоянного магнитного поля способствует увеличению среднего размера частиц дисперсной фазы малорастворимых соединений хрома (Ш) и свинца с 2–13,5 до 30–90 мкм и скорости всплывания флотокомплексов в 2–3 раза.

3. Определены оптимальные условия электрофлотационного процесса извлечения частиц малорастворимых соединений хрома (Ш) из водных растворов, при которых степень извлечения частиц повышается с 80–83 до 98–99 %, остаточная концентрация снижается с 2–2,5 до 0,2–0,05 мг/л, продолжительность процесса сокращается с 15–20 до 8–10 мин, производительность процесса увеличивается 2–3 раза.

4. Определены оптимальные условия электрофлотационного процесса извлечения частиц малорастворимых соединений свинца из водных растворов, при которых степень извлечения частиц повышается с 2–5 до 98–99 %, остаточная концентрация снижается с 2–2,5 до 0,2–0,5 мг/л, продолжительность процесса сокращается с 30–40 до 8–10 мин, производительность процесса увеличивается в 5–6 раз.

5. Разработаны новые технологические и конструкторские решения, направленные на интенсификацию и повышение эффективности электрофлотационного процесса извлечения соединений тяжелых и цветных металлов из сточных вод, научная новизна которых подтверждена 3 патентами РФ.

6. Усовершенствованы технологии электрофлотационной очистки сточных вод от соединений хрома (Ш) и свинца, предусматривающие использование анионных флокулянтов, позволяющие повысить эффективность очистки в 1,2–3 раза.

7. Разработан и апробирован на ОАО «Завод «Топаз» (Москва) технологический процесс очистки хромсодержащих сточных вод с расходом 3 м³/час.

Публикации по теме работы

1. Ильин В.И., Колесников В.А., Кубликов А.Ю., Кузнецова Е.А., Перфильева А.В. Совершенствование конструкции аппарата для электрофлотационной очистки сточных вод от дисперсных загрязнений // Оборонный комплекс – научно-техническому прогрессу России. – 2007. № 4. С. 78–81.

2. Перфильева А.В., Колесников В.А., Ильин В.И., Кузнецова Е.А. Исследование процесса электрофлотационного извлечения дисперсной фазы металлов в аппарате проточного типа // Успехи в химии и химической технологии: сборник научных трудов. Том XXI. № 9 (77). – М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2007. С. 46–49.

3. Перфильева А.В., Колесников В.А., Ильин В.И. Интенсификация процессов очистки жидких техногенных отходов промышленных производств с использованием электрохимических методов // Молодые ученые и инновационные химические технологии: Тезисы докладов Всероссийской конференции / РХТУ им. Д.И. Менделеева, Москва, 24 мая 2007 г. – М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2007. – С. 38–39.

4. Колесников В. А., Ильин В. И., Варакин С. О., Перфильева А. В. Разработка высокоэффективной ресурсосберегающей электрофлотомембранной технологии организации водооборота на участках нанесения гальванопокрытий предприятий электронной, машиностроительной и авиационной промышленности // Оборонный комплекс – научно-техническому прогрессу России. – 2008. – № 1. – С. 54–56.

5. Перфильева А. В., Ильин В. И., Колесников В. А., Канделаки Г. И. Повышение эффективности очистки промышленных сточных вод от свинца с применением электрофлотации // Оборонный комплекс – научно-техническому прогрессу России. – 2009. – № 2. – С. 59–60.

6. Перфильева А. В., Колесников В. А., Ильин В. И. Повышение эффективности очистки сточных вод от соединений свинца с применением электрофлотации // Химическая промышленность сегодня. – 2009. – № 11. – С. 45–47.

7. Перфильева А.В., Ильин В.И. Повышение эффективности электрофлотационного процесса электрофлотационной очистки сточных вод от ионов свинца // Успехи в химии и химической технологии: сборник научных трудов / Рос. химико-техн. ун-т им. Д.И. Менделеева. – М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2012. – Том XXVI, № 7 (136). – С. 109–112.

8. Ильин В.И., Перфильева А.В., Колесников В.А. Воздействие магнитного поля на электрофлотационное извлечение из сточных вод малорастворимых соединений тяжелых и цветных металлов // Российский химический журнал (Журнал Российского химического общества им. Д.И. Менделеева). – 2013. – Т. LVII, № 1. – С. 30–35.

