



Обзорная статья

УДК 669-1/66.046.4/66.067:069/66.061/66.08/66099

<https://elibrary.ru/iloypl><https://doi.org/10.21285/1814-3520-2023-2-392-421>

## Методы удаления хлорид-ионов при производстве цинка из пыли электродуговой плавки

Д.И. Блудова<sup>1✉</sup>, С.В. Мамяченков<sup>2</sup>, О.С. Анисимова<sup>3</sup>

<sup>1-3</sup>Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б.Н. Ельцина,  
г. Екатеринбург, Россия

**Резюме.** Цель – провести обзор литературных источников с целью поиска технологии, применимой на практике для производства катодного цинка из сложного по химическому составу техногенного хлорсодержащего сырья, в частности, из пыли электродуговой плавки. На основе литературного обзора опубликованных данных исследований российских и зарубежных ученых проведен поиск методов очистки технологических растворов с высокой концентрацией хлорид-ионов, полученных в результате гидрометаллургической обработки техногенных пылей электродуговой плавки. Показано, что большинство способов очистки имеют существенные ограничения, основные из которых: строгие требования к кислотности обрабатываемого раствора, недостаточная эффективность процесса обработки, вторичное загрязнение среды освобождаемыми хлорид-ионами и высокая стоимость реагентов или оборудования. По результатам анализа опубликованных данных описаны как способы снижения содержания хлора в исходной пыли, поступающей на переработку, так и методы дехлорирования технологических растворов, основанные на принципах осаждения, ионного обмена, сорбции и окисления. Дополнительно обобщены опубликованные данные и проанализированы экспериментальные результаты по удалению хлора из технологических стоков и растворов различной природы. В результате проведенного анализа литературных источников проведено сравнение применяющихся на промышленных предприятиях и недавно изученных лабораторных методов дехлорирования растворов с точки зрения доступности их для внедрения, экономической эффективности и степени удаления хлорид-ионов. Как результат, недостатки существующих процессов переработки техногенного хлорсодержащего сырья электродуговой плавки может решить разработка крупномасштабных, устойчивых и недорогих гибридных технологий, базирующихся на принципах экстракции, ионного обмена и осаждения.

**Ключевые слова:** пыль электродуговой плавки, цинк, хлорид-ион, метод очистки, дехлорирование, электролит

**Для цитирования:** Блудова Д.И., Мамяченков С.В., Анисимова О.С. Методы удаления хлорид-ионов при производстве цинка из пыли электродуговой плавки // iPolytech Journal. 2023. Т. 27. № 2. С. 392–421. EDN: ILOYPL, <https://doi.org/10.21285/1814-3520-2023-2-392-421>.

### METALLURGY

Review article

## Methods for removing chloride ions to manufacture zinc from arc melting dust

Dana I. Bludova<sup>1✉</sup>, Sergey V. Mamyachenkov<sup>2</sup>, Olga S. Anisimova<sup>3</sup>

<sup>1-3</sup>Ural Federal University named after the first President of Russia B.N. Yeltsin, Yekaterinburg, Russia

**Abstract.** In this work, we review literature sources to identify an industrial-scale technology for manufacturing cathode zinc from technogenic chlorine-containing raw materials of a complex chemical composition, in particular, from arc melting dust. The conducted review of Russian and foreign publications was used to search for a method of purifying

© Блудова Д.И., Мамяченков С.В., Анисимова О.С., 2023

process solutions with a high concentration of chloride ions produced by hydrometallurgical processing of technogenic arc melting dusts. It was found that the existing purification methods are associated with substantial limitations, including strict requirements for the acidity of the treated solution, low efficiency of treatment, secondary contamination of the medium by released chloride ions, and the high cost of reagents or equipment. Approaches to reducing the chlorine content in the initial dust and dechlorination of process solutions based on principles of sedimentation, ion exchange, sorption, and oxidation are described. In addition, we analyzed information published on chlorine removal from process effluents and solutions of various nature. Industrially-implemented and recently-reported laboratory methods of solution dechlorination were compared in terms of their feasibility, economic efficiency, and extent of chloride ion removal. It was concluded that the disadvantages of existing methods for processing technogenic chlorine-containing raw materials of arc melting can be eliminated by developing large, stable, and cheap hydride technologies based on principles of extraction, ion exchange, and sedimentation.

**Keywords:** electric arc furnace dust, zinc, chloride ion, purification method, dechlorination, electrolyte

**For citation:** Bludova D.I., Mamyachenkov S.V., Anisimova O.S. Methods for removing chloride ions to manufacture zinc from arc melting dust. *iPolytech Journal*. 2023;27(2):392-421. (In Russ.). EDN: ILOYPL, <https://doi.org/10.21285/1814-3520-2023-2-392-421>.

## ВВЕДЕНИЕ

Пыли сталеплавильного производства, а именно пыли электродуговой плавки (ЭДП), являются важным сырьем для цветной металлургии, наибольший интерес представляет содержание в них цинка. Состав пылей различается в зависимости от параметров процесса и состава исходного сырья. Диапазон содержания цинка в пылях ЭДП достаточно широк, колеблется от 2 до 25%, в некоторых случаях содержание цинка достигает 40% [1].

Согласно данным, полученным от компаний-производителей цинка [2, 3], большое количество цинксодержащих отходов, и в частности пыли, нельзя утилизировать из-за большого количества хлоридов, содержащихся в этих материалах. Установлено, что пыль электросталеплавильного производства на 90% состоит из оксидов, остальные 10% представлены ферритами, сульфатами, сульфидами, хлоридами. Последние в пыли ЭДП включают хлориды натрия (NaCl) и калия (KCl), а также хлориды цинка и свинца [4].

Такие вторичные материалы, как пыли ЭДП, отличаются высоким содержанием галогенидов из-за присутствующих в сырье плавки хлор- и фторорганических соединений (в виде полимерных изделий, лома с лакокрасочными покрытиями и др.). Наличие хлорида потенциально вызывает выбросы диоксинов/фуранов [5] вследствие образования опасных Cl-соединений, таких как полихлорированные дибензо-диоксины, полихлорированные дибензофураны и гекса-

хлорбензол (ГХБ) [6]. При нагреве пыли цинк реагирует с солями, дополнительно образуя хлорид  $ZnCl_2$ , который имеет высокое давление пара и улетучивается при низкой температуре [7]. Хлор в пыли относится к загрязнителям воздуха, поскольку система газоочистки улавливает только 70% отходящего в ЭДП газа, а остальное в виде выбросов переходит в атмосферу [8].

После переработки пыли ЭДП вельц-процессом в обогащенном цинком продукте легко возгоняемые галогениды концентрируются. Содержание хлоридов в возгонах после вельцевания пыли составляет до 10% [9].

Для переработки таких продуктов в промышленности чаще применяются пирометаллургические технологии. Однако конечным продуктом в этом случае является загрязненный оксид цинка, имеющий меньшую ценность в сравнении с металлическим цинком. Кроме того, данная пыль ЭДП с высоким содержанием хлоридов при последующей термической обработке вызывает проблемы на предприятиях по переработке вторичного сырья: пониженное содержание ценного оксида цинка, которому требуется дальнейшее дехлорирование; угроза выбросов диоксинов; высокотемпературная коррозия воздухопроводов систем контроля качества воздуха и трудность фильтрации хлоридов металлов в процессе промывки сырого оксида цинка.

Наименее изученными, но при этом более перспективными, экологичными и гибкими, то есть позволяющими легко варьировать параметры и перерабатывать сырье с изменя-

ющимся составом, являются гидрометаллургические процессы. В настоящее время до 90% металлического цинка в мире производится электрохимическим методом. Для успешного протекания процесса в цинковом производстве необходимо подбирать растворитель, максимально селективный по цинку, тогда полученные растворы будут пригодны для электрохимической переработки.

Одним из самых распространенных растворителей, используемых как в первичной, так и вторичной гидрометаллургии, является серная кислота. Сернокислотное выщелачивание изучено, достаточно разработано и позволяет получать электролит, пригодный для дальнейшего получения катодного цинка. Однако вовлечение в переработку техногенного цинкосодержащего сырья вызывает накопление нежелательных примесей в цинковых электролитах [10].

Гидрометаллургические процессы изначально сильно зависят от химического состава пылей ЭДП. Если цинк в них находится в виде  $ZnO$ , то ожидаемы высокие показатели извлечения цинка. В том случае, когда основным компонентом пыли ЭДП является феррит цинка, возможность достижения большой степени перехода цинка в раствор является проблематичной даже при высоких концентрациях кислоты и температуре.

Известны способы переработки пыли в растворах щелочей [11] с использованием в качестве реагента  $NaOH$ . Этот способ является селективным по отношению к цинку и в дальнейшем позволяет получать металлический цинк. В статье [12] описаны способы переработки пылей черной металлургии. Щелочная технология (Sebedeu Process) включает гидрометаллургическую (щелочное выщелачивание + цементация) и электрохимическую (щелочной электролиз) стадии. Недостатки щелочного выщелачивания не позволяют обеспечить его широкое внедрение: слабая адаптация к изменению содержания примесей в пыли ЭДП, особенно кремния и галогенидов. Поэтому требуется предварительная обработка пылей ЭДП без извлечения цинка в возгоны, с разрушением ферритов и удалением галогенидов.

В последнее время большой интерес вы-

зывает выщелачивание растворами аммиачных солей, таких как  $NH_4Cl$ ,  $(NH_4)_2SO_4$ ,  $(NH_4)_2CO_3$ . Авторам известна технология Anacon, в которой выщелачивание происходит в растворах карбоната аммония и далее из раствора проводят электроэкстракцию цинка. Наиболее известна технология EZINEX, где выщелачивание ведут аммонийно-хлоридными растворами с электролизом как последней стадией – с получением компактного цинка. Аммиачные растворы являются селективными по цинку, менее агрессивными и более экологичными.

Трудность создания «универсальной» технологии переработки пыли ЭДП вызвана неоднородностью ее химического и минералогического состава. Каждая технология должна быть адаптирована к составу конкретной пыли [13].

В целом существуют две основные проблемы гидрометаллургических технологий при переработке пылей ЭДП:

- 1) присутствие цинка в форме труднорастворимого соединения – феррита цинка;
- 2) наличие в растворах ионов галогенидов, в частности ионов хлора, которые затрудняют дальнейшую переработку.

Феррит цинка может быть разрушен при использовании комбинации высоких концентраций кислоты и температуры, либо при проведении предварительной обработки материала – прокалики. При прокаливании цинк переходит в растворимую оксидную фазу, что позволяет провести выщелачивание практически любым пригодным для электроэкстракции растворителем. Однако когда в качестве одного из сырьевых материалов для производства металлического цинка используются пыли, некоторые примеси, в частности галогениды, ограничивают его использование на стадии выщелачивания в промышленном электролитическом процессе. Наносимый хлорид-ионами вред – проблема, известная всем цинковым заводам.

## ЦЕЛЬ ИССЛЕДОВАНИЯ

Значительное содержание ценных компонентов, особенно цинка, комплексный состав и наличие галогенидных примесей в пыли ЭДП делает ее ценным, и в то же время

сложным для переработки сырьем. Учитывая тот факт, что высокие концентрации хлоридов в цинковых электролитах приводят к значительному ускорению износа электродов, снижению выходного тока и коррозии оборудования, максимально допустимый предел хлорида в процессе производства цинка составляет менее 150 мг/дм<sup>3</sup>. Компании-производители цинка постоянно ведут поиски метода, который может снизить высокое содержание хлора в растворах до допустимой концентрации. Исследователями на различных хлорсодержащих материалах проверяются десятки теорий. Настоящий обзор проведен с целью поиска технологии, практически применимой для производства катодного цинка из пыли ЭДП как сложного вторичного хлорсодержащего сырья.

## РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Проблема хлорид-ионов при электролитическом производстве цинка в основном вызвана двумя явлениями: во-первых, присутствием хлора в продуктивном растворе, который приводит к коррозии свинцового анода в электролизерах по реакции (1); во-вторых, частичное растворение свинца и переход его в раствор заканчиваются восстановлением и осаждением цинка на катоде, что также пагубно сказывается на качестве производимого цинкового листа:



Ионы хлора могут проникать в структуру двойного электрического слоя на катоде, изменяя его и влияя на формирование кристаллической структуры цинкового осадка. Стандартный потенциал разряда хлорид-иона равен 1,359 В, а потенциал анода при электролитическом осаждении цинка – около 2 В, поэтому хлорид-ион разряжается с образованием молекулярного хлора, который растворяется в цинковом электролите и снижает выход цинка по току цинка<sup>4</sup> [14]. Многолетняя практика электроосаждения цинка в завод-

ских условиях позволила установить максимально допустимое содержание примеси хлорида в сульфатном электролите 150–250 мг/дм<sup>3</sup>:

При значительном содержании хлорида в растворе, он выделяется в атмосферу цеха в газообразном виде, что нарушает экологические нормы безопасности на рабочем месте.

Уровень примесей, а также качество металлического цинка определяют цену цинкового слитка на рынке. Наиболее важным фактором, приводящим к снижению содержания цинка в товарном продукте, является содержание свинца, вызванное присутствием хлорид-анионов в растворе.

## ПРЕДВАРИТЕЛЬНОЕ ДЕХЛОРИРОВАНИЕ ПЫЛИ ЭЛЕКТРОДУГОВОЙ ПЛАВКИ

**Промывка.** Процесс промывки водой зачастую применяют в качестве предварительного этапа перед переработкой цинкосодержащих отходов для удаления водорастворимых хлоридов.

Среди ранних исследований этой темы стоит отметить [15], проводившие дехлорирование цинковых дроссов. Цинк, присутствующий в дроссах, состоит в основном из оксидов, оксихлоридов, хлоридов и металлических форм. Средний анализ дросса показал среднее содержание, %: Zn – 79–83; Cl – 1,0–2,5; Pb – 0,02–0,07; Cd – 0,002–0,007. Было обнаружено, что можно удалить около 80% хлора из дроссов, уменьшив содержание хлора в них с 1,4% приблизительно до 0,2–0,3%, стандартной промывкой дистиллированной водой при 95°C в течение часа и при подходящем соотношении твердой и жидкой фаз 1:2–1:10. Использование карбоната натрия для удаления хлора в испытанных условиях не давало никаких преимуществ. При промывке его стехиометрическим количеством карбоната натрия при 60°C в течение получаса и при соотношении твердой и жидкой фаз в пределах 1:2–1:10 содержание хлора снижается до того же уровня.

В дальнейшем ученые неоднократно при-

<sup>4</sup>Кляйн С.Э., Козлов П.А., Набойченко С.С. Извлечение цинка из рудного сырья: учеб. пособ. Екатеринбург: УГТУ–УПИ, 2009. 492 с.

меняли промывку для удаления растворимых хлоридов к другим видам отходов. Например, в исследованиях [16] предварительно обрабатывали цинксодержащую золу уноса водой и дополнительно усовершенствовали процесс, добавив дитиокарбаминовый хелат в раствор для предотвращения выщелачивания тяжелых металлов. Результаты показали снижение содержания хлоридов до 1,28%, а полученный химический состав золы уноса соответствовал золе уноса класса С.

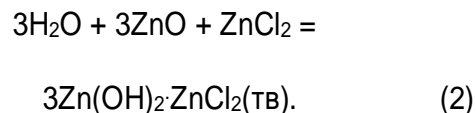
Промывку в том или ином виде как часть комбинированной обработки часто применяют для снижения содержания хлоридов в пыли ЭДП. Так, авторы [17] перед выщелачиванием пыли карбонатом аммония, чтобы избежать загрязнения хлорид-ионами конечного продукта, использовали воду с 30%-м содержанием твердого вещества, продолжительность контакта составляла 1 ч, температура – 20°C. Упомянулось, что в случаях использования  $\text{HNO}_3$  в качестве выщелачивающего агента пыль ЭДП сначала обрабатывают водой для удаления хлоридов, а затем подвергают выщелачиванию раствором азотной кислоты, где железо осаждается из раствора. Цинк извлекают в итоге ступенчатой обработки добавлением комплексообразователей [18].

Добавка соды на стадии промывки не увеличивает степень дехлорирования, как и замена соды известью, что применяется для снижения операционных расходов.

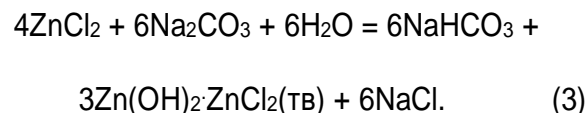
На Челябинском цинковом заводе (ЧЦЗ) исследовали промывку вельц-возгонов от хлора [19]. Определили, что степень дехлорирования от равновесного значения рН пульпы и температуры, поскольку растворимость хлорида цинка при 10°C составляет 272 г/100 г воды и при 80°C – 541 г/100 г воды. При оптимальных условиях Ж:Т = 6:1, температуре 70–80°C, рН = 6,7–6,8 и продолжительности процесса 30–60 мин полнота дехлорирования составила 70%, а остаточное содержание хлора в материале – 0,05–0,06%.

В этом интервале рН и температуры возможно протекание гидролиза цинка, при котором осаждаются основные соли типа  $3\text{Zn}(\text{OH})_2\cdot\text{ZnSO}_4$  и  $3\text{Zn}(\text{OH})_2\cdot\text{ZnCl}_2$ .

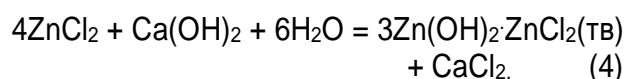
При водной промывке:



При водно-содовой промывке:



При водно-известковой промывке:



Указанный механизм подтвердили результаты экспериментов: при увеличении температуры от 80 до 90°C содержание сульфатов в фильтрате снизилось на 25%, а хлоридов – на 10,5%.

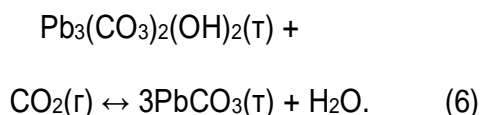
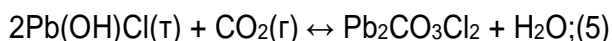
При хранении пыль может вступать в реакцию с влагой и углекислым газом в атмосфере. Этот естественный процесс выветривания преобразует выщелачиваемый хлорид в нерастворимую минеральную фазу. В публикации [20] описано, что коллектив авторов анализировал процесс выветривания для понимания фазового превращения в системе  $\text{Pb}-\text{Cl}-\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2$ .

