11. Wilson A.K., Woon D.E., Peterson K.A., T.H. Dunning Jr. Gaussian basis sets for use in correlated molecular calculations. IX. The atoms gallium through krypton // Journal of Chemical Physics. 1999. V. 110. N 16. P. 7667-7676.
12. Schäfer A., Horn H., Ahlrichs R. Fully optimized contracted Gaussian basis sets for atoms Li to Kr // Journal Chemical Physics. 1992. V. 97. P. 2571-2577.
13. Gill P.M.W., Johnson B.G., Pople J.A., Frisch M.J. The performance of the Becke—Lee—Yang—Parr (B—LYP) density functional theory with various basis sets // Chemical Physics Letters. 1992. V. 197. N 4-5. P. 499-505.
14. Stevens W.J., Krauss M., Basch H., Jasien P.G. Relativistic compact effective potentials and efficient, shared-exponent basis sets for the third-, fourth-, and fifth-row atoms // Canadian Journal of Chemistry. 1992. V. 70. P. 612-630.

Бывшева О.С., Ильина С.И., Быков И.В., Салтыков Б.В.

Применение электрохимических методов очистки гальваносток

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева

Национальный исследовательский университет «МЭИ»

(Россия, Москва)

doi: 10.18411/lj-09-2020-59

idsp: ljjournal-09-2020-59

Аннотация

Статья представляет литературный обзор современных электрохимических методов очистки сточных вод гальванических производств. Приведены рекомендации по использованию конкретных методов очистки.

Ключевые слова гальваносток, электрофлотация, электромембранные методы, электродиализ, мембранный электролиз.

Abstract

The article presents a literary review of modern electrochemical methods of wastewater treatment in electroplating plants. Recommendations for using specific cleaning methods are provided.

Keywords galvanostate, electroflotation, electromembrane methods, electro dialysis, membrane electrolysis.

Гальваническое производство получило широкое распространение за счет разнообразия технологических процессов, состава используемых растворов и электролитов. Гальванические покрытия применяются в машиностроении, авиастроении, радиотехнике и других различных областях. В основе производства лежит процесс обработки металлов и пластмасс с помощью электрохимических и химических процессов. [1]

Около 90-95% воды в гальваническом производстве используется на промывочные операции. Образующийся большой объем воды, содержащий вредные примеси тяжелых металлов, неорганических и органических кислот и щелочей, ПАВ и различных токсичных соединений, наносит существенный вред окружающей среде. [2] Загрязнения компонентами технологических растворов подвергаются поверхностные и подземные водоемы, а также почвы. [1] Поступающие в окружающую среду химические соединения, пагубно влияют на человека и теплокровных животных, организмов, живущих в водной среде, а также сельскохозяйственные культуры.

Промышленные гальванические сточные воды представляют особую экологическую опасность из-за содержания токсичных веществ (в основном ионов тяжелых металлов). Существует классификация загрязненных стоков гальванических производств. *Кислотно-щелочные* сточные воды включают в себя следующий химический состав загрязнений: HCl, H₂SO₄, HNO₃, NaOH, KOH; ионы Fe²⁺, Fe³⁺, Cu²⁺,

Al^{3+} и др. Они образуются после операций обезжиривания, щелочного травления алюминиевых деталей, химического оксидирования и воронения, травления стальных деталей, кислотного меднения, никелирования, кадмирования и цинкования, оловянирования. *Цианистые* сточные воды имеют химический состав: $NaCN$, KCN , $Fe(CN)_2$ и др. Возникают от процессов цианистого меднения, цинкования, кадмирования, золочения, серебрения. *Хромосодержащие* воды содержат в основном ионы Cr^{6+} и Cr^{3+} . Образуются после процессов хромирования, пассивации, осветления, травления деталей из меди и ее сплавов, оцинкованных и кадмированных стальных деталей, электрохимического анодирования деталей из алюминия, электрополирования стальных деталей. *Фторидные* сточные воды образуются после операций травления коррозионностойких сталей, нанесения гальванических покрытий свинца и их сплавов и содержат HF и HF_4^- и др. [2]

В настоящее время технологами разрабатываются возможные варианты экологически безопасного нанесения покрытий и очистки сточных вод. Считается, что для решения данной задачи необходимо снизить расход цветных металлов и минимизировать негативное воздействие на окружающую среду. [2]

Для обеспечения нормальной работы очистных сооружений к производственным сточным водам предъявляют ряд требований, выполнение которых обеспечивается постоянным контролем за стоками промышленных предприятий, сбрасываемых в водные объекты.

