

**АКАДЕМИЯ НАУК МОЛДОВЫ
ИНСТИТУТ ХИМИИ**

**На правах рукописи
У.Д.К.: 628.16.087-926/-927:574**

КОВАЛЕВА ОЛЬГА ВИКТОРОВНА

**КОМБИНИРОВАННЫЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ
ОБРАБОТКИ ТЕХНОГЕННЫХ СТОЧНЫХ ВОД**

145.01 – ЭКОЛОГИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т

**диссертационной работы на соискание ученой степени
доктора хабилитат химических наук**

КИШИНЭУ, 2016

**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

Экспериментальные исследования выполнены в лаборатории редокс-процессов и передовых технологий в области воды, косметических, фармацевтических и пищевых продуктов Научного центра Прикладной и экологической химии Государственного Университета Молдовы, в лаборатории электрохимии водных растворов Института Химии твердого тела и механохимии СО РАН (Новосибирск, Россия), на кафедре технологии электрохимических процессов Химико-технологического Университета (Казань, Россия), а также в лаборатории фотохимии Института Химии Университета "Blaise Pascal" (Клермон-Ферран, Франция).

Научный консультант:

Дука Г., докт. хабил. хим. наук, проф., акад. АНМ

Официальные оппоненты:

- | | |
|----------------|--|
| 1. Чобану М. | докт. хабил. техн. наук, проф., ИХ АНМ |
| 2. Гонца М. | докт. хабил. хим. наук, проф., МолдГУ |
| 3. Крецеску И. | докт. инж. хим. наук, проф.,
Техн. университет „Gheorghe Asachi” Яссы,
Румыния |

Состав специализированного научного совета:

- | | |
|------------------------------------|---|
| 1. Лупашку Т., председатель совета | докт. хабил. хим. наук, проф., чл.-корр. ИХ АНМ |
| 2. Настас Р., научный секретарь | докт. хим. наук, ИХ АНМ |
| 3. Дикусар А. | чл.-корр., докт. хабил. хим. наук, проф.,
ИПФ АНМ |
| 4. Русу В. | докт. хабил. хим. наук, проф., ИХ АНМ |
| 5. Гуцану В. | докт. хабил. хим. наук, проф., МолдГУ |
| 6. Гончарук В. | акад. НАН Украины, докт. хабил. хим. наук,
проф., Инст. Коллоидной химии и химии
воды им. А.В.Думанского, Киев, Украина |

Защита состоится " 18 " марта 2016 г. в 14:00 на заседании специализированного Ученого совета ДН 05.145.01-01 при Институте Химии Академии Наук Молдовы.

Адрес: МД-2028, Республика Молдова, Кишинев, ул. Академическая, 3

С диссертационной работой и авторефератом можно ознакомиться в библиотеке Академии Наук Молдовы и на странице Web C.N.A.A. (www.cnaa.md).

Автореферат разослан " 17 " февраля 2016 г.

Научный секретарь
специализированного совета,
докт. хим. наук



Настас Р.

Научный консультант
докт. хабил. хим. наук, проф., акад.



Дука Г.

Автор,
докт. хим. наук, коорд. научн. сотр.



Ковалева О.
(© Ковалева Ольга, 2016)

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность и значимость исследуемой проблемы. Интенсивное развитие техники и технологии приводит в противоречие с функционированием природной среды. К наиболее опасным загрязнителям относятся стойкие органические вещества, а также комплексные соединения тяжелых металлов. Их выбросы нарушают естественный баланс веществ в природной водной среде, приводя к необратимому нарушению процессов самоочищения. Многообразие видов загрязняющих компонентов в различных концентрациях и соотношениях требует комплексного подхода и разработки комбинированных технологий их обезвреживания, поскольку универсальных методов практически не существует. Такая задача является одной из приоритетных в рамках экологической химии – науки, занимающейся изучением процессов, которые определяют состав, структуру и химические свойства окружающей среды, адекватные биологической ценности среды обитания, и разработкой методов и средств для создания экологически более чистых производств.

Анализ ситуации в изучаемой области и постановка задач исследований. Промышленное развитие приводит к образованию многокомпонентных (смешанных) сточных вод, содержащих различные типы трудноудаляемых загрязнений. Вместе с тем все более ужесточаются экологические требования к их сбросам в объекты окружающей среды. Однако недостаток исследований в области селективной очистки сточных вод от комплексных соединений тяжелых металлов, таких как Zn, Cd, Cr, Ni, Cu, а также стойких органических соединений не позволяет обеспечить достаточную эффективность применяемых методов. Анализ литературных данных подтверждает, что известные решения во многих случаях являются недостаточно эффективными, не обеспечивают необходимую степень очистки воды в соответствии с экологическими требованиями и приводят к получению недостаточно химически стойких и трудноутилизуемых продуктов, которые становятся вторичными загрязнителями окружающей среды. Это позволило выявить круг проблем, требующих решения, и сформулировать цель и задачи настоящей работы.

Основная цель работы состоит в разработке и теоретическом обосновании комбинированных методов очистки техногенных сточных вод, включающих электрохимическое восстановление тяжелых металлов из их комплексных соединений в низкоконтентрированных растворах, селективную безреагентную регенерацию окисленных железосодержащих растворов для предотвращения их сбросов,

фотокаталитическую минерализацию стойких органических веществ в водной среде, а также фазово-дисперсные превращения и ферритизацию электрохимически генерируемых многокомпонентных осадков с обеспечением высокой степени очистки воды и получением оксидно-шпинельных структур для их утилизации или захоронения для обеспечения требований охраны окружающей среды.

Достижение этой цели включает в себя решение следующих задач:

- Получение новых фундаментальных знаний в области электрохимического поведения d-металлов (Zn, Cd, Cu, Ni и Cr) в зависимости от состава и распределения их аммиачных, пирофосфатных и аквакомплексов в сточных водах, а также обоснование использования 3D- электродов для их селективного восстановления;

- Разработка и обоснование нового принципа безреагентного селективного восстановления ионов Fe(III) до Fe(II) в “окисленных” электролитах без выделения твердой фазы на 3D-электродах, определение кинетических параметров редокс-процессов в изучаемой системе, компоненты которой принимают участие в электродных реакциях:
$$\text{Fe(III)} \xrightarrow{+e} \text{Fe(II)}; \quad \text{Fe(II)} \xrightarrow{+2e} \text{Fe}^0; \quad 2\text{H}^+ \xrightarrow{+2e} \text{H}_2; \quad \text{O}_2 \xrightarrow{2e+2\text{H}^+} \text{H}_2\text{O}_2 \xrightarrow{2e+2\text{H}^+} 2\text{H}_2\text{O};$$
теоретическое исследование распределения поляризации и тока в объеме 3D-электродов на основе численных расчетов по математической модели и экспериментальное подтверждение кинетических закономерностей;

- Выбор соединений железа и обоснование их роли в качестве фотоиндукторов в гомогенных процессах фотокаталитической деструкционной обработки водных систем, содержащих вещества-ксенобиотики из класса бензотиазолов, изучение кинетических закономерностей их трансформации и разработка комбинированного процесса и реакторов для их фотокаталитической и микробиологической обработки;

- Исследование комбинированных электро- и гальвано-химических процессов обработки многокомпонентных сточных вод для повышения степени их очистки и химической стойкости образующихся осадков, изучение кинетики и последовательности электрохимических и каталитических процессов обработки и фазово-дисперсной трансформации гидроксидных форм с формированием оксидно-ферритизированных структур в высоко- и низкотемпературных условиях, изучение структуры и ферромагнитных характеристик осадков для улучшения технологических показателей их отделения и осветления обрабатываемых вод;

- Обоснование и разработка технологической концепции экологической безопасности промышленных производств с использованием комбинированных процессов

для повышения эффективности очистки сточных вод и утилизации осадков, включающей три уровня экологизации производства.

Методологическое обоснование работы.

При выполнении работы использовались как стандартизированные, известные методы и научно-исследовательское оборудование, так и специально разработанные методы и оригинальное оборудование, включающие установку с механически обновляемой поверхностью твердого электрода путем среза рубиновым резцом, метод математического моделирования процессов, протекающих в объеме проточных 3D-электродов, и численных расчетов по специальной программе, а также методы и установки для изучения комбинированных процессов.