9. Перфильева А.В., Колесников В.А., Ильин В.И. Способ очистки сточных вод от ионов трехвалентного хрома // Успехи в химии и химической технологии: сборник научных трудов / Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева. – М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2013. – Том XXVII, № 7 (147). – С. 26–30.

10. Перфильева А.В., Ильин В.И. Повышение эффективности электрофлотационного процесса извлечения дисперсной фазы хрома (Ш) из растворов электролитов // Успехи в химии и химической технологии: сборник научных трудов / Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева. – М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2013. – Том XXVII, № 7 (147). – С. 24–26.

11. Перфильева А.В., Ильин В.И. Повышение эффективности электрофлотационной очистки гальванических сточных вод от токсичных соединений хрома и свинца // Тезисы докладов II Российской конференции «Актуальные научные и научно-технические проблемы обеспечения химической безопасности России». – М., 2014. – С. 81.

12. Перфильева А.В., Ильин В.И., Колесников В.А. Интенсификация электрофлотационного процесса извлечения дисперсной фазы хрома (Ш) из водных растворов // Успехи в химии и химической технологии: сборник научных трудов / Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева. – М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2014. – Том XXV, № 5 (154). – С. 89–91.

13. Il'in V.I., Perfil'eva A.V., Kolesnikov V.A. Effect of magnetic field on the electroflotation extraction removal of sparingly water-soluble heavy and non-ferrous metals compounds from wastewater // Russian Journal of General Chemistry. – 2014.–Volume 84. – № 11. – pp. 2315–2319.

13. Ильин В.И., Перфильева А.В. Очистка сточных вод от соединений хрома (III) с применением электрофлотации: монография. – М.: Издательский центр РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2014. – 104 с.

14. Перфильева А.В., Ильин В.И., Гречина М.С. Технология электрофлотационной очистки сточных вод // Тезисы докладов Международной конференции «Чистая вода. Опыт реализации инновационных проектов в рамках федеральных целевых программ Минобрнауки России». – М., 2014. – С. 119–121.

15. Ильин В.И., Колесников В.А., Губин А.Ф., Перфильева А.В. Разработка технологических решений по очистке, переработке и утилизации техногенных металлосодержащих отходов // Тезисы докладов Международной конференции «Чистая вода. Опыт реализации инновационных проектов в рамках федеральных целевых программ Минобрнауки России». – М., 2014. – С. 114–116.

16. Патент 2426695 С2 РФ, МПК⁷ С02F1/465, С02F101/20. Способ очистки сточных вод от ионов свинца / В.И. Ильин, В.А. Колесников, А.В. Перфильева. – № 2009125321/05; заявл. 02.07.2009; опубл. 20.08.2011. Бюл. № 23.

17. Патент 2445273 С1 РФ, МПК⁷ С02F1/465, С02F1/62, С02F101/22, С02F103/16. Способ очистки сточных вод от ионов цветных металлов / В.И. Ильин, В.А. Колесников, А.В. Перфильева. – № 2010128121/05; заявл. 08.07.2010; опубл. 20.03.2012. Бюл. № 8.

18. Патент на полезную модель № 137027 U1. Электрофлотационное устройство / В.И. Ильин, А.В. Перфильева, М.С. Гречина; – № 2013123119/05; заявл. 21.05.2013; опубл. 27.01.2014. Бюл. № 3.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРНЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Ильин В.И. Интенсификация электрофлотационных процессов извлечения загрязняющих веществ из техногенных жидких отходов. М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2008. 128 с.
2. Оборудование цехов электрохимических покрытий / Справочник. Л.: Машиностроение, 1987.
3. Очистка производственных сточных вод и утилизация осадков машиностроительной промышленности: материалы семинара. М., 1988. С. 3-8.
4. Малоотходные и ресурсосберегающие процессы в гальванотехнике: материалы семинара. М., МДНТП. 1988. С. 3-6.
5. Малоотходные и ресурсосберегающие процессы в гальванотехнике: материалы семинара. М., МДНТП. 1988. С. 7-13.
6. Технология и оборудование для очистки и обезвреживания сточных вод и газовых выбросов гальванических производств / Каталог. М.: ВИМИ, 1992. 112 с.
7. Совершенствование технологии гальванических покрытий / тезисы докладов. Киров, 1989. С 37.
8. Демаков А. Г. Электроосаждение защитно-декоративных покрытий хромом и его сплавами из растворов, содержащих Cr(III): дис. ... канд. техн. наук. М., 2013. 132 с.
9. Гидрохимические показатели состояния окружающей среды: справочные материалы / Т. В. Гусева [и др.]. М.: РХТУ им.Д.И. Менделеева, 2005. 176 с.
10. Виноградов С. С. Экологически безопасное гальваническое производство. 2-е изд., перераб. и доп. – М.: «Глобус», 2002. 352 с.
11. Cespedes Nubia E., Valencia Jesus S., De J. Diaz Jose Remocion de cromo VI de soluciones acuosas por adsorcion sobre carbonos activados modificados // Rev. colomb. fisica. 2007. 36. № 3. P. 305-322.

