

**ACADEMIA DE ȘTIINȚE A MOLDOVEI
INSTITUTUL DE CHIMIE**

**Cu titlu de manuscris
C.Z.U.: 628.16.087-926/-927:574**

COVALIOVA OLGA

**METODE FIZICO-CHIMICE COMBINATE DE TRATARE
A APELOR REZIDUALE TEHNOGENE**

145.01 – CHIMIE ECOLOGICĂ

Autoreferatul tezei de doctor habilitat în științe chimice

CHIȘINĂU, 2016

Teza a fost elaborată în Laboratorul de cercetări științifice „Procese electrochimice și tehnologii ecologic pure” al Universității de Stat din Moldova, în Laboratorul de Electrochimie a soluțiilor apoase al Institutului de Chimie a Corpului Solid și Mecanochimie AȘR (Novosibirsk, Rusia), la Catedra de Tehnologie a proceselor electrochimice a Universității Chimico-Tehnologice (Kazani, Rusia), precum și în Laboratorul de Fotochimie al Institutului de Chimie al Universității “Blaise Pascal” (Clermont-Ferrand, Franța).

Consultant științific:

Duca Gheorghe, dr. hab. în șt. chimice, prof. univ., acad. AȘM

Referenți oficiali:

- | | |
|----------------|---|
| 1. Ciobanu M. | dr. hab. în șt. tehnice, prof. cerc., ICh, AȘM |
| 2. Gonța M. | dr. hab. în șt. chimice, prof. univ., USM |
| 3. Crețescu I. | dr. ing. în șt. chimice, prof. univ., Universitatea Tehnică „Gheorghe Asachi” Iași, România |

Componența Consiliului științific specializat:

- | | |
|-----------------------------------|--|
| 1. Lupașcu T., președinte | mem. cor., dr. hab. în șt. chimice, prof. cerc., ICh AȘM |
| 2. Nastas R., secretar științific | dr. în șt. chimice, conf. cerc., ICh AȘM |
| 3. Dicusar A. | mem. cor., dr. hab. în șt. chimice, prof. univ., IFA, AȘM |
| 4. Rusu V. | dr. hab. în șt. chimice, prof. cerc., ICh AȘM |
| 5. Guțanu V. | dr. hab. în șt. chimice, prof. univ., USM |
| 6. Goncearuc V. | acad. ANȘ a Ucrainei, dr. hab. în șt. chimice, prof. univ., A.V.Dumansky Inst. de Chimie Coloidală și Chimie a Apei, Kiev, Ucraina |

Susținerea va avea loc la „ 18 ” martie 2016, ora **14:00**, la Ședința Consiliului Științific specializat DH 05.145.01-01 din cadrul Institutului de Chimie al AȘM, MD 2028, str. Academiei, 3, Chișinău, Republica Moldova.

Teza de doctor habilitat și autoreferatul pot fi consultate la Biblioteca Științifică a Academiei de Științe a Moldovei și pe pagina web a CNAA (www.cnaa.md).

Autoreferatul a fost expediat la „ 17 ” februarie 2016.

Secretar științific al Consiliului științific specializat, dr. în șt. chimice, conf. cerc.

 Nastas Raisa

Consultant științific,
dr. hab. în șt. chimice, prof. univ., acad. AȘM

 Duca Gheorghe

Autor,
dr. în șt. chimice, conf. cerc.

 Covaliova Olga

(© Covaliova Olga, 2016)

REPERELE CONCEPTUALE ALE CERCETĂRII

Actualitatea și importanța problemei abordate. Dezvoltarea intensivă a echipamentelor și tehnologiilor vine în contradicție cu funcționarea mediului ambiant natural. Din clasa celor mai toxici poluanți ai mediului fac parte substanțele organice persistente, precum și complexii metalelor grele. Evacuarea acestora pertrubează echilibrul natural al substanțelor în mediul acvatic, conducând la dezechilibrarea ireversibilă a proceselor naturale de autoepurare. Diversitatea componentelor poluanți în diferite concentrații și rapoarte impune o abordare complexă și elaborarea tehnologiilor combinate de tratare a acestora, deoarece metode universale practic nu există. Anume această sarcină este una din cele prioritare în domeniul chimiei ecologice - știința ce se ocupă de studiul proceselor care determină compoziția, structura și proprietățile chimice ale mediului ambiant, adecvate valorii biologice ale habitatului, și de elaborarea metodelor și tehnologiilor ecologice.

Descrierea situației în domeniul de cercetare și identificarea obiectivelor de cercetare. Dezvoltarea industrială conduce la formarea apelor reziduale multicomponente (amestecate), ce conțin diverse tipuri de impurități persistente. Totodată, restricțiile ecologice referitor la evacuarea acestora în mediul ambiant devin mai stricte. Totuși, insuficiența cercetărilor în domeniul purificării selective a apelor reziduale de compuși complecși ai metalelor grele, precum Zn, Cd, Cr, Ni, Cu, și compușilor organici persistenti nu permite asigurarea eficienței metodelor aplicate. Analiza datelor din literatură confirmă că abordările cunoscute în mai multe cazuri nu sunt suficient de efective, nu asigură gradul necesar de purificare a apei în conformitate cu cerințele ecologice și conduc la obținerea unor produse instabile din punct de vedere chimic care nu pot fi utilizate și devin poluanți secundari ai mediului ambiant. Aceasta ne-a permis să identificăm un șir de probleme ce necesită soluționare și să formulăm scopul și obiectivele prezentei lucrări.

Scopul lucrării constă în elaborarea și justificarea teoretică a metodelor combinate de purificare a apelor reziduale tehnogene, inclusiv reducerea electrochimică a metalelor grele din compușii complecși, regenerarea selectivă fără reagenți a soluțiilor oxidate cu conținut de fier pentru prevenirea evacuărilor lor, mineralizarea fotocatalitică a substanțelor organice persistente în mediul acvatic, precum și transformările fazo-disperse și feritizarea sedimentelor multicomponente generate electrochimic, cu asigurarea unui nivel înalt de purificare a apei și obținerea structurilor oxido-spinel pentru utilizarea sau îngroparea lor în conformitate cu restricțiile ecologice.

Realizarea scopului propus a cuprins următoarele obiective:

- Obținerea cunoștințelor fundamentale noi în domeniul comportamentului electrochimic al *d*-metalelor (Zn, Cd, Cu, Ni și Cr) în dependența de compoziția și distribuția complexilor de amoniu, pirofosfatici și acva-complexilor în soluțiile apelor reziduale, precum și justificarea utilizării electrozilor tridimensionali pentru reducerea selectivă a acestor metale;

- Elaborarea și justificarea noului principiu de reducere selectivă fără reagenți a ionilor Fe(III) până la Fe(II) în electroliții “oxidați” fără depunerea fazei solide pe electrozii tridimensionali *flow-through* (ETFT), determinarea parametrilor cinetici ai proceselor redox în sistemul studiat, componenții cărora participă în reacțiile de electrod: $\text{Fe(III)} \xrightarrow{+e} \text{Fe(II)}$; $\text{Fe(II)} \xrightarrow{+2e} \text{Fe}^0$; $2\text{H}^+ \xrightarrow{+2e} \text{H}_2$; $\text{O}_2 \xrightarrow{2e+2\text{H}^+} \text{H}_2\text{O}_2 \xrightarrow{2e+2\text{H}^+} 2\text{H}_2\text{O}$; cercetarea teoretică a distribuției polarizării și curentului în volumul ETFT pe baza calculului numeric conform modelului matematic și confirmarea experimentală a legăturilor cinetice;

- Selectarea compușilor de fier și justificarea rolului lor în calitate de fotoinductori în procesele omogene de tratare fotocatalitică de distrugere a sistemelor acvatice cu conținut de substanțe xenobiotice din clasa benzotiazolilor, studiul legăturilor cinetice a transformării lor, elaborarea procesului combinat și a reactoarelor pentru tratarea lor fotocatalitică și microbiologică;

- Cercetarea proceselor combinate electro- și galvanochimice de epurare a apelor reziduale multicomponente pentru majorarea nivelului de epurare și a stabilității chimice a sedimentelor formate în scopul prevenirii spălării acestora, studiul indicatorilor cinetici, etapelor proceselor electrochimice și catalitice de tratare, transformării fazo-disperse a formelor hidroxidice cu formarea structurilor oxido-feritice în condiții de temperaturi joase și ridicate, studiul structurii și caracteristicilor fieromagnetice a lor pentru îmbunătățirea indicatorilor tehnologici de separare și limpezire a apelor tratate;

- Justificarea și elaborarea conceptului tehnologic de securitate ecologică a producerii industriale cu utilizarea proceselor combinate pentru majorarea eficacității epurării apelor reziduale și utilizarea sedimentelor, ce include trei nivele de ecologizare a proceselor de producere.

Metodologia cercetării științifice. La îndeplinirea acestei lucrări au fost utilizate atât metode standardizate, bine cunoscute și echipament de cercetări științifice, cât și metode special elaborate și echipament original, inclusiv instalația pentru cercetări electrochimice cu posibilitatea regenerării mecanice a suprafeței electrodului solid prin tăierea cu cuțitul din rubin,

metoda de modelare matematică a proceselor ce au loc în volumul electrozilor tridimensionali *flow-through* și calculul numeric conform unui program special, precum și metode și echipamente pentru studiul proceselor combinate.

Ca baza metodologică directă au servit cercetările realizate și experiența acumulată la îndeplinirea următorilor proiecte naționale și internaționale de cercetări științifice:

- Proiectele de cercetări bilaterale Nr. 13-99 (1999) „Tehnologii de tratare și inertizare a deșeurilor solide și semisolidе din industria mecanică”, Nr. 5-00 „Tehnologii de tratare și inertizare a principalilor poluanți ce rezultă uzual din procesele de prelucrare a suprafețelor din industria mecanică”, Nr. 4-01 „Experimentarea în fază de laborator a unor procedee de inertizare a deșeurilor solide și semisolidе cu conținut de cianură” (1999-2001), Institutul de Cercetări Tehnologice și Proiectări pentru Construcții de Mașini (ICTCM), București, România;
- Proiectele de cercetări bilaterale Nr. 12-99 și Nr. 6-00 „Cercetări privind extragerea selectivă a metalelor neferoase și rare din ape uzate și nămoluri din diverse procese industriale” (1999-2000) Institutul de Metale Neferoase și Rare (IMNR), București, România;
- Proiectul de cercetări bilaterale NATO EST.CLG.979245 “Complementarity of the Photo- and Biodegradation Processes for Pollutants Removal from Aquatic Compartments” (2002-2004), Universitatea Blaise Pascale, Franța și Universitatea de Stat din Moldova;
- Proiectul de cercetări științifice BSEC/PDF/006/06.2005 “Hybrid Photo-Catalytic Membrane Reactors for Water Purification” (2005-2006), OBSEC, Ucraina, Azerbaidjan, Moldova;
- Proiectul de cercetări comune INTAS Nr.05-104-7596 “Development of Combined Technologies for the Decontamination of Organic Pollutants from Aquatic Compartments: Use of Solar Energy and Immobilized Cells (DECOTECH)”, (2006-2008) Franța, Germania, Republica Moldova;
- Proiectul de cercetări bilaterale 06.38CRR „Cercetarea activității catalitice a acoperirilor metalice chimice multicomponente în procese fotocatalitice” (2006-2007), Institutul de Chimice Fizică și Electrochimie A.Frumkin, AȘR;
- Proiectul de cercetări bilaterale 08820.08.15RF „Studierea proceselor de obținere, proprietățile nanocatalizatorilor și a straturilor catalitice metal-oxid pentru distrucția fotocatalitică a poluanților organici persistenți” (2008-2009), Institutul de Chimice Fizică și Electrochimie A.Frumkin, AȘR;

- Proiectul de cercetări științifice în cadrul Programului de Stat, Tema 32 (1996), Tema 29 (2000) „Chimia și tehnologia proceselor de epurare a apelor naturale și reziduale și utilizarea deșeurilor toxice”;
- Proiectul de cercetări științifice în cadrul Programului de Stat, Cifru 02.22.08, Tema 31 (2002) „Studiul proceselor electrochimice și fizice de distrucție a poluanților toxici antropogeni și naturali în mediul acvatic”;
- Proiectul instituțional 06.411.040A (2006-2010) „Procese redox catalitice în tehnologii mai pure și mediu ambiant” în cadrul direcției strategice 02 „Valorificarea resurselor umane, naturale și informaționale pentru dezvoltarea durabilă a economiei țării” (cod 411);
- Proiectul instituțional 11.817.08.46A (2010-2014) „Studiul proceselor ecochimice și elaborarea tehnologiilor de tratare a mediului ambiant” în cadrul direcției strategice 18.02 „Materiale, tehnologii și produse inovative”;
- Proiectul instituțional 15.817.02.35A (2014-2018) „Elaborarea procedeeelor de epurare a apelor reziduale de poluanți greu biodegradabili și compoziția, autopurificarea chimică, posibilități de valorificare a apelor din bazinul Nistrului de Jos” în cadrul direcției strategice 18.02 „Materiale, tehnologii și produse inovative”.

Noutatea și originalitatea științifică a rezultatelor obținute.

- Pentru prima dată a fost studiat comportamentul electrochimic al complexilor de amoniu, pirofosfatici, hidroxo- și acva- a *d*-metalelor (Zn, Cd, Cu, Ni, Cr) în comparație cu compoziția lor și cota de acumulare în domeniul larg a pH-ului în soluțiile-model a apelor reziduale.
- A fost elaborată și patentată metodă de tratare a apelor reziduale cu conținut de ioni de amoniu, bazată pe utilizarea deșeurilor de eluați din procesele de dedurizare a apei prin metoda schimbului ionic și a soluțiilor tehnologice uzate cu conținut de fosfați.
- A fost propusă o metodă nouă fără reagenți de reducere selectivă electrochimică a ionilor Fe(III) până la Fe(II) fără depunerea fazei solide a metalului în soluțiile oxidate și regenerarea lor continuă pe electrozii tridimensionale de tip *flow-through* cu scopul prevenirii eliminării lor în mediul natural acvatic.
- Au fost elaborate reactoare pentru regenerarea continuă a soluțiilor tehnologice cu conținut de fier, precum și sistemul de control automat al acestui proces.
- Au fost elaborate metoda și reactorul pentru distrugerea fotocatalitică și microbiologică combinată a xenobioticelor (benzotiazoli) în mediul apos până la mineralizarea lor.

- În premieră, a fost descris mecanismul autocatalitic al transformărilor fazo-disperse a compușilor hidroxidici în procesele de tratare electrochimică a apelor reziduale multicomponente cu electrozi solubili din fier, cu formarea sedimentelor magnetic susceptibile cu structură oxido-feritică.

Rezultatele principal noi obținute pentru știință și practică au identificat o nouă direcție de cercetare în domeniul chimiei ecologice prin elaborarea și justificarea teoretică a metodelor fizico-chimice combinate de tratare a apelor reziduale tehnogene, ce conțin ioni metalelor grele, compuși complecși a lor, și substanțe-xenobiotice persistente de natură organică. Metodele și instalațiile elaborate prezintă un interes practic pentru denocivizarea sistemelor apoase până la cerințele normative cu asigurarea securității ecologice, extragerea și utilizarea componentelor valoroase la întreprinderile legate cu procesarea suprafeței metalelor, precum: „Topaz”, Glass Container Company (Chișinău), „Răut” (Bălți), uzina experimentală a IFA AȘM, etc.

Semnificația teoretică a lucrării.

- Au fost obținute cunoștințe fundamentale noi în domeniul comportamentului electrochimic a *d*-metalelor la reducerea catodică și în condiții de polarizare anodică în dependență de compoziția și distribuția complexilor acestora de amoniu, pirofosfatici, hidroxo- și acva- în soluțiile-model de ape uzate tehnogene.

- Au fost stabilite legitățile teoretice de funcționare a electrozilor tridimensionali *flow-through* în baza calculelor numerice efectuate în baza modelului matematic, fiind determinați parametrii cinetici ai proceselor într-un sistem multicomponent la regenerarea soluțiilor tehnologice cu conținut de fier.

- Au fost examinate particularitățile proceselor de distrucție a moleculelor xenobioticelor din clasa benzotiazolilor în prezența compușilor de fier cu formarea compușilor intermediari, au fost stabilite condițiile de mineralizare a lor la tratarea fotochimică-microbiologică combinată a sistemelor apoase poluate.

- A fost elucidat caracterul autocatalitic al transformărilor fazo-disperse a compușilor hidroxidici în procesele de tratare electrochimică a apelor reziduale policomponente cu electrozii solubili din fier, ce conduce la formarea sedimentelor cu structură oxido-feritică magnetic susceptibilă, a fost demonstrat rolul particulelor de magnetită în calitate de catalizatori ai procesului.

- A fost elaborat conceptul tehnologiilor ecologic pure utilizat la epurarea apelor reziduale tehnogene, ce include trei nivele de ecologizare a proceselor de tratare galvanochimică a suprafeței metalelor în industrie.

Valoarea aplicativă a lucrării.

Au fost elaborate și propuse pentru implementare practică următoarele metode și instalații de epurare a apelor reziduale:

- Tehnologia și instalația pentru epurarea combinată selectivă a apelor reziduale de compuși ai metalelor grele cu extragerea ionilor metalelor pe electrozii tridimensionali.
- Procesul tehnologic și dispozitivele pentru regenerarea electrochimică fără reagenți a soluțiilor tehnologice uzate cu conținut de fier.
- Metoda și schema tehnologică de epurare cu reagenți chimici a apelor reziduale ce conțin compușii de amoniu.
- Procesele și reactoarele pentru tratarea apei cu conținut de poluanți organici toxici prin metoda combinată de distrugere fotocatalitică-microbiologică.
- Procesele combinate de electro- și galvanocoagulare de epurare a apelor reziduale policomponente cu obținerea sedimentelor stabile din punct de vedere chimic cu structură oxido-ferită și proprietăți magnetice, ce asigură epurare rapidă și indici înalți de calitate a apei tratate.
- Metodele de utilizare a sedimentelor feritizate a compușilor metalelor grele în calitate de sorbenți, pigmenți pentru industria producerii de sticlă, producerea magneților permanenți pe bază de hexaferită de bariu etc.

Toate metodele și instalațiile elaborate au fost brevetate în Republica Moldova.