Промывка дистиллированной водой в качестве растворителя при соотношении жидкой к твердой фазе 10:1 в течение 40 мин показала, что общий уровень хлоридов в пыли был снижен с 70200 мг/кг до 17 500 мг/кг, что соответствует эффективности удаления 75%. На удаление растворимых хлоридов значительное влияние оказывала температура процесса: эксперименты при 80°C приводят к быстрому высвобождению хлоридов в отличие от выщелачивания при температуре окружающей среды. Общая эффективность удаления хлоридов составила 88%.

Нерастворимые в воде матрицы были представлены гидроксилгалогенидом свинца ( $\text{PbOHCl}$ ) и карбонатом хлорида свинца ( $\text{Pb}_2\text{CO}_3\text{Cl}_2$ ), их наличие делает гидрометаллургическую обработку более сложной и неэффективной. Под действием различных



природных процессов выветривания и условий окружающей среды первоначальный состав пыли ЭДП преобразуется в новые минеральные межфазные слои. Авторы выяснили, что достаточно однодневного выветривания, чтобы полностью проявилась фаза  $Pb(OH)Cl$ . Было высказано предположение, что к его образованию приводит гидролиз хлорида свинца и оксида свинца влагой согласно реакциям:



Таким образом, если в пыли ЭДП присутствует достаточное количество углекислого газа и влаги, они способны резко изменить химизм образования соединений свинца. При этом могут присутствовать фазы карбоната хлорида свинца ( $Pb_2CO_3Cl_2$ ) и гидроцеруссита ( $Pb_3(CO_3)_2(OH)_2$ ). Данный результат был подтвержден минералогическим анализом. После 4-х сут выветривания новообразованные фазы достигали уровня равновесия.

Промывка водой подходит для удаления всех видов хлоридов металлов, таких как хлориды калия, натрия, свинца и цинка, из свежей пыли ЭДП. Однако когда начинается процесс выветривания пыли, удаление хлорида гидроксида цинка, хлорида гидроксида свинца и карбонатов хлорида свинца значительно затрудняется. При переработке отходов рекомендуется наладить логистическую схему таким образом, чтобы вводить свежую пыль ЭДП непосредственно в процесс промывки.

**Обжиг.** В процессе обжига до 70% хлорида из цинксоодержащего сырья попадает в отходящий газ в виде соединений, имеющих низкие температуры кипения, а остальная часть на стадиях последующей обработки переходит в цинковый раствор.

В случае, когда анализ минеральных фаз показывает присутствие в пыли нерастворимых хлоридов, не поддающихся промывке, можно использовать обжиг с диоксидом углерода при 600°C с последующей промывкой

водой, чтобы избежать образования нерастворимых соединений свинца и цинка, а также повысить степень дехлорирования пыли ЭДП.

Хлориды легко возгоняются и обычно поддаются удалению из дисперсного материала термической обработкой. Однако обжиг при температуре выше 600°C приводит к потере большого количества рециркулируемого металла и снижает коммерческую ценность товарного оксида цинка.

В работе [20] также определяли оптимальные параметры тепловой обработки пыли для ее дехлорирования обжигом на воздухе и при сульфатирующем/карбонизирующем обжиге при температурах 200, 300, 400 и 600°C. Выяснили, что содержание хлоридов в обожженной пыли снижалось с повышением температуры. Для удаления хлоридов наименее эффективным оказался метод обжига на воздухе. Сульфатирующий обжиг при 600°C позволил достичь наивысшей эффективности дехлорирования. В этом случае общий уровень хлоридов в обожженной пыли был снижен с 70200 мг/кг до 12100 мг/кг, что соответствует эффективности удаления 83%. В тех же условиях карбонизирующий обжиг снизил общее содержание хлоридов в пыли ЭДП с 70200 мг/кг до 13230 мг/кг, то есть показал эффективность удаления 81%.

Однако при внедрении процесса стоит иметь в виду, что предварительный обжиг большого количества пыли ставит вопрос утилизации вторичных возгонов, содержащих более 5% хлорида.

## МЕТОДЫ ДЕХЛОРИРОВАНИЯ ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО РАСТВОРА

В гидрометаллургических технологиях, где раствор является не просто средством транспортировки ценных компонентов, но и основной составляющей химического процесса и одним из продуктов, особенно важно поддерживать необходимые характеристики электролита [21].

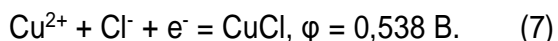
Состав технологического раствора зависит от типа производственного процесса. Сульфатный электролит требует специальной обработки в основном из-за сочетания

высокой концентрации анионов в нем. При верно подобранных технологиях очистки раствор можно повторно использовать в течение нескольких циклов.

Очистка является необходимой процедурой, поскольку кислотное выщелачивание раствора, содержащего хлор, способствует накоплению хлорид-ионов в растворе, и их концентрация постепенно увеличивается [22].

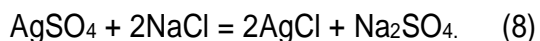
В цинковых электролитах разной кислотности степень удаления ( $\eta\text{Cl}^-$ ) почти стабильна. Согласно известному факту, что  $\text{HCl}$  является очень сильной кислотой ( $\text{pK}_a$  -6,3), во всех электролитах хлориды существуют в виде диссоциированных ионов  $\text{Cl}^-$ , поэтому очистка цинкового электролита перед электроэкстракцией подразумевает удаление хлорид-ионов.

**Осаждение.** В настоящее время в металлургической промышленности наиболее широко используемым методом удаления  $\text{Cl}^-$  из кислых сточных вод является его осаждение в виде малорастворимого хлорида меди ( $\text{CuCl}$ ), основанное на реакции:



Однако этот метод показывает низкую эффективность удаления  $\text{Cl}^-$  (60–70%), из-за чего остаточная концентрация  $\text{Cl}^-$  ( $> 400 \text{ мг/дм}^3$ ) не удовлетворяет требованиям рециркуляции очищенной кислоты [23–25]. Также к его недостаткам можно отнести продолжительность осаждения  $\text{CuCl}$  (5–6 ч), высокое значение остаточного содержания  $\text{Cu(II)}$ , выше  $2500 \text{ мг/дм}^3$  и использование операций сгущения и фильтрации, что делает эти процессы непроизводительными.

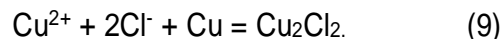
Из методов осаждения наиболее эффективной является очистка от хлора сульфатом серебра в слабокислом растворе согласно реакции взаимодействия:



Получившийся хлорид серебра отфильтровывают, восстанавливают цинковой пылью до металла и нагревают с концентрированной серной кислотой для регенерации

сульфата серебра. Как осаждение солями серебра [26], так и метод  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  [27, 28] обладают высокой эффективностью дехлорирования, но низкой экономией из-за сложности рециркуляции дорогостоящих осадков  $\text{AgCl}$  и  $\text{BiOCl}$ .

На российских цинковых заводах в целях экономии серебра растворы дехлорируют цементационной медью [29]:



Предварительно в хлорсодержащий раствор закачивают отработанный цинковый электролит до достижения концентрации в растворе серной кислоты более  $15\text{--}20 \text{ г/дм}^3$ . Затем вводят раствор медный купорос и медный кек. Отношение массы хлора в растворе к массе меди в загруженном медном кеке и меди в растворе медного купороса составляет  $1:(5\text{--}6):(0,6\text{--}0,8)$ . Операцию проводят при температуре  $50\text{--}60^\circ\text{C}$  в течение 45–60 мин, после очистки концентрация меди в растворе составляет  $2\text{--}3 \text{ г/дм}^3$ , хлорида –  $100\text{--}200 \text{ мг/дм}^3$ .

Осаждение хлорида меди [30, 31] широко используется в промышленном производстве благодаря его высокой эффективности и относительно низкой стоимости из-за доступности медного шлака, выгружаемого из цинкового электролита на стадии очистки. Однако необходимость добавления порошка цинка и  $\text{CuSO}_4$ , а также строгого контроля кислотности и температуры процесса ограничивают применение данного метода.

**Ионный обмен.** Удаление хлоридов из технологических растворов часто осуществляется по механизму ионного обмена с известняком [32, 33]. Этот процесс включает ионный обмен между  $\text{OH}^-$  на поверхности адсорбента и удаленными анионами. Для технологических процессов и очистки сточных вод нередко используется природная известь или известковое молоко [34]. Однако их растворимость слишком мала, чтобы обеспечить достаточное количество ионов кальция до нужной степени дехлорирования.

Ионный обмен [35–37] характеризуется высокими потерями цинка, а также образованием большого количества хлорсодержащих

кислых сточных вод, которые трудно поддаются обработке

**Ионнообменные смолы.** Ионный обмен – еще один потенциальный вариант для селективного удаления определенного вида анионов из раствора, содержащего другие виды анионов. Когда через ионообменную смолу в раствор вводится другой анион,  $\text{Cl}^-$  обменивается с ним и впоследствии удаляется ею. Ионный обмен считается привлекательной технологией для удаления хлорид-, нитрат- и сульфат-ионов ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$  и  $\text{SO}_4^{2-}$ ) из водных растворов, поскольку процесс очистки происходит независимо от pH раствора, а сами ионообменные смолы можно регенерировать, что обеспечивает длительный эффективный срок их службы.

В раннем исследовании<sup>5</sup> [38] использование анионообменных смол позволило авторам удалить хлорид-ион из цинкового электролита до концентрации  $\leq 150$  мг/дм<sup>3</sup>. К недостаткам этого метода можно отнести длительность сорбции (1–2 ч) и, что наиболее важно, получение разбавленных (по хлориду) элюатов (1–2 г/дм<sup>3</sup>).

К сожалению, в сульфатных электролитах ионный обмен периодически малоэффективен, поскольку смола имеет гораздо более высокую склонность к ионам с зарядом  $2^-$ , чем к иону  $\text{Cl}^-$  [39].

В публикации [40] авторы привели результаты по изучению удаления анионных частиц с помощью наиболее часто используемых изотерм однокомпонентной адсорбции, т.е. изотерм Ленгмюра, Фрейндлиха и Дубинина-Радускевича. При этом применяли макропористую смолу с сильным анионитом Amberlite® IRN 9766 (Rohm & Haas, Франция). Структура макропористых смол характеризуется большими порами (диаметр ~ 150 нм для IRN 9766), разделенными сильно сетчатыми участками. Это дает смоле некоторые важные преимущества при ее применении для очистки промышленных водных растворов. Несмотря на то, что общая ионообменная способность макропористых смол

обычно ниже, чем у смол гелевого типа, их структура обеспечивает высокую механическую стойкость и обеспечивает быструю кинетику реакции. Таким образом, они могут использоваться при высоких скоростях потока в колоннах промышленного масштаба без потери эффективности.

Модель Ленгмюра является полуэмпирической и выводится из предположения явления монослойной адсорбции на однородной поверхности. Изотерма Фрейндлиха, в отличие от нее, является эмпирической моделью, не предполагающей максимальной адсорбционной способности сорбента. Помимо трудностей в интерпретации параметров Фрейндлиха модель подвергается критике за отсутствие термодинамической основы и несоответствие закону Генри при низких концентрациях. Несмотря на это, ее способность соответствовать широкому набору экспериментальных данных по-прежнему делает эту модель популярной при изучении явлений адсорбции и ионного обмена. В отличие от моделей Ленгмюра и Фрейндлиха, изотермы Дубинина (модели Дубинина-Радускевича (D-R) и Дубинина-Астахова (D-A)) рассматривают адсорбцию как процесс с заполнением микропор и зависящий от температуры. Рассчитанные в публикации по модели D-R значения параметра неоднородности  $nD$  показали, что однородность пористой структуры смолы IRN 9766 находится в типичном диапазоне для цеолитов и выше, чем у углеродных материалов, а также что  $nD$  не зависит ни от ионной формы смолы, ни от растворенного вещества, участвующего в ионном обмене.

Исходя из результатов исследования, где видно превосходство моделей Дубинина по соответствию экспериментальным данным, наилучшим представлением сорбционных процессов является заполнение объема микропор материала. Кроме того, была доказана высокая способность удалять все проверенные анионные частицы макропористой смолой IRN 9766. Причем для систем  $\text{OH}^-/\text{Cl}^-$ ,

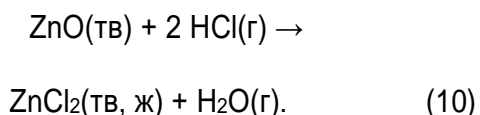
<sup>5</sup>А. с. № 552987, В 01 D 15/04. Способ очистки растворов сульфатов металлов от хлора / В.Б. Пименов, В.Н. Старцев, Ю.И. Павлов, Г.В. Малахов, А.С. Куленов, Г.Л. Пашков, В.В. Яцук, А.Д. Коротин (РФ). № 1969513/26. Заявл. 20.11.73; опублик. 05.04.77. Бюл. № 13.



$\text{OH}^-/\text{NO}_3^-$  и  $\text{OH}^-/\text{SO}_4^{2-}$  энергии адсорбции превышали остальные системы, а экспериментальным данным, полученным для ионообменных систем  $\text{OH}^-/\text{Cl}^-$  и  $\text{Cl}^-/\text{SO}_4^{2-}$ , лучше всего соответствовала изотерма DA.

**Дехлорирование раствора.** Удаление хлоридов из пыли ЭДП может затруднить явление когерентности нерастворимых в воде веществ. Агглютинирующие вещества, такие как хлорид гидроксида цинка ( $\text{ZnCl}_2 \cdot 4\text{Zn}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ), могут прилипать к частицам феррита в пыли, затрудняя ее переработку. Авторы [41] изучали соединения галогенов в пыли ЭДП и парах оксида цинка до и после выщелачивания. Установлено, что в результате реакции  $\text{ZnO}$  с хлорсодержащей солью оксиды металлов, такие как  $\text{ZnO}$  и  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , изолируются от частиц цинка, что способствует извлечению цинка.

В высокотемпературных реакциях хлориды металлов превращаются в газообразные частицы и действуют как сильные катализаторы в синтезе *de novo*. Так, при нагреве пыли в процессе вельцевания либо при обжиге  $\text{ZnO}$  реагирует с  $\text{HCl}$  и образует согласно реакции  $\text{ZnCl}_2$ , который действует как кислота Льюиса:



Исследователи в работе [42] изучали удаление хлоридов из зольного остатка, образующегося из твердых отходов, а также такие параметры, как pH, тип раствора, размер частиц, образование пузырьков и температуру. Результаты, полученные в данной работе Р. Ито с соавторами показали, что эффективным оказалось выщелачивание одним из методов: сильной кислотой или барботированием  $\text{CO}_2$ . Кроме того, скорость удаления хлора также увеличивается за счет применения разбавленной серной кислоты при повышенных температурах.

**Промывка.** Для повышения потенциала рециклинга промышленных отходов, в частности пыли и золы уноса, растет интерес к методам удаления хлорида и сульфата обработкой вторичного сырья различными рас-

творами [43–45]. Как говорилось выше, вода – наиболее популярный раствор для обработки, поскольку она может смыть почти все хлориды в составе пыли, кроме нерастворимых [45].

Для обработки нерастворимых хлоридов растворы следует довести до кислых; поскольку исследования показали, что растворы с повышенной кислотностью могут растворять нерастворимые хлориды, сульфаты и тяжелые металлы лучше, чем вода [41, 46].

Напротив, в исследованиях авторов нескольких работ [42, 43, 45, 46] внимание концентрировалось на использовании либо воды, либо основных растворов для предварительной обработки и удаления хлорида из пыли золы. Однако для этих экспериментов потребовалась дополнительная термообработка, чтобы ускорить прокаливание и исключить выщелачивание тяжелых металлов [43].

В работе [47] для удаления  $\text{Cl}^-$  и  $\text{SO}_4^{2-}$  золы уноса и угольную пыль обрабатывали деионизированной водой, 0,01 М  $\text{HNO}_3$ , 0,1 М  $\text{HNO}_3$ , 0,1 М  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  и 0,25 М  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . Добавление кислых растворов не меняет pH обработанного материала, поскольку присутствие  $\text{CaCO}_3$  в пыли действует как буфер. Авторы выяснили, что все применяемые растворы могут удалять  $\text{Cl}^-$  с равной эффективностью. Обнаружено, что содержание растворимых солей, таких как  $\text{NaCl}$  и  $\text{KCl}$ , в пыли значительно уменьшается (<50%). В частности, после обработки деионизированной водой содержание хлоридов в золе снижается с 29,3 до 2,17% масс.

В исследовании [48] изучалось удаление хлоридов из цинксодержащих материалов – промышленных почв и цинковых шлаков, с помощью гидроксида натрия, метабисульфита натрия, сульфата меди(II) и насыщенной кислородом воды. При температуре окружающей среды, росте pH до уровня 4,2 и соотношении  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5 / \text{CuSO}_4 = 1,2$  наилучшая эффективность удаления хлоридов этим методом составляет 57,14% для раствора  $\text{NaCl}$ . При замене гидроксида натрия технической известковой водой желаемых результатов не было достигнуто. Следовательно, этот метод не применим для растворов с разными типа-

ми ионов металлов, но является химическим методом удаления хлорида из раствора NaCl.

**Адсорбция.** Очистка водных растворов от хлоридов адсорбцией не всегда была успешной, несмотря на значительный выбор материалов, опробованных в качестве адсорбентов [49–51]. Известно, что химические соединения, структурно похожие на кальцит, обладают высокими адсорбционными свойствами по отношению к сульфатным и хлоридным ионам. При этом ряд твердых отходов похож по составу на известняк и обладает явно высокой способностью адсорбировать анионы из сточных вод, но при этом получили наименьшее внимание исследователей [52].