12. Zhao Mei-qing, Ma Zi-chuan, Zhang Li-yan, Wu Yin-su. // Zhongguo jishui pai-shui=China Water and Wastewater. 2010. 26, № 13. P. 71-73, 77.
13. Сарсенов А. М., Казбекова А. К., Усенова Н. А., Есенгулов У. А. Очистка сточных вод от ионов хрома (III) на фосфате железа (III) // Геол., геогр. и глоб. энергия. 2010. № 4. С. 97-99.
14. Gheju M., Iovi A., Balcu I. Hexavalent chromium reduction with scrap iron in continuous-flow system. Pt 1. Effect of feed solution pH. // J. Hazardous Mater. 2008. 153, № 1-2. P. 655-662.
15. Park Donghee, Lim Seong-Rin, Yun Yeoung-Sang, Park Jong Moon Reliable evidences that the removal mechanism of hexavalent chromium by natural biomaterials is adsorption-coupled reduction // Chemosphere. 2007. (70). № 2. С. 298-305.
16. Sarin Vikrant, Singh Tony Sarvinder, Pant K. K. Thermodynamic and breakthrough column studies for the selective sorption of chromium from industrial effluent on activated eucalyptus bark // Bioresour. Technol. 2006. (97). № 16. P. 1986-1993.
17. Gupta S., Babu B. V. Removal of toxic metal Cr(VI) from aqueous solutions using sawdust as adsorbent: Equilibrium, kinetics and regeneration studies // Chem. Eng. J. 2009. (150). № 2-3. С. 352-365.
18. Bandyopadhyay K., Goswami Ch., Chaudhuri D., Misra A., Bhattacharjee S. Efficacy of fly ash for removal of chromium from wastewater // Land Contam. and Reclam.. 2010. (18). № 2. P. 161-173.
19. Зеркаленкова М. В. Новые подходы и решения проблемы очистки сточных вод от хрома (VI) // Вестн. Брянск. гос. ун-та. 2010. № 4. С. 140-144..
20. Щербакова А. В. Разработка электрофлотационной технологии извлечения соединений трёх- и шестивалентного хрома из промывных и сточных вод гальванического производства: дис. ...канд. техн. наук. М., 1996. 165 с.
21. Sahu S. K., Meshram P., Pandey B. D., Kumar V., Mankhand T. R. Removal of chromium(III) by cation exchange resin, indion 790 for tannery waste treatment // Hydrometallurgy. 2009. (99). № 3-4. P. 170-174.