Rezultate științifice înaintate spre susținere:

- Impactul compoziției și distribuirii complexilor de amoniu, pirofosfatici, hidroxo- și acva- a *d*-metalelor (Zn, Cd, Cu, Ni, Cr) în stadiile inițiale a reducerii catodice a acestora și degajarea hidrogenului din soluțiile-model de ape reziduale în condiții potențiodinamice, precum și metoda și schema tehnologică de purificare a apei de ioni de amoniu.
- Particularitățile proceselor de polarizare anodică și starea suprafeței electrozilor din Fe, Ni și Al la tratarea soluțiilor de compuși complecși ai *d*-metalelor.
- Justificarea eficacității proceselor de reducere electrochimică selectivă a compușilor ai metalelor pe electrozii tridimensionali *flow-through* în soluții-model de ape reziduale în procesele de epurare a apei.

- Particularitățile cinetice, regimurile tehnologice și distribuția proceselor electrodice în volumul electrozilor *flow-through* din grafit-carbon în sistemul multicomponent, ce include Fe^{3+} , Fe^{2+} , H^+ , O_2 , în baza abordării matematice și a cercetărilor experimentale.
- Metoda și dispozitivele pentru regenerarea continuă a soluțiilor tehnologice „oxidate” cu conținut de fier, fără depunerea fazei metalice solide.
- Impactul compușilor cu conținut de fier (FeNTA , $2\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7\text{Fe}^{\text{III}}\cdot\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_7(\text{NH}_4)_2\cdot n\text{H}_2\text{O}$, $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3\cdot 9\text{H}_2\text{O}$) asupra cineticii și consecutivității proceselor redox la mineralizarea de distrugere fotocatalitică și microbiologică a compușilor organici din clasa benzotiazolilor, formarea compușilor intermediari și condițiile mineralizării.
- Metodele de electro- și galvanocoagulare de tratare a apelor reziduale policomponente în condițiile temperaturilor diferite; rolul particulelor de magnetită în procesele autocatalitice de transformare fazo-dispersă a hidroxizilor formați și formarea sedimentelor feritice stabile din punct de vedere chimic pentru a preveni spălarea componentelor lor la evacuarea în mediul ambiant.
- Conceptul de puritate ecologică a producerii chimico-tehnologice și oportunitatea aplicării metodelor combinate elaborate de tratare a sistemelor apoase pentru asigurarea utilizării raționale a resurselor naturale și protecția mediului acvatic de poluanți.

Aprobarea rezultatelor. Rezultatele cele mai importante ale lucrării au fost prezentate, discutate și aprobate la: Conferința Științifico-Practică „Технология и оборудование для нанесения износостойких, твердых и коррозионностойких покрытий”, Universitatea Chimico-Tehnologică D.I Mendeleev, Moscova, 1999; Conferința Internațională „Электрохимия, гальванотехника и обработка поверхностей”, Moscova, 2001; la Congreșele Internaționale „Менеджмент отходов - WASTETECH”, Moscova, 2001, 2003, 2005, 2007, 2009; la Congreșele Internaționale “Water: Ecology and Technology – ECWATECH”, Moscova, 2002, 2004, 2006, 2008, 2010, 2012; Conferințele Internaționale de Chimie Ecologică, Chișinău, 1995, 2002, 2005, 2008, 2012; la Ediția a XVII-a a Forului Internațional privind Pesticidele, Kiev, 2003; Conferința Internațională „Гальванотехника, обработка поверхности и экология XXI века”, Moscova, 2003; Conferința Corpului Didactico-Științific „Bilanțul activității Științifice a USM”, Chișinău, 2003; la Edițiile I și II ale Societății Chimice din Moldova “Achievements and Perspectives of Modern Chemistry”, Chișinău, 2003, 2007; Conferința Internațională privind Galvanotehnica, Moscova, 2004; Conferința Internațională “Chemistry for Water CHEMRAWN XIV”, Paris, France, 2004; Ediția a XXII a Conferinței Internaționale L.A.Ciugaev de Chimie Coordonativă, Chișinău, 2005; Conferința Internațională “Biodepollution

et environnement”, Institutul Pasteur, Paris, France, 2006; Simpozionul Internațional „Tehnologii și echipamente industriale - 50 de ani de inginerie și dezvoltare”, ICTCM, București, 2006; la Conferințele Internaționale „Сотрудничество для решения проблемы отходов”, Harcov, Ucraina, 2008, 2009; Simpozionul Internațional „Prioritățile chimiei pentru o dezvoltare durabilă”, București, 2008; la Conferințele Internaționale Științifico-Practice „Probleme teoretice și practice ale economiei proprietății intelectuale”, AGEPI, Chișinău, 2007, 2008, 2009, 2011; Congresul I al Federației pentru Cercetări Ecologice ”Interactions between Physico-Chemical and Microbiological Processes in the Environment”, Clermont-Ferrand, France, 2008; Conferințele Internaționale „Международное сотрудничество и управление трансграничным бассейном для оздоровления реки Днестр”, Odesa, Ucraina, 2009 și Vadul-lui-Vodă, Moldova, 2010; Conferința Fizicienilor din Moldova CFN-2009, Chișinău, 2009; Seminarul Internațional “Managing Risks in Aquatic Compartments: Effects of Climate Change and Anthropogenic Activity”, Niagara Falls, Canada, 2010; Conferința Internațională “Water: History, Resources, Perspectives”, Chișinău, 2010; Ediția a VII-a a Simpozionului Internațional „Prioritățile chimiei pentru o dezvoltare durabilă”, București, 2012; Conferința Internațională ”Ecoimpuls 2012 - Environmental Research and Technology”, Timișoara, România, 2012; Conferința Internațională ”Inventica 2013” Universitatea Gh.Asachi, Iași, România, 2013, Ediția a XI-a a Conferinței Științifico-Practice Internaționale „Покрытия и обработка поверхности”, Moscova, 2014.

Rezultatele lucrării au fost deasemenea prezentate la Saloanele Internaționale de Invenții, Inovații și Transfer Tehnologic la Bruxel, Belgia “Eureca” (1996, 1998, 2000), la Budapesta, Ungaria “Genius” (1997, 1999), la Sofia, Bulgaria (1997), la Geneva, Elveția (1999), la București (2003, 2008), la Iași “Euroinvent” și “Inventica” (1996, 2001-2015), la Cluj-Napoca, România „Proinvent” (2007, 2009, 2011, 2013, 2015), la Chișinău “Infoinvent” (1997-2015), la Sevastopol, Ucraina “New Time” (2008-2013), la Londra, UK, (1997), la Moscova, FR “Archimedes” (2004, 2006, 2008-2015), la Varșovia ”IWIS” (2011, 2013, 2015). Elaborările au fost menționate cu un șir de medalii de Aur, Argint și Bronz, precum și Diplome de excelență.

Publicații: La tema tezei au fost publicate 86 de lucrări științifice: 2 monografii, 2 lucrări științifico-metodice (cărți), 2 lucrări științifice cu caracter informativ (cărți), 21 articole în diferite reviste științifice, 12 articole în culegeri științifice, 23 de teze la foruri științifice naționale și internaționale și 24 de brevete de invenții.

Structura și volumul tezei: Teza include următoarele compartimente: adnotare prezentată în limbile română, rusă și engleză, lista abrevierilor, introducere, 6 capitole, concluzii și recomandări generale, lista de referințe bibliografice din 441 de titluri, anexe, declarația privind

asumarea răspunderii și CV-ul autorului. Teza este expusă pe 242 pagini și conține 17 tabele și 113 figuri.

Cuvinte-cheie: ape reziduale, metale de tip *d*, poluanți organici, electrozi tridimensionali de tip *flow-through*, regenerare selectivă, reactoare combinate, fotocataliză, electro- și galvanocoagulare, feritizarea sedimentelor, sisteme multicomponente.

CONȚINUTUL TEZEI

În **INTRODUCERE** este argumentată actualitatea problemei abordate, sunt formulate scopul principal și obiectivele lucrării, este descrisă originalitatea științifică a abordărilor aplicate, sunt expuse valoarea aplicativă și teoretică a lucrării, sunt prezentate rezultatele principale înaintate spre susținere.

1. „ANALIZA SITUAȚIEI ÎN DOMENIUL METODELOR FIZICO-CHIMICE DE TRATARE A APELOR REZIDUALE TEHNOGENE”. Primul capitol reprezintă o sinteză a literaturii tehnico-științifice și a celei de brevetare, unde sunt descrise particularitățile compoziției și ale proceselor de epurare și regenerare a apelor reziduale tehnoghe cu conținut de metale grele, de substanțe organice rezistente la descompunere și sisteme policomponente. Sunt prezentate sursele, unde este descris rolul compușilor de fier în procesele de foto- și biodegradare a poluanților organici în mediul apos, precum și procesele electrochimice de epurare a apelor reziduale multicomponente și formarea sedimentelor cu structură de ferite complexe. Pe baza analizei datelor din literatură sunt formulate scopurile și perspectivele cercetărilor ulterioare. Rezultatele prezentate în capitolele 3-6 au fost publicate în lucrările proprii [1-86], în care a fost demonstrat univoc, că elaborările efectuate posedă un șir de avantaje față de cele cunoscute.

2. „METODE ȘI DISPOZITIVE DE CERCETARE”. În capitolul al doilea sunt prezentate obiectele și principalele metode de cercetare și dispozitivele utilizate la elaborarea proceselor pentru protecția mediului ambiant de poluare.

Comportamentul electrochimic al compușilor complecși a metalelor de tip *d* în apele reziduale. Au fost cercetate soluții-model de ape reziduale industriale, ce conțin compuși de amoniu ale metalelor - Zn(II), Ni(II), Cd(II), precum și complecși pirofosfatici de Cu(II) și acvacomplecși de Cr(III) și Cr(VI), raportul molar al ionilor $[Me^{2+}]:[Compl] = 1:1$ și $1:10$, la valorile pH de la 1,0 până la 14,0. Conținutul ionilor de fier(II) în soluții a fost în corespundere cu compozițiile standard ale electroliților clorhidrici și sulfatici cu fier, și a variat între limitele 2,0-2,5 și 0,5-0,7 mol/l, respectiv. Compoziția și distribuția complecșilor de *d*-elemente a fost cercetată prin metodă RMN.

Cercetările electrochimice au fost efectuate prin obținerea curbelor de polarizare potențiodinamice (CPPD) cu ajutorul potențiostatului P-5827 și a potențiometrului PDP4-002 la celulă electrolitică de tip YSE-2 cu compartimentele anodic și catodic separate prin perete separator din sticlă. CPPD catodice au fost înregistrate pe electrozi din Fe (Armco Fe), Cu și Ni, iar cele anodice – pe Fe și Al. Cronopotențiogramele au fost înregistrate la instalația ce constă din potențiostatul cu impulsuri PI-50-1 dotată cu programator PR-8 și oscilograf C8-13.

Procese electrodice la tratarea soluțiilor cu conținut de fier cu utilizarea electrozilor tridimensionali de tip *flow-through*. Cercetările de polarizare pe ETFT au fost efectuate cu ajutorul dispozitivului cu regenerare mecanică a suprafeței electrodului prin tăierea stratului subțire a metalului direct în soluție (Fig. 2.1). Cercetările electrochimice cu utilizarea electrozilor din fibre din carbon (EFC) au fost efectuate într-o celulă termostatăată cu aprovizionarea fluxului de soluții catodic și anodic (Fig. 2.2). Cercetările tehnologice au fost efectuate într-un electrolizor *flow-through* cu volumul de 500 ml, ce conține catodul poros bilateral și două camere anodice, separate prin membrane de schimb cationic [73].

Epurarea fotocatalitică și biochimică combinată a mediilor apoase. Pentru cercetarea distrugerii fotocatalitice și microbiologice a compușilor din clasa benzotiazolilor au fost selectate benzotiazol (BT) și 2-aminobenzotiazol (ABT), precum și unul dintre compușii intermediari - 2-amino-6-hidroxibenzotiazol (6OH-ABT), ce posedă toxicitate sporită. În calitate de fotocatalizatori au fost folosite: soluția apoasă a complexului nitrilo-acetic a fierului (FeNTA), trioxalorferat, complexul citrat-amoniu și perclorură de Fe(III).

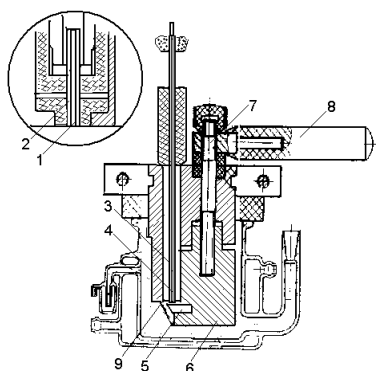


Fig. 2.1. Schema dispozitivului pentru renovare mecanică a suprafeței microelectrodului: 1 – catod; 2 – acoperire din teflon; 3 – tijă metalică; 4 – piuliță izolatoare din teflon; 5 – tăietor din rubin; 6 – blocul cilindric de pivotare; 7 – microșurub; 8 – maner; 9 – arbust din Pt

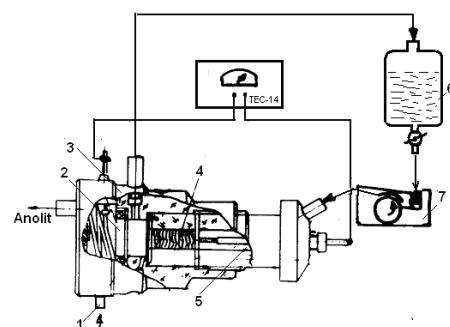


Fig. 2.2. Schema dispozitivului și a celulei electrolitice pentru cercetarea funcționării EFC: 1 – anod; 2 – membrana; 3 – corpul celulei; 4 – EFC; 5 – placă conducătoare de curent; 6 – pompă; 7 – sursă de curent

Pentru distrugerea microbiologică a poluanților organici au fost folosite tulpinile microorganismelor *Rhodococcus rhodochrous* și *Rhodococcus erythropolis*, care sunt destul de stabile față de iradierea cu raze UV și sunt capabile să descompună BT și OBT.

Cercetările transformării foto- și microbiologice a benzotiazolilor au fost efectuate utilizând trei metode: cromatografia lichidă HPLC; metoda RNM la spectrometrul Bruker Avance 500 la frecvențele 300,13 MHz și 75,47 MHz, corespunzător, la temperatura 298 K, iar carbonul organic total a fost determinat la analizatorul Shimadzu (modelul TOC-50A).

Procesele electrochimice de feritizare combinate pentru purificarea apelor reziduale multicomponente au fost realizate la temperaturi înalte și scăzute, cu utilizarea instalației confecționate special (Fig. 2.3). Procesele galvanochimice, realizate fără aplicarea sursei exterioare de curent, au fost efectuate în reactorul de tip tambur (Fig. 2.4). Datorită diferenței mari de potențiale a avut loc dizolvarea anodică a fierului și formarea hidroxizilor de metale, iar magnetita a jucat rolul de catalizator al transformărilor fazo-disperse și formării feritelor.

Au fost studiate soluții model de ape reziduale multicomponente. În prezența ionilor de Cr(VI) în volumul reactorului au loc procesele redox: $\text{Fe}^{2+} \xrightarrow{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}} \text{Fe}^{3+}$ și altele, iar pentru realizarea procesului de formare a feriților conform schemei: $\text{Fe}^{2+} + 2\text{Fe}^{3+} \xrightarrow{\text{OH}^-} \text{Fe}_3\text{O}_4$ este necesar raportul Fe(III):Fe(II)=2:1. În absența ionilor de Cr(VI) este nevoie de introdus un oxidant. Pentru oxidarea ionilor de Fe(II) și $\text{Fe}(\text{OH})_2$ a fost utilizat peroxidul de oxigen în mediu slab alcalin: $\text{Fe}(\text{OH})_2 + \text{H}_2\text{O}_2 \xrightarrow{\text{OH}^-} \text{Fe}(\text{OH})_3 + \text{H}_2\text{O}$ și mai departe: $\text{Fe}(\text{OH})_2 + 2\text{Fe}(\text{OH})_3 \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4 + 4\text{H}_2\text{O}$.

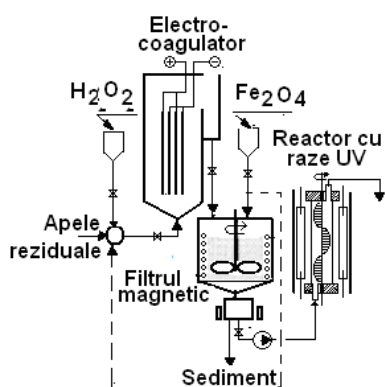


Fig. 2.3. Schema instalației de epurare electrochimică a apelor reziduale multicomponente

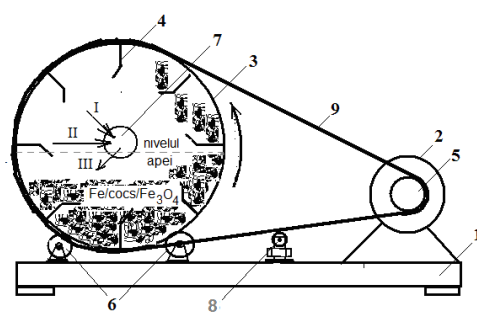


Fig. 2.4. Schema reactorului (variantă de laborator) pentru tratarea galvano-chimică a apelor reziduale: 1 – stand; 2 – motor electric; 3 – galvanocoagulator; 4 – amestecător; 5 – scripete; 6 – cilindri; 7 – gaură; 8 – dispozitiv de tragere; 9 – curea de transmisie; I – introducerea apelor reziduale; II – introducerea încărcării; III - evacuarea

Analiza dispersă a sedimentului a fost efectuată prin calcularea particulelor de dimensiuni date cu ajutorul microscopului MBI-1. Cercetările structurale roentgenofazice au fost realizate la difractometrul DRON-3.

Proprietățile electrocinetice a particulelor cristaline au fost măsurate prin electroosmoză ținând cont de viscozitatea suspensiei, de distanța dintre electrozi și diferența de potențiale aplicată. Valoarea potențialului ζ , în V, a fost calculată conform formulei Gelmgoltz-Smolukhovsky, $\zeta = 4\pi\eta v/H\varepsilon$, unde η – coeficientul de viscozitate; v – gradientul de viteza a electroosmozei; H – gradientul potențialului câmpului exterior, ce exprimă declinul potențialului U pe 1 cm de lungime a tubului l , adică $H=U/l$; ε – constanta dielectrică. Valoarea coeficientului de viscozitate a mediului dispers cercetat $\eta = (1,03-1,035) \cdot 10^{-3} \text{ H}\cdot\text{s/m}^2$.