Невозможно создать универсальную схему очистки гальваносток. Исходя из особенностей каждого предприятия, подбирается комбинация базовых методов очистки. Однако существуют общие требования, руководствуясь которыми выбирается метод. [4] Во-первых, очистка от загрязняющих примесей должна производиться до предельно допустимых концентраций (ПДК). Во-вторых, необходимо рациональное водопотребление и организация водооборота, а также сокращение твердых отходов и их централизованная утилизация. В-третьих, используется регенерация отработанных растворов, утилизация жидких отходов и их повторное использование. В-четвертых, необходимо достичь сравнительно невысокой себестоимости очистки. [2]

Среди методов в последнее время широко используются электрохимические методы очистки промышленных сточных вод, наиболее соответствующие комплексным требованиям к водоочистке. [5] Одни из наиболее перспективных методов являются электрофлотация, электродиализ и мембранный электролиз.

Сущность метода электрофлотации заключается в образовании мелкодисперсных пузырьков газа, равномерно распределяющихся в объеме загрязненной жидкости. Образованные пузырьки за счет большой подъемной силы поднимаются вверх и, сталкиваясь с загрязняющими частицами, прилипают к ним, образуя флотокомплекс, затем флотируют на поверхность раствора, образуя трехфазную пену. При пропускании электричества через раствор помимо образования пузырьков газа происходят процессы электролиза, поляризации частиц и электрофорез. [6]

При проведении электролиза воды основные электрохимические процессы в электрофлотационной установке следующие:

На аноде – разряд молекул воды с образованием газообразного кислорода и ионов гидроксония.

На катоде – разряд ионов гидроксония с образованием газообразного водорода и молекул воды.

На аноде – разряд гидроксил-ионов с образованием газообразного кислорода и молекул воды.

На катоде – разряд молекул воды с образованием газа водорода и гидроксил-ионов. [5]

В некоторых случаях при электрофлотации происходит катодное восстановление и анодное окисление органических и неорганических веществ, находящихся в сточных водах. Этот процесс приводит к образованию малотоксичных или нетоксичных продуктов.

В случае, когда сточные воды содержат загрязняющие вещества в ионной или истинно-растворенной формах, процесс электрофлотации не будет являться эффективным для очистки. Тогда проводится процесс перевода ионов в дисперсную фазу, путем введения в раствор неорганических реагентов, которые, взаимодействуя с катионами металлов, будут образовывать малорастворимые соединения.

Рис.1. Схема процесса электрофлотации: 1 – катод; 2 – анод; 3 – камера флотации; 4 – устройство для сбора флотошлама; 5- пеносорбник.

В общем процессе электрофлотационной очистки можно выделить 5 основных стадий:

1. Перевод ионов в дисперсную фазу;
2. Образование пузырьков газа за счет электрического тока;
3. Адгезия пузырьков газа и загрязняющих частиц;
4. Переход флотокомплекса на границу раздела вода-воздух;
5. Концентрирование флотокомплекса на границе раздела вода-воздух.

Электрофлотационные аппараты различают по направлению потока жидкости; расположению электродов, их геометрической форме и количеству; устройству корпуса; режиму работы и т.д. Так же оборудование может дополняться при необходимости рН-метрами или сигнализаторами уровня пены или жидкости.

Очистка сточных вод, содержащих мелкодисперсные частицы с исходной концентрацией до 1000 мг/л (со значением рН=6-11), осуществляется с помощью электрофлотатора. [6]

Рис. 2. Электрофлотатор: 1 – камера флокуляции; 2 – патрубки для подачи воды; 3 – патрубки для подачи реагентов; 4 – патрубок для отвода флотошлама; 5 – камера для сбора пены; 6 – пеносборное устройство; 7, 8 – перегородки; 9 – мотор редуктор; 10 – патрубки для отвода воды; 11 – водосборник; 12 – камера флотации; 13 – электроды; 14 – токоподводы; I – исходная вода; II – раствор реагента; III – флотошлам; IV – очищенная вода.

Устройство электрофлотатора (рис.2) представляет собой емкость прямоугольного сечения. Эта емкость разделена на две камеры (флокуляции (1) и флотации (12)) перегородкой (8) высотой 0,6 м. Каждая из камер разделены другой перегородкой (7) на две секции. В секциях находятся пакеты электродов (13), расположенных таким образом, чтобы работа секций была автономной.

