

**КОМПЛЕКСНЫЙ ПОДХОД К ОБЕЗВРЕЖИВАНИЮ СТОЧНЫХ ВОД,  
СОДЕРЖАЩИХ ИОНЫ МЕДИ И ЛИГАНДА ЭДТА****В.А. Колесников, А.В. Нистратов, О.Ю. Колесникова, Г.И. Канделаки**

Владимир Александрович Колесников, Ольга Юрьевна Колесникова \*

Кафедра технологии неорганических веществ и электрохимических процессов, Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Миусская пл., 9, Москва, Российская Федерация, 125047

E-mail: kolesnikov-tnv-i-ep@yandex.ru, tsukanovaolga11@gmail.com \*

Алексей Викторович Нистратов

Кафедра промышленной экологии, Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Миусская пл., 9, Москва, Российская Федерация, 125047

E-mail: alvinist@yandex.ru

Галина Ильинична Канделаки

Центр коллективного пользования, Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Миусская пл., 9, Москва, Российская Федерация, 125047

E-mail: candig@yandex.ru

*Представлен анализ электрохимической деструкции органических соединений, в частности ЭДТА. Показано влияние природы анода и природы окислителя на деструкцию органических соединений. Классифицированы анодные материалы, основываясь на их окислительной силе в кислой среде. Показано, что прямое окисление ЭДТА эффективно протекает на анодах  $Ti/PbO_2$  и  $Ti/SnO_2$ . В присутствии  $NaCl$  на анодах  $Ti/RuO_2-TiO_2$  ЭДТА эффективно окисляется за счет образования гипохлорита. Приведены примеры деструкции ЭДТА под действием ультрафиолетового излучения. Продукты деструкции (нитроуксусная кислота, аминодиуксусная кислота) при полном распаде образуют  $CO_2$ ,  $H_2O$ ,  $NO_3^-$ -ионы. Отмечено, что обезвреживание сточных вод, содержащих медь и ЭДТА, осуществляется в две стадии: деструкция ЭДТА и извлечение гидроксида меди. Исследовано извлечение ионов меди из системы  $H_2O-Cu^{2+}$ -ЭДТА-электролит при различных соотношениях металл-лиганд. Проанализировано влияние концентрации ЭДТА на электрофлотационный процесс извлечения гидроксида меди, рассмотрена кинетика электрофлотационного извлечения меди в присутствии двух комплексообразователей -  $NH_3$  и ЭДТА. Установлено, что присутствие в сточных водах двух лигандов  $NH_3$  и ЭДТА снижает степень извлечения на 5-10% по отношению к более простым системам  $NH_3$  или ЭДТА. Представлены результаты, позволяющие оценить степень извлечения меди из раствора медь-ЭДТА на различных угольных сорбентах и смолах. Показано, что применение анионитов *Puro-lite A500* и анионитов *AB-17-8* эффективно при концентрации меди до 25 мг/л. Установлено, что процесс сорбции протекает медленно – стационарные значения устанавливаются несколько часов. Степень извлечения ЭДТА достигает 30-40%. При соотношениях медь-ЭДТА 1:1, 0-1,5 возможно электрофлотационное извлечение меди до 80%, при дополнительной сорбционной очистке до 99%. Показано, что использование высокодисперсных углеродных материалов (порошки углей) позволяют извлекать лиганды из сточных вод, увеличивая эффективность электрофлотации гидроксидов меди.*

**Ключевые слова:** электрофлотация, сточные воды, сорбция, ионы меди, ЭДТА, реагенты

## INTEGRATED APPROACH TO NEUTRALIZATION OF WASTEWATER CONTAINING COPPER IONS AND EDTA LIGAND

V.A. Kolesnikov, A.V. Nistratov, O.Yu. Kolesnikova, G.I. Kandelaki

Vladimir A. Kolesnikov, Olga Yu. Kolesnikova \*

Department of Technology of Inorganic Substances and Electrochemical Processes, D.I. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Miusskaya sq., 9, Moscow, 125047, Russia  
E-mail: kolesnikov-tnv-i-ep@yandex.ru, tsukanovaolga11@gmail.com \*

Alexey V. Nistratov

Department of Industrial Ecology, D.I. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Miusskaya sq., 9, Moscow, 125047, Russia  
E-mail: alvinist@yandex.ru

Galina I. Kandelaki

Center for Collective Use, D.I. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Miusskaya sq., 9, Moscow, 125047, Russia  
E-mail: candig@yandex.ru