Cercetările magnetometrice a sedimentelor feritizate disperse au fost efectuate la instalația de laborator, special elaborată, cu folosirea celulei pentru măsurarea parametrilor magnetici.

3. «INFLUENȚA COMPOZIȚIEI ȘI A DISTRIBUIRII COMPLECȘILOR METALELOR DE TIP d ÎN APELE REZIDUALE ASUPRA PROCESELOR DE TRATAREA LOR ELECTROCHIMICĂ». În capitolul al treilea sunt menționate dificultățile specifice ce apar la epurarea chimică a apelor reziduale cu conținut de metale în prezența agenților de complexare, deoarece ei formează cu ionii metalelor compuși solubili în apă pentru un spectru mare al valorilor pH-ului.

Deaceia a fost justificată utilizarea metodelor electrochimice de reducere selectivă a metalelor pentru tratarea apelor uzate, care au contribuit la ridicarea esențială a gradului de epurare a apelor reziduale cu conținut de metale [1, 85, 86]. Raționalitatea acestei abordări este condiționată de doi factori: în primul rând, reducerea catodică a metalelor din compuși complecși în apele reziduale, și în al doilea rând, utilizarea tehnologiilor electrochimice feritice, care includ dizolvarea anodică a metalului și sunt însoțite de transformările fazo-disperse a produselor de dizolvare a electrozilor.

Influența compoziției complecșilor de amoniu a Zn, Cd și Ni în soluțiile model de ape reziduale asupra comportamentului electrochimic a lor. S-a stabilit (Fig. 3.1), că coordonarea amoniului cu ionii de Zn(II), Cd(II) și Ni(II) începe la pH-ul soluției-model mai mare de partu unități. Concomitent cu hidroxizi nichelului în mediul apos există complecși solubili ai Ni(II), ceea ce conferă o responsabilitate în plus elaborării tehnologiei de denocivizare a apelor uzate cu

conținut de ioni de nichel. Formarea ionilor HNiO_2^- se observă în mediul puternic alcalin. La un pH mai înalt de 13 (Fig. 3.1, curba 12), conținutul hidroxocomplexului de Ni cu compoziția $[\text{Ni}(\text{OH})_3]$ devine tangibil, iar deja la $\text{pH} \geq 12$ cota acumulării lui în soluția-model este aproape 10% [6].

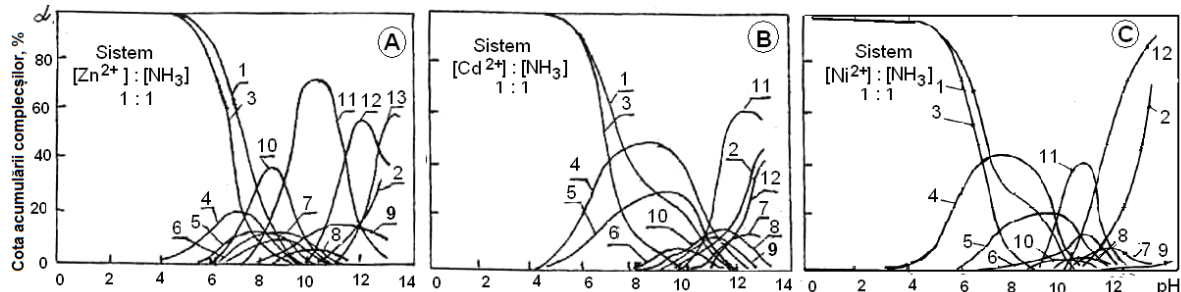


Fig. 3.1. Diagramele distribuției ionilor complecși a metalelor în sistemul $\text{Me}(\text{II})\text{-NH}_4^+$ cu raportul concentrațiilor 1:1 pentru Zn (A), Cd (B) și Ni (C), respectiv: 1 – Me^{2+} ; 2 – NH_3 ; 3 – NH_4^+ ; 4 – MeNH_3^{2+} ; 5 – $\text{Me}(\text{NH}_3)_2^{2+}$; 6 – $\text{Me}(\text{NH}_3)_3^{2+}$; 7 – $\text{Me}(\text{NH}_3)_4^{2+}$; 8 – $\text{Me}(\text{NH}_3)_5^{2+}$; 9 – $\text{Me}(\text{NH}_3)_6^{2+}$; 10 – MeOH^+ ; 11 – $\text{Me}(\text{OH})_2$; 12 – $\text{Me}(\text{OH})_3^-$; 13 – $\text{Me}(\text{OH})_4^{2-}$.

Fiindcă această formă a compusului de nichel este solubilă în apă, și ținând cont de prezența complecșilor solubili de amoniu a $\text{Ni}(\text{II})$, precum și a ionilor de $\text{Zn}(\text{II})$ și $\text{Cd}(\text{II})$ în apele reziduale, nu este posibilă atingerea unei epurări satisfăcătoare a apelor de aceste metale, aplicând metodele chimice și de electrocoagulare.

A fost stabilit (Fig. 3.2A) că pe porțiunile ascendente a curbelor predomină degajarea hidrogenului. Prezența a două curenți-limită (curba 2') poate fi legată de concentrația scăzută a compușilor electrochimic active în soluție model la pH 8,1, ceea ce cauzează valoarea mai ridicată a suprafeței electrodului din fier care nu este acoperită cu zinc, degajarea hidrogenului și alcalinizarea mai mare a stratului de soluție în apropierea catodului. Pentru CPPD catodice înregistrate în soluțiile-model cu conținut de ionii de amoniu (Fig. 3.2B), sunt specifice gruparea mai compactă a primii părți de curbă la diferite valorile a pH-ului. Aceste diferențe pot fi legate, atât de descărcarea complecșilor de Zn și a donatorilor de protoni, cât și de participarea ionilor de amoniu la formarea stratului electric dublu [19].

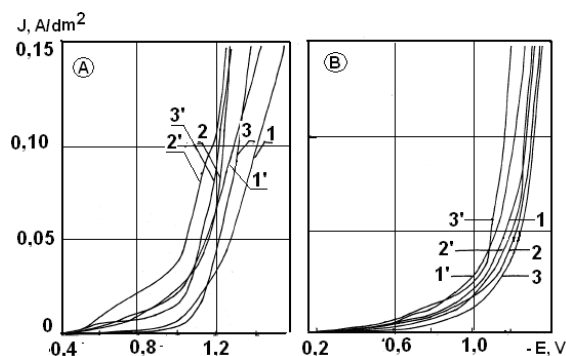


Fig. 3.2. CPPD catodice a electrodului de Fe în soluție cu conținut de ioni de Zn(II) – 0,01 g/l (A) și Zn(II) – 0,01 g/l în prezența NH₄Cl – 0,024 g/l (B) la pH: 1, 1' – 6,1; 2, 2' – 8,1; 3, 3' – 10. Viteza de desfășurare a potențialului, mV/s: 1,2,3, – 2; 1', 2', 3' – 10

CPPD anodice pentru electrodul de Al sunt caracterizate prin porțiuni inițiale mult mai extinse decât pentru electrodul de Fe, iar curbele pentru diferite valorile ale pH-ului și pentru vitezele de desfășurare a potențialului sunt mai distanțate. Aceste diferențe pot fi cauzate de pasivare mai înaltă a Al la polarizarea anodică în soluțiile cercetate, decât cea a Fe [25].

Datele cercetărilor privind polarizarea confirmă faptul că la baza metodei de epurare a acestor ape reziduale trebuie pusă tehnologia electrochimică, care posedă posibilități tehnice mai largi pentru optimizarea extragerii selective a metalelor pentru recuperarea sau utilizarea lor ulterioară [24].

Caracteristicile complexilor pirofosfatici de Cu în soluții model de ape reziduale și comportamentul lor electrochimic. Este cunoscut faptul că Cu (II) formează cu ioni $P_2O_7^{4-}$ complexii de două tipuri: $[Cu(P_2O_7)]^{2-}$ și $[Cu(P_2O_7)_2]^{6-}$.

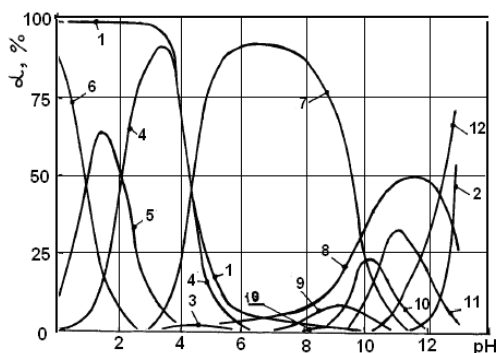


Fig. 3.3. Diagramele de distribuție a ionilor complex $Cu(II)-P_2O_7^{4-}$ (la raportul concentrațiilor lor 1 : 1) : 1 – Cu^{2+} ; 2 – $P_2O_7^{4-}$; 3 – $HP_2O_7^{3-}$; 4 – $H_2P_2O_7^{2-}$; 5 – $H_3P_2O_7^{-}$; 6 – $H_4P_2O_7$; 7 – $Cu(P_2O_7^{2-})$; 8 – $Cu(P_2O_7^{6-})$; 9 – $CuOH^{+}$; 10 – $Cu(OH)_2$; 11 – $Cu(OH)_3^{-}$; 12 – $Cu(OH)_4^{2-}$; α - cota de acumulare a complexelor

S-a arătat (Fig. 3.3), că complexul monopirofosfatic $[Cu(P_2O_7)]^{2-}$ începe să se formeze la pH=3, iar în domeniul pH=6÷8 el devine predominant ($\alpha \approx 30\%$). Forma a doua $[Cu(P_2O_7)_2]^{6-}$ se formează la pH-ul soluției mai înalt decât a 6 și începe să predomine asupra primei forme la pH ≥ 10 . La pH-ul soluției model de 11-12 unități, cea de a doua formă leagă în complex aproape 50% din conținutul total al cuprului (II). În aceste condiții pot fi prezente, de asemenea, complexi anionici ai cuprului (II) cu compoziția $[Cu(OH)_3]^{-}$ (curba 11) și $[Cu(OH)_4]^{2-}$ (curba 12). La pH=11 ele pot lega în compuși solubili aproape 45% din ioni de Cu (II), iar în comun cu complexii cuprului cu compoziția $[Cu(P_2O_7)_2]^{6-}$ - compușii solubili în soluțiile model ating 95% din conținutul total al Cu în soluție alcalină.

În același timp, hidroxidul insolubil al Cu, $\text{Cu}(\text{OH})_2$ (curba 10) la $\text{pH}=10$ leagă numai aproximativ 23% din ionii de Cu, iar la $\text{pH}=11$ această cotă scade mai jos decât 10%. Datele prezentate demonstrează că în prezența ionilor pirofosfatici în soluție nu este posibilă înlăturarea apelor reziduale cu conținut de $\text{Cu}(\text{II})$ prin folosirea doar a metodei chimico-alkaline.

Comportamentul electrochimic al apelor reziduale cu conținut de ioni de cupru și pirofosfați este caracterizat de CPPD catodice, înregistrate în soluții model pe electrodul de Fe (Fig. 3.4B).

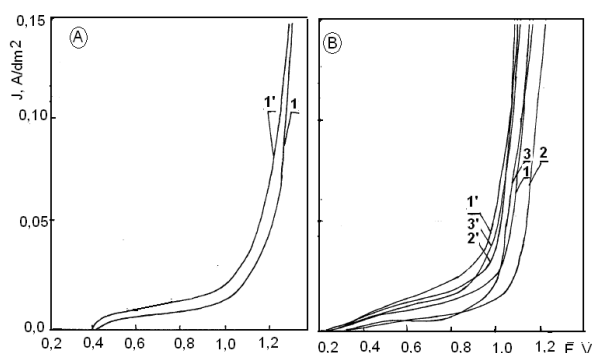


Fig. 3.4. CPPD catodice a electrodului de Fe în soluția cu conținut de ioni (g/l): $\text{Cu}(\text{II}) - 0,01$ (A) și $\text{Cu}(\text{II}) - 0,01 + \text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 - 0,1566$ (B) la pH : 1, 1' – 5,8; 2, 2' – 8,2; 3, 3' – 10. Viteza desfășurării potențialului, mV/s : 1,2,3 - 2; 1', 2', 3' – 10

Rezultatele cercetărilor efectuate referitoare la comportamentul, compoziția și distribuția complexilor pirofosfatici în soluțiile model de ape reziduale industriale demonstrează că tratarea electrochimică este preferabilă pentru apele cu conținut de Cu, inclusiv posibilitatea efectuării electrolizei cu folosirea electrozilor cu suprafață sporită, în special, electrozii poroși și cei din fibre carbonice.

Comportamentul electrochimic al ionilor $\text{Cr}(\text{VI})$ în soluții-model de ape reziduale și caracteristicile compușilor $\text{Cr}(\text{III})$ ca produse de la denocvizarea lor. Curbele de polarizare potențiodinamice înregistrate pentru soluțiile cu conținut de $\text{Cr}(\text{VI})$ (Fig. 3.5), demonstrează caracterul treptat de reducere a compușilor de crom. Pentru ele este specifică prezența a patru porțiuni și a doi curenți-limită clar pronunțați [9]. Începând cu $-0,8$ V, probabil, are loc formarea și reducerea $\text{Cr}(\text{III})$ până la $\text{Cr}(\text{II})$. Porțiunea ascendentă a CPPD în domeniul de $-1,2$ V corespunde reacțiilor combinate de reducere a donatorilor de protoni și a formelor cationice a acva-complexilor $\text{Cr}(\text{III})$ și $\text{Cr}(\text{II})$ până la Cr^0 .

Din datele prezentate privind distribuția hidroxocomplexilor (Fig. 3.6) se vede că în soluțiile model acide, în afară de ionii hidratați a $\text{Cr}(\text{III})$, adică a acvacomplexilor lui (curba 1), există acvahidrocomplexii binucleari ai $\text{Cr}(\text{III})$ (curbe 2 și 3) și cei polinucleari.

Particularitățile ale compoziției și distribuirii hidroxocomplexilor $\text{Cr}(\text{III})$ evidențiază că la folosirea metodei chimico-alkaline de epurare a apelor pentru obținerea hidroxidului $\text{Cr}(\text{OH})_3$

trebuie luată în considerație reacția de formare a hidraților care decurge în timp. În afară de această, compușii de Cr(III) posedă proprietăți amfoterice și pot forma hidroxicomplecși anionici solubili. Totodată, hidroxizii cromului cu timpul devin tot mai greu solubili datorită transformării în forme polinucleare. Deaceia, denocivizarea apelor reziduale din compușii Cr(VI) la gradul superior de oxidare cere folosirea metodelor de oxido-reducere pentru transformarea lor în stare trivalentă.

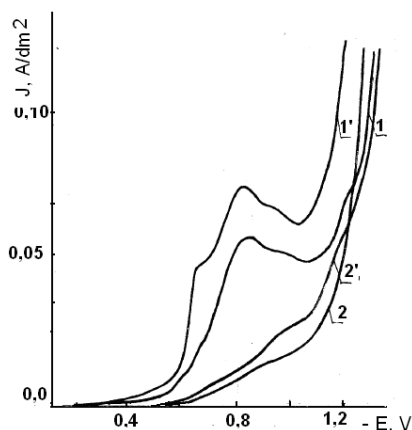


Fig. 3.5. CPPD catodice a electrodului de Fe în soluția ionilor Cr(VI) – 0,01 g/l la pH: 1, 1' – 2,8; 2, 2' – 4,8. Viteza defășurării potențialului, mV/s: 1,2 - 2; 1', 2' – 10

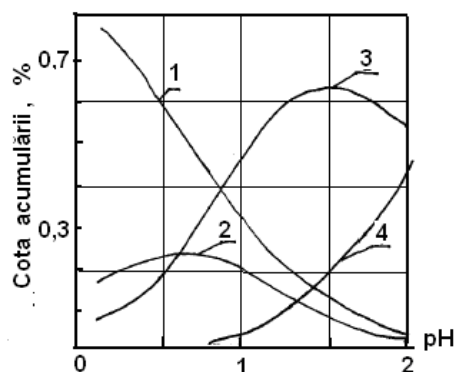


Fig. 3.6. Diagrama distribuției hidroxocomplecșilor Cr(III) în dependența de pH în sistemul Cr(III)-H₂O la concentrația Cr(III) 0,0013 mol/l: 1 – [Cr_{aq}]³⁺; 2 – [Cr₂OH]⁵⁺; 3 – [Cr₂(OH)₂]⁴⁺; 4 - [Cr₄(OH)₅]⁷⁺

Aceste sarcini se soluționează sau prin tratare catodică fără reactivi pe electrozi tridimensionali *flow-through*, sau prin electrocoagulare sau electroferitizare cu electrozi solubili din fier.

Particularitățile comportamentului electrochimic al ionilor de Cr(VI) și Zn(II) la prezența lor concomitentă în soluțiile model de ape reziduale. A fost demonstrat că în sistemul Zn(II)-Cr(III)-H₂O în condiții de alcalinizare a stratului, pe lângă catod se pot forma complecși heteronucleari Zn(II)-Cr(III). În procesul de tratare electrochimică anodică a apelor reziduale ce conțin Zn(II) și Cr(VI), inclusiv ionii de amoniu, ionii de Cr(VI) vor fi reduși până la Cr(III), și reacția decurge nu numai și nu chiar pe catod, cât datorită interacțiunii cromat ionilor cu ionii sau hidroxizii fierului (II), formați în procesul anodic la folosirea electrodului din fier. În același timp, procesul de electroliză a soluțiilor cu concentrații scăzute ce conțin compușii complecși de amoniu cu Zn și Cr se caracterizează prin pasivarea suprafeței anodice, pentru înlăturarea căreia poate fi recomandată folosirea electrolizei cu impulsuri [10].

Luând în considerație rezultatele cercetărilor privind comportamentul compușilor complecși ai *d*-metalelor la tratarea electrochimică a soluțiilor model de ape reziduale cu concentrații

scăzute, a fost demonstrată posibilitatea utilizării eficiente a electrozilor tridimensionali *flow-through* pentru extragerea selectivă a metalelor din soluțiile apoase [27, 43, 47-49, 51, 54, 57, 65]. Totodată, a fost propusă metoda îmbunătățită de înlăturare a cantităților remanente de ioni de amoniu din apele reziduale după extragerea ionilor metalici din ele și precipitarea sub formă de MgNH_4PO_4 - compus greu solubil [61].

