

УДК 544.6

ЭЛЕКТРОФЛОТАЦИЯ В ОЧИСТКЕ СТОЧНЫХ ВОД ОТ НЕФТЕПРОДУКТОВ, КРАСИТЕЛЕЙ, ПАВ, ЛИГАНДОВ И БИОЛОГИЧЕСКИХ ЗАГРЯЗНЕНИЙ. ОБЗОР

© 2019 г. В. А. Колесников¹, В. И. Ильин¹, А. В. Колесников¹, *

¹Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия

*E-mail: artkoles@list.ru

Поступила в редакцию 06.03.2018 г.

После доработки 06.03.2018 г.

Принята к публикации 05.04.2018 г.

Представлен обзорный материал по различным аспектам электрофлотационной технологии для очистки сточных вод и извлечения из технологических растворов органических и неорганических компонентов. Подробно описаны достижения по извлечению из сточных вод загрязнений органической природы (нефтепродукты, красители, ПАВ, биологические компоненты) и лигандов. Представлены результаты исследований по влиянию на электрофлотационный процесс разнообразных поверхностно-активных веществ.

Ключевые слова: электрофлотация, техногенные отходы, цветные металлы, алюминий, органические вещества, нефтепродукты, красители, ПАВ, лиганды, биологические загрязнения, водоочистка

DOI: 10.1134/S0040357119010093

ВВЕДЕНИЕ

Опубликованный ранее обзор по электрофлотации в процессах водоочистки был посвящен извлечению цветных и редкоземельных металлов из водных растворов в присутствии флокулянтов и ПАВ [1].

В данном обзоре представлен материал по электрофлотационному извлечению нефтепродуктов, эмульсий ПАВ, органических и неорганических комплексобразователей, красителей, биологических загрязнений, микроорганизмов. Рассмотрены примеры извлечения ионов цветных металлов в присутствии комплексобразователей и эмульсий, а также часто встречаемых на практике катионов кальция, магния, алюминия, фосфатов, фторидов. Представлена информация о новых направлениях применения электрофлотации – извлечении высокодисперсных углеродных материалов, в частности наноуглеродных материалов.

Анализ литературы за 20 лет показывает, что флотация, электрофлотация, электрофлотокоагуляция находят широкое практическое применение в процессах извлечения органических загрязнений, в частности нефтепродуктов, поверхностно-активных веществ, красителей [2–4]. В то же время у каждой технологии есть свои области применения в зависимости от природы объекта, размера частиц и использованных реагентов сорбителей, флокулянтов и ПАВ.

На рис. 1 показаны направления применения флотации (например, напорная, механическая), а также электрофлотации с разделенным анодным и катодным пространством для извлечения взвешенных веществ и одновременно электрокоррекция в кислой (2–5) и щелочной (8–12) области pH.

Анализ показывает, что электрофлотация эффективно работает с частицами размером 1–100 мкм, имеющими высокие заряды поверхности (ζ -потенциал ± 30 мВ). Классическая флотация применяется для частиц, размер которых значительно больше, как правило гидрофобных [2].

В практике очистки сточных вод редко встречаются простые системы только эмульсий или труднорастворимых неорганических соединений, или только ПАВ. Объектами исследования становятся разные системы, такие как

- H_2O –дисперсная фаза–эмульсии;
- H_2O –дисперсная фаза–эмульсии + ПАВ;
- H_2O –углеродные материалы + ПАВ;
- H_2O –дисперсная фаза (неорганических веществ Fe, Al, Ca) + дисперсная фаза органических веществ (биосистемы, полимерные композиции);
- H_2O –труднорастворимые соединения металлов + лиганды, образующие комплексы.

Рассмотрим отмеченные выше области использования электрофлотации.



Рис. 1. Направления применения флотационных процессов.

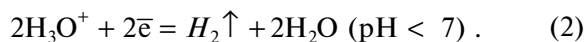
ЭЛЕКТРОФЛОТОВОКОАГУЛЯЦИОННОЕ ИЗВЛЕЧЕНИЕ ОРГАНИЧЕСКИХ И НЕОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ

Среди электрохимических методов очистки сточных вод широко используется электрокоагуляция и электрофлотация с растворимым анодом на основе металлов (Fe, Al и их сплавов) [5, 6].

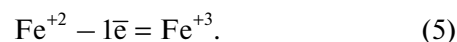
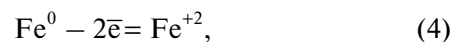
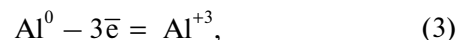
Как правило, электрокоагуляция с растворимым Fe-анодом используется для обезвреживания сточных вод, содержащих ионы металлов, в первую очередь Cr(VI), а с растворимым Al-анодом для извлечения растворимых органических соединений, ПАВ, красителей.

Электрокоагуляция используется в технологии водоочистки с процессами осаждения дисперсной фазы в отстойниках, реже с фильтрацией. Электрофлотация с растворимым анодом использует анодно-генерируемый коагулянт (гидроксид металла) и его электрофлотационное извлечение с адсорбирующимися примесями на поверхности свежесозданных осадков.

Основные процессы представлены ниже. При пропускании электрического тока за счет электролиза воды на катоде:



На аноде вместо выделения кислорода (для нерастворимых анодов) происходит реакция растворения алюминия или железа:



Продукт катодной реакции (ионы OH^-) вступают в реакции образования гидроксидов $\text{Al}(\text{OH})_3$, $\text{Fe}(\text{OH})_2$, $\text{Fe}(\text{OH})_3$.

Выделяющийся на катоде водород обеспечивает протекание электрофлотационного процесса. Подробности электрофлотационного процесса опубликованы в обзоре [1]. Представленный выше процесс часто называют электрофлотокоагуляцией.

Широкое практическое применение находит электрофлотация с растворимым алюминиевым анодом для извлечения органических загрязнений. Опубликован ряд обзоров и монографий [5–7].

Авторы [29] приводят примеры практического применения для очистки сточных вод и указанных процессов. Электрокоагуляция (ЭК) будет

иногда использоваться с электрофлотацией (ЭФ) и может рассматриваться как электрокоагуляция/флотация (ЭКФ). В процессе электролиза коагулянты образуют гидроксиды металлов. Коагулянт соединяется с загрязнениями и образует большой флокулированный осадок. Данный метод эффективно применяется к различным видам очистки сточных вод. Концептуальная основа всего ЭКФ-процесса связана с агрегацией загрязнений, удалением загрязнений путем флотации и их осаждением. Данный обзор рассматривает значительное количество областей применения процессов ЭК и ЭКФ.

Хорошие адсорбционные свойства гидроксида алюминия связаны с формированием в зависимости от рН димерных и полимерных комплексов алюминия(III).

Эти заряженные комплексы позволяют эффективно удалять загрязняющие вещества адсорбцией на высокоразвитой поверхности [7].

В табл. 1 приведены сравнительные адсорбционные характеристики гидроксидов железа и гидроксидов алюминия к поверхностно-активным веществам.

Установлена высокая величина адсорбции катионных ПАВ и поверхностные характеристики для Al(OH)₃.

В работе [8] исследован процесс удаления загрязнений (химическое потребление кислорода (ХПК), биохимическая потребность в кислороде (БПК), полифенолов, красителей, общего содержания взвешенных частиц (масел и жира) из масляных сточных вод завода путем реализации процессов электрокоагуляции/электроокисления—электрофлотации с использованием растворимого анода. В электрохимическом отделении были использованы алюминий (Al), нержавеющая сталь и пластины RuO₂/Ti. Были изучены влияния рН, дозы перекиси водорода, плотности тока, концентрации NaCl и времени реакции. При оптимальных условиях рН 4, плотность тока 40 мА/м², 1000 мг/л H₂O₂, 1 г/л NaCl, время процесса 30 мин метод позволил эффективно удалять органические загрязнения из масляных сточных вод завода. Процесс обеспечивает эффективность 96% от ХПК, 93% от БПК, 94% от полифенолов, 91% от красителей, 88–97% от взвешенных твердых частиц и 97% от масел и жира. Коэффициент биологического разложения в процессах доочистки вырос от 0.29 до 0.46. Электрокоагуляция/электроокисление—электрофлотация является эффективным и возможным процессом для предварительной обработки масляных сточных вод завода, что делает эффективной доочистку в биологической системе.

В работе [9] исследовано применение электрокоагуляции и электрофлотации для обесцвечивания модельных и реальных сточных вод текстиль-

Таблица 1. Сравнительный анализ величин адсорбции (Г_{адс}) для анионных и катионных ПАВ на гидроксидах алюминия и железа

Концентрация ПАВ, мг/л	Г _{адс} , мг/г			
	Fe(OH) ₃		Al(OH) ₃	
	АПАВ	КПАВ	АПАВ	КПАВ
50	7	59	40	50
100	85	83	150	275
250	108	380	170	660
500	100	940	455	1820
750	102	1010	608	2930
1000	105	1118	612	3660

Условия эксперимента: АПАВ = NaDDS, КПАВ = Септа-ПАВ ХСВ50, навеска гидроксидов Al, Fe 200 мг/л, время адсорбции 30 мин, рН 7.0.

ной промышленности в реакторе емкостью 20 л с барботажем по внешнему контуру, снабженному алюминиевым и железным электродами. Степень удаления дисперсных красителей была выше при использовании алюминиевого электрода. Для всех типов красителей оптимальными условиями процесса были плотность тока 40 мА/см², время 20 мин, рН 7.5. Степень обесцвечивания достигала 90%.

Текстильные стоки, которые являются сточными водами заводов хлопковых красителей (Denitex, Tlemcen, Algeria), были очищены комбинированным процессом. Процесс очистки проводили в две ступени: первая ступень — коагуляция—флокуляция (КФ), где в качестве коагулянта использовали предварительно нейтрализованные соли алюминия, вторая ступень — электрофлотация. ЭФ использовалась не только для разделения твердой и жидкой фаз, но еще и для улучшения эффективности очистки. Были изучены условия проведения процессов КФ и ЭФ: рН среды, концентрации реагентов, время контакта, а также сила тока и энергопотребление. Сточные воды, очищенные данными методами, не содержат красителей и имеют низкие значения ХПК: были получены степени очистки 99% [10].

Публикуются исследования [11] по очистке сточных вод текстильного производства. Исследования проводили при плотности тока в интервале 10–90 мА/см² и расстоянии между электродами 1.2–3 см. Для растворов, содержащих 300 мг/л силикагеля (сорбент), хороший эффект удаления взвешенных веществ (89.6%) получен без коагулянта при плотности тока 11 мА/см² при рН 7.6; время обработки 10 мин, расстояние между электродами 1 см. В оптимальных условиях очистки текстильных сточных вод удаление взвешенных

частиц 85%; мутности 76%; БПК 88.9%; ХПК 79% и окрашенности >93%.

В работе [12] рассматривается использование двух методов водоочистки: электрофлотация с растворимым Al-анодом и микрофльтрация. В качестве объекта исследования была выбрана вода в озере Хьюстон. Установлено, что предварительная обработка воды в электрофлотационном аппарате с растворимым анодом дает положительный эффект вследствие уменьшения накопления гидрофобных веществ за счет сорбции на свежесформированном осадке гидроксида алюминия, с другой стороны, установлено, что увеличивается комплексообразование гидрофильных молекул и ионов алюминия, о чем свидетельствуют результаты исследования осадка методом РФС и ИК-спектроскопии. Публикуется информация [13] о применении электрокоагуляции с растворимым алюминиевым и медным анодом. Объектом исследования являлась флексографическая дисперсия чернил и флексографический газетный моющий фильтр, которые обеззараживались путем электрокоагуляции и седиментации. Было обнаружено, что без очистки модель флексографических чернил была устойчива в диапазоне pH от 4 до 11, в отличие от модели флексографической дисперсии чернил, pH которой меняется в неочищенном промывочном фильтре. Было обнаружено, что медный анод эффективнее в дестабилизирующих чернилах, чем алюминиевый анод. Дополнительно было обнаружено, что в щелочной среде флексографические чернила стабильны, что затрудняет их удаление путем электрокоагуляции и седиментации. Дестабилизация дисперсии чернил была отнесена к их свойствам взаимодействовать с ионами металла и протонировать в кислой среде. Было предложено, что в кислой среде частицы “сажи, входящих в состав чернил”, являются более гидрофобными, и пузыри генерируются путем электролиза воды, легко образуют флотокомплекс.

Деструкция и сорбция красителей (KN-B) исследована в процессе электрокоагуляции [14]. Найдены оптимальные условия процесса: расстояния между электродами 1 см; время обработки 30 мин; концентрация электролита 0.01 моль/л; период поступления тока 10 с; концентрация красителя (черный KN-B) 200 мг/л; скорость перемешивания 1000 об/мин, pH 5. Напряжение на установке не превышает 10 В. В результате такой обработки происходит окисление красителя, а также электрофлотация и электрокоагуляция ионов металлов.

В работе [15] отмечено эффективное снижение ХПК в модельных сточных водах прачечных с использованием электрокоагуляции–электрофлотации. Экспериментальные результаты показывают, что эффективность снижения ХПК выше

62%, когда в электролитическую ячейку подают ультразвук для стабилизации раствора. Оптимальной эффективности снижения ХПК достигают при pH около 7 и напряжении 5 В, причем концентрация хлор-ионов ниже 2500 млн^{-1} положительно влияет на степень снижения ХПК. Найдено, что степень снижения ХПК при использовании алюминиевых электродов выше, чем при использовании железных.

