

## ОСНОВНЫЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ЭЛЕКТРОФЛОТОСОРБЦИОННОГО ИЗВЛЕЧЕНИЯ АНИОННЫХ И КАТИОННЫХ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ

В.А. Колесников, Ю.Ш. Ладыгина, А.В. Колесников, Е.А. Мец, Д.В. Масляникова

Владимир Александрович Колесников, Юлия Шавкятровна Ладыгина, Артем Владимирович Колесников  
Кафедра Технологии неорганических веществ и электрохимических процессов, Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Миусская пл., 9, Москва, Российская Федерация, 125047  
E-mail: artkoles@list.ru, poteeva89@mail.ru

Евгений Александрович Мец, Дарья Валерьевна Масляникова  
Кафедра Инновационных материалов и защиты от коррозии, Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Миусская пл., 9, Москва, Российская Федерация, 125047  
E-mail: riko.94@mail.ru

*Экспериментально изучен процесс сорбционного извлечения поверхностно-активных веществ: додецилсульфата натрия (NaDDS) и дидецилдиметиламмония хлорида (СЕПТАПАВ) на свежеформированных гидроксидах железа (III), алюминия (III), меди(II), никеля(II) и цинка(II) и на высокодисперсном активированном угле марки ОУ-Б. Было установлено, что степень извлечения и адсорбции поверхностно-активных веществ зависит от отношения концентрации металл/поверхностно-активное вещество в водном растворе. Показано, что при высоких концентрациях анионного поверхностно-активного вещества (додецилсульфата натрия) более 250 мг/л в водном растворе одновременно с ионами выше указанных металлов в соотношении металл/поверхностно-активное вещество 1:3 наблюдаются наиболее высокие значения величины адсорбции. Для катионного поверхностно – активного вещества (СЕПТАПАВ) высокие показатели адсорбции наблюдаются на гидроксидах железа при исходных концентрациях ПАВ от 500 до 750 мг/л. Оценена также возможность электрофлотационного извлечения гидроксидов металлов (алюминия, железа) и поверхностно-активных веществ в случае совместного присутствия в водном растворе как ионов тяжелых металлов, так и поверхностно-активных веществ. Кроме того, было проведено электрофлотационное извлечение высокодисперсного активированного угля марки ОУ-Б в присутствии гидроксидов цветных металлов и поверхностно-активных веществ различной природы из водных растворов. Установлено, что флотация и сорбция в системе гидроксид - поверхностно - активное вещество сильно зависят от критической концентрации мицеллообразования. Увеличение степени извлечения частиц высокодисперсного активированного угля марки ОУ-Б наблюдается в присутствии труднорастворимых гидроксидов железа(III), алюминия(III). Приведены элементы технологической схемы электрофлотации сточных вод сложного состава.*

**Ключевые слова:** очистка сточных вод, поверхностно-активные вещества, адсорбция, модифицированные угольные адсорбенты

## BASIC REGULARITIES OF ELECTROFLOTOSORPTION EXTRACTION OF ANIONIC AND CATIONIC SURFACTANTS FROM WATER SOLUTIONS

V.A. Kolesnikov, Yu.Sh. Ladygina, A.V. Kolesnikov, E.A. Metz, D.V. Maslyannikova

Vladimir A. Kolesnikov, Yulia Sh. Ladigina, Artem V. Kolesnikov\*  
Department of Technology of Inorganic Substances and Electrochemical Processes, D.I. Mendeleev Russian Chemical-Technological University, Miusskaya pl., 9, Moscow, 125047, Russia  
E-mail: artkoles@list.ru\*, poteeva89@mail.ru

Evgeny A. Metz, Daria V. Maslyannikova

Department of Innovative Materials and Protection against Corrosion, D.I. Mendeleev Russian Chemical-Technological University, Miusskaya pl., 9, Moscow, 125047, Russia  
E-mail: riko.94@mail.ru

*The process of sorption extraction of surfactants has been studied experimentally: sodium dodecyl sulfate (NaDDS) and didecyldimethylammonium chloride (SEPTAPAV) on freshly formed iron (III) hydroxides, aluminum (III), copper (II), nickel (II) and zinc (II) highly dispersed coal of OU-B grade. It has been found that the degree of removal and adsorption of surfactants depends on the ratio of the metal / surfactant concentration in the aqueous solution. It was shown that the highest values of adsorption are observed at high concentrations of anionic surfactant (sodium dodecyl sulfate) more than 250 mg / l in aqueous solution simultaneously with ions above these metals in the ratio metal / surfactant 1: 3. For cationic surfactant (SEPTAPAV), high adsorption rates are observed on iron hydroxide at initial surfactant concentrations from 500 to 750 mg/l. The possibility of electroflotation extraction of metal hydroxides (aluminum, iron) and surfactants in the case of both the presence of heavy metal ions and surfactants in the aqueous solution is also estimated. In addition, an electroflotation extraction of highly dispersed activated carbon of OU-B grade was carried out in the presence of non-ferrous metal hydroxides and surface-active substances of various natures from aqueous solutions. It was established that flotation and sorption in the hydroxide-surfactant system strongly depends on the critical concentration of mycel formation. The increase in the degree of extraction of particles of highly dispersed activated carbon of OU-B grade is observed in the presence of hardly soluble iron (III) hydroxides, aluminum (III) hydroxides. Based on the research, the elements of the technological scheme of the electroflotation of sewage of complex composition are given.*

**Key words:** wastewater treatment, surface-active substances, adsorption, modified carbon adsorbents

**Для цитирования:**

Колесников В.А., Ладыгина Ю.Ш., Колесников А.В., Мец Е.А., Масляникова Д.В. Основные закономерности электрофлотосорбционного извлечения анионных и катионных поверхностно-активных веществ из водных растворов. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2019. Т. 62. Вып. 3. С. 113–120

**For citation:**

Kolesnikov V.A., Ladygina Yu.Sh., Kolesnikov A.V., Metz E.A., Maslyannikova D.V. Basic regularities of electroflotosorption extraction of anionic and cationic surfactants from water solutions. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2019. V. 62. N 3. P. 113–120

## ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время в мире производится большое количество химических веществ, что непосредственно связано с их влиянием на окружающую среду, а именно со сбросами сточных вод, содержащих загрязнители химического происхождения, в водоемы. Одними из основных загрязнителей являются поверхностно-активные вещества (ПАВ) и ионы тяжелых металлов (ИМТ).

