

ИЗВЛЕЧЕНИЕ ГИДРОКСИДА АЛЮМИНИЯ ИЗ ВОДНЫХ ХЛОРИДНЫХ РАСТВОРОВ В ПРИСУТСТВИИ СОЛЕЙ ЖЕСТКОСТИ И ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ РАЗЛИЧНОЙ ПРИРОДЫ

© Т. Х. Зо, **В. А. Колесников**, Т. В. Конькова, Т. А. Хейн, А. В. Колесников

Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева,
125047, г. Москва, Миусская пл., д. 9
E-mail: thanzawhtay20191993@gmail.com

Поступила в Редакцию 9 октября 2020 г.

После доработки 8 октября 2021 г.

Принята к публикации 8 октября 2021 г.

Представлены результаты экспериментальных исследований извлечения труднорастворимых соединений Al^{3+} из водных растворов в присутствии поверхностно-активных веществ различной природы и ионов щелочноземельных металлов (Mg^{2+} , Ca^{2+} , Ba^{2+}) методом электрофлотации. Установлено, что наличие в растворе Mg^{2+} , Ca^{2+} , Ba^{2+} в концентрации $0.5 \text{ г} \cdot \text{л}^{-1}$ снижает степень электрофлотационного извлечения $Al(OH)_3$ (%): Mg^{2+} — до 31, Ca^{2+} — до 23, Ba^{2+} — до 28. Введение в систему поверхностно-активных веществ повышает степень извлечения $Al(OH)_3$ до 64% в присутствии ионов Mg^{2+} , до 93% в присутствии ионов Ca^{2+} , до 95% в присутствии ионов Ba^{2+} . Высокая эффективность процесса электрофлотационного извлечения дисперсной фазы связана с адсорбцией поверхностно-активных веществ на $Al(OH)_3$ и гидрофобизацией поверхности частиц.

Ключевые слова: электрофлотация; гидроксид алюминия; катионы щелочноземельных металлов; поверхностно-активные вещества; дисперсная фаза; очистка сточных вод

DOI: 10.31857/S0044461821090036

Соли алюминия (хлориды, сульфаты) находят применение в различных отраслях промышленности, в частности в качестве коагулянтов для интенсификации процессов очистки сточных вод от различных загрязняющих веществ органической и неорганической природы. Для получения коагулянта в процессах электрокоагуляции часто используют анодное растворение алюминия [1]. Источником алюминия обычно служат отходы металлообработки (алюминиевая стружка и обрезки). Большое количество растворимых солей алюминия появляется в сточных водах гальванических производств в результате анодного окисления алюминия и его сплавов [2, 3]. При

повышении pH соль алюминия гидролизует, образуя гидроксид алюминия. В свою очередь гидроксид алюминия сорбирует органические загрязнения, красители, поверхностно-активные вещества, неорганические ионы [4, 5]. Для последующего извлечения дисперсной фазы при очистке сточных вод промышленных предприятий применяют различные методы, а именно фильтрацию, седиментацию [6], флотацию [7, 8], электрокоагуляцию, электрофлотацию [9, 10]. Эффективность применения указанных выше методов и электрофлотации в том числе зависит от состава сточных вод, pH среды, наличия в воде поверхностно-активных веществ, нефтепродуктов и других

загрязнений, а также применяемых реагентов для обработки воды [11, 12]. В практике очистки сточных вод от ионов Al^{3+} , Fe^{3+} , Cr^{3+} и других металлов для формирования гидроксидов применяют соединения щелочных и щелочноземельных металлов [$Mg(OH)_2$, $Ca(OH)_2$, $BaCO_3$] [13, 14]. Присутствие в сточной воде ионов щелочноземельных металлов приводит к усложнению протекания процесса электрофлотации, при этом степень извлечения дисперсной фазы снижается до 20–30%.