Целью работы [16] являлось исследование влияний рабочих параметров, таких как pH, исходная концентрация (C_0), продолжительность очистки (t), плотность тока (i), межэлектродное расстояние (d) и проводимость, на модельные сточные воды в комбинированном процессе электрокоагуляции–электрофлотации. Были определены оптимальные рабочие условия, которые применили к текстильным сточным водам и разделению некоторых тяжелых металлов. Для растворов с концентрацией 300 мг/л силикагеля была получена высокая эффективность удаления мутности (89%) без коагулянтов, когда плотность тока составляла 11 мА/см^2 , начальное значение pH 7.6, проводимость 2.1 мСм/см , продолжительность очистки 10 мин и межэлектродное расстояние 1 см. Применение оптимальных рабочих параметров на текстильные сточные воды показало высокую степень очистки от различных объектов: взвешенных частиц – 86%, мутности – 81%, БПК – 83%, ХПК – 68% и красителей – более 92%. В процессе ЭФ в данных условиях изучали извлечение некоторых ионов тяжелых металлов, таких как железо, никель, медь, цинк, свинец и кадмий, с различными исходными концентрациями в диапазоне 50–600 мг/л и pH между 7 и 8. Установлено, что кинетика процесса очень быстрая (15 мин) и степень очистки достигает 95%.

В работе [17] проведена оптимизация процессов очистки сточных вод, сбрасываемых целлюлозно-бумажным производством. Данный вид сточных вод обычно очищают физико-химическими методами, такими как коагуляция–флокуляция и седиментация. В этой работе очистка проводилась методом коагуляции–электрофлотации. Рабочие параметры процесса: плотность тока, pH и концентрация коагулянта. Были получены хорошие результаты, теоретические и экспериментальные данные совпали. Также был изучен непрерывный режим, чтобы оптимизировать время процесса. Физико-химическая характеристика, включающая ХПК, БПК и взвешенные частицы, была дана до и после очистки для определения степени извлечения, величина которой составляла 90–95%.

В лабораторных экспериментах [34] разрабатывался процесс очистки окрашенных сточных вод от производства текстиля. Модель реактора представляла собой цилиндрическую емкость с

Таблица 2. Сравнительная оценка двух электрохимических методов очистки сточных вод от ионов тяжелых металлов: электрокоагуляция и электрофлотация

№	Параметр	Электрокоагуляция	Электрофлотация
1	Энергозатраты, кВт ч/м ³	1–1.5	0.1–0.5
2	Степень очистки, %	80–95	95–99.9
3	Вторичное загрязнения воды	Fe 1 мг/л Al 0.5–1 мг/л	Отсутствует
4	Вторичное загрязнение твердых отходов (ИТМ)	30% (Cu, Ni, Zn, Cr)	Отсутствует
5	Режим эксплуатации	Периодический	Непрерывный
6	Расход материалов и реагентов	Fe, Al – анод (5–10 дней)	Ti – анод (5–10 лет)
7	Производительность, м ³ /ч	До 5	5, 10, 20, 50
8	Осадок гальванического шлама	Пульпа 99% влажности	Пенный продукт 96% влажности

эрлифтной системой, в ней размещалась электрохимическая схема, включавшая катод и анод из алюминия (располагался аксиально), сточные воды находились в состоянии рециркуляции с использованием внешней петли контура. В реакторе сточные воды подвергались очистке в процессах коагуляции и флотации, при этом коагулянт генерировался на поверхности алюминиевого анода, а флотация осуществлялась за счет пузырьков водорода, образованных на катоде.

В работе [19] приведены результаты исследования электрофлотокоагуляционной очистки сточных вод текстильного производства, загрязненных ионами тяжелых металлов (Fe, Zn, Pb, Cd, Cu, Ni).

В процессе электрофлотации использовали алюминиевые электроды. В начале исследовали влияние различных параметров (напряжение; расстояние между электродами; время обработки и электропроводность) на очистку сточных вод. Результаты экспериментов показали, что при оптимальных параметрах (напряжение 20 В, расстояние между электродами 1 см, время обработки 20 мин) снижение ХПК 90%, БПК₅ 93%, мутности 78%, осаждаемых веществ 93%, обесцвечивание >93%. Удаление ионов Fe, Ni, Cu, Zn, Pb и Cd в процессе электрофлотации >99%.

Изучены процессы удаления из сточных вод предприятий текстильной промышленности пигментного красителя Direct red 81 методом электрокоагуляции–флотации. Представлено описание конструкции и принципа действия такого реактора с алюминиевыми электродами. Определено влияние на эффективность этих процессов плотности электрического тока, скорости подачи обрабатываемого потока жидкости и других факторов. Определены оптимальные параметры этих процессов [20].

В связи с широким применением электрохимических методов для очистки сточных вод в табл. 2 приведены параметры для электрокоагу-

ляции и электрофлотации на основании экспертной оценки авторов обзора.

В табл. 2 представлена сравнительная оценка двух электрохимических методов, которые являются базовыми для электрофлотокоагуляции. Анализ показывает, что энергозатраты, степень извлечения, вторичные отходы в электрокоагуляции значительно больше.

В последнее время для очистки сточных вод от органических соединений используется электрофлотация с добавлением коагулянтов различной природы, гидроксиды алюминия, кремния, железа, титана, кальция и их комбинации, а также сорбентов на основе высокодисперсных углеродных материалов. Отмеченные выше приемы обеспечивают более высокие параметры ЭФ-очистки сточных вод от растворимых и нерастворимых органических соединений.

ЭЛЕКТРОФЛОТАЦИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ И НЕФТЕПРОДУКТОВ

Электрофлотация в последние 10–15 лет все более активно применяется для извлечения органических соединений, которые присутствуют в водной среде в виде эмульсий, дисперсной фазы или в растворимой форме [21].

Наиболее перспективными направлениями, где применяется электрофлотация, являются следующие:

- извлечение эмульсий (нефтепродукты, масла в присутствии ПАВ);
- извлечение дисперсной фазы органической природы (полимеры, лаки, краски, фоторезист и др.);
- извлечение дисперсной и эмульсионной фазы (экстрагенты, растворители) в смесях в присутствии ПАВ, коагулянтов (ионов Al, Fe).

Ниже представлены примеры использования электрофлотационной технологии для решения поставленных задач.

Большой цикл работ проведен по очистке нефтесодержащих сточных вод электрофлотацией [22]. Получены высокие значения степени извлечения 90–95%. Предложены интересные конструкции электрофлотационных установок и способы интенсификации электрофлотационных процессов [23, 24].

Исследована возможность применения электрофлотации для извлечения тонкодиспергированного масла из его эмульсии в воде, моделирующей сточные воды нефтяной промышленности [25].

Показана возможность интенсификации процесса очистки эмульсионных маслосодержащих сточных вод прокатного производства. Степень извлечения органических загрязнений в присутствии гидроксида железа достигает 94–95% [26].

На примере бензина Au-95 показано [27], что электрофлотационное извлечение моторных топлив без использования ПАВ, флокулянтов и коагулянтов затруднено. В присутствии указанных компонентов эффективность достигает 70%, происходит удаление эмульсионных продуктов. Энергозатраты ~ 0.5 кВт ч/м³.

В статье [28] изучено влияние нового флоторегента на эффективность электрофлотационной очистки нефтесодержащих сточных вод судов. Определены оптимальные параметры процесса. Выработаны рекомендации по электрофлотационной очистке подсланевых вод.

Авторами [29] исследовано влияние устойчивости систем эмульсии дизельное топливо–ПАВ различной природы и ее влияние на электрофлотационный процесс извлечения органических загрязнителей. Средний гидродинамический радиус в присутствии ПАВ 0.2–0.4 мкм. Эффективность электрофлотации возрастает при добавлении коагулянтов Al^{3+} , Fe^{3+} в области рН 5–7.

Исследование механизма электрофлотационного извлечения моторных топлив из сточных вод, загрязненных нефтепродуктами, в присутствии коагулянтов показали [30, 31], что разные по природе органические соединения, входящие в состав нефтепродуктов, извлекаются с разной эффективностью. Наиболее сложно извлекаются ароматические соединения.

В работе [32] рассмотрены особенности электрофлотационного извлечения нефтепродуктов из эмульсии сточных вод. Исследовано влияние основных параметров, таких как рН, плотность тока и концентрация на эффективность процесса. Степень извлечения достигает 95–99%.

Изучено влияние ПАВ [33] на устойчивость эмульсий бензина в воде и эффективность ЭФ-

очистки. Использование алюмокремниевого коагулянта позволяет извлекать $\sim 85\%$ органических примесей при низких расходах электроэнергии за короткий отрезок времени 10–15 мин.

Разработаны электрофлотационные технологии и оборудование для очистки сточных вод производства нефтехимии, нефтепереработки, нефтебаз, автозаправочных станций и станций технического обслуживания транспорта [34].

В статье [35] показано, что наиболее эффективным и экологически чистым является электрофлотационный метод, который позволяет обеспечить достаточную производительность и оборотное водоснабжение станций, корректировать физико-химические свойства обрабатываемой воды, извлекать взвешенные вещества и эмульгированные нефтепродукты.

Представлены интересные данные по электрофлотационной очистке сточных вод коксохимического производства от масел, смол, серосодержащих соединений, фенола [36–38]. Эффект очистки от масел и смол – 96%, от фенола – 90%, по цианидам и роданидам – 15–20% за счет процессов электродеструкции. Электрофлотационная установка реализована на промышленном объекте.

Авторами исследован электрофлотационный процесс извлечения полимерных композиций фоторезист СПФ-ВЩ, используемый в печатных платах электронной техники [4, 39, 40]. Извлечение фоторезиста достигает 99–100% при рН 3–5 и объемной плотности тока 0.2–0.3 А/л. В присутствии ионов меди процесс эффективно протекает при рН 8–9, железа, алюминия при рН 5.0. Исходная концентрация СПФ-ВЩ до 3000 (мг О)/л.

Исследован электрофлотационный процесс извлечения полимерных лакокрасочных компонентов из сточных вод [41, 42], включающие водоразбавленные грунтовки ВКФ-093 и ВКЧ-0207, в состав которых входят пленкообразующие, пигменты, растворители, модификаторы и пластификаторы. Величина ХПК раствора ~ 1000 (мг О)/л. Степень извлечения в оптимальных условиях 90–95%.

Авторами [43] предложен комбинированный метод очистки сточных вод от переработки целлюлозы и макулатуры, содержащих различные токсичные и устойчивые загрязнители. Первая ступень – коагуляция и флотация, электроды электрокоагулятора из железа, флотация за счет газов, выделяющихся на электродах, ток 153 А/м², рН 6. Вторая ступень – фотокаталитическое окисление, источник УФ-радиации – ртутная лампа, катализатор TiO_2 – доза 0.25 г/л, в реактор дозировался H_2O_2 , рН сточных вод 3, электролит – раствор NaCl. Суммарное удаление ХПК около 90%, отношение БПК/ХПК увеличилось с 0.15 до 0.89.

Предложено использовать электрофлотацию для очистки сточных вод от промывочного грунта, содержащего тяжелые металлы. Максимальная эффективность получена при использовании ПАВ (NaDDS). Ранее выполнены исследования по электрофлотационному извлечению меди из промывных вод от отмывки грунтов в присутствии комплексообразователей (NH_3 , ЭДТА). Показана высокая эффективность процесса [44].

На рис. 2 показана зависимость степени извлечения поверхностно-активных веществ неионогенной природы от pH в присутствии коагулянта на основе Al_2O_3 и SiO_2 . Наиболее эффективно процесс протекает в области pH 6–6.5, где наиболее благоприятные условия формирования флотокомплекса АКФК.

Как видно из рис. 2, зависимость α от pH для различных ПАВ имеет одинаковый характер и определяется состоянием дисперсной фазы и природой ПАВ. Оптимальными условиями для электрофлотации являются растворы с pH в интервале 5.5–6.5, так как в этой области образуется труднорастворимый гидроксид алюминия. При $\text{pH} > 7.0$ происходит частичное растворение гидроксидов алюминия и образование растворимых силикатов. Кроме того, мицеллообразование в щелочных средах наблюдается при более низкой концентрации ПАВ, что затрудняет электрофлотационный процесс.

В работах [40, 41] приводятся примеры применения электрофлотации для извлечения труднорастворимых соединений органической природы, входящих в состав фоторезиста.

Сухой пленочный фоторезист (СПФ-ВЩ) является сложной многокомпонентной системой, в рецептуру которой входят олигомерный ненасыщенный полиэфир, акриловый олигомер, сополимеры мономеров – стирола и акрилового олигомера, а также специальные добавки: фотосенсибилизатор, фотоинициатор, краситель, остаточные растворители. В продолжение обработки композиция претерпевает термическое и радиационное воздействие, а затем в результате щелочного травления (операции проявления и снятия резиста) поступает в сточные воды. Отмечено, что отходы фоторезиста не адекватны по составу исходной композиции и присутствуют в стоке в растворимом (диссоциированном), диспергированном и эмульгированном состоянии.

Величина pH является решающим фактором, влияющим на состояние фоторезиста в растворе (вследствие смещения гидрофильно-гидрофобного баланса полиэлектролита, диссоциирующего в щелочной среде на ионы) и, соответственно, на электрофлотационное извлечение СПФ-ВЩ в виде труднорастворимых соединений.

В кислой области ($\text{pH} < 3$) перешедший в дисперсное состояние (взвешенные вещества) фото-

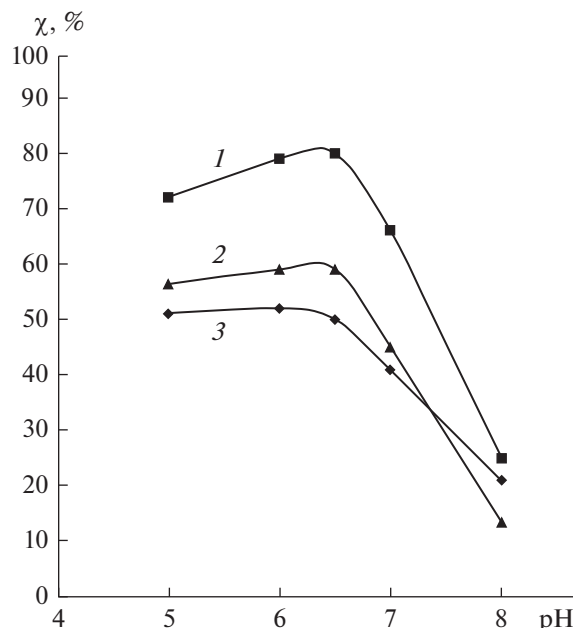


Рис. 2. Влияние pH на степень электрофлотационного извлечения неионогенных ПАВ (концентрация АКФК (по иону Al^{3+}) = 50 мг/л, концентрация ПАВ = 100 мг/л, $i_V = 0.4$ А/л, $\tau_{эф} = 10$ мин): 1 – ОС-20; 2 – АЛМ-10; 3 – ЦС-100.

