

В.А. Колесников, А.В. Нистратов, О.Ю. Колесникова, Г.И. Канделаки

Владимир Александрович Колесников, Ольга Юрьевна Колесникова (автор для связи)

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 (автор для связи)

Тел. +7-925-740-26-60; +7-903-627-42-53

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;

Тел. +7-926-218-78-89.

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;

Тел. +7-903-501-73-60.

КОМПЛЕКСНЫЙ ПОДХОД К ОБЕЗВРЕЖИВАНИЮ СТОЧНЫХ ВОД, СОДЕРЖАЩИХ ИОНЫ МЕДИ И ЛИГАНДА ЭДТА

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.

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. Представлены результаты, позволяющие оценить степень извлечения меди из раствора медь-ЭДТА на различных угольных сорбентах и смолах. Установлено, что 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%.

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

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

Vladimir A. Kolesnikov, Olga Yu. Kolesnikova (author)

Department of technology of inorganic substances and electrochemical processes, D.Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Miusskaya sq., 9, Moscow, Russian Federation, 125047

E-mail: kolesnikov-tnv-i-ep@yandex.ru, tsukanovaolga11@gmail.com
(author)

Tel.+7-925-740-26-60; +7-903-627-42-53

Alexey V. Nistratov

Department of industrial ecology, D.Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Miusskaya sq., 9, Moscow, Russian Federation, 125047

E-mail: alvinist@yandex.ru;

Tel. +7-926-218-78-89.

Galina I. Kandelaki

The center for collective use, D.Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Miusskaya sq., 9, Moscow, Russian Federation, 125047

E-mail: candig@yandex.ru;

Tel. +7-903-501-73-60.

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

Presents an analysis of electrochemical degradation of organic compounds, in particular EDTA. Shows the influence of the nature of the anode and the nature of the oxidizing agent on the degradation of organic compounds. Anode materials are classified based on their oxidizing power in an acidic environment.

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. Investigated the extraction of copper ions from the system $H_2O-Cu^{2+}-EDTA$ -electrolyte with different ratios of metal-ligand. The effect of EDTA concentration on the flotation process for extracting copper hydroxide, considers the kinetics of flotation of copper extraction in the presence of two complexing agents - NH_3 and EDTA. The presented results allow to assess the degree of extraction of copper from solution copper-EDTA at different coal sorbents and resins. The degree of extraction of EDTA reaches 30-40%. When the ratio of copper-EDTA 1:1.0-1.5 is possible flotation copper recovery of 80%, an additional sorption treatment of up to 99%.

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

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) коагуляция, электрофлотация работают не эффективно [2, 3, 12, 13].

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

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, 4, 5, 17].

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 [14, 15, 19].

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 $\text{RuO}_2\text{-TiO}_2$; $\text{IrO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5$; Ti/Pt , а к электродам с высоким перенапряжением кислорода - Ti/PbO_2 ; $\text{Ti/SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_5$; p-Si/BDD .

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 [16].

Анализ показывает, что окислительная способность анодного материала влияет на эффективность окисления органического вещества, в частности ЭДТА. Опубликован ряд работ [5] по электрохимической деструкции ЭДТА. Предпочтение отдается двум процессам: прямое окисление на аноде Ti/PbO_2 и Ti/SnO_2 или химическое окисление в системе TiO_2-RuO_2-NaCl за счет образующегося гипохлорита натрия.

Учитывая высокую устойчивость комплексов металл-ЭДТА, наиболее эффективным методом считают их окислительное разрушение. Окислительные потенциалы для некоторых окислителей представлены в работе [6], 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 (молекулярный вес - М.В.- 292,20) образуется нитрилтриуксусная кислота (М.В. 191,14) при дальнейшем

разрушении иминокислотная кислота (М.В. 133,10), при полном распаде образуется CO_2 , H_2O , нитрат ионы [8]. 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 [7].

Опубликованы результаты исследования процесса электрофлотационного извлечения труднорастворимых соединений меди, в том числе в присутствии комплексообразователей [2, 7, 8, 17, 18]. Исследования системы Cu-ЭДТА с использованием двух методов – электрофлотации и сорбции, ограничены. Опубликованы результаты по сорбции меди и комплексообразователя [9].