Накапливаясь в водоемах, ПАВ оказывают сильное токсическое действие на флору и фауну, ухудшают органолептические показатели воды, препятствуют процессам самоочищения водных объектов. Даже небольшие количества ПАВ (0,8–2 мг/дм<sup>3</sup>) вызывают обильное пенообразование, нарушают кислородный обмен в водоемах, тормозят процессы фотосинтеза, сокращая кормовую базу, и приводят к гибели рыб [1–4].

Специфические свойства ПАВ вызывают серьезные затруднения при очистке сточных вод. Разнообразные типы ПАВ широко используются в современной гальванотехнике в растворах для обезжиривания деталей перед нанесением покрытий и в гальванических ваннах. В технологическом процессе эти вещества неизбежно попадают в промывные и сточные воды. Это создает проблему очистки жидких отходов гальванического производства от поверхностно-активных веществ. Вода с большим количеством ПАВ образуется на автомойках, прачечных, на предприятиях текстильной промышленности и т.п. [5–7].

Исходя из вышеизложенного, актуальным и перспективным направлением защиты водных объектов является разработка высокоэффективной, целенаправленной технологии очистки сточных вод от поверхностно-активных веществ с учетом специфики реальных стоков.

Анализ литературных и патентных источников показал [8-16], что, несмотря на множество существующих регенеративных методов очистки стоков от ПАВ (флотация, сорбция, ионный обмен, экстракция и др.), не удается достичь такой степени очистки воды, которая бы удовлетворяла требованиям потребителей, а также требованиям к качеству воды природных объектов.

Поэтому в настоящее время остается актуальной разработка новых высокоэффективных технологий очистки сточных вод, содержащих ПАВ, которые позволяют проводить процесс с высокой скоростью, при отсутствии громоздкого и дорогостоящего оборудования, в условиях низких энергозатрат и несложной утилизации загрязнений, извлеченных из сточных вод.

В данной статье представлены экспериментальные результаты электрофлотосорбционных процессов извлечения анионного ПАВ NaDDS и катионного ПАВ СЕПТАПАВ ХСВ50 на таких сорбентах, как активированный уголь марки ОУ-Б и свежесформированные гидроксидные осадки алюминия и железа, в электрофлотаторе с нерастворимыми электродными материалами.

#### МЕТОДИКА ЭКСПЕРМЕНТА

В экспериментах использовали два типа ПАВ анионной и катионной природы:

1. NaDDS (додецилсульфат натрия,  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{CH}_2\text{OSO}_3\text{Na}$ ) – натриевая соль лаурилсерной кислоты. Порошок белого цвета, в водном растворе – вязкая желтая или желто-коричневая жидкость. Применяется в промышленности как сильное чистящее и смачивающее средство, при производстве машинных масел, большинства моющих средств, шампуней, зубной пасты, косметики и как пенообразователь.

2. СЕПТАПАВ ХСВ50 (дидецилдиметиламмоний хлорид), содержание основного вещества 50%, вода, растворитель – спирт. Дидецилдиметиламмоний хлорид предназначен для дезинфекции, используется в нефтегазодобыче, а также обладает сильным бактерицидным, фунгицидным, туберкулоцидным, вирулицидным, альгицидным действием.

Для исследований был выбран активированный уголь марки ОУ-Б (АО «Сорбент» г. Пермь), который представляет собой тонкодисперсный порошок черного цвета. Образец ОУ-Б имеет большую удельную поверхность  $825 \text{ м}^2/\text{г}$  с развитой внутренней пористостью с широким диапазоном размеров пор:  $V_{\Sigma} = 0,654 \text{ см}^3/\text{г}$ ;  $V_{\text{микро}} = 0,408 \text{ см}^3/\text{г}$ ;  $V_{\text{мезо}} = 0,293 \text{ см}^3/\text{г}$ ;  $D_{\text{мезо}} = 4,0 \text{ нм}$ .

В качестве адсорбентов были использованы гидроксиды железа  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  и алюминия  $\text{Al}(\text{OH})_3$ . Указанные гидроксиды вследствие своей высокой гидрофильности адсорбируют преимущественно высокомолекулярные соединения и мицеллы ПАВ, а не молекулярно- или ионорастворенные вещества. Крупнопористая структура хлопьев гидроксидов позволяет достаточно полно использовать их удельную поверхность при сорбции мицелл ПАВ [17-18].

В экспериментах использовались стандартные растворы солей металлов и фоновых электролитов марок «ч», «х.ч.» и «ч.д.а.».

Методика адсорбционных экспериментов состояла в перемешивании сорбента с водными растворами ПАВ определенной концентрации в течение 30 мин. После фильтрования насыщенного сорбента определяли остаточную концентрацию ПАВ в растворе по методике ХПК.