резист извлекается полностью, что обусловлено подавлением диссоциации карбоксильных групп. Установлено, что оптимальными для электрофлотационного извлечения фоторезиста являются величины pH, соответствующие интервалу 2–3.

Рассмотрены особенности извлечения нефтепродуктов из сточных вод методом электрофлотации. Изучено влияние основных параметров электрофлотации на эффективность извлечения из сточных вод нефтепродуктов и определены оптимальные параметры флотационного процесса [45].

Авторами [46] представлены результаты извлечения неионного поверхностно-активного вещества (Tween 20) и водного раствора путем электрофлотации, используя в качестве электрода нержавеющую сталь. Целью данного исследования было изучить влияние физико-химических и электролитических параметров на эффективность электрофлотационной системы для извлечения поверхностно-активного вещества. Коэффициент извлечения Tween 20 достиг 75% в нейтральной среде и плотности тока 8 mA/cm^2 . Исходная концентрация сточной воды составляла 10 ККМ. Результаты данного изучения показали, что электрофлотация является наиболее полезным процессом при очистке сточных вод, содержащих органические загрязнения, такие как ПАВ.

Наиболее распространенными загрязнителями сточных вод нефтеперерабатывающих заводов являются нефтепродукты, а одним из часто применя-

емых физико-химических методов очистки сточных вод от нефтепродуктов – флотация. Проведен сравнительный эколого-экономический анализ действующей на НПЗ ОАО “Ангарский нефтехимический комбинат” схемы очистки сточных вод от нефтепродуктов с использованием напорной флотации и предлагаемых в качестве конкурентоспособных схем очистки с использованием электрофлотации и импеллерной флотации. Применение электрофлотации вместо напорной флотации и системы импеллерная флотация–электрофлотация вместо системы механическая очистка–напорная флотация позволяет существенно снизить концентрацию нефтепродуктов на 57% при выпуске сточных вод в р. Ангару [47].

В работе [48] на примере модельных растворов изучена устойчивость эмульсий дизельного топлива (ДТ) в присутствии анионных поверхностно-активных веществ (АПАВ) и неионогенных поверхностно-активных веществ (НПАВ), формируемых в сточных водах различных производств. Показано, что природа ПАВ и их сочетание влияет на дисперсность формируемых эмульсий. Наиболее устойчивые эмульсии ДТ формируются в присутствии додецилбензолсульфоната натрия (NaDBS) в композиции с синтанолом АЛМ-10 (средний гидродинамический радиус 0.224 мкм) и додецилсульфата натрия (NaDDS) в композиции с оксанолом ЦС-100 (средний гидродинамический радиус 0.163 мкм). Для очистки стоков, содержащих примеси ДТ, стабилизированные ПАВ, рекомендуется электрофлотационная технология в сочетании с реагентной обработкой.

В работе [49] исследовано разложение эмульсионных сточных вод от режущих станков электрофлотацией с использованием пульсационного тока. Исследования включали определение плотности тока, времени электролиза, расстояния между электродами и значения рН. Представлена математическая модель процесса на основе регрессионного анализа. При электрофлотации в течение 35 мин, плотности тока 700 А/м², расстоянии между электродами 1.5 см и рН 5 удаление ХПК составляло 99%.

Появилась новая тенденция использования электрического поля в некоторых химических процессах, особенно при химической коагуляции [50]. Оказалось, что электрокоагуляция – перспективный процесс очистки воды. В процессе электрокоагуляции есть два таких явления, как электрофорез и электрофлотация. Они хорошо известны в области электрохимии. В данном исследовании рассматриваются некоторые аспекты коагуляции/флокуляции, электрофореза, электрофлотации и электрокоагуляции.

В работе [51] рассмотрена электрофлотационная очистка сточных вод, содержащих анионные ПАВ. Был изучен процесс переноса кислорода,

учитывая важность уменьшения растворенных органических веществ в промышленных сточных водах. Степень извлечения уменьшается с ростом концентрации анионного ПАВ до критической концентрации и потом заметно растет, удельная площадь поверхности раздела фаз уменьшается в присутствии анионного ПАВ. Чтобы описать влияние рабочих параметров, разработана модель процесса с учетом характеристик водной фазы.

Электрофлотация была разработана для извлечения углеводородов из нефтепромышленных сточных вод. Регулируемый постоянный ток приводит к насыщению газом и к разделению нефти. Нефтяные капли сливаются на поверхности и образуют нефтяной слой, который потом извлекают. Около 200 м³ сточных вод очищались в течение 250 ч на нефтяном месторождении индийской западной нефтеносной провинции. Оценивали содержание нефти в воде на входе и выходе. Содержание нефти после очистки сточных вод составило менее 10 промилле, степень очистки 90–95%. Система имеет дополнительное преимущество из-за образования кислорода, участвующего в окислительном процессе, что снижает БПК, ХПК очищенной воды. Данная технология готова использоваться для очистки сточных вод, загрязненных нефтесодержащими веществами [52].

Составлены математические модели, описывающие характеристики процесса электрофлотации. Проанализировано соотношение качества очистки воды по извлечению нефти и бентонита и энергозатрат на ее осуществление. Установлено, что при минерализации 1 г/л электрофлотация с коксопектовым электродом остается вне конкуренции по затратам электроэнергии, скорости барботажа и эффекту очистки. Алюминий имеет с коксопекком близкие значения затрат электроэнергии и скорости барботажа, однако его применение невыгодно ввиду того, что коксопекковая композиция состоит из отходов нефтепереработки, электроды просты в изготовлении. При минерализации 5, 10, 50 г/л электрофлотация с графитовым электродом имеет максимальные значения скорости барботажа и высокий эффект очистки, но по энергозатратам оправдывает применение лишь при минерализации 5 г/л, где немного превышает минимальный (1–2%) показатель удельных затрат энергии, соответствующий эффекту очистки воды электрофлотатором. При минерализациях 5, 10, 50 г/л электрофлотация с медным электродом (анодом) имеет минимальные затраты энергии, хорошие показатели по эффекту очистки [53].

Показана возможность интенсификации процесса очистки эмульсионных и маслосодержащих сточных вод прокатного производства. При этом для доочистки этих вод используется электрофлотатор с автоматическим регулированием плотности тока и расстояния между электродами. Опытным

Таблица 3. Влияние pH на остаточную концентрацию СПФ-ВЩ и взвешенных веществ при электрофлотации стоков процессов проявления и снятия фоторезиста

pH	Процесс	СПФ-ВЩ		Взвешенные вещества	
		$C_{ост}$, мгО ₂ /л	α , %	$C_{ост}$, мг/л	α , %
2	Проявление	178	78.6	1156	100
3		108	64.4	1156	100
4		286	42.8	880	100
5		318	36.5	320	100
6		318	36.5	110	100
7		387	22.7	—	—
8–13		500	0	—	—

Условия эксперимента: исходные концентрации фоторезиста 500 мгО₂/л, взвешенных веществ 1200 мг/л.

путем установлены режимы доочистки на электрофлотаторе эмульсионных сточных вод станов холодной прокатки с применением при первичной очистке в горизонтальных отстойниках реагента FeCl₃ с малой добавкой H₂SO₄, а также отработанного травильного раствора. Установлен наиболее благоприятный режим доочистки маслосодержащих сточных вод станов горячей прокатки на электрофлотаторе. При исходном содержании маслосодержащих в сточных водах 100 мг/л степень очистки составляет 94–95% [54].

Задачей исследования [55] было определение оптимальных условий для очистки сточных вод от эфиров комбинированным методом электрофлотации и электроокисления в лабораторном реакторе. Было изучено и оптимизировано влияние силы тока, проводимости и времени реакции. Экспериментальные результаты показали, что электрофлотация (предварительная очистка) могла эффективно удалить муть, общее содержание твердых веществ, масел и жиров, ХПК и метанола на 92, 98, 100, 57 и 23% соответственно с использованием алюминиевых электродов. После предварительной очистки сточные воды подвергались электроокислению с использованием анодов Ti/RuO₂. Экспериментальные результаты показали, что в процессе электроокисления можно эффективно удалить остаточный метанол и ХПК. Эффективность очистки составила 68 и 95% соответственно в условиях эксперимента: сила тока 40 мА/см² и время процесса 240 мин.

Проведенные исследования показали, что электрофлотация относится к методам тонкой очистки воды от нефтяных углеводородов с эффективностью, превышающей 90–95%. Экспериментально доказано, что эффективность безреагентной обработки воды электрофлотацией может быть повышена за счет использования газообразного кислорода и промежуточных продуктов, полученных электролизом воды, в качестве окислителей органических загрязняющих веществ [56].

В работе [57] рассмотрены подходы к разработке технологических решений для очистки сточных вод от загрязнений органической природы (нефтепродукты, масла, красители, ПАВ и др.). Технологические решения определяются совокупностью процесса, метода и оборудования, стадий очистки сточных вод, порядка их выполнений и технологических параметров на каждой стадии. Очистка осуществляется с использованием физико-химических и сорбционных способов. Степень очистки сточных вод от лимитирующих загрязнений органической природы составляет 95–99%.

Авторами [58] предложены новые конструкции установок для сбора нефтепродуктов с поверхности водных объектов, для нейтрализации аварийных выбросов нефтепродуктов при их транспортировании по дну естественных акваторий с помощью подводного трубопровода, а также установок для очистки нефтесодержащих сточных вод промышленных предприятий. Приведено описание работы оборудования для доочистки нефтесодержащих сточных вод, включающего в себя электрофлотаторы с неоднородным электрическим полем, с автоматическим регулированием плотности тока, с двумя камерами флотации и газонасыщения.

Исследовано влияние различных параметров переменного и постоянного тока на очистку сточных вод нефтяной промышленности с использованием алюминиевых электродов. Показано, что эффективность удаления нефти и жира, цветности, мутности составляет 95, 97 и 98% соответственно при плотности тока 3 А, времени обработки 3 мин, pH 9.0, энергозатратах 0.280 кВт ч/м³ с расходом электродов 0.12 и 0.18 г [59]. Обращено внимание на образование катодных осадков (Ca, Mg, Fe) гидроксидов, что затрудняет электрофлотационный процесс.

Был исследован электрофлотационный метод очистки искусственных растворов, имитирующих сточные воды, от промывочного грунта, загрязненного буровыми растворами из нефтехимии.

Таблица 4. Эффективность удаления дисперсной фазы гидроксидов Cu, Ni, Fe из системы H₂O–масло–ПАВ–Me(OH)_n

Система	Осаждение (отстаивание)	Микрофльтрация (Ø = 0.1–1 мкм)	Электрофлотация
H ₂ O–масло–ПАВ–Cu(OH) ₂	Cu: 22% Орг.: 45–50%	Затруднена (2, 3 цикл)	Cu: 92% Орг.: 87%
H ₂ O–масло–ПАВ–Ni(OH) ₂	Ni: 30% Орг.: 60–70%	Затруднена (2, 3 цикл)	Ni: 96% Орг.: 92%
H ₂ O–масло–ПАВ–Fe(OH) ₃	Fe: 34% Орг.: 40–45%	Затруднена (2, 3 цикл)	Fe: 80% Орг.: 90%

Условия: масло – 1 мг/л pH 9, ПАВ – 5 мг/л, τ_{отс} – 120 мин, C_{Me} = 50 мг/л, τ_{эф} = 10 мин.

мических скважин. Эксперименты проводились для выявления влияния рабочих условий на удаление свинца, бария и цинка из растворов, содержащих по 15 мг/л каждого металла, представляющих собой типичную концентрацию сточных вод, образующихся в промывных водах при данной очистке. Результаты эксперимента показали, что возможно удалить эти тяжелые металлы методом электрокоагуляции/электрофлотации, достигая эффективности очистки 97%, энергозатраты при использовании нержавеющей стали в качестве анода составляют до 14 кВт ч/м³. Оптимальными условиями очистки были получены при добавлении додецилсульфата натрия, взятого в молярном соотношении 3 : 1, плотность тока около 350 А/м², ионная сила 3.2 × 10⁻³ М, pH 10.0 и время процесса 20 мин. Это исследование показало, что предлагаемый метод подходит для очистки сточных вод от тяжелых металлов, находящихся в буровых растворах нефтяных скважин [60].

Подробно исследована кинетика электрофлотационной очистки нефтесодержащих судовых сточных вод как для безреагентной флотации, так и в присутствии флотореагентов. Установлено непостоянство коэффициента эффективности захвата капель эмульсии пузырьками и его зависимость от времени флотации и скорости барботажа. Получены полуэмпирические зависимости степени извлечения от скорости барботажа и времени флотации. Выработаны рекомендации по практическому использованию электрофлотационной очистки подсланевых вод [61].

В работе [62] модельные сточные воды от нефтепереработки содержали эмульгированные масла до 350 мг/л. В лабораторных экспериментах разрабатывался метод очистки эмульгированных сточных вод в процессе электрофлотации, ячейка имела сечение 8 × 9 см и рабочую высоту 30 см, у ее дна на расстоянии 1.5 см параллельно дну располагались катод из нержавеющей стали и композитный анод на базе титана, рутения и диоксида титана. При подаче на электроды потенциала на их поверхности образовывались водород и

кислород, эффективность удаления масел составила до 99% (pH раствора 4.5, электролит – раствор NaCl).

В работе [63] провели разделение диспергированной нефти от нефтеводяной эмульсии в электрофлотационном аппарате, где находился ряд перфорированных алюминиевых электродов. Исследовали влияние рабочих параметров на производительность аппарата: pH, напряжение, концентрация нефти, продолжительность флотации и солесодержание. Эксперименты проводили для оптимизации электрического ввода в сточную воду. Исследования показали, что при 5.0 В и 0.4 А условия являются оптимальными и энергопотребление составило 0.67 кВт ч/м³. Оптимальное время очистки – 20 мин. Также эффективность удаления нефти с концентрацией 50 мг/л составила 90% при pH 4.7 в течение 30 мин очистки и 94% в течение 30 мин при солесодержании 4 мг/л. Установлено, что уменьшение солесодержания и увеличение содержания нефти в сточных водах повышает эффективность электрофлотационного процесса.