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 H_2O -Cu-ЭДТА, использовали 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 pH и соотношение Me:L.

МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ

Электрофлотационный процесс проводили согласно методике, опубликованной в статьях [7, 9].

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 с периодическим встряхиванием. По результатам анализа исходного ($C_{\text{нач.}}$) и очищенного ($C_{\text{кон.}}$) растворов на медь находили статическую обменную ёмкость 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 $\text{H}_2\text{O}-\text{Cu}^{2+}$ -ЭДТА-электролит- Na_2SO_4 при различных соотношениях металл-лиганд.

В таблице 1 представлены результаты определения остаточной концентрации ионов меди при различных соотношениях Me:Y при pH=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.

Таблица 1. Зависимость остаточной концентрации меди от pH и соотношения $\text{Cu}^{2+} : \text{Y}^{4-}$

Table 1. The dependence of the residual copper concentrations from pH and the ratio of $\text{Cu}^{2+} : \text{Y}^{4-}$

Исходная	Cu^{2+}	Остаточная
----------	------------------	------------

концентрация Y^{4-} , мг/л	: Y^{4-}	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

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

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.

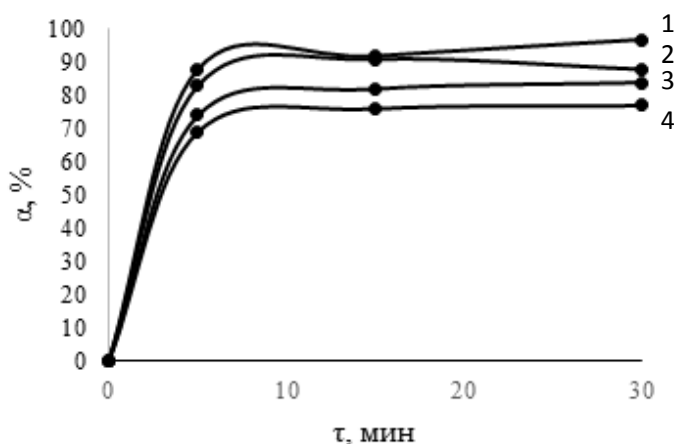


Рисунок 1. Влияние концентрации ЭДТА на электрофлотационный процесс извлечения гидроксида меди;

Figure 1. The influence of concentration of EDTA on flotation extraction process of copper hydroxide; 1 – C=0 мг/л; 2 – C=50 мг/л; 3 – C=100 мг/л; 4 – C=150 мг/л.

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 содержатся комплексообразователь NH_3 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_3 и ЭДТА

Table 2. The flotation kinetics of copper extraction in the presence of a mixture of two complexing agents NH_3 and EDTA

τ	NH_3	ЭДТА	ЭДТА	ЭДТА	$\text{NH}_3 +$	$\text{NH}_3 +$	$\text{NH}_3 +$
	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
------	----	----	----	----	----	----	----

Условия эксперимента: $C(\text{Cu}^{2+}) = 100$ мг/л; $C(\text{NH}_3^+) = 250$ мг/л; $C(\text{ПАВк-Септапав}) = 10$ мг/л; $I=0,2$ А/л; $\text{pH}=10$; РК Cu-NH_3 4,7,10,12; РК ЭДТА=18,3

Анализ показывает, что несмотря на избыток NH_3 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.

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

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 solution copper-EDTA coal sorbent AG-95 and "Arianit"

$m_{\text{адс}}, \text{Г}$	$C_{\text{исх}}$ Cu, мг/л	$C_{\text{кон}}$ Cu, мг/л	Степень извлечения, $\alpha \%$
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

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

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.

Выбор анионитов обусловлен тем, что в загрязнённых водах комплексы меди находятся в форме отрицательно заряженных органических анионов [1], в частности, трилонатных $[\text{CuC}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_8]^{2-}$. 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.