Astfel, abordarea științifică și studiul complex al comportamentului electrochimic al compușilor complecși de metale grele, a compoziției și distribuției lor în mediul apos, ne-au permis să propunem soluții tehnice noi, destinate protecției mediului ambiant acvatic de poluare [72, 75, 77-79].

4. «PROCESE ELECTRODICE DE REGENERARE A SOLUȚIILOR CE CONȚIN FIER PE ELECTROZII TRIDIMENSIONALI FLOW-THROUGH». În al patrulea capitol

sunt prezentate rezultatele cercetărilor proceselor electrochimice în sistemul multicomponent, ce au loc în ETFT din materiale din fibre de carbon (MFC) la regenerarea electroliților pentru acoperire cu fier, în scopul funcționării lor continue și prevenirii evacuării substanțelor nocive în mediul acvatic natural. Procesul-țintă este reducerea ionilor de Fe(III) până la Fe(II) , însoțită de reacțiile secundare: $\text{Fe(II)} \xrightarrow{+2e} \text{Fe}^0$; $2\text{H}^+ \xrightarrow{+2e} \text{H}_2$; $\text{O}_2 \xrightarrow{2e+2\text{H}^+} \text{H}_2\text{O}_2 \xrightarrow{2e+2\text{H}^+} 2\text{H}_2\text{O}$ [58].

Cu ajutorul cercetărilor teoretice și practice a fost justificată eficiența folosirii ETFT în procesele de regenerare fără reactivi a soluțiilor cu conținut de fier, datorită diapazonului larg de potențiale, apropiate de 1 V, ce corespunde decurgerii procesului-țintă care este limitat de difuzia ionilor descărcați, cu randamentul de curent apropiat de 100% (Fig. 4.1). În baza cercetărilor polarizării a fost stabilită consecutivitatea reacțiilor electrodice și au fost determinați parametrii cinetici, ceea ce a permis studierea procesului prin modelare matematică [11, 16].

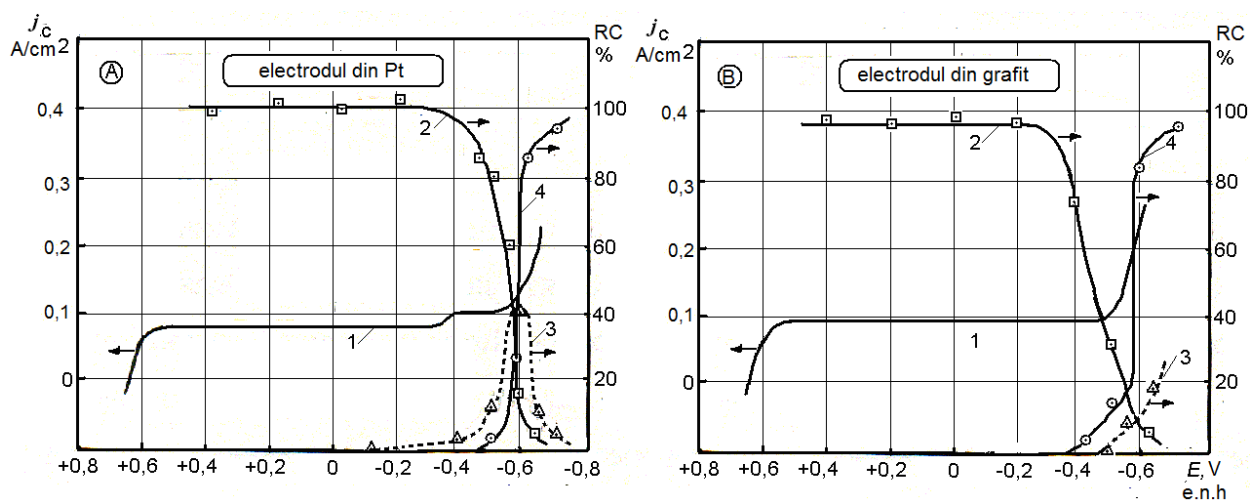


Fig. 4.1. Schimbarea potențialului (1, 1') și randamentului de curent (RC) a produselor reacțiilor pe electrozii din Pt și grafit: $\text{Fe(III)} + e \rightarrow \text{Fe(II)}$, (curbele 2, 2'); $2\text{H}^+ + 2e \rightarrow \text{H}_2$ (curbele 3,

3'); $\text{Fe(II)} - 2e \rightarrow \text{Fe}^0$ (curbele 4,4') în electroliții cu compoziție, mol/l: $\text{Fe(II)} - 2,5$; $\text{HCl} - 0,1$; $\text{Fe(III)} - 0,02$

A fost demonstrat că procesul de transformare $\text{Fe(III)} \xrightarrow{+e} \text{Fe(II)}$ se începe la $E \approx +0,64\text{V}$ și la schimbarea potențialului în partea electronegativă randamentul de curent atinge aproape de 100%.

Degajarea hidrogenului pe suprafața Pt se începe la $E \approx 0\text{V}$, iar pe electrodul din grafit – la $-0,7\text{V}$. S-a stabilit, că potențialul inițierii depunerii fierului pe substratul de Pt, în condițiile cercetate, este egal cu $-0,518 \pm 0,05\text{V}$, iar pe suprafața grafitului atinge $-0,620 \pm 0,05\text{V}$. Supratensiunea la depunerea Fe^0 pe suprafața grafitului este mai ridicată decât pe cea din Pt, ceea ce mărește diferența dintre potențialele ce corespund începutului reacției țintă și celei secundare.

Odată cu ridicarea densității de curent de la 300 până la 1000 A/m^2 , viteza procesului-țintă crește (Fig. 4.2). Valoare calculată a eficienței medii a procesului W_{50} pentru o oră de electroliză în condițiile studiate la $j = 400\text{ A/m}^2$ a fost de $0,5\text{ m}^3/\text{m}^2 \cdot \text{h}$.

Pentru studierea sistemului electrochimic policomponent, ce include Fe^{+3} , Fe^{+2} , H^+ , O_2 , și cercetarea regularităților de funcționare a EFC a fost aplicată modelarea matematică, ceea ce a permis descrierea proceselor care au loc în volumul acestor electrozi [20, 21]. La baza modelului aplicat, elaborat de Prof. Dr. A.N. Koşev (PGUAS, Penza, RF) se află rezolvarea sistemului de ecuații diferențiale, ce descriu distribuția concentrației reactanților, polarizației și a curentului în porii EFC și includ un șir de parametri ai electrodului, electrolitului și a procesului (potențialele de echilibru a reacției, coeficienții transferului de masă și de difuzie, numărul de electroni transmiși în rezultatul reacției etc.), ținând cont de eventualele schimbări dinamice.

La sistemul de calculare a fost folosită ecuația bilanțului material într-un flux de particule încărcate, ce participă în procesul electrodic:

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = -\text{div}(z_i \mu_i F C_i \text{grad}(U) + C_i v) \quad (4.1)$$

unde z_i , C_i (mol/cm^3), μ_i – respectiv, sarcina, concentrația și mobilitatea componentului i electroactiv ($i = 1, \dots, 4$) în mediul pseudo omogen; F (Cmol^{-1}) – numărul de Faraday, $\text{grad}(U)$ – gradientul potențialului câmpului electric U (B); v – vectorul vitezei transferului convectiv al electrolitului, div – divergența vectorului.

În baza transformării ecuației (IV.1) s-a obținut sistemul de ecuații diferențiale pentru un caz staționar, completat de ecuații cinetice de polarizare, ce leagă valorile densităților de curent și de potențial în punctul x :

$$J_{Si}(x) = j_{0i} \frac{\exp(\alpha_i z_i F ((U - \varphi_{Ri}) / RT)) - \exp((\alpha_i - 1) z_i F (U - \varphi_{Ri}) / RT)}{1 + j_{0i} \exp(\alpha_i z_i F (U - \varphi_{Ri}) / RT) / z_i F K_{mi} C_i} \quad (4.2)$$

cu condițiile inițiale și cele de limitare, suprapuse asupra funcțiilor necunoscute:

$$\frac{\partial U}{\partial x}(0) = I * \rho_T; \frac{\partial U}{\partial x}(L) = -I * \rho_K; C_i(0) = C_{i,0} \quad (4.3).$$

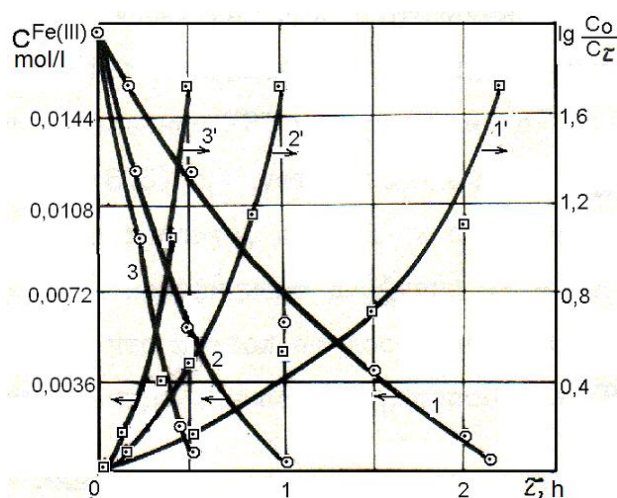


Fig. 4.2. Schimbarea concentrației ionilor Fe(III) în timp în dependență de densitatea curentului, A/m^2 : 1,1' -300; 2,2' -700; 3,3' - 1000. Condițiile electrolizei: material catodic VINN-250, $m_v=0,75$ ml/s; $V_{sol} = 0,3$ l; $S_k=2 \cdot 10^{-4} m^2$
Aici I (A/cm^2) – densitatea de curent de gabarit, L – lățimea EFC.

Ecuția finală, folosită pentru efectuarea calculelor numerice, conține parametrii dinamici ușor determinabili, precum: coeficientul de difuzie, grosimea stratului de difuzie etc.

$$j_i(x) = \frac{j_{i0} [e^{M_{i1}} - e^{M_{i2}}]}{1 + \frac{j_{i0} e^{M_{i1}}}{z_i F C_i(x) v(x)}} \quad (4.4)$$

Pentru calculele numerice au fost folosiți parametrii fizici și cinetici ce caracterizează sistemul cercetat cu patru componente. Parametrii cinetici au fost determinați în baza cercetărilor polarizării sau preluați din literatură. Astfel, pentru reacția țintă coeficientul de difuzie $D^{Fe(II)}$ și curentul de schimb j_0 a ionilor Fe(II), au fost egali, respectiv, cu $0,535 \cdot 10^{-5}$ cm/s și $0,019$ A/cm². Coeficientul de transfer a ionilor Fe(III) ($\alpha^{Fe(III)}$) este egal cu 0,59. Valorile similare pentru reacția $Fe(II) \xrightarrow{+2e} Fe^0$ au fost: $D^{Fe(II)} = 0,6 \cdot 10^{-5}$ cm/s; $\alpha^{Fe(II)} = 0,43$, $E^{Fe(II)} = -0,620$ V, $j_0^{Fe(II)} = 1 \cdot 10^{-6}$ A/cm². Pentru reacția de reducere a hidrogenului valorile acestor parametri au fost următoarele: $E^{H_2} = -0,83$ V; $\alpha^{H_2} = 0,49$, $j_0^{H_2} = 2 \cdot 10^{-6}$, iar pentru procesul electrodic de reducere a oxigenului: $E^{O_2} = 1,1$ V; $j_0^{O_2} = 10^{-8}$ A/cm²; $z^{O_2} = 2$. Valorile energiei de activare (A_{ef}) pe electrodul de Pt, calculate în baza dependențelor grafice $\ln j_{lim} - 1/T$, sunt egali cu $12,57 \div 25,14$

kJ/mol, iar pe electrodul din grafit la 323 K de la 0,6 până la (-0,6) V acest interval se reduce și atinge 12,5÷16,7 kJ/mol [11,16].

Parametrii fizici au fost examinați pentru electrolitul cu conținut de ioni de Fe(II) în cantitate de 2,5 mol/l, concentrația ionilor de Fe(III) fiind variată de la $1,8 \cdot 10^{-3}$ până la $1,8 \cdot 10^{-1}$ mol/l. Valoarea conductibilității electrice a soluției era $\chi_L = 0,14 \text{ } \Omega/\text{cm}$. În calitate de catozi au fost folosite materiale din grafit fibros de tipurile VINN-250 (ВИНН-250), NTM-100 (HTM-100), NTM-200 (HTM-200), VVP-66-95 (ВВП-66-95), KNM (KHM), VNG-50 (ВНГ-50), TGN (ТГН) și TVȘ (ТВШ), pentru care au fost luate valorile standard a S_v , χ și ϵ ținând cont de schimbările la comprimarea de 2 ori. Așadar, pentru materialul VINN-250 conductibilitatea electrică a fost $\chi_s = 0,1 \text{ } \Omega/\text{cm}$, suprafața specifică de reacție $S_v = 280 \text{ cm}^2/\text{cm}^3$, rază filamentului fibrei $r = 0,45 \cdot 10^{-3} \text{ cm}$, porozitatea $\epsilon = 0,9$, densitatea fibrei $\rho = 1,5$, grosimea electrodului $L = 0,5 \text{ cm}$, conductivitatea electrică a electrolitului $\chi_L = 0,15 \text{ } \Omega/\text{cm}$.

Rezultatele au fost obținute în formă de dependențe grafice, care au fost comparate cu datele experimentale pentru estimarea convergenței lor. A fost demonstrat că odată cu creșterea vitezei fluxului soluției, toate reacțiile electrochimice de mai sus decurg mai intensiv pe partea frontală (mai apropiată de contraelectrod) a electrodului poros. Acest fenomen este mai pronunțat la densitățile ridicate ale curentului – 1000-1500 A/cm².

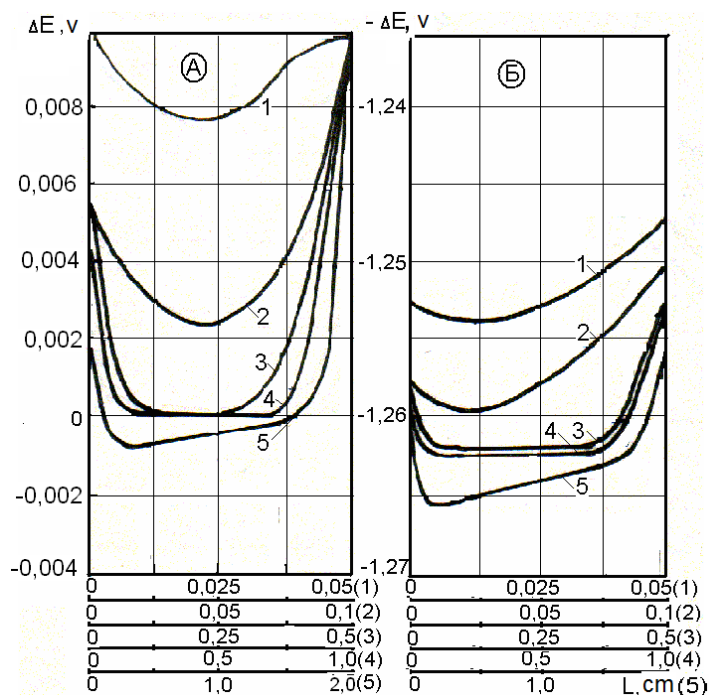


Fig. 4.3. Profilurile de distribuție a polarizării pentru reacțiile $\text{Fe(III)} \xrightarrow{+e} \text{Fe(II)}$ (A) și $\text{Fe(II)} \xrightarrow{+2e} \text{Fe}^0$ (B) la schimbarea grosimii EFC, cm: 1-0,05; 2-0,1; 3-0,5; 4-1,0; 5-2,0

Pentru toate valorile densității curentului cercetate (100-1500 A/cm²) creșterea vitezei lineare a fluxului soluției de la 0,1 până la 0,8 cm/s rezultă în diminuarea valorilor polarizării pe toată grosimea electrodului. La valori înalte a densității curentului și a vitezei fluxului, procesele $\text{Fe(II)} \rightarrow \text{Fe}^0$ și $2\text{H}^+ \rightarrow \text{H}_2$ sunt localizate pe partea frontală a electrodului, iar la valori mai joase a u ambele procese decurg atât pe partea forntală, cât și pe cea din spate a EFC. Studiile experimentale au arătat că productivitatea procesului țintă crește odată cu grosimea electrodului, totuși la atingerea valorilor $L = 0,2 \div 0,3$ cm valoarea C_0/C_τ rămâne constantă.

Calcululele numerice (Fig. 4.3) demonstrează distribuția mai uniformă a polarizării la grosime mică a electrodului și creșterea neuniformității odată cu creșterea valorii L ; totodată, în toate cazurile polarizarea din partea frontală a electrodului este mai ridicată decât din cea reversă.

Astfel, au fost stabilite regimurile optime de stabilizare electrochimică a componenței electroliților de acoperire cu fier, care sunt puse la baza elaborării procesului și a instalațiilor [34, 35, 63, 80, 82, 83], care permit realizarea procesului continuu de regenerare și astfel, împiedica evacuările soluțiilor uzate în mediu ambiant.

5. «EPURAREA COMBINATĂ FOTOCATALITICĂ ȘI BIOCHIMICĂ A MEDIILOR APOASE CU CONȚINUT DE BENZOTIAZOLI». În capitolul al cincilea sunt justificate avantajele proceselor fotocatalitice omogene, în comparație cu cele eterogene și mixte, pentru tratarea distructivă a compușilor toxici persistenți din clasa benzotiazolilor (BT) și altor substanțe [56].

A fost propusă o nouă abordare ce include combinație a fotocatalizei cu distrugerea microbiologică a compușilor organici persistenți [3, 12]. Cercetările efectuate de noi au fost bazate pe selectarea condițiilor de utilizare concomitentă a ambelor procese într-un volum de reacție unic [4, 8, 18, 26, 28, 55].