В работе [53] опробовался новый подход к удалению ионов сульфата и хлорида из щелочной технологической воды. В качестве адсорбентов использовались известняковые продукты и промышленные твердые отходы, содержащие кальций (12–37%). Удаление анионов проводилось периодическим методом при температуре окружающей среды в течение 480 ч с 40 г/дм<sup>3</sup> каждого адсорбента. Эксперимент проводили в три этапа с использованием свежего адсорбента на каждой стадии, и процесс в целом занял 60 дней. Обработка реального технологического раствора с концентрацией хлорид-иона 2,5 г/дм<sup>3</sup> продемонстрировала удаление хлоридов на 52, 45, 80 и 82%, соответственно.

Такого типа адсорбенты можно использовать в промышленных масштабах, когда продолжительность процесса не критична: обработка требует минимального количества энергии и проста из-за использования отходов.

Применяющиеся в настоящее время адсорбенты для дехлорирования в основном включают активированный уголь и Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Хотя активированный уголь может эффективно адсорбировать Cl<sup>-</sup>, его рабочие характеристики не подходят для промышленного применения и, кроме того, восстановление регенерированной жидкости в подобном процессе затруднено.

Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> можно использовать в качестве адсорбента для удаления Cl<sup>-</sup> из цинкового элек-

тролита, однако было обнаружено, что эффективная адсорбция происходит только в диапазоне pH от 2 до 5, при pH <2 осадок BiOCl начинает растворяться, а при pH >5, эффективность адсорбции Cl<sup>-</sup> падает. Кроме того, при десорбции раствора хлорид натрия отделялся концентрированием при выпаривании, что потребляло много тепловой энергии.

В кислых растворах могут образовываться оксихлориды сурьмы. Чтобы удалить хлорид-ионы из кислых сточных вод, в исследовании [54] в качестве адсорбентов Cl<sup>-</sup> использовали оксиды сурьмы (Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O, Sb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>·H<sub>2</sub>O, Sb<sub>2</sub>O<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O). Регенерацию загруженного адсорбента проводили раствором на основе NaOH и/или Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. При этом не только эффективно адсорбировался Cl<sup>-</sup> из хлоридсодержащих сточных вод, но также легко и без нагрева отделялся NaCl в регенерированном растворе.

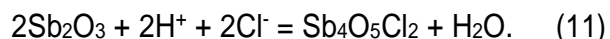
Адсорбенты добавляли в хлоридсодержащие сточные воды в соответствии с молярным соотношением 1,0–4,5 Sb/Cl при перемешивании в течение 0,5–2,5 ч при 20–50°C. Реальные сточные воды содержат 5–15 г/дм<sup>3</sup> Cl<sup>-</sup> и 0,1–1,5 моль/дм<sup>3</sup> H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Эффективность адсорбции Cl<sup>-</sup> при 20–30°C составляла более 92%, но при подъеме температуры от 30°C до 50°C она начала снижаться, поскольку растворимость оксихлоридов сурьмы увеличивается с повышением температуры.

Также для экспериментов использовались растворы с концентрацией 14,98 г/дм<sup>3</sup> Cl<sup>-</sup> и 0,51 моль/дм<sup>3</sup> H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. В диапазоне молярного отношения Sb/Cl от 1 до 3 эффективность адсорбции Cl<sup>-</sup> увеличивается с 39,33% до 91,90%, при дальнейшем увеличении концентрации сурьмы эффективность адсорбции Cl<sup>-</sup> практически не изменяется.

Таким образом, было установлено, что эффективность адсорбции Cl<sup>-</sup> растет с 83,11% до 91,91% при увеличении продолжительности перемешивания с 0,5 до 2 ч, при дальнейшем перемешивании она остается практически постоянной. А с увеличением концентрации H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> с 0,02 моль/дм<sup>3</sup> до 0,53 моль/дм<sup>3</sup> эффективность адсорбции Cl<sup>-</sup> увеличивается с 7,37 до 91,91%, при дальнейшем увеличении концентрации кислоты эф-

эффективность адсорбции  $\text{Cl}^-$  возрастает незначительно.

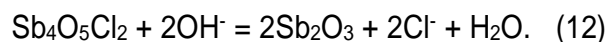
В процессе  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  превращается в  $\text{Sb}_4\text{O}_5\text{Cl}_2$  по реакции:



При адсорбции  $\text{Cl}^-$  концентрация  $\text{Sb}$  в адсорбированном растворе растет с 21,22 мг/дм<sup>3</sup> до 281,75 мг/дм<sup>3</sup> с увеличением концентрации  $\text{H}_2\text{SO}_4$  с 0,02 моль/дм<sup>3</sup> до 1,25 моль/дм<sup>3</sup>. Допускаем, что растворимость  $\text{Sb}_4\text{O}_5\text{Cl}_2$  увеличивается пропорционально росту кислотности. Сурьма, остающаяся в адсорбированном растворе, делает его экологически небезопасным, к тому же это вызывает излишние расходы на реагенты.

Остаточный  $\text{Sb}$  в растворе удаляли добавлением адсорбента, переводя соединение сурьмы в осадок. Данный адсорбент получали прокаливанием  $\text{Sb}_2\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$  на воздухе при 400°C в течение 2 ч, после прокаливания  $\text{Sb}_2\text{O}_5$  превратился в  $\text{Sb}_6\text{O}_{13}$ , который можно рассматривать как смесь  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  и  $\text{Sb}_2\text{O}_5$  или соединение  $\text{Sb}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{Sb}_2\text{O}_5$ . Осаждение  $\text{Sb(III)}$  происходит относительно быстро, тогда как осаждение  $\text{Sb(IV)}$  идет очень медленно, и перемешивание в этом случае должно продолжаться не менее 17 ч.

$\text{Sb}_4\text{O}_5\text{Cl}_2$  можно превратить в  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  в щелочной среде, поэтому в экспериментах использовали раствор, содержащий  $\text{NaOH}$  и/или  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , для регенерации загруженного адсорбента по реакции:



В целом эффективность адсорбции  $\text{Cl}^-$  составляет более 97% при добавлении  $\text{Sb}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  в соответствии с мольным соотношением  $\text{Sb/Cl}$  равным 3 в раствор, содержащий 1,25 моль/дм<sup>3</sup>  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , при комнатной температуре и при перемешивании в течение 2 ч. Концентрации  $\text{Cl}^-$  и  $\text{Sb}$  в адсорбированном растворе составляют 0,38 г/дм<sup>3</sup> и 281,75 мг/дм<sup>3</sup>, соответственно.  $\text{NaCl}$  в регенерированном растворе можно кристаллизовать без нагрева обычным добавлением  $\text{NaOH}$ .

В [55] авторами описана конкуренция

между сульфатами и хлоридами при адсорбции на алюминии. Было обнаружено, что хлориды адсорбируются лучше, чем сульфаты, предположительно из-за мелкого размера ионов хлора, что связано с их высокой удельной поверхностью. Это позволяет сделать вывод, что комбинация больших пор адсорбента и небольших ионов хлора позволяет практически полностью удалить хлорид [56].

Цеолиты – это микропористые алюмосиликаты с трехмерной структурой, содержащие множество каналов и пор. Из-за их более низкой цены, доступности, разнообразия и способности молекулярного просеивания цеолиты находились в центре внимания исследований по удалению катионных и анионных ионов. Однако при удалении анионов из раствора их адсорбционная способность оказалась ограничена. А положительные ионы в каналах и порах сети легко заменяются другими катионами. Поэтому для модификации цеолита с целью увеличения адсорбционной способности применяли поливалентные металлы (например,  $\text{La}$ ,  $\text{Al}$ ,  $\text{Zr}$  и т.д.). Активированный оксид алюминия обладает хорошими адсорбционными характеристиками для удаления хлорида в широком диапазоне pH, большая удельная площадь поверхности открывает больше активных центров. Кроме этого, активированный  $\text{Al}_2\text{O}_3$  имеет высокую эффективность адсорбции.

Гидроксид алюминия является основным гидроксидом, который имеет низкую стоимость и может использоваться в крупномасштабном производстве. В последние годы исследователи потратили много усилий на улучшение его структуры. Уникальная структура слоистых двойных гидроксидов и то, что они не образуют химического осадка в процессе адсорбции, дают им значительное преимущество перед другими сорбентами. Например, авторы [57] исследовали удаление хлорид-иона с помощью слоистых двойных гидроксидов (СДГ), содержащих нитрат, для обмена анионами. В частности, особенно эффективно было применение  $\text{NO}_3$ -СДГ с молярным соотношением  $\text{Zn/Al} = 2$ .

Для удаления  $\text{Cl}^-$  из сточных вод в [58–61] использовали оксид магния-алюминия (оксид

Mg-Al). Удаление хлорид-иона изучали также прокаленным СДГ  $\text{MgAl-CO}_3$ . В [37] и СДГ  $\text{ZnAl-NO}_3$  [57]. Но следует отметить, что дозировка этих реагентов при удалении хлорид-ионов часто высока из-за существенного размера частиц и не всегда подходящей морфологии. Более того, только некоторые из образующихся осадков, подобно  $\text{Mg}_{1-x}\text{Al}_x(\text{OH})_2(\text{Cl})_x$  и  $\text{Ca}_2\text{Al}(\text{OH})_6\text{Cl}$ , могут быть использованы повторно после удаления  $\text{Cl}^-$ .

Как показала апробация, удаление анионов из высокощелочных растворов дорого и довольно сложно. Что касается влияния среды, авторы в [62] исследовали удаление хлоридов из растворов с различными катионами с помощью оксида магния и алюминия. Авторы также обсудили удаление хлорида из  $\text{HCl}$ ,  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{NH}_4\text{Cl}$  и  $\text{NaCl}$  и пришли к выводу, что увеличение количества  $\text{MgAlO}$  увеличивает удаление  $\text{Cl}^-$  из раствора.

Как известно, в промышленных электролитах присутствует гораздо больше  $\text{Mn}^{2+}$  (в 10–20 раз больше, чем  $\text{Cl}^-$ ) [63, 64], которые потребляют неприемлемое количество окислителей и делают процесс нерентабельным.

Адсорбент биомассы получают из дешевых и легкодоступных природных материалов, которые содержат многофункциональные группы. Например, авторы работы [51] для очистки сточных вод использовали биомассу и пришли к выводу, что можно удалить 30–34% хлорида [51, 65, 66]. В качестве биоадсорбентов опробованы такие материалы, как костный уголь (обычный и активированный), сельскохозяйственные, пищевые отходы и угли из них. Угольные сорбенты показали отличную адсорбционную способность и стабильность.

Гетит-процесс, основанный на удалении железа без каких-либо дополнительных процессов, отличается от других методов, а удаление железа является необходимой ступенью в гидрометаллургии цинка. Благодаря этой особенности метод осаждения железа популярен, поскольку может значительно упростить процесс гидрометаллургической переработки цинка, а также одновременно

удалить фтор и хлор за счет соосаждения  $\text{F}^-$  и  $\text{Cl}^-$ .

В статье [67] авторами проведен анализ влияния основных факторов, таких как температура реакции, скорость добавления щелачивающей жидкости, значение pH и концентрации железа, а также  $\text{F}^-$  и  $\text{Cl}^-$  в растворе. Экспериментальные результаты после обработки электролита, содержащего 120 г/дм<sup>3</sup> цинка и 405 мг/дм<sup>3</sup> хлорид-иона, демонстрируют, что гетит-процесс может эффективно удалять фторид- и хлорид-ионы при дополнительном использовании известкового молока в качестве нейтрализующего реагента для образования  $\text{CaF}_2$ . Степень удаления  $\text{F}^-$  и  $\text{Cl}^-$  составила до 80 и 38,6%, соответственно. Скорость удаления хлорид-ионов относительно мала при высоком pH, низкий pH благоприятен для протонирования гидроксильной группы на поверхности гетита, что вызывает более положительные заряды на поверхности, способствуя адсорбции анионов. Таким образом, степень дехлорирования максимальна при значении pH около 2,7.

Чтобы получить высокую эффективность удаления железа и низкое содержание цинка в шлаке, значение pH следует поддерживать на уровне 3,0. Кроме того, адсорбционная способность гетита по хлору ограничена; поскольку кристаллы гетита имеют относительно небольшую удельную поверхность.

Поэтому для эффективного снижения концентрации хлорид-иона в цинковом электролите следует рассмотреть иной метод очистки. Экономически привлекательно выборочно удалять  $\text{Cl}^-$  непосредственно из отработанных растворов, особенно с помощью подхода, не требующего дополнительных химикатов и примесей.

**Электрохимические методы.** Другие исследователи для дехлорирования сточных вод применяли ионообменные и электрохимические методы<sup>6</sup> [2, 68–71]. Например, в работе [2] авторами приведены результаты изучения удаления хлорид-ионов из смоделированного цинкового электролита электрохимическим методом, который основан на

<sup>6</sup>Mustafa S.F. Removal of chloride from wastewater by advanced softening process using electrochemically generated aluminum hydroxide: dissertation, 2014. 69 p.

образовании нерастворимого в кислоте осадка  $\text{CuCl}$  в ячейке. Однако при оптимальных условиях процесса содержание хлорид-ионов можно снизить только в диапазоне с  $300 \text{ мг/дм}^3$  до  $136 \text{ мг/дм}^3$ . Результаты показывают, что степень дехлорирования сильно зависит от потенциала анода, мощности ультразвукового перемешивания и продолжительности реакции. Эта степень также уменьшается с повышением температуры и достигает 54,5% при анодном потенциале 0,6 В и перемешивании под действием ультразвука 50 Вт в течение 3 ч [72]. Этот метод имеет ряд недостатков, среди которых низкая производительность.

**Диффузионный диализ.** Также были разработаны мембранные процессы, такие как электродиализ (ЭД) [73], либо с моновалентными селективными ионообменными мембранами (от англ. Ion Exchange Membranes IEM) [74], либо с обычными IEM с помощью мембран нанофильтрации (НФ) [75, 76]. С практической точки зрения непрерывный диализ намного привлекательнее, чем диализ с периодическим режимом работы, из-за простоты настройки системы и рабочих процедур.

Однако по мере увеличения концентрации солевого раствора производительность этих процессов резко снижается и практически неэффективна в высококонцентрированных по сульфат-иону цинковых электролитах ( $\sim 320 \text{ г/дм}^3$  для  $\text{SO}_4^{2-}$ ) [77, 78]. Плотность поверхностного заряда двухвалентного иона с зарядом  $2^-$  выше, чем у одновалентного иона  $\text{Cl}^-$ , что приводит к большему радиусу гидратации, а затем к более низкой проницаемости мембран в сульфатном растворе.

Для очистки смешанных растворов  $\text{ZnCl}_2 + \text{ZnSO}_4$  от хлоридов с использованием мембран среди электрохимических методов удаления хлоридов представляет интерес метод электродиализа [79]. Исследовали электродиалитическое превращение хлорида цинка в сульфат цинка для решения проблемы хлорид-иона в гидрометаллургии цинка. В итоге они разработали одностадийный процесс электродиализа, который можно использовать для получения сульфатных цинковых растворов, в которых исходную кон-

центрацию хлоридов можно снизить до  $0,09 \text{ г/дм}^3$ . Коммерческая реализация этого метода затруднена из-за сложной конструкции оборудования и относительно высокой стоимости мембран.

Был предложен подход к селективному удалению галогенидов из отработанного цинкового электролита с помощью диффузионного диализа (от англ. Diffusion Dialysis DD) [80] с применением анионообменной мембраны (стандарт TWDDA). В отличие от обычного процесса DD, в котором кислота всегда регенерируется для повторного использования, вместо этого разбавленная  $\text{H}_2\text{SO}_4$  обрабатывалась как элюент для удаления отходов. При этом в отходящем потоке наблюдалось неожиданное обогащение галогенидными примесями. Однако, хотя очевидна селективность ( $\sim 2,7$  для  $\text{Cl}^-$  и  $\sim 1,5$  для общего  $\text{F}^-$  по сравнению с общим  $\text{SO}_4^{2-}$  при оптимальной интенсивности потока), потеря  $\text{SO}_4^{2-}$  по сравнению с удаленным  $\text{Cl}^-$  остается существенной. В настоящее время по-прежнему чрезвычайно сложно добиться селективности по проницаемости между ионами с одинаковым знаком заряда. Чтобы достичь этого, предпринимаются огромные усилия, в основном сосредоточенные на разработке новых мембран, устанавливаемых на выходе сырьевого потока.

Фактически всегда существует компромисс между степенью удаления примесных ионов и селективностью их разделения. Невозможно одновременно добиться высокой степени удаления и высокой селективности. Положительным моментом является то, что в большинстве практических ситуаций очистки от примесей (как селективное дехлорирование из сульфатного электролита в гидрометаллургии [80]) обязательно нужно удалить только часть примесей, далее остается поддерживать остаточную концентрацию в допустимых рабочих пределах. Все электрохимические методы дехлорирования сульфатных электролитов показали недостаточную эффективность для последующей электроэкстракции цинка.

**Экстракция.** Наилучшие результаты по удалению хлоридов из сульфатных растворов были получены при использовании мето-

дов экстракции. В основном изучалась экстракция галогенидов третичными органическими аминами ( $R_3N$ ). В качестве экстрагентов использовали триалкиламин фракции C7 – C9 [81] или аламин 336 [82]. Во всех случаях экстракция была удовлетворительной, и отгонка хлоридов происходила при использовании щелочных реагентов NaOH [81] или  $NH_4OH$  [82].

К недостаткам использования аминов можно отнести высокую степень извлечения серной кислоты, которая превращает экстрагент в сульфатную ( $R_3NH$ ) $_2$ SO $_4$  или бисульфатную ( $R_3NH$ )HSO $_4$  формы. Кроме того, увеличение концентрации серной кислоты в растворе привело к снижению экстракции хлорида, что было связано с протекающей конкурентной реакцией между бисульфатом и хлоридом для экстрагента.