Непосредственной методологической основой послужили проведенные исследования и опыт, накопленный при выполнении следующих национальных и международных научно-исследовательских проектов:

Данная работа основана на результатах исследований, полученных при выполнении следующих научно-исследовательских проектов:

- Проекты двустороннего сотрудничества № 13-99 (1999) „Tehnologii de tratare și inertizare a deșeurilor solide și semisolidе din industria mecanică”, № 5-00 „Tehnologii de tratare și inertizare a principalilor poluanți ce rezultă uzual din procesele de prelucrare a suprafețelor din industria mecanică”, № 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;
- Проекты двустороннего сотрудничества № 12-99 и № 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;
- Проект двустороннего сотрудничества NATO EST.CLG.979245 “Complementarity of the Photo- and Biodegradation Processes for Pollutants Removal from Aquatic Compartments” (2002-2004), Blaise Pascal University, France, and State University of Moldova;
- Проект BSEC/PDF/006/06.2005 “Hybrid Photo-Catalytic Membrane Reactors for Water Purification” (2005-2006), OBSEC, Ukraine, Azerbaijan, Republic of Moldova;
- Проект совместных исследований 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) France, Germany, Republic of Moldova;

- Проект двустороннего сотрудничества № 06.38CRR „Исследование каталитической активности многокомпонентных химических покрытий в процессах фотокатализа” (2006-2007), Институт физической химии и электрохимии им. А.Фрумкина, АН РФ;
- Проект двустороннего сотрудничества № 08820.08.15RF „Исследование процессов получения и свойств нанокатализаторов и композиционных металло-оксидных химических покрытий на их основе для фотокаталитической деструкции высокотоксичных органических загрязнений” (2008-2009), Институт физической химии и электрохимии им. А.Фрумкина, АН РФ;
- Проект научных исследований по Государственной программе, Тема 32 (1996), Тема 29 (2000) „Chimia și tehnologia proceselor de epurare a apelor naturale și reziduale și utilizarea deșeurilor toxice”;
- Проект научных исследований по Государственной программе, шифр 02.22.08, Тема 31 (2002) „Studiul proceselor electrochimice și fizice de distrucție a poluanților toxici antropogeni și naturali în mediul acvatic”;
- Институциональный проект № 06.411.040A (2006-2010) „Procesele redox catalitice în tehnologii mai pure și mediu ambiant”, стратегическое направление 02 „Valorificarea resurselor umane, naturale și informaționale pentru dezvoltarea durabilă a economiei țării” (cod 411);
- Институциональный проект № 11.817.08.46A (2010-2014) „Studiul proceselor ecochimice și elaborarea tehnologiilor de tratare a mediului ambiant”, стратегическое направление 18.02 „Materiale, tehnologii și produse inovative”;
- Институциональный проект №15.817.02.35A (2014-2018) „Elaborarea procedeeleor de epurare a apelor reziduale de poluanți greu biodegradabili și compoziția, autopurificarea chimică, posibilități de valorificare a apelor din bazinul Nistrului de Jos”, стратегическое направление 18.02 „Materiale, tehnologii și produse inovative”.

Научная новизна и оригинальность работы.

- Впервые изучено электрохимическое поведение аммиачных, пирофосфатных, гидроксо- и аква-комплексов *d*-металлов (Zn, Cd, Cu, Ni, Cr) в сопоставлении с их составом и долей накопления в широкой области pH в аналогах сточных вод.

- Разработан запатентован метод обработки сточных вод, содержащих ионы аммония, на основе применения отходов элюатов от процессов ионообменного умягчения воды и отработанных фосфат-содержащих технологических растворов.

- Предложен новый безреагентный метод селективного электрохимического восстановления Fe(III) до Fe(II) без выделения твердой фазы металла в окисленных электролитах и их непрерывной регенерации на проточных 3D- электродах с целью предотвращения их сбросов в природную водную среду.

- Разработаны реакторы для непрерывной регенерации железосодержащих технологических растворов, а также система автоматического управления этим процессом.

- Разработан метод и реактор для комбинированной фотокаталитической и микробиологической деструкции органических ксенобиотиков (бензотиазолов) в водной среде вплоть до их минерализации.

- Впервые описан автокаталитический механизм фазово-дисперсных превращений гидроксидных соединений в процессах электрохимической обработки многокомпонентных сточных вод с растворимыми железными электродами с формированием магнитовосприимчивых осадков оксидно-ферритной структуры.

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.

Теоретическая значимость работы.

- Получены новые фундаментальные знания в области электрохимического поведения *d*-металлов при катодном восстановлении и в условиях анодной поляризации в зависимости от состава и распределения их аммиачных, пирофосфатных, гидрокси- и аквакомплексов в аналогах техногенных сточных вод.

- Установлены теоретические закономерности работы проточных 3D-электродов на основе численных расчетов по математической модели и определены кинетические параметры процессов в многокомпонентной системе при регенерации железосодержащих технологических растворов.

- Рассмотрены закономерности процессов деструкции молекул ксенобиотиков из класса бензотиазолов в присутствии соединений железа с образованием интермедиантов, установлены условия их минерализации при комбинированной фотокаталитической и микробиологической обработке загрязненных водных систем.

- Выявлен автокаталитический характер фазово-дисперсных превращений гидроксидных соединений в процессах электрохимической обработки многокомпонентных сточных вод с растворимыми железными электродами, приводящий к формированию магнитовосприимчивых осадков оксидно-ферритной структуры, показана роль частиц магнетита как катализаторов процесса.

- Разработана новая концепция экологически чистых технологий при обработке техногенных сточных вод, включающая три уровня экологизации процессов гальвано-химической обработки поверхности металлов в промышленности.

Практическая значимость работы.

Разработаны и предложены для практического использования следующие методы и установки для очистки сточных вод:

- Технология и установка для комбинированной селективной очистки сточных вод от соединений тяжелых металлов с их извлечением на проточных 3D-электродах;
- Технологический процесс и устройства для безреагентной электрохимической регенерации отработанных Fe-содержащих технологических растворов;
- Метод и технологическая схема реагентно-химической очистки сточных вод от аммиачных соединений;
- Процессы и реакторы для комбинированной деструкционной фотокаталитической и микробиологической обработки воды, содержащей органические токсиканты;
- Комбинированные электро- и гальванокоагуляционные процессы очистки многокомпонентных сточных вод с получением химически стойких осадков оксидно-ферритной структуры с магнитными свойствами, обеспечивающие быстрое осветление и повышенные показатели качества очищенной воды;

- Методы утилизации феритизированных осадков соединений тяжелых металлов в качестве сорбентов, пигментов для стекольной промышленности, для получения постоянных магнитов на основе гексаферрита бария и др.

Все разработанные методы и установки запатентованы в Республике Молдова.

Основные научные результаты, выдвигаемые на защиту:

- Влияние состава и распределения аммиачных, пирофосфатных, гидроксо- и аква-комплексов *d*-металлов (Zn, Ni, Cu, Cd, Cr и Zn-Cr) на начальные стадии их катодного восстановления и выделение водорода из аналогов промывных сточных вод в потенциодинамических условиях, а также метод и технологическая схема очистки воды от ионов аммония;
- Особенности процессов анодной поляризации и состояние поверхности Fe-, Ni- и Al-электродов при обработке растворов, содержащих комплексные соединения *d*-металлов;
- Обоснование эффективности процессов селективного электрохимического восстановления соединений металлов на проточных 3D-электродах из аналогов сточных вод в процессах водоочистки;
- Кинетические закономерности, технологические режимы и распределение электродных процессов в объеме углеграфитовых проточных 3D-электродов в многокомпонентной системе, включающей Fe^{+3} , Fe^{+2} , H^+ , O_2 , на основе математического подхода и экспериментальных исследований;
- Метод и устройства для непрерывной регенерации „окисленных” технологических железосодержащих растворов без выделения твердой фазы металла;
- Влияние комплексных соединений железа (FeNTA, $2\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7\text{Fe}^{\text{III}} \cdot \text{C}_6\text{H}_6\text{O}_7(\text{NH}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) на кинетику и последовательность редокс-процессов при фотокаталитической и микробиологической деструкционной минерализации органических соединений из класса бензотиазолов, образование интермедиантов и условия минерализации;
- Электро- и гальвано-коагуляционный методы обработки многокомпонентных сточных вод при различных температурных режимах; роль частиц магнетита в автокаталитических процессах фазово-дисперсных превращений образующихся гидроксидов и формировании химически стойких ферритных осадков для предотвращения вымывания их компонентов при сбросах в окружающую среду;

- Концепция экологической чистоты химико-технологических производств и целесообразность применения разработанных комбинированных методов обработки водных систем для обеспечения рационального использования природных ресурсов и защиты водной среды от загрязнений.