В практике очистки сточных вод сложного состава для разделения взвешенных веществ, эмульсий ПАВ применяют осаждение, фильтрацию, электрофлотацию.

В табл. 4 представлены сравнительные данные, полученные авторами обзора, по очистке сточных вод, содержащих эмульсии (масло), ПАВ и гидроксиды металлов. Преимущество электрофлотационного метода очистки сточных вод по сравнению с осаждением и микрофльтрацией очевидно.

Использование порошкообразного активированного угля становится перспективным решением среди других методов для удаления микрозагрязнителей из сточных вод городских очистных сооружений. Ключевым моментом в этой технологии является полное отделение загруженного порошкообразного активированного угля от сточных вод. Некоторые методы разделения, такие как седиментация, фильтрация, воздушная флотация, центрифугирование, имеют низкую

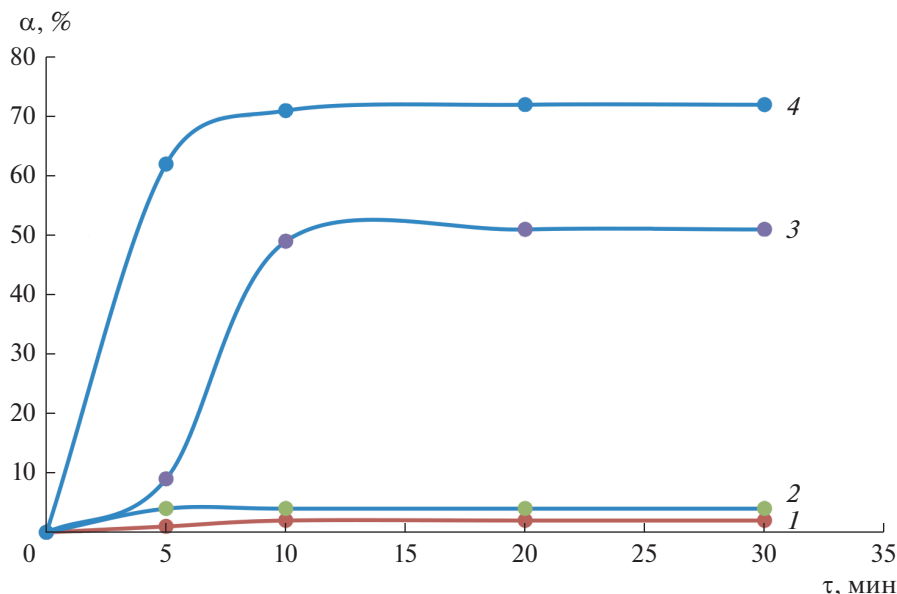


Рис. 3. Кинетическая зависимость степени извлечения ВДУМ из водных растворов в присутствии различных типов ПАВ: 1 – ОУ-Б–NaDDS; 2 – УНЧ–NaDDS; 3 – ОУ-Б–Катинол; 4 – УНЧ–Катинол.

эффективность очистки или высокую стоимость. В этом исследовании сочетание электрокоагуляции с электрофлотацией изучалось в лабораторных экспериментах. Были измерены параметры процесса, включая дзета-потенциал, рост размеров флокулированного осадка, эффективность разделения, распределение частиц порошкообразного активированного угля по размерам и плавающая плотность, чтобы проанализировать их важность и влияние на процесс электрокоагуляции–электрофлотации, который был проведен для разделения порошкообразного активированного угля. Показано, что эффективность сильно зависит от загружаемой шихты, плотности тока и времени удержания. При загрузке шихты 1 кг/м^3 , плотности тока 100 А/м^2 , времени удержания 10 мин, дзета-потенциале, приблизительно равном 0, размер агрегата быстро увеличился до 100 мкм в диаметре. В результате эффективность разделения достигла значения выше 95%.

Авторами обзора опубликован материал по электрофлотационному извлечению высокодисперсных углеродных материалов, в частности углеродных наноконпозиций (УНЧ) и углей марки ОУ-Б [64–66].

Изучена кинетика процесса электрофлотационного извлечения УНЧ и ОУ-Б в присутствии Катинола и NaDDS (рис. 3).

Установлено, что NaDDS подавляет процесс электрофлотации и ОУ-Б, и УНЧ (рис. 3, кривые 1, 2). С катионным ПАВ процесс электрофлотационного извлечения УНЧ протекает более эффективно (73%). По истечении 5 мин электрофлотационного

процесса степень извлечения составляет 60%, а максимальная степень извлечения УНЧ достигается через 10 мин процесса.

Известно, что углеродные материалы широко используются в процессах водоочистки для извлечения красителей, ПАВ, растворителей. Для технологических расчетов важной характеристикой для оценки расхода активных углей в процессе является величина адсорбции ПАВ, которая зависит от природы и концентрации.

В табл. 5 представлены экспериментальные данные по величинам адсорбции, рассчитанной на основании анализа раствора по ХПК до и после процесса сорбции.

Наибольшие значения величин адсорбции наблюдаются для катионных ПАВ. Существенное влияние оказывает и природа ПАВ (см. 1, 2 для анионных ПАВ и 5, 6 для амфотерных ПАВ).

Углеродные наноматериалы обладают уникальными кислотно-основными и адсорбирующими свойствами. Большое влияние на эти свойства оказывает хемосорбированный кислород. Кислород в поверхностных оксидах может быть связан в форме различных функциональных групп, представленных на рис. 4.

Результаты титрования образца углеродного материала показали, что УНЧ содержит 0.29 ммоль/г фенольных групп и 0.067 ммоль/г карбонильных групп, а карбоксильные группы отсутствуют.

Анализ типов функциональных групп показывает, что они обеспечивают формирование отрицательного заряда поверхности. В связи с этим возможность адсорбции анионного ПАВ затруд-

Таблица 5. Влияние концентрации и природы ПАВ на величину адсорбции ($\Gamma_{\text{адс}}$) на активированном угле марки ОУ

C, мг/л	Анионные ПАВ		Катионные ПАВ		Амфотерные ПАВ	
	1	2	3	4	5	6
50	290	250	90	160	60	110
100	410	260	260	270	100	140
250	400	230	770	880	330	340
500	590	209	1015	1220	210	580
750	620	180	1475	1340	200	816
1000	500	50	1915	2380	200	1670

Условия эксперимента: $C(\text{сорбент ОУ}) = 200$ мг/л, $S_{\text{уд}}(\text{сорбент ОУ}) = 825$ м²/г, время 30 мин, 1 – NaDDS, 2 – NaDBS, 3 – СептаПАВ ХСВ50, 4 – СептаПАВ ХЭВ70, 5 – БетаПАВ А30, 6 – БетаПАВ А45.

Таблица 6. Зависимость электрокинетического потенциала, среднегидродинамического радиуса и степени извлечения частиц ВДУМ из водного раствора от природы ПАВ

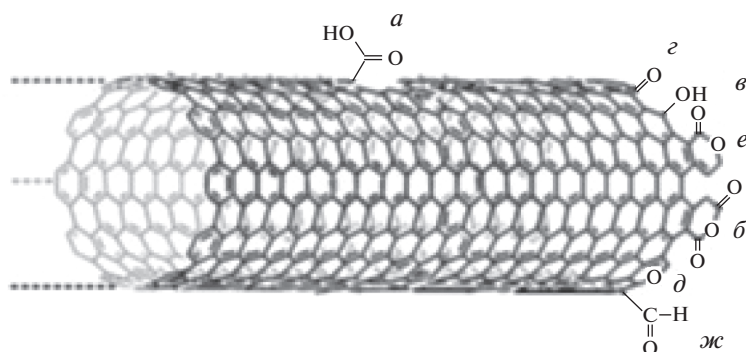
Суспензии	Без ПАВ	NaDDS		Катинол		Тритон X-100	
	УНЧ	УНЧ	ОУ-Б	УНЧ	ОУ-Б	УНЧ	ОУ-Б
α , %	–	5	2	73	52	70	4
ζ , мВ	–20	–16	–34	+4	–12	–12	–23
R , нм	980	960	882	860	816	910	825

Условия эксперимента: $C(\text{ВДУМ}) = 100$ мг/л; $C(\text{ПАВ}) = 100$ мг/л; $C(\text{Na}_2\text{SO}_4) = 500$ мг/л; pH 7.0; $J_v = 0,2$ А/л.

нена, так как поверхность углеродного наноматериала становится достаточно гидрофильной, что затрудняет процесс извлечения частиц из водного раствора. В отличие от анионного ПАВ, катионный и неионогенный ПАВ с легкостью адсорбируются на поверхности частиц, от чего она становится гидрофобной, а электрофлотационная активность увеличивается.

Было изучено влияние гидродинамического радиуса (R , нм) и электрокинетического потенциала (ζ , мВ) на эффективность электрофлотационного извлечения ОУ-Б и УНЧ (табл. 6) в присутствии ПАВ различной природы и без него.

Из данных табл. 6 видно, что УНЧ обладают значительно большим средним гидродинамическим радиусом частиц, а также меньшим значением ζ -потенциала во всех системах с ПАВ и без него, в результате чего степень извлечения данного материала достигает 70–73% в присутствии Катинола и Тритона X-100. Активированный уголь марки ОУ-Б извлекается только в присутствии Катинола на 52%. В системах с NaDDS эффективность электрофлотации не превышает 5%, так как пузырек водорода и частица заряжены отрицательно, и в следствие этого укрупнение флотокомплекса ВДУМ–пузырек не происходит из-за трудности контакта пузырька с поверхностью

**Рис. 4.** Типы функциональных групп, присутствующие в структуре углеродных наноматериалов: а – карбоксильные; б – ангидридные; в – гидроксильные; г – кетонные; д – эфирные; е – лактоновые; ж – альдегидные.

ВДУМ. Подобные эффекты наблюдаются для электрофлотации карбонатов и сульфидов цветных металлов, которые имеют высокие отрицательные значения ζ -потенциала [67].

ЭЛЕКТРОФЛОТАЦИОННЫЕ ПРОЦЕССЫ ИЗВЛЕЧЕНИЯ ДИСПЕРСНОЙ ФАЗЫ БИОСИСТЕМ, МИКРООРГАНИЗМОВ, ВОДОРΟΣЛЕЙ

В последние 10–15 лет растет число публикаций по применению электрофлотационной технологии для извлечения дисперсной фазы, биомассы микроорганизмов, пищевых отходов в сточных водах, водорослей, активного ила и других биосистем [68–73].

Часто электрофлотация применяется с мембранными, электромембранными и фильтрационными процессами.

Проведены исследования по электрофлотационному разделению микробиологических сред методом электрофлотации [68, 69]. Максимальная степень разделения 90–95%. Электрофлотация значительно уменьшает количество погибших клеток микроорганизмов (6–12%) по сравнению с ультрафильтрацией (80–90%) с использованием флокулянтов.

Предложено использовать электрофлотационный процесс для извлечения белка из технологических растворов [70, 71].

Проведенные экспериментальные исследования показали, что электрообработка отработанной культуральной жидкости (ОКЖ) с разделительной перегородкой является более эффективным способом очистки, чем обработка без перегородки. Использование электрообработки с перегородкой, в частности с ионообменной мембраной, позволяет не только очищать ОКЖ, но и регулировать ее ионный состав. Количество взвешенных частиц в культуральной жидкости, оцениваемое по величине оптической плотности, уменьшается при электрообработке ОКЖ с разделительной перегородкой в 10–100 раз. Более глубокая очистка сточных вод возможна с использованием комбинированных способов, включая физико-химические и биологические [72].

В работе [73] электрофлотация была использована как вспомогательный метод очистки активного шлама и для увеличения эффективности разделения фаз твердой и жидкой, которое имеет важное значение в поддержании качества сточных вод. Было исследовано влияние осаждаемости шлама путем проведения серии непрерывных и полунепрерывных экспериментов. Результаты непрерывных экспериментов показали, что эффективность уплотнения с использованием электрофлотации составила от 2.6 до 9.2 раз больше, чем гравитационное осаждение. Эффективность

очистки незначительно влияет на характеристики осаждения шлама. В непрерывных электрофлотационных экспериментах концентрация твердых веществ в пенном слое составила больше 1 г/л. Более того, объемная доля газа в пенном слое увеличивается с ростом соотношения газ/твердое. Благодаря этому пенный слой становится более стабильным. На основе результатов, полученных из экспериментов в бескислородном/кислородном (Б/К) реакторе, комбинированном с электрофлотационным аппаратом, он успешно работал в течение 4 мес. По сравнению с обычными бескислородными/кислородными процессами, использующих метод очистки гравитационным осаждением, большая эффективность очистки и уплотнения была достигнута в системе ЭФ–БК. Полученные результаты показывают, что электрофлотация эффективна для разделения жидких и твердых фаз плохо осаждаемого шлама.

Проведены исследования [74] по электрофлотационному методу выделения биомассы микроорганизмов. Анализ полученных данных показал, что скорость электрофлотации с разделением электродных пространств на анодное и катодное в два раза превышает скорость простой флотации.

Метод Тагучи [75] был применен в процессе очистки барды и для оценки эффективности процесса электрокоагуляции при удалении всех твердых веществ, мутности и углерода. Были получены степени очистки 50, 89 и 25% от общего содержания твердых веществ, мутности и органических веществ соответственно и 61% – ХПК. Для определения, какие соединения могут образоваться на поверхности электродов, была использована ИК-спектроскопия с преобразованием Фурье.

Изучено [76] влияние электрофлотационной обработки на элементный и химический состав, кислотность, растворимость белка, оптические свойства творожной сыворотки, а также на ее органолептические характеристики. Исследована возможность применения сыворотки, прошедшей мембранную электрофлотационную обработку, для производства кисломолочных напитков. Обсуждаются физические механизмы явлений, приводящих к изменениям элементного состава сыворотки после электрофлотации [77].