Цель работы — выявление причин неэффективного извлечения труднорастворимых соединений алюминия в присутствии Ca^{2+} , Mg^{2+} , Ba^{2+} и повышение степени извлечения дисперсной фазы методом электрофлотации. В задачи исследования входило также определение влияния природы поверхностно-активных веществ, природы электролита, заряда и размера частиц дисперсной фазы на процесс извлечения.

Экспериментальная часть

Исследования проводили на модельных растворах, содержащих Al^{3+} в концентрации $100 \text{ мг} \cdot \text{л}^{-1}$; Mg^{2+} , Ca^{2+} , Ba^{2+} — $0.5 \text{ г} \cdot \text{л}^{-1}$, а также поверхностно-активные вещества анионной, катионной и неионогенной природы — $5 \text{ мг} \cdot \text{л}^{-1}$. В качестве электролита для создания постоянной ионной силы применяли хлорид натрия концентрацией $1 \text{ г} \cdot \text{л}^{-1}$.

В качестве реагентов использовали соли марки ч.д.а: $AlCl_3 \cdot 6H_2O$, $MgSO_4 \cdot 7H_2O$, $CaCl_2$ безводный, $BaCl_2 \cdot 2H_2O$, $NaCl$, Na_2SO_4 безводный (ООО «Экротхим»).

В экспериментах использовали поверхностно-активные вещества различной природы: катионное, анионное и неионогенное (Merck) (табл. 1).

Очистка модельных сточных вод осуществлялась методом электрофлотации с использованием лабораторной установки, состоящей из источника постоянного электрического тока НУ 1803D, непроводящего электрофлотатора объемом 500 мл с площадью поперечного сечения 10 см^2 и высотой 80 см. В работе использовали нерастворимый анод ОРТА и катод из нержавеющей стали 12Х18Н10Т (НПФ «РутТех»). Объемная плотность тока составляла $0.4 \text{ А} \cdot \text{л}^{-1}$, pH 7.

Эффективность электрофлотационного процесса оценивали по степени извлечения алюминия α (%):

$$\alpha = \frac{c_{\text{исх}} - c_{\text{кон}}}{c_{\text{исх}}} \cdot 100\%, \quad (1)$$

где $c_{\text{исх}}$, $c_{\text{кон}}$ — исходная и конечная концентрации алюминия в объеме раствора соответственно ($\text{мг} \cdot \text{л}^{-1}$).

Концентрацию ионов алюминия определяли атомно-абсорбционным методом с использованием спектрометра Квант-АФА (ООО «КОРТЭК»).

Для определения физико-химических характеристик частиц дисперсной фазы применяли лазерный анализатор субмикрометрового и нанодиапазона Malvern Zetasizer Nano ZS (Malvern).

Адсорбционные исследования проводили в соответствии с методикой, описанной в [5]. Исходную и остаточную концентрацию поверхностно-активных веществ оценивали в единицах химического потребления кислорода (ХПК) ($\text{мг О} / \text{л}$) ускоренным бихроматным методом по Лейте с помощью анализатора ХПК Эксперт 003 (ООО «Техноком Групп»).

Обсуждение результатов

Предварительные исследования показали, что поверхностно-активные вещества в ряде случа-

Таблица 1
Характеристики применяемых поверхностно-активных веществ

Природа поверхностно-активного вещества	Химическое название	Формула	Молекулярная масса, $\text{г} \cdot \text{моль}^{-1}$	№ CAS
Катионное	Дидецилдиметиламмоний хлорид	$C_{22}H_{48}ClN$	362	7173-51-5
Анионное	Додецилсульфат натрия	$CH_3(CH_2)_{11}SO_4Na$	288	151-21-3
Неионогенное	Смесь первичных оксиэтилированных синтетических спиртов	$C_nH_{(2n+1)}O(C_2H_4O)_m$ n — 12–14, m — 7–10	360	9002-92-0

ев увеличивают электрофлотационное извлечение гидроксидов Fe, Cu и Zn, Al, Cr [10]. В отсутствие добавок поверхностно-активных веществ и Mg^{2+} процесс электрофлотации протекает весьма эффективно, степень извлечения Al^{3+} за 20 мин достигает 92% (табл. 2). Присутствие поверхностно-активных веществ различной природы (катионного, анионного и неионогенного типа) практически не влияет на процесс электрофлотации, степень извлечения достигает 94–96% после 20 мин процесса.