Апробация работы на научных международных форумах. Основные результаты работы представлены и обсуждены на: Всероссийской научно-практической конференции „Технология и оборудование для нанесения износостойких, твердых и коррозионностойких покрытий”, Москва, РХТУ им.Д.И.Менделеева, 1999; Международной конференции „Электрохимия, гальванотехника и обработка поверхностей”, Москва, 2001; Международных Конгрессах „Менеджмент отходов - WASTETECH”, Москва, 2001, 2003, 2005, 2007, 2009; Международных Конгрессах “Water: Ecology and Technology – ECWATECH”, Москва, 2002, 2004, 2006, 2008, 2010, 2012; Международных конференциях по Экологической химии, Chişinău, 1995, 2002, 2005, 2008, 2012; XVII Международном форуме по пестицидам, Киев, 2003; Международной конференции „Гальванотехника, обработка поверхности и экология XXI века”, Москва, 2003; Конференции научно-преподавательского состава МолдГУ “Bilanşul activităţii Ştiinţifice a USM», Chişinău, 2003; I и II Международные конференции Химического общества Молдовы „Achievements and Perspectives of Modern Chemistry”, Chişinău, 2003, 2007; Международной конференции по Гальванотехнике, Москва, 2004; Международной конференции “Chemistry for Water CHEMRAWN XIV”, Paris, France, 2004; XXII Международной Чугаевской конференции по координационной химии, Chişinău, 2005; International Conference „Biodepollution et environnement”, Institute Pasteur, Paris, 2006; Simpozion internaţional „Tehnologii şi echipamente industriale - 50 de ani de inginerie şi dezvoltare”; ICTCM, Bucureşti, 2006; Международных конференциях «Сотрудничество для решения проблемы отходов», Харьков, Украина, 2008, 2009; Simpozion Internaţional „Priorităţile chimiei pentru o dezvoltare durabilă”, Bucureşti, 2008; Conferenţe Internaţionale ştiinţifico-practice „Probleme teoretice şi practice ale economiei proprietăţii intelectuale”, AGEPI, Chisinau, 2007, 2008, 2009, 2011; First Congress of the Federation for Environmental Research „Interactions between physico-chemical and microbiological processes in the environment”, Clermont-Ferrand, France, 2008; конференции «Международное сотрудничество и управление трансграничным бассейном для оздоровления реки Днестр», Одесса, Украина, 2009, 2010 и Вадул-луй-Водэ, Молдова, 2010; Conferinţe Fizicienilor din Moldova, Chişinău, 2009, 2014; International Workshop “Managing Risks in Aquatic Compartments: Effects of Climate Change and Anthropogenic Activity”, 2010, Niagara Falls,

Canada; International Conference “Water: History, Resources, Perspectives”, Chişinău, 2010; Conferința Internațională „Inventica 2013” Universitatea Gh.Asachi, Iași, România, 2013; XI Научно-практическая международная конференция „Покрытия и обработка поверхности”, Москва, 2014.

Результаты работы также представлены и обсуждены на Международных Выставках по изобретениям, промышленной собственности и трансферу технологий в Брюсселе “Eureca” (1996, 1998, 2000), Будапеште “Genius” (1997, 1999), Софии (1997), Женеве “Geneve” (1999), Бухаресте (2003, 2008), Яссах “Euroinvent” и “Inventica” (1996, 2001-2015), Кишиневе “Infoinvent” (1997-2015), Клуж-Напока “Proinvent” (2007, 2009, 2011, 2015), Севастополе “New Time” (2008-2013), Лондоне (1997), Москве “Archimedes” (2004, 2006, 2008-2015), Варшаве “IWIS” (2011, 2013, 2015). Получен ряд золотых, серебряных и бронзовых медалей.

Публикации: По теме диссертации опубликованы 86 научных работ, включая: 2 монографии, 2 учебно-методических пособия (книги), 2 обзорные информации (книги), 21 статью в международных и национальных научных журналах, 12 статей в сборниках научных работ и конференций, 23 тезиса на международных и республиканских научных конференциях, симпозиумах и конгрессах, получено 24 патента Молдовы.

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, шести глав, общих выводов и рекомендаций, списка цитируемой литературы из 441 наименования. Работа изложена на 242 страницах и содержит 17 таблиц и 113 рисунков, а также 3 приложения.

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

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

В ВВЕДЕНИИ сформулированы актуальность и научная оригинальность полученных результатов, практическая ценность, основная цель и задачи исследований, а также представлены основные результаты, выносимые на защиту.

1. „АНАЛИЗ СИТУАЦИИ В ОБЛАСТИ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ МЕТОДОВ ОБРАБОТКИ ТЕХНОГЕННЫХ СТОЧНЫХ ВОД”. В первой главе приводится аналитический обзор научно-технической и патентной литературы, описывающей особенности состава и процессов очистки и регенерации техногенных сточных вод, содержащих соединения тяжелых металлов, устойчивые к разложению органические вещества и многокомпонентные системы. Рассмотрены источники, описывающие роль

соединений железа в процессах фото- и биodeградации органических загрязнителей в водной среде, а также электрохимические процессы очистки многокомпонентных сточных вод и формирование осадков со структурой сложных ферритов. На основе анализа литературных данных сформулированы задачи и перспективы дальнейших исследований. Результаты, представленные в главах 3-6, опубликованы в работах [1-86], отражающих ряд преимуществ предложенных методов по сравнению с более ранними разработками в этой области.

2. „МЕТОДЫ И АППАРАТУРА ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЙ”. Во второй главе представлены объекты и общие методики исследований и аппаратура, использованные при разработке процессов, направленных на защиту окружающей среды от загрязнений.

Электрохимическое поведение комплексных соединений *d*-металлов в сточных водах. Исследовались аналоги промышленных сточных вод, содержащих комплексные аммонийные соединения металлов - Zn(II), Ni(II), Cd(II), а также пирофосфатные комплексы Cu(II) и аквакомплексы Cr(III) и Cr(VI), при молярном соотношении их ионов $[Me^{2+}]:[Compl] = 1:1$ и $1:10$ при значениях pH от 1,0 до 14,0. Содержание ионов железа (II) в растворах соответствовало стандартным составам хлоридных и сульфатных электролитов железнения и варьировалось в пределах от 2,0 до 2,5 и 0,5 до 0,7 моль/л, соответственно. Состав и распределение комплексов *d*-элементов исследовали методом ЯМР.

Электрохимические исследования проводили путем снятия потенциодинамических поляризационных кривых (ПДПК) с помощью потенциостата П-5827 и потенциометра ПДП4-002 на электролитической ячейке ЯСЭ-2 с разделенным анодным и катодным пространством пористой стеклянной перегородкой. Катодные ПДПК снимали на Fe (железо Армко), Cu и Ni электродах, анодные – на Fe и Al, чтобы приблизить результаты к условиям электрокоагуляционной очистки сточных вод. Хронопотенциограммы снимали на установке, состоящей из импульсного потенциостата ПИ-50-1 с программатором ПР-8 и осциллографа С8-13.

Электродные процессы при обработке железосодержащих растворов на проточных трехмерных электродах. Поляризационные исследования на ПТЭ проводили с помощью устройства с механическим обновлением поверхности электрода срезанием тонкого слоя металла непосредственно в растворе (рис. 2.1).

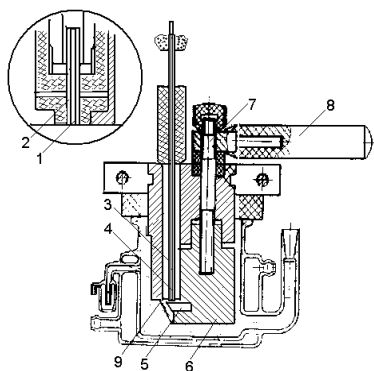


Рис. 2.1 Схема устройства для механического обновления поверхности микроэлектрода: 1 – катод; 2 – тefлоновая оболочка; 3 – металлический стержень; 4 – тefлоновая изолирующая гайка; 5 – рубиновый резец; 6 – поворотный цилиндрический блок; 7 – микровинт; 8 – рукоятка; 9 – платиновая втулка

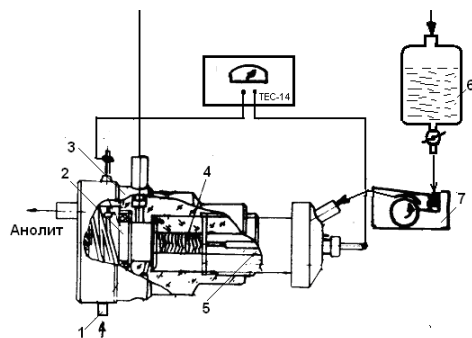


Рис. 2.2. Схема установки и электролитической ячейки для исследований работы УВМ: 1 – анод; 2 – мембрана; 3 – корпус ячейки; 4 – УВЭ; 5 – токоподвод; 6 – насос; 7 – источник питания

Электрохимические исследования с использованием углеродно-волоконистых электродов (УВЭ) проводились в термостатированной ячейке с обеспечением протока католита и анолита (рис. 2.2). Технологические исследования проводили в проточном электролизере, содержащем двухсторонний пористый катод и две анодные камеры, отделенные катионообменными мембранами [73].

Комбинированная фотокаталитическая и биохимическая обработка водных сред. Среди соединений из класса бензотиазолов для исследований их фотокаталитической и микробиологической деструкции были выбраны бензотиазол (БТ) и 2-аминобензотиазол (АБТ), а также один из интермедиатов - 2-амино-6-гидроксibenзотиазола (6ОН-АБТ), отличающиеся повышенной токсичностью.

В качестве фотокатализаторов использовали водный раствор комплекса нитрило-ацетат железа (FeNTA), триоксалоферрат, цитратно-аммиачный комплекс и перхлорат Fe(III). Для микробиологической деструкции органических загрязнений использовали штаммы микроорганизмов *Rhodococcus rhodochrous* и *Rhodococcus erythropolis*, которые достаточно устойчивы к УФ-облучению и способны разлагать БТ и ОВТ. Исследование фото- и микробиологической трансформации бензотиазолов проводилось тремя методами: жидкостной хроматографии HPLC; методом ЯМР на спектрометре Bruker Avance 500 при частоте 300,13 МГц и 75,47 МГц, соответственно, при температуре 298 К, а определение общего органического углерода - на анализаторе Shimadzu модели TOC-50A.