*An analysis of electrochemical degradation of organic compounds, in particular EDTA is presented. The influence of the nature of the anode and the nature of the oxidizing agent on the degradation of organic compounds is showed. Anode materials are classified based on their oxidizing power in an acidic environment. It is shown that direct oxidation of EDTA effectively occurs on the anodes Ti/PbO<sub>2</sub> and Ti/SnO<sub>2</sub>. In the presence of NaCl EDTA is effectively oxidized on the anodes Ti/RuO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> by the formation of hypochlorite. Examples of destruction of EDTA under the influence of ultraviolet radiation are given. Degradation products (nitro acetic acid, amino diacetic acid) form CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, NO<sub>3</sub>-ions at full decomposition. It is noted that the neutralization of wastewater containing copper and EDTA is carried out in two stages: destruction of EDTA and the extraction of copper hydroxide. The extraction of copper ions from the system H<sub>2</sub>O-Cu<sup>2+</sup>-EDTA-electrolyte with different ratios of metal-ligand is investigated. The effect of EDTA concentration on the flotation process for extracting copper hydroxide is analyzed. The kinetics of flotation of copper extraction in the presence of two complexing agents - NH<sub>3</sub> and EDTA is considered. The presented results allow to assess the degree of extraction of copper from solution copper-EDTA at different coal sorbents and resins. It is shown that the use of anion exchange resin Purolite A500 and anion exchange resin AB-17-8 is effective when the copper concentration is 25 mg/l. It is established that the sorption process is slow: stationary values are set for several hours. The degree of extraction of EDTA reaches 30-40%. When the ratio of copper-EDTA 1:1.0-1.5 it is possible to reach flotation copper extraction up to 80%. Under additional sorption treatment the extraction degree reaches to 99%. It is shown that the use of highly dispersed carbon materials (coal powders) allows extracting ligands from wastewater, increasing the efficiency of copper hydroxides electroflotation.*

**Key words:** electroflotation technologies, waste water, copper ions, reagents, EDTA, sorption

### Для цитирования:

Колесников В.А., Нистратов А.В., Колесникова О.Ю., Канделаки Г.И. Комплексный подход к обезвреживанию сточных вод, содержащих ионы меди и лиганда ЭДТА. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2019. Т. 62. Вып. 2. С. 108–114

### For citation:

Kolesnikov V.A., Nistratov A.V., Kolesnikova O.Yu., Kandelaki G.I. Integrated approach to neutralization of wastewater containing copper ions and EDTA ligand. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2019. V. 62. N 2. P. 108–114

### ВВЕДЕНИЕ

В гальваническом производстве в процессах электрохимического и химического меднения широко используются электролиты, содержащие

такие комплексообразователи как тартрат, пирофосфат, ЭДТА, аммиак и ряд других реагентов [1].

В связи с тем, что в сточные воды попадают ионы меди в избытке лигандов, классические методы – реагентный, электро- (гальвано) коагуля-

ция, флотация, электрофлотация работают неэффективно [2-5].

Использование мембранных технологий и методов ионного обмена приводит в основном к концентрированию и получению элюата (концентрата) с повышенным содержанием меди и ЭДТА [6].

Для обезвреживания данного жидкого техногенного отхода требуется дополнительное использование выпарной установки, что несомненно ведет к удорожанию системы водоочистки. Предложены химические, физико-химические и электрохимические процессы деструкции ЭДТА [3, 7-10].

Опубликован ряд обзорных работ по электрохимической деструкции ЭДТА на различных анодных материалах. Основным окисляющим агентом является гидроксил-радикал, образующийся в результате анодной реакции разложения воды [11, 12].

Окислительный потенциал анода напрямую связан с перенапряжением при выделении кислорода и адсорбционной энтальпией гидроксильных радикалов. Низкая окислительная способность характеризуется сильным электродно-гидроксильным взаимодействием, что приводит к высокой электрохимической активности при выделении кислорода и низкой химической реакционной способности при окислении органических веществ. К электродам с низким перенапряжением выделения кислорода относятся  $\text{RuO}_2\text{-TiO}_2$ ;  $\text{IrO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5$ ;  $\text{Ti/Pt}$ , а к электродам с высоким перенапряжением кислорода –  $\text{Ti/PbO}_2$ ;  $\text{Ti/SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_5$ ;  $\text{p-Si/BDD}$  [9-12].

В отличие от низкой окислительной способности анода, высокая окислительная способность характеризуется слабым взаимодействием гидроксильного радикала, что приводит к торможению реакции выделения кислорода и повышению реактивной способности окисления органических веществ непосредственно в анодном процессе.

Анализ показывает, что окислительная способность анодного материала влияет на эффективность окисления органического вещества, в частности ЭДТА. Опубликован ряд работ [8] по электрохимической деструкции ЭДТА. Предпочтение отдается двум процессам: прямое окисление на аноде  $\text{Ti/PbO}_2$  и  $\text{Ti/SnO}_2$  или химическое окисление в системе  $\text{TiO}_2\text{-RuO}_2\text{-NaCl}$  за счет образующегося гипохлорита натрия [11, 12].