Авторами [78] изучено электрофлотационное извлечение глобулина из модельных растворов. Для определения диапазона pH, наиболее благоприятного для выделения белка в виде дисперсной фазы, была исследована зависимость оптической плотности раствора в диапазоне pH 1.5–12.5.

Из полученных экспериментальных результатов было сделано предположение об эффективности извлечения дисперсной фазы каким-либо способом в интервале pH 4–6, отвечающему области наименьшей растворимости белка.

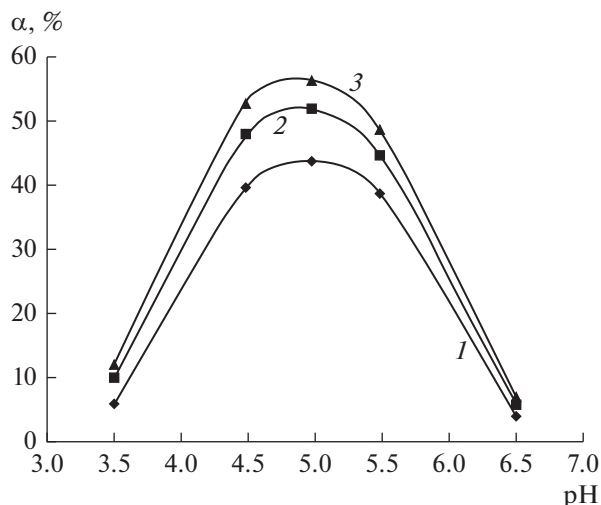


Рис. 5. Зависимость степени извлечения глобулина от pH для различных времен электрофлотации (концентрация глобулина 1000 мг/л, $i_s = 100 \text{ А/м}^2$): 1 – 20 мин; 2 – 30; 3 – 40 мин.

Экспериментально определенный ζ -потенциал частиц положителен при $\text{pH} < 4$ и отрицателен при $\text{pH} > 4.1$.

В области $\text{pH} 4\text{--}4.5$ происходит перезарядка поверхности дисперсной фазы. Заряд частицы практически полностью определяется электролитической диссоциацией аминокислотных остатков белка, проявляющих амфотерные свойства.

Кинетика процесса извлечения глобулина довольно медленная по сравнению с электрофлотационным извлечением гидроксидов тяжелых металлов. При малых концентрациях глобулина время обработки до выхода процесса на стационарный уровень составляет 20 мин, тогда как для больших концентраций (1000 мг/л и выше) требуется не менее 40 мин.

Степень извлечения глобулина электрофлотацией сильно зависит от pH, зависимость имеет четко выраженный максимум. Так, при $\text{pH} 4.5\text{--}5.5$ эффективность электрофлотации выше в 6–8 раз, чем при $\text{pH} 3.5$ и 6.5 (рис. 5).

Область pH, отвечающая наибольшему извлечению глобулина, соответствует области pH, в которой наблюдается максимальное оптическое поглощение (мутность) раствора глобулина и ζ -потенциал дисперсной фазы имеет небольшую отрицательную величину.

Электрокоагуляция и электрофлотация – это эффективные методы очистки сточных вод ресторанов, особенно для удаления масел и жиров. Автором была создана модель для очистки сточных вод ресторана методом электрокоагуляции и электрофлотации. Отмечено, что для электрокоагуляции, где происходит растворение анода (Al), необходима высокая электропроводность сточ-

ной воды, где скорость процесса значительно возрастает. Модель предусматривает оптимальные условия эксплуатации. Оптимальные рабочие условия: межэлектродное расстояние 3.6 см, время процесса 30 мин и плотность тока 43 А/м^2 . В таких условиях эффективность электрофлотационного удаления масел и жиров составляла больше 95%. Когда проводимость сточных вод была меньше 3000 мСм/см , электрокоагуляция не играла доминирующую роль и эффективность очистки варьировалась от 68 до 72%. Когда проводимость сточных вод была больше 3500 мСм/см , электрокоагуляция играла доминирующую роль, эффективность очистки варьировалась от 51 до 90% [79].

Рассмотрены основные технологические аспекты, связанные с электрофлотационной обработкой сточных вод микробиологических производств. Показано, что электрофлотационная обработка сточных вод позволяет существенно снизить содержание органических веществ, находящихся в растворенном и взвешенном состоянии. Установлены интервал времени электрофлотационной обработки сточных вод и примерные энергетические затраты [80].

В работе [81] дан анализ последовательности стадий очистки сточных вод предприятий мясной промышленности. Исследована возможность очистки сточных вод электрофлотокоагуляционным методом. Исследовано влияние параметров ведения процесса и размера перфорации применяемых электродов на эффективность очистки.

Разработан [82] модифицированный состав многокомпонентного рассола для шприцевания цельномышечных мясных продуктов. В составе рассола используется молочная сыворотка, обработанная методом электрофлотации, и изолят белка рапса. Для устранения существующих недостатков электрофлотационного разделения компонентов сыворотки предложен аппарат для электрофлотационной обработки, в котором ток через сыворотку не протекает. Предлагаемая рецептура шприцовочного рассола позволяет не только повысить биологическую ценность продукции (запеченные куриные окорочка), но и целенаправленно формировать функционально-технологические свойства (водосвязывающую, влагоудерживающую способность) мяса птицы, отказавшись от использования гидроколлоидов.

В производстве яблочного сока пытаются найти упрощенную технологию, которая позволит быстро осветлить яблочный сок [83]. Данное исследование дает оценку возможностям электрофлотационного процесса, который используется в качестве альтернативы осветления яблочного сока. Осветление яблочного сока методом электрофлотации сначала было проведено при различных значениях плотности тока ($10, 20$ и 40 мА/м^2) в

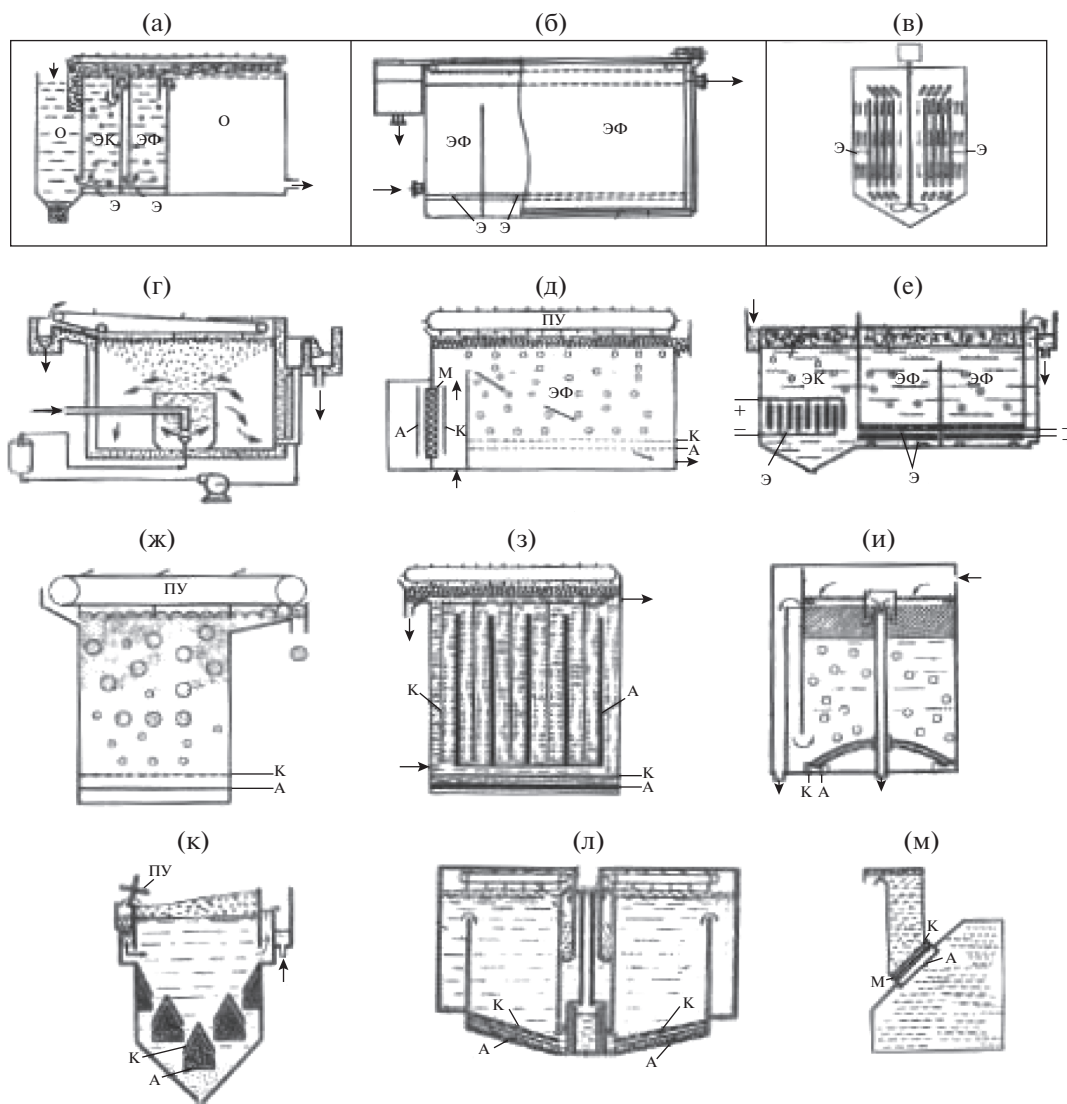


Рис. 6. Конструкции электрофлотационных аппаратов.

присутствии и отсутствие желатина. Эксперименты показали, что электрофлотационное осветление без добавок больше уменьшало содержание танинов и протеинов. Однако содержание протеина уменьшалось за счет пектиназы. Добавление желатина в электрофлотацию улучшает процесс очистки. Самая высокая концентрация, которая использовалась в данном исследовании (200 мг/л), привела к большему уменьшению танина и протеина, и оптимальная плотность тока составила 20 мА/м². Мутность, исследуемая в соках и удаленная методом электрофлотации, была в среднем ниже 10 НЕМ, но выше 2 НЕМ, которая обычно требовалась для производства очищенного сока.

В исследовании [84] оценивали двухступенчатый переменный аэрационный биореактор, оборудованный электрофлотационным аппаратом для удаления азота в течение короткого времени

гидравлического задержания сточных вод на очистном сооружении. Под влиянием соотношения ХПК к общему содержанию неорганического азота, равного 300/30 мг/л, эффективность удаления азота составила около 70% при соотношениях, равных 0.17 и 0.27. Под влиянием ХПК высокой концентрации (500 мг/л) эффективность очистки от общего содержания азота составила 73.4% при соотношении углерода к азоту С:N, равном 10, и даже выше (80.4%) при С:N, равном 16.6. Увеличенная концентрация смешанного раствора взвешенных частиц (>6000 мг/л) при высокой загрузке ХПК эффективно поддерживалась с помощью электрофлотационной очистки.

Электрофлотация была изучена [85] как процесс конечной очистки активированного шлама и метод увеличения эффективности очистки и утолщения слоя. Во время работы биологическо-

го реактора, комбинированного с электрофлотационным аппаратом, наблюдалось ухудшение эффективности очистки. Степень осаждения на электродах является причиной его грубой поверхности и значительного увеличения размера электролитических пузырей. Средний размер пузыря изначально составляла 34 мкм и увеличивался до 80 мкм после 150 ч гидролиза. Рентгеновская дифрактометрия и сканирующая электронная микроскопия в дальнейшем была охарактеризована по масштабу осаждения $\text{Ca}(\text{CO}_3)$ и $\text{Mg}(\text{OH})_2$. Переключая полярность электрического тока определенно облегчилось увеличение размера пузыря. Очистка вместе с мутными стоками составили меньше 2 НЕМ. Эффективность уплотнения, с концентрацией ретур активированного шлама более 15 г/л, была дополнительным преимуществом в электрофлотационной очистке.

Целью исследования [86] было оценить разделение биомассы морской водоросли методом электрофлотации с электродами спиралевидной формы, используя алюминиевые и железные трубочки, и определить загрязнение металла, присутствующего в сточных водах и биомассе. Во время экспериментов контролировали как время, так и электрический ток. Самые подходящие условия для проведения опыта включали использование железного электрода в течение 30 мин при силе тока, равной 3 А, в то время как алюминиевый электрод эффективно работал в течение 20 мин при силе тока 3 А. Влияние электрофлотации на концентрацию алюминия или железа в очищенных сточных водах имеет большое значение, и использование железных электродов может быть менее вредным для здоровья людей и животных из-за более низкой токсичности оставшихся ионов железа в сточных водах, чем алюминия.

В последнее время восстановление биоэнергии из шлама биомассы привлекло повышенное внимание из-за высокой потребности в возобновляемых источниках энергии. В целях повышения производства метана из шлама биомассы электрохимическая очистка может быть использована как новая и эффективная предварительная очистка для гидролиза шлама. В этом исследовании сочетание электрофлотационной и электроокислительной предварительной очистки было применено для улучшения анаэробного разложения шлама. Электрофлотация была эффективна для разделения флокулированного осадка в смешанной жидкости и привела к уменьшению объема осадка больше чем на 60% после 10 мин работы при плотности тока, равной 4.7 мА/см² [87].

Авторы [88] исследовали удаление микроводорослей из вод плотины Эль-Гриб методом электрофлотации с использованием нержавеющей стальных электродов. Полученные результаты показывают, что электрофлотация — отличный способ

очистки от микроводорослей (~100%). Рассматривалось влияние параметров, таких как плотность тока I , исходное значение pH и расстояние между электродами d . Оптимальные условия: $I = 170 \text{ А/м}^2$, $d = 1 \text{ см}$, время опыта 15 мин при pH 7.8.