При введении в систему Mg^{2+} степень извлечения снижается до 31% за то же время протекания процесса, что согласуется с работой [15], описывающей, что в результате адсорбции Ca^{2+} и Mg^{2+} на гидроксидах Cu, Ni и Zn степени извлечения последних снижаются. При добавлении в раствор поверхностно-активных веществ процесс электрофлотации протекает более эффективно, при этом степень извлечения алюминия достигает 50–60%. С увеличением концентрации поверхностно-активных веществ степень извлечения возрастает до 80–90%.

Наиболее часто в качестве реагента нейтрализации сточных вод с $pH < 5$ используется раствор $Ca(OH)_2$, что увеличивает содержание Ca^{2+} в сточной воде. Высокое содержание солей жесткости характерно для жидких техногенных отходов горно-металлургических производств. Установлено, что ионы кальция,

присутствующие в растворе, оказывают негативное влияние на процесс электрофлотации, степень извлечения снижается до 23%, что свидетельствует о более сильном влиянии Ca^{2+} , чем Mg^{2+} . Введение в систему поверхностно-активных веществ позволяет достичь степени извлечения алюминия 90–95%. Указанный результат связан с гидрофобизацией поверхности вследствие адсорбции поверхностно-активных веществ на свежеформированном гидроксида алюминия.

Ионы бария используются для удаления анионов SO_4^{2-} , CrO_4^{2-} из сточных вод гальванического производства, однако Ba^{2+} остаются в растворах и могут оказывать влияние на процессы флотации и седиментации осадков. Степень извлечения $Al(OH)_3$ снижается в присутствии ионов Ba^{2+} и не превышает 28% за 20 мин электрофлотации. При добавлении в раствор катионного и неионогенного поверхностно-активных веществ процесс электрофлотационного извлечения гидроксида алюминия интенсифицируется и степень извлечения достигает 96%. Положительное влияние анионного поверхностно-активного вещества на извлечение $Al(OH)_3$ связано с гидрофобизацией частиц вследствие вытеснения воды с поверхности дисперсной фазы, при этом уже в первые 5 мин обработки степень извлечения превышает 90% (рис. 1).

При отсутствии в системе ионов щелочноземельных металлов процесс извлечения гидроксида алю-

Таблица 2

Влияние катиона щелочного металла и природы поверхностно-активного вещества на степень электрофлотационного извлечения гидроксида алюминия

Катион щелочноземельного металла	Продолжительность электрофлотации, мин	Степень извлечения $Al(OH)_3$, %			
		в отсутствие поверхностно-активных веществ	катионное поверхностно-активное вещество	анионное поверхностно-активное вещество	неионогенное поверхностно-активное вещество
Отсутствует	5	75	80	82	74
	10	80	85	90	85
	20	92	94	96	90
Mg^{2+}	5	11	28	40	35
	10	27	40	43	52
	20	31	54	51	64
Ca^{2+}	5	17	65	80	72
	10	18	80	82	80
	20	23	92	92	93
Ba^{2+}	5	18	80	90	81
	10	20	84	92	85
	20	28	90	93	96