Интегральный показатель ХПК – химическое потребление кислорода – является кислородным эквивалентом содержания в растворе органических веществ и выражает количество кислорода, необходимое для их окисления. Значение ХПК определяли в соответствии с методикой выполнения измерения массовой концентрации химически потребляемого кислорода в водных средах с использованием анализатора жидкости "Эксперт-001". Данный метод измерения ХПК основан на проведении прямых потенциометрических измерений в кипящем рабочем растворе, в состав которого входят компоненты окислительно-восстановительной системы  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$ ,  $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{4+}$ ,  $\text{Ag}^{2+}/\text{Ag}^+$ .

Величину адсорбции ПАВ  $\Gamma_{\text{ПАВ}}$ , мг/г оценивали по разности ХПК исходного раствора ( $\text{ХПК}_{\text{исх}}$ ) и раствора после сорбционного процесса на сорбенте ( $\text{ХПК}_{\text{кон}}$ ):  $\Gamma = \frac{(\text{ХПК}_{\text{исх}} - \text{ХПК}_{\text{кон}}) \cdot V_{\text{р-ра}}}{\Delta m}$ , где  $V_{\text{р-ра}}$  – объем раствора, л;  $\Delta m$  – навеска сорбента, г. По линейной зависимости  $C_{\text{ПАВ}} - \text{ХПК}$  проводили расчет адсорбции мг/г.

Лабораторные исследования по эффективности процесса электрофлотационного извлечения проводили в непроточном электрофлотаторе с нерастворимым анодом при постоянном значении pH (рис. 1).

Колонна электрофлотатора (1) выполнена из стекла, площадь поперечного сечения –  $10 \text{ см}^2$ , объем обрабатываемого раствора – 500 мл. Высота аппарата – 800 мм, вентиль отбора проб располагается на высоте 40 мм от электродного блока. Электродный блок (3) включает нерастворимый анод (4), выполненный из ОРТА (титановая основа с

пленочным покрытием из оксидов кобальта и рутения, нанесенным термическим разложением смеси их солей) и катод (5), выполненный из сетки нержавеющей стали с размером ячеек 0,5×0,4мм, толщина проволоки 0,3 мм). Питание аппарата осуществляется с помощью источника постоянного тока Б5-48. Диапазон объемных плотностей тока 0,1-0,5 А/л. Газонасыщение происходит за счет водорода и кислорода, выделяющихся на катоде и аноде, соответственно [19-20].

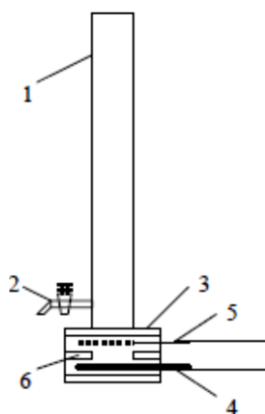


Рис. 1. Схема электрофлотационной установки: 1 - колонна электрофлотатора; 2- источник постоянного тока; 3 – электродный блок; 4 – вентиль для отбора проб; 5 – катод; 6 – анод; 7 – флотоконцентрат; 8 – колба для отбора проб

Fig. 1. Scheme of elektroflotation unit: 1- column of the electric flotator; 2- direct current source; 3 - electrode block; 4 - valve for sampling; 5 - cathode; 6 - anode; 7 - flotation concentrate; 8-sampling chute

По окончании процесса очистки через вентиль (2) осуществляется отбор проб с целью определения остаточной концентрации загрязняющего вещества в обрабатываемом растворе. При изучении кинетики процесса отбор проб осуществляется через каждые 5 мин. Объем пробы 5-10 мл.

Электрофлотационную эффективность оценивали по степени извлечения ( $\alpha$ , %), которую рассчитывали как отношение разницы между исходным ( $C_0$ ) и конечным ( $C_1$ ) содержанием загрязняющих частиц в растворе к их исходному содержанию.

Анализ концентрации ОУ-Б проводили по адаптированной методике количественного анализа (графический по калибровочному графику) на спектрофотометре ПРОМЭКОЛАБ ПЭ-5300В.

Определение гидродинамического радиуса частиц дисперсной фазы и электрокинетического потенциала проводили методом динамического светорассеяния на установке РНОТОCOR Compact-Z.

Определение показателя мутности отобранных образцов проводили на мутномере Н1 98703 Hanna.

Определение критической концентрации мицеллообразования (ККМ) анионного ПАВ проводилось на кондуктометре «АНИОН-4100» по методике ИНФА. 421522.002 РЭ.

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

#### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Рассмотрим экспериментальные результаты исследования адсорбции ПАВ на гидроксиде алюминия, железа и высокодисперсном углеродном материале ОУ-Б.

Получены экспериментальные данные (табл. 1) по величинам адсорбции анионного ПАВ NaDDS в расчете на 1 г гидроксида  $Fe(OH)_3$  или  $Al(OH)_3$ , а также на активированном угле марки ОУ-Б. Величину адсорбции оценивали по методике анализа ХПК. На основании калибровочной зависимости  $ХПК = f(C_{исх})$  на линейном участке  $C_{ПАВ} = 100-1000$  мг/л величины  $\Gamma_x$ , мгО/г могут быть легко пересчитаны в величину адсорбции  $\Gamma$ , мг/г. В таблице представлены две величины  $\Gamma_x$  и  $\Gamma$ . Величина  $\Gamma_x$  (мгО/г) наиболее удобна, когда исследуется адсорбция многокомпонентной системы (смесь 3-5 органических соединений). Величина  $\Gamma$  (мг/г) удобна для известных соединений и модельных однокомпонентных систем.