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 anion exchange resin Purolite A500 and anion exchange resin AV-17-8

Начальная концентрация меди, мг/л	Конечная концентрация меди, мг/л	Статическая обменная ёмкость 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

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

Поглощение комплекса медь-Трилон Б обоими ионитами наиболее эффективно при концентрациях меди до 10 мг/л, при этом их поглотительная ёмкость 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%.

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 [10,11], 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.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Виноградов С.С.** Организация гальванического производства. Оборудование, расчёт производства, нормирование. /Под редакцией проф. В.Н. Кудрявцева.– Изд. 2-е, перераб. и доп.; "Глобус". М., 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. **Chen X.M., Chen G.H., Yue P.L.** Novel electrode system of electroflotation of waste water // Environmental Science and technology. 2002, V.3, N. 4, P.778
5. **Wang J., Wang X. and Li G.** Degradation of EDTA in aqueous solution by using ozonolysis and ozonolysis combined with sonolysis // Journal of Hazardous Materials, 2009, V. 176, P.-333-338.

6. **Зефирова Н.С.** редактор. Химическая энциклопедия. М.: Большая химическая энциклопедия. Москва.1998. С.-3400
7. **В.А. Колесников, А.Ф. Губин, О.Ю. Колесникова, Е.С. Кондратьева,** Электрофлотационное извлечение труднорастворимых соединений меди из промывных вод производства печатных плат, ТОХТ, 2016, том 50, №4, С.-393-401.
8. **Ku.Y. Wang L. and Shen Y.** Decomposition of EDTA in aqueous solution by UV/H₂O₂ process // J. Hazard Mater. 1998. vol.60 P. 41-55
9. **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 // Журнал прикладной химии. 2017. Т.90. №5. С.598-603.
10. **Мешалкин В.П., Колесников В.А., Десятов А.В., Милютина А.Д., Колесников А.В.** Физико-химическая эффективность процесса электрофлотации высокодисперсного углеродного наноматериала из водных растворов с поверхностно-активными веществами // Доклады академии наук. 2017. Т. 476. № 2. С. 166-169.
11. **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 // Separation and Purification Technology. 2014. V. 134. P. 196-203.
12. **А.Ф. Дресвянников, Ф. Н. Дресвянников, С.Ю. Ситников.** Электрохимическая очистка воды. 2004. ФОН Казань 206. Библиогр.: с.178-205.
13. **В.В. Ковалев, О.В. Ковалева.** Теоретические и практические аспекты электрохимической обработки воды. Монография // Кишинэу: Изд.-полигр. Центр Молд. гос. ун-та, 2003. – 415 с.

14. **Marselli, B., Garcia-Gomez, J., Michaud, P.A., Rodrigo, M.A. and Comninellis, Ch.** Electrogenation of hydroxyl radicals on boron-doped diamond electrodes. *J.Electrochem.* 2003. Soc. 150, D79-D83.
15. **Panizza, M., Michaud, P.A., Cerisola, G. and Comninellis, Ch.** Anodic oxidation of 2-naphthol at boron-doped diamond electrodes. 2001. *J. Electroanal. Chem.* 507, 206-214.
16. **Rodrigo, M.A., Michaud, P.A., Duo, I., Panizza, M., Cerisola, G. and Comninellis, Ch.** Oxidation of 4-chlorophenol at boron-doped diamond electrode for wastewater treatment. 2001. *J.Electrochem. Soc.* 148, D60-D64.
17. **Kolesnikov A.V., Kuznetsov V.V., Kapustin Y.I.** The role of surfactants in the electroflotation extraction of copper, nickel and zinc hydroxides and phosphates // *Theor. Found.Chem.Eng.* V. 49. № 1. P.1.
18. **Бродский В.А., Колесников В.А.** Зависимость эффективности электрофлотационного извлечения малорастворимых соединений меди из сточных вод от природы дисперсной фазы и солевого состава среды // *Гальванотехника и обработка поверхности.* 2013. Т.21. Вып. 2. С. 48.
19. **Chen X., Chen G.** *Electroflotation Electrochemistry for the Enviroment.* 2010. P. 263.