Некоторые виды микроводорослей имеют высокие продуктивность и содержание липидов, которые делают их хорошими кандидатами для производства биодизельного топлива. Разделению биомассы и разрушению клеток — важная стадия в производстве биодизельного топлива из микроводорослей. В этой работе исследовали основы электрофлотации при переменном токе (ЭФПТ) с нерастворимыми электродами для одновременного сбора водорослей и разрушения клеток из смешанных микроводорослей, полученных из отходов стабилизационных бассейнов для доочистки. Эффективность очистки оценивали при использовании хлорофилла и мути. Эффективность очистки достигла 99% в присутствии хлорофилла и 95% в присутствии мути после 140 мин, что привело к выходу, который составил 14%. Процесс ЭФПТ является хорошей возможной технологией для одновременного сбора водорослей и разрушения клеток [40].

В исследовании [89] электрофлокуляция использовалась для сбора частиц гумуса в загрязненных сточных водах. Использование различных химических добавок, таких как $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, $\text{Al}(\text{OH})_3$, CaCl_2 , CaO и Na_2SiO_3 , также были успешно исследованы и улучшили процесс электрофлокуляции. Хотя высокий отрицательный электрический заряд гумуса является причиной трудностей при флокуляции и коагуляции, но он усиливает процесс флокуляции при использовании электрофлотации. В дальнейшем сравнили результаты испытания в мерном цилиндре и результаты электрофлокуляции. Можно сделать вывод, что загрязненная вода была полностью обеззаражена (т.е. все взвешенные коллоидные частицы были удалены из воды) методом электрофлокуляции. Степень удаления $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, $\text{Al}(\text{OH})_3$, CaCl_2 , CaO и Na_2SiO_3 после электрофлокуляции в среднем составила 91, 98, 93, 85, 95 и 94% соответственно.

Авторы [90] применяли электрофлотацию для извлечения порошкообразного активированного угля, используемого для удаления микроорганизмов из сточных вод. Эффективность процесса зависит от природы дисперсной фазы, плотности тока, времени извлечения, величины ζ -потенциала. В оптимальных условиях степень извлечения достигает 95%.

Водоросли в поверхностной воде являются давней проблемой по всему миру из-за их неблагоприятного воздействия на питьевую воду. В работе [91] было исследовано удаление водорослей методом электрокоагуляции—флотации (ЭКФ). Результаты показали, что алюминий более эф-

фективный материал для удаления водорослей, чем железо. Были определены оптимальные параметры: плотность тока 1 мА/см^2 , рН 4–7, температура воды 18–36°C, плотность упаковки водорослей 0.55×10^9 – 1.55×10^9 клеток/л. В оптимальных условиях 100% эффективность удаления достигается с энергопотреблением 0.4 кВт ч/м^3 . Процесс ЭКФ хорошо протекает в кислой и нейтральной среде. При низких исходных значениях рН (4–7) плотность упаковки водоросли эффективно уменьшалась в процессе ЭКФ. Исходная плотность упаковки и температура воды могут влиять на удаление водорослей. Результаты показали, что процесс ЭКФ эффективен для удаления водорослей и с технической, и с экономической точки зрения.

Исследование [92] проводилось для обеззараживания бытовых сточных вод методом электрофлотации в реакторе полупромышленного масштаба. Для определения самых устойчивых рабочих параметров системы были исследованы различные значения плотности тока, проводимости. Применение плотности тока 14 А/м^2 , добавление 0.5 г/л NaCl и использование расхода $0.33 \text{ м}^3/\text{ч}$ привело к 97, 93, 99, 91 и 99% очистки от содержания твердых веществ, мутности, масел и жира, бионической потребности кислорода и общего количества бактерий соответственно. Стоимость очистки сточных вод составила $0.36 \text{ \$}$ за 1 м^3 , учитывая потребление электроэнергии и твердого хлорида. Таким образом, данное исследование показывает, что электрофлотация – многообещающий альтернативный метод очистки загрязненных бытовых сточных вод.

Электрофлотационная технология – развивающийся новый метод обезвоживания растворов, содержащих микроводоросли, и очистки воды с помощью удаления частиц. Технология начала развиваться в рамках проекта, который был направлен на исследование концентрирования микроводорослей для экстракции липидов для нефтепроизводства. Начальные результаты показали, что метод Фарадея способен концентрировать водоросли от 7 до 82 г/л, в то время как очищенная площадь составляет 2 г/л. Кроме того, электрохимическая технология разделения водорослей привела к флотации слоев, которые легко могут обезжирить поверхность очищенного раствора. Данная технология может быть использована для водоочистки от водорослей как соленой воды, так и пресной [93].

С использованием электрохимических процессов были исследованы сточные воды из водохранилищ, расположенных в городе Чжоушань (восточное побережье Китая). При электролизе образовывался аммиак, нитриты косвенно окислялись до NOCl , в то время как органические соединения непосредственно окислялись на по-

верхности анода. Чтобы достичь одновременного удаления общего аммиачного азота (ОАА), нитрита ($\text{NO}_2\text{-N}$) и ХПК, плотность тока должна превышать 23.4 А/м^2 . Взвешенные частицы эффективно отделили из сточных вод электрофлотационным методом, в то время как плотность тока была ниже 25 А/м^2 . Время пребывания незначительно влияет на удаление ОАА, $\text{NO}_2\text{-N}$ и взвешенных частиц. Однако эффективность удаления ХПК была сильно связана со временем пребывания. Экспериментальные результаты определили оптимальные рабочие условия: плотность тока 25 А/м^2 и время пребывания 40 мин. В таких условиях потребление энергии составило 1.75 кВт ч/м^3 [94].

ЭЛЕКТРОФЛОТАЦИОННОЕ ОБОРУДОВАНИЕ

Для реализации технологий очистки сточных вод необходимо современное высокоэффективное оборудование. В ряде обзоров, монографий приводятся фотографии, конструкции, патенты на электрофлотационные установки.

По технологическому назначению электрофлотационное оборудование можно разделить на шесть основных типов [95]:

осветляющее – для очистки сточных вод от взвеси веществ;

разделяющее – для разделения суспензии и эмульсии;

концентрирующее – для получения пенного продукта флотоконцентрата;

уплотняющее – для уплотнения осадка с целью снижения влажности флотошлама;

генерирующее газ – для насыщения дисперсной среды газами во флотации;

кондиционирующее – для улучшения процессов флокуляции.

Ряд конструкций электрофлотационных аппаратов представлены в работе [4].

Интересные конструкции электрофлотационных установок приведены в монографиях [4, 96–101] и ряде обзорных статей [102, 103] для решения задач очистки сточных вод и интенсификации процессов обогащения цветных металлов.

Схема электрофлотаторов, предложенных в [4], представлена на рис. 7.

В литературе часто публикуют данные по использованию электрофлотации с растворимыми (Fe, Al-анодами), нерастворимыми (Ti, оксиды металлов) и комбинированными (растворимыми в первой камере и нерастворимыми во второй камере) [5, 6].

Наиболее интересным является электрофлотационный процесс с нерастворимыми анодами, так как исключается загрязнение флотоконцен-

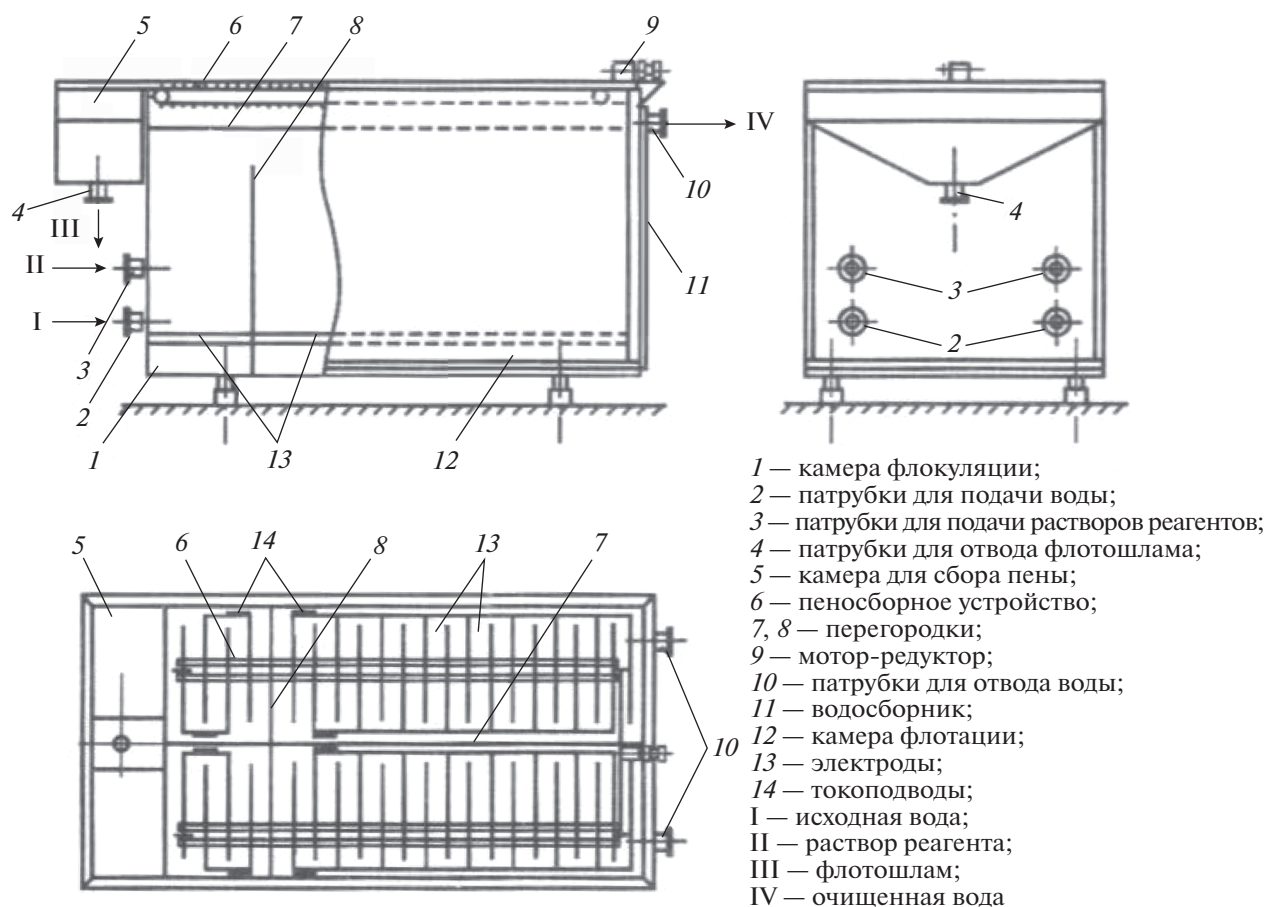


Рис. 7. Схема электрофлотатора.



Рис. 8. Электрофлотационные аппараты.



Рис 9. Передвижная электрофлотационная установка.

трата и воды продуктами растворения гидроксидов железа и алюминия.

Электродные материалы, которые используются в электрофлотационном процессе в качестве катода, должны соответствовать следующим критериям. Катод, как правило, нержавеющая сталь или сталь, покрытая никелем, обеспечива-

ющим минимальные значения перенапряжения выделения водорода, что важно с точки зрения энергозатрат на 1 м³ сточных вод и влияет на дисперсионный состав пузырьков водорода. Исследования показали, что эффективность электрофлотационного извлечения на катодах, покрытых Ni (низкое перенапряжение H₂), на 10–15% выше, чем на катодах с покрытием Zn (высокое перенапряжение H₂) [4].

Относительно анодных материалов авторы публикаций часто используют термин “растворимый анод” (Fe, Al) и “нерастворимый анод” (Ti/оксид). Первое относится к методу электрокоагуляции, второе к электрофлотации.

Обзоры по нерастворимым анодным материалам [104, 105] показывают, что наиболее часто применяют электроды Ti|I₂O₂ + TiO₂; Ti|RuO₂ + TiO₂; Ti|TiO₂ + I₂O₂ + SnO₂ + Sb₂O₅; Ti|TiO₂ + RuO₂ + SnO₂ [7]. Данные электроды коррозионно-устойчивы и имеют высокую каталитическую активность к реакциям выделения Cl₂, O₂ в растворах различного состава.

Перспективным электродом является электрод на основе Ti|Co₃O₄ [4], а также оксидов Ti|PbO₂ [5], Ti|PbO₂ + оксид [6]. Использование анодов на основе Ti с оксидами металлов позволяет сократить межэлектродное расстояние до 5–10 мм (в промышленных аппаратах) и снизить расход электроэнергии в 1.5–2 раза на сточных водах с низкой концентрацией солевых компонентов.

Фотографии промышленных электрофлотационных аппаратов, реализованных для очистки

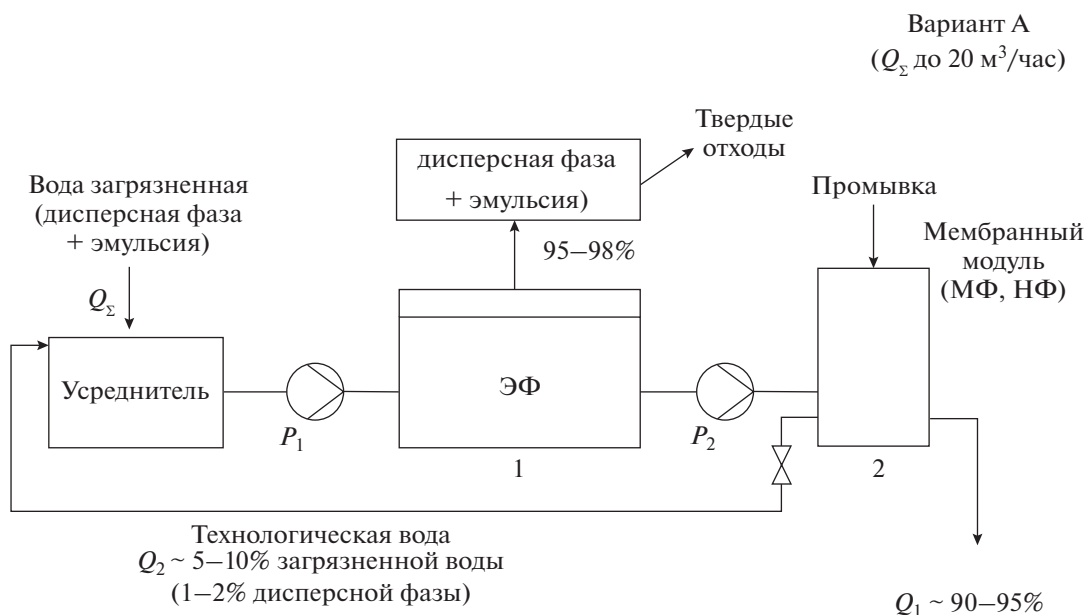


Рис 10. Принципиальная схема электрофлотомембранного процесса очистки сточной воды.