Таблица 1

#### Величины адсорбции анионного ПАВ NaDDS на гидроксидах алюминия, железа и на активированном угле марки ОУ-Б

Table 1. The adsorption of an anionic NaDDS surfactant on aluminum, iron hydroxides and activated OU-B

$C_{(ПАВ)}$ , мг/л	Величина адсорбции $\Gamma$ и $\Gamma_x$					
	$Fe(OH)_3$		$Al(OH)_3$		ОУ-Б	
	мг/г	мгО/г	мг/г	мгО/г	мг/г	мгО/г
50	7	9	39	48	239	288
100	85	103	149	180	343	413
250	176	212	237	285	308	371
500	98	118	454	548	488	588
750	102	123	608	733	517	623
1000	105	127	611	737	396	477

Условия:  $\tau=30$  мин;  $C(Fe^{3+}) = 200$  мг/л;  $C(ОУ-Б) = 200$  мг/л; pH = 7,0;  $t = 20$  °C

Coinditions:  $\tau=30$  min;  $C(Fe^{3+}) = 200$  mg/l;  $C(ОУ-Б) = 200$  mg/l; pH = 7.0;  $t = 20$  °C

Наиболее высокие значения величины адсорбции NaDDS на угольном сорбенте ОУ-Б наблюдаются при исходных концентрациях ПАВ от 500 до 750 мг/л. Гидроксид алюминия  $Al(OH)_3$

также показал высокую сорбционную емкость по отношению к NaDDS в области концентраций 500-1000 мг/л.

Наиболее высокая адсорбционная емкость характерна для  $Al(OH)_3$ . Это связано с тем, что алюминий в растворах присутствует в виде растворимых положительно заряженных гидроксокомплексов с различным фактором поляризации и зарядом, которые определяют свойства конечного продукта гидролиза – гидроксида алюминия. Степень поляризации и заряд гидроксокомплексов алюминия увеличиваются при снижении концентрации раствора и модуля основности коагулянта. Считается, что дестабилизация природных дисперсий происходит за счет положительно заряженных частиц продуктов гидролиза алюминия. Электрические поверхностные свойства последних зависят как от характеристик исходной воды (рН, щелочность, ионная сила), так и используемого коагулянта (природа, модуль основности, масса).

В сточных водах, особенно гальванического производства, присутствуют гидроксиды не только  $Fe^{3+}$ ,  $Al^{3+}$ , но и других металлов  $Cu^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Cr^{3+}$ . Экспериментальные данные по сорбции NaDDS представлены в табл. 2.

Таблица 2

**Влияние природы адсорбента (гидроксидов металлов) на величину адсорбции NaDDS**  
**Table 2. The effect of the nature of the adsorbent (metal hydroxides) on the adsorption of NaDDS**

$C_{(ПАВ)}$ , мг/л	Величина адсорбции $\Gamma$ , мг/г				
	$Fe(OH)_3$	$Al(OH)_3$	$Cu(OH)_2$	$Ni(OH)_2$	$Zn(OH)_2$
50	9	50	170	185	120
100	100	180	370	370	250
250	130	200	780	630	380
500	120	550	740	1050	640
750	125	730	850	1160	1000

Условия:  $\tau = 30$  мин;  $C(Fe^{3+}) = 200$  мг/л;  $C(ОУ-Б) = 200$  мг/л; рН = 7,0;  $t = 20$  °С

Conditions:  $\tau = 30$  min;  $C(Fe^{3+}) = 200$  mg/l;  $C(ОУ-Б) = 200$  mg/l; рН = 7.0;  $t = 20$  °С

Проведенные исследования показали, что для извлечения NaDDS наиболее высокие значения наблюдаются на гидроксидах  $Al^{3+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$  при концентрациях больше 250 мг/л. Анализ показывает, что гидроксиды  $Cu^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$  обладают высокой сорбционной емкостью по отношению к NaDDS.

Также получены экспериментальные данные по сорбции катионного ПАВ СЕПТАПАВ ХСВ50 на гидроксидах  $Fe(OH)_3$ ,  $Al(OH)_3$ , а также на активированном угле марки ОУ-Б. Величину адсорбции также оценивали по методике анализа ХПК (табл. 3).

Таблица 3

**Величины адсорбции СЕПТАПАВ ХСВ50 на гидроксидах алюминия, железа и на активированном угле марки ОУ-Б**

**Table 3. The adsorption values of SEPTAPAV XCB50 on aluminum hydroxides, iron and on activated carbon ОУ-В**

$C_{(ПАВ)}$ , мг/л	Величина адсорбции $\Gamma$ и $\Gamma_x$					
	$Fe(OH)_3$		$Al(OH)_3$		ОУ-Б	
	мг/г	мгО/г	мг/г	мгО/г	мг/г	мгО/г
50	60	50	54	45	107	90
100	83	70	280	235	305	256
250	381	320	666	560	916	770
500	940	790	1809	1520	1205	1013
750	898	755	2904	2440	1755	1475
1000	1070	900	3626	3047	2279	1915

Условия:  $\tau = 30$  мин;  $C(Fe^{3+}) = 200$  мг/л;  $C(ОУ-Б) = 200$  мг/л; рН 7,0;  $t = 20$  °С

Conditions:  $\tau = 30$  min;  $C(Fe^{3+}) = 200$  mg/l;  $C(ОУ-Б) = 200$  mg/l; рН = 7.0;  $t = 20$  °С

Установлено, что величина адсорбции ( $\Gamma_{адс}$ ) катионного ПАВ на ОУ-Б несколько ниже, чем на гидроксидном осадке алюминия, но также показывает высокую сорбционную емкость при концентрации ПАВ свыше 250 мг/л. Высокие показатели адсорбции наблюдаются на гидроксидах железа  $Fe(OH)_3$  при исходных концентрациях ПАВ от 500 до 750 мг/л.