În procesele fotochimice au fost testate câteva tipuri de fotoinductori cu conținut de fier: FeNTA – complexul de fier al acidului nitriloacetic (NTA), TOXFe - trioxaloferatul (III) al potasiului ($\text{K}_3[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, complexul citrat-amoniu al Fe(III) [$2\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7\text{Fe}^{\text{III}} \cdot \text{C}_6\text{H}_6\text{O}_7(\text{NH}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$] (CAFe), precum și percloratul de Fe (III) $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ în cantitate 0,3÷3,0 mmol. S-a arătat că ei facilitează descompunerea BT cu 7-10% fără iradiere, iar la iradierea îndelungată cu raze UV timp de 100 h și mai mult – cu 80-100% [40-42].

Procesul distrugerii moleculelor de substanțe organice în mediul apos în prezența complexilor de Fe(III) este asociat cu procesele de oxido-reducere, ce decurg sub influența iradierii UV [22, 81]. La prima etapa, probabil, are loc hidroliza ionilor de Fe(III) cu formarea

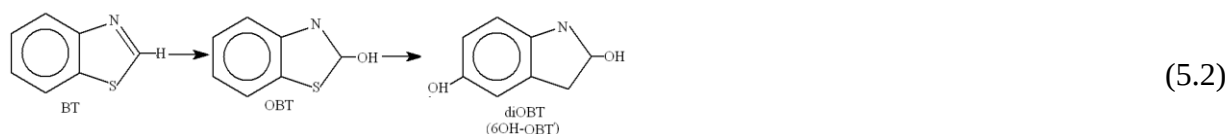
acvacomplexului Fe(OH)^{2+} (sau $[\text{Fe(OH)(H}_2\text{O)}]^{2+}$), care sub influența cuantelor de lumină formează radicalul activ $\text{HO}^\bullet$ conform reacției:



A fost arătată posibilitatea utilizării tulpinei microorganismelor *Rhodococcus Rhodochrous* pentru descompunerea benzotiazolilor în condițiile de tratare combinată foto- și microbiologică, datorită rezistenței lor înalte la fotoiradiere, activității ridicate în limitele pH-ului de la 3,0 până la 7,5, capacității de regenera la injectarea oxigenului din aer, în timp ce tulpina *Rhodococcus Erythropolis* în aceste condiții a demonstrat rezistența mai scăzută. Introducerea peroxidului de hidrogen în sistemele fotocatalitice accelerează procesele de distrugere, totuși, în procesele combinate introducerea lui a fost devastatoare pentru microorganisme.

A fost descoperit că distrugerea BT se asigură în condițiile procesului fotocatalitic la iradierea cu UV ($h\nu$), pH = 3,0-7,5, în prezența fotoinductorilor TOXFe, CAFe și FeNTA (0,3÷3,0 mmol). Timpul descompunerii moleculei BT este de 12 ore cu formarea a două substanțe intermediare principale – OBT și diOBT. La tratarea combinată foto- și microbiologică timpul de descompunere a moleculelor BT se reduce până la 0,5-0,6 ore. S-a studiat caracterul în trepte al descompunerii BT cu asigurarea mineralizării complete în condițiile tratării combinate timp de 22 ore.

Schema generală de descompunere a BT în prezența fotoinductorului și a microorganismelor poate fi reprezentată sub forma:



Din familia benzotiazolilor, în afară de benzotiazol (BT), am selectat pentru cercetări 2-aminobenzotiazolul (ABT), care este, de asemenea, un compus rezistent în mediul ambiant, greu biodegradabil și greu supus influenței fotolizei la iradierea solară. În condițiile tratării aminobenzotiazolului în prezența $\text{TOXFe/H}_2\text{O}_2$ descompunerea lui fotocatalitică, fără luarea în considerație a formării produselor intermediare, se atinge în 20 ore, iar în condițiile tratării combinate FeNTA/*R.Rhodochrous* descompunerea ABT se atinge în 15-20 h atât la iradierea UV, cât și fără de aceasta [13]. S-a arătat că în prezența acestor două tipuri de fotoinductori, precum și la tratarea separată și combinată foto- și microbiologică principalul intermediat este 2-amino-6-hidroxibenzotiazol (6OH-ABT), care este mai puțin toxic decât ABT.

Aplicarea TOXFe în soluțiile apoase a ABT la fotoiradierea la pH = 7,0 și la pH = 4,0 cauzează descompunerea lui cu 40% în 24 de ore. La introducerea suplimentară a 0,5 mM H_2O_2 în soluție, descompunerea ABT s-a mărit esențial și în 20 de ore de fotoiradiere a atins 100%.

După cum demonstrează datele experimentale obținute (Fig. 5.1), în rezultatul fotoiradierii în prezența $\text{TOXFe}/\text{H}_2\text{O}_2$ și a proceselor de distrugere, se formează un produs nou secundar, identificat ca 2-amino-6-hidroxibenzotiazol (6OH-ABT). Aceasta substanță în continuare se transformă în alte produse de oxidare, până la mineralizare completă (Fig. 5.2).

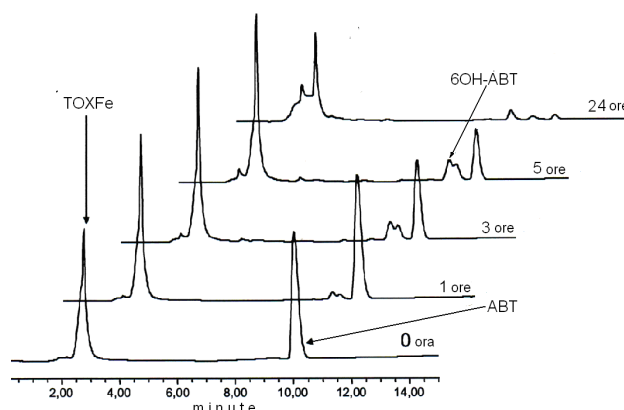


Fig. 5.1. Cromatogramele HPLC, ce demonstrează distrugerea ABT (0,5 mM), înregistrate la iradierea cu raze UV (365 nm) în prezența $\text{TOXFe}/\text{H}_2\text{O}_2$ (1,0 mM) la $\text{pH}=7,0$

Cantitatea fotoproduselor de transformare formate a ABT depinde de valoarea pH -ului: ea crește odată cu deplasarea pH -ului în partea acidă. Acest fapt poate fi explicat prin hidroliza parțială a complexului cu conținut de fier, ceea ce facilitează generarea radicalilor $\cdot\text{OH}$ la fotoiradiere și asigură astfel sporirea fotodistrugerii substanțelor organice. În domeniul neutru al pH -ului reducerea concentrației ABT în soluție poate fi explicată prin efectul adsorbției lui pe flocculele formate a hidroxizilor de fier.

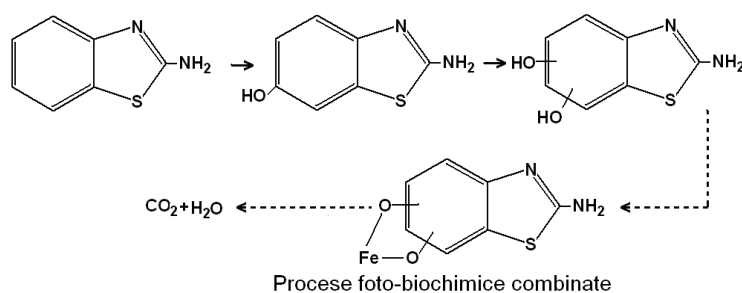


Fig. 5.2. Schema proceselor combinate de foto- și biodistrugere a ABT

Au fost propuse noi tipuri de foto- și bioreactoare de tip flow-through, ce asigură acțiunea combinată fotocatalitică și microbiologică [62, 67, 74]. Intensificarea procesului se datorează barbotării aerului, îmbogățit cu oxigen, datorită susceptibilității magnetice ridicate a oxigenului în comparație cu alte componente ale aerului. În reactorul elaborat [76] are loc epurarea permanentă sau periodică a suprafeței interne a pereților reactorului din cuarț, cu scopul păstrării

permeabilității pereților pentru iradierea luminoasă și îmbunătățirea proceselor de schimb de masă în volumul tratat.

6. «PROCESELE COMBinate DE FERITIZARE A EPURĂRII APELOR REZIDUALE MULTICOMPONENTE». În al șaselea capitol sunt examinate metodele de tratare electrochimică a apelor reziduale cu electrozi solubili de fier [25]. Au fost determinate condițiile optime pentru formarea sedimentelor feromagnetici: temperatura mai înaltă de 65-67°C, densitatea anodică curentului 2-2,5 A/dm², pH ≥ 6,5 și condițiile ce asigură raportul ionilor Fe²⁺ : Fe³⁺ apropiat de 1:2 [14, 17, 23, 68].

La 20-25°C în prezența Cr(IV) se formează sedimentele de culoare maro, specifice pentru Fe(OH)₃. La dozarea particulelor feritice, proaspăt formate, în procesul de electrocoagulare, sedimentele formate acceptă o culoare neagră și proprietăți de susceptibilitate magnetică. După cum demonstrează datele obținute (Fig. 6.1), magnetizarea suspensiei în formare se manifestă cu întârziere în timp, determinată prin perioada de inducție timp de 15-30 sec (curba 3). După aceasta procesul de feritizare se accelerează, capturând întregul volum de reacție [44].

Prezența perioadei de inducție, specifică reacțiilor autocatalitice, permine să presupunem că în condițiile date rolul catalizatorului îl joacă produsul reacției – magnetita sau alte ferite [36, 38, 39, 45, 46, 50, 52]. În cazul tratării electrochimice a apelor reziduale încălzite, hidroxizii metalelor formate, deasemenea, sunt supuse transformărilor fazo-disperse cu formarea sedimentului cu structură de oxido-spinel de culoare neagră, cu valoarea susceptibilității magnetice în stare uscată de 2,3-2,5 cm³/g. Procesul menționat decurge fără aditiv magnetic [15].

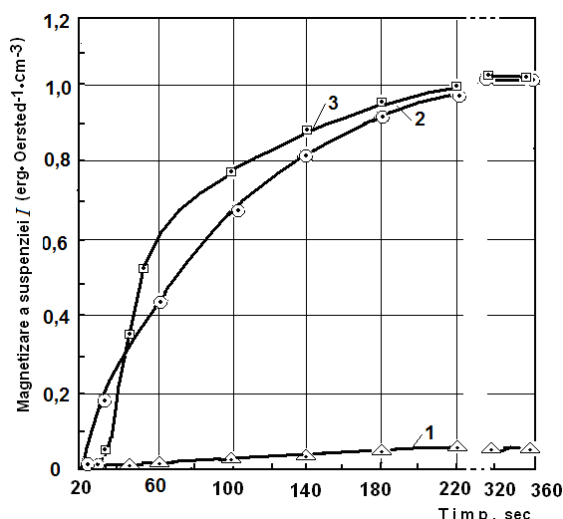
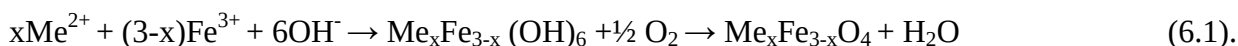


Fig. 6.1. Schimbarea magnetizării suspensiei în dependența de timpul feritizării produselor obținute la epurarea prin electrocoagulare a apelor reziduale: 1 – sedimente inițiale; 2 – la încălzirea sedimentelor până la 65-70°C; 3 – la dozarea slamului cu conținutul de magnetită la temperatura 20°C

Pentru epurarea apelor reziduale reci multicomponente cu conținut de ioni ai metalelor grele (50 mg/l) și colorant organic KC-2K (5 mg/l), a fost propus procesul electrochimic combinat, ce a inclus introducerea H₂O₂ pentru oxidarea ionilor Fe²⁺ până la Fe³⁺ și a magnetitei dispersate pentru inițierea feritizării sedimentelor formate. Ca urmare, au avut loc procese de dizolvare anodică a fierului cu formarea sedimentului feromagnetic (Tabelul 6.1).

În prezența ionilor de metale grele în sistemul studiat are loc formarea structurilor cristaline complexe de tip spinel, conform reacției de forma generală:



Formarea particulelor cu structura feritică este legată de particularitățile structurii și proprietățile particulelor coloidale a compușilor hidroxicici ai fierului, care au sarcină electrică. Moleculele de apă formează un strat superior hidratat stabil, al cărui nucleu central este molecula hidroxidului de fier. Hidroxizii metalelor fiind în stare coloidală, de obicei, adsorb ionii H⁺ pe suprafața sa, și sunt încărcăți pozitiv. În afară de structurile coloidale, ionii Fe³⁺ formează cu moleculele de apă un șir de complecși hidratați solubili în apă, încărcăți pozitiv, precum monomerul [Fe(H₂O)₆]³⁺ și alți complecși, descriși în secțiunea 1.3 a prezentei lucrări.

Dintre particulele apropiate a hidroxizilor de fier (II) și (III), precum și radicalii lor ce au o sarcină pozitivă, apar forțele de distanțare, ce împiedică interacțiunea lor fazo-dispersă și formarea ulterioară a particulelor feritice de structură spinel. În aceste condiții sunt posibile cel puțin două variante pentru reducerea forțelor electrostatice de distanțare: 1) ridicarea temperaturii, ce "fărâmițează" un strat hidratat a micelilor de hidroxid de fier, sau 2) crearea sistemelor micro-eterogene prin introducerea microparticulelor, în special, a particulelor de magnetită încărcate negativ, având potențialul superficial ξ cu sarcină opusă, ce contribuie la interacțiunea hidroxizilor fierului bi- și trivalent. Procesele de feritizare la temperaturi joase, probabil, decurg conform primului mecanism, iar cele la temperaturi ridicate – conform mecanismului al doilea.

Tabelul 6.1. Indicii tratării apelor reziduale prin metodă electrochimică, fotocatalitică și de feritizare

Nr.	Condițiile de tratare			Parametrii de ieșire a procesului					Consumul specific al Fe, g, pentru purificare a 1 g ioni de metale grele
	H ₂ O ₂ ml/l	Fe ₃ O ₄ , g/l	Iradieră a cu raze UV, J/ cm ² min	Conținutul rezidual al componentilor, mg/l				Susceptibi litate magnetică specifică a sedimentu lui, cm ³ /g	
				Ni ²⁺	Zn ²⁺	Cu ²⁺	colorant KC-2K		
1	0,5	1,0	20	0,1	0,08	0,1	Absent	2,5	2,5
2	1,0	0,5		0,07	0,08	0,09	Absent	2,3	2,8

Unul dintre factorii ce cauzează distrugerea stratului de hidrați a hidroxizilor de fier (II) și (III), este temperatura. Creșterea ei până la 65-70°C creează condiții pentru interacțiunea lor cu formarea particulelor de magnetită, conform reacției de forma generală:



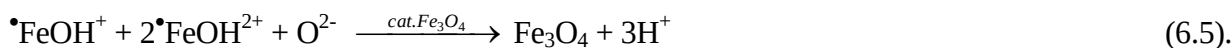
În condițiile temperaturilor joase, procesul de interacțiune a structurilor hidroxidice coloidale și de feritizare a sedimentului, probabil, este asociat cu proprietățile electrocinetice a sistemului dispers studiat. Valorile potențialului electrocinetic (potențial ξ) a particulelor de magnetită introduse în partea acidă a pH-ului sunt pozitive, și odată cu ridicarea pH-ului, se deplasează în domeniul negativ. Punctul izoelectric se află în apropierea $\text{pH} \approx 6,5$.

Activitatea catalitică a particulelor de magnetită $\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}[\text{Fe}^{\text{III}}\text{O}_4]$ poate fi explicată reieșind din structura grilei cristaline a acestora. Ionii Fe^{2+} și Fe^{3+} , amplasați în afară grupurilor structurale $[\text{FeO}_4]$, ușor își schimbă sarcinile și au electronul mobil. Prin această, în special, se explică conductivitatea electrică bună a magnetitei. Acest fapt ne permite să dăm explicație interacțiunii eterogene a particulelor coloidale amorfe a hidroxizilor metalelor – purtătorilor de sarcină pozitivă pe suprafața magnetitei, care are o sarcină negativă în domeniul $\text{pH}=6,5-7,0$ și mai mare.

Introducerea peroxidului de hidrogen, ce asigură oxidarea necesară a ionilor Fe^{2+} până la Fe^{3+} , duce la formarea unui șir de radicali activi, din care o activitate cea mai ridicată posedă $\bullet\text{OH}$. În procesul omogen-heterogen complex în prezența adaosurilor de H_2O_2 se pot forma radicalii hidroxizilor de fier:



care facilitează dezvoltarea procesului de formare a feriților conform mecanismului autocatalitic:



În mod similar, se pot forma și alți radicali cu perioadă de activitate scurtă, cu formarea ulterioară a feritelor complexe de tip $(\text{Me}_2^{\text{k}+}\text{O}_k^{2-})_{\text{m}/2} (\text{Fe}_2^{3+}\text{O}_3^{2-})_{\text{n}}$, unde Me – metal, k – valența lui, m și n – numere întregi. Dispersarea particulelor feromagnetice crește cu ridicarea temperaturii de la 3-6 mkm la 65°C până la 8-10 mkm la 90-95°C.

Pe roentgenogramele din eșantioanele sedimentelor cel mai clar sunt identificate fazele magnetitului Fe_3O_4 cu structură cubică cu parametrul grilei $a = 8,396 \text{ \AA}$, și a oxidului feromagnetic $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ cu structura de cub ($a = 8,339 \text{ \AA}$). Totodată, există vârfuri separate, relatate la fazele de oxihidratul de fier $\gamma\text{-FeOOH}$ și $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$. În prezența ionilor altor metale grele (Zn^{2+} , Cu^{2+} și Sn^{2+}) în soluțiile model de ape reziduale a fost observată o denaturare a

parametrilor grilei ce se referă la faza magnetitului format, ceea ce poate fi rezultatul formării soluțiilor solide de incorporare sau substituie. Cu creșterea densității anodice a curentului, pe roengenogramele sedimentelor obținute se observă diminuarea, și apoi dispariția liniilor de reflecție de la fazele paramagnetice cu creșterea simultană a înălțimii vârfurilor ce se referă la oxizii feromagnetici (γ - Fe_2O_3 și Fe_3O_4).