Хорошие результаты по очистке цинковых растворов от хлорид-иона получены при использовании в качестве экстрагента оксида триалкилфосфина [83]. Помимо того, что было проведено эффективное удаление хлоридов, экстракция не зависела от pH в широком диапазоне концентраций H $_2$ SO $_4$ , а степень извлечения самой кислоты была низкой (<16%), что обеспечивает выгодное различие для систем TRPO по сравнению с третичными аминными системами [82]. Однако попытка отделить хлорид (и, следовательно, хлорид цинка) щелочными растворами (NaOH, Na $_2$ CO $_3$ ) оказалась безуспешной из-за образования осадков карбоната или гидроксида цинка. В то же время происходило образование практически неразрушимых эмульсий, что полностью нарушало технологический процесс [83].

Кроме органических аминов, для удаления хлоридов можно использовать нейтральные фосфорорганические экстрагенты, в частности трибутилфосфат [84]. Существенным недостатком этого метода является необходимость введения большого количества серной кислоты (200–500 г/дм $^3$ ) в цинковый раствор перед экстракцией, что практически невозможно в существующих процессах производства цинка.

В работе [85] найден новый метод извлечения хлоридов из сульфатных цинковых

растворов смесями TRPO и CYANEX 272. Было доказано, что:

1. Эффективное удаление хлоридов (в форме ZnCl $_2$ ) происходит в широком диапазоне концентраций серной кислоты, степень извлечения самой кислоты невысока и не превышает 12,1%.

2. Введение фосфорорганических кислот D2EHPA или CYANEX 272 в органическую фазу, содержащую TRPO, приводит к некоторому снижению экстракции хлоридов, что связано с образованием H-комплексов между TRPO и HR. В смесях, содержащих CYANEX 272, удаление хлоридов всегда выше, чем в присутствии D2EHPA; при этом смесь TRPO + CYANEX 272 + TBP в керосине является оптимальной системой экстракции.

3. Для доведения pH до конечного значения 6,0–7,0 достаточно стехиометрического количества гидроксида натрия. Таким образом, происходит разделение хлорид-ионов и цинка; хлорид почти полностью переходит в водную фазу, а цинк остается в органической фазе в виде диалкилфосфината цинка.

4. Удаление цинка из органической фазы легко осуществляется растворами серной кислоты, требуется стехиометрическое количество серной кислоты с концентрацией 50–100 г/дм $^3$  в 2 этапа. Раствор экстрагента возвращают в цикл экстракции.

**Облучение ультрафиолетом.** Помимо этого, был разработан улучшенный метод удаления хлора из сильноокислых сточных вод с помощью ультрафиолета (УФ) [86].

При облучении УФ-излучением было удалено 95% исходного Cl $^-$ , а остаточная концентрация хлорид-иона снизилась до менее 50 мг/дм $^3$ . Механизм удаления Cl $^-$  приписывают фотокатализу CuCl под УФ-облучением. Но ввиду высокой стоимости порошка Cu этот метод имеет широкое применение только в отраслях промышленности, производящих медные полупродукты.

Известно, что соединения Bi(V) обладают чрезвычайно высокой окислительной способностью. В кислых условиях электродный потенциал BiO $_3^-$ /Bi $^{3+}$  составляет 1,59 В, что выше 1,36 В для Cl $_2$ /Cl $^-$  и указывает на возможность окисления Cl $^-$  с образованием Cl $_2$  с использованием NaBiO $_3$  в сильноокислых сточ-



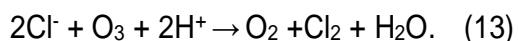
ных водах и  $\text{Bi}^{3+}$ , восстановленный из сточных вод в концентрат  $\text{NaOH}/\text{NaCl}$ .

В исследованиях [87] было предложено удалить  $\text{Cl}^-$  из сильноокислых сточных вод с использованием  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  при УФ-облучении. В этих условиях из  $\text{Cl}^-$  могут образоваться радикалы  $\text{Cl}^\cdot$ , а затем они объединяются с образованием газообразного  $\text{Cl}_2$  и реагируют с  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  с образованием осадков  $\text{BiOCl}$ , соответственно. В обоих вышеупомянутых методах  $\text{h}^{*}$ , образующаяся в фотокаталитической реакции под УФ-облучением, играет основную роль в окислении  $\text{Cl}^-$ .

**Окисление.** Широко исследована реакция между хлорид-ионами и озоном в водных растворах [88–91]. Долгое время, изучая кинетику взаимодействия между озоном и  $\text{Cl}^-$  в кислых растворах, Леванов и др. [92–95] обнаружили, что ионы водорода и некоторые ионы переходных металлов могут значительно ускорить реакцию.

При гидрометаллургическом производстве цинка сульфатный цинковый электролит обычно содержит ионы  $\text{Zn(II)}$  – 40–80 г/дм<sup>3</sup>,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  – 120–200 г/дм<sup>3</sup>,  $\text{Cl}^-$  – 30–1000 мг/дм<sup>3</sup> и  $\text{Mn(II)}$  – 2–5 г/дм<sup>3</sup>. Неизвестно, возможна ли реакция озона с хлорид-ионом при его низкой концентрации, поэтому в работе [72] определяли влияние каждого из этих компонентов на дехлорирование варьированием параметров взаимодействия. В данном исследовании уточнялось влияние различных факторов процесса, включая поток газа  $\text{O}_2$ , температуру и продолжительность реакции, концентрацию  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и  $\text{ZnSO}_4$ , а также наличие  $\text{Mn(II)}$  на дехлорирование из смоделированного сульфатного цинкового электролита при начальной концентрации хлорида 300 мг/дм<sup>3</sup>.

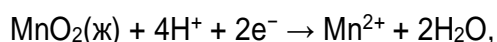
Общую реакцию можно представить следующим образом:



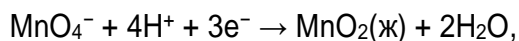
Взаимодействие озона с  $\text{Cl}^-$  в моделированном цинковом электролите представляет собой многофазную реакцию газ–жидкость.

С увеличением концентрации серной кислоты остаточный хлорид быстро снижался. Это связано с тем, что  $\text{H}^+$  участвует в реакции озона с хлоридом и концентрация свободных ионов  $\text{H}^+$  возрастает, что ускоряет реакцию. Напротив, с увеличением концентрации  $\text{ZnSO}_4$  возрастает кинематическая вязкость, что замедляет скорость массопереноса реакционноспособных ионов. Кроме того, добавление сульфата цинка увеличивает концентрацию  $\text{SO}_4^{2-}$  в электролитах, что препятствует вторичной ионизации  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

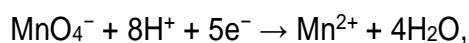
На основе стандартного электродного потенциала реакций полуэлементов  $\phi$ , В (реакции 14–18), и отчетов о реакциях между озоном, хлоридом и ионами марганца [92,96–97], был предложен механизм реакции дехлорирования в присутствии  $\text{Mn(II)}$ :



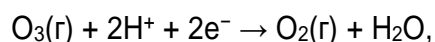
$$\phi_{\Theta} = 1,23 \text{ В}; \quad (14)$$



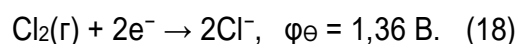
$$\phi_{\Theta} = 1,685 \text{ В}; \quad (15)$$



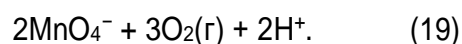
$$\phi_{\Theta} = 1,51 \text{ В}; \quad (16)$$



$$\phi_{\Theta} = 2,07 \text{ В}; \quad (17)$$

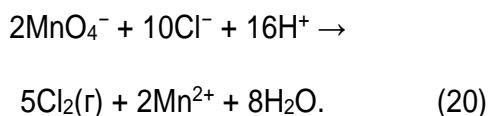


По реакции озона с ионами хлора в кислых растворах происходит координационный катализ и катализ с переносом заряда. Лимитирующей стадией будет реакция:

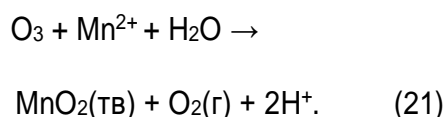


\*под  $\text{h}^+$  понимается вакансия («дырка»), образующаяся после миграции электрона ( $\text{e}^-$ ) в зону проводимости в результате протекания окислительно-восстановительных реакций.

Упрощенная реакция в кислом растворе записывается как



Стадия ускорения:



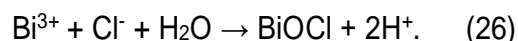
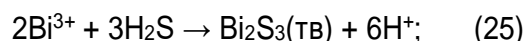
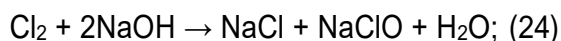
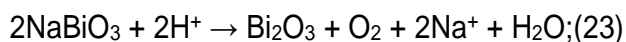
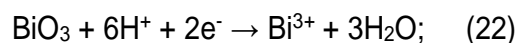
Для катализа с переносом заряда ион металла сначала окисляется озоном. Если окислительно-восстановительный потенциал пары ионов металла выше, чем  $\text{Cl}_2/\text{Cl}^-$ , реакция иона металла с ионами хлора будет возможна и она обычно быстрее, чем реакция озона с ионами хлора, поскольку первая реакция является гомогенной, а вторая – гетерогенной.

В исследовании выяснили, что для дехлорирования благоприятны увеличение продолжительности барботирования и высокая температура реакции, и получили следующие оптимальные условия дехлорирования при окислении озоном в отсутствие  $\text{Mn}(\text{II})$ : скорость потока кислорода – 0,4 л/мин, концентрация  $\text{H}_2\text{SO}_4$  – 160 г/дм<sup>3</sup>, концентрация ионов  $\text{Zn}(\text{II})$  – 40 г/дм<sup>3</sup>, температура реакции – 70°C, продолжительность реакции – 120 мин. В этих условиях концентрация  $\text{Cl}^-$  в сульфатном цинковом электролите снижалась с 300 до 5 мг/дм<sup>3</sup>.

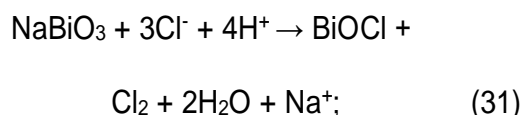
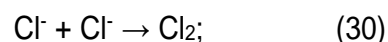
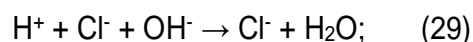
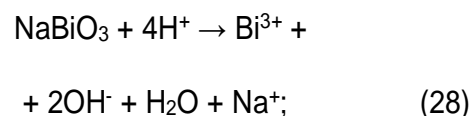
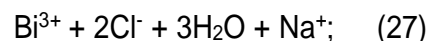
К улучшению дехлорирования приводит повышение содержания ионов водорода, как и ионов марганца в электролите. Окисление хлорид-ионов озоном сопровождалось одновременным окислением ионов  $\text{Mn}(\text{II})$  и его оксида  $\text{MnO}_2$ , причем продолжительность реакции последнего была меньше 9 мин. В цинковой гидрометаллургии сульфатный цинковый электролит обычно содержит приблизительно 3 г/дм<sup>3</sup>  $\text{Mn}(\text{II})$ , который вводится при удалении двухвалентного железа с использованием пиролюзита. Остаточная концентрация хлорида в отсутствие  $\text{Mn}(\text{II})$  составляла всего 85 мг/дм<sup>3</sup> за 40 мин, в то время как при добавлении ионов  $\text{Mn}(\text{II})$  это значе-

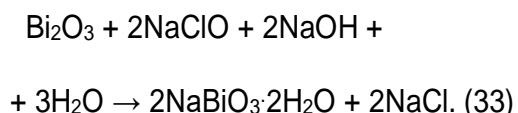
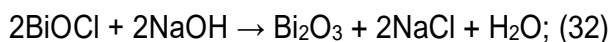
ние быстро снижалось до 10 мг/дм<sup>3</sup>. Было замечено, что в присутствии ионов  $\text{Mn}(\text{II})$ , как только раствор был барботирован газообразным озоном, электролит становился пурпурным и на начальной стадии образовывался черный осадок, полностью исчезавший через 120 мин.

**Окисление с осаждением.** Вэнью Доу с соавторами [98] провели анализ факторов, влияющих на удаление  $\text{Cl}^-$  с помощью  $\text{NaBiO}_3$ . Выяснили, что при стехиометрической дозировке  $\text{NaBiO}_3$  к хлорид-ионам 1:3 и температуре 30°C из сильноокислых сточных вод, содержащих 2300 мг/дм<sup>3</sup>  $\text{Cl}^-$  и 40 г/дм<sup>3</sup>  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , через 60 мин обработки эффективность удаления  $\text{Cl}^-$  достигла 98,1%, при этом конечная концентрация хлорид-иона составила 43,7 мг/дм<sup>3</sup>:



В результате реакции, приведенной в уравнении (26), единственным твердым продуктом очистки был  $\text{BiOCl}$ , что доказал спектр рентгенофазового анализа.





Конечным соединением при дехлорировании будет  $\text{BiOCl}$ , имеющий низкую константу растворимости  $1,8 \times 10^{-31}$ .

Преимуществом данного метода очистки является то, что на дехлорирование явно не повлияло наличие сосуществующих ионов. Очевидно, что основные ионы металлов, содержащиеся в реальных сточных водах и электролитах, это  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  и  $\text{Cu}^{2+}$ . Эти ионы металлов не окисляются  $\text{NaBiO}_3$  и не осаждаются  $\text{Bi}^{3+}$ . Кроме того, хотя существует возможность окисления фторид-иона  $\text{NaBiO}_3$ , довольно низкая концентрация  $\text{F}^-$  практически не влияет на удаление  $\text{Cl}^-$ .

Хлорид-ион удаляли двумя способами:

1.  $\text{Cl}^-$  окисляли с образованием газообразного  $\text{Cl}_2$ .

2.  $\text{Bi}^{3+}$ , продукт восстановления  $\text{BiO}^-$ , реагировал с  $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{Cl}^-$  с образованием осадков  $\text{BiOCl}$ .

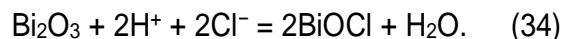
Почти весь  $\text{BiOCl}$  можно преобразовать в регенерированный  $\text{NaBiO}_3$  после обработки с использованием абсорбирующего раствора  $\text{NaOH}$  для  $\text{Cl}_2$ . Достигнутая эффективность дехлорирования при использовании регенерированного  $\text{NaBiO}_3$  составила 97,8%.

Остаточная концентрация  $\text{Bi}^{3+}$  в сточных водах после удаления  $\text{Cl}^-$  составила 117,5 мг/дм<sup>3</sup>. Чтобы избежать потерь реагента и вторичного загрязнения, для удаления остаточного  $\text{Bi}^{3+}$  в виде осадков  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  в сточные воды вводили  $\text{H}_2\text{S}$ ; таким образом, через 40 мин обработки концентрация  $\text{Bi}^{3+}$  была снижена до 1,21 мг/дм<sup>3</sup>.

**Окисление с полупроводниковыми кристаллами.** Квантовые точки (КТ) представляют собой полупроводниковые нанокристаллы с размером диаметра в диапазоне 2–10 нм. Из-за крайне малого размера КТ удельная площадь их поверхности очень велика. Также внимание ученых привлекают двумерные (2D) материалы с одно- и многослойной атомной структурой, которая может обеспечить превосходную реакционную ак-

тивность. Если дехлорирующий агент будет присутствовать в форме квантовых точек или 2D-материалов, их расход значительно снизится, продолжительность удаления  $\text{Cl}^-$  сократится, в то время как эффективность удаления возрастет.

Исследователи выяснили, что этот эффект достигается с помощью оксидов на основе  $\text{Bi(III)}$  [99], и тогда реакцию удаления  $\text{Cl}^-$  можно выразить как

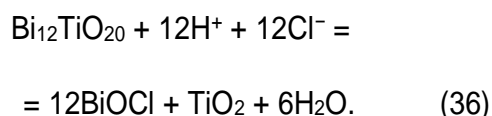
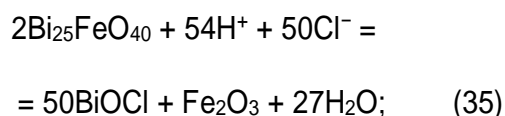


Авторы [100] проверили эту теорию. Первоначально они синтезировали реагент  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ , состоящий из квантовых точек  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  и 2D-хлопьев.

Дехлорирование концентрированного раствора исследовали при различных значениях pH, равных 1, 3, 5 и 7. Неразбавленный раствор после выщелачивания содержал  $\text{Cl}^-$  с начальной концентрацией 2491 мг/дм<sup>3</sup>. К нему добавляли  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  в молярном соотношении  $\text{Bi}^{3+}:\text{Cl}^-=1:1$ . Степень удаления хлорид-иона после перемешивания в течение 8 ч составила 59,3, 9,1, 10,7 и 5,8%, соответственно.

В оптимальных условиях при pH = 1 была получена максимальная степень удаления  $\text{Cl}^-$  – 61,8%, кроме того, образовывался осадок остаточного  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ , покрытого  $\text{BiOCl}$ . Диаграммы рентгенофазового анализа показали, что после удаления  $\text{Cl}^-$  поверхность становится более шероховатой, и на ней образуется множество наностержней  $\text{BiOCl}$ . Исследователи в работе [101] предположили, что  $\text{Bi}^{3+}$  сначала растворялись из  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  с помощью  $\text{H}^+$  с образованием  $\text{BiO}^+$ , который затем реагировал с  $\text{Cl}^-$  с образованием  $\text{BiOCl}$ .

Для дальнейшего повышения дехлорирования синтезировали магнетитовый композит Bi-Ti, содержащий кристаллические фазы  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$  и  $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ .  $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$  образуется в результате реакции между  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  и избытком Fe,  $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$  – в результате реакции между  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  и  $\text{TiO}_2$ . Соотношение фаз  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  и  $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}/\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$  было равно 41,1 и 58,9% масс. Реакции удаления хлорид-ионов магнетитовым композитом Bi-Ti могут происходить следующим образом:



В тех же оптимальных условиях, что и для  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ , была достигнута степень удаления 66,1%.  $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$  и  $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$  имеют форму тонких пластинок. Изменение морфологии композита после удаления  $\text{Cl}^-$  подобно изменению  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ , однако эффективность дехлорирования отличалась. Возможно, причина в том, что кристаллические фазы композитов менее стабильны, чем  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ .

При увеличении молярного соотношения  $\text{Bi}^{3+}:\text{Cl}^-$  до 2:1 степень удаления  $\text{Cl}^-$  достигла 91,6%. Это свидетельствует о многообещающей перспективе применения новых материалов для удаления хлорид-ионов из растворов.

**Окисление с участием полистирола.** В настоящее время для разложения органических загрязнителей широко используется усовершенствованное окисление на основе полистирола, но по удалению неорганических загрязнителей было проведено недостаточно исследований [102–105].

В работе [106] предложен эффективный метод удаления  $\text{Cl}^-$  из сильноокислых сточных вод заводов по производству металлических цинка, меди и никеля с использованием полистирола.

Дозировка полистирола была установлена при молярном отношении полистирола к  $\text{Cl}^-$  в интервале от 1,0/2,0 до 1,2/2,0. Активированный полистирол может удалить более 96% исходного хлорид-иона из реальных сточных вод производства цветных металлов и снизить остаточный  $\text{Cl}^-$  до уровня ниже 158 мг/дм<sup>3</sup>, что удовлетворяет требованию концентрации хлорид-иона при переработке. Кроме того, был уточнен механизм реакции между  $\text{Cl}^-$  и полистиролом, характерный для сильноокислых сточных вод. Действие высококонцентрированного  $\text{H}^+$  проходит через всю реакцию между  $\text{Cl}^-$  и полистиролом. Он играет каталитическую роль в термической акти-

вации полистирола и прекращает реакцию между хлорид-ионом и свободными радикалами на стадии обратного гидролиза  $\text{Cl}_2$ , что в конечном итоге ускоряет выход  $\text{Cl}_2$ . Доли участия радикалов  $\cdot\text{OH}^-$  и  $\cdot\text{SO}_4^{2-}$  в дехлорировании определили как 67,4 и 32,6%, соответственно. Выявленный механизм удаления  $\text{Cl}^-$  в сильноокислых условиях может помочь в разработке эффективных способов дехлорирования сточных вод и растворов в других отраслях промышленности.

Данные способы позволяют удалить только часть  $\text{Cl}^-$  из электролита за один цикл. Для избавления от всего хлорид-иона (примерно >95%) понадобится многоступенчатая обработка, что с точки зрения затрат не всегда экономически оправданно.

Некоторые методы, опробованные для дехлорирования, довольно необычны – например, метод улетучивания водорода [107].

В целом показатели этих экзотических для цинкового производства процессов слишком низкие для реализации в промышленности. Несмотря на большое количество экспериментальных разработок, согласно публикациям, подавляющее число методик не нашло реализации в промышленном масштабе.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Пыли электродуговой плавки считаются токсичными отходами из-за высокого содержания оксидов тяжелых металлов, таких как оксиды цинка и свинца, а также железа в комбинации с хлорсодержащими солями. Проблема накопления твердых техногенных отходов с повышенным содержанием галогенидов, потенциально ценных в качестве вторичных источников цветных металлов (цинка, свинца, марганца и др.), побудила многих исследователей к поиску способов безопасной переработки пыли ЭДП, где будет достигнуто высокое извлечение цинка и в то же время снижено негативное влияние хлорид-иона на процесс.

Выбор подходящего электролита – одна из серьезных проблем, с которой сегодня сталкивается цинковая промышленность. Разнообразные исследования концентриро-

вались как на поиске методов очистки технологических растворов, так и на подборе усовершенствованного электролита для производства металлического цинка. Однако на практике у большинства способов очистки есть существенные ограничения, такие как строгие требования к кислотности обрабатываемого раствора, недостаточная эффективность, вторичное загрязнение среды и высокая стоимость реагентов или используемого оборудования.

Методы осаждения и коагуляции обладают относительно невысокой эффективностью удаления хлорид-ионов, которые не всегда подходят для промышленного дехлорирования растворов с высокими требованиями к чистоте электролита. Тем не менее при реализации на практике методы осаждения и адсорбции продемонстрировали простоту в эксплуатации, кроме того, они имеют доступную стоимость.

Методы ионного обмена и мембранного разделения являются несложными, но дорогостоящими, они требуют более квалифицированного обсуживающего персонала. Мембраны в процессе удаления хлоридов не взаимодействуют с ионами и не требуют использования токсичных химикатов, а также могут эффективно работать в широком диапазоне pH. Однако обработка с использованием мембранной технологии не подходит для растворов с высокой концентрацией солей и полностью растворенными твердыми частицами, а также с легким загрязнением мембраны. При дехлорировании ионообменным способом наличие в электролите сульфат-ионов приводит к ионной конкуренции, которая быстро влияет на ионообменную адсорбционную колонку и снижает эффективность удаления примесей.

Одним из перспективных методов очистки от хлорида считается адсорбция с использованием композитных материалов на основе алюминия или углерода. Адсорбция имеет преимущества ввиду невысокой стоимости материалов, контролируемых рабочих условий, возможности регенерации применяющихся адсорбентов. Доказано, что некоторые адсорбенты обладают хорошей адсорбционной способностью и эффективностью. Одна-

ко при практическом применении следует учитывать влияние стоимости приготовления адсорбентов, сложности их приготовления, большого количества присутствующих в электролитах веществ и конкурентоспособных ионов, температуры, pH, возможности повторного использования адсорбентов, стабильности осадков и других факторов.

В процессе гидрометаллургического получения цинка концентрации фторид- и хлорид-ионов в сульфатном цинковом растворе можно эффективно снизить, контролируя условия удаления железа в гетит-процессе. Поскольку удаление железа является необходимым в гидрометаллургии цинка, подобное удаление  $F^-$  и  $Cl^-$  может не только упростить технологическую цепочку, но также не требует дополнительных инвестиций. Таким образом, среди методов осаждения именно гетит-процесс имеет существенные экономические преимущества, а также эффективную способность удалять  $F^-$  и  $Cl^-$ .

Что касается электрохимических и окислительных методов, следует учитывать их экономическую целесообразность, которая в основном не оправдана из-за высоких затрат.

Следовательно, для очистки реальных промышленных электролитов необходимы передовые технологии. Разработка крупномасштабных, устойчивых и недорогих гибридных технологий может решить недостатки существующих процессов. Например, сочетание адсорбционной и электрохимической технологии, а также сочетание адсорбционной технологии и мембранного разделения и т.д.

Современная цинковая промышленность нуждается в оптимальном способе переработки пыли ЭДП. Поскольку для гидрометаллургических технологий критически важным является химический состав сырья, каждое отдельное производство требует апробации выбранной методики в зависимости от пыли конкретного вида, с детальной экспериментальной проработкой процесса в различных условиях и использованием инструментальных методов анализа. Необходимость выбора подходящей технологии имеет огромное значение как с экологической, так и с экономической точек зрения.

## Список источников

1. Перескока В.В., Камкина Л.В., Пройдак Ю.С., Стовпченко А.П., Квичанская М.И. Восстановительно-тепловая обработка пыли электрофильтров дуговой сталеплавильной печи // Вестник Приазовского государственного технического университета. Серия: Технические науки. 2010. № 21. С. 13–16.
2. Wu Xuelian, Liu Zhongqing, Liu Xu. Chloride ion removal from Zinc sulfate aqueous solution by electrochemical method // Hydrometallurgy. 2013. Vol. 134-135. P. 62–65. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2013.01.017>.
3. Chen Wei-Sheng, Shen Yun-Hwei, Tsai Min-Shing, Chang Fang-Chih. Removal of chloride from electric arc furnace dust // Journal of Hazardous Materials. 2011. Vol. 190. Iss. 1-3. P. 639–644. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2011.03.096>.
4. Стовпченко А.П., Камкина Л.В., Пройдак Ю.С., Деревянченко И.В., Кучеренко О.Л., Бондаренко М.Ю. Теоретические и экспериментальные исследования состава и восстановимости пыли дуговых сталеплавильных печей // Электрометаллургия. 2009. № 8. С. 29–36.
5. Wei Yu-Ling, Lin Chang-Yuan, Wang H. Paul. Detoxification of hazardous dust with marine sediment // Marine pollution bulletin. 2014. Vol. 85. Iss. 2. P. 810–815. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2014.01.016>.
6. Tsubouchi N., Hashimoto H., Ohtaka N., Ohtsuka Ya. Chemical characterization of dust particles recovered from bag filters of electric arc furnaces for steelmaking: some factors influencing the formation of hexachlorobenzene // Journal of Hazardous Materials. 2010. Vol. 183. Iss. 1-3. P. 116–124. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.06.122>.
7. Lee Gye-Seung, Song Young Jun. Recycling EAF dust by heat treatment with PVC // Minerals Engineering. 2007. Vol. 20. Iss. 8. P. 739–746. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2007.03.001>.
8. Doronin I.E., Svyazhin A.G. Properties of steelmaking dust and the mechanism of its formation // Metallurgist. 2012. Vol. 55. Iss. 11-12. P. 879–886. <https://doi.org/10.1007/s11015-012-9517-8>.
9. Lin Xiaolong, Peng Zhiwei, Yan Jiaying, Li Zhizhong, Hwang Jiann-Yang, Zhang Yuanbo, Li Guanghui, Jiang Tao. Pyrometallurgical recycling of electric arc furnace dust // Journal of Cleaner Production. 2017. Vol. 149. P. 1079–1100. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2017.02.128>.
10. Панышин А.М., Леонтьев Л.И., Козлов П.А., Дюбанов В.Г., Затонский А.В., Ивакин Д.А. Технология переработки пыли электродуговых печей ОАО «Северсталь» в вельцкомплексе ОАО «ЧЦЗ» // Экология и промышленность России. 2012. № 11. С. 4–6. <https://doi.org/10.18412/1816-0395-2012-11-4-6>.
11. Пат. № 2617086, Российская Федерация, С22В. Способ селективного извлечения оксида железа и оксида цинка из шламов и пылей газоочисток металлургических агрегатов / Г.А. Фарнасов, В.И. Ковалев, И.Ф. Курунов, А.М. Бижанов, И.Н. Вершинин; заявители и патентообладатели Г.А. Фарнасов, А.М. Бижанов. Заявл. 11.03.2016; опубл. 19.04.2017. Бюл. № 10.
12. Yakornov S.A., Panshin A.M., Kozlov P.A., Ivakin D.A. Modern state of leaching technologies for ferrous metal dusts and their pyrometallurgical processing products (acid, ammonium and alkaline technologies) // Цветные металлы. 2017. № 5. С. 37–43. <https://doi.org/10.17580/tsm.2017.05.05>.
13. Kukrugya F., Havlik T., Kekki A., Forsén O. Characterization of dusts from three types of stainless steel production equipment // Metall. 2013. Vol. 67. Iss. 4. P. 154–159.
14. Qu Fulai, Zhang Jinkai, Liu Guirong, Zhao Shunbo. Experimental study on chloride ion diffusion in concrete affected by exposure conditions // Materials. 2022. Vol. 15. Iss. 8. P. 2917. <https://doi.org/10.3390/ma15082917>.
15. Guñresin N., Topkaya Y.A. Dechlorination of a zinc dross // Hydrometallurgy. 1998. Vol. 49. Iss. 1-2. P. 179–187. [https://doi.org/10.1016/S0304-386X\(98\)00012-7](https://doi.org/10.1016/S0304-386X(98)00012-7).
16. Gao Xingbao, Wang Wei, Ye Tunmin, Wang Feng, Lan Yuxin. Utilization of washed MSWI fly ash as partial cement substitute with the addition of dithiocarbamic chelate // Journal of Environmental Management. 2008. Vol. 88. Iss. 2. P. 293–299. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2007.02.008>.
17. Ruiz O., Clemente C., Alonso M., Alguacil F.J. Recycling of an electric arc furnace flue dust to obtain high grade ZnO // Journal of Hazardous Materials. 2007. Vol. 141. Iss. 1. P. 33–36. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2006.06.079>.
18. Patent no. 5912402A, United States of America. Metallurgical dust recycle process / W.F. Drinkard, Jr., H.J. Woerner. Filed 30.10.1995; publ. 15.06.1999.
19. Панышин А.М., Шакирзянов Р.М., Избрехт П.А., Затонский А.В. Основные направления совершенствования производства цинка на ОАО «Челябинский цинковый завод» // Цветные металлы. 2015. № 5. С. 19–21. <https://doi.org/10.17580/tsm.2015.05.03>.
20. Li Chung-Lee, Tsai Min-Shing. A crystal phase study of zinc hydroxide chloride in electric-arc-furnace dust // Journal of Materials Science. 1993. Vol. 28. Iss. 17. P. 4562–4570. <https://doi.org/10.1007/BF00414243>.
21. Kemp D., Bond C.J., Franks D.M., Cote C. Mining, water and human rights: making the connection // Journal of Cleaner Production. 2010. Vol. 18. Iss. 15. P. 1553–1562. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2010.06.008>.
22. Machado J.G.M.S., Brehm F.A., Moraes C.A.M., Santos C.A., Vilela A.C.F., Cunha J.B.M. Characterization study of electric arc furnace dust phases // Materials Research. 2006. Vol. 136. Iss. 3. P. 953–960. <https://doi.org/10.1590/S1516-14392006000100009>.
23. Найманбаев М.А., Лохова Н.Г., Балтабекова Ж.А., Баркытова Б.Н. О возможности переработки цинксодержащих пылей ЗСМК и Северстали с рудой месторождения Шаймерден // Фундаментальные исследования и прикладные разработки процессов переработки и утилизации техногенных образований: тр. III Конгр. с междунар.



- участием и Конференции молодых ученых V Форума «Уральский рынок лома, промышленных и коммунальных отходов» (г. Екатеринбург, 5–9 июня 2017 г.). Екатеринбург: УрО РАН, 2017. С. 178–182.
24. Cruells M., Roca A., Núnéz C. Electric arc furnace flue dusts: characterization and leaching with sulphuric acid // Hydrometallurgy. 1992. Vol. 31. Iss. 3. P. 213–231. [https://doi.org/10.1016/0304-386X\(92\)90119-K](https://doi.org/10.1016/0304-386X(92)90119-K)
25. Снурников А.П. Гидрометаллургия цинка. М.: Металлургия, 1981. 384 p.
26. Wang Yurong, Zhou Yang, Wang Wenchang, Chen Zhidong. Sustained deposition of silver on copper surface from choline chloride aqueous solution // Journal of the Electrochemical Society. 2013. Vol. 160. Iss. 3. P. D119-D123. <https://doi.org/10.1149/2.012304jes>.
27. Jian Wen. Study on the choice of dechlorination in the production of electric zinc of Jinshi metallurgy chemical plant // Hunan Nonferrous Metall. 2008. Vol. 24. P. 34–36.
28. Yan Huan, Chai Li-yuan, Peng Bing, Li Mi, Peng Ning, Hou Dong-ke. A novel method to recover zinc and iron from zinc leaching residue // Minerals Engineering. 2014. Vol. 55. P. 103–110. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2013.09.015>.
29. Козлов П.А., Затонский А.В., Панышин А.М. Исследования и разработка технологии по удалению примесей из вельц-окси, полученной после переработки пылей электродуговых печей (ЭДП) // Металлургия-интехэко-2011: матер. IV Междунар. конф. (г. Москва, 29–30 марта 2011 г.). М., 2012. С. 126–131.
30. Havlik T., Turzakova M., Stopić S., Friedrich B. Atmospheric leaching of EAF dust with diluted sulphuric acid // Hydrometallurgy. 2005. Vol. 77. Iss. 1. P. 41–50. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2004.10.008>.
31. Fleischanderl A., Gennari U., Ilie A. ZEWA - metallurgical process for treatment of residues from steel industry and other industrial sectors to generate valuable products // Ironmaking & Steelmaking. 2004. Iss. 6. P. 444–449. <https://doi.org/10.1179/irs.2004.31.6.444>.
32. Silva R., Rubio J. Treatment of acid mine drainage (AMD) from coal mines in south Brazil // International journal of coal preparation and utilization. 2009. Vol. 29. Iss. 4. P. 192–202. <https://doi.org/10.1080/19392690903066045>.
33. Zhao Hua-Zhang, Liu Chuan, Xu Yi, Ni Jin-Ren. High-concentration polyaluminum chloride: Preparation and effects of the Al concentration on the distribution and transformation of Al species // Chemical Engineering Journal. 2009. Vol. 155. Iss. 1-2. P. 528–533. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2009.08.007>.
34. Sdiri A., Higashi T., Jamoussi F., Bouaziz S. Effect of impurities on the removal of heavy metals by natural limestones in aqueous systems // Journal of Environmental Management. 2012. Vol. 93. Iss. 1. P. 245–253. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2011.08.002>.
35. Kameda T., Yoshioka T., Mitsunashi T., Uchida M., Okuwaki A. The simultaneous removal of calcium and chloride ions from calcium chloride solution using magnesium–aluminum oxide // Water Resources. 2003. Vol. 37. 16. P. 4045–4050. [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(03\)00311-7](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(03)00311-7).
36. Liang C, Maruyama T, Ohmukai Yo., Sotani T, Matsuyama H. Characterization of random and multiblock copolymers of highly sulfonated poly(arylene ether sulfone) for a proton-exchange membrane // Journal of Applied Polymer Science. 2009. Vol. 114. Iss. 3. P. 1793–1802. <https://doi.org/10.1002/app.30658>.
37. Lv Liang, He Jing, Wei Min, Evans D.G., Duan Xue. Uptake of chloride ion from aqueous solution by calcined layered double hydroxides: equilibrium and kinetic studies // Water Research. 2006. Vol. 40. Iss. 4. P. 735–743. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2005.11.043>.
38. Клеоновский М.В., Шешуков О.Ю., Михеенков М.А., Лозовая Е.Ю. Термодинамическое моделирование восстановления цинка из шламов черной металлургии // Известия вузов. Черная металлургия. 2022. Т. 65. № 3. С. 170–178. <https://doi.org/10.17073/0368-0797-2022-3-170-178>.
39. Dardel F., Arden T.V. Ion exchangers // Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. Wiley-VCH, 2003. [https://doi.org/10.1002/14356007.a14\\_393](https://doi.org/10.1002/14356007.a14_393).
40. Dron J., Dodi A. Comparison of adsorption equilibrium models for the study of  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$  and  $\text{SO}_4^{2-}$  removal from aqueous solutions by an anion exchange resin // Journal of Hazardous Materials. 2011. Vol. 190. Iss. 1-3. P. 300–307. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2011.03.049>.
41. Wei Liu-Ying, Ye Guozhu, White J. Association of halogens in electric arc furnace dust and zinc oxide fume before and after leaching // REWAS'99: Global Symposium on Recycling, Waste Treatment and Clean Technology (San Sebastian, 1999). San Sebastian: Malmö University, 1999. Vol. 2. P. 1503–1510.
42. Ito R., Fujita T., Sadaki J., Matsumoto Y., Ahn J.-W. Removal of chloride in bottom ash from the industrial and municipal solid waste incinerators // International Journal of the Society of Materials Engineering for Resources. 2006. Vol. 13. Iss. 2. P. 70–74. <https://doi.org/10.5188/ijsmr.13.70>.
43. Aubert J.E., Husson B., Saramone N. Utilization of municipal solid waste incineration (MSWI) fly ash in blended cement: Part 2. Mechanical strength of mortars and environmental impact // Journal of Hazardous Materials. 2007. Vol. 146. Iss. 1-2. P. 12–19. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2006.11.044>.
44. Saikia N., Mertens G., Balen K.V., Elsen J., Gerven T.V., Vandecasteele C. Pre-treatment of municipal solid waste incineration (MSWI) bottom ash for utilisation in cement mortar // Construction and Building Materials. 2015. Vol. 96. P. 76–85. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2015.07.185>.
45. Joseph A.M., Snellings R., Heede P.V.D., Matthys S., Belie N.D. The use of municipal solid waste incineration ash in various building materials: a Belgian point of view // Materials (Basel). 2018. Vol. 11. Iss. 1. P. 141. <https://doi.org/10.3390/ma11010141>.