Адсорбция ионов на коллоидных и аморфных осадках, в том числе и на гидроксидах многовалентных металлов, отличается некоторыми особенностями. Важнейшим отличительным признаком является непостоянство свойств поверхности таких адсорбентов. Для гидроксидов характерны три вида адсорбции: ионообменная, молекулярная и хемосорбция. Наиболее хорошо изучена адсорбция ионов на  $Fe(OH)_3$  и  $Al(OH)_3$ . Обнаружено, что гидроокиси  $Fe^{3+}$  и  $Al^{3+}$  могут адсорбировать катионы путем первичной ионообменной адсорбции в потенциалобразующей обкладке, имеющей положительный заряд за счет катионов  $Fe^{3+}$  или  $Al^{3+}$ . Кроме первичной адсорбции на гидроокисях наблюдается и вторичная ионообменная адсорбция ионов.

При реализации флотосорбционных технологий важно, чтобы сорбент ( $Fe(OH)_3$ ,  $Al(OH)_3$ , ОУ-Б) эффективно извлекался из сточных вод методами флотации, микрофльтрации, седиментации. Как показывают результаты исследования для сложных систем, процессы разделения затруднены.

Установлено, что флотация и сорбция в системе гидроксид-ПАВ сильно зависят от критической концентрации мицеллообразования (ККМ).

Обнаружено влияние pH на величины ККМ для NaDDS в растворе Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> при концентрации 1 г/л. При pH = 3 раствора значение ККМ равно 300, при pH = 7 значение ККМ = 180, при pH = 11 значение ККМ = 100 ед.

Добавление углеродного материала концентрацией 100 мг/л снижает ККМ на 500 ед. для NaDDS и на 400 ед. для катионного ПАВ.

Увеличение концентрации электролита с 1 до 10 г/л снижает ККМ с 900 до 700 ед. для катионного ПАВ (СЕПТАПАВ) и с 180 до 120 ед. для анионного ПАВ (NaDDS).

После ККМ образуется бимолекулярный слой ПАВ<sub>I</sub>↔ПАВ<sub>II</sub> слой дисперсной силы. Это возвращает поверхности гидрофильность, меняется величина ζ потенциала и происходит адсорбция.

При низких концентрациях << ККМ наиболее эффективно ПАВ извлекается на ОУ вследствие адсорбции в микропорах.

При концентрациях >> ККМ адсорбция на ОУ идет в мезопорах, где процесс протекает с осложнением. Для гидроксидов металлов при низких концентрациях << ККМ адсорбция протекает за счет вытеснения молекул воды. При высоких концентрациях возможна замена гидроксильных групп.

При большом избытке ПАВ возможно комплексообразование с растворением осадка гидроксида.

Для катионных ПАВ адсорбция протекает на гидроксидах в первую очередь на кислородных группах за счет замены протонов на катионный ПАВ.

Наиболее эффективно процесс протекает в области больших значений pH (для гидроксидов железа и алюминия при pH = 7, 8, 9 и для гидроксидов меди и цинка при pH = 10, 11), и где потенциал равен 0, а поверхность гидроксида представлена группами Me-O<sup>-</sup>. В этом случае поверхность становится более гидрофобной, что облегчает процесс электрофлотации.

Влияние ПАВ на электрофлотационное извлечение Al(OH)<sub>3</sub> представлено на рис. 2.

Установлено, что в присутствии анионных ПАВ процесс электрофлотации гидроксида алюминия Al(OH)<sub>3</sub> интенсифицируется, а степень извлечения возрастает. Указанный эффект связан с адсорбцией анионного ПАВ, что приводит к гидрофобизации поверхности.

Рассмотрим электрофлотационный процесс извлечения ОУ-Б в присутствии анионного ПАВ NaDDS, катионного ПАВ СЕПТАПАВ ХСВ50 и некоторых гидроксидов Fe<sup>3+</sup>, Al<sup>3+</sup>.

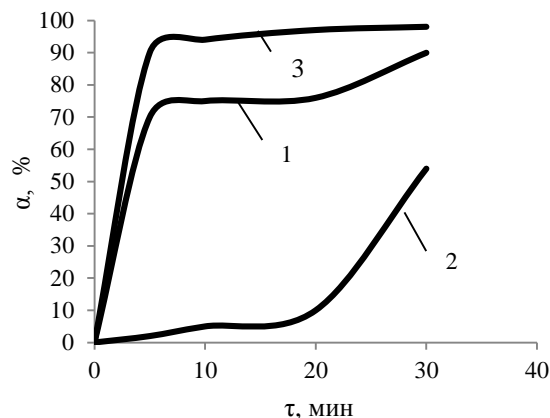


Рис. 2. Влияние природы ПАВ на степень электрофлотационного извлечения Al(OH)<sub>3</sub> при условии: τ=30 мин; C(Al<sup>3+</sup>)= 100 мг/л; C(ПАВ)=5мг/л; pH=7,0; J<sub>v</sub> = 0,2 А/л, где 1- без ПАВ, 2- катионный ПАВ, 3 – анионный ПАВ

Fig. 2. Influence of the nature of surfactant on the degree of electroflotational extraction of Al(OH)<sub>3</sub> under the condition: τ = 30 min; C (Al<sup>3+</sup>) = 100 mg/l; C(surfactant) = 5 mg/l; pH = 7.0; J<sub>v</sub> = 0.2 A/l, where 1- without surfactant, 2-cationic surfactant, 3-anionic surfactant

ОУ-Б является высокодисперсным углеродным материалом с коллоидно-устойчивой системой в растворах ПАВ. Время седиментации 2-3 ч. При фильтрации фильтры с размером пор < 1 мкм быстро забиваются, и скорость фильтрации резко снижается. Установлено, что среднегидродинамический радиус частиц ОУ-Б в дистиллированной воде составил 800-900 нм. В присутствии 100 мг/л ПАВ радиус частиц возрастал: ПАВ<sub>A</sub> = 7-10 мкм; ПАВ<sub>K</sub> = 35-40 мкм; ПАВ<sub>H</sub> = 5-7 мкм.