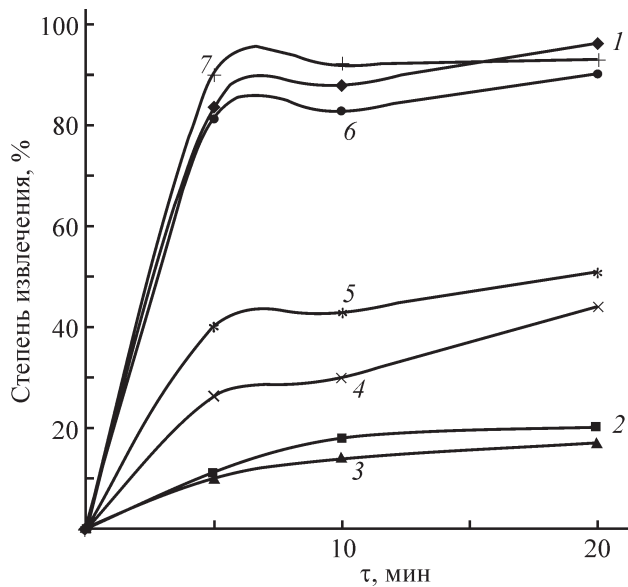


Рис. 1. Влияние анионного поверхностно-активного вещества на кинетику электрофлотационного извлечения труднорастворимых соединений Al^{3+} в присутствии Mg^{2+} , Ca^{2+} , Ba^{2+} .

1 — $Al(OH)_3$ + анионное поверхностно-активное вещество, 2 — $Al(OH)_3$ + Mg^{2+} , 3 — $Al(OH)_3$ + Ca^{2+} , 4 — $Al(OH)_3$ + Ba^{2+} , 5 — $Al(OH)_3$ + Mg^{2+} + анионное поверхностно-активное вещество, 6 — $Al(OH)_3$ + Ca^{2+} + анионное поверхностно-активное вещество, 7 — $Al(OH)_3$ + Ba^{2+} + анионное поверхностно-активное вещество.

миния протекает эффективно независимо от природы поверхностно-активных веществ, что связано с большим размером частиц дисперсной фазы (30–40 мкм). При введении ионов Mg^{2+} , Ca^{2+} , Ba^{2+} в раствор процесс подавляется, степень извлечения снижается (рис. 2).

Установлено, что в растворах $NaCl$ и Na_2SO_4 в щелочной среде дисперсная фаза $Al(OH)_3$ противоположно заряжена: в растворах $NaCl$ величина ζ -потенциала положительная, в растворах Na_2SO_4 — отрицательная. В сульфатных растворах в кислой среде за счет адсорбции ионов SO_4^{2-} величина ζ -потенциала $Al(OH)_3$ значительно меньше по сравнению с таковым в хлоридном растворе. С ростом pH происходит снижение величины ζ -потенциала, и при pH 7.0 в растворе Na_2SO_4 происходит изменение знака ζ -потенциала с «+» на «-». Добавление ионов Mg^{2+} в раствор приводит к незначительному росту величины ζ -потенциала частиц $Al(OH)_3$ независимо от состава системы (рис. 3, кривые 3 и 4). Влияние ионов Mg^{2+} возрастает в хлоридном растворе в щелочной области pH.

Величина адсорбции поверхностно-активных веществ на поверхности частиц $Al(OH)_3$ зависит от их природы и концентрации в растворе. Наибольшее

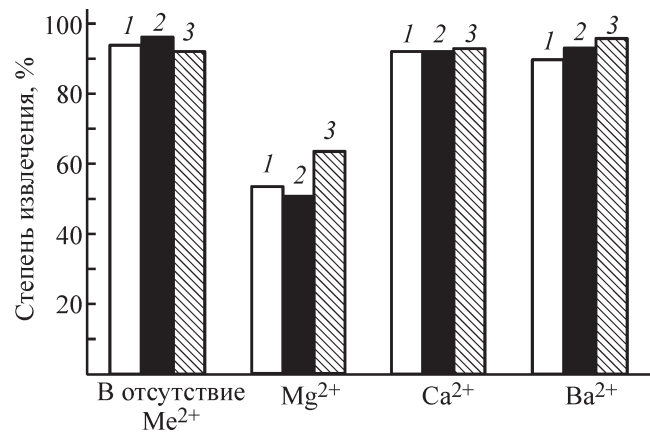


Рис. 2. Влияние Mg^{2+} , Ca^{2+} и Ba^{2+} на эффективность электрофлотационного извлечения гидроксида Al^{3+} в присутствии различных поверхностно-активных веществ.