Вода с загрязняющими веществами (I) поступает в нижнюю часть камеры флокуляции (1) через патрубки (2). Затем переливается через перегородку (8) и поступает в камеру флотации (12), через отверстие в нижней части камеры поступает в водосборник (11). После того как установка наполнится водой на токоподводы (14) электродов подается напряжение. Происходит выделение пузырьков газа, заполняющих весь объем жидкости, их адгезия с флотируемыми частицами загрязнений и образование пенного слоя, называемого флотошломом. Далее очищенная вода (IV) вытекает через патрубки для отвода воды (10), а образовавшийся на поверхности флотошлам периодически сдвигают скребковым транспортером в направлении против течения в камеру для сбора пены (5). Собравшаяся пена (III) удаляется через патрубок для отвода флотошлама (4). [6]

На эффективность электрофлотационного процесса большое воздействие оказывают: окислительно-восстановительный потенциал, pH, природа и концентрация фоновых электролитов и др. Это влияние проявляется через изменение природы, заряда и размера частиц дисперсной фазы. Все перечисленные факторы взаимосвязаны, поэтому при изменении одного фактора изменяются другие.

Установлено, что на электрофлотационное извлечение дисперсных частиц из сточных вод влияет электрокинетический потенциал. В момент, когда ξ -потенциал частиц равен нулю, степень электрофлотационного извлечения достигает максимума. [2] Снижение величины электрокинетического потенциала частиц флотоконцентрата приводит к уменьшению энергетического барьера и улучшению их флотируемости. На значение ξ -потенциала оказывают влияние состав и pH раствора. Например, введение в очищаемую сточную воду ортофосфат-ионов вызывает изменение фазового и дисперсного составов извлекаемых соединений цветных металлов, что проявляется в уменьшении величины ξ -потенциала поверхности частиц, увеличении их среднего размера и снижении растворимости твердой фазы. В результате повышается эффективность электрофлотационного процесса и степень очистки сточных вод. [7]

В наши дни метод электролитической флотации получил широкое применение. Его использование рекомендуется для водоподготовки и отчистки сточных вод сложного состава в промышленности различных направлений.

Вследствие, электрофлотационной очистки сточных вод происходит снижение концентрации компонентов-загрязнителей, бактерий и микроорганизмов, цветности, а также значений химического потребления кислорода и биохимической потребности в кислороде, что способствует более глубокой очистке.

Если сравнить два метода: отстаивание и электрофлотация – то второй способ очистки будет превосходить первый. Во-первых, время процесса электрофлотации приблизительно занимает 10-15 минут, тогда как на отстаивание уходит около 2 часов. В следствие этого уменьшается требуемый объем электрофлотаторов, который в среднем в 10-20 меньше отстойников. Во-вторых, устойчивая пена имеет более низкую влажность (90-95%) сравнительно с влажностью осадка (95-99,8%). В-третьих, объем выделяющегося флотошлама в 15-20 раз меньше, за счет чего воды в процессе электрофлотации тратиться 1% вместо 2-3% как при отстаивании. [3]

Как говорилось ранее, не существует универсального метода очистки сточных вод, поэтому электрофлотация также имеет ряд недостатков. Для электролитов NaNO_3 данный способ очистки малоэффективен. Для действенности метода электрофлотации необходимы высокие концентрации веществ, загрязняющих воду, больше 1 г/л. И еще одним недостатком является отсутствие серийного оборудования на производительность больше 20 м³/ч. [3] Также важно отметить, что несмотря на снижение концентраций токсичных веществ до норм ПДК, электрофлотационный метод малоэффективен по экономическим соображениям. Благодаря чему рационально использовать технологические схемы, учитывающие наличие стадии доочистки.

Электромембранные методы являются также наиболее эффективными для очистки гальваносток. Стоит рассмотреть два широко применимых – это метод мембранного электролиза и электродиализ.

Особенностью электродиализа является способность достижения высокой степени очистки веществ с помощью использования ионообменных мембран. Сущность процесса заключается в переносе ионов через мембрану под действием приложенного к ней электрического поля. Скорость переноса ионов может изменяться подбором соответствующей силы тока. Такой перенос может осуществляться против градиента концентрации. [8]

Процесс электродиализа протекает в электродиализаторах (рис.3). В аппарате расположены катионообменные и анионообменные мембраны, образуя камеры концентрирования и обессоливания.