Как показали предварительные исследования, частицы активированного угля ОУ-Б, обладая малым размером ~1 мкм и высоким отрицательным зарядом (-25 мВ < ζ < -15 мВ), практически не извлекаются флотационным методом в отсутствие флокулянтов или коагулянтов (α = 2-5%).

С другой стороны, при совместном присутствии ОУ-Б и гидроксидов металлов процесс электрофлотации протекает более эффективно. На практике при очистке сточных вод часто реализуется система «Н<sub>2</sub>О-электролит-ПАВ-Ме», а добавление активированного угля ОУ-Б в качестве сорбента может решить задачи повышения эффективности извлечения ПАВ.

На рис. 3 представлены зависимости степени извлечения угля ОУ-Б в присутствии анионного ПАВ и ионов алюминия или железа.

Увеличение степени извлечения частиц ОУ-Б наблюдается в присутствии труднорастворимых гидроксидов Fe<sup>3+</sup>, Al<sup>3+</sup> – максимальная степень извлечения достигает 30-35%.

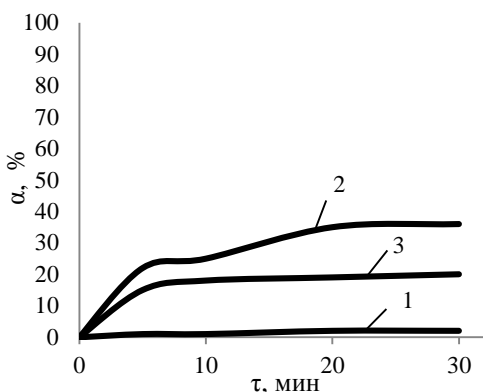


Рис. 3. Влияние природы ионов металлов на степень извлечения ОУ-Б из водного раствора в присутствии ПАВ NaDDS при условии  $C(\text{Me}^{3+})=10$  мг/л;  $C(\text{ОУ-Б})=100$  мг/л;  $C(\text{NaDDS})=100$  мг/л;  $C(\text{Na}_2\text{SO}_4)=500$  мг/л;  $J_v=0,2$  А/л;  $\text{pH}=7$ , где 1 – без  $\text{Me}^{3+}$ , 2 -  $\text{Al}^{3+}$ , 3 -  $\text{Fe}^{3+}$

Fig. 3. Influence of the nature of metal ions on the degree of extraction of OU-B from an aqueous solution in the presence of a NaDDS surfactant under condition  $C(\text{Me}^{3+}) = 10$  mg/l;  $C(\text{OU-B}) = 100$  mg/l;  $C(\text{NaDDS}) = 100$  mg/l;  $C(\text{Na}_2\text{SO}_4) = 500$  mg/l;  $J_v = 0.2$  A/l;  $\text{pH} = 7$ , where 1 - without  $\text{Me}^{3+}$ , 2 -  $\text{Al}^{3+}$ , 3 -  $\text{Fe}^{3+}$

С другой стороны, в присутствии катионного ПАВ эффективность процесса резко возрастает, особенно в присутствии коагулянтов гидроксида железа  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  (рис. 4).

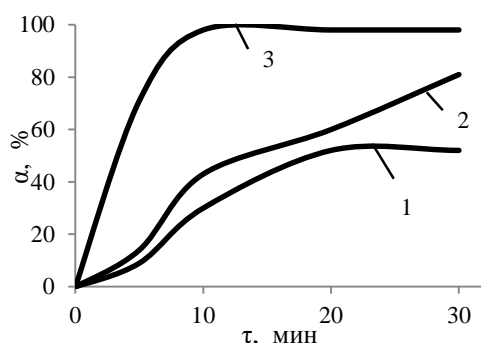


Рис. 4. Влияние природы ионов металлов на степень извлечения ОУ-Б из водного раствора в присутствии ПАВ СЕПТАПАВ ХСВ50 при условии:  $C(\text{Me}^{3+}) = 10$  мг/л;  $C(\text{ОУ-Б}) = 100$  мг/л;  $C(\text{ПАВ}) = 100$  мг/л;  $C(\text{Na}_2\text{SO}_4) = 500$  мг/л;  $J_v = 0,2$  А/л;  $\text{pH}=7$ , где 1 – без  $\text{Me}^{3+}$ , 2 -  $\text{Al}^{3+}$ , 3 -  $\text{Fe}^{3+}$

Fig. 4. Influence of the nature of the metal ions on the degree of extraction of OU-B from the aqueous solution in the presence of the surfactant SEPTAPAV XSB50 under the condition:  $C(\text{Me}^{3+})=10$  mg/l;  $C(\text{OU-B})=100$  mg/l;  $C(\text{SAS})=100$  mg/l;  $C(\text{Na}_2\text{SO}_4) = 500$  mg/l;  $J_v = 0.2$  A/l;  $\text{pH} = 7$ , where 1 - without  $\text{Me}^{3+}$ , 2 -  $\text{Al}^{3+}$ , 3 -  $\text{Fe}^{3+}$

#### ЛИТЕРАТУРА

1. **Можаяев Е.А.** Методические указания по санитарной охране водоемов от загрязнения синтетическими поверхностно-активными веществами. М.: Минздрав СССР. 1991. 16 с.
2. **Виноградов С.С.** Промывные операции в гальваническом производстве. М.: Глобус. 2007. 157 с.
3. **Ланге К.Р.** Поверхностно-активные вещества: синтез, свойства, анализ, применение. СПб.: Профессия. 2004. 240 с.