22. Cavaco Sofia A., Fernandes Sandra, Augusto Catia M., Quina Margarida J., Gando-Ferreira Licinio M. Evaluation of chelating ion-exchange resins for separating Cr(III) from industrial effluents // *J. Hazardous Mater.* 2009. (169). № 1-3. P. 516-523.
23. Cavaco Sofia A., Fernandes Sandra, Quina Margarida M., Ferreira Licinio M. Removal of chromium from electroplating industry effluents by ion exchange resins // *J. Hazardous Mater.* 2007. (144). № 3. P. 634-638.
24. Cao Feiting, Liu Xiaoning, Li Xiang, Wei Rongqing, Liu Tao, Chen Xiao, Zhang Limin, Xia Mingfang. Применение ацилированной слабоосновной смолы для удаления высоких концентраций хрома из сточных вод // *Huagong хуе-бао=SIESC J.* 2009. (60).№ 8. P. 2074-2079.
25. Liu X. Q., Zhang G., Xing H. Q., Huang P., Zhang X. L. Preparation of amphiphilic composite and removal of oil and hexavalent chromium from wastewater // *Environ. Chem. Lett.* 2011. (9). № 1. P. 127-132.
26. Zhang Wenqi, Rao Pinhua, Zhang Xinglin. Очистка сточных вод гальванического производства, содержащих хром с рециклом хромовой кислоты // *Gongye-shui chuli=Ind. Water Treat.* 2012. (32). № 1. P. 75-78.
27. Sharma Y. C., Srivastava V., Weng C. H., Upadhyay S. N.. Removal of Cr(VI) from wastewater by adsorption on iron nanoparticles // *Can. J. Chem. Eng.* 2009. (87). № 6. P 921-929.
28. Xu Lin, Yang Liangrong, Luo Mingfang, Liang Xiangfeng, Wei Xuetuan, Zhao Junmei, Liu Huizhou. Reduction of hexavalent chromium by *Pannonibacter phragmitetus* LSSE-09 coated with polyethylenimine-functionalized magnetic nanoparticles under alkaline conditions // *J. Hazardous Mater.* 2011. (189). № 3. P. 787-793.
29. Li Shujing, Li Tielong, Xiu Zongming, Jin Zhaohui. Reduction and immobilization of chromium(VI) by nano-scale Fe₀ particles supported on reproducible PAA/PVDF membrane // *J. Environ. Monit.* 2010. (12). № 5. P.. 1153-1158..
30. Liu Tingyi, Zhao Lin, Sun Desheng, Tan Xin. Entrapment of nanoscale zero-valent iron in chitosan beads for hexavalent chromium removal from wastewater // *J. Haz-*

- ardous Mater. 2010. (184). № 1-3. P. 724-730.
31. Линников О. Д., Родина И. В., Шевченко В. Г., Ермаков А. Е., Медведева И. В., Мысик А. А., Уймин М. А., Щеголева Н. Н., Платонов В. В., Осипов В. В. Сорбция шестивалентного хрома из водного раствора наноразмерным магнетитом // Вода: химия и экология. 2011. № 5. С. 68-75.
 32. Ai Zhihui, Cheng Ying, Zhang Lizhi, Qiu Jianrong. Efficient removal of Cr(VI) from aqueous solution with Fe₂O₃ core-shell nanowires // Environ. Sci. and Technol. 2008. (42). № 18. P. 6955-6960.
 33. Bradley D. Mopping up heavy metals // Educ. Chem.. 2008. (45). № 6. P. 188.
 34. Найденко В. В. Губанов Л. Н. Очистка и утилизация промстоков гальванического производства. Н.Новгород: Деком, 1999. 368 с.
 35. Скрылев Л. Д., Скрылева, Т. Л., Пурич А.Н. Флотационная очистка сточных вод гальванических производств от хрома //Химия и технология воды. 1996. Т.18. №4. С. 399-404.
 36. Prasad P., Das C., Golder A. Reduction of Cr(VI) to Cr(III) and removal of total chromium from wastewater using scrap iron in the form of zerovalent iron (ZVI): Batch and column studies // Can. J. Chem. Eng.. 2011. (89). № 6. P 1575-1582.
 37. Gheju M., Balcu I. Removal of chromium from Cr(VI) polluted wastewaters by reduction with scrap iron and subsequent precipitation of resulted cations / J. Hazardous Mater. 2011. (196). P. 131-138.
 38. Zhou H., He Y., Lan Y., Mao J., Chen S. Influence of complex reagents on removal of chromium(VI) by zero-valent iron // Chemosphere. 2008. (72). № 6. P. 870-874.
 39. Методы очистки сточных вод гальванических производств. Охрана окружающей среды: материалы семинара / Общество «Знание». М., 1990. С.109-114.
 40. Пашенко Э. Н., Журавель В. П., Гресова В. И., Можаровская Г. С. Очистка сточных вод от шестивалентного хрома методом восстановления / Всесн. конструкт.-технол. ин-т труб. пром-сти. Днепропетровск, 1988. Деп.ВИНИТИ № 4760-88. 12 с.