Учитывая высокую устойчивость комплексов металл-ЭДТА, наиболее эффективным методом считают их окислительное разрушение. Окислительные потенциалы для некоторых окислителей представлены в работе [13], а именно: фтор (3,6 В), гидроксил радикал (2,8 В), атомарный кислород

(2,42 В), озон (2,07 В), перекись водорода (1,77 В), хлорноватистая кислота (1,49 В), хлор (1,36 В), диоксид хлора (0,95 В). Среди методов, наиболее часто используемых в промышленности, метод озонирования. Несмотря на высокую эффективность метода, ему свойственны и недостатки [3]:

- озонирующее оборудование является дорогим, сложным и требующим специального помещения;

- озон токсичен, пожаро- и взрывоопасен;

- процесс получения озона является энергозатратным;

- процесс разрушения озоном может протекать несколько часов.

Приводятся примеры эффективного применения ультрафиолетового излучения для деструкции ЭДТА с образованием менее токсичных органических продуктов. В процессе деструкции под действием ультрафиолетового излучения ЭДТА (молекулярная масса – М.М. – 292,20) образуется нитрилтриуксусная кислота (М.М. 191,14), при дальнейшем разрушении иминодиуксусная кислота (М.М. 133,10), при полном распаде образуется  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ , нитрат ионы [14]. Анализ показывает, что механизм полного разрушения с использованием других окислителей протекает аналогично с образованием двух полипродуктов, представленных выше.

Наиболее часто на практике для обезвреживания сточных вод, содержащих ЭДТА и медь, на первой стадии используют деструкцию ЭДТА [15].

Опубликованы результаты исследования процесса электрофлотационного извлечения труднорастворимых соединений меди, в том числе в присутствии комплексообразователей [2, 14, 15]. Исследования системы  $\text{Cu-ЭДТА}$  с использованием двух методов – электрофлотации и сорбции, ограничены. Опубликованы результаты по сорбции меди и комплексообразователя [16]. Опубликованы статьи по очистке сточных вод сложного состава, включая ионы тяжелых металлов и органические загрязнения [17-21].

Таким образом, основной подход к обезвреживанию сточных вод, содержащих ЭДТА и медь, сводится к двухстадийному процессу, а именно: деструкции ЭДТА и извлечению гидроксида меди (осаждение, фильтрация, флотация).

В данной статье представлены результаты исследования процессов извлечения ионов меди в присутствии избытка комплексообразователя ЭДТА. В качестве метода для отделения дисперсной фазы, образующейся в системе  $\text{H}_2\text{O-Cu-ЭДТА}$ , использо-

вали электрофлотационный процесс. Для извлечения растворенного комплекса Cu-ЭДТА дополнительно использовали сорбционный процесс на активированном угле и ионите.

В исходном растворе химического меднения молярное соотношение между трилонат-ионом  $Y^{4-}$  и ионом меди  $Cu^{2+}$  изменяется в пределах 1,4-3,0. В отработанных растворах концентрация лиганда увеличивается. Решающим фактором при образовании дисперсной фазы соединений меди является рН и соотношение  $Me:L$ .

#### МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ

Электрофлотационный процесс проводили согласно методике, опубликованной в статьях [14, 15].

Равновесие ионного обмена данных соединений изучали методом переменных начальных концентраций (Cu 5-100 мг/л с тем же соотношением остальных компонентов). Доза анионитов во всех пробах  $m_{\text{ионита}}/V_{\text{р-ра}}$  составляла 0,1 г/100 мл. Растворы привели в контакт с анионитами периодическим встряхиванием. По результатам анализа исходного ( $C_{\text{нач.}}$ ) и очищенного ( $C_{\text{кон.}}$ ) растворов на медь находили статическую обменную емкость ионитов по меди:

$$\text{СОЕ} = (C_{\text{нач.}} - C_{\text{кон.}}) \cdot V_{\text{р-ра}} / m_{\text{ионита}} \text{ (мг/г)}$$

Анализ меди в заметно окрашенном трилонатном комплексе осуществляли прямой фотометрией (предел измерения 10 мг/л). Альтернативно задействовали атомно-абсорбционный анализ меди, выполненный на оборудовании Центра коллективного пользования РХТУ им. Д.И. Менделеева.

Рассмотрим экспериментальные данные по извлечению ионов меди из системы  $H_2O-Cu^{2+}$ -ЭДТА-электролит- $Na_2SO_4$  при различных соотношениях металл-лиганд.