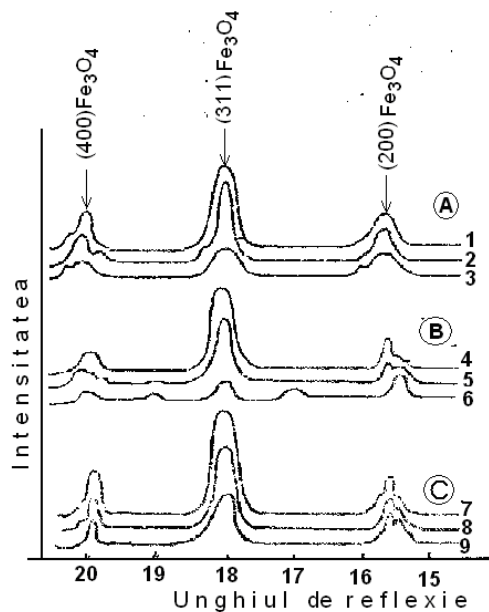


Fig. 6.2. Schimbare a intensității liniilor de reflecție (400), (311) și (200) a Fe_3O_4 pe roenthenogramele sedimentelor apelor reziduale în dependența de condițiile de formare a lor: A – influența pH-ului: 1 – 8,65; 2 – 6,45; 3 – 6,2 (la $T = 75^\circ\text{C}$, $i_a = 2 \text{ A/dm}^2$); B – influența densității curentului anodic, A/dm^2 : 4 – 4,2; 5 – 2,4; 6 – 0,96 (la $T = 75^\circ\text{C}$, $\text{pH} = 6,50$); C – impactul temperaturii, $^\circ\text{C}$: 1 – 90; 2 – 80; 3 – 70 (la $\text{pH} = 6,5$, $i_a = 2 \text{ A/dm}^2$)

Datele din Fig. 6.2. confirmă că sedimentele cu cel mai mare conținut al fazei de magnetită se formează la majorarea valorii pH-ului, a densității curentului și a temperaturii procesului. Împreună cu tratarea electrochimică prin feritizare a apelor reziduale cu conținut de metale grele, sunt examinate și procesele de tratare prin galvanocoagulare, bazate pe dizolvarea fierului în câmpul elementului galvanic scurt-circuit fier-cocs, realizate fără aplicarea curentului electric din exterior [2, 29, 58, 66, 69, 71, 84].

S-a demonstrat ca caracteristicile distinctive ale metodelor de feritizare la epurarea apelor reziduale multicomponente, care soluționează un șir de probleme tehnologice și ecologice, sunt: posibilitatea înlăturării ionilor complecși de metale grele din apele reziduale tehnogene pentru un spectru larg al valorilor pH-ului; limpezirea rapidă a apei tratate datorită înlăturării sedimentelor formate atât în câmpul gravitațional, cât și în cel magnetic, datorită dimensiunilor hidraulice mari a particulelor, a structurii cristaline a sedimentelor și proprietăților feromagnetice a acestora;

reducerea costurilor capitale și de exploatare pentru limpezirea apei tratate, tratarea cu coagulanți pentru sedimentarea deșeurilor în sedimentătoare, filtrarea lor și deshidratarea ulterioară; posibilitatea obținerii sedimentelor stabile din punct de vedere chimic sub formă de structuri oxido-spinel cu spălarea redusă a componentelor la depozitare și reutilizare, în comparație cu hidroxizii, pentru prevenirea poluării solului și a apei la depozitarea deșeurilor; gradul ridicat de epurare a apelor reziduale din ionii metalelor grele; extinderea modurilor de utilizare a deșeurilor feritizate a apelor reziduale, în comparație cu tehnologiile tradiționale.

Asemenea metode permit crearea stațiilor de epurare compacte și realizarea automatizării și controlului asupra proceselor pentru asigurarea purității ridicate a apelor tratate tehnogene. A fost propus Conceptul tehnologiilor mai pure la tratarea sistemelor apoase tehnogene, ce include trei niveluri de ecologizare [1, 86]:

- Raționalizarea tehnologiei principale de producere [5] prin selectarea compozițiilor soluțiilor de lucru, diminuarea folosirii componentelor toxici și greu îndepărtabili și alte măsuri.
- Tratarea selectivă și regenerarea electroliților uzați și a apei cu folosirea diferitelor tehnologii combinate cu obținerea/extragerea produselor valoroase și atingerea nivelului de purificare a apei în corespundere cu standarde naționale [37, 53, 59, 64];
- Epurarea apelor reziduale multicomponente pentru folosirea lor repetată și utilizarea deșeurilor solide și lichide [7, 30-33, 60, 70].

CONCLUZII GENERALE ȘI RECOMANDĂRI

1. **Rezultatele principal noi obținute pentru știință și practică** au identificat o nouă direcție de cercetare în domeniul chimiei ecologice prin elaborarea și justificarea teoretică a metodelor fizico-chimice combinate de tratare a apelor reziduale tehnogene, ce conțin ionii metalelor grele, compușii complecși a lor, și substanțe-xenobiotice persistente de natură organică. Metodele și instalațiile elaborate prezintă un interes practic pentru denocivizarea sistemelor apoase până la cerințele normative cu asigurarea securității ecologice, extragerea și utilizarea componentelor valoroase la întreprinderile legate cu procesarea suprafeței metalelor, precum: „Topaz”, Glass Container Company (Chișinău), „Răut” (Bălți), uzina experimentală a IFA AȘM, etc.

2. A fost demonstrat că prin combinarea proceselor electrochimice (cu utilizarea electrozilor tridimensionali de tip *flow-through*, de electrocoagulare și galvanocoagulare), fotocatalitice, microbiologice se asigură tratarea eficientă a apelor reziduale tehnogene în scopul reutilizării lor.

3. A fost justificată o abordare tehnico-științifică nouă privind tratarea apelor reziduale cu conținut de compuși complecși ai metalelor de tip *d* (Cd, Zn, Cu, Ni, Cr, etc.), ce include utilizarea tehnologiilor electrochimice modificate, care conduc la obținerea formelor reduse ale metalelor sau a compușilor oxidici stabili din punct de vedere chimic, pentru atingerea cerințelor ecologice. A fost stabilit, că metalele de tip *d*, ce posedă proprietăți caracteristice amfotere, formează în mediul alcalin complecși hidroxidici de tip $[\text{Me}(\text{OH})_n]^{(z-n)}$, iar, în prezența agenților de complexare, cum sunt NH_3 , $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$, etc., formează compuși solubili în apă într-un diapazon larg al pH-ului. A fost justificată eficacitatea tehnologiilor electrochimice cu utilizarea electrozilor tridimensionali, în locul epurării tradiționale cu reagenți alcalini, precum și tehnologiei de sorbție și de schimb ionic în combinație cu tratarea avansată a eluațiilor.

A fost propusă o metodă nouă de înlăturare a ionilor NH_4^+ din apele reziduale demetalizate cu utilizarea deșeurilor de producere în calitate de reagenți, cu obținerea complexului MgNH_4PO_4 greu solubil.

4. Prin cercetările de polarizare ale procesului de reducere catodică a metalelor în prezența agenților de complexare și ale proceselor anodice cu folosirea electrozilor din Ni, Al, Fe, Cu a fost demonstrat că tipul agentului de complexare joacă un rol esențial în procesele electrodice, deplasând potențialele de descărcare a ionilor metalici, iar în anumite cazuri, se manifestă un efect de pasivare asupra procesului de dizolvare a electrozilor, ceea ce diminuează sfera de aplicare a tehnologiei de electrocoagulare la epurarea apelor. Totodată, s-a arătat posibilitatea reducerii electrochimice a metalelor studiate din apele reziduale ale producerii galvanice pe electrozii tridimensionali de tip *flow-through* în condiții optime.

5. Au fost discutate particularitățile compoziției apelor reziduale cu conținut de crom, în care, în afară de acvacomplecșii hidratați ai Cr(III), se formează acvahidroxiomoleculare cromului binucleari și polinucleari. A fost stabilit că în sistemul Zn(II)-Cr(III)- H_2O la alcalinizare, în mod analogic, are loc formarea complecșilor polinucleari. Este justificată oportunitatea folosirii tehnologiei electrochimice de epurare a acestor ape, s-a detectat caracterul treptat al reducerii ionilor cromat pe catod: la potențialele -0,3 până la -0,6 V are loc reducerea ionilor cromat, iar începând cu -0,8 V are loc reducerea ionilor Cr(III) cu formarea Cr(II), și ulterior la -1,2 V are loc descărcarea acvacomplecșilor până la cromul metalic (Cr^0). La înregistrarea curbelor de polarizare anodică pe electrodul de Fe în prezența ionilor cromat se confirmă prezența porțiunilor de pasivare. În cazul electrodului din Al, efectul de pasivare în soluția-model alcalină este de două ori mai mare decât în soluția acidă.

6. Prin cercetările teoretice și experimentale a fost justificată eficiența aplicării ETFT în procesele de regenerare fără reagenți a soluțiilor cu conținut de fier, datorită spectrului mare al

potențialului apropiat de 1 V, la care are loc procesul țintă $\text{Fe(III)} \rightarrow \text{Fe(II)}$, care este limitat de difuziunea ionilor descărcați, cu randamentul de curent aproape de 100%. În baza cercetărilor de polarizare a fost stabilită consecutivitatea reacțiilor electrodice și au fost determinați parametrii cinetici ai acestora, utilizați ulterior pentru efectuarea calculelor numerice de distribuție a curentului și potențialului în volumul ETFT în baza modelării matematice a procesului. A fost obținută o concordanță satisfăcătoare a datelor calculate cu cele experimentale.

7. Pe baza cercetărilor executate, a fost elaborată o tehnologie nouă de regenerare a soluțiilor uzate cu conținut de fier, ce previne diversările lor în mediul ambiant. În premieră, au fost stabilite regimurile optime de electroliză cu aplicarea curentului continuu, ceea ce a permis asigurarea reducerii efective a ionilor Fe(III) până la Fe(II) în soluțiile de la $0,9 \div 1,25 \cdot 10^{-1} \text{ mol/l}$ până la $3,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$ și mai mic, cu viteza $3,5 \div 5,0 \text{ kg/h}$ la 1 m^2 de suprafața totală a electrodului, realizată la $j_{\text{tot}}^c = 1000 \div 1300 \text{ A/m}^2$, $m_v = (3 \div 5) \cdot 10^3 \text{ ml/s} \cdot \text{cm}^2$; $L = 0,5 \div 0,9 \text{ cm}$; consumul energiei electrice pentru procesul țintă fiind de $0,28 \div 0,36 \text{ kWt} \cdot \text{h/kg}$. A fost propusă aplicarea curentului unipolar cu valorile reglabile ale amplitudei și duratei impulsului, ceea ce a permis accelerarea procesului de regenerare de 2-3 ori. Amplituda optimă a curentului în impuls este de $1500 \div 2500 \text{ A/m}^2$, durata impulsului catodic - $10 \div 30 \text{ sec}$, raportul duratei impulsului de curent la durata pauzei $(2 \div 10):1$.

8. A fost studiată utilizarea sistemului Fenton modificat pentru intensificarea distrugerii fotocatalitice a substanțelor greu biodegradabile din clasa benzotiazolilor în soluții apoase. A fost demonstrat rolul fotoinductorilor cu conținut de fier: FeNTA – complexul de fier a acidului nitrilotriacetic (NTA), TOKFe - trioxaloferat (III) de potasiu ($\text{K}_3[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, a complexului citrat-amoniu a Fe(III) cu formula generală $[2\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7\text{Fe}^{\text{III}} \cdot \text{C}_6\text{H}_6\text{O}_7(\text{NH}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}]$ (CACFe), precum și a percloratului de Fe(III) - $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (folosite în cantitate de la 0,3 până la 3,0 mmol) în procesele studiate. A fost arătat că în prezența fotoinductorilor în lipsa iradierii gradul de distrugere al BT atinge 7-10%, iar la iradierea cu raze UV mineralizarea completă a xenobiotului se atinge în timp de 40 h și mai mult. Introducerea peroxidului de hidrogen accelerează procesele de distrugere în sistemul studiat de 1-2 ori. Descompunerea moleculei BT are loc treptat cu formarea produșilor intermediari, principalii fiind OBT și diOBT.

9. A fost studiată posibilitatea accelerării proceselor de distrugere a benzotiazolilor prin combinarea tratării fotocatalitice și microbiologice. Au fost identificate bacteriile din tulpina *Rhodococcus Rhodochrous*, ce manifestă activitate înaltă la fotoiradiere și în prezența agenților oxidativi în mediul slab acid și neutru. S-a stabilit că la tratarea combinată foto- și microbiologică în prezența fotoinductorilor TOXFe , CACFe și FeNTA ($0,3 \div 3,0 \text{ mmol}$) și microorganismelor timpul de distrugere a moleculelor BT se reduce până la 0,5-0,6 ore.

A fost elaborat fotobioreactorul combinat de tip *flow-through*. Intensificarea procesului se asigură datorită barbotării aerului îmbogățit cu oxigen. În reactor se efectuează purificarea permanentă sau periodică a suprafeței interne a pereților reactorului din cuarț în scopul păstrării permeabilității lor pentru iradierea cu lumină și ameliorarea proceselor de schimb de masă în volumul tratat.

10. Studiul distrucției ABT a demonstrat că rezistența lui este mai mare în comparație cu BT: distrucția fotocatalitică a lui, în condițiile tratării combinate, se atinge timp de 15-20 de ore. A fost depistat că în prezența diferitor fotoinductori produsul intermediar principal al distrucției ABT este 2-amino-6-hidroxobenzotiazolul (6OH-ABT).

11. Au fost discutate aspectele teoretice și practice ale tehnologiei feritice, a fost studiată consecutivitatea proceselor de feritizare la tratarea prin electrocoagulare și galvanocoagulare a apelor reziduale multicomponente rece și încălzite. În premieră a fost stabilit rolul magnetitei Fe_3O_4 introduse în soluție tratată, în inițierea procesului autocatalitic de formare a sedimentelor cu structură oxido-spinel cu proprietăți magnetice. A fost studiată influența principalilor factori asupra formării sedimentelor feritice, rolul potențialului ζ al suprafeței particulelor magnetitului introdus, influența temperaturii, a compoziției mediului tratat și al altor parametri tehnologici. A fost arătat că formarea sedimentelor feritice, spre deosebire de cele oxidice, accelerează de 3-5 ori procesele de limpezire a apei. Datorită rezistenței chimice mai ridicate a sedimentelor formate, gradul de purificare a apei de ioni metalelor grele se ridică de 5-7 ori. În lipsa ionilor cromat în soluția tratată a fost propusă introducerea peroxidului de oxigen în calitate de oxidant, care ar asigura oxidarea parțială a ionilor de Fe(II) în Fe(III) și transformarea ulterioară a hidroxizilor de fier în structuri feritice.

12. Au fost elaborate și brevetate reactoarele combinate pentru realizarea tehnologiei feritice, ce include procese de electrocoagulare-flotare și galvanocoagulare, cu asigurarea evacuării permanente a sedimentelor în câmpul magnetic și crearea posibilității de reutilizare a apei epurate pentru necesitățile tehnologice, precum și a utilizării sedimentelor. A fost arătat că tehnologia feritică studiată este cea mai avansată metodă pentru aplicări practice în procesele de epurare a apelor reziduale multicomponente.

13. A fost propus conceptul tehnologic de securitate ecologică a producerii industriale cu folosirea proceselor combinate pentru sporirea eficacității epurării apelor reziduale și utilizării deșeurilor, ce include trei nivele de ecologizare – raționalizarea tehnologiei principale de finisare a suprafeței metalelor, regenerarea soluțiilor și a apei cu extragerea selectivă a componentelor prețioși și epurarea apelor reziduale multicomponente cu posibilitatea utilizării lor repetate și

utilizării deșeurilor solide. O serie de procese, metode și reactoare noi, ce stau la baza conceptului dat, sunt brevetate în Republica Moldova.

14. Testările industriale ne-au permis să recomandăm pentru utilizări practice următoarele metode și procese:

- metoda de tratare electrochimică a apelor reziduale de spălare cu extracția metalelor colorate pe ETFT și tratarea ulterioară cu reagenți chimici a apei pentru eliminarea compușilor amoniacului;

- procesul de regenerare fără reagenți a soluțiilor tehnologice uzate pe electrozii trifidimensionali de tip *flow-through*, pentru asigurarea securității ecologice a proceselor galvanochimice;

- procesul fotocatalitic-microbiologic combinat și reactoarele pentru detoxicare distructivă a sistemelor apoase cu conținut de poluanți organici persistenți-xenobiotici;

- procesele de feritizare combinate ce includ electrocoagularea și galvanocoagularea pentru tratarea apelor reziduale multicomponente cu conținut de metale grele, cu formarea sedimentelor cu structura oxido-feritică, stabile din punct de vedere chimic ce pot fi utilizați, și se asigură un grad ridicat de epurare a apei pentru reutilizarea ei.

15. Rezultatele cercetărilor prezentate sunt utilizate pentru predarea cursurilor universitare «Ingineria ambientală» pentru studenții de la Facultatea Chimie și Tehnologie Chimică a USM, precum și studenții Facultății de Chimie a Universității Tehnice de Stat din Magnitogorsk „G.I.Nosov”, RF.

LISTA LUCRĂRILOR AUTORULUI PUBLICATE LA TEMA TEZEI

LUCRĂRI ȘTIINȚIFICE:

• Monografii

1. Ковалев В.В., Ковалева О.В. Теоретические и практические аспекты электрохимической обработки воды. Монография. Кишинэу: ИПЦ МолдГУ, 2003. 415 с.
2. Duca Gh., Covaliova O., Jolondcovschi A., Covaliov V. Auditul ecologic. Chișinău: Șearec-Com, 2001. 256 p.