41. Степанов С. В., Кичагин В. И. Реагентная очистка хромсодержащих стоков // Перспективные методы очистки природных и промышленных вод. - Куйбышев. 1985. С.105-114.
42. Исследование и разработка процессов рекуперации промышленных материалов: сб. научн. тр. / МХТИ им. Д. И. Менделеева. М., 1981. С. 85-89.
43. Кузнецов А. В., Никоненко Е. А., Китаев Т. А. Выделение Cr в виде Cr(OH)₃ и Cr₂O₃ из отработанного раствора травления диэлектрика на основе хромового ангидрида // Свердловский политехнический институт. - Свердловск, 1987. С. 13
44. Aldrih J. R. A better heavy metal waste treatment method // Metal Finish. 1984. № 11. P. 29-34.
45. Малоотходные и ресурсосберегающие процессы в гальванотехнике: материалы семинара. М., 1988. С.47-50.
46. Курочкина Н. А., Соколов Л. И., Янковский А. А., Янковская Г. Ф. // Способ очистки сточных вод от соединений хрома. Вологодский политехн.ин-т. 1985. С. 19.
47. Агасян Э. П., Мартынычева Е. И.. Метод очистки хромсодержащих сточных вод асбестоцементного производства порошкообразным алюминием. М. МИСИ, 1988. С.170.
48. Ding Chun-sheng, Huang Yan, Miao Jia, Zeng Hai-ming, Peng Fang Удаление ионов Cr⁶⁺ и Cu²⁺ из сточных вод в процессе электрокоагуляции // Zhongguo jishui paishui=China Water and Wastewater. 2012. (28). № 3. P. 71-74.
49. Daniel R., Anjaneyulu Y., Krupadam R. J. Cr (VI) removal from electroplating industrial effluents: a greener and cheaper method // Zast. mater. 2009. (50). № 1. P. 13-18.
50. Bhatti Manpreet S., Reddy Akepati S., Thukral Ashwani K. Electrocoagulation removal of Cr(VI) from simulated wastewater using response surface methodology // J. Hazardous Mater. 2009. (172) .№ 2-3. P. 839-846.
51. Keshmirizadeh Elham, Yousefi Somayeh, Rofouei Mohammad Kazem An investigation on the new operational parameter effective in Cr(VI) removal efficiency: A

- study on electrocoagulation by alternating pulse current // *J. Hazardous Mater.* 2011. (190). № 1-3. P. 119-124.
52. Akbal Feryal, Camci Selva Copper, chromium and nickel removal from metal plating wastewater by electrocoagulation // *Desalination.* 2011. (269). № 1-3. P. 214-222.
53. Heidmann Il., Calmano W. Removal of Cr(VI) from model wastewaters by electrocoagulation with Fe electrodes // *Separ. and Purif. Technol.* 2008. (61). № 1. P. 15-21.
54. Olmez T.. The optimization of Cr(VI) reduction and removal by electrocoagulation using response surface methodology // *J. Hazardous Mater.* 2009. (162) № 2-3. P. 1371-1378.
55. Golder A. K., Samanta A. N., Ray S. Removal of chromium and organic pollutants from industrial chrome tanning effluents by electrocoagulation // *Chem. Eng. and Technol.* 2011. (34). № 5. P. 775-783.
56. Gao Ying, Wang Hui, Lu Shuang, Yang Qiao, Zhao Xing. Удаление Cr(VI) из сточных вод флотацией растворенным воздухом // *Yingyong huagong=Appl. Chem. Ind.* 2009. (38). № 10. P. 1469-1472.
57. Use of adsorption using granular activated carbon (GAC) for the enhancement of removal of chromium from synthetic wastewater by electrocoagulation // *J. Hazardous Mater.* 2009. (161). № 1. P. 575-580.
58. Альхамов П., Фазлутдинов К. О целесообразности применения электрокоагуляционного метода очистки сточных вод от ионов Cr+6 // *Гальванотехника и обработка поверхности.* 2008. (16). № 4. С. 56.
59. Recovery of chromium values from waste streams by the use of alkaline magnesium compounds: пат. 4108596 США, № 19770788583; заявл. 1977.04.18; опубл. 22.08.1978. 5 с
60. Method for recovering and exploiting waste of the chromic anhydride production: пат. 4045340 США, № 19760704954; заявл. 19760713; опубл. 30.08.1977. 4 с.