На основании проведенных исследований для очистки сточных вод сложного состава, содержащих ионы тяжелых и цветных металлов (Pb, Cu, Ni, Zn, Cr, Fe), а также поверхностно-активные вещества и другие органические загрязнения, представлены следующие элементы технологической схемы: 1 – емкость; 2 – реактор; 3 – ЭФ – I стадии; 4 – реактор; 5 – ЭФ – II стадии; 6 – установка микрофльтрации.

На первой стадии процесс электрофлотации протекает при  $\text{pH} 9-10$ , где извлекаются все основные гидроксиды металлов, сорбирующие ПАВ и органические загрязнения, на второй стадии процесс протекает при  $\text{pH} 6-7$ , где происходит дополнительное извлечение органических соединений за счет сорбции на гидроксидах алюминия (III) и активированном угле ОУ-Б. Исследования показали, что на ОУ-Б наблюдается и дополнительно сорбция ионов тяжелых металлов ( $\text{Fe}^{2+} - 10$  мг/г,  $\text{Ni}^{2+} - 22$  мг/г,  $\text{Zn}^{2+} - 10$  мг/г,  $\text{Cu}^{2+} - 8$  мг/г), что важно с точки зрения обеспечения ПДК по ионам тяжелых металлов (0,1-1 мг/л).

#### ВЫВОДЫ

Таким образом, проведенные исследования показывают, что сорбционные характеристики  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ,  $\text{Al}(\text{OH})_3$  и ОУ-Б по отношению к анионным ПАВ различаются не очень существенно. Для катионного ПАВ наблюдается обратная ситуация, сорбция СЕПТАПАВ активно протекает на гидроксидах алюминия и на ОУ-Б. Использование ОУ-Б для электрофлотационного процесса в присутствии анионных и катионных ПАВ затруднено вследствие того, что частицы ОУ-Б несут высокий отрицательный заряд  $\zeta = [-15; -25]$  мВ, что затрудняет электрофлотационный процесс на стадии формирования флотокомплекса «частица – пузырек водорода». Но увеличения степени извлечения частиц ОУ-Б можно достичь в присутствии труднорастворимых гидроксидов железа  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  и алюминия  $\text{Al}(\text{OH})_3$ .

*Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации в рамках Соглашения о предоставлении субсидии №14.574.21.0169 от 26 сентября 2017 г., уникальный идентификатор работ (проекта) RFMEFI57417X0169.*

#### REFERENCES

1. **Mozhaev E.A.** Methodological instructions for the sanitary protection of reservoirs from pollution by synthetic surface-active substances. M.: Minzdrav SSSR. 1991. 16 p. (in Russian).
2. **Vinogradov S.S.** Flushing operations in galvanic production. M.: Globus. 2007. 157 p. (in Russian).
3. **Lange K.R.** Surface-active substances: synthesis, properties, analysis, application. SPb.: Professiya. 2004. 240 p. (in Russian).