1 — катионное поверхностно-активное вещество, 2 — анионное, 3 — неионогенное.

значение адсорбции наблюдается в системах, содержащих катионное поверхностно-активное вещество, поскольку поверхность частиц $Al(OH)_3$ заряжена отрицательно (табл. 3). В растворе, содержащем анионное поверхностно-активное вещество концентрацией более $100 \text{ мг} \cdot \text{л}^{-1}$, происходят процессы мицелло-

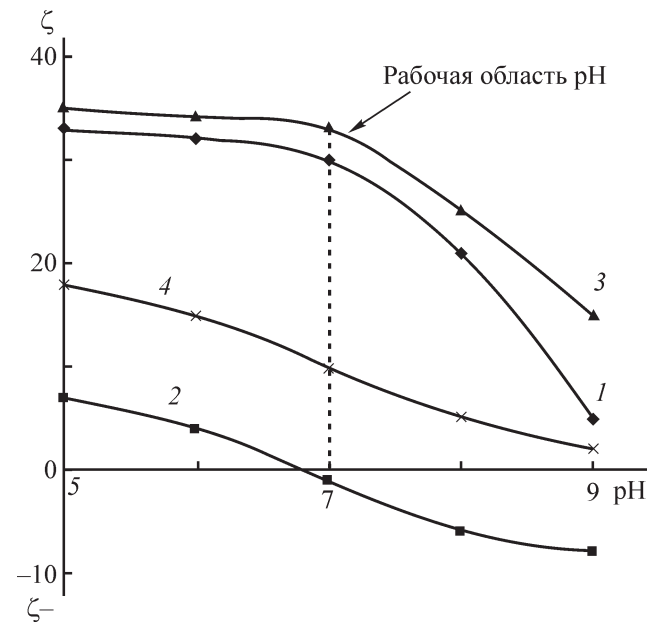


Рис. 3. Влияние pH раствора и природы электролита на электрокинетический потенциал поверхности частиц гидроксида алюминия.

Состав систем: 1 — $NaCl$ + $Al(OH)_3$, 2 — Na_2SO_4 + $Al(OH)_3$, 3 — $NaCl$ + $Al(OH)_3$ + Mg^{2+} , 4 — Na_2SO_4 + Mg^{2+} .

Таблица 3

Влияние концентрации и природы поверхностно-активного вещества на величину его адсорбции гидроксидом алюминия

Условия эксперимента: $\text{Al}(\text{OH})_3$ — $200 \text{ мг}\cdot\text{л}^{-1}$, pH 7,0, τ = 60 мин, NaCl — $0.5 \text{ г}\cdot\text{л}^{-1}$

Концентрация поверхностно-активного вещества, $\text{мг}\cdot\text{л}^{-1}$	Адсорбция, $\text{мг}\cdot\text{л}^{-1}$		
	анионное поверхностно-активное вещество	катионное поверхностно-активное вещество	неионогенное поверхностно-активное вещество
10	10	25	40
50	40	120	200
100	100	220	370
250	180	920	940
500	400	2400	1170

образования, величина критической концентрации мицеллообразования составляет $150\text{--}200 \text{ мг}\cdot\text{л}^{-1}$ [9].

На основании проведенных исследований предложена принципиальная схема электрофлотационной очистки сточных вод от труднорастворимых соеди-

нений Al^{3+} в присутствии ионов Mg^{2+} , Ca^{2+} , Ba^{2+} и поверхностно-активных веществ (рис. 4). Степень извлечения в электрофлотационной установке составляет $90\text{--}95\%$. Оставшаяся часть дисперсной фазы извлекается на микрофльтрационном модуле.