Комбинированные электрохимические ферритизационные процессы очистки многокомпонентных сточных вод проводили в высоко- и низкотемпературных условиях с использованием специально изготовленной установки (рис. 2.3). Гальванохимические процессы, осуществляемые без использования внешнего источника тока, производили в реакторе барабанного типа (рис. 2.4).

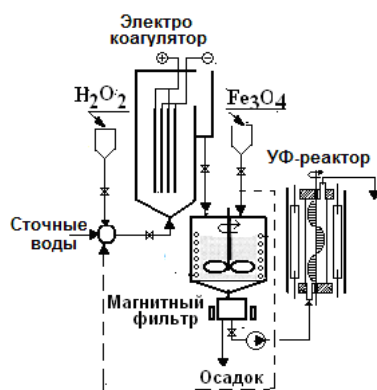


Рис. 2.3. Схема установки для комбинированной электрохимической очистки многокомпонентных сточных вод

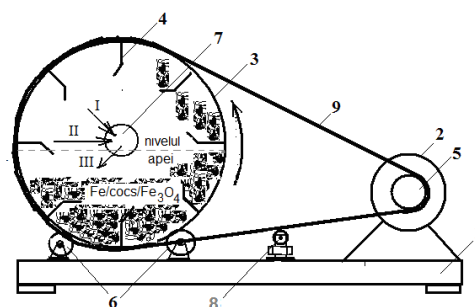


Рис. 2.4. Схема лабораторного реактора для гальвано-химической обработки сточных вод: 1 – основание; 2 – электропривод; 3 – гальванокоагулятор; 4 – ворошитель; 5 – шкив; 6 – ролик; 7 – отверстие; 8 – натяжитель; 9 – передаточный ремень; I – ввод сточных вод; II – ввод загрузки; III – отвод обработанной жидкости

За счет повышенной разности потенциалов гальванопары происходило анодное растворение железа и образование гидроксидов металлов, а магнетит играл роль катализатора фазово-дисперсных превращений и ферритообразования.

Исследовались модельные растворы многокомпонентных сточных вод. В присутствии ионов Cr(VI) в объеме реактора происходят редокс-процессы: $Fe^{2+} \xrightarrow{Cr_2O_7^{2-}} Fe^{3+}$ и далее, для протекания процесса ферритообразования по схеме: $Fe^{2+} + 2Fe^{3+} \xrightarrow{OH^-} Fe_3O_4$ необходимо соотношение $Fe(III):Fe(II)=2:1$. В отсутствие ионов Cr(VI) необходимо введение окислителя. Для окисления ионов Fe(II) и $Fe(OH)_2$ был использован пероксид водорода в слабощелочной среде: $Fe(OH)_2 + H_2O_2 \xrightarrow{OH^-} Fe(OH)_3 + H_2O$ и далее: $Fe(OH)_2 + 2Fe(OH)_3 \rightarrow Fe_3O_4 + 4H_2O$.

Дисперсный анализ осадка проводили путем подсчета частиц данного размера с помощью микроскопа МБИ-1. Структурные рентгенофазовые исследования проводились на дифрактометре ДРОН-3.

Электрокинетические свойства кристаллических частиц осадка измеряли методом электроосмоса с учетом вязкости суспензии, расстояния между электродами и приложенной разности потенциалов. Значение ζ -потенциала вычисляли по формуле Гельмгольца-Смолуховского, в вольтах: $\zeta = 4\pi\eta\nu/H\varepsilon$, где η – коэффициент вязкости; ν – градиент скорости электроосмоса; H – градиент потенциал внешнего поля, выражающий падение потенциала U на 1 см длины l трубки, т.е $H=U/l$; ε – диэлектрическая постоянная. При этом величина коэффициента вязкости исследуемой дисперсионной среды принималась равной $(1,03-1,035) \cdot 10^{-3} \text{ Н} \cdot \text{с}/\text{м}^2$.

Магнитометрические исследования диспергированных ферритизированных осадков производили на специально разработанной лабораторной установке с использованием ячейки для измерения магнитных параметров.

3. „ВЛИЯНИЕ СОСТАВА И РАСПРЕДЕЛЕНИЯ КОМПЛЕКСОВ d-МЕТАЛЛОВ В СТОЧНЫХ ВОДАХ НА ПРОЦЕССЫ ИХ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ”. В третьей главе отмечены особые сложности, которые возникают при реагентной очистке металл-содержащих сточных вод в присутствии комплексообразующих агентов, так как они образуют с ионами металлов водорастворимые соединения в широких пределах pH.

Поэтому обосновано использование для обработки таких стоков электрохимических методов селективного восстановления металлов, с помощью которых возможно существенно повысить степень очистки [1, 85, 86]. Рациональность такого подхода обусловлена двумя обстоятельствами: катодным восстановлением металлов из их комплексных соединений из сточных вод, либо применением ферритных технологий, включающих анодное растворение металла и сопровождающихся фазово-дисперсными превращениями продуктов растворения электродов.

Влияние состава Zn-, Cd- и Ni-содержащих аммиакатных комплексов в аналогах сточных вод на их электрохимическое поведение. Найдено (рис. 3.1), что координация аммиака с ионами Zn(II), Cd(II) и Ni(II) начинается при pH раствора-аналога выше четырех единиц. Одновременно с гидроксидами никеля в водной среде существуют растворимые комплексы Ni(II), что накладывает особую ответственность на разработку технологии обезвреживания стоков от ионов никеля. При pH выше 13 (рис. 3.1, кривая 12) содержание гидроксида никеля состава $[\text{Ni}(\text{OH})_3]$ становится ощутимым, и уже при $\text{pH} \geq 12$ доля накопления его в растворе составляет около 10% [6].

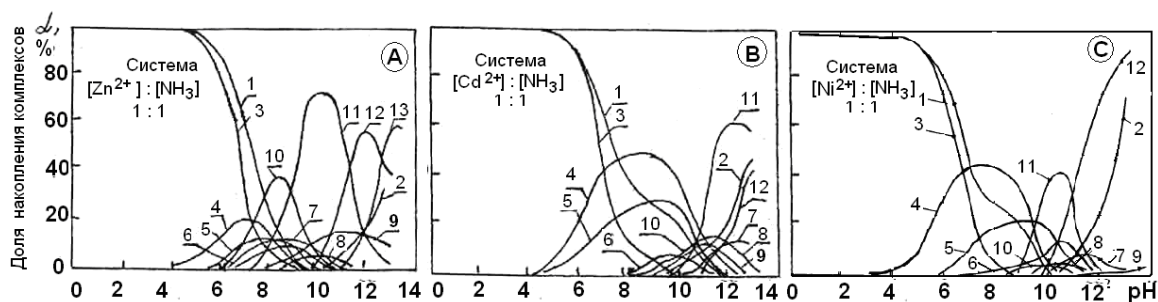


Рис. 3.1. Диаграмма распределения комплексных ионов металлов в системе $\text{Me(II)}-\text{NH}_4^+$ при соотношении их концентраций 1:1 для цинка (А), кадмия (В) и никеля (С):
 1 – Me^{2+} ; 2 – NH_3 ; 3 – NH_4^+ ; 4 – MeNH_3^{2+} ; 5 – $\text{Me}(\text{NH}_3)_2^{2+}$; 6 – $\text{Me}(\text{NH}_3)_3^{2+}$; 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 – $\text{Me}(\text{OH})_4^{2-}$ в зависимости от pH

Поскольку такая форма соединения никеля в воде растворима, то с учётом присутствия аммиачных комплексов Ni(II) , а также ионов Zn(II) и Cd(II) , реагентно-щелочным и электрокоагуляционным методами удовлетворительной очистки сточных вод от этих металлов достичь невозможно.

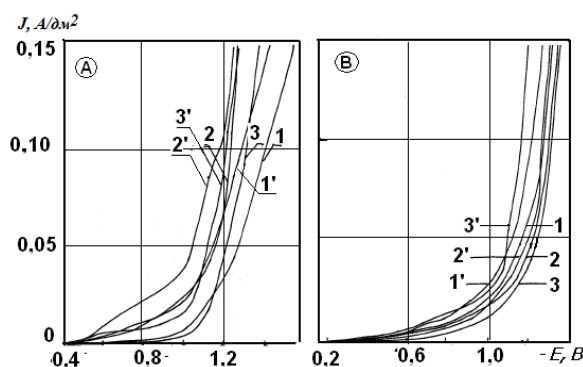


Рис. 3.2. Катодные ПДПК Fe – электрода в растворе ионов Zn(II) – 0,01 г/л (А) и Zn(II) – 0,01 г/л в присутствии NH_4Cl – 0,024 г/л (В) при pH: 1, 1' – 6,1; 2, 2' – 8,1; 3, 3' – 10. Скорость развертки потенциала, мВ/с: 1,2,3, – 2; 1', 2', 3' – 10

Установлено (рис. 3.2А), что на восходящих участках кривых преобладает выделение водорода. Наличие двух предельных токов (крив. 2') может быть связано с низкой концентрацией электрохимически активных соединений металлов в растворе-аналоге при pH 8,1, что приводит к большей величине поверхности железного электрода, не покрытой цинком, к выделению водорода и большему подщелачиванию прикатодного слоя раствора. Для катодных ПДПК, снятых в растворах, содержащих ионы аммония (рис. 3.2В), характерны более компактное группирование первой части ветви для разных значений pH. Эти отличия могут быть связаны, наряду с разрядом комплексов цинка и доноров протонов, также с участием ионов аммония в формировании двойного электрического слоя [19]. Анодные ПДПК для алюминиевого электрода характеризуются

начальными участками значительно более протяженными, чем для железного анода, а сами кривые для разных значений pH и скоростей развертки больше раздвинуты по потенциалам. Главной причиной таких различий следует считать большую пассивируемость Al в исследуемых растворах при анодной поляризации, чем Fe [25].