4. **Пушкарёв В.В., Трофимов И.Д.** Физико-химические особенности очистки сточных вод от поверхностно-активных веществ. М.: Химия. 1995. 144 с.
5. **Skender A., Moulai-Mostefa N., Tir M.** Effects of operational parameters on the removal efficiency of non-ionic surfactant by electroflotation. *Desalination and water treatment*. 2010. V. 13. N 1-3. P. 213-216.
6. **Колесников В.А., Бондарева Г.М., Воробьева О.И., Капустин Ю.И., Матвеева Е.В.** Исследование коллоидных систем, содержащих примеси дизельного топлива и поверхностно-активных веществ. *Вода: химия и экология*. 2010. № 3. С. 19-24.
7. **Колесников В.А., Ильин В.И., Капустин Ю.И., Вараксин С.О., Кисиленко П.Н., Кокарев Г.А.** Электрофлотационная технология очистки сточных вод промышленных предприятий. М.: Химия. 2007. 175 с.
8. **Chen G., Hung Y.T.** Electrochemical Wastewater Treatment. Process in Handbook of Environmental Engineering. Ed. by Wang L.K., Hung Y.-T., Shammas N.K. Totowa NY: The Humana Press Inc. 2007. 57 p.
9. **Красноборо́дско И.Г.** Деструктивная очистка сточных вод от красителей. Л.: Химия. 1988. 192 с.
10. **Vu T.P., Vogel A., Kern F.** Characteristics of an electrocoagulation–electroflotation process in separating powdered activated carbon from urban wastewater effluent. *Separat. Purificat. Technol.* 2014. V. 134. P. 196-203.
11. **Милютина А.Д., Колесников В.А.** Исследование электрофлотационного извлечения активированных углей на примере угля марки «ОУ-Б» в присутствии коагулянтов и поверхностно-активных веществ. *Усп. в химии и хим. технол.* 2017. Т. XXXI. №6. С. 14-16.
12. **Иванцова Н.А., Шепелева О.Н.** Окислительная деструкция поверхностно-активных веществ. *Водоподготовка*. 2013. № 2. С. 27-31.
13. **Brodskiy V.A., Kolesnikov V.A., P'in V.I.** Effect of the physicochemical characteristics of the disperse phase of slightly soluble compounds of nonferrous metals on the efficiency of their electroflotation extraction from aqueous solutions. *Theor. Found. Chem. Eng.* 2015. V. 49. N 2. P. 138.
14. **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. *ЖТХ*. 2017. Т. 90. № 5. С. 598-603.
15. **Кузнецов В.В., Ефремова Е.Н., Колесников А.В., Ачкасов М.Г.** Очистка сточных вод от поверхностно-активных веществ методами электроокисления и электрофлотации. Роль природы поверхностного-активного вещества. *Гальванотехн. и обработка пов-ти*. 2016. Т. 24. № 4. С. 48-55.
16. **Харламова Т.А., Колесников А.В., Алафердов А.Ф., Сарбаева М.Т., Гайдукова А.М.** Перспективные электрохимические процессы в технологиях обезвреживания сточных вод. II. Электрохимическая деструкция органических веществ; использование электролиза в технологии очистки воды. *Гальванотехн. и обработка пов-ти*. 2013. Т. 21. № 3. С. 55-62.
17. **Савицкая Т.А., Нева́р Т.Н., Гриншпан Д.Д.** Влияние водорастворимых полимеров на устойчивость и реологические свойства суспензий волокнистого активированного угля. *Коллоид. журн.* 2006. Т. 68. № 1. С. 1-7.
18. **Когановский А.М., Клименко Н.А., Левченко Т.М.** Адсорбция органических веществ из воды. Л.: Химия. 1990. С. 113.
19. **Ильин В.И., Колесников В.А., Перфильева А.В.** Патент РФ №2426695. 2011.
20. **Ильин В.И., Перфильева А.В., Гречина М.С.** Патент РФ №137027.2014.
4. **Pushkarev V.V., Trofimov I.D.** Physicochemical features of wastewater treatment from surfactants. М.: Khimiya. 1995. 144 p. (in Russian).
5. **Skender A., Moulai-Mostefa N., Tir M.** Effects of operational parameters on the removal efficiency of non-ionic surfactant by electroflotation. *Desalination and water treatment*. 2010. V. 13. N 1-3. P. 213-216. DOI: 10.5004/dwt.2010.992.
6. **Kolesnikov V.A., Bondareva G.M., Vorobyeva O.I., Kapustin Yu.I., Matveeva E.V.** Investigation of colloidal systems containing impurities of diesel fuel and surface-active substances. *Voda: Khimiya Ecologiya*. 2010. N 3. P. 19-24. (in Russian).
7. **Kolesnikov V.A., P'yin V.I., Kapustin Yu.I., Varaksin S.O., Kisilenko P.N., Kokarev G.A.** Electroflotation technology of wastewater treatment of industrial enterprises. М.: Khimiya. 2007. 175 p. (in Russian).
8. **Chen G., Hung Y.T.** Electrochemical Wastewater Treatment. Process in Handbook of Environmental Engineering. Ed. by Wang L.K., Hung Y.-T., Shammas N.K. Totowa NY: The Humana Press Inc. 2007. 57 p.
9. **Krasnoborodko I.G.** Destructive wastewater treatment from dyes. L.: Khimiya. 1988. 192 p. (in Russian).
10. **Vu T.P., Vogel A., Kern F.** Characteristics of an electrocoagulation–electroflotation process in separating powdered activated carbon from urban wastewater effluent. *Separat. Purificat. Technol.* 2014. V. 134. P. 196-203. DOI: 10.1016/j.seppur.2014.07.038.
11. **Milyutina AD, Kolesnikov V.A.** Research of electroflotation extraction of activated coals on the example of OU-B coal in the presence of coagulants and surfactants. *Usp. Khim. Khim. Tekhnol.* 2017. V. XXXI. N 6. P. 14-16 (in Russian).
12. **Ivantsova N.A., Shepeleva O.N.** Oxidative destruction of surface-active substances. *Vodopodgotovka*. 2013. N 2. P. 27-31.
13. **Brodskiy V.A., Kolesnikov V.A., P'in V.I.** Effect of the physicochemical characteristics of the disperse phase of slightly soluble compounds of nonferrous metals on the efficiency of their electroflotation extraction from aqueous solutions. *Theor. Found. Chem. Eng.* 2015. V. 49. N 2. P. 138. DOI: 10.1134/S0040579515020037.
14. **Kolesnikov V.A., Gubin A.F., Kolesnikova O.Yu., Perfil'yeva A.V.** Improving the efficiency of electro-flotation treatment of wastewater from the production of printed circuit boards from copper ions in the presence of complexing agents, surfactants and flocculants. *Zhurn. Prikl. Khim.* 2017. V. 90. N 5. P. 598-603 (in Russian).
15. **Kuznetsov V.V., Efremova E.N., Kolesnikov A.V., Achkasov M.G.** Wastewater treatment from surfactants by electro-oxidation and electroflotation methods. The role of the nature of the surfactant. *Galvanotekhn. Obrabotka Pov-ti*. 2016. V. 24. N 4. P. 48-55 (in Russian).
16. **Kharlamova T.A., Kolesnikov A.V., Alaferdov A.F., Sarbaeva M.T., Gaidukova A.M.** Promising electrochemical processes in wastewater disposal technologies. II. Electrochemical destruction of organic substances; the use of electrolysis in water purification technology. *Galvanotekhn. Obrabotka Pov-ti*. 2013. V. 21. N 3. P. 55-62 (in Russian).
17. **Savitskaya T.A., Nevar T.N., Grinshpan D.D.** The influence of water-soluble polymers on the stability and rheological properties of suspensions of fibrous activated carbon. *Kolloid. Zhurn.* 2006. V. 68. N 1. P. 1-7 (in Russian).
18. **Koganovskiy A.M., Klimenko N.A., Levchenko T.M.** Adsorption of organic substances from water. L.: Khimiya. 1990. P. 113 (in Russian).
19. **P'in V.I., Kolesnikov V.A., Perfil'yeva A.V.** RF Patent N 2426695. 2011. (in Russian).
20. **P'in V.I., Perfil'yeva A.V., Grechina M.S.** RF Patent N 137027. 2014. (in Russian).

Поступила в редакцию (Received) 02.04.2018

Принята к опубликованию (Accepted) 11.12.2018