REFERENCE

1. **Vinogradov S. S.,** the Organization of electroplating. Equipment, calculation of production, rationing. /Edited by Professor V. N. Kudryavtseva.– Ed. 2nd, revised. and EXT.; "the globe". M., 2005. – 240 p.
2. **Kolesnikov V. A., Il'in V. I., Kapustin Y. I., Calvert, S. O., Kisilenko P. N., Kokarev G. A.** Flotation wastewater treatment of industrial enterprises. M.:Chemistry, 2007. – 304 p.
3. **Kolesnikov V. A., Menshutina N. In. Desyatov A.V.** Equipment, technology and design of sewage treatment systems. –M.: new Delhi and NCR plus 2016.- P.289.

4. **Chen X.M., Chen G.H., Yue P.L.** Novel electrode system of electroflotation of waste water // Environmental Science and technology. 2002, V.3, N. 4, P.778
5. **Wang J., Wang X. and Li G.** Degradation of EDTA in aqueous solution by using ozonolysis and ozonolysis combined with sonolysis // Journal of Hazardous Materials, 2009, V. 176, P.-333-338.
6. **Zefirov N.** With. editor. Chemical encyclopedia. M.: Large chemical encyclopedia. Moscow.1998. S.-3400
7. **V. A. Kolesnikov, A. F. Gubin, O. Yu. Kolesnikova, E. S. Kondratiev,** Flotation extraction of sparingly soluble copper compounds from the wash water production of printed circuit boards, TOHT, 2016, volume 50, No. 4, p-393-401.
8. **Ku.Y. Wang L. and Shen Y.** Decomposition of EDTA in aqueous solution by UV/H₂O₂ process // J. Hazard Mater. 1998. vol.60 P. 41-55
9. **Kolesnikov V. A., Gubin A. F., Kolesnikova O. Yu., Perfilyeva 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 // Journal of applied chemistry. 2017. T. 90. No. 5. P. 598-603.
10. **Meshalkin V. P., Kolesnikov A. V., Desyatov A.V., Milyutin, 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 // Reports of Academy of Sciences. 2017. T. 476. No. 2. P. 166-169.
11. **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 // Separation and Purification Technology. 2014. V. 134. P. 196-203.
12. **A. F. Dresvyannikov F. N. Dresvyannikov, S. Y. Sitnikov.** Electrochemical water treatment. 2004. BACKGROUND Kazan 206. Bibliogr.: pp. 178-205.

13. **V. V. Kovalev, O. V. Kovaleva.** Theoretical and practical aspects of electrochemical water treatment. Monograph / / Chisinau: Ed.- polygon. The Center Of The Mold. state UN-TA, 2003. - 415 p.
14. **Marselli, B., Garcia-Gomez, J., Michaud, P.A., Rodrigo, M.A. and Comninellis, Ch.** Electrogeneration of hydroxyl radicals on boron-doped diamond electrodes. J.Electrochem. 2003. Soc. 150, D79-D83.
15. **Panizza, M., Michaud, P.A., Cerisola, G. and Comninellis, Ch.** Anodic oxidation of 2-naphthol at boron-doped diamond electrodes. 2001. J. Electronal. Chem. 507, 206-214.
16. **Rodrigo, M.A., Michaud, P.A., Duo, I., Panizza, M., Cerisola, G. and Comninellis, Ch.** Oxidation of 4-chlorophenol at boron-doped diamond electrode for wasterwater treatment. 2001. J.Electrochem. Soc. 148, D60-D64.
17. **Kolesnikov A.V., Kuznetsov V.V., Kapustin Y.I.** The role of surfactants in the electroflotation extraction of copper, nickel and zinc hydroxides and phospates // Theor. Found.Chem.Eng. V. 49. № 1. P.1.
18. **Brodsky V. A., Kolesnikov V. A.** The dependence of the efficiency of electroflotation extraction of low-soluble copper compounds from wastewater on the nature of the dispersed phase and the salt composition of the medium // galvanotecnika I surface treatment. 2013. T. 21. Vol. 2. P. 48.
19. **Chen X., Chen G.** Electroflotation Electrochemistry for the Enviroment. 2010. P. 263.

Поступила в редакцию _____