46. Toro M.A., Calmano W., Ecke H. Wet extraction of heavy metals and chloride from MSWI and straw combustion fly ashes // *Waste Management*. 2009. Vol. 29. Iss. 9. P. 2494–2499. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2009.04.013>.
47. Dontriros S., Likitlersuang S., Janjaroen D. Mechanisms of chloride and sulfate removal from municipal-solid-waste-incineration fly ash (MSWI FA): Effect of acid-base solutions // *Waste Management*. 2020. Vol. 101. P. 44–53. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2019.09.033>.
48. Rahmani A., Moradkhani D., Karami E., Rahmani A., Mousavinezhad S.K. Chloride removal from industrial soils and zinc slag in zinc production factories by sodium metabisulfite and copper(II) sulfate // *Transactions of the Indian Institute of Metals*. 2019. Vol. 72. Iss. 3. P. 645–650. <https://doi.org/10.1007/s12666-018-1514-6>.
49. Shanmugasundaram M., Sudalaimani K. A study on natural adsorbents for the removal of chloride ion in water // *International Journal of English Research and Technology*. 2012. Vol. 1. Iss. 5. <https://doi.org/10.17577/IJERTV1IS5306>.
50. Kumar L., Singh S.K. Column study for chloride removal from waste water by a low cost adsorbent (bio adsorbent) // *International Journal of English Research Science Innovative Technology*. 2017. Vol. 6. P. 31–41.
51. Apte S.S., Apte S.S., Kore V.S., Kore S.V. Chloride removal from wastewater by biosorption with the plant biomass // *Universal Journal of Environmental. Research Technology*. 2011. Vol. 1. Iss. 4. P. 416–422.
52. Rahman M.A., Ahsan Sh., Kaneco S., Katsumata H., Suzuki T., Ohta K. Wastewater treatment with multilayer media of waste and natural indigenous materials // *Journal of Environmental Management*. 2005. Vol. 74. Iss. 2. P. 107–110. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2004.08.012>.
53. Iakovleva E., Mäkilä E., Salonen J., Sitarz M., Sillanpää M. Industrial products and wastes as adsorbents for sulphate and chloride removal from synthetic alkaline solution and mine process water // *Chemical Engineering Journal*. 2015. Vol. 259. P. 364–371. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2014.07.091>.
54. Wang Xuewen, Du Yanping, Yang Haoxiang, Tian Shenghui, Ge Qi, Huang Sheng, Wang Mingyu. Removal of chloride ions from acidic solution with antimony oxides // *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. 2021. Vol. 93. P. 170–175. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2020.09.020>.
55. Kolics A., Polkinghorne J.C., Wieckowski A. Adsorption of sulphate and chloride ions on aluminum // *Electrochimica Acta*. 1998. Vol. 43. Iss. 18. P. 2605–2618. [https://doi.org/10.1016/S0013-4686\(97\)10188-8](https://doi.org/10.1016/S0013-4686(97)10188-8).
56. Dabrowski A. Adsorption – from theory to practice // *Advances in Colloid and Interface Science*. 2001. Vol. 93. Iss. 1–3. P. 135–224. [https://doi.org/10.1016/S0001-8686\(00\)00082-8](https://doi.org/10.1016/S0001-8686(00)00082-8).
57. Lv Liang, Sun Peide, Gu Zhengyu, Du Hangeng, Pang Xiangjun, Tao Xiaohong, et al. Removal of chloride ion from aqueous solution by ZnAl-NO<sub>3</sub> layered double hydroxides as anion-exchanger // *Journal of Hazardous Materials*. 2009. Vol. 161. Iss. 2–3. P. 1444–1449. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.04.114>.
58. Lv Liang. Adsorption behaviour of calcined layered double hydroxides towards removal of fluoride from aqueous solution // *Journal of Water Supply: Research and Technology-Aqua*. 2005. Vol. 55. Iss. 6. P. 413–418. <https://doi.org/10.2166/aqua.2006.026>.
59. Zhang Duchao, Zhang Xinwang, Yang Tianzu, Rao Shuai, Hu Wei, Liu Weifeng, et al. Selective leaching of zinc from blast furnace dust with mono-ligand and mixed-ligand complex leaching systems. *Hydrometallurgy*. 2017. Vol. 169. P. 219–228. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2017.02.003>.
60. Kameda T., Miyano Y., Yoshioka T., Uchida M., Okuwaki A. New treatment methods for waste water containing chloride ion using magnesium-aluminum oxide // *Chemistry Letters*. 2000. Iss. 10. P. 1136–1137. <https://doi.org/10.1246/cl.2000.1136>.
61. Kameda T., Oba J., Yoshioka T. Simultaneous removal of Cl<sup>-</sup> and SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> from seawater using Mg-Al oxide: kinetics and equilibrium studies // *Applied Water Science*. 2017. Vol. 7. Iss. 1. P. 129–136. <https://doi.org/10.1007/s13201-014-0224-4>.
62. Kameda T., Yoshioka T., Hoshi T., Uchida M., Okuwaki A. The removal of chloride from solutions with various cations using magnesium-aluminum oxide // *Separation and Purification Technology*. 2005. Vol. 42. Iss. 1. P. 25–29. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2004.05.010>.
63. Patent no. 4379037, United States of America. Removal of manganese and chloride ions from aqueous acidic zinc sulphate solutions / G.L. Bolton, V.B. Sefton, N. Zubryckij. Filed 08.06.1981; publ. 05.04.2000.
64. Patent no. 103060561, China. A method of removing chloride from zinc sulfate solution / Y. Luo. Filed 15.01.2013; publ. 22.10.2014.
65. Selwyn L.S., Argyropoulos V. Removal of chloride and iron ions from archaeological wrought iron with sodium hydroxide and ethylenediamine solutions // *Studies in Conservation*. 2005. Vol. 50. Iss. 2. P. 81–100. <https://doi.org/10.1179/sic.2005.50.2.81>.
66. Krom M.D., Ben David A., Ingall E.D., Benning L.G., Clerici S., Bottrell S., et al. Bacterially mediated removal of phosphorus and cycling of nitrate and sulfate in the waste stream of a “zero-discharge” recirculating mariculture system // *Water Research*. 2014. Vol. 56. P. 109–121. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2014.02.049>.
67. Hu Yihang, Wang Haibei, Wang Yufang, Wang Honggang. Simultaneous removal of fluorine and chlorine from zinc sulfate solution in iron precipitation process // *Journal of Sustainable Metallurgy*. 2018. Vol. 4. P. 95–102. <https://doi.org/10.1007/s40831-017-0154-0>.
68. Dabrowski A., Hubicki Z., Podkościelny P., Robens E. Selective removal of the heavy metal ions from waters and industrial wastewaters by ion-exchange method // *Chemosphere*. 2004. Vol. 56. Iss. 2. P. 91–106.

<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2004.03.006>.

69. Zhu Bintuan, Clifford D.A., Chellama S. Comparison of electrocoagulation and chemical coagulation pretreatment for enhanced virus removal using microfiltration membranes // *Water Research*. 2005. Vol. 39. Iss. 13. P. 3098–3108. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2005.05.020>.
70. Yeo J.-H., Choi J.-H. Enhancement of nitrate removal from a solution of mixed nitrate, chloride and sulfate ions using a nitrate-selective carbon electrode // *Desalination*. 2013. Vol. 320. P. 10–16. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2013.04.013>.
71. Paz-Garcia J.M., Johannesson B., Ottosen L.M., Ribeiro A.B., Rodrigues-Maroto J.M. Simulation-based analysis of the differences in the removal rate of chlorides, nitrates and sulfates by electrokinetic desalination treatments // *Electrochimica Acta*. 2013. Vol. 89. P. 436–444. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2012.11.087>.
72. Liu Weizao, Zhang Renyuan, Liu Zhongqing, Li Chun. Removal of chloride from simulated zinc sulfate electrolyte by ozone oxidation // *Hydrometallurgy*. 2016. Vol. 160. P. 147–151. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2015.12.006>.
73. Gärtner R.S., Wilhelm F.G., Witkamp G.J., Wessling M. Regeneration of mixed solvent by electrodialysis: selective removal of chloride and sulfate // *Journal of Membrane Science*. 2005. Vol. 250. Iss. 1-2. P. 113–133. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2004.10.022>.
74. Patent no. 4715939, United States of America. Method for removal of monovalent ions from ZnSO<sub>4</sub> electrolyte by electrodialysis / D.L. Ball, D.A.D. Boateng. Filed 02.04.1987; publ. 21.04.2007.
75. Patent no. 103572051, China. Dechlorination method of zinc sulfate solution / J. Wu. Filed 15.11.2013; publ. 12.02.2014.
76. Malaisamy R., Talla-Nwafo A., Jones K.L. Polyelectrolyte modification of nanofiltration membrane for selective removal of monovalent anions // *Separation and Purification Technology*. 2011. Vol. 77. Iss. 3. P. 367–374. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2011.01.005>.
77. Sata T., Sata T. Ion exchange membranes: preparation, characterization, modification and application. EngineeringPro collection. Tokuyama: Royal Society of Chemistry, 2004. 314 p.
78. Mohammad A.W., Teow Y.H., Ang W.L., Chung Y.T., Oatley-Radcliffe D.L., Hilal N. Nanofiltration membranes review: recent advances and future prospects // *Desalination*. 2015. Vol. 356. P. 226–254. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2014.10.043>.
79. Chmielarz A., Gnot W. Conversion of zinc chloride to zinc sulphate by electrodialysis – a new concept for solving the chloride ion problem in zinc hydrometallurgy // *Hydrometallurgy*. 2001. Vol. 61. Iss. 1. P. 21–43. [https://doi.org/10.1016/S0304-386X\(01\)00153-0](https://doi.org/10.1016/S0304-386X(01)00153-0).
80. Xiao Hui-Fang, Chen Qing, Cheng Huan, Li Xiu-Min, Qin Wen-Meng, Chen Bao-Sheng, et al. Selective removal of halides from spent zinc sulfate electrolyte by diffusion dialysis // *Journal of Membrane Science*. 2017. Vol. 537. P. 111–118. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2017.05.009>.
81. Nemchinova N.V., Chernykh V.E., Tyutrin A.A., Patrushov A. E. Extraction of zinc and iron from electrosmelting dust // *Steel in Translation*. 2016. Vol. 46. Iss. 5. P. 368–372. <https://doi.org/10.3103/S0967091216050090>.
82. Kuhn J.M., Mason C.R.S., Harlamovs J.R., Bell M.W., Buchalter E.M. Piloting of the halogon™ process with mixer-settlers and Bateman pulsed columns // *Hydrometallurgy 2003 – Fifth International Conference in Honor of Professor Ian Ritchie* (Vancouver, 24–27 August 2003). Vancouver, 2003. Vol. 1. P. 777–786.
83. Mason C.R.S., Grinbaum B., Harlamovs J.R., Dreisinger G.B. Solvent extraction of halides from metallurgical solutions. In: *Hydrometallurgy 2003: Proceedings of the 5<sup>th</sup> International Symposium Honoring Professor Ian M. Ritchie* (Vancouver, 24–27 August 2003). Vancouver, 2003. Vol. 1. P. 765–776.
84. Daiga V.R., Home D.A. Production of crude zinc oxide from steel mill waste oxides using a rotary health furnace // *Recycling of Metals and Engineered Materials* / eds. D.L. Stewart, J.C. Daley, R.L. Stephens. Warrendale: TMS, 2000. P. 361–368. <https://doi.org/10.1002/9781118788073.ch31>.
85. Fleitikh I.Y., Grigorieva N.A., Nikiforova L.K., Logutenko O.A. Purification of zinc sulfate solutions from chloride using extraction with mixtures of a trialkyl phosphine oxide and organophosphorus acids // *Hydrometallurgy*. 2017. Vol. 169. P. 585–588. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2017.04.004>.
86. Peng Xianjia, Dou Wenyue, Kong Linghao, Hu Xingyun, Wang Xianliang. Removal of chloride ions from strongly acidic wastewater using Cu(0)/Cu(II): efficiency enhancement by UV irradiation and the mechanism for chloride ions removal // *Journal of Environmental Science and Technology*. 2019. 53. P. 383–389. <https://doi.org/10.1021/acs.est.8b05787>.
87. Dou Wenyue, Hu Xingyun, Kong Linghao, Peng Xianjia. UV-improved removal of chloride ions from strongly acidic wastewater using Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: efficiency enhancement and mechanisms // *Journal of Environmental Science and Technology*. 2019. Vol. 53. Iss. 17. P. 10371–10378. <https://doi.org/10.1021/acs.est.9b03296>.
88. Haag W.R., Hoigné J. Ozonation of water containing chlorine or chloramines. Reaction products and kinetics // *Water Resource*. 1983. Vol. 17. Iss. 10. P. 1397–1402. [https://doi.org/10.1016/0043-1354\(83\)90270-1](https://doi.org/10.1016/0043-1354(83)90270-1).
89. Hoigné J., Bader H., Haag W.R., Staehelin J. Rate constants of reactions of ozone with organic and inorganic compounds in water—III. Inorganic compounds and radicals // *Water Resource*. 1985. Vol. 19. Iss. 8. P. 993–1004. [https://doi.org/10.1016/0043-1354\(85\)90368-9](https://doi.org/10.1016/0043-1354(85)90368-9).
90. Razumovskii S.D., Konstantinova M.L., Grinevich T.V., Korovina G.V., Zaitsev V.Y. Mechanism and kinetics of the reaction of ozone with sodium chloride in aqueous solutions // *Kinetics and Catalysis*. 2010. Vol. 51. Iss. 4. P. 492–496.

<https://doi.org/10.1134/S0023158410040051>.