Данные поляризационных исследований подтверждают, что в основу метода водоочистки таких сточных вод должна быть положена электрохимическая технология, обладающая более широкими техническими возможностями оптимизации режимов селективного извлечения металлов для последующей рекуперации или утилизации [24].

Характеристики пирофосфатных комплексов меди в аналогах сточных вод и их электрохимическое поведение. Известно, что медь (II) образует с ионами $P_2O_7^{4-}$ комплексы двух типов: $[Cu(P_2O_7)]^{2-}$ и $[Cu(P_2O_7)_2]^{6-}$.

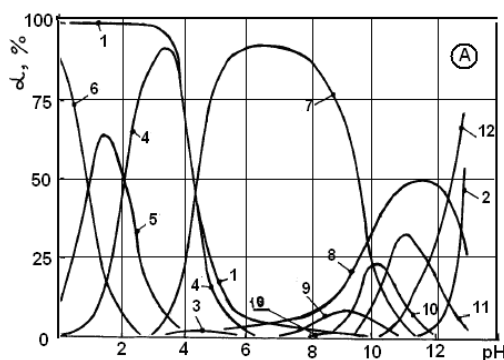


Рис. 3.3. Диаграммы распределения комплексных ионов $Cu(II)-P_2O_7^{4-}$ (при соотношении их концентраций 1:1): 1 – Cu^{2+} ; 2 – $P_2O_7^{4-}$; 3 – $H_2P_2O_7^{3-}$; 4 – $H_2P_2O_7^{2-}$; 5 – $H_3P_2O_7^-$; 6 – $H_4P_2O_7$; 7 – $Cu(P_2O_7^{2-})$; 8 – $Cu(P_2O_7^{6-})$; 9 – $CuOH^+$; 10 – $Cu(OH)_2$; 11 – $Cu(OH)_3^-$; 12 – $Cu(OH)_4^{2-}$. α – доля накопления комплексов

Показано (рис. 3.3), что монопирофосфатный комплекс $[Cu(P_2O_7)]^{2-}$ начинает формироваться при pH 3, а в области pH 6÷8 он становится доминирующим ($\alpha \approx 30\%$). Вторая форма $[Cu(P_2O_7)_2]^{6-}$ формируется при pH раствора выше 6-ти и начинает преобладать над первой при pH ≥ 10 . При pH раствора-аналога 11-12 единиц вторая форма связывает в комплекс 50% общего содержания меди (II). В этих условиях могут присутствовать также анионные комплексы меди (II) состава $[Cu(OH)_3]^-$ (крив.11) и $[Cu(OH)_4]^{2-}$ (крив. 12). При pH=11 они могут связывать в растворимые соединения около 45% ионов меди (II), а в совокупности с комплексами меди состава $[Cu(P_2O_7)_2]^{6-}$ растворимые соединения в аналогах медь-содержащих стоков достигают 95% от общего содержания её в щелочном растворе.

В то же время нерастворимый гидроксид меди, $Cu(OH)_2$ (крив. 10) при pH 10 связывает только около 23% ионов меди, а при pH=11 эта доля падает ниже 10%.

Приведённые данные показывают, что в присутствии в растворе пирофосфат-ионов освобождения медь-содержащих стоков от ионов Cu(II) применением только щелочно-реактивного способа очистки не представляется возможным.

Электрохимическое поведение медь- и пирофосфат-содержащих стоков характеризуют катодные ПДПК, снятые в растворах-аналогах на Fe электроде (рис. 3.4В).

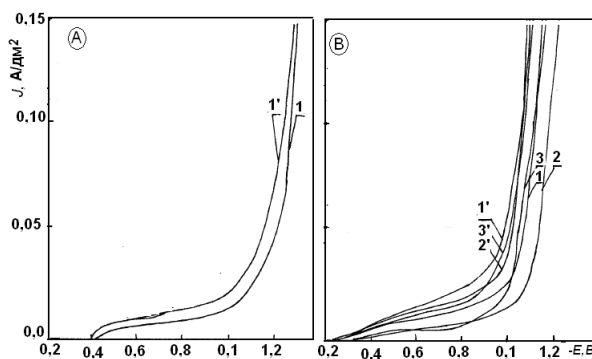


Рис. 3.4. Катодные ПДПК Fe - электрода в растворе ионов (в г/л) $\text{Cu(II)} - 0,01$ (А) и $\text{Cu(II)} - 0,01 + \text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 - 0,1566$ (В) при рН: 1, 1' – 5,8; 2, 2' – 8,2; 3, 3' – 10. Скорость развертки потенциала, мВ/с: 1,2,3, - 2; 1', 2', 3' – 10

Результаты проведенных исследований электрохимического поведения, состава и распределения комплексов пирофосфатных комплексов в аналогах промышленных стоков свидетельствуют о предпочтительности электрохимической обработки медь-содержащих стоков, включая электролиз с использованием электродов с развитой поверхностью, в частности, пористых и волокнистых углеграфитовых электродов.

Электрохимическое поведение ионов Cr(VI) в растворах-аналогах сточных вод и характеристики соединений Cr(III) как продуктов их обезвреживания. Катодные ПДПК, полученные в Cr(VI) -содержащих растворах (рис. 3.5), свидетельствуют о ступенчатом восстановлении соединений хрома. Они характеризуются наличием четырех участков и двух ясно выраженных предельных токов [9]. Начиная с $-0,8\text{В}$, по всей вероятности, происходит образование и восстановление Cr(III) до Cr(II) . Восходящая ветвь ПДПК в области $-1,2\text{ В}$ принадлежит совместным реакциям восстановления доноров протонов и катионных форм аквакомплексов Cr(III) и Cr(II) до Cr^0 .

Из приведенных данных распределения гидрокомплексов, приведенных на рис. 3.6, видно, что в кислых растворах, помимо гидратированных ионов Cr(III) , т.е. его аквакомплексов (крив. 1), существуют биядерные (крив. 2 и 3) и полиядерные аквагидрокомплексы Cr(III) .

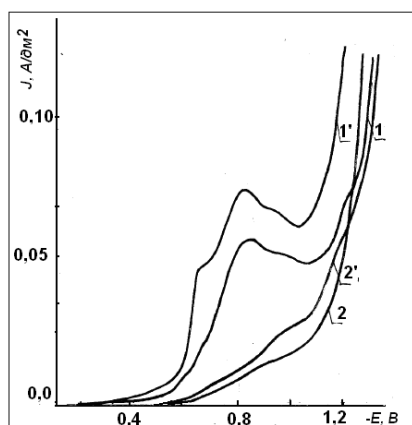


Рис. 3.5. Катодные потенциодинамические поляризационные кривые Fe-электрода в растворе ионов Cr(VI) – 0,01 г/л при pH: 1, 1' – 2,8; 2, 2' – 4,8.

Скорость развертки потенциала, мВ/с:
1,2 – 2; 1', 2' – 10

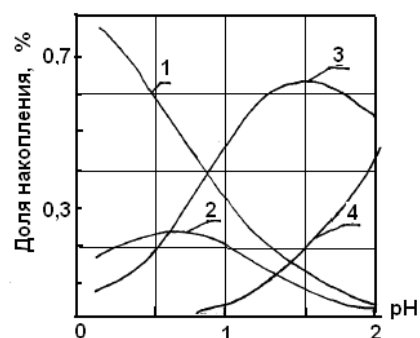


Рис. 3.6. Диаграмма распределения гидроксокомплексов Cr(III) в зависимости от pH в системе Cr(III)-H₂O при концентрации Cr(III) 0,0013 моль/л: 1 – [Cr_{aq}]³⁺; 2 – [Cr₂OH]⁵⁺; 3 – [Cr₂(OH)₂]⁴⁺; 4 – [Cr₄(OH)₅]⁷⁺

Особенности состава и распределения гидроксокомплексов Cr(III) свидетельствуют о том, что использование щелочно-реагентного метода водоочистки для получения гидроксида Cr(OH)₃ должно учитывать реакцию гидратообразования, которая протекает во времени. Кроме того, соединения хрома (III) обладают амфотерностью и могут образовывать растворимые анионные гидроксокомплексы. Вместе с тем, полученные гидроксиды хрома со временем становятся все более труднорастворимыми за счет перехода в трудноразрушаемые полиядерные формы. В связи с этим, обезвреживание стоков от соединений хрома (VI) в высшей степени его окисления требует использования окислительно-восстановительных методов для перевода их в трехвалентное состояние. Эти задачи решаются либо безреагентной катодной обработкой на проточных трехмерных электродах, либо электрокоагуляционной или электроферритизационной обработкой с растворимыми железными электродами.