Рис.3. Схема процесса в электродиализаторе: А – анионообменные мембраны; К – катионообменные мембраны; 1,2,3,4,5,6,7,8,9,10,11 – камеры концентрирования; 3,5,7,9 – камеры обессоливания; 12 – подача сочной воды; 13 – отвод обессоленной воды; 14 – отвод концентрата.

При высоком внешнем электрическом потенциале электрический ток переносит катионы через катионообменные мембраны, однако анионообменные мембраны являются преградой для дальнейшего прохождения катионов и задерживают их. Анионы движутся в обратном направлении и переносятся через анионообменную мембрану, а затем задерживаются катионообменной мембраной. В результате процесса исходный раствор очищается от растворенного в нем электролита посредством двух потоков концентрата, омывающих мембранную ячейку с исходным раствором, причем перешедшие через мембраны ионы остаются в концентрате. [8]

Ионообменные мембраны представляют из себя тонкие, гибкие листы, изготовленные из ионообменных смол. Их толщина составляет около 1 мм. По составу мембраны можно разделить на два вида: гомогенные и гетерогенные. В состав гомогенных мембран входит только ионообменная смола, в то время как в состав гетерогенных входят ионообменная смола со связующими веществами и армирующей тканью, что придает мембране дополнительную прочность и эластичность.

Для осуществления процесса необходима электропроводная среда. Метод применяется при исходной концентрации солей 2-15 г/л, при меньших концентрациях падает проводимость раствора и уменьшается эффективность использования электроэнергии. При больших концентрациях процесс становится экономически невыгодным.

Главным фактором, ограничивающим использование электродиализа, остается высокий расход электроэнергии на единицу объема перерабатываемого раствора. [9]

Основное преимущество электродиализа заключается в следующем. Все ионы, которые удаляются в камере обессоливания, не должны выделяться на электродах, а могут собираться в камерах концентрирования, граничащих с последующими камерами обессоливания. [8]

Рассмотрим процесс мембранного электролиза (рис.4). Электролиз – промышленный способ получения Cl_2 и щелочи (NaOH) из водного раствора поваренной соли. Катодная и анодная камеры электролизера разделены мембраной. Из анодной части рассол прокачивается в катодную, при этом сквозь мембрану способны пройти только ионы Na^+ . Получаемая щелочь содержит мало соли. Возможно прокачивание рассола через обе части ячейки. Тогда ионы натрия будут проходить через мембрану в направлении катода, образуя в катодной части щелочь, а ионы хлора – в направлении анода, образуя в анодной части газообразный хлор. Такая схема проще, поскольку не требует подачи чистой воды. [8]

Рис.4. Процесс мембранного электролиза.

Отличительной особенностью мембранного процесса является возможность изменения токовой нагрузки на электролизерах без нарушения процесса. Это способствует снижению потребления электроэнергии.

В гальваническом производстве метод мембранного электролиза широко используется для извлечения ионов шестивалентного хрома из ванн улавливания.

Процесс проводится в двухкамерном мембранном электролизере с анионообменной мембраной, в котором католитом является промывная вода.

Одновременно в процессах рекуперация и утилизация растворов ванн улавливания, содержащих соединения Cr^{6+} , происходят восстановление соединений шестивалентного хрома в соединения трехвалентного хрома, удаление ионов Cr^{6+} за счет их прохождения через анионообменную мембрану из католита в анолит, и накопление хромовой кислоты в анолите для ее повторного использования с целью корректировки электролита хромирования. [5] Данные процессы позволяют получить концентрированный раствор, содержащий соединения шестивалентного хрома, который не содержит примесей катионов металлов и используется для корректировки рабочих растворов и электролитов по шестивалентному хром, а также значительно уменьшают концентрацию соединений шестивалентного хрома в ванне улавливания. [10]

Благодаря своей эффективности электромембранные способы очистки имеют различные функциональные возможности, поэтому широко применяется в гальванопроизводстве. Методы используются, во-первых, для регенерации кислот, щелочей или ценных металлов из сточных вод, отработанных электролитов или травильных растворов. Во-вторых, для обессоливания сточных вод, в которых содержатся нейтральные соли. В-третьих, для получения растворов кислот или щелочей из сточных вод или нейтральных растворов солей. В-четвертых, для корректирования pH, предотвращения окисляемости компонентов. [2]