В табл. 1 представлены результаты определения остаточной концентрации ионов меди при различных соотношениях  $Me:Y$  при рН = 8-10 и исходной концентрации меди 100 мг/л.

Установлено, что при определенных значениях  $Cu:Y > 2,5$ -90-95% меди присутствуют в виде дисперсной фазы и могут быть извлечены фильтрацией, седиментацией, флотацией.

Результаты эксперимента по электрофлотационному извлечению меди из трилонатной системы показали, что остаточные концентрации металла высоки и составляют в среднем 3-3,5 мг/л. Для повышения степени извлечения обычно используют коагулянты и флокулянты. При обработке сточных вод, содержащих трилонатные комплексы, следует избегать добавления в раствор флокулянтов 6П, ПАА-66, 12П, ПАА-295, СААН,

ПАА, 9П, 18П, ухудшающих процесс очистки [1].

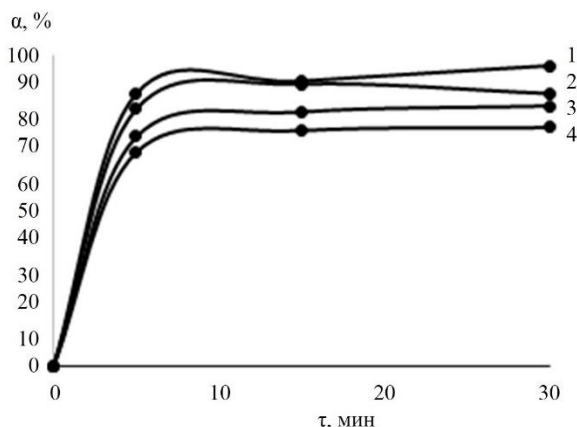
На рис. 1 представлена кинетика процесса электрофлотационного извлечения гидроксида меди в присутствии ЭДТА при разных значениях концентраций комплексообразователей.

**Таблица 1**  
**Зависимость остаточной концентрации меди от рН и соотношения  $Cu^{2+}:Y^{4-}$**   
**Table 1. The dependence of the residual copper concentrations on рН and the ratio of  $Cu^{2+}:Y^{4-}$**

Исходная концентрация $Y^{4-}$ , мг/л	$Cu^{2+} : Y^{4-}$	Остаточная концентрация меди, мг/л				
		рН				
		8	8,5	9	9,5	10
50	9,1	10,9	4,8	4,5	4,5	7,8
75	6,8	7,3	4,5	3,5	4,3	7,3
100	4,5	7,1	3,5	3,2	3,7	6,5
125	3,6	4,2	3,2	2,9	3,5	4,3
150	3,1	4,4	3,0	3,3	3,4	3,8
200	2,3	4,8	4,2	3,6	3,2	3,1
250	2,1	82	80	75	70	61

Примечание:  $C_{\text{исх}}(Cu^{2+}) = 100$  мг/л

Note: initial copper ions concentration is 100 mg/l



**Рис. 1.** Влияние концентрации ЭДТА (мг/л) на электрофлотационный процесс извлечения гидроксида меди: 1 – 0; 2 – 50; 3 – 100; 4 – 150

**Fig. 1.** The influence of concentration of EDTA (mg/l) on electro flotation extraction process of copper hydroxide: 1 – 0; 2 – 50; 3 – 100; 4 – 150

Анализ показывает, что электрофлотация протекает достаточно быстро, стационарные значения достигаются за 10-15 мин. Эффект влияния концентрации комплексообразователя на скорость процесса практически отсутствует. Снижение степени извлечения при увеличении концентрации ЭДТА связано с переводом части ионов меди в растворимый комплекс. Как показывают данные по фильтрации при концентрации ЭДТА 150 мг/л, 23% ионов меди находится в растворимом виде, при 100 мг/л – 15% и при 50 мг/л – 8%. Дисперсная фаза, содержащая гидроксид меди, извлекается на 99%.

В производстве печатных плат электронной техники в сточных водах, содержащих ионы меди, часто содержится комплексообразователь NH<sub>3</sub> и ЭДТА одновременно.

В табл. 2 представлены сравнительные данные по электрофлотационному извлечению меди в присутствии двух комплексообразователей в индивидуальных системах.