Рис. 11. Установки для обеспечения электрофлотомембранного процесса.

сточных вод от ИТМ и органических загрязнений, представлены на рис. 8.

Один из вариантов передвижной электрофлотационной установки, сделанной в США по разработкам РХТУ им. Д.И. Менделеева [102], представлен на рис. 9.

Принципиальная схема электрофлотационной технологии для очистки сточных вод, часто реализуемой в России, представлена на рис. 10.

Как показали авторы, при реализации данной технологии наблюдается высокая эффективность процесса, низкие энергозатраты и стабильность работы в условиях сложного состава воды, загрязненной органическими продуктами (эмульсии, ПАВ и др.).

Фотографии установок для обеспечения электрофлотомембранного процесса представлены на рис. 11.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Анализ литературы и опыт практического применения установок показывают, что электрофлотационный метод позволяет существенно расширить технологические возможности традиционных методов реагентной очистки и разделения гетерогенных смесей, более полно использовать природное сырье, снизить потери ценных веществ в процессах производства.

Научные исследования, практика и опыт эксплуатации выявили ряд несомненных преимуществ электрофлотационного метода, основными из которых являются следующие:

короткое время процесса (5–10 мин) и высокая степень (до 99%) очистки;

возможность одновременного извлечения примесей, имеющих различный фазово-дисперсный состав от 10 до 100 мкм;

сравнительно небольшой расход электроэнергии (от 0.1 до 0.3 кВт ч/м³);

образование мелкодисперсных газовых пузырьков, обладающих высокой адгезионной способностью к извлекаемым примесям, и эффективная коагуляция дисперсной фазы;

возможность плавного регулирования расхода газовых пузырьков для управления процессом;

благоприятное влияние электрического поля на изменение физико-химических свойств очищаемой дисперсной системы, интенсифицирующее процесс коагуляции и хлопьеобразования;

отсутствие вторичного загрязнения воды (нерастворимые электроды);

дополнительная деструкция растворенных органических примесей и обеззараживание воды за счет протекания окислительно-восстановительных процессов на электродах и в объеме воды;

рабочий объем флотационных аппаратов в 10–20 раз меньше по сравнению с объемом отстойников, время осаждения и электрофлотации отличается в 3–5 раз;

получение пенных продуктов с более низкой влажностью (90–95%), чем влажность осадка, образующегося в отстойниках (95–99.8%);

возможность извлечения дисперсной фазы и эмульсий одновременно.

Перечисленные выше преимущества объясняют то внимание, которое уделяется разработке и совершенствованию электрофлотационного процесса во многих странах мира, в том числе и в России.

Экспериментальные результаты, представленные в таблицах и на рисунках, получены авторами обзора в Российском химико-технологическом университете им. Д.И. Менделеева.

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.

ОБОЗНАЧЕНИЯ

C	концентрация, мг/л
Δd	изменение значения среднего гидродинамического диаметра, %
J_v	объемная плотность тока, А/л
pH	водородный показатель
α	степень извлечения, %
ζ	электрокинетический потенциал, мВ
κ	удельная электропроводность, мСм/см
τ	время электрофлотации, мин

ИНДЕКСЫ

Me	металл
Max	максимальное значение
Min	минимальное значение
исх.	исходное значение
кон.	конечное значение
ср.	среднее значение

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *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. № 4. P. 369. [*Колесников В.А., Ильин В.И., Бродский В.А., Колесников А.В.* Электрофлотация в процессах водоочистки и извлечения ценных компонентов из жидких техногенных отходов // *Теорет. основы хим. технологии.* 2017. Т. 51. № 4. С. 361.]
2. *Matis K.A.* Flotation as a Separation Process. N.Y.: Wiley, 2015.
3. *Шухенина Э.М., Багров В.В., Десятов А.В., Зубков А.А., Камруков А.С., Колесников В.А., Константинов В.Е., Ксенофонов Б.С., Новиков Д.О.* Вода техногенная: проблемы, технология, ресурсная ценность. М.: МГТУ им. Н.Э. Баумана, 2015.
4. *Колесников В.А., Ильин В.И., Капустин Ю.И. и др.* Электрофлотационная технология очистки сточных вод промышленных предприятий / Под. ред. Колесникова В.А. М.: Химия, 2007.
5. *Дресвянников А.Ф., Дресвянников Ф.Н., Ситников С.Ю.* Электрохимическая очистка воды. Казань: Акад. наук Респ. Татарстан. ФОН, 2004.
6. *Ковалев В.В., Ковалева О.В.* Теоретические и практические аспекты электрохимической обработки воды: монография. Кишинэу: Полигр. центр Молд. гос. ун-та, 2003.

7. *Евич (Хохрина) Н.А., Ильин В.И.* Анализ патентной информации в области очистки воды электрохимическими методами // *Успехи в химии и хим. технол.* 2009. Т. 23. № 10. С. 58.
8. *Esfandyari Y., Mahdavi Y., Seyedsalehi M., Hoseini M., Safari G.H., Ghozikali M.G., Kamani H., Jaafari J.* Degradation and biodegradability improvement of the olive mill wastewater by peroxi-electrocoagulation/electrooxidation-electroflotation process with bipolar aluminum electrodes // *Environmental Science and Pollution Research.* 2014.
9. *Balla W., Essadki A.H., Gourich B., Dassaa A., Chenik H., Azzi M.* Electrocoagulation/electroflotation of reactive, disperse and mixture dyes in an external-loop airlift reactor // *J. Hazardous Mater.* 2010. V. 184. № 1–3. P. 710.
10. *Bouyakoub A.Z., Kacha S., Ouhib R., Bellebia S., Lartiges B.* Combined treatment of a textile effluent containing reactive dyes by coagulation-flocculation and electroflotation // *Revue des Sciences de l'Eau.* 2010. V. 23. № 1. P. 89.
11. *Merzouk B., Madani K., Sekki A.* Using electrocoagulation-electroflotation technology to treat synthetic solution and textile wastewater, two case studies // *Desalination.* 2010. V. 250. № 2. P. 573.
12. *Gamage N.P., Chellam S.* Mechanisms of physically irreversible fouling during surface water microfiltration and mitigation by aluminum electroflotation pretreatment // *Environ. Sci. Technol.* 2014. V. 48. № 2. P. 1148.
13. *Shemi A., Hsieh J., Lee D.* Clarification of flexographic wastewater by electrocoagulation and electroflotation // *Appita J.* 2014. V. 67. № 3. P. 212.
14. *Sun H., Zhang C.* Обесцвечивание сточных вод от процессов окрашивания и печатания тканей периодической электрокоагуляцией // *J. Safety and Environ.* 2010. V. 10. № 2. P. 44.
15. *Wang C.-T., Chou W.-L., Kuo Y.-M.* Removal of COD from laundry wastewater by electrocoagulation/electroflotation // *J. Hazardous Mater.* 2009. V. 164. № 1. P. 81.
16. *Merzouk B., Gourich B., Sekki A., Madani K., Chibane M.* Removal turbidity and separation of heavy metals using electrocoagulation-electroflotation technique: A case study // *J. Hazardous Mater.* 2009. V. 164. № 1. P. 215.
17. *Mansour L.B., Kesentini I.* Treatment of effluents from cardboard industry by coagulation-electroflotation // *Journal of Hazardous Materials.* 2008. V. 153. № 3. P. 1067.
18. *Essadki A.H., Bennajah M., Gourich B., Vial Ch., Azzi M., Delmas H.* Electrocoagulation/electroflotation in an external-loop airlift reactor-Application to the decolorization of textile dye wastewater: A case study // *Chem. Eng. Process.* 2008. V. 47. № 8. P. 1211.
19. *Merzouk B., Madani K., Sekki A.* Treatment characteristics of textile wastewater and removal of heavy metals using the electroflotation technique // *Desalination.* 2008. V. 228. № 1–3. P. 245.
20. *Zodi S., Merzouk B., Potier O., Lapicque F., Leclerc J.-P.* Direct red 81 dye removal by a continuous flow electro-

- coagulation/flotation reactor // *Sep. Purif. Technol.* 2013. V. 108. P. 215.
21. Колесников В.А., Капустин Ю.И., Матвеева Е.В. Роль межфазных явлений в электрофлотационной технологии извлечения эмульсий // Тез. докл. 17-й Менделеевский съезд по общ. и прикл. химии. Казань, 2003. Т. 3. С. 204.
 22. Назаров В.Д., Назаров М.В., Хабибуллина М.Р. Очистка нефтесодержащих вод электрофлотацией // *Приволж. науч. журн.* 2013. № 2. С. 108.
 23. Райзер Ю.С., Назаров М.В. Очистка нефтесодержащих сточных вод с применением электрофлотации // *Башк. хим. журн.* 2010. Т. 17. № 2. С. 142.
 24. Назаров В.Д., Назаров М.В. Очистка нефтесодержащих вод электрофлотацией // *Защита окружающей среды в нефтегаз. комплексе.* 2009. № 2. С. 49.
 25. Hosny A.Y. Electroflotation technique for removing petroleum oil waste // *Bulletin Electrochemistry.* 1991. V. 7. № 1. P. 38.
 26. Максимов Е.А., Остемин А.А. Интенсификация очистки эмульсионных и маслосодержащих сточных вод прокатного производства методом электрофлотации // *Металлург.* 2014. № 11. С. 27.
 27. Ильин В.И. Совершенствование и интенсификация технологических процессов физико-химической очистки сточных и природных вод. М.: РХТУ, 2013.
 28. Минаева И.А., Колесников В.А., Капустин Ю.И., Матвеева Е.В. Использование флотореагентов при электрофлотационной очистке подсланевых вод // *Речной транспорт (XXI век).* 2009. № 3(39). С. 72.
 29. Бондарева Г.М., Колесников В.А., Воробьева О.И., Капустин Ю.И. Исследование процесса электрофлотационной очистки сточных вод, содержащих дизельное топливо и поверхностно-активные вещества анионного типа // *Хим. пром-сть сегодня.* 2008. № 10. С. 42.
 30. Матвеева Е.В., Колесников В.А., Вараксин С.О. Очистка сточных вод химических и нефтехимических предприятий от взвешенных веществ и нефтепродуктов методом электрофлотации // *Экология производства: Химия и нефтехимия. Информ. бюлл.* 2006. № 2(4). С. 1.
 31. Матвеева Е.В., Колесников В.А., Капустин Ю.И., Воробьева О.И. Исследование механизма электрофлотационного извлечения моторных топлив из сточных вод, загрязненных нефтепродуктами // *Защита окружающей среды в нефтегаз. комплексе.* 2006. № 8. С. 33.
 32. Гафаров Г.А. Электрофлотационная очистка сточных вод от нефтепродуктов // *Водоснабжение и канализация.* 2011. № 5. С. 80.
 33. Бондарева Г.М., Воробьева О.И., Капустин Ю.И., Колесников В.А. Исследование процесса электрофлотационной очистки сточных вод, содержащих примеси бензина и поверхностно-активных веществ // *Хим. пром-сть сегодня.* 2010. № 1. С. 34.
 34. I'in V.I., Sedashova O.N. An electroflotation method and plant for removing oil products from effluents // *Chemical and Petroleum Engineering.* 1999. V. 35. № 7–8. P. 480. [Ильин В.И., Седашова О.Н. Электрофлотационный метод и установка для удаления нефтепродуктов из сточных вод // *Химическое и нефтегазовое машиностроение.* 1999. Т. 35. № 7–8. С. 480.]
 35. Овчаренко А. Г., Старыгин В. С. Очистка сточной воды автомобильных станций // *Водоочистка.* 2013. № 7. С. 14.
 36. Александров И.В., Родюшкин О.И., Ибраев К.С. Электрофлотационная очистка сточных вод коксохимического производства от смол и масел // *Кокс и химия.* 1992. № 7. С. 41.
 37. Ильин В.И., Колесников В.А., Паршина Ю.И. Обезвреживание сточных вод коксохимического производства с использованием электрофлотации // *Кокс и химия.* 2003. № 7. С. 43.
 38. Александров И.В., Родюшкин О.И., Ибраев К.С. Современное состояние очистки сточных вод коксохимического производства // *Научные и технические аспекты охраны окружающей среды.* 1991. № 11. С. 71.
 39. Khosla N.K., Venkatachalam S., Somasundaran P. Pulsed electrogeneration of bubbles for electroflotation // *J. Applied Electrochemistry.* 1991. V. 21. № 11. P. 986.
 40. Бахчиванжи З.Д., Шайдулин В.М. Новая технология очистки тузлуковых растворов на мясокомбинатах. Кишинев: Кишиневский сельскохозяйственный институт, 1992.
 41. Седашова О.Н., Ильин В.И., Колесников В.А., Оносова Л.А. Организация малоотходных производств при нанесении лакокрасочных материалов методом электроосаждения // *Лакокрасоч. материалы и их применение.* 1997. № 12. С. 22.
 42. Колесников В.А., Ильин В.И., Седашова О.Н., Волкова Е.А. Электрофлотационная очистка сточных вод предприятий лакокрасочной промышленности и окрасочных производств // *Лакокрасоч. материалы и их применение.* 1996. № 5–6. С. 42.
 43. Boroski M., Rodrigues A.C., Garcia J.C., Gerola A.P., Nozaki J., Hioka N. The effect of operational parameters on electrocoagulation-flotation process followed by photocatalysis applied to the decontamination of water effluents from cellulose and paper factories // *J. Hazardous Mater.* 2008. V. 160. № 1. P. 135.
 44. Воловцов А.И., Капустин Ю.И., Колесников В.А., Кандаки Г.И. Исследование закономерностей поведения тяжелых металлов и нефтепродуктов в различных типах грунта // *Оборонный комплекс – научно-техническому прогрессу России.* 2005. № 1. С. 70.
 45. Гафаров Г.А. Электрофлотационная очистка сточных вод от нефтепродуктов // *Водоснабжение и канализация.* 2011. № 5. С. 80.
 46. 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. № 1–3. P. 213.
 47. Забуга Г.А., Филиппова Т.М., Сивков А.А. Оценка схем очистки сточных вод от нефтепродуктов на основе разных методов флотации // *Гигиена и санитария.* 2010. № 2. С. 19.
 48. Колесников В.А., Бондарева Г.М., Воробьева О.И., Капустин Ю.И., Яровая О.В. Исследование колло-