61. Озерянская В. В., Рыбалкина И. С., Филипенко Н. Л., Медведева В. А. Исследование процессов очистки хромсодержащих гальванических стоков комбинацией реагентного и флотационного методов // Вестник ДГТУ. М., 2011. Т.11. № 8 (59). Вып.2. С. 1385-1389.
62. 5 Всероссийская межвузовская научно-техническая конференция студентов и аспирантов (Зеленоград, 23-25 апр., 2008) тезисы докладов. М.: МИЭТ, 2008. С. 304.
63. Зубарева Г. И., Черникова М. Н. Очистка хромсодержащих сточных вод от соединений хрома(VI) с применением флотации // Экология и промышленность России. 2010. Окт. С. 14-15.
64. Охрана окружающей среды и ресурсосбережение в электрохимических производствах. Обезвреживание и утилизация твёрдых отходов: метод. пособие / Сост.: В. А. Колесников, В. И. Ильин. М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2005. 40 с.
65. Яковлев С. В. Волков Л. С., Воронов Ю. В. Обработка и утилизация осадков производственных сточных вод. М.: Химия, 1999. 448 с.
66. РХТУ – экономике России. Завершённые научные разработки: Справочник / В. А. Колесников [и др.]. М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2002. 224 с.
67. Ульянов В. П., Булавин В. И., Пермьяков Ю. В. Утилизация шламов гальванического производства // ИТЕ: Интегр. технол. та енергозбереження. 2003. № 4. С. 98=104.
68. Иванюк Е. В., Астрелин И. М., Супрунчук В.И. Сине-зелёные неорганические пигменты, синтезированные с использованием отходов гальванических производств // Журнал прикладной химии. 1999. (72). № 9. С. 1429-1432.
69. Carmalin S.A. Assessment of the mechanical stability and chemical leachability of immobilized electroplating waste // Chemosphere. 2005. (58). №. 1. P. 75-82.
70. II-я Международная научно-практическая конференция «Экология и жизнь» (Пенза, 25–26 ноября, 1999): материалы. Пенза: Издательство Приволжского дома знаний, 1999. С. 55–56.

71. Мухамеджанова М. Т., Иркаходжаева А. П, Ишанходжаев С. С. Цветная глазурь с использованием хромосодержащего отхода // Стекло и керамика. 2001. №. 5. С. 21-22.
72. Пономарёва А. Способы извлечения хрома из шламов [Электронный ресурс] // Технология производства металлопроката. Опыт. Исследования. Результаты: [сайт]. URL: <http://metallopraktik.ru/novosti/sposobyi-izvlecheniya-hroma-iz-shlamov/> (дата обращения 18.08.2013).
73. Вредные вещества в промышленности. Справочник для химиков, инженеров и врачей. Том 3. Неорганические и элементоорганические соединения. // Л., Химия, 1977. С. 44.
74. Свинец: плюсы и минусы [Электронный ресурс] // Информационная система по строительству «ноу-хау»: [сайт]. URL: <http://www.know-house.ru/avtor/kbe11.html> (дата обращения 12.11.2013).
75. Перфильева А. В., Колесников В. А., Ильин В. И. Повышение эффективности очистки сточных вод от соединений свинца с применением электрофлотации // Химическая промышленность сегодня. 2009. № 11. С. 45-47.
76. Способ очистки сточных вод от ионов свинца и меди: пат. 2019523 Рос. Федерация. № 5013685/26; заявл. 03.07.1991; опубл.15.09.1994. 4 с.
77. Очистка сточных вод от тяжелых металлов: пат.2480420 Рос. Федерация. № 201217704/04; заявл. 02.05.2012; опубл. 10.08.2013, Бюл. № 22. 8 с.
78. А.В.Елецкий, Y. H. Li et al. // J. Phys.: Conf. Series 61, 698 (2007).
79. Способ микробиологической очистки сточных вод промышленных предприятий от ионов тяжелых металлов: цинка, кадмия и свинца: пат. 2216525 Рос. Федерация. № 2002106289/13; заявл. 11.03.2002; опубл. 20.11.2003, Бюл. № 23. 8 с..
80. Скрылев Л. Д., Лопатенко Л. М., Синькова Л. А. . Калиевые соли жирных кислот как флотационные собиратели ионов свинца // Химия и технология воды. 1985. Т 7. № 3. С.14–18.