Особенности электрохимического поведения ионов Cr(VI) и Zn(II) при их совместном присутствии в аналогах промышленных сточных вод. Показано, что в системе Zn(II)-Cr(III)-H₂O в условиях подщелачивания прикатодного слоя на катоде могут образовываться гетероядерные комплексы Zn(II)-Cr(III). В процессе электрохимической анодной обработки Zn(II) и Cr(VI)-содержащих стоков, включающих ионы аммония, Cr(VI) будет восстанавливаться до Cr(III), при этом эта реакция идет не только и даже не столько на катоде, сколько за счет взаимодействия хромат-ионов с ионами или гидроксидами железа (II), образующимися в анодном процессе при использовании

железного электрода. В то же время процесс электролиза низкоконцентрированных аммоний-содержащих растворов комплексных соединений Zn и Cr характеризуется пассивацией анодной поверхности, для устранения которой может быть рекомендовано применение импульсного электролиза [10].

С учетом результатов исследований поведения комплексных соединений *d*-металлов при электрохимической обработке аналогов низко концентрированных сточных вод, показана возможность эффективного применения проточных трехмерных электродов для селективного извлечения их из водных растворов [27, 43, 47-49, 51, 54, 57, 65]. Одновременно с этим предложен усовершенствованный способ удаления остаточных количеств ионов аммония из сточных вод после селективного извлечения их ионов металлов, и осаждения в виде труднорастворимого соединения $MgNH_4PO_4$, основанный на применении утилизированных реагентов [61].

Таким образом, научный подход и комплексное изучение электрохимического поведения комплексных соединений тяжелых металлов, их состава и распределения в водной среде позволили предложить новые технические решения, направленные на защиту окружающей водной среды от загрязнений [72,75,77-79].

4. „ЭЛЕКТРОДНЫЕ ПРОЦЕССЫ РЕГЕНЕРАЦИИ ЖЕЛЕЗОСОДЕРЖАЩИХ РАСТВОРОВ НА ПРОТОЧНЫХ ТРЕХМЕРНЫХ ЭЛЕКТРОДАХ”. В четвертой главе представлены результаты исследований электрохимических процессов в поликомпонентной системе, происходящих в ПТЭ из углеграфитовых волокнистых материалов (УВМ) при регенерации электролитов железнения с целью обеспечения их непрерывной работы и предотвращения их сбросов в водные объекты. При этом целевым процессом является электровосстановление ионов Fe(III) до Fe(II), сопровождающееся побочными электродными реакциями: $Fe(II) \xrightarrow{+2e} Fe^0$; $2H^+ \xrightarrow{+2e} H_2$; $O_2 \xrightarrow{2e+2H^+} H_2O_2 \xrightarrow{2e+2H^+} 2H_2O$.

Теоретическими и практическими исследованиями обоснована эффективность применения ПТЭ в процессах безреагентной регенерации железосодержащих растворов, благодаря широкой, близкой к 1В, области потенциалов протекания целевого процесса, который лимитируется диффузией разряжающихся ионов с выходом по току, близким к 100% (рис. 4.1). На основе поляризационных исследований установлена последовательность электродных реакций и определены их кинетические параметры для исследования процесса путем математического моделирования [11, 16].

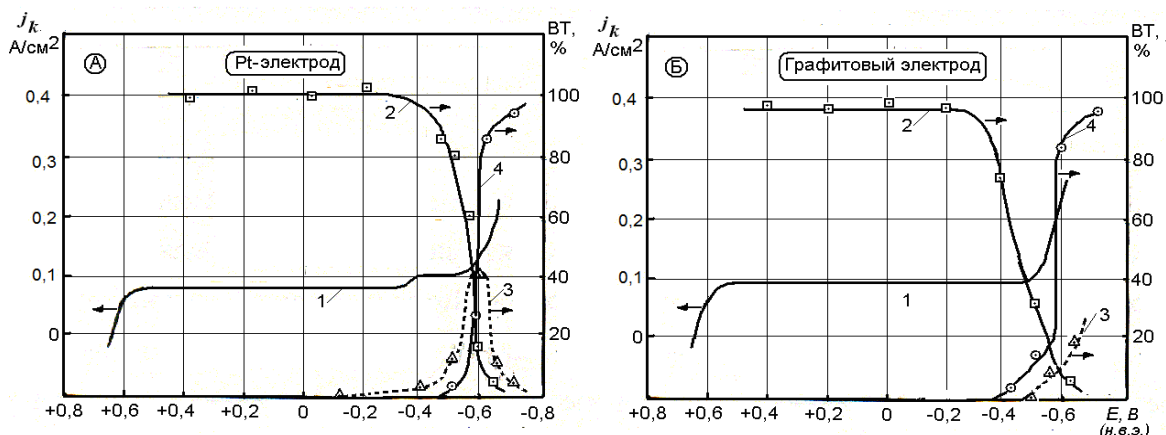


Рис. 4.1. Изменение потенциала (1, 1') и выхода по току (ВТ) продуктов реакций на Pt- и графитовом электродах: $\text{Fe(III)} + e \rightarrow \text{Fe(II)}$, (2,2'); $2\text{H}^+ + 2e \rightarrow \text{H}_2$ (3,3'); $\text{Fe(II)} - 2e \rightarrow \text{Fe}^0$ (4,4') в электролитах состава, моль/л: $\text{Fe(II)} - 2,5$; $\text{HCl} - 0,1$; $\text{Fe(III)} - 0,02$

Показано, что процесс перехода $\text{Fe(III)} \xrightarrow{+e} \text{Fe(II)}$ начинается при $E \approx +0,64$ В, и при смещении потенциала в электроотрицательную область протекает с выходом по току близким к 100%. Выделение водорода на Pt поверхности начинается при $E \approx 0$ В, а на графитовом электроде – при $-0,7$ В. Установлено, что потенциал начала осаждения железа на Pt подложке в исследуемых условиях составляет $-0,518 \pm 0,05$ В, а на графитовой равен $-0,620 \pm 0,05$ В. Перенапряжение выделения Fe^0 на графитовой поверхности выше, чем на Pt, что увеличивает разницу между потенциалами, соответствующими началу целевой и побочной реакции. С увеличением плотности тока от 300 до 1000 А/м^2 скорость целевого процесса возрастает (рис. 4.2). Значение средней величины эффективности процесса W_{50} за 1 час электролиза в исследуемых условиях при $j = 400 \text{ А/м}^2$ составило $0,5 \text{ м}^3/\text{м}^2 \cdot \text{ч}$.

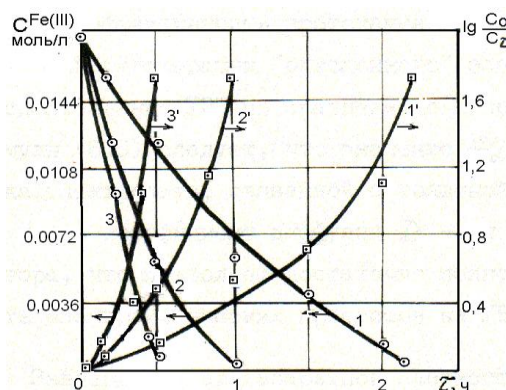


Рис. 4.2. Изменение концентрации ионов Fe(III) во времени в зависимости от плотности тока, в А/м^2 : 1,1' -300; 2,2' -700; 3,3' - 1000. Условия электролиза: материал катода ВИНН-250, $m_v = 0,75 \text{ мл/с}$; $V_{p-pa} = 0,3 \text{ л}$; $S_k = 2 \cdot 10^{-4} \text{ м}^2$

Для исследования поликомпонентной электрохимической системы, включающей Fe^{+3} , Fe^{+2} , H^+ , O_2 , и изучения закономерностей работы ПТЭ использовалось

математическое моделирование, позволяющее описать процессы, происходящие в их объеме [20, 21]. В основе используемой модели, разработанной проф. А.Н.Кошевым (ПГУАС, Пенза, Россия) лежит решение системы дифференциальных уравнений, описывающих распределение концентрации реагирующих веществ, поляризации и тока в порах ПТЭ и включающих комплекс параметров электрода, электролита и процесса (равновесные потенциалы реакции, коэффициенты массопереноса и диффузии, количество электронов, передаваемое в результате реакции и др.) с учетом их возможных динамических изменений.

В расчетной системе использовано уравнение материального баланса в потоке заряженных частиц, принимающих участие в электродном процессе:

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

где z_i , C_i (моль/см³), μ_i – соответственно заряд, концентрация и подвижность i -го электроактивного компонента ($i = 1 \div 4$) в псевдогомогенной среде; F (Кл·моль⁻¹) – число Фарадея, $\text{grad}(U)$ – градиент потенциала электрического поля U (В); v – вектор скорости конвективного переноса электролита, div – дивергенция вектора.