С целью повышения эффективности водоочистки на основании вышеописанных электрохимических методов в РХТУ им. Д.И. Менделеева были разработаны аппараты, выполненные на основе конструкции электрофлотатора. Такие устройства называются электрофлотомембранными аппаратами и включают в себя процессы мембранного электролиза и электрофлотации, чередующихся в разной последовательности. Одной из важнейших задач являлась электрохимическая коррекция кислотности среды щелочных очищенных вод, чтобы не допускать возможности образования сильноагрессивной среды. [11]

Электрофлотомембранный аппарат (рис.5) представляет собой прямоугольный корпус (1), внутри которого находится перегородка (2), разделяющая на мембранный электролизер (3) и камеру электрофлотации (4). Мембранный электролизер выполнен в виде катодной (5) и двух анодных камер (6). Анодные камеры (6) разделены анионообменными мембранами (7) и пластинчатыми нерастворимыми анодами (12). Катодная камера (5) разделена анионообменными мембранами (9) и пластинчатыми нерастворимыми катодами (10). Выходы из камер (5) и (6) соединены с патрубками (13, 14, 15, 16) для ввода и вывода сточной воды. Выходы из камер (5) и (6) соединены с патрубками (17, 18) для вывода щелочной очищенной воды. Выходы из камер (5) и (6) соединены с патрубками (19, 20) для вывода пены. Выходы из камер (5) и (6) соединены с патрубками (21, 22) для вывода нейтрализованной очищенной воды. Выходы из камер (5) и (6) соединены с патрубками (23, 24) для вывода сточной воды.

Рис.5. Электрофлотомембранный аппарат с коррекцией кислотности среды:

1 – корпус; 2 – переливная перегородка; 3 – мембранный электролизер; 4 – камера флотации; 5 – катодная камера; 6 – анодные камеры; 7 – анионообменные мембраны; 8 – пластинчатые нерастворимые катоды; 9 – анионообменные мембраны; 10 – катодные секции; 11 – пластинчатые нерастворимые аноды; 12 – пластинчатые нерастворимые катоды; 13 – патрубки для ввода нейтрализованной сточной воды; 14 – патрубки для ввода кислой сточной воды; 15 – патрубки для вывода нейтрализованной сточной воды; 16 – трубопроводы; 17 – горизонтальные нерастворимые электроды; 18 – патрубки для вывода щелочной очищенной воды; 19 – сборник пены; 20 – пеносборное устройство; 21 – редуктор; 22 – трубопроводы; 23,24 – патрубки.

Сточные воды, содержащие катионы металлов таких как Cu^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Ni^{2+} , Cr^{3+} , Zn^{2+} , Pb^{2+} со значением pH 3-5 поступают через патрубки (14) в катодные секции (10) боковых анодных камер (6) мембранного электролизера. На нерастворимых катодах (12) в результате электролиза происходит реакция разряда ионов-гидроксония, которая приводит к выделению пузырьков водорода и образованию молекул воды. По трубопроводам (16) нейтрализованная вода поступает в катодную камеру (5). Там на катоде (8) происходит разряжение молекул воды под действием постоянного тока, что приводит к образованию водорода и гидроксид-ионов, что, в свою очередь, способствует повышению значения pH (до 10-10,5). Благодаря подщелачиванию стока образуются малорастворимые гидроксиды металлов, которые улавливаются пузырьками выделившегося водорода и флотируют на поверхность.

Одновременно в боковых анодных камерах (6) при разряде гидроксил-ионов на поверхности анодов (11) происходит выделение кислорода и нейтрализация щелочной среды за счет образования молекул воды и ионов водорода H^+ .

Переносу ионов OH^- из катодных секций в анодные камеры препятствует разделение продуктов анодной и катодной реакции анионообменными мембранами (7,9).

Затем вода, содержащая малорастворимые соединения, через переливную перегородку (2) поступает в камеру электрофлотационной очистки (4). В этой камере на нерастворимых электродах (17) генерируются пузырьки водорода и кислорода, которые, задерживая частицы дисперсной фазы тяжелых или цветных гидроксидов металлов, поднимают их на поверхность сточной воды, формируя пенный слой на поверхности. Пена удаляется пеносборным устройством (20) в сборник (19), а затем выводится из устройства.

Осветленная вода вытекает из электрофлотационной камеры очистки через патрубки (18) и по трубопроводам (22) поступает через патрубки (23) в пространство боковых анодных камер. В этих камерах на нерастворимых анодах (11) в ходе электрохимической реакции образуются молекулы воды, кислорода и ионы водорода H^+ .