• Articole în reviste științifice și în materialele conferințelor

3. Covaliov V., Covaliova O., Cinclei A., Mailhot G., Besse P., Delort A.-M., Bolte M., Dragalin I. Complex approach to the problem of persistent organic pollutants degradation in water environment. In: Environmental Engineering and Management Journal. Iași, Gh.Asachi Tehnical University, România. 2004, vol.3(4), p.603-610.
4. Ковалева О.В., Дука Г.Г., Ковалев В.В., Иванов М.В., Драгалин И.П. Мембранная фотокаталитическая деструкция бензотиазолов в водной среде. В: Химия и технология воды. 2009, т.31, № 5, с. 522-533.
5. Covaliov V., Covaliova O., Ivanov M., Cavalotti P. Rivestimenti autocatalitici electroless contanti Ni-B e loro caratteristiche / Electroless autocatalytic boroncontaining coatings and their characteristics. In: AIFM "Galvanotecnica e nuove finiture". 2013, Nr.1 (Gennanio-Febrario), p.24-34.
6. Covaliova O. Studiarea proceselor de formare a complexilor pentru extragerea selectiva a d-metalelor din deseurile galvanice. In: Anale Științifice ale USM, Ser. Șt.chimico-biologice. 1998, p.75-80.
7. Ковалева О., Дука Г., Ковалев В. Углеродно-минеральные сорбенты из отходов производства. În: Anale Științifice ale USM. Ser. Științe reale. 1997, p.181-192.
8. Ковалева О., Ковалев В., Дука Г. Разработка гибридных каталитических реакторов для фотодеструкции стойких органических загрязнителей. În: Studia Universitatis, Seria Șt.ale Naturii. 2007, nr.1, p.246-255.
9. Ковалева О. Электрохимическое поведение соединений хрома (VI) в низкоконцентрированных растворах. В: Studia Universitatis, Seria Șt.ale Naturii. 2008, nr.7(17), p.182-190.
10. Ковалева О. Влияние процессов импульсного электролиза на электрохимическое поведение комплексных соединений цинка и хрома в низкоконцентрированных растворах. В: Studia Universitatis, Seria Șt.ale Naturii. 2009, nr.1(21), p. 131-137.
11. Ковалева О. Электрохимическое исследование редокс-процессов в железосодержащих водных растворах. În: Studia Universitatis, Seria Șt.ale Naturii. 2009, nr.6(26), p. 195-203.
12. Ковалева О. Получение диоксида титана для процессов фотокатализа. În: Studia Universitatis, Seria Șt.ale Naturii. 2009, nr.6 (26), p.187-194.
13. Ковалева О. Роль соединений железа в фотокаталитической деструкции 2-аминобензотиазола в водной среде. În: Studia Universitatis, Seria Șt.ale Naturii. 2010, nr.1(31), p.199-206.
14. Ковалева О. Комбинированная очистка многокомпонентных сточных вод: Высокотемпературная гидротермическая ферритизация осадков. În: Studia Universitatis, Seria Șt.ale Naturii. 2012, nr.6(56), p.55-64
15. Ковалева О. Комбинированная очистка многокомпонентных сточных вод: Низкотемпературная каталитическая ферритизация. În: Studia Universitatis, Seria Șt.ale Naturii. 2012, vol.6(56), p.65-76.

16. **Ковалева О.** Изучение кинетических закономерностей процессов восстановления Fe(III) до Fe(II) в концентрированных электролитах. În: *Studia Universitatis Moldaviae, Seria Șt.ale Naturii*. 2013, nr.1(61), p.162-169.
17. **Ковалева О.** Гальванохимико-ферритизационная очистка многокомпонентных сточных вод. În: *Studia Universitatis Moldaviae, Seria Șt.ale Naturii*. 2013, nr.1(61), p.170-180.
18. Delort A.-M., Besse P., Mailhot G., Sanselme M., Combourieu B., Choroa Ch., **Covaliova O.**, Covaliov V., Bunescu A., Dragalin I., Cincilei A., Tolocichina S. Aspects concerning the photo- and biodegradation of benzothiazoles in aquatic compartment. In: *Chemistry Journal of Moldova. General, Industrial and Ecological Chemistry*. 2008, vol.3(2), p.58-64.
19. **Covaliova O.** Effect of complex formation on electrochemical behaviour of metal-containing waste waters. In: *Chemistry Journal of Moldova. General, Industrial and Ecological Chemistry*. 2009, vol.4(2), p.34-40.
20. Koshev A.N., **Covaliova O.V.**, Varentsov V.K. Application of flow-through three-dimensional electrodes for regeneration of plating iron electrolytes: 1. Mathematical model. In: *Chemistry Journal of Moldova. General, Industrial and Ecological Chemistry*. 2014, vol.9(2), p. 32-40.
21. **Covaliova O.V.**, Koshev A.N., Varentsov V.K. Application of flow-through three-dimensional electrodes for regeneration of plating iron electrolytes: 2. Study of process regularities by mathematical modeling. In: *Chemistry Journal of Moldova. General, Industrial and Ecological Chemistry*. 2014, vol.9(2), p.41-51.
22. **Ковалева О.**, Делор А.-М. Использование процессов фотокатализа в решении экологических проблем. În: *Intellectus, AGEPI, Chișinău*. 2008, nr.4, p. 94-107.
23. **Ковалева О.** Разработка ферритизационной технологии и автоматического управления процессом очистки многокомпонентных сточных вод. În: *Intellectus, Chișinău, AGEPI*. 2012, nr.4, p. 82-91.
24. Covaliov V., **Covaliova O.** Tehnologii electrochimice ecologice moderne în galvanotehnică. Partea 1. Procedee selective de tratare a apei și extragere a metalelor grele. În: *Ecologie Industrială. București: ICTCM*. 2006, an.XIII, nr.1-2, p.75-80.
25. **Covaliova O.**, Covaliov V. Tehnologii electrochimice ecologice moderne în galvanotehnică. Partea 2. Procedee electrochimice de epurare a apelor reziduale cu utilizarea anozilor solubili. În: *Ecologie Industrială. București: ICTCM*. 2006, an.XIII, nr.1-2, p.81-86.
26. **Covaliova O.** Combined photo-biochemical reactor for the destruction of organic pollutants in water. In: *The Role of Ecological Chemistry in Pollution Research and Sustainable Development. NATO Science for Peace and Security Series C: Environmental Security*. Springer. 2009, p.119-126.
27. Covaliov V., **Covaliova O.** The mechanism of waste water electrochemical purification of d-metal complex compounds. In: *Self-purification processes in natural water. Book of Proc. 1st Intl.Conf. on Ecological Chemistry, Ed.Gh.Duca. Chișinău*. 1995, p.95-113.
28. **Covaliova O.**, Covaliov V., Bolte M., Cincilei A. Intensified photo- and biodegradation processes for benzothiazoles removal from water compartments. In: *Ecological Chemistry. Latest Advances. Book of Proceedings of IIIrd Intl. Conf. on Ecological Chemistry. Chișinău*. 2005, p.163-169.
29. **Covaliova O.**, Covaliov V., Duca Gh., Malishev V. Metoda de purificare galvano-feritizată a apelor uzate de coloranți organici. În: *“Inventica 2013” Proceedings of 17th Intl.Conf., Iași, România*. 2013, p.756-761.
30. **Ковалева О.** Инновационные решения по физико-химической очистке и кондиционированию воды. În: *Probleme teoretice și practice ale economiei proprietății intelectuale. Conf. Int.științifico-practică AGEPI, ed. a VI-a. Chișinău*. 2008, p.120-125.

31. **Ковалева О.В.** Новые комбинированные процессы очистки водной среды. În: Probleme teoretice și practice ale economiei proprietății intelectuale. Conf. Int. științifico-practică AGEPI, ed. a VII-a. Chișinău. 2009, p.168-172.
32. Ковалев В., **Ковалева О.** Проблемы получения чистой воды и инновационные пути их решения. În: Lecturi AGEPI. Simp. științifico-practic, ed. a XIII-a, Chișinău. 2011, p.227-237.
33. **Ковалева О.**, Ковалев В. Роль эколого-технологического мониторинга в предотвращении техногенных сбросов загрязнений в бассейн р. Днестр. В: Сборн. научн. статей конф. посв. акад. Л.Бергу – 135 лет. Бендеры: Есо-Tiras. 2011, с.141-146.
34. **Ковалева О.В.** Электрохимическая регенерация окисленных электролитов железнения. În: "Realizări și perspective în mentenanța utilajului agricol și a autovehiculelor". Conf. UASM dedicată anivers. 90 de la nașterea acad. AȘM Iu.N.Petrov. 2011, vol.28., p.66-72.
35. **Ковалева О.В.** Стабилизация работы электролитов железнения с использованием объемно-пористых проточных электродов для их регенерации. În: "Realizări și perspective în mentenanța utilajului agricol și a autovehiculelor". Conf. UASM dedicată anivers. 90 de la nașterea acad. AȘM Iu.N.Petrov. 2011, vol.28., p.73-78.

• **Materiale/ teze la forurile științifice**

36. Ковалев В.В., **Ковалева О.В.** Исследование процессов автокатализа в интенсифицированных условиях очистки сточных в гальванотехнике. В: Гальванотехника и обработка поверхности-99. Сборн. матер. Всерос.научн.-практ.конф. РХТУ им. Д.И.Менделеева. Москва, Россия. 1999, с. 56-57.
37. Ковалев В.В., **Ковалева О.В.** Плазмо-электрохимическая деструкция органических веществ при доочистке сточных вод гальвано-химических производств. В: Электрохимия, гальванотехника и обработка поверхности. Межд. конф. посв. 200-летию акад. Б.С.Якоби. Москва, Россия. 2001, с. 57.
38. Ковалев В.В., **Ковалева О.В.** Особенности процессов электрохимической очистки сточных вод и ферритизации осадков гальванических производств. В: Гальванотехника, обработка поверхности и экология в XXI веке. Сборн. матер. Всерос.научн.-практ.конф. РХТУ им.Д.И.Менделеева. Москва, Россия. 2003, с. 64-66.
39. **Ковалева О.В.**, Ковалев В.В. Развитие процессов экологической безопасности гальвано-химических производств. В: Технология и оборудование для нанесения износостойких, твердых и коррозионностойких покрытий. Сборн. матер. Всерос. научн.-практ.конф. РХТУ им. Д.И.Менделеева. Москва, Россия. 2004, с. 85-86.
40. **Ковалева О.В.**, Ковалев В.В., Чинчлей А., Драгагин И. Изучение комбинированных процессов деградации бензотиазола в водной среде. В: Вода: Экология и технология, Материалы VI Межд. Конгресса ЭКВАТЭК, ч. II. Москва, Россия. 2004, с. 613.
41. **Covaliova O.**, Cinclei A., Delort A.-M., Mailhot G. Photo- and biodegradation of persistent organic pollutants in water compartments. In: Water: Ecology and Technology. Abstracts Book of Intl. Congress. Moscow, Russia. 2006, p. 655-656.
42. **Ковалева О.** Роль соединений железа в фотокаталитических процессах очистки водной среды от труднодеградируемых органических загрязнений. В: Международное сотрудничество и управление трансграничным бассейном для оздоровления реки Днестр. Материалы межд. конф. Одесса, Украина. 2009, с.136-138.
43. **Covaliova O.** Electrochemical behaviour of heavy metal complex compounds at the waste water treatment. În: Prioritățile chimiei pentru o dezvoltare durabilă. Materialele simpozionul internațional, ed. a VIII-a, București, România. 2012, p.79.

44. **Covaliova O.** Technologies and mechanism of ferritization treatment of multi-component waste waters. In: Ecoimpuls 2012 - Environmental Research and Technology. Abstracts Book of Intl. Conf. Timișoara, România. 2012, p.42.
45. **Covaliova O.**, Covaliov V., Duca Gh., Malishev V. Universal ferrite technology and equipment for waste water treatment. In: "Inventica-2013" 17th Intl.Conf. Materials, Iași, România. 2013, p.755-756.
46. **Ковалева О.В.** Развитие ферритизационных методов очистки сточных вод гальванопроизводств. В: Покрyтия и обработка поверхности. Последние достижения в технологии, экологии и оборудовании. Сб. научн. тр. конф. М.: РХТУ им. Д.И.Менделеева, Москва, Россия. 2014, с. 34-35.
47. **Covaliova O.** Study of regularities of flow-through carbon electrodes work in the process of waste water purification. In: The Ist Intl. Conf. on Ecological Chemistry. Abstracts Book. Chișinău. 1995, p.158.
48. **Covaliova O.**, Covaliov V. Electrochemical processes of waste water purification of the compounds of d-metals. In: The Ist Intl. Conf. on Ecological Chemistry. Abstracts Book. Chișinău. 1995, p.159.
49. **Covaliova O.** Using of porous flow-through electrodes for colored metals extraction from waste water sediments. In: The IInd Intl. Conf. on Ecological Chemistry. Abstracts Book. Chișinău. 2002, p.107-108.
50. **Covaliova O.** Advance in galvano-chemical technology for waste water treatment. In: The IIIrd Intl. Conf. on Ecological Chemistry. Abstracts Book. Chișinău. 2005, p. 147-148.
51. **Covaliova O.** Selective electrochemical methods for metals and electrolytes regeneration. In: The IIIrd Intl. Conf. on Ecological Chemistry. Abstracts. Chișinău. 2005, p.149-150.
52. **Covaliova O.** The role of electrocatalysis in sludge ferritization during the treatment of multi-component waste waters. In: The Vth Intl.Conf. on Ecological Chemistry. Abstracts Book. Chișinău. 2012, p. 32-33.
53. **Covaliova O.** Combined electrochemical processes of wastewaters purification. In: The Vth Intl. Conf. on Ecological Chemistry. Abstracts Book. Chisinau. 2012, p. 33-34.
54. **Ковалева О.**, Ковалев В. Влияние состава и распределения некоторых комплексных соединений d-металлов на их электрохимическое поведение при очистке сточных вод. В: Материалы XXII Межд.Чугаевской конференции по координационной химии. Кишинэу. 2005, с. 574-575.
55. **Covaliova O.**, Bunescu A., Dragalin I., Cinclei A., Covaliov V., Delort A.-M., Mailhot G., Besse P., Tolochchina S., Sancelme M., Combourieu B. Researches on the benzothiazol destruction phenomena occurring in different photo-biocatalytic systems. In: The IInd Intl. Conf. of the Chemical Society of Moldova. Abstracts Book. 2007, p.40.
56. **Ковалева О.** Применение процессов фотокатализа для селективной регенерации отработанных электролитов в гальванотехнике. In: Physical Methods in Coordination and Supramolecular Chemistry. Tezele Conf. Int. ale Fizicienilor din Moldova, Ed. a XVI-ea. Chișinău, Inst. de Fizica Aplicată AȘM. 2009, p.146-147.
57. **Ковалева О.** Использование трехмерных проточных электродов в электрохимических процессах. În: Interferențe universitare-integrare prin cercetere și inovare. Rezumatele comunicărilor conf. USM. Chișinău. 2012, p. 68-70.
58. **Ковалева О.** Развитие гальванохимической технологии для очистки природных и сточных вод. În: Bilanțul activității științifice a USM în anii 2000-2002. Rezumatele comunicărilor conf. Chișinău. 2003, p. 54-55.

• **Lucrări științifice cu caracter informativ (cărți)**

59. Ковалев В.В, **Ковалева О.В.**, Шилин А.И. Регенерация отработанных растворов в гальванотехнике. Обзорная информация. М.: Информприбор, 1991. 57 с.

60. Ковалев В.В., **Ковалева О.В.** Утилизация осадков очистных сооружений на промышленных предприятиях. Обзорная информация. Кишинев: НИИТЭИ, 1991. 52с.
- **Brevete de invenții**
61. Brevet de invenție 129 Y, MD, C02F 1/42. Procedeu de epurare a apelor uzate de la producțiile galvano-chimice de ioni de amoniu / **Olga Covaliova** (MD). Cererea depusă 26.02.2009, publ. BOPI, nr.1/2010.
62. Brevet de invenție 210 Y, MD, C02F 1/32. Instalație pentru epurarea combinată a apei de substanțe organice greu degradabile / **Olga Covaliova** (MD). Cererea depusă 04.09.2009, publ. BOPI nr. 5/2010.
63. Brevet de invenție 211 Y, MD, C25D 21/18. Instalație pentru regenerarea electrochimică a electrolitului cu conținut de fier oxidat / **Olga Covaliova**. Data depozitului 11.06.2009, publ. BOPI, nr. 5/2010.
64. Brevet de invenție 2169 F2, MD, C02F 1/46. Procedeu de regenerare a metalelor colorate din sedimentele hidroxidice ale apelor reziduale și instalație pentru realizarea acestuia / **Olga Covaliova**, Victor Covaliov (MD). Cererea depusă 04.07.2001, publ. BOPI nr.5/2003.
65. Brevet de invenție 2197 B2, MD, C25 C 1/12. Procedeu electrochimic de obținere a cuprului fin dispersat și instalația pentru realizarea lui / **Olga Covaliova**, Victor Covaliov (MD). Cererea depusă 19.03.2001, publ. BOPI nr.6/2003.
66. Brevet de invenție 2406 F1, MD, C02F 1/463. Instalație pentru obținerea galvanochimică a sedimentelor dispersate de ferită / Victor Covaliov, Vitalii Birsan, **Olga Covaliova** (MD). Cererea depusă 10.0.2003, publ. BOPI nr. 3/2004.
67. Brevet de invenție 2425 F1, MD, C02F 1/32. Instalație pentru epurarea apei de impurități organice / Victor Covaliov, **Olga Covaliova** (MD), Gilles Mailhot, Michele Bolte (FR), Gheorghe Duca (MD). Cererea depusă 15.01.2003, publ. BOPI nr.4/2004.
68. Brevet de invenție 2560, F1, MD, C25B 3/12. Procedeu de obținere a lichidului magnetic / Victor Covaliov, Gheorghe Duca, **Olga Covaliova** (MD). Cererea depusă 24.04.2002, publ. BOPI, 9/2004.
69. Brevet de invenție 2586 F1, MD, C03C 1/04. Procedeu galvanochimic de obținere din soluții uzate a agentului colorant pentru sticlă / Victor Covaliov, Vitalie Bîrsan, **Olga Covaliova**, Oleg Baban, Nazim Gummatov (MD). Cererea depusă 10.01.2003, publ. BOPI nr. 10/2004.
70. Brevet de invenție 2587 F1, MD, C03C 3/087. Compoziție de sticlă pentru recipiente / Vitalie Bîrsan, Victor Covaliov, Oleg Baban, Nazim Gummatov, **Olga Covaliova** (MD). Cererea depusă 21.02.2003, publ. BOPI nr.10/2004.
71. Brevet de invenție 2724 F1, MD, C02F 1/ 463. Procedeu de epurare galvanochimică a apelor reziduale și instalație galvanocoagulantă pentru realizarea acestuia / **Olga Covaliova**, Victor Covaliov, Gheorghe Duca (MD), Petru Solojenkin (RU). Cererea depusă 29.12.2003, publ. BOPI nr.3/2005.
72. Brevet de invenție 3385 F1, MD, C25C 5/02. Instalație pentru regenerarea metalelor prețioase și colorate din apele reziduale ale producerii galvanice / Victor Covaliov, **Olga Covaliova** (MD). Cererea depusă 22.03.2006, publ. BOPI nr. 8/2007.
73. Brevet de invenție 3660 F1, MD, C25B 1/02. Electrolizor pentru obținerea hidrolitică a hidrogenului / Victor Covaliov, **Olga Covaliova** (MD). Cererea depusă 01.17.2007, publ. BOPI nr. 7/2008.
74. Brevet de invenție 3682 F1, MD, C02F 1/32. Instalația pentru distrugerea fotocatalitică a compușilor organici greu degradabili / **Olga Covaliova**, Victor Covaliov, Gheorghe Duca, Dumitru Ungureanu, Jalbă Vitalie (MD). Cererea depusă 06.07.2007, publ. BOPI nr.8/2008.