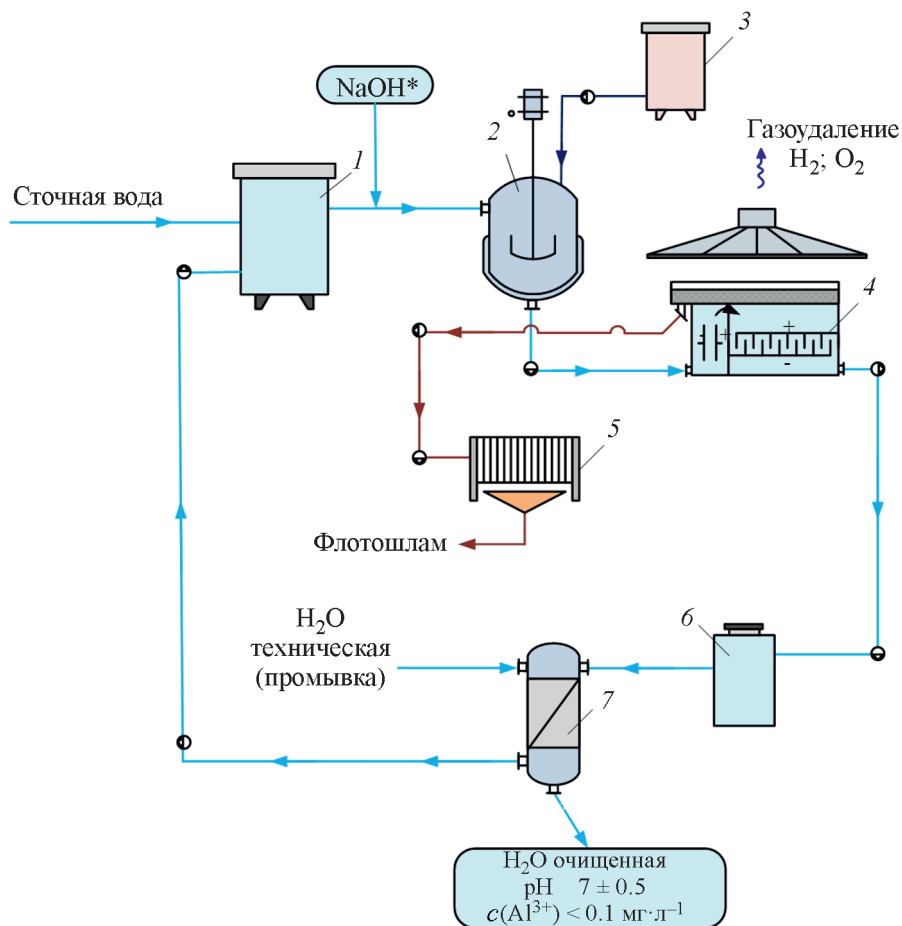


Рис. 4. Принципиальная схема электрофлотационной очистки сточных вод от труднорастворимых соединений Al^{3+} .

1 — накопитель сточной воды, 2 — реактор, 3 — емкость с анионным поверхностно-активным веществом, 4 — электрофлотатор, 5 — фильтр-пресс, 6 — промежуточная емкость, 7 — механический фильтр.

Добавление анионного поверхностно-активного вещества из расчета 5–10 мг·л⁻¹ на 100–200 мг·л⁻¹ Al³⁺ при наличии в растворе Mg²⁺, Ca²⁺, Ba²⁺ необходимо для достижения высоких значений степени извлечения.

Процесс очистки воды протекает следующим образом. Сточная вода, загрязненная труднорастворимыми соединениями алюминия и ионами Mg²⁺, Ca²⁺, Ba²⁺, поступает в емкость для приема сточной воды 1 (рис. 4). Далее очищаемая вода насосом подается в реактор 2, куда из емкости 3 дозируется анионное поверхностно-активное вещество. В реакторе происходит подщелачивание раствора до pH 6–7, формирование и укрупнение дисперсной фазы, представленной в основном взвешенными веществами и адсорбированными органическими компонентами.