- идных систем, содержащих примеси дизельного топлива и поверхностно-активных веществ // *Вода: химия и экология*. 2010. № 3. С. 14.
49. *Fang R., Zhang H., Shen J.* Экспериментальное исследование разложения эмульсионных сточных вод электрофлотацией // *J. Hefei Univ. Technol. Natur. Sci.* 2011. V. 34. № 11. P. 1740.
50. *Ghernaout D., Naceur M.W., Ghernaout B.* A review of electrocoagulation as a promising coagulation process for improved organic and inorganic matters removal by electrophoresis and electroflotation // *Desalination and Water Treatment*. 2011. V. 28. № 1–3. P. 287.
51. *Kotti M., Ksentini I., Ben Mansour L.* Impact of anionic surfactants on oxygen transfer rate in the electroflotation process // *Desalination and Water Treatment*. 2011. V. 36. № 1–3. P. 34.
52. *Kapoor S., Jain A., Panwar M.L.* Sharing patented technology on disposal of oily effluents - An ideation, innovation and implementation experience // *Proceedings of the Annual Offshore Technology Conference*. 2011. № 2. P. 1516.
53. *Назаров М.В., Вайниток П.Н., Воронина А.Н.* Подготовка подтоварных вод для низкопроницаемых коллекторов нефти методом электрофлотации // *Нефтегазовое дело*. 2014. № 1. С. 460.
54. *Максимов Е.А., Остемин А.А.* Интенсификация очистки эмульсионных и маслосодержащих сточных вод прокатного производства методом электрофлотации // *Металлург*. 2014. № 11. С. 27.
55. *Palomino R.J.A., Cardoso J.F.S.S., Figueiredo R.T., Silva D.P., Cavalcanti E.B.* Treatment of Biodiesel Wastewater by Combined Electroflotation and Electrooxidation Processes // *Separation Science and Technology*. 2013. V. 48. P. 2073.
56. *Максимов Е.А., Васильев В.И.* Исследование работы установок для очистки нефтесодержащих и промышленных сточных вод // *Водоочистка. Водоподготовка. Водоснабжение*. 2014. № 10(82). С. 40.
57. *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.
58. *Максимов Е.А., Васильев В.И.* Технологические процессы очистки нефтесодержащих сточных вод // *Технологии нефти и газа*. 2015. № 1(96). С. 16.
59. *Cerqueira A.A., Souza P.S.A., Marques M.R.C.* Effects of direct and alternating current on the treatment of oily water in an electroflocculation process // *Braz. J. Chem. Eng.* 2014. V. 31. № 3. P. 693.
60. *da Mota I.O., de Castro J.A., Casqueira R.G., de Oliveira Junior A.G.* Study of electroflotation method for treatment of wastewater from washing soil contaminated by heavy metals // *Journal of Materials Research and Technology*. 2015. V. 4. № 2. P. 109.
61. *Минаева И.А., Колесников В.А., Капустин Ю.И., Матвеева Е.В.* Кинетика электрофлотационной очистки судовых сточных вод от нефтепродуктов // *Хим. пром-сть сегодня*. 2009. № 10. С. 32.
62. *Nahui F.N.B., Nascimento M.R., Cavalcanti E.B., Vilar E.O.* Electroflotation of emulsified oil in industrial wastes evaluated with a full factorial design // *Braz. J. Chem. Eng.* 2008. V. 25. № 3. P. 435.
63. *Bande R.M., Prasad B., Mishra I.M., Wasewar K.L.* Oil field effluent water treatment for safe disposal by electroflotation // *Chemical Engineering Journal*. 2008. V. 137. P. 503.
64. *Колесников В.А., Колесников А.В., Милютин А.Д., Крюков А.Ю., Щербаков В.В.* Влияние поверхностно-активных веществ и углеродных наноматериалов на электрофлотационный процесс извлечения дисперсной фазы гидроксидов кобальта // *Электрохимия*. 2017. Т. 53. № 11. С. 1453.
65. *Мешалкин В.П., Колесников В.А., Десятов А.В., Милютин А.Д., Колесников А.В.* Физико-химическая эффективность процесса электрофлотации высокодисперсного углеродного наноматериала из водных растворов с поверхностно-активными веществами // *Докл. АН*. 2017. Т. 476. № 2. С. 166.
66. *Колесников А.В., Милютин А.Д., Воробьева О.И., Колесников В.А.* Исследование электрофлотационного процесса извлечения поверхностно-активных веществ, ионов железа(II, III) и углеродных наноматериалов из водных растворов // *Хим. пром-ть сегодня*. 2016. № 5. С. 33.
67. *Бродский В.А., Колесников В.А.* Зависимость эффективности электрофлотационного извлечения малорастворимых соединений меди из сточных вод от природы дисперсной фазы и солевого состава среды // *Гальванотехн. и обработка пов-ти*. 2013. Т. 21. № 2. С. 48.
68. *Шигорин Д.И., Кокарев Г.А., Колесников В.А., Вакка А.Б.* Разделение микробиологических сред методом электрофлотации // *Хим. пром-сть*. 1999. № 2. С. 65.
69. *Шигорин Д.И., Кокарев Г.А., Колесников В.А., Вакка А.Б.* Применение электрофлотации в микробиологической технологии // *Хим. пром-сть*. 2000. № 10. С. 524.
70. *Киселенко П.Н., Колесников В.А., Капустин Ю.И.* Извлечение белка из технологических растворов методом электрофлотации // *Хим. пром-ть*. 2002. № 10. С. 19.
71. *Karoustine Yu.I., Kolesnikov V.A., Kisilenko P.N.* The separation of biological suspension with the electroflotation process // *The Future of Waste Management in Europe: Abst. of Sci. Conf. Strasbourg*, 2002. P. 227.
72. *Ксенофонтов Б.С., Бондаренко А.В., Капитонова С.Н.* Электрофлотационная очистка сточных вод микробиологических производств // *Сантехника*. 2012. № 1. С. 52.
73. *Gamage N.P., Chellam S.* Mechanisms of physically irreversible fouling during surface water microfiltration and mitigation by aluminum electroflotation pretreatment // *Environ. Sci. Technol.* 2014. V. 48. № 2. P. 1148.
74. *Ксенофонтов Б.С., Капитонова С.Н., Бондаренко А.В.* Электрофлотационная очистка сточных вод биотехнологических производств // *Водоочистка*. 2013. № 8. С. 19.
75. *Davila J.A., MacHuca F., Marrianga N.* Treatment of vinasses by electrocoagulation-electroflotation using

- the Taguchi method // *Electrochimica Acta*. 2011. V. 56. P. 7433.
76. *Титов С.А., Довгун Н.П., Жданов В.Н.* Свойства творожной сыворотки после электрофлотационной обработки // *Технол. пищ. и перераб. пром-сти АПК-продукты здоров. питания*. 2014. № 1. С. 79.
 77. *Шигорин Д.И., Кокарев Г.А., Колесников В.А.* Применение флокулянтов при разделении микробиологической среды методом электрофлотации // *Успехи в химии и хим. технологии*. Вып. 14: Тез. докл. Междунар. конф. мол. ученых. Ч. 5. М.: РХТУ, 2000. С. 36.
 78. *Ji M., Jiang X., Wang F.* A mechanistic approach and response surface optimization of the removal of oil and grease from restaurant wastewater by electrocoagulation and electroflotation // *Desalination and Water Treatment*. 2015. V. 55. № 8. P. 2044.
 79. *Ксенофонтов Б.С., Капитонова С.Н., Бондаренко А.В.* Электрофлотационная обработка сточных вод микробиологических производств // *Наука и образование*. 2011. № 13. С. 32.
 80. *Зуева С.Б., Ильина Н.М., Семенихин О.А., Калачев А.А., Григорьев Р.И.* Электрофлотокоагуляционный метод разделения высокодисперсных гетерогенных систем на примере сточных вод мясокомбината // *Вестник Воронежского гос. техн. ун-та*. 2010. Т. 6. № 8. С. 49.
 81. *Титов С.А., Глотова И.А., Соскова Н.А., Рамазанов Р.А., Забурунов С.С.* Применение молочной сыворотки и изолята белка рапса в технологии птицепродуктов // *Вестник Воронежского гос. аграрного ун-та*. 2013. № 1. С. 285.
 82. *Araya-Farias M., Mondor M., Lamarche F., Tajchakavit S., Makhlof J.* Clarification of apple juice by electroflotation // *Innovative Food Science and Emerging Technologies*. 2008. V. 9. P. 320.
 83. *Cho K., Chung C.M., Kim Y.J., Hoffmann M.R., Chung T.H.* Electroflotation clarifier to enhance nitrogen removal in a two-stage alternating aeration bioreactor // *Environmental Technology*. 2013. V. 34. P. 2765.
 84. *Cho K.W., Chung C.M., Kim Y.J., Chung T.H.* Continuous clarification and thickening of activated sludge by electrolytic bubbles under control of scale deposition // *Bioresource Technology*. 2010. V. 101. P. 2945.
 85. *Baierle F., John D.K., Souza M.P., Bjerck T.R., Moraes M.S.A., Hoeltz M., Rohlfes A.L.B., Camargo M.E., Corbellini V.A., Schneider R.C.S.* Biomass from microalgae separation by electroflotation with iron and aluminum spiral electrodes // *Chemical Engineering Journal*. 2015. V. 267. P. 274.
 86. *Yang H.G., Chun H.Y., Pak D.* Improvement of sludge anaerobic degradability by combined electro-flotation and electro-oxidation treatment // *Biochemical Engineering J.* 2014. V. 90. P. 44.
 87. *Gheraout D., Benblidia C., Khemici F.* Microalgae removal from Ghrib Dam (Ain Defla, Algeria) water by electroflotation using stainless steel electrodes // *Desalination and Water Treatment*. 2015. V. 54. № 12. P. 3328.
 88. *Moayedi H., Kazemian S., Vakili A.H., Ghareh S., Nazir R.* Coagulation of the Suspended Organic Colloids Using the Electroflocculation Technique // *J. Dispersion Science and Technology*. 2014. V. 35. № 2. P. 273.
 89. *Palomino-Romero J.A., Salazar-Banda G.R., de O. Rezende M.O.* Treatment of Sewage by Electroflotation: A Pilot Study // *Separation Science and Technology*. 2013. V. 48. № 1. P. 192.
 90. *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.
 91. *Chung C.M., Cho K.W., Hong S.W., Kim Y.J., Chung T.H.* Feasibility of electroflotation to separate solids and liquid in an activated sludge process // *Environmental Technology*. 2009. V. 30. № 14. P. 1565.
 92. *Inman M., Taylor E.J., McCrabb H., Skinn B., Kell J., Stuart B.* Electroconcentration and electroflotation for dewatering/water purification // *ECS Transactions*. 2013. V. 45. № 17. P. 3.
 93. *Xing Y., Lin J.* Application of electrochemical treatment for the effluent from marine recirculating aquaculture systems // *Procedia Environmental Sciences*. 2011. V. 10. P. 2329.
 94. *Gao S., Yang J., Tian J., Ma F., Tu G., Du M.* Electrocoagulation–flotation process for algae removal // *J. Hazardous Mater.* 2010. V. 177. № 1–3. P. 336.
 95. *Ильин В.И.* Сто десять лет электрофлотации. 1904–2014: монография. М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2014.
 96. *Колесников В.А., Меньшутина Н.В.* Анализ, проектирование технологий и оборудования для очистки сточных вод. М.: ДеЛи принт, 2005.
 97. *Ильин В.И., Ильин В.И., Кучеров А.А.* Очистка сточных вод на металлургических предприятиях // *Экология пр-ва*. 2010. № 3. С. 56.
 98. *Колесников В.А., Меньшутина Н.В., Десятков А.В.* Оборудование, технологии и проектирование систем очистки сточных вод. М.: ДеЛи плюс, 2016.
 99. *Chen X., Chen G.* Electroflotation // *Electrochemistry for the Environment*. 2010. P. 263.
 100. *Ковалев В.В., Ковалева О.В.* Теоретические и практические аспекты электрохимической обработки воды. Кишинэу, 2003. С. 85.
 101. *Stallings J.H., Lantis R.B.* Electroflotation at Air Force Plant 44, Tucson AZ // *Processing of the Air and Waste Management Association's Annual Conference & Waste Exhibition, 94th, Orlando, FL, 2001*. Pittsburg, Pa: Air & Waste Management Association, 2001. P. 5652.
 102. *Bewahrte Reinigung im Kleinformat* // *Galvanotechnik*. 2003. V. 94. № 6. P. 1440.
 103. *Chen X.M., Chen G.H., Yue P.L.* Novel electrode system for electroflotation of wastewater // *Environmental Science and Technology*. 2002. V. 36. № 4. P. 778.
 104. *Chen X.M., Chen G.H., Yue P.L.* Electrochemical behavior of novel Ti/IrO_x–Sb₂O₅–SnO₂ anodes // *J. Physical Chemistry B*. 2002. V. 106. № 17. P. 4364.
 105. *Chen X., Chen G.* Stable Ti/RuO₂–Sb₂O₅–SnO₂ electrodes for O₂ evolution // *Electrochimica Acta*. 2005. V. 50. № 20. P. 4155.