**Таблица 2**

**Кинетика электрофлотационного извлечения меди в присутствии смеси двух комплексообразователей NH<sub>3</sub> и ЭДТА**

**Table 2. The electro flotation kinetics of copper extraction in the presence of a mixture of two complexing agents NH<sub>3</sub> and EDTA**

τ	NH <sub>3</sub>	ЭДТА	ЭДТА	ЭДТА	NH <sub>3</sub> +	NH <sub>3</sub> +	NH <sub>3</sub> +
	250 мг/л	50 мг/л	100 мг/л	150 мг/л	ЭДТА 50 мг/л	ЭДТА 100 мг/л	ЭДТА 150 мг/л
5	80	83	74	69	70	80	68
15	93	91	82	76	86	82	73
30	95	88	84	77	86	80	73
ЭФ+Ф	99	92	85	77	90	83	74

Примечание: Условия эксперимента: C(Cu<sup>2+</sup>) = 100 мг/л; C(NH<sub>3</sub><sup>3+</sup>) = 250 мг/л; C(ПАВк-Септапав) = 10 мг/л; I=0,2 А/л; pH=10; РК Cu-NH<sub>3</sub> 4,7,10,12; РК ЭДТА=18,3

Note: experimental conditions: C(Cu<sup>2+</sup>) = 100 mg/l; C(NH<sub>3</sub><sup>3+</sup>) = 250 mg/l; C(ПАВк-Септапав) = 10 mg/l; I=0.2 A/l; pH=10; РК Cu-NH<sub>3</sub> 4.7,10,12; РК EDTA=18.3

Анализ показывает, что, несмотря на избыток NH<sub>3</sub> по сравнению с ЭДТА, эффект снижения степени извлечения незначительный 3-5%. Высокую эффективность процесса электрофлотационного извлечения гидроксида меди в присутствии комплексообразователя обеспечивает катионный ПАВ или катионный флокулянт. Несмотря на то, что в данных условиях 70-80% меди удается извлечь в электрофлотационном процессе, в растворе остается 5-10 мг/л меди и 100-150 мг/л ЭДТА, что значительно превышает значения ПДК для водных объектов. Ниже представлены данные по сорбционному доизвлечению комплексных соединений меди в присутствии ЭДТА.

Проведены исследования, позволяющие оценить степень извлечения меди из раствора медь-ЭДТА на различных угольных сорбентах (табл. 3).

Анализ показывает, что сорбционная емкость по меди составляет при низких концентрациях 98-100 мг/л, степень извлечения при исходном содержании 10 мг/л составляет 98-99%. Природа сорбента не оказывает существенного влияния. Сорбционная емкость углей по ЭДТА составляет 50-55 мг/г. Степень извлечения при исходном содержании 150 мг/л составляет 30-35%.

Исследования показали, что иониты могут быть использованы для доизвлечения комплексов меди.

**Таблица 3**

**Степень извлечения меди из раствора медь-ЭДТА на угольном сорбенте АГ-95 и «Эрионит»**

**Table 3. The degree of extraction of copper from copper-EDTA solution with coal sorbent AG-95 and "Arianit"**

м <sub>адс</sub> , г	C <sub>исх</sub> Cu, мг/л	C <sub>кон</sub> Cu, мг/л	Степень извлечения, α %
Угольный сорбент АГ-95			
0,1	10	0,2	98
0,25	10	0,21	98
0,5	10	0,16	98
Угольный сорбент «Эрионит»			
0,05	10	0,1	99
0,13	10	0,1	99
0,25	10	0,1	99

Примечание: Условия эксперимента: C(Cu<sup>2+</sup>) = 10 мг/л; C(ЭДТА) = 146 мг/л

Note: experimental conditions: C(Cu<sup>2+</sup>) = 10 mg/l; C(EDTA) = 146 mg/l

Выбор анионитов обусловлен тем, что в загрязненных водах комплексы меди находятся в форме отрицательно заряженных органических анионов [1], в частности, трилонатных [CuC<sub>10</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>O<sub>8</sub>]<sup>2-</sup>. Испытания эффективности их удаления в вышеуказанных условиях проведены с промышленными марками Purolite A500 и АВ-17-8 (импортный и отечественный соответственно).

Характеристики процесса ионообменного извлечения трилонатного комплекса (Cu-ЭДТА) в области концентраций до 100 мг/л, отвечающей составу промывных вод, представлены в табл. 4.

Поглощение комплекса медь-Трилон Б обоими ионитами наиболее эффективно при концентрациях меди до 10 мг/л, при этом их поглощательная емкость используется не полностью. Увеличение концентрации комплекса сопровождается насыщением ионитов и, следовательно, снижением эффективности очистки. Оба испытанных анионита с разной структурой демонстрируют в статических условиях контакта с раствором близкую эффективность и применимы для извлечения комплекса меди с Трилоном Б из рассмотренных промывных вод. Оценка их практического использования требует изучения кинетики и динамики процесса очистки.

Анализ показывает, что эффективное извлечение комплекса соединений меди характерно для низких концентраций меди (до 10 мг/л) при 10-кратном избытке сорбента (100 мг/л). Необходимо

отметить, что процесс сорбции протекает достаточно медленно, стационарное значение устанавливается несколько часов. При увеличении концентрации меди и изменении соотношения медь-сорбент (1:1) степень извлечения падает до 25%.