Разделение продуктов катодной и анодной реакции анионообменными мембранами (7,9) препятствует транспорту молекул воды и ионов водорода из анодных камер в катодные секции. В результате происходит нейтрализация щелочной воды. Значения pH изменяются до значений 6-7. Очищенная вода выводится через патрубки (24). [12]

Рис.6. Схема процесса электрофлотомембранной очистки: 1 – пластинчатый нерастворимый катод; 2 – пластинчатый нерастворимый анод; 3 – пластинчатый нерастворимый катод; 4 – анионообменные мембраны; 5 – переливная перегородка; 6 – горизонтальные нерастворимые электроды; 7 – пеносборное устройство.

Таким образом, использование стадии электроионирования обеспечивает глубокую доочистку сточных вод от катионов металлов, коррекцию pH и снижение солесодержания, что позволяет использовать электрофлотомембранные аппараты при создании малоотходных технологий в системах водоснабжения промышленных предприятий.

Анализируя литературные источники, можно подвести итог о том, что на сегодняшний день существует много различных методов для очистки стоков. Однако ни один из методов не является универсальным. Сочетание различных электрохимических методов дает один из самых высоких результатов извлечения загрязняющих веществ. Так, например, комбинирование мембранной флотации и электрофлотационной доочистки в одном аппарате позволяет достигнуть степени очистки около 97%. [13] Научные организации и высшие учебные заведения продолжают работать над теоретическими и практическими разработками методов очистки гальваностоков для актуализации его в проектах современных очистных сооружений. Важно, чтобы конструкторские проработки были направлены на создание и поиск оптимальных конструктивных решений с целью повышения эффективности и интенсификации, снижения энергоемкости процессов водоочистки, а их применение должно быть в каждом конкретном случае технико-экономически обосновано.

1. Экологически безопасное гальваническое производство/ Виноградов С.С. -М.: Глобус, 1998.-302с.
2. Методы очистки сточных вод гальванических производств. ЧI. Базовые технологии обезвреживания жидких отходов гальванической обработки поверхности/ А.В. Колесников, В.И. Ильин, В.А. Колесников. –М.: 2018.-163с.
3. Методы очистки сточных вод гальванических производств. ЧII. Оборудование и технологии обработки воды на промышленных объектах гальванического производства/ В.А. Колесников, П.Н. Кисленко, А.В.Колесников. –М: 2018.-203с.
4. Современная техника и технологии для очистки сточных вод от солей тяжелых металлов/ Л.Ф. Долина. –Д: 2008.-228с.
5. Специальное гальваническое оборудование: лабораторный практикум: учебное пособие/ А. В. Асеева. - М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2017. – 91с.
6. Экология и ресурсосбережение в электрохимических производствах. Электрофлотационная технология очистки вод: методические указания/ В.И. Ильин, В.А. Колесников. - М.:РХТУ. Издат. центр, 2003. – 104с.
7. Применение осадительной электрофлотации для повышения степени очистки сточных вод от цветных металлов [текст]/ В.И. Ильин // Российский химический журнал. – 2012. -№5-6. – с.96-99.
8. Электромембранные процессы / С.И.Ильина. – М.:РХТУ им. Менделеева, 2013 – 57с.
9. Электродиализ в технологии редких и радиоактивных элементов: Учебное пособие/ И. Д. Трошкина, А. Б. Майборода, А. М. Чекмарев. - М.:РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2010. - 62 с.
10. Основные приемы проведения регенерации, рекуперации и утилизации растворов и электролитов гальванического производства методом мембранного электролиза [текст] / Д.Ю. Тураев // Успехи в химии и химической технологии. – 2007. -№9(77). – с.53-57
11. Новое поколение электрофлотационной техники для очистки сточных вод [текст] / В.И. Колесников // Экология промышленного производства. – 2014. -№4(88). – с.27-29.
12. Патент № 168719 U1 РФ, МПК C02F 1/465. Электрофлотомембранное устройство с коррекцией кислотности среды для очистки сточных вод от соединений тяжелых металлов / В.И. Ильин, А.В. Непочатов, В.А.Бродский, А.В. Перфильева. — опубл. 16.02.2017. Бюл. № 5
13. Применение процессов электрофлотации и флотации для очистки сточных вод [текст] / В.А. Колесников // Успехи в химии и химической технологии. – 2007. -№9. – с.31-34.