91. Razumovskii S., Korovina G., Grinevich T. Mechanism of the first step of ozone decomposition in aqueous solutions of sodium chloride in view of new data on the composition of reaction products // *Doklad Physical Chemistry*. Cham: Springer, 2010. Vol. 434. Iss. 2. P. 163–165. <https://doi.org/10.1134/S0012501610100027>.
92. Levanov A.V., Kuskov I.V., Koiaidarova K.B., Zosimov A.V., Antipenko E.E., Lunin V.V. Catalysis of the reaction of ozone with chloride ions by metal ions in an acidic medium // *Kinetics and Catalysis*. 2005. Vol. 46. Iss. 1. P. 138–143. <https://doi.org/10.1007/s10975-005-0021-z>.
93. Levanov A.V., Kuskov I.V., Koiaidarova K.B., Antipenko E.E., Lunin V.V. Interaction between ozone and the chloride ion in sulfuric acid solutions up to 6-M concentration // *Kinetics and Catalysis*. 2006. Vol. 47. Iss. 5. P. 682–685. <https://doi.org/10.1134/S0023158406050053>.
94. Levanov A.V., Kuskov I.V., Antipenko E.E., Lunin V.V. The oxidation of chlorine ions under the joint action of ozone and permanganate ions // *Russian Journal of Physical Chemistry*. 2006. Vol. 80. Iss. 4. P. 557–561. <https://doi.org/10.1134/S0036024406040121>.
95. Levanov A.V., Kuskov I.V., Antipenko E.E., Lunin V.V. Stoichiometry and products of ozone reaction with chloride ion in an acidic medium // *Russian Journal of Physical Chemistry*. 2012. Vol. 86. Iss. 5. P. 757–762. <https://doi.org/10.1134/S0036024412050202>.
96. Jacobsen F., Holcman J., Sehested K. Oxidation of manganese (II) by ozone and reduction of manganese (III) by hydrogen peroxide in acidic solution // *Journal of Chemical Kinetics*. 1998. Vol. 30. Iss. 3. P. 207–214. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1097-4601\(1998\)30:3<207::AID-KIN6>3.0.CO;2-W](https://doi.org/10.1002/(SICI)1097-4601(1998)30:3<207::AID-KIN6>3.0.CO;2-W).
97. Reisz E., Leitzke A., Jarocki A., Irmscher R., von Sonntag C. Permanganate formation in the reactions of ozone with Mn(II), a mechanistic study // *Journal of Water Supply Resources Technology AQUA*. 2008. Vol. 57. Iss. 6. P. 451–464. <https://doi.org/10.2166/aqua.2008.091>.
98. Dou Wenyue, Hu Xingyun, Kong Linghao, Peng Xianjia, Wang Xianliang. Removal of Cl(–I) from strongly acidic wastewater using NaBiO<sub>3</sub>: A process of simultaneous oxidation and precipitation // *Desalination*. 2020. Vol. 491. P. 114566. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2020.114566>.
99. Hu Jiajia, Xu Guangqing, Wang Jinwen, Lv Jun, Zhang Xinyi, Xie Ting, et al. Photocatalytic property of a Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nano-particle modified BiOCl composite with a nanolayered hierarchical structure synthesized by in situ reactions // *Dalton Transactions*. 2015. Iss. 12. P. 5386–5395.
100. Huang Shouqiang, Li Liang, Zhu Nanwen, Lou Ziyang, Liu Weiqiao, Cheng Jiehong, et al. Removal and recovery of chloride ions in concentrated leachate by Bi(III) containing oxides quantum dots/two-dimensional flakes // *Journal of Hazardous Materials*. 2020. Vol. 382. P. 121041. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2019.121041>.
101. Shan Lian-wei, Wang Gui-lin, Liu Li-zhu, Wu Ze. Band alignment and enhanced photocatalytic activation for α-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/BiOCl (001) core-shell heterojunction // *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. 2015. Vol. 406. P. 145–151. <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2015.05.024>.
102. Ike I.A., Linden K.G., Orbell J.D., Duke M. Critical review of the science and sustainability of persulphate advanced oxidation processes // *Chemical Engineering Journal*. 2018. Vol. 338. P. 651–669. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.01.034>.
103. Lutze H.V., Kerlin N., Schmidt T.C. Sulfate radical-based water treatment in presence of chloride: Formation of chlorate, inter-conversion of sulfate radicals into hydroxyl radicals and influence of bicarbonate // *Water Resources*. 2015. Vol. 72. P. 349–360. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2014.10.006>.
104. Wacławek S., Lutze H.V., Grübel K., Padil V.V.T., Černík M., Dionysiou D.D. Chemistry of persulfates in water and wastewater treatment: a review // *Chemical Engineering Journal*. 2017. Vol. 330. P. 44–62. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.07.132>.
105. Wang Jianlong, Wang Shizong. Activation of persulfate (PS) and peroxymonosulfate (PMS) and application for the degradation of emerging contaminants // *Chemical Engineering Journal*. 2018. Vol. 334. P. 1502–1517. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.11.059>.
106. Hu Xingyun, Zhu Feng, Kong Linghao, Peng Xianjia. Sulfate radical-based removal of chloride ion from strongly acidic wastewater: kinetics and mechanism // *Journal of Hazardous Materials*. 2021. Vol. 410. P. 124540. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.124540>.
107. Patent no. 4698139, United States of America. Hydrometallurgical method for treating valuable metal raw materials containing chloride and fluorides / S.P. Fugleberg, J.I. Poijarvi. Filed 06.10.1987; publ. 12.10.2004.

## References

1. Pereskoka V.V., Kamkina L.V., Projdak Y.S., Stovpchenko A.P., Kvichanska M.I. Reducing and thermal treatment of electric filter dust of electric arc furnace. *Vestnik Priazovskogo gosudarstvennogo tekhnicheskogo universiteta. Seriya: Tehnicheskie nauki = Reporter of the Priazovskyi State Technical University. Section: Technical Sciences*. 2010;21:13–16. (In Russ.).
2. Wu Xuelian, Liu Zhongqing, Liu Xu. Chloride ion removal from zinc sulfate aqueous solution by electrochemical method. *Hydrometallurgy*. 2013;134–135:62–65. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2013.01.017>.
3. Chen Wei-Sheng, Shen Yun-Hwei, Tsai Min-Shing, Chang Fang-Chih. Removal of chloride from electric arc furnace

- dust. *Journal of Hazardous Materials*. 2011;190(1-3):639-644. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2011.03.096>.
4. Stovpchenko A.P., Kamkina L.V., Projdak Yu.S., Derevyanchenko I.V., Kucherenko O.L., Bondarenko M.Yu. Theoretical and experimental studies of composition and reducibility of arc steel-smelting furnace dust. *Elektrometallurgiya = Electrical Metallurgy*. 2009;8:29-36. (In Russ.).
5. Wei Yu-Ling, Lin Chang-Yuan, Wang H. Paul Detoxification of hazardous dust with marine sediment. *Marine pollution bulletin*. 2014;85(2):810-815. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2014.01.016>.
6. Tsubouchi N., Hashimoto H., Ohtaka N., Ohtsuka Ya. Chemical characterization of dust particles recovered from bag filters of electric arc furnaces for steelmaking: some factors influencing the formation of hexachlorobenzene. *Journal of Hazardous Materials*. 2010;183(1-3):116-124. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.06.122>.
7. Lee Gye-Seung, Song Young Jun. Recycling EAF dust by heat treatment with PVC. *Minerals Engineering*. 2007;20(8):739-746. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2007.03.001>.
8. Doronin I.E., Svyazhin A.G. Properties of steelmaking dust and the mechanism of its formation. *Metallurgist*. 2012;55(11-12):879-886. <https://doi.org/10.1007/s11015-012-9517-8>.
9. Lin Xiaolong, Peng Zhiwei, Yan Jiaxing, Li Zhizhong, Hwang Jiann-Yang, Zhang Yuanbo, Li Guanghui, Jiang Tao. Pyrometallurgical recycling of electric arc furnace dust. *Journal of Cleaner Production*. 2017;149:1079-1100. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2017.02.128>.
10. Panshin A.M., Leontyev L.I., Kozlov P.A., Dyubonov V.G., Zatonsky A.V., Ivakin D.A. Reprocessing technology of electric arc furnace dust Join Stock Company "Severstal" in Waelz treating of complex Join Stock Company "Chelyabinsk Zink Plant". *Ekologiya i promyshlennost' Rossii = Ecology and Industry of Russia*. 2012;(11):4-6. (In Russ.). <https://doi.org/10.18412/1816-0395-2012-11-4-6> (In Russ.).
11. Farnasov G.A., Kovalev V.I., Kurunov I.F., Bizhanov A.M., Vershinin I.N. *The method of iron oxide and zinc oxide selective extraction from slimes and dusts of metallurgical unit gas purifiers*. Patent RF, no. 2617086; 2017. (In Russ.).
12. Yakornov S.A., Panshin A.M., Kozlov P.A., Ivakin D.A. Modern state of leaching technologies for ferrous metal dusts and their pyrometallurgical processing products (acid, ammonium and alkaline technologies). *Tsvetnye Metally*. 2017;5:37-43. <https://doi.org/10.17580/tsm.2017.05.05>.
13. Kukurugya F., Havlik T., Kekki A., Forsén O. Characterization of dusts from three types of stainless steel production equipment. *Metall*. 2013;67(4):154-159.
14. Qu Fulai, Zhang Jinkai, Liu Guirong, Zhao Shunbo. Experimental study on chloride ion diffusion in concrete affected by exposure conditions. *Materials*. 2022;15(8):2917. <https://doi.org/10.3390/ma15082917>.
15. Gu'resin N., Topkaya Y.A. Dechlorination of a zinc dross. *Hydrometallurgy*. 1998;49(1-2):179-187. [https://doi.org/10.1016/S0304-386X\(98\)00012-7](https://doi.org/10.1016/S0304-386X(98)00012-7).
16. Gao Xingbao, Wang Wei, Ye Tunmin, Wang Feng, Lan Yuxin. Utilization of washed MSWI fly ash as partial cement substitute with the addition of dithiocarbamic chelate. *Journal of Environmental Management*. 2008;88(2):293-299. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2007.02.008>.
17. Ruiz O., Clemente C., Alonso M., Alguacil F.J. Recycling of an electric arc furnace flue dust to obtain high grade ZnO. *Journal of Hazardous Materials*. 2007;141(1):33-36. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2006.06.079>.
18. Drinkard W.F., Woerner Jr.H.J. *Metallurgical dust recycle process*. Patent US, no. 5912402A; 1999.
19. Pan'shin A.M., Shakirzyanov R.M., Izbekht P.A., Zatonskij A.V. Main directions to improve zinc production at JSC "Chelyabinsk zinc plant". *Tsvetnye Metally*. 2015;5:19-21. <https://doi.org/10.17580/tsm.2015.05.03>. (In Russ.).
20. Li Chung-Lee, Tsai Min-Shing. A crystal phase study of zinc hydroxide chloride in electric-arc-furnace dust. *Journal of Materials Science*. 1993;28(17):4562-4570. <https://doi.org/10.1007/BF00414243>.
21. Kemp D., Bond C.J., Franks D.M., Cote C. Mining, water and human rights: making the connection. *Journal of Cleaner Production*. 2010;18(15):1553-1562. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2010.06.008>.
22. Machado J.G.M.S., Brehm F.A., Moraes C.A.M., Santos C.A., Vilela A.C.F., Cunha J.B.M. Characterization study of electric arc furnace dust phases. *Materials Research*. 2006;136(3):953-960. <https://doi.org/10.1590/S1516-14392006000100009>.
23. Najmanbaev M.A., Lohova N.G., Baltabekova Zh.A., Barkytova B.N. On processing possibility of zinc containing dust from the West Siberian Metallurgical Plant and Severstal with the ore from the Shaimerden deposit. In: *Fundamental'nye issledovaniya i prikladnye razrabotki processov pererabotki i utilizacii tekhnogennyh obrazovaniy: trudy III Kongressa s mezhdunarodnym uchastiem i Konferencii molodyh uchenykh V Foruma "Ural'skij rynek loma, promyshlennyh i kommunal'nyh othodov" = Fundamental research and applied development of processing and disposal of technogenic formations: Proceedings of the 3d Congress with international participation and the Conference of young scientists of the 5<sup>th</sup> Forum „Ural market of scrap, industrial and municipal waste“*. 5–9 June 2017, Ekaterinburg. Ekaterinburg: Ural Branch of the Russian Academy of Sciences; 2017, p. 178-182. (In Russ.).
24. Cruells M., Roca A., Núnẽz C. Electric arc furnace flue dusts: characterization and leaching with sulphuric acid. *Hydrometallurgy*. 1992;31(3):213-231.
25. Snurnikov A.P. *Zinc hydrometallurgy*. Moscow: Metallurgiya; 1981, 384 p. (In Russ.).
26. Wang Yurong, Zhou Yang, Wang Wenchang, Chen Zhidong. Sustained deposition of silver on copper surface from choline chloride aqueous solution. *Journal of the Electrochemical Society*. 2013;160(3):D119-D123. <https://doi.org/10.1149/2.012304jes>.



27. Jian Wen. Study on the choice of dechlorination in the production of electric zinc of Jinshi metallurgy chemical plant. *Hunan Nonferrous Metall.* 2008;24:34-36.
28. Yan Huan, Chai Li-yuan, Peng Bing, Li Mi, Peng Ning, Hou Dong-ke. A novel method to recover zinc and iron from zinc leaching residue. *Minerals Engineering.* 2014;55:103-110. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2013.09.015>.
29. Kozlov P.A., Zatonskij A.V., Pan'shin A.M. Research and development of technology for impurity removal from the Waelz oxide obtained after electric arc furnace dust treatment. In: *Metallurgiya-intekheko-2011: materialy IV Mezhdunarodnoy konferencii = Metallurgy-intecheco-2011: materials of the 4<sup>th</sup> International conference.* 29–30 March 2011, Moscow. Moscow; 2012, p. 126-131. (In Russ.).
30. Havlik T., Turzakova M., Stopić S., Friedrich B. Atmospheric leaching of EAF dust with diluted sulphuric acid. *Hydro-metallurgy.* 2005;77(1):41-50. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2004.10.008>.
31. Fleischanderl A., Gennari U., Ilie A. ZEWA – metallurgical process for treatment of residues from steel industry and other industrial sectors to generate valuable products. *Ironmaking & Steelmaking.* 2004;6:444-449. <https://doi.org/10.1179/irs.2004.31.6.444>.
32. Silva R., Rubio J. Treatment of acid mine drainage (AMD) from coal mines in south Brazil. *International journal of coal preparation and utilization.* 2009;29(4):192-202. <https://doi.org/10.1080/19392690903066045>.
33. Zhao Hua-Zhang, Liu Chuan, Xu Yi, Ni Jin-Ren. High-concentration polyaluminum chloride: Preparation and effects of the Al concentration on the distribution and transformation of Al species. *Chemical Engineering Journal.* 2009;155(1-2):528-533. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2009.08.007>.
34. Sdiri A., Higashi T., Jamoussi F., Bouaziz S. Effect of impurities on the removal of heavy metals by natural limestones in aqueous systems. *Journal of Environmental Management.* 2012;93(1):245-253. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2011.08.002>.
35. Kameda T., Yoshioka T., Mitsunashi T., Uchida M., Okuwaki A. The simultaneous removal of calcium and chloride ions from calcium chloride solution using magnesium–aluminum oxide. *Water Resources.* 2003;37(16):4045-4050. [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(03\)00311-7](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(03)00311-7).
36. Liang C, Maruyama T, Ohmukai Yo., Sotani T, Matsuyama H. Characterization of random and multiblock copolymers of highly sulfonated poly(arylene ether sulfone) for a proton-exchange membrane. *Journal of Applied Polymer Science.* 2009;114(3):1793-1802. <https://doi.org/10.1002/app.30658>.
37. Lv Liang, He Jing, Wei Min, Evans D.G., Duan Xue. Uptake of chloride ion from aqueous solution by calcined layered double hydroxides: equilibrium and kinetic studies. *Water Research.* 2006;40(4):735-743. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2005.11.043>.
38. Kleonovskii M.V., Sheshukov O.Yu., Mikheenkova M.A., Lozovaya E.Yu. Thermodynamic modeling of zinc recovery from ferrous metallurgy sludge. *Izvestiya vuzov. Chernaya metallurgiya = Izvestiya. Ferrous Metallurgy.* 2022;65(3):170-178. (In Russ.). <https://doi.org/10.17073/0368-0797-2022-3-170-178>.
39. Dardel F., Arden T.V. Ion exchangers. In: *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry.* Wiley-VCH; 2003. [https://doi.org/10.1002/14356007.a14\\_393](https://doi.org/10.1002/14356007.a14_393).
40. Dron J., Dodi A. Comparison of adsorption equilibrium models for the study of  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$  and  $\text{SO}_4^{2-}$  removal from aqueous solutions by an anion exchange resin. *Resin. Journal of Hazardous Materials.* 2011;190(1-3):300-307. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2011.03.049>.
41. Wei Liu-Ying, Ye Guozhu, White J. Association of halogens in electric arc furnace dust and zinc oxide fume before and after leaching. In: *REWAS'99: Global Symposium on Recycling, Waste Treatment and Clean Technology.* 1999, San Sebastian. San Sebastian: Malmö University; 1999, vol. 2, p. 1503-1510.
42. Ito R., Fujita T., Sadaki J., Matsumoto Y., Ahn J.-W. Removal of chloride in bottom ash from the industrial and municipal solid waste incinerators. *International Journal of the Society of Materials Engineering for Resources.* 2006;13(2):70-74. <https://doi.org/10.5188/ijmsr.13.70>.
43. Aubert J.E., Husson B., Saramone N. Utilization of municipal solid waste incineration (MSWI) fly ash in blended cement: Part 2. Mechanical strength of mortars and environmental impact. *Journal of Hazardous Materials.* 2007;146(1-2):12-19. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2006.11.044>.
44. Saikia N., Mertens G., Balen K.V., Elsen J., Gerven T.V., Vandecasteele C. Pre-treatment of municipal solid waste incineration (MSWI) bottom ash for utilisation in cement mortar. *Construction and Building Materials.* 2015;96:76-85. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2015.07.185>.
45. Joseph A.M., Snellings R., Heede P.V.D., Matthys S., Belie N.D. The use of municipal solid waste incineration ash in various building materials: a Belgian point of view. *Materials (Basel).* 2018;11(1):141. <https://doi.org/10.3390/ma11010141>.
46. Toro M.A., Calmano W., Ecke H. Wet extraction of heavy metals and chloride from MSWI and straw combustion fly ashes. *Waste Management.* 2009;29(9):2494-2499. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2009.04.013>.
47. Dontriros S., Likitlersuang S., Janjaroen D. Mechanisms of chloride and sulfate removal from municipal-solid-waste-incineration fly ash (MSWI FA): Effect of acid-base solutions. *Waste Management.* 2020;101:44-53. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2019.09.033>.
48. Rahmani A., Moradkhani D., Karami E., Rahmani A., Mousavinezhad S.K. Chloride removal from industrial soils and zinc slag in zinc production factories by sodium metabisulfite and copper(ii) sulfate. *Transactions of the Indian Institute of Metals.* 2019;72(3):645-650. <https://doi.org/10.1007/s12666-018-1514-6>.