Таблица 4

**Извлечение комплекса меди с ЭДТА анионитом Purolite A500 и анионитом АВ-17-8**  
**Table 4. The extraction of the complex of copper with EDTA by anion exchange resin Purolite A500 and anion exchange resin AV-17-8**

Начальная концентрация меди, мг/л	Конечная концентрация меди, мг/л	Статическая обменная емкость по меди, мг/г	Степень извлечения, %
Анионит Purolite A500			
10	0	10	100
25	3	21	86
50	24	25	51
100	74	25	25
Анионит АВ-17-8			
10	0	10	100
25	6	19	75
50	28	22	43
100	75	25	25

Примечание: Условия эксперимента:  $C(\text{Cu}^{2+}) = 10-100$  мг/л;  $C(\text{ЭДТА}) = 146$  мг/л;  $\text{pH}=9-10$

Note: experimental conditions:  $C(\text{Cu}^{2+}) = 10-100$  mg/l;  $C(\text{EDTA}) = 146$  mg/l;  $\text{pH}=9-10$

## ЛИТЕРАТУРА

1. **Виноградов С.С.** Организация гальванического производства. Оборудование, расчёт производства, нормирование. М.: "Глобус". 2005. 240 с.
2. **Колесников В.А., Ильин В.И., Капустин Ю.И., Вараксин С.О., Кисиленко П.Н., Кокарев Г.А.** Электрофлотационная очистка сточных вод промышленных предприятий. М.: Химия. 2007. 304 с.
3. **Колесников В.А., Меньшутина Н.В., Десятов А.В.** Оборудование, технологии и проектирование систем очистки сточных вод. М.: ДеЛи плюс. 2016. 289 с.
4. **Шуленина З.М., Багров В.В., Десятов А.В., Зубков А.А., Камруков А.С., Колесников В.А., Константинов В.Е., Ксенофонтов Б.С., Новиков Д.О.** Вода техногенная: проблемы, технологии, ресурсная ценность. М.: Издательство МГТУ им. Н.Э. Баумана. 2015. 405 с.
5. **Ксенофонтов Б.С.** Интенсификация очистки сточных вод машиностроительных производств с использованием ионной флотации. *Сантехника*. 2013. Т. 5. С. 30-33.
6. **Бочкарев Г.Р., Пушкарева Г.И.** О новом природном сорбенте для извлечения металлов из водных сред. *ФТПРПИ*. 1998. № 4. С. 46-51.
7. **Chen X.M., Chen G.H., Yue P.L.** Novel electrode system of electroflotation of waste water. *Environ. Sci. Technol.* 2002. V. 3. N 4. P. 778-783.
8. **Wang J., Wang X., Li G.** Degradation of EDTA in aqueous solution by using ozonolysis and ozonolysis combined with sonolysis. *J. Haz. Mat.* 2009. V. 176. P. 333-338.

Установлено, что на угольном сорбенте происходит сорбция ЭДТА, степень извлечения достигает 30-40% при соотношении АУ-ЭДТА 1:1.

Таким образом, проведенные исследования показали, что при соотношениях медь-ЭДТА 1:1 возможно электрофлотационное извлечение меди до 80%, в первую очередь в виде гидроксидного осадка.

При использовании различных сорбентов можно достигать извлечения растворимых комплексов меди до 98-99%. Для широкого применения требуется найти условия эффективного протекания процесса регенерации. При использовании угольных сорбентов, однократно, в виде порошков, непосредственно в электрофлотационном процессе, важна его цена. Публикации по данному направлению использования углей для водоочистки получили развитие в работах [22, 23], что позволяет разрабатывать электрофлотосорбционный процесс очистки сточных вод.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ, в рамках реализации Федеральной целевой программы «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2014-2020 годы». Уникальный идентификатор соглашения RFMEFI58317X0068.*