81. Способ очистки сточных вод от ионов железа и цветных металлов: пат. 2023673 Рос. Федерация. № 4942884/26; заявл. 03.07.1991; опубл. 30.11.1994., 5 с.
82. Maliou E., Malamis M., Sakellarides P. Lead and cadmium removal by ion exchange // *Water Sci. And Technol.* 1992. № 1. Pp. 133–138.
83. Способ извлечения свинца из водных растворов: пат. 2122978 Рос. Федерация. № 97107820/25; заявл. 23.04.1997; опубл. 10.12.1998. Бюл. № 34. 4 с.
84. Verfahren zum Entfernen von Nickel- und Bleiionen aus Eisensalzlösungen: пат. Германия № 10022867.4; заявл. 10.05.2000; опубл. 22.11.2001. 3 с.
85. Ковалёв В.В., Ковалёва О.В. Теоретические и практические аспекты электрохимической обработки воды. Кишинэу: Издательско-полиграфический центр Молдавского госуниверситета, 2003. 414 с.
86. Ильин В.И. Электрофлотация в процессах водоподготовки, очистки, обеззараживания сточных вод и обработки осадков. 1988-2007. // М., РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2008, 84 с.
87. Колесников В.А., Ильин В.И., Капустин Ю.И. и др. Электрофлотационная технология очистки сточных вод промышленных предприятий / Под ред. В.А. Колесникова. М., Химия. 2007. 304 с .
88. Способ очистки сточных вод от ионов свинца: а. с.1675216 СССР.№ 4702614/26; заявл 15.05.1989; опубл. 07.09.1991, Бюл. № 33. 3 с.
89. Горева Т. В. Технология получения свинцового крона с использованием отходов гальванических производств: автореферат дис. ... канд. техн. наук: М., 2007. 16 с.
90. Электрофлотация в процессах водоподготовки, очистки, обеззараживания сточных вод и обработки осадков. 1988–2007 / Сост. В. И. Ильин. М.: РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2008. 84 с.
91. Ильин В.И. Технологические и технические разработки в области электрофлотационной очистки сточных вод. М.: РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2013. 84 с.

92. Электрофлотатор: а. с. 424601 СССР, № 1783441/23-24; заявл. 10.05.1972; опубл. 25.04.1974. Бюл. № 15. 3 с.
93. Электрофлотатор: а. с. 667243 СССР, № 2415334/22-26; заявл. 29.10.1976; опубл. 15.06.1979. Бюл. № 22. 4 с.
94. Аппарат для электрохимической очистки сточных вод: а. с. 1055728 СССР. № 3428001/23-26; заявл. 26.04.1982; опубл. 23.11.1983. Бюл. № 43. 3 с.
95. Способ очистки подмыльного щелока : пат. 2142428 Рос. Федерация. № 98116557/12; заявл. 01.09.1998; опубл. 10.12.1999. 4 с.
96. Электрохимический способ очистки белковосодержащих жидких сред и устройство для его осуществления: пат. 2094384 Рос. Федерация. № 95119357/25; заявл. 15.11.1995; опубл. 27.10.1997. 4 с.
97. Электрофлотационный аппарат: а. с. 645705 СССР. № 2533587/29-26; заявл. 16.09.1977; опубл. 05.02.1979. Бюл. № 5. 3 с.
98. Электрофлотатор: а. с. 819065 СССР. № 32567591/23-26; аявл. 10.01.1978; опубл. 07.04.1981. Бюл. № 13. 2 с.
99. Устройство для автоматического регулирования электрофлотационного процесса очистки сточных вод во флотаторе: а. с. 495283 СССР. № 1910059/23-26; заявл. 16.04.1973; опубл. 15.12.1975. Бюл. № 46. 2 с.
100. Грановский М. Г., Лавров И. С., Смирнов О. В. Электрообработка жидкостей. Л.: Химия, 1976. 216 с.
101. Effluent treatment involving electroflotation: пат. 0668244; заявл. 18.02.1994; опубл. 23.08.1995, Bulletin 95/34. P. 5.
102. Способ очистки сточных вод от нефтепродуктов: а. с. 700465 СССР. № 2555183/29-26; заявл. 13.12.1977; опубл. 30.11.1979. Бюл. № 44. 2 с.
103. Способ очистки сточных вод от ионов тяжёлых металлов и устройство для его осуществления: а. с. 1675215 СССР. № 4748229/26; заявл. 13.10.1989; опубл. 07.09.1991. Бюл. № 33. 4 с.
104. ПНД Ф 14.1;2.52-96 Количественный химический анализ вод. Методика выполнения измерений массовой концентрации ионов хрома в природных и сточных водах. М., 2004. 20 с.