Вода, содержащая дисперсную фазу, с помощью насоса подается в электрофлотационный модуль 4, где при pH 7 ± 0.5 происходит извлечение загрязнений в виде флотокомплексов в пенный продукт флотошлам, который далее отправляется на обезвоживание на рамный фильтр-пресс 5. В результате работы фильтр-пресса образуется сухой осадок, содержащий гидроксиды алюминия, магния, кальция и бария, органические примеси в виде анионного поверхностно-активного вещества. Полученный осадок утилизируется как твердый отход II класса опасности.

После ступени электрофлотации осветленная вода направляется на доочистку через промежуточную емкость 6 на механический фильтр 7 для доочистки от взвешенных веществ (размером до 1 мкм) и гарантии отсутствия «проскока» по ионам металлов.

Выводы

Ионы щелочно-земельных металлов, присутствующие в растворе, снижают степень электрофлотационного извлечения гидроксида алюминия в 3–4 раза, что обусловлено адсорбцией Mg²⁺, Ca²⁺, Ba²⁺ на поверхности частиц Al(OH)₃.

Введение в раствор поверхностно-активных веществ независимо от их природы повышает степень извлечения дисперсной фазы. Максимальный эффект достигается при использовании анионного поверхностно-активного вещества додецилсульфата натрия, что связано с гидрофобизацией поверхности частиц Al(OH)₃.

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

Благодарности

Авторы выражают благодарность центру коллективного пользования им. Д. М. Менделеева на базе Российского химико-технологического университета за анализ растворов на содержание алюминия.

Финансирование работы

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, проект № 18-29-24010.

Информация об авторах

Тхан Зо Хтай, ORCID: 0000-0002-6526-9751

Колесников Владимир Александрович (5.07.1952–3.08.2021), д.т.н., проф., ORCID: 0000-0002-3965-4728

Конькова Татьяна Владимировна, д.т.н., проф., ORCID: 0000-0002-7151-6317

Колесников Артем Владимирович, к.т.н., доцент, ORCID: 0000-0002-4586-6612

Хейн Тху Аунг, к.т.н., ORCID: 0000-0002-7998-5599

Список литературы

- [1] *Ганиев И. Н., Алиев Д. Н., Нарзуллоев З. Ф.* Влияние добавок никеля на анодное поведение цинково-алюминиевых сплавов Zn₅Al, Zn₅₅Al в среде электролита NaCl // ЖПХ. 2019. Т. 92. № 11. С. 1420–1426. <https://doi.org/10.1134/S0044461819110082> [*Ganiev I. N., Aliev J. N., Narzulloev Z. F.* An effect of nickel additives on anode behavior of zinc-aluminum alloys Zn₅Al, Zn₅₅Al in NaCl electrolyte // Russ. J. Appl. Chem. 2019. V. 92. N 11. P. 1517–1523. <https://doi.org/10.1134/S1070427219110089>].
- [2] *Скопинцев В. Д.* Оксидирование алюминия и его сплавов. М.: ПХТУ им. Д. И. Менделеева, 2015. С. 113–120.
- [3] *Виноградов С. С.* Экологически безопасное гальваническое производство. М.: Глобус, 2002. С. 165–172.
- [4] *Колесников В. А., Ильин В. И., Бродский В. А., Колесников А. В.* Электрофлотация в процессах доочистки и извлечения ценных компонентов из жидких техногенных отходов. Обзор. Часть 1 // Теорет. основы хим. технологии. 2017. Т. 51. № 4. С. 361–375. <https://doi.org/10.7868/S0040357117040054> [*Kolesnikov V. A., Il'in V. I., Brodskiy 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. V. 51. N 4. P. 369–383. <https://doi.org/10.1134/S0040579517040200>].