## REFERENCES

1. **Vinogradov S.S.** Organization of electroplating. Equipment, calculation of production, rationing. M.: "Globus" 2005. 240 p. (in Russian).
2. **Kolesnikov V.A., Il'in V.I., Kapustin Y.I., Varaksin S.O., Kisilenko P.N., Kokarev G.A.** Flotation wastewater treatment of industrial enterprises. M.: Khimiya. 2007. 304 p. (in Russian).
3. **Kolesnikov V.A., Menshutina N.V., Desyatov A.V.** Equipment, technology and design of sewage treatment systems. M.: new Delhi and NCR plus. 2016. 289 p. (in Russian).
4. **Shulenina Z.M., Bagrov V.V., Desyatov A.V., Zubkov A.A., Kamrukov A.S., Kolesnikov V.A., Konstantinov V.E., Ksenofontov B.S., Novikov D.O.** Man-made water: problems, technologies, resource value. M.: Izd-vo MG TU im. N. Uh. Bauman. 2015. 405 c. (in Russian).
5. **Ksenofontov B.S.** Intensification of wastewater treatment of engineering industries using ion flotation. *Santekhnika*. 2013. V. 5. P. 30-33 (in Russian).
6. **Bochkarev G.R., Pushkareva G.I.** On a new natural sorbent for the extraction of metals from aqueous media. *FTPRPI*. 1998. N 4. P. 46-51 (in Russian).
7. **Chen X.M., Chen G.H., Yue P.L.** Novel electrode system of electroflotation of waste water. *Environ. Sci. Technol.* 2002. V. 3. N 4. P. 778-783.
8. **Wang J., Wang X., Li G.** Degradation of EDTA in aqueous solution by using ozonolysis and ozonolysis combined with sonolysis. *J. Haz. Mat.* 2009. V. 176. P. 333-338.