49. Shanmugasundaram M., Sudalaimani K. A study on natural adsorbents for the removal of chloride ion in water. *International Journal of English Research and Technology*. 2012;1(5). <https://doi.org/10.17577/IJERTV1IS5306>.
50. Kumar L., Singh S.K. Column study for chloride removal from waste water by a low cost adsorbent (bio adsorbent). *International Journal of English Research Science Innovative Technology*. 2017;6:31-41.
51. Apte S.S., Apte S.S., Kore V.S., Kore S.V. Chloride removal from wastewater by biosorption with the plant biomass. *Universal Journal of Environmental. Research Technology*. 2011;1(4):416-422.
52. Rahman M.A., Ahsan Sh., Kaneco S., Katsumata H., Suzuki T., Ohta K. Wastewater treatment with multilayer media of waste and natural indigenous materials. *Journal of Environmental Management*. 2005;74(2):107-110. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2004.08.012>.
53. Iakovleva E., Mäkilä E., Salonen J., Sitarz M., Sillanpää M. Industrial products and wastes as adsorbents for sulphate and chloride removal from synthetic alkaline solution and mine process water. *Chemical Engineering Journal*. 2015;259:364-371. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2014.07.091>.
54. Wang Xuewen, Du Yanping, Yang Haoxiang, Tian Shenghui, Ge Qi, Huang Sheng, Wang Mingyu. Removal of chloride ions from acidic solution with antimony oxides. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. 2021;93:170-175. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2020.09.020>.
55. Kolics A., Polkinghorne J.C., Wieckowski A. Adsorption of sulphate and chloride ions on aluminum. *Electrochimica Acta*. 1998;43(18):2605-2618. [https://doi.org/10.1016/S0013-4686\(97\)10188-8](https://doi.org/10.1016/S0013-4686(97)10188-8).
56. Dabrowski A. Adsorption – from theory to practice. *Advances in Colloid and Interface Science*. 2001;93(1-3):135-224. [https://doi.org/10.1016/S0001-8686\(00\)00082-8](https://doi.org/10.1016/S0001-8686(00)00082-8).
57. Lv Liang, Sun Peide, Gu Zhengyu, Du Hangeng, Pang Xiangjun, Tao Xiaohong, Xu Rufeng, Xu Lili, et al. Removal of chloride ion from aqueous solution by ZnAl-NO<sub>3</sub> layered double hydroxides as anion-exchanger. *Journal of Hazardous Materials*. 2009;161(2-3):1444-1449. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.04.114>.
58. Lv Liang. Adsorption behaviour of calcined layered double hydroxides towards removal of fluoride from aqueous solution. *Journal of Water Supply: Research and Technology-Aqua*. 2005;55(6):413-418. <https://doi.org/10.2166/aqua.2006.026>.
59. Zhang Duchao, Zhang Xinwang, Yang Tianzu, Rao Shuai, Hu Wei, Liu Weifeng, et al. Selective leaching of zinc from blast furnace dust with mono-ligand and mixed-ligand complex leaching systems. *Hydrometallurgy*. 2017;169:219-228. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2017.02.003>.
60. Kameda T., Miyano Y., Yoshioka T., Uchida M., Okuwaki A. New treatment methods for waste water containing chloride ion using magnesium-aluminum oxide. *Chemistry Letters*. 2000;10:1136-1137. <https://doi.org/10.1246/cl.2000.1136>.
61. Kameda T., Oba J., Yoshioka T. Simultaneous removal of Cl<sup>-</sup> and SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> from seawater using Mg-Al oxide: kinetics and equilibrium studies. *Applied Water Science*. 2017;7(1):129-136. <https://doi.org/10.1007/s13201-014-0224-4>.
62. Kameda T., Yoshioka T., Hoshi T., Uchida M., Okuwaki A. The removal of chloride from solutions with various cations using magnesium-aluminum oxide. *Separation and Purification Technology*. 2005;42(1):25-29. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2004.05.010>.
63. Bolton G.L., Sefton V.B., Zubryckij N. *Removal of manganese and chloride ions from aqueous acidic zinc sulphate solutions*. Patent US, no. 4379037; 2000.
64. Luo Y. *A method of removing chloride from zinc sulfate solution*. Patent China, no. 103060561; 2014.
65. Selwyn L.S., Argyropoulos V. Removal of chloride and iron ions from archaeological wrought iron with sodium hydroxide and ethylenediamine solutions. *Studies in Conservation*. 2005;50(2):81-100. <https://doi.org/10.1179/sic.2005.50.2.81>.
66. Krom M.D., Ben David A., Ingall E.D., Benning L.G., Clerici S., Bottrell S., et al. Bacterially mediated removal of phosphorus and cycling of nitrate and sulfate in the waste stream of a "zero-discharge" recirculating mariculture system. *Water Research*. 2014;56:109-121. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2014.02.049>.
67. Hu Yihang, Wang Haibei, Wang Yufang, Wang Honggang. Simultaneous removal of fluorine and chlorine from zinc sulfate solution in iron precipitation process. *Journal of Sustainable Metallurgy*. 2018;4:95-102. <https://doi.org/10.1007/s40831-017-0154-0>.
68. Dabrowski A., Hubicki Z., Podkościelny P., Robens E. Selective removal of the heavy metal ions from waters and industrial wastewaters by ion-exchange method. *Chemosphere*. 2004;56(2):91-106. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2004.03.006>.
69. Zhu Bintuan, Clifford D.A., Chellama S. Comparison of electrocoagulation and chemical coagulation pretreatment for enhanced virus removal using microfiltration membranes. *Water Research*. 2005;39(13):3098-3108. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2005.05.020>.
70. Yeo J.-H., Choi J.-H. Enhancement of nitrate removal from a solution of mixed nitrate, chloride and sulfate ions using a nitrate-selective carbon electrode. *Desalination*. 2013;320:10-16. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2013.04.013>.
71. Paz-Garcia J.M., Johannesson B., Ottosen L.M., Ribeiro A.B., Rodrigues-Maroto J.M. Simulation-based analysis of the differences in the removal rate of chlorides, nitrates and sulfates by electrokinetic desalination treatments. *Electrochimica Acta*. 2013;89:436-444. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2012.11.087>.
72. Liu Weizao, Zhang Renyuan, Liu Zhongqing, Li Chun. Removal of chloride from simulated zinc sulfate electrolyte by ozone oxidation. *Hydrometallurgy*. 2016;160:147-151. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2015.12.006>.
73. Gärtner R.S., Wilhelm F.G., Witkamp G.J., Wessling M. Regeneration of mixed solvent by electrodialysis: selective removal of chloride and sulfate. *Journal of Membrane Science*. 2005;250(1-2):113-133. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2004.10.022>.
74. Ball D.L., Boateng D.A.D. *Method for removal of monovalent ions from ZnSO<sub>4</sub> electrolyte by electrodialysis*. Patent

US, no. 4715939; 1987.

75. Wu J. *Dechlorination method of zinc sulfate solution*. Patent China, no. 103572051A; 2014.

76. Malaisamy R., Talla-Nwafo A., Jones K.L. Polyelectrolyte modification of nanofiltration membrane for selective removal of monovalent anions. *Separation and Purification Technology*. 2011;77(3):367-374. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2011.01.005>.

77. Sata T., Sata T. Ion exchange membranes: preparation, characterization, modification and application. EngineeringPro collection. Tokuyama: Royal Society of Chemistry; 2004, 314 p.

78. Mohammad A.W., Teow Y.H., Ang W.L., Chung Y.T., Oatley-Radcliffe D.L., Hilal N. Nanofiltration membranes review: recent advances and future prospects. *Desalination*. 2015;356:226-254. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2014.10.043>.

79. Chmielarz A., Gnot W. Conversion of zinc chloride to zinc sulphate by electrodialysis – a new concept for solving the chloride ion problem in zinc hydrometallurgy. *Hydrometallurgy*. 2001;61(1):21-43. [https://doi.org/10.1016/S0304-386X\(01\)00153-0](https://doi.org/10.1016/S0304-386X(01)00153-0).

80. Xiao Hui-Fang, Chen Qing, Cheng Huan, Li Xiu-Min, Qin Wen-Meng, Chen Bao-Sheng, et al. Selective removal of halides from spent zinc sulfate electrolyte by diffusion dialysis // *Journal of Membrane Science*. 2017;537:111-118. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2017.05.009>.

81. Nemchinova N.V., Chernykh V.E., Tyutrin A.A., Patrushov A.E. Extraction of zinc and iron from electrosmelting dust. *Steel in Translation*. 2016;46(5):368-372. <https://doi.org/10.3103/S0967091216050090>.

82. Kuhn J.M., Mason C.R.S., Harlamovs J.R., Bell M.W., Buchalter E.M. Piloting of the halogontm process with mixer-settlers and Bateman pulsed columns. In: *Hydrometallurgy 2003 – Fifth International Conference in Honor of Professor Ian Ritchie*. 24–27 August 2003, Vancouver. Vancouver; 2003, vol. 1, p. 777-786.

83. Mason C.R.S., Grinbaum B., Harlamovs J.R., Dreisinger G.B. Solvent extraction of halides from metallurgical solutions. In: *Hydrometallurgy 2003 – Fifth International Conference in Honor of Professor Ian Ritchie*. 24–27 August 2003, Vancouver. Vancouver; 2003, vol. 1, p. 765–776.

84. Daiga V.R., Home D.A. Production of crude zinc oxide from steel mill waste oxides using a rotary health furnace. In: Stewart D.L., Daley J.C., Stephens R.L. (eds.). *Recycling of Metals and Engineered Materials*. Warrendale: TMS; 2000, p. 361-368. <https://doi.org/10.1002/9781118788073.ch31>.

85. Fleitlikh I.Y., Grigorieva N.A., Nikiforova L.K., Logutenko O.A. Purification of zinc sulfate solutions from chloride using extraction with mixtures of a trialkyl phosphine oxide and organophosphorus acids. *Hydrometallurgy*. 2017;169:585-588. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2017.04.004>.

86. Peng Xianjia, Dou Wenyue, Kong Linghao, Hu Xingyun, Wang Xianliang. Removal of chloride ions from strongly acidic wastewater using Cu(0)/Cu(II): efficiency enhancement by UV irradiation and the mechanism for chloride ions removal. *Journal of Environmental Science and Technology*. 2019;53:383-389. <https://doi.org/10.1021/acs.est.8b05787>.

87. Dou Wenyue, Hu Xingyun, Kong Linghao, Peng Xianjia. UV-improved removal of chloride ions from strongly acidic wastewater using Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: efficiency enhancement and mechanisms. *Journal of Environmental Science and Technology*. 2019;53(17):10371-10378. <https://doi.org/10.1021/acs.est.9b03296>.

88. Haag W.R., Hoigné J. Ozonation of water containing chlorine or chloramines. Reaction products and kinetics. *Water Resource*. 1983;17(10):1397-1402. [https://doi.org/10.1016/0043-1354\(83\)90270-1](https://doi.org/10.1016/0043-1354(83)90270-1).

89. Hoigné J., Bader H., Haag W.R., Staehelin J. Rate constants of reactions of ozone with organic and inorganic compounds in water—III. Inorganic compounds and radicals. *Water Resource*. 1985;19(8):993-1004. [https://doi.org/10.1016/0043-1354\(85\)90368-9](https://doi.org/10.1016/0043-1354(85)90368-9).

90. Razumovskii S.D., Konstantinova M.L., Grinevich T.V., Korovina G.V., Zaitsev V.Y. Mechanism and kinetics of the reaction of ozone with sodium chloride in aqueous solutions. *Kinetics and Catalysis*. 2010;51(4):492-496. <https://doi.org/10.1134/S0023158410040051>.

91. Razumovskii S., Korovina G., Grinevich T. Mechanism of the first step of ozone decomposition in aqueous solutions of sodium chloride in view of new data on the composition of reaction products. In: *Doklad Physical Chemistry*. Cham: Springer; 2010, vol. 434, iss. 2, p. 163-165. <https://doi.org/10.1134/S0012501610100027>.

92. Levanov A.V., Kuskov I.V., Koiaidarova K.B., Zosimov A.V., Antipenko E.E., Lunin V.V. Catalysis of the reaction of ozone with chloride ions by metal ions in an acidic medium. *Kinetics and Catalysis*. 2005;46(1):138-143. <https://doi.org/10.1007/s10975-005-0021-z>.

93. Levanov A.V., Kuskov I.V., Koiaidarova K.B., Antipenko E.E., Lunin V.V. Interaction between ozone and the chloride ion in sulfuric acid solutions up to 6-M concentration. *Kinetics and Catalysis*. 2006;47(5):682-685. <https://doi.org/10.1134/S0023158406050053>.

94. Levanov A.V., Kuskov I.V., Antipenko E.E., Lunin V.V. The oxidation of chlorine ions under the joint action of ozone and permanganate ions. *Russian Journal of Physical Chemistry*. 2006;80(4):557-561. <https://doi.org/10.1134/S0036024406040121>.

95. Levanov A.V., Kuskov I.V., Antipenko E.E., Lunin V.V. Stoichiometry and products of ozone reaction with chloride ion in an acidic medium. *Russian Journal of Physical Chemistry*. 2012;86(5):757-762. <https://doi.org/10.1134/S0036024412050202>.

96. Jacobsen F., Holcman J., Sehested K. Oxidation of manganese (II) by ozone and reduction of manganese (III) by hydrogen peroxide in acidic solution. *Journal of Chemical Kinetics*. 1998;30(3):207-214. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1097-4601\(1998\)30:3<207::AID-KIN6>3.0.CO;2-W](https://doi.org/10.1002/(SICI)1097-4601(1998)30:3<207::AID-KIN6>3.0.CO;2-W).

97. Reisz E., Leitzke A., Jarocki A., Irmscher R., von Sonntag C. Permanganate formation in the reactions of ozone with Mn(II), a mechanistic study. *Journal of Water Supply Resources Technology AQUA*. 2008;57(6):451-464.

<https://doi.org/10.2166/aqua.2008.091>.

98. Dou Wenyue, Hu Xingyun, Kong Linghao, Peng Xianjia, Wang Xianliang. Removal of Cl<sup>-</sup>(I) from strongly acidic wastewater using NaBiO<sub>3</sub>: A process of simultaneous oxidation and precipitation. *Desalination*. 2020;491:114566. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2020.114566>.

99. Hu Jiajia, Xu Guangqing, Wang Jinwen, Lv Jun, Zhang Xinyi, Xie Ting, et al. Photocatalytic property of a Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nano-particle modified BiOCl composite with a nanolayered hierarchical structure synthesized by in situ reactions. *Dalton Transactions*. 2015;12:5386-5395.

100. Huang Shouqiang, Li Liang, Zhu Nanwen, Lou Ziyang, Liu Weiqiao, Cheng Jiehong, et al. Removal and recovery of chloride ions in concentrated leachate by Bi(III) containing oxides quantum dots/two-dimensional flakes. *Journal of Hazardous Materials*. 2020;382:121041. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2019.121041>

101. Shan Lian-wei, Wang Gui-lin, Liu Li-zhu, Wu Ze. Band alignment and enhanced photocatalytic activation for α-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/BiOCl (001) core-shell heterojunction. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. 2015;406:145-151. <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2015.05.024>.

102. Ike I.A., Linden K.G., Orbell J.D., Duke M. Critical review of the science and sustainability of persulphate advanced oxidation processes. *Chemical Engineering Journal*. 2018;338:651-669. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.01.034>.

103. Lutze H.V., Kerlin N., Schmidt T.C. Sulfate radical-based water treatment in presence of chloride: Formation of chlorate, inter-conversion of sulfate radicals into hydroxyl radicals and influence of bicarbonate. *Water Resources*. 2015;72:349-360. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2014.10.006>.

104. Wacławek S., Lutze H.V., Grübel K., Padil V.V.T., Černík M., Dionysiou D.D. Chemistry of persulfates in water and wastewater treatment: a review. *Chemical Engineering Journal*. 2017;330:44-62. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.07.132>.

105. Wang Jianlong, Wang Shizong. Activation of persulfate (PS) and peroxymonosulfate (PMS) and application for the degradation of emerging contaminants. *Chemical Engineering Journal*. 2018;334:1502-1517. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.11.059>.

106. Hu Xingyun, Zhu Feng, Kong Linghao, Peng Xianjia. Sulfate radical-based removal of chloride ion from strongly acidic wastewater: kinetics and mechanism. *Journal of Hazardous Materials*. 2021;410:124540. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.124540>.

107. Fugleberg S.P., Pojarvi J.I. *Hydrometallurgical method for treating valuable metal raw materials containing chloride and fluorides*. Patent US, no. 2004.

#### ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

##### **Блудова Дана Иршековна,**

ассистент кафедры  
металлургии цветных металлов,  
Уральский федеральный университет имени первого  
Президента России Б.Н. Ельцина,  
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, 19, Россия  
✉ e-mail: dana.bludova@urfu.ru

##### **Мамяченков Сергей Владимирович,**

д.т.н., с.н.с.,  
заведующий кафедрой металлургии  
цветных металлов,  
Уральский федеральный университет имени первого  
Президента России Б.Н. Ельцина,  
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, 19, Россия  
e-mail: svmamychenkov@yandex.ru

##### **Анисимова Ольга Сергеевна,**

к.х.н., доцент,  
доцент кафедры металлургии цветных металлов,  
Уральский федеральный университет имени первого  
Президента России Б.Н. Ельцина,  
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, 19, Россия  
e-mail: osanis@mail.ru

#### INFORMATION ABOUT THE AUTHORS

##### **Dana I. Bludova,**

Assistant Professor of the Department of Non-Ferrous  
Metals Metallurgy,  
Ural Federal University named after the First President  
of Russia B.N. Yeltsin,  
19, Mira St., Ekaterinburg 620002, Russia  
✉ e-mail: dana.bludova@urfu.ru

##### **Sergey V. Mamyachenkov,**

Dr. Sci. (Eng.), Senior Researcher,  
Head of the Department  
of Non-Ferrous Metals Metallurgy,  
Ural Federal University named after the First President  
of Russia B.N. Yeltsin,  
19, Mira St., Ekaterinburg 620002, Russia  
e-mail: svmamychenkov@yandex.ru

##### **Olga S. Anisimova,**

Cand. Sci. (Chem.), Associate Professor,  
Associate Professor of the Department of Non-Ferrous  
Metals Metallurgy,  
Ural Federal University named after the First President  
of Russia B.N. Yeltsin,  
19, Mira St., Ekaterinburg 620002, Russia  
e-mail: osanis@mail.ru

#### Вклад авторов

Все авторы сделали эквивалентный вклад в подготовку публикации.

#### Contribution of the authors

The authors contributed equally to this article.

**Конфликт интересов**

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

*Все авторы прочитали и одобрили окончательный вариант рукописи.*

**Conflict of interests**

The authors declare no conflict of interests.

*The final manuscript has been read and approved by all the co-authors.*

**Информация о статье**

Статья поступила в редакцию 09.11.2022; одобрена после рецензирования 15.02.2023; принята к публикации 23.03.2023.

**Information about the article**

The article was submitted 09.11.2022; approved after reviewing 15.02.2023; accepted for publication 23.03.2023.