На основе преобразования уравнения (IV.1) получена система дифференциальных уравнений для стационарного случая, дополненная поляризационными кинетическими уравнениями, связывающими значения плотностей тока и потенциала в точке x :

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

с начальными и граничными условиями, накладываемыми на неизвестные функции:

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

Здесь I (А/см²) – габаритная плотность тока, L – толщина ПТЭ.

Конечное уравнение, использованное при проведении численных расчетов, содержит легко определяемые динамические параметры: коэффициента диффузии, толщины диффузионного слоя и др.

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

Для проведения численных расчетов использовались физические и кинетические параметры, характеризующие исследуемую четырехкомпонентную систему. Кинетические параметры определялись на основе поляризационных исследований либо по литературным данным. Так, для целевой реакции коэффициент диффузии $D^{\text{Fe(II)}}$ и ток обмена j_0 ионов Fe(II), составили, соответственно, $0,535 \cdot 10^{-5}$ см/с и $0,019$ А/см². Коэффициент переноса ионов Fe(III) ($\alpha^{\text{Fe(III)}}$) равен 0,59. Аналогичные значения для реакции $\text{Fe(II)} \xrightarrow{+2e} \text{Fe}^0$ составили: $D^{\text{Fe(II)}} = 0,6 \cdot 10^{-5}$ см/с; $\alpha^{\text{Fe(II)}} = 0,43$, $E^{\text{Fe(II)}} = -0,620$ В, $j_o^{\text{Fe(II)}} = 1 \cdot 10^{-6}$ А/см². Для реакции восстановления водорода значения этих параметров были следующими: $E^{H_2} = -0,83$ В; $\alpha^{H_2} = 0,49$, $j_o^{H_2} = 2 \cdot 10^{-6}$, а для электродного процесса восстановления кислорода: $E_p^{O_2} = 1,1$ В; $j_0^{O_2} = 10^{-8}$ А/см²; $z^{O_2} = 2$. Вычисленные на основе графических зависимостей $\ln j_{\text{пр.}} - 1/T$ значения энергии активации ($A_{\text{эфф.}}$) на Pt-электроде составляют 12,57 до 25,14 кДж/моль, а на графитовом электроде при 323 К в пределах от 0,6 до (-0,6) В этот интервал снижается и составляет 12,5÷16,7 кДж/моль [11, 16].

Физические параметры рассматривались применительно к электролиту, содержащему ионы Fe(II) в количестве 2,5 моль/л, при этом концентрация ионов Fe(III) варьировалась в пределах от $1,8 \cdot 10^{-3}$ до $1,8 \cdot 10^{-1}$ моль/л. Измеренное значение электропроводности раствора составило $\chi_{\text{ж}} = 0,14$ См/см. В качестве катодов использовались УВМ марок ВИНН-250, НТМ-100, НТМ-200, ВВП-66-95, КНМ, ВНГ-50, ТГН и ТВШ, для которых взяты стандартные величины S_v , χ и ϵ с учетом их изменения при сжатии в 2 раза. Так, для углеграфитового волокнистого материала ВИНН-250 электропроводность составила $\chi_t = 0,1$ См/см, удельная реакционная поверхность $S_v = 280$ см²/см³, радиус нити волокна $r = 0,45 \cdot 10^{-3}$ см, пористость $\epsilon = 0,9$, плотность волокна $\rho = 1,5$, толщина электрода $L = 0,5$ см, электропроводность электролита $\chi_{\text{ж}} = 0,15$ См/см.

Результаты расчетов выдавались в виде графических зависимостей, которые сопоставлялись с экспериментальными данными для оценки их сходимости. Показано, что с ростом скорости протока раствора все приведенные выше электрохимические реакции более интенсивно протекают на фронтальной (ближайшей к противозлектроду) стороне пористого электрода. Наиболее ярко выражено это явление при больших габаритных плотностях тока – 1000-1500 А/см².

Для всех исследованных значений плотности тока (100-1500 А/см²) увеличение линейной скорости протока раствора с 0,1 до 0,8 см/с приводит к снижению значений поляризации по всей толщине электрода. При высоких значениях плотности тока и скорости протока процессы $\text{Fe(II)} \rightarrow \text{Fe}^0$ и $2\text{H}^+ \rightarrow \text{H}_2$ локализуются на фронтальной стороне

электрода, при меньших величинах u оба процесса протекают как на фронтальной, так и на тыльной стороне ПТЭ. Экспериментальные исследования показали, что производительность целевого процесса увеличивается с толщиной электрода, однако по достижении значений $L = 0,2 \div 0,3$ см величина C_0/C_τ остается постоянной.

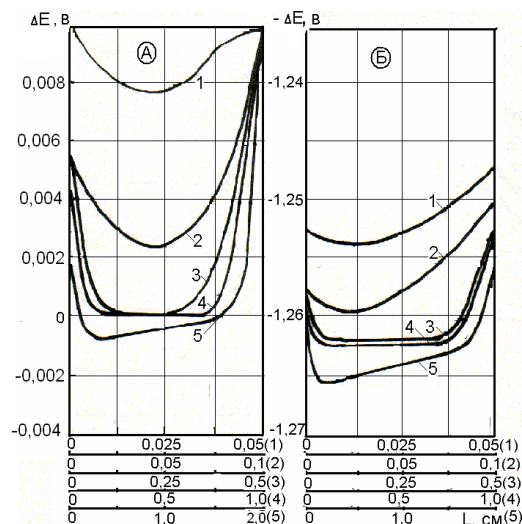


Рис. 4.3. Профили распределения поляризации для реакций $\text{Fe(III)} \xrightarrow{+e} \text{Fe(II)}$ (А) и $\text{Fe(II)} \xrightarrow{+2e} \text{Fe}^0$ (Б) при изменении толщины ПТЭ, в см: 1-0,05; 2-0,1; 3-0,5; 4-1,0; 5-2,0

Численные расчеты (рис. 4.3) свидетельствуют о более равномерном распределении поляризации при малой толщине электрода, и возрастании неравномерности с увеличением величины L ; при этом всех случаях поляризация с фронтальной стороны электрода выше, чем с тыльной.

Таким образом, установлены оптимальные режимы электрохимической стабилизации состава электролитов железнения, которые положены в основу разработки процесса и устройств [34, 35, 63, 80, 82, 83], позволяющих осуществлять непрерывный процесс регенерации и предотвратить тем самым сбросы отработанных растворов в окружающую среду.

5. „КОМБИНИРОВАННАЯ ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКАЯ И БИОХИМИЧЕСКАЯ ОБРАБОТКА ВОДНЫХ СРЕД, СОДЕРЖАЩИХ БЕНЗОТИАЗОЛЫ”. В пятой главе обоснованы преимущества фотокаталитических гомогенных процессов, по отношению к гетерогенным и смешанным, для деструкционной обработки труднодеградируемых токсикантов из класса бензотиазолов (БТ) и других веществ [56].

Предложен новый подход, включающий сочетание фотокатализа с микробиологической деструкцией труднодеградируемых органических загрязнений [12, 3]. Наши исследования базировались на поиске оптимальных условий комбинированного использования обоих процессов в одном реакционном объеме [4, 8, 18, 26, 28, 55].

В фотохимических процессах испытаны несколько типов железосодержащих фотоиндукторов: FeNTA – железный комплекс нитрилотриуксусной кислоты (NTA), ТОКFe – триоксالاتоферрат (III) калия ($K_3[Fe(C_2O_4)_3] \cdot 3H_2O$), цитратно-аммиачный комплекс Fe(III) общей формулы $[2C_6H_5O_7Fe^{III} \cdot C_6H_6O_7(NH_4)_2 \cdot nH_2O]$ (ЦАКFe), а также перхлорат железа (III) $Fe(ClO_4)_3 \cdot 9H_2O$ в количестве от 0,3 до 3,0 ммоль. Показано, что они способствуют деструкции ВТ без облучения на 7-10%, а при длительном УФ-облучении в течение 100 ч и более – на 80-100% [40-42].

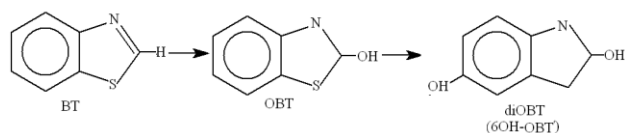
Процесс деструкции молекул органических веществ в водной среде в присутствии комплексов Fe(III) связывается с фотокаталитическими окислительно-восстановительными процессами, протекающими под действием ультрафиолетового облучения [22, 81]. При этом на первой стадии, вероятно, происходит гидролиз ионов Fe(III) с образованием аквакомплекса $Fe(OH)^{2+}$ (или $[Fe(OH)(H_2O)]^{2+}$), который под действием квантов света образует активный радикал $HO^\bullet$ по реакции:



Показана возможность использования микроорганизмов штамма *Rhodococcus Rhodochrous* для деструкции бензотиазолов в условиях комбинированной фото- и микробиологической обработки благодаря их высокой устойчивости к фото-облучению, высокой активности в пределах pH от 3,0 до 7,5, способности регенерироваться при продувке кислородом воздуха, в то время как штамм *Rhodococcus Erythropolis* в этих условиях оказался менее устойчивым. Введение пероксида водорода в фотокаталитические системы ускоряет деструкционные процессы, однако в комбинированных процессах его введение губительно сказывается на микроорганизмах.