- [5] Колесников А. В., Милютина А. Д., Ладыгина Ю. Ш., Колесников В. А. Разработка электрофлотационной технологии извлечения анионных поверхностно-активных веществ и ионов цветных металлов из сточных вод гальванохимических производств // ЖПХ. 2018. Т. 91. № 7. С. 939–948. <https://doi.org/10.1134/S0044461818070046> [Kolesnikov A. V., Milyutina A. D., Ladygina Y. S., Kolesnikov V. A. Development of electroflotation technology for extraction of anionic surfactants and nonferrous metal ions from wastewater produced at electroplating industries // Russ. J. Appl. Chem. 2018. V. 91. N 7. P. 1081–1089. <https://doi.org/10.1134/S1070427218070042>].
- [6] Aly Z., Graulet A., Scales N., Hanley T. Removal of aluminium from aqueous solutions using PAN-based adsorbents: Characterisation, kinetics, equilibrium and thermodynamic studies // Environ. Sci. Pollut. Res. 2014. V. 21. N 12. P. 3972–3986. <https://doi.org/10.1007/s11356-013-2305-6>
- [7] Ксенофонтов Б. С. Очистка сточных вод: кинетика флотации и флококомбайны: М.: ИД «ФОРУМ»: ИНФРА-М, 2020. С. 128–140.
- [8] Kyzas G. Z., Matis K. A. Flotation in water and wastewater treatment // Processes. 2018. V. 6 (116). P. 1–16. <https://doi.org/10.3390/pr6080116>
- [9] Feket É., Lengyel B., Cserfalv T., Pajkossy T. Electrochemical dissolution of aluminium in electrocoagulation experiments // J. Solid State Electrochem. 2016. V. 20 (11). N 04. P. 3107–3114. <https://doi.org/10.1007/s10008-016-3195-6>
- [10] Hmidi K., Ksentini I., Mansour L. B. Treatment of olive-pomace oil refinery wastewater using combined coagulation-electroflotation process // J. Water Chem. Technol. 2017. V. 39. N 11. P. 275–280. <https://doi.org/10.3103/S1063455X17050046>
- [11] Mohtashami R., Shang J. Q. Electroflotation for treatment of industrial wastewaters // Environmental Processes. 2019. V. 6 (2). N 1. P. 325–353. <https://doi.org/10.1007/s40710-019-00348-z>
- [12] Paulista L. O., Presumido P. H., Theodoro J. D. P., Pinheiro A. L. N. Efficiency analysis of the electrocoagulation and electroflotation treatment of poultry slaughterhouse wastewater using aluminum and graphite anodes // Environ. Sci. Pollut. Res. 2018. V. 25. N 05. P. 19790–19800. <https://doi.org/10.1007/s11356-018-2184-y>
- [13] Малькова Ю. О., Бродский В. А., Колесников В. А. Повышение эффективности электрофлотационного извлечения ионов Pb(II) из водных растворов в присутствии ионов Al(III) и Fe(III) в качестве коагулянтов // Вестн. Москов. ун-та. Сер. 2. Химия. 2020. Т. 61. № 2. С. 166–173 [Malkova Y. O., Brodskiy V. A., Kolesnikov V. A. Increased efficiency of electroflotational extraction of lead(II) ions from water solutions in the presence of ions of aluminum(III) and iron(III) as coagulants // Mosc. Univ. Chem. Bull. 2020. V. 75. N 05. P. 135–141. <https://doi.org/10.3103/S002713142002008X>].
- [14] Филатова Е. Г. Обзор технологий очистки сточных вод от ионов тяжелых металлов, основанных на физико-химических процессах // Изв. вузов. Прикл. химия и биотехнология. 2015. № 2 (13). С. 97–109.
- [15] Skender A., Moulai-Mostefa N., Tir M. Effects of operational parameters on the removal efficiency of non-ionic surfactant by electroflotation // Desalination Water Treat. 2012. V. 13 (1–3). P. 213–216. <https://doi.org/10.5004/dwt.2010.992>
-