9. **Soni B.D., Patel U.D., Agrawal A., Ruparelia J.P.** Application of BDD and DSA electrodes for the removal of RB 5 in batch and continuous operation. *J. Water Proc. Eng.* 2017. V. 17. P. 11-21.
10. **Wu W., Huang Z.-H., Lim T.-T.** A comparative study on electrochemical oxidation of bisphenol A by boron-doped diamond anode and modified SnO<sub>2</sub>-Sb anodes: Influencing parameters and reaction pathways. *J. Environ. Chem. Eng.* 2016. V. 4. P. 2807-2815.
11. **Chen X.M., Chen G.H., Yue P.L.** Electrochemical behavior of novel Ti/IrO<sub>x</sub>-Sb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-SnO<sub>2</sub> anodes. *J. Phys. Chem. B.* 2002. V. 106. N 17. P. 4364-4369.
12. **Chen X., Chen G.** Stable Ti/RuO<sub>2</sub>-Sb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-SnO<sub>2</sub> electrodes for O<sub>2</sub> evolution. *Electrochim. Acta.* 2005. V. 50. N 20. P. 4155-4159.
13. Химическая энциклопедия. Под ред. Н.С. Зефирова. М.: Большая химическая энциклопедия. 1998. 3400 с.
14. **Ku.Y., Wang L., Shen Y.** Decomposition of EDTA in aqueous solution by UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> process. *J. Hazard Mater.* 1998. V. 60. P. 41-55.
15. **Колесников В.А., Губин А.Ф., Колесникова О.Ю., Кондратьева Е.С.** Электрофлотационное извлечение труднорастворимых соединений меди из промывных вод производства печатных плат. *ТОХТ.* 2016. Т. 50. № 4. С. 393-401.
16. **Колесников В.А., Губин А.Ф., Колесникова О.Ю., Перфильева А.В.** Повышение эффективности электрофлотационной очистки сточных вод производства печатных плат от ионов меди в присутствии комплексообразователей, поверхностно-активных веществ и флокулянтов. *Журн. приклад. химии.* 2017. Т. 90. № 5. С. 598-603.
17. **Колесников В.А., Ильин В.И., Бродский В.А., Колесников А.В.** Электрофлотация в процессах водоочистки и извлечения ценных компонентов из жидких техногенных отходов. Обзор. *Теор. основы хим. технологии.* 2017. Т. 51. № 4. С. 361-375.
18. **Ильин В.И., Бродский В.А., Колесников В.А.** Разработка технологических решений для очистки сточных вод от загрязнений органической природы. *Водоочистка. Водоподготовка. Водоснабжение.* 2015. № 4 (88). С. 16-19.
19. **De Oliveira da Mota I., de Castro J.A., de Go' es Casqueira R., de Oliveira Junior A.G.** Study of electroflotation method for treatment of wastewater from washing soil contaminated by heavy metals. *J. Mat. Res. Technol.* 2015. V. 4. P. 109-113.
20. **Ксенофонтов Б.С., Капитонова С.Н., Бондаренко А.В.** Электрофлотационная очистка сточных вод биотехнологических производств. *Водоочистка.* 2013. № 8. С. 19-24.
21. **Inman M., Taylor E.J., McCrabb H., Skinn B., Kell J., Stuart B.** Electroconcentration and electroflotation for dewatering/water purification. *ECS Trans.* 2013. V. 45 (17). P. 3-10.
22. **Мешалкин В.П., Колесников В.А., Десятков А.В., Милотина А.Д., Колесников А.В.** Физико-химическая эффективность процесса электрофлотации высокодисперсного углеродного наноматериала из водных растворов с поверхностно-активными веществами. *Докл. акад. наук.* 2017. Т. 476. № 2. С. 166-169.
23. **Vu T.P., Vogel A., Kern F., Platz S., Menzel U., Gadow R.** Characteristics of an electrocoagulation–electroflotation process in separating powdered activated carbon from urban wastewater effluent. *Separat. Purificat. Technol.* 2014. V. 134. P. 196-203.
9. **Soni B.D., Patel U.D., Agrawal A., Ruparelia J.P.** Application of BDD and DSA electrodes for the removal of RB 5 in batch and continuous operation. *J. Water Proc. Eng.* 2017. V. 17. P. 11-21.
10. **Wu W., Huang Z.-H., Lim T.-T.** A comparative study on electrochemical oxidation of bisphenol A by boron-doped diamond anode and modified SnO<sub>2</sub>-Sb anodes: Influencing parameters and reaction pathways. *J. Environ. Chem. Eng.* 2016. V. 4. P. 2807-2815.
11. **Chen X.M., Chen G.H., Yue P.L.** Electrochemical behavior of novel Ti/IrO<sub>x</sub>-Sb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-SnO<sub>2</sub> anodes. *J. Phys. Chem. B.* 2002. V. 106. N 17. P. 4364-4369.
12. **Chen X., Chen G.** Stable Ti/RuO<sub>2</sub>-Sb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-SnO<sub>2</sub> electrodes for O<sub>2</sub> evolution. *Electrochim. Acta.* 2005. V. 50. N 20. P. 4155-4159.
13. **Zefirov N.** With. editor. Chemical encyclopedia. M.: Large chemical encyclopedia. 1998. 3400 p (in Russian).
14. **Ku.Y., Wang L., Shen Y.** Decomposition of EDTA in aqueous solution by UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> process. *J. Hazard Mater.* 1998. V. 60. P. 41-55.
15. **Kolesnikov V.A., Gubin A.F., Kolesnikova O.Yu., Kondratieva E.S.** Flotation extraction of sparingly soluble copper compounds from the wash water production of printed circuit boards. *ТОХТ.* 2016. V. 50. N 4. P. 393-401 (in Russian).
16. **Kolesnikov V.A., Gubin A.F., Kolesnikova O.Yu., Perfileyeva A.V.** Improving the efficiency of flotation of wastewater treatment the production of printed circuit boards from copper ions in the presence of complexing agents, surfactants and flocculants. *Zhurn. Priklad. Khim.* 2017. V. 90. N 5. P. 598-603 (in Russian).
17. **Kolesnikov V.A., Il'in V.I., Brodskii V.A., Kolesnikov A.V.** Electroflotation during wastewater treatment and extraction of valuable compounds from liquid technogenic waste: A review. *Theor. Found. Chem. Eng.* 2017. T. 51. N 4. C. 369-383.
18. **Ilyin V.I., Brodsky V.A., Kolesnikov V.A.** Development of technological solutions for wastewater treatment from organic pollution // *Vodoochistka. Vodopodgotovka. Vodosnabzhenie.* 2015. V. 4. N 88. P. 16-19 (in Russian).
19. **De Oliveira da Mota I., de Castro J.A., de Go' es Casqueira R., de Oliveira Junior A.G.** Study of electroflotation method for treatment of wastewater from washing soil contaminated by heavy metals. *J. Mat. Res. Technol.* 2015. V. 4. P. 109-113.
20. **Ksenofontov B.S., Kapitonova S.N., Bondarenko V.V.** Electroflotation wastewater treatment of biotechnological production. *Vodoochistka.* 2013. N 8. P. 19-24 (in Russian).
21. **Inman M., Taylor E.J., McCrabb H., Skinn B., Kell J., Stuart B.** Electroconcentration and electroflotation for dewatering/water purification. *ECS Trans.* 2013. V. 45 (17). P. 3-10.
22. **Meshalkin V.P., Kolesnikov A.V., Desyatov A.V., Milyutina A.D., Kolesnikov A.V.** Physico-chemical efficiency of the process of electro-flotation of fine carbon nanomaterials from aqueous solutions with surface-active substances. *Doklady Akademii Nauk* 2017. V. 476. N 2. P. 166-169 (in Russian).
23. **Vu T.P., Vogel A., Kern F., Platz S., Menzel U., Gadow R.** Characteristics of an electrocoagulation–electroflotation process in separating powdered activated carbon from urban wastewater effluent. *Separat. Purificat. Technol.* 2014. V. 134. P. 196-203.

Поступила в редакцию 12.03.2018  
Принята к опубликованию 28.11.2018

Received 12.03.2018  
Accepted 28.11.2018