Найдено, что деструкция ВТ обеспечивается в условиях фотокаталитического процесса при УФ-облучении ($h\nu$), pH = 3,0-7,5, в присутствии фотоиндукторов ТОКFe, ЦАКFe и FeNTA (0,3÷3,0 ммоль). Время разложения молекулы ВТ составляет 12 часов с образованием двух основных интермедиатов – ОВТ и diОВТ. При совместной фото- и микробиологической обработке время разложения молекул ВТ сокращается до 0,5-0,6 часа. Исследован ступенчатый характер разложения ВТ с обеспечением полной минерализации в условиях комбинированной обработки за 22 часа.

Общая схема деструкции ВТ в присутствии фотоиндуктора и микроорганизмов может быть представлена в виде:



(5.2)

Из семейства бензотиазолов, помимо бензотиазола (BT), нами был выбран для исследований 2-аминобензотиазол (ABT), который также является устойчивым соединением в окружающей среде, мало подверженным биodeградации и фотолизу при солнечном облучении. В условиях обработки аминобензотиазола в присутствии фотоиндуктора $\text{ТОКFe}/\text{H}_2\text{O}_2$ его фотокаталитическое разложение, без учета образования интермедиатов, достигается за 20 часов, а в условиях комбинированной обработки $\text{FeNTA}/R.Rhodochrous$ достигается деструкция ABT в течение 15-20 ч как при УФ-облучении, так и без него [13]. Показано, что в присутствии этих двух типов фотоиндукторов, а также при отдельной и комбинированной обработке основным интермедиатом является 2-амино-6-гидроксibenзотиазол (6OH-ABT), который является менее токсичным, чем ABT.

Использование ТОКFe в водных растворах ABT при фотооблучении при $\text{pH} = 7,0$ и $4,0$ приводит к его дeградации на 40% через 24 часа. При дополнительном введении в раствор $0,5 \text{ mM}$ H_2O_2 степень деструкции ABT увеличилась и за 20 часов фотооблучения достигла 100 %.

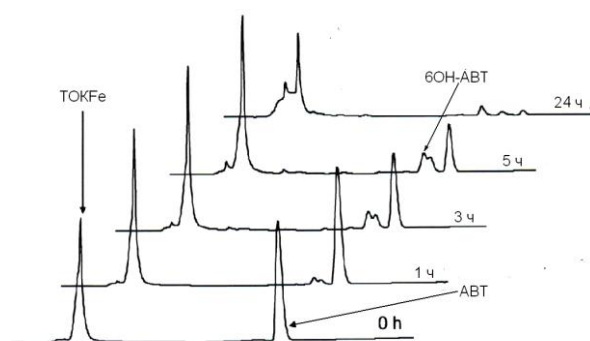


Рис. 5.1. Хроматограммы HPLC, регистрирующие деструкцию ABT ($0,5 \text{ mM}$), полученные при УФ-облучении (365 nm) в присутствии $\text{ТОКFe}/\text{H}_2\text{O}_2$ (по $1,0 \text{ mM}$) при $\text{pH}=7,0$

Данные рис. 5.1. показывают, что в результате фотооблучения в присутствии $\text{ТОКFe}/\text{H}_2\text{O}_2$ и деструкционных процессов образуется новый побочный продукт, идентифицированный как 2-амино-6-гидроксibenзотиазол (6OH-ABT). Последний в дальнейшем трансформируется в другие продукты окисления, вплоть до минерализации (рис. 5.2).

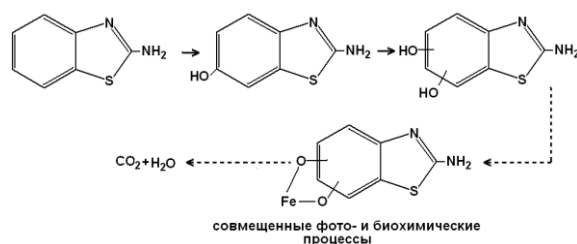


Рис. 5.2. Схема процессов комбинированной фото- и биодеструкции АВТ

Количество образовавшихся фотопродуктов трансформации АВТ зависит от величины pH: оно возрастает по мере смещения pH в кислую область. Это можно объяснить частичным гидролизом железосодержащего комплекса, способного при фотооблучении генерировать радикалы $\cdot\text{OH}$ и обеспечивать повышение степени фотодеструкции. В нейтральной области pH снижение концентрации АВТ в растворе может объясняться эффектом его адсорбции на образующихся флоккулах гидроксидных соединений железа. Предложены новые типы комбинированных фото- и биореакторов проточного типа, обеспечивающих совместное фотокаталитическое и микробиологическое воздействие [62, 67, 74]. Интенсификация процесса обеспечивается за счет барботирования воздуха, обогащенного кислородом благодаря его высокой магнитной восприимчивости кислорода по отношению к другим компонентам воздуха. В реакторе [76] обеспечивается непрерывная либо периодическая очистка внутренней поверхности кварцевых стенок реактора для сохранения проницаемости стенок для светового облучения и улучшения массообменных процессов в обрабатываемом объеме.

6. „КОМБИНИРОВАННЫЕ ФЕРРИТИЗАЦИОННЫЕ ПРОЦЕССЫ ОБРАБОТКИ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ СТОЧНЫХ ВОД”. В шестой главе рассмотрены методы электрохимической обработки сточных вод с растворимыми Fe-электродами [25]. Установлены оптимальные условия для формирования ферромагнитных осадков: температура выше $65-67^\circ\text{C}$, анодная плотность тока $2-2,5 \text{ A/дм}^2$, $\text{pH} \geq 6,5$ и условия, обеспечивающие соотношение ионов $\text{Fe}^{2+} : \text{Fe}^{3+}$ близким к 1:2 [14, 15, 23, 68].

При $20-25^\circ\text{C}$ в присутствии Cr(IV) образуются осадки характерного для Fe(OH)_3 коричневого цвета. При дозировании свежесформированных ферритных частиц в электрокоагуляционный процесс образующиеся осадки приобретают черный цвет и магнитовосприимчивые свойства. Как свидетельствуют полученные данные (рис. 6.1), намагничиваемость образующейся суспензии проявляется с некоторой задержкой во времени, определяемой индукционным периодом в течение 15-30 секунд (крив. 3). После этого процесс ферритизации ускоряется, охватывая весь реакционный объем [44].

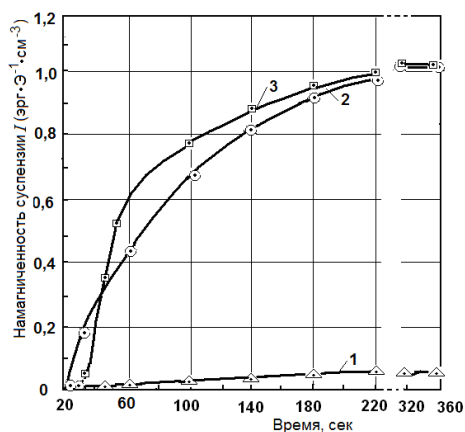


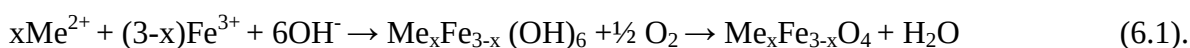
Рис. 6.1. Изменение намагниченности суспензии в зависимости от времени ферритизации продуктов, полученных при электрокоагуляционной очистке сточных вод:
1 – исходные осадки; 2 - при нагреве до 65-70°C; 3 - при дозировании магнетит-содержащего шлама при температуре 20 °C

Наличие индукционного периода, характерное для автокаталитических реакций, дает основание предположить, что в данных условиях роль катализатора играет продукт реакции - магнетит или другие ферриты [36, 38, 39, 45, 46, 50, 52].

В случае электрохимической обработки нагретых сточных вод образующиеся гидроксиды металлов также претерпевают фазово-дисперсные превращения с формированием оксидно-шпинельной структуры осадка черного цвета, с величиной удельной магнитной восприимчивости в сухом состоянии 2,3-2,5 см³/г. Этот процесс протекает без магнетитной присадки [15].

Для очистки холодных многокомпонентных сточных вод, содержащих ионы тяжелых металлов (ИТМ) (по 50 мг/л) и органический краситель КС-2К (5 мг/л), был предложен комбинированный электрохимический процесс, который включал введение H₂O₂ для окисления ионов Fe²⁺ до Fe³⁺, а также диспергированного магнетита для инициирования ферритизации образующихся осадков. В результате протекали процессы анодного растворения железа с формированием ферромагнитного осадка (таблица 6.1).

В присутствии ИТМ происходит формирование сложных кристаллических структур типа шпинелей, по реакции общего вида:



Образование частиц ферритной структуры связано с особенностями строения и свойств коллоидных частиц гидроксидных соединений железа, несущих электрический заряд. Молекулы воды образуют устойчивую гидратную оболочку вокруг центрального ядра - молекулы гидроксида железа. При этом гидроксиды металлов, находящиеся в

коллоидном состоянии, обычно адсорбируют на своей поверхности