75. Brevet de invenție 3779 F1, MD, C02F 1/465. Aparat pentru epurarea electrochimică a apelor reziduale de ioni metalelor grele / **Olga Covaliova**, Vladimir Nenno, Victor Covaliov (MD). Cererea depusă 14.05.2008, publ. BOPI nr. 12/2008.
76. Brevet de invenție 3911 F1, MD, C02F 1/32. Reactor foto-biocatalitic combinat pentru epurarea distructivă a apelor uzate de compuși organici greu degradabili / **Olga Covaliova**, Victor Covaliov, (MD), Anne-Marie Delort, Gilles Mailhot (Franța), Angela Cincilei (MD). Cererea depusă 11.06.2008, publ. BOPI nr. 5/2009.
77. Brevet de invenție 3912 F1, MD, C02 F 1/461. Procedeu de epurare electrochimică a apelor reziduale de ioni metalelor grele / **Olga Covaliova** (MD). Cererea depusă 18.09.2008, publ. BOPI nr. 5/2009.
78. Brevet de invenție 3941 F1, MD, C02F 1/32. Procedeu combinat de epurare a apelor galvanice uzate cu reutilizarea metalelor / **Olga Covaliova**. Cererea depusă 06.10.2008, publ. BOPI nr. 7/2009.
79. Brevet de invenție 3954 F1, MD, C25D 21/18. Procedeu de regenerare a electrolitilor uzați de la nichelarea galvanică / **Olga Covaliova** (MD). Cererea depusă 16.07.2008, publ. BOPI nr. 8/2009.
80. Brevet de invenție 4032 B1, MD, C25D 21/18. Procedeu de regenerare a unui electrolit pentru depunerea acoperirilor feroase / **Olga Covaliova**. Data depozitului 22.05.2009, publ. BOPI, nr. 4/2010.
81. Brevet de invenție 4148 B1, MD, C01G 49/02. Procedeu de obținere a geotitului stabilizat / **Olga Covaliova**, Victor Covaliov, Vitalie Jalbă (MD), Pascale Besse, Gilles Mailhot, Anne-Marie Delort (FR). Cererea depusă 27.09.2010, publ. BOPI nr. 2/2012.
82. Brevet de invenție 4159 B1, MD, C25D 21/18. Procedeu de regenerare electrochimică a electrolitului de fierare oxidat / **Olga Covaliova**. Data depozitului 25.10.2010, publ. BOPI 3/2012.
83. Brevet de invenție 4229 B1, MD, C25D 21/18. Dispozitiv și procedeu de control analitic al conținutului ionilor de fier(III) în electrolitul de fierare și instalație de regenerare electrochimică a electrolitului de fierare cu reglare automată / **Olga Covaliova**. Data depozitului 16.02.2012, publ. BOPI nr. 5/2013.
84. Патент 2297391 (C2) Российская Федерация, C02 F1/463. Способ гальванохимической очистки сточных вод и установка для его осуществления / К.Н.Трубецкой, В.А. Чантурия, П.М.Соложенкин (RU), В.В.Ковалев, В.В.Бырсан, **О.В.Ковалева** (MD), И.П.Соложенкин, М.А. Кесельман, М.М. Кононов (RU). Заявитель и патентообл. - Институт проблем комплексного освоения недр РАН. Оpubл. 20.04.2007, Бюл. № 11.

LUCRĂRI ȘTIINȚIFICO-METODICE ȘI DIDACTICE:

Manuale

85. Соложенкин П.М., **Ковалева О.В.**, Шавакулева О.П. Электрохимические методы очистки сточных вод и утилизации осадков. Учебное пособие. Магнитогорск: ГОУ ВПО «МГТУ», 2010. 228 с.
86. **Ковалева О.В.** Технология и экологическая безопасность гальванотехники. Учебно-методическое и справочное пособие. Кишинэу: СЕР USM, 2008. 373 с.

ADNOTARE

Covaliova Olga, „**Metode fizico-chimice combinate de tratare a apelor reziduale tehnogene**”, teza de doctor habilitat în științe chimice, Chișinău, 2016. Teza este expusă pe 242 pagini text de bază, inclusiv 113 figuri și 17 tabele, și include: adnotare prezentată în limbile română, rusă și engleză, lista abrevierilor, introducere, 6 capitole, concluzii generale și recomandări practice, bibliografie din 441 titluri, anexe, declarația privind asumarea răspunderii, CV-ul autorului. Rezultatele obținute sunt expuse în 86 de publicații științifice.

Cuvinte-cheie: ape reziduale, metale de tip *d*, poluanți organici, electrozi tridimensionali de tip *flow-through*, regenerare selectivă, reactoare combinate, fotocataliză, electro- și galvanocoagulare, feritizarea sedimentelor, sisteme multicomponente.

Domeniul de studii – 145.01 - chimie ecologică.

Scopul și obiectivele tezei - elaborarea procedeeleor noi combinate de purificare a apelor reziduale tehnogene, inclusiv reducerea electrochimică a metalelor de tip *d* din compuși complecși, regenerarea selectivă fără reactivi chimici a soluțiilor pentru prevenirea diversării lor, distrucția foto- și microbiologică a compușilor organici persistenți în mediu apos, procese combinate electro- și galvanochimice a apelor uzate multicomponente, studiul condițiilor de transformări fazo-disperse și de feritizare a sedimentelor generate pentru utilizarea lor ulterioară, asigurând cerințele de protecție a mediului ambiant.

Noutatea și originalitatea științifică. În premieră au fost efectuate studii complexe privind comportamentul metalelor de tip *d* (Zn, Cd, Cu, Ni și Cr) în condițiile de polarizare catodică și anodică în soluții model de ape reziduale cu conținut de complecși amoniacali, pirofosfatici, hidroxo- și acva- luând în considerație compoziția și distribuția lor în soluții; este justificată oportunitatea utilizării electrozilor tridimensionali pentru epurarea apelor uzate cu concentrații mici; a fost elaborată o direcție nouă de reducere selectivă a ionilor Fe(III) până la Fe(II) în electroliți pentru prevenirea diversării lor; a fost propusă distrucția combinată foto- și microbiologică a xenobioticilor în mediul apos, au fost stabilite consecutivitatea formării compușilor intermediari, precum și rolul Fe-fotoinductorilor în formarea radicalilor liberi; au fost elucidate rolul și particularitățile proceselor de cataliză în formarea structurilor feritizate și proprietățile sedimentelor feromagnetice formate în condițiile tratării electro- și galvanochimice a apelor reziduale multicomponente.

Rezultatele principale noi obținute pentru știință și practică au identificat o nouă direcție de cercetare în domeniul chimiei ecologice, prin elaborarea și justificarea teoretică a metodelor fizico-chimice combinate de tratare a apelor reziduale tehnogene, ce conțin ioni ai metalelor grele, compuși complecși ai acestora, și substanțe-xenobiotice persistente de natură organică. Metodele și instalațiile elaborate prezintă interes practic pentru tratarea sistemelor apoase până la cerințele normative cu asigurarea securității ecologice, extragerea și utilizarea componentelor valoroase și utilizarea repetată a apei epurate la întreprinderile legate de procesarea suprafeței metalelor, precum: „Topaz”, Glass Container Company (Chișinău), „Răut” (Bălți), uzina experimentală a IFA AȘM, etc.

Semnificația teoretică. Au fost obținute noi cunoștințe fundamentale privind comportamentul electrochimic al complecșilor de *d*-metale în soluții diluate; au fost stabilite regularități teoretice a operațiunii electrozilor de tip *flow-through* pe baza calculărilor numerice conform modelului matematic și au fost stabiliți parametrii cinetici ai proceselor de regenerare a soluțiilor tehnologice cu conținut de Fe; a fost arătat specificul proceselor de distrugere a moleculelor benzotiazolilor în prezența compușilor de fier; a fost elucidat mecanismul autocatalitic de transformări fazo-disperse cu formarea proprietăților de susceptibilitate magnetică a sedimentelor în procesul de tratare electrochimică a apelor reziduale.

Valoarea aplicativă a lucrării. Au fost elaborate și propuse pentru aplicări practice tehnologiile de epurare combinată electrochimică a apelor reziduale cu conținut de metale; au fost justificate condițiile extragerii metalelor neferoase și regenerării soluțiilor tehnologice uzate; au fost elaborate procesele și reactoarele pentru tratarea combinată distructivă a sistemelor apoase cu conținut de toxici organici; au fost elaborate procesele electro- și galvanochimice de epurare a apelor reziduale multicomponente cu obținerea sedimentelor stabile din punct de vedere chimic, și un grad înalt de purificare al apei; a fost propusă concepția nouă de tehnologii ecologic pure la tratarea apelor reziduale tehnogene și soluțiilor tehnologice uzate cu utilizarea deșeurilor solide.

Implementarea rezultatelor științifice. O serie de metode elaborate au trecut aprobarea practică și sunt recomandate pentru aplicare în procesele de producere.

АННОТАЦИЯ

Ковалева Ольга, «Комбинированные физико-химические методы обработки техногенных сточных вод», диссертация на соискание ученой степени доктора habilitation химических наук, Кишинэу, 2016 г. Работа изложена на 242 страницах, содержит 113 рисунков и 17 таблиц и включает: аннотацию на румынском, русском и английском языках, список сокращений, введение, 6 глав, общие выводы и рекомендации, библиографию из 441 ссылки, приложения, декларацию об ответственности и CV автора. Результаты исследований представлены в 86 научных публикациях.

Ключевые слова: сточные воды, *d*-металлы, органические загрязнения, проточные 3D-электроды, селективная регенерация, комбинированные реакторы, фотокатализ, электро- и гальванокоагуляция, ферритизация осадков, многокомпонентные системы.

Область исследования – 145.01 - экологическая химия.

Цель и задачи работы состоят в разработке новых комбинированных методов очистки техногенных сточных вод, включающих электрохимическое восстановление *d*-металлов из комплексных соединений, селективную безреагентную регенерацию растворов для предотвращения их сбросов, фото- и микробиологическую деструкцию стойких органических соединений в водной среде, комбинированные электро- и гальванохимические процессы обработки многокомпонентных сточных вод, изучение условий фазово-дисперсных превращений и ферритизации генерируемых осадков для их утилизации с обеспечением требований охраны окружающей среды.

Научная новизна и оригинальность. Впервые проведены комплексные электрохимические исследования поведения *d*-металлов (Zn, Cd, Cu, Ni и Cr) в условиях катодной и анодной поляризации а аналогах сточных вод, содержащих аммиачные, пиродифосфатные, гидроксо- и аквакомплексы с учетом их состава и распределения в растворах, обоснована целесообразность использования 3D-электродов для очистки низкоконтентрированных стоков; разработано новое направление селективного безреагентного восстановления ионов Fe(III) до Fe(II) в электролитах для предотвращения их сбросов; предложена комбинированная фотокаталитическая и микробиологическая деструкция ксенобиотиков в водной среде, установлены последовательность образования промежуточных соединений и роль Fe-содержащих фотоиндукторов в формировании активных радикалов, изучены условия и кинетические закономерности процессов трансформации бензотиазолов; выявлены роль и особенности процессов катализа в формировании ферритизированных структур и свойств образующихся ферромагнитных осадков в условиях электро- и гальванохимической обработки многокомпонентных сточных вод.

Полученные принципиально новые научно-практические результаты позволили идентифицировать новое направление исследований в области экологической химии, состоящее в разработке и теоретическом обосновании комбинированных физико-химических методов обработки техногенных сточных вод, содержащих ионы тяжелых металлов, их комплексные соединения, а также стойкие органические вещества-ксенобиотики. Разработанные новые процессы и установки представляют практический интерес для обезвреживания водных систем до норм ПДК с обеспечением экологической безопасности, извлечения и утилизации ценных компонентов и повторного использования очищенной воды на предприятиях, связанных с обработкой поверхности металлов, таких как: «Топаз», Glass Container Company (Кишинэу), «Рэут» (Бэлць), опытный завод ИПФ АНМ и др.

Теоретическое значение. Получены новые фундаментальные знания в области электрохимического поведения комплексов *d*-металлов в разбавленных растворах; установлены теоретические закономерности работы проточных электродов на основе численных расчетов по математической модели и определены кинетические параметры процессов регенерации Fe-содержащих растворов; показаны особенности деструкции молекул бензотиазолов в присутствии соединений железа; выявлен автокаталитический механизм фазово-дисперсных превращений с формированием магнитовосприимчивых свойств осадков в процессах электрохимической обработки сточных вод.

Практическая значимость работы. Разработаны и предложены для практического использования технологии комбинированной электрохимической очистки металл-содержащих сточных вод; обоснованы условия селективного извлечения цветных металлов и регенерации технологических растворов; разработаны процессы и реакторы для комбинированной деструкционной обработки водных систем, содержащих органические токсиканты; разработаны электро- и гальванохимические процессы очистки многокомпонентных сточных вод с получением химически стойких осадков и высокой степени очищенной воды; предложена новая концепция экологически чистых технологий при обработке техногенных сточных вод и отработанных растворов с утилизацией твердых отходов.

Использование результатов исследований. Ряд разработанных методов прошли практические испытания и рекомендованы для использования в производстве.

ABSTRACT

Covaliova Olga, “**Combined physical-chemical methods of technogenic waste water treatment**”, Doctor Habilitate thesis in Chemistry, Chisinau, 2016. The work consists of 242 pages including 113 figures and 17 tables, and comprises Abstract in Romanian, Russian and English, Abbreviations, Introduction, 6 Chapters, General Conclusions and Recommendations, 441 References, Annexes, Declaration on Responsibility and Author’s CV. The results obtained are set forth in 86 research publications.

Key words: waste waters, *d*-metals, organic pollutants, flow-through 3D-electrodes, selective regeneration, integrated reactors, photocatalysis, electro- and galvano-coagulation, sediments ferritization, multi-component systems.

Research area: 145.01 - ecological chemistry.

Objective and Scopes of the work consist in elaboration of new combined methods of technogenic waste waters treatment, including the electrochemical reduction of *d*-metals from their complex compounds, selective chemicals-free regeneration of solutions to prevent their discharges, photo- and microbiological destruction of persistent organic compounds in water compartments, integrated electro- and galvano-chemical processes of multi-component waste waters treatment, study of phase-dispersive transformations’ conditions and ferritization of generated sediments to ensure their utilization, in line with ecological requirements.

Research novelty and originality. For the first time, complex electrochemical studies were performed of *d*-metal (Zn, Cd, Cu, Ni and Cr) behavior under cathodic and anodic polarization in waste water model solutions, containing ammonia, pyrophosphate, hydroxo- and aqua-complexes, considering their composition and distribution in solutions; the suitability of 3D-electrodes application for diluted waste waters treatment is justified; a new research direction was elaborated on selective chemicals-free reduction of Fe(III) to Fe(II) ions in electrolytes to prevent their discharges; a combined photo- and microbiological destruction of xenobiotics in waste environment was proposed, sequence of intermediates formation and role of Fe-containing photoinductors in active radicals formation was revealed, conditions and kinetic regularities of benzothiasoles destruction were established; catalytic processes conditions and specifics were revealed in formation of ferritized structures and properties of ferromagnetic sediments during the electro- and galvanochemical treatment of multi-component waste water.

Fundamentally new results obtained for science and practice made it possible to identify the new research direction in ecological chemistry consisting in elaboration and theoretical justification of combined physical-chemical treatment methods of technogenic waste waters, containing heavy metal ions, their complex compounds as well as the persistent organic substances-xenobiotics. New processes and equipment elaborated are of practical interest for the detoxication of water systems towards reaching the limited admissible norms to ensure the ecological safety, for the extraction and utilization of valuable components and reuse of treated water at the enterprises dealing with the metal surface processing, such as: “Topaz”, Glass Container Company (Chişinău), „Răut” (Bălţi), experimental factory of IAP ASM, etc.

Theoretical significance. New fundamental knowledge is obtained in the field of electrochemical behaviour of *d*-metal complexes in the dilute solutions; theoretical regularities are established of flow-through electrodes operation, based on the numeric calculations in accordance with the mathematical model, the kinetic parameters are determined of the Fe-containing technological solutions regeneration; the specifics of benzothiasoles’ molecules destruction in the presence of iron compounds is shown; the autocatalytic mechanism of phase-disperse transformations is revealed during the electrochemical treatment of waste waters, with the formation of magnetic perceptible sediments’ properties.

Practical value of the work. Combined electrochemical technologies of metal-containing waste waters treatment were elaborated and proposed for practical uses; the conditions of selective extraction of coloured metals and regeneration of technological solutions were justified; processes and reactors for the combined destructive treatment of water systems containing the organic toxicants were elaborated; electro- and galvanochemical processes of multi-component waste waters purification were developed, with the obtaining of chemically stable sediments and the improved quality of purified water; a new concept was proposed of ecologically pure technologies in the treatment of technogenic waste waters and used solutions, along with the solid wastes utilization.

Implementation of research results. A series of the proposed methods have passed the practical tests and are recommended for implementation in industry.

COVALIOVA OLGA

**METODE FIZICO-CHIMICE COMBINATE DE EPURARE A
APELOR REZIDUALE TEHNOGENE**

145.01 – Chimie ecologică

Autoreferatul tezei de doctor habilitat în științe chimie

Aprobat spre tipar: 10.02.2016
Hârtie offset. Tipar offset.
Coli de autor: 2,0.

Formatul hârtiei 60x84 1/16
Tiraj 100 ex.
Comanda Nr. 12

Firma de producere și comerț
Chișinău, Str. Mateevici 60