105. Инструкция оператора анализатора размера частиц ANALYSETTE 22 NANOTEC. – FRITISCH GMBH. 2010. 58 с.
106. Инструкция оператора анализатора размера и заряда частиц MALVERN ZETASIZER NANO. – MALVERN. 2011. 68 с
107. Справочник химика. Химическое равновесие и кинетика, свойства растворов, электродные процессы / под. ред. Б. П. Никольского. Л.: Химия, 1965. Т.3. 1008 с.
108. Бродский В.А. Роль поверхностных характеристик дисперсной фазы и состава среды в интенсификации и повышении эффективности электрофлотационного процесса очистки сточных вод: дис. канд. техн. наук. М., 2012. 195 с.
109. Колесников В.А. Электрофлотационная технология и аппараты для извлечения ионов тяжелых металлов и органических загрязнителей из жидких отходов электрохимических производств с утилизацией ценных компонентов и водооборотом: дис. докт. техн. наук. М., 1993. 459 с.
110. Сазерленд К. Л. Уорк И. В. Принципы флотации. М.: ГОНТИ, 1958. 411 с.
111. Рипан Р., Четану И. Неорганическая химия. Т. 2. Химия металлов. – М.: Мир. 1972. 871 с.
112. Запольский А. К., Баран А. А. Коагулянты и флокулянты в процессах очистки воды: Свойства. Получение. Применение. Л.: Химия, 1987. 208 с.
113. Холмберг К., Йёнссон Б., Кронберг Б., Линдман Б. Поверхностно-активные вещества и полимеры в водных растворах. М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2007. 528 с.
114. Кузнецова Е. А. Интенсификация и повышение эффективности электрофлотационного процесса извлечения дисперсных соединений меди и никеля из водных растворов: дис. ... канд. техн. наук. М., 2007. 160 с.
115. Ильин В. И. Совершенствование и интенсификация технологических процессов физико-химической очистки сточных и природных вод. М.: РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2013. 80 с.



"УТВЕРЖДАЮ"

Проректор по научной и инновационной деятельности РХТУ им. Д.И. Менделеева

Панфилов В.И.

2013 г.

"УТВЕРЖДАЮ"

Первый зам. ген. директора-гл. инженер

ОАО «Завод «Топаз»

Бадалян В.А.

2013 г.



А К Т

о внедрении результатов научно-исследовательской (опытно-конструкторской) работы

Разработчик *Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева*

Дата и место внедрения: *январь 2013 г., ОАО «Завод «Топаз» (г. Москва)*

Вид внедрения: *технологический процесс и оборудование для очистки хромосодержащих (3 м³/ч), цианосодержащих (1 м³/ч) и кислотно-щелочных (6 м³/ч) сточных вод от хроматов и цианидов, соединений цветных металлов (Ni, Cr, Cu, Sn, Cd, Fe, Al, Zn) и органических примесей, включающий обезвреживание хроматов и цианидов, формирование дисперсной фазы малорастворимых соединений цветных металлов, их электрофлотационное извлечение при объёмной плотности тока 30-50 А/м² с применением полиэлектролита для интенсификации процесса, фильтрационную доочистку, сбор и обезвоживание гальваношламов с применением фильтр-пресса, автоматический контроль и управление технологическим процессом водоочистки.*

Назначение разработки: *достижение нормативных предельных допустимых сбросов загрязняющих веществ в составе сточных вод с очистных сооружений гальванического производства в систему городской канализации.*

Социальный и экологический эффект от внедрения разработки: *снижение негативного воздействия на окружающую среду за счет предотвращения сброса загрязненных сточных вод, содержащих вредные соединения в поверхностные водные объекты; защита здоровья населения в результате снижения антропогенной нагрузки на окружающую среду.*

Экономический эффект от внедрения разработки достигается за счет исключения платы предприятием за сверх нормативные сбросы загрязненных сточных вод.

При разработке технологического процесса очистки сточных вод были использованы результаты диссертационной работы на соискание ученой степени кандидата технических наук ведущего инженера РХТУ им. Д.И. Менделеева Перфильевой Анны Владимировны.

От РХТУ им. Д.И. Менделеева

От ОАО «Завод «Топаз»

Ведущий научный сотрудник

Помощник ген. директора

Ильин В.И.

Грехов Д.А.

Гл. специалист

Зам. гл. инженера, гл. технолог

Кисиленко П.Н.

Самойлов В.П.

Ведущий инженер

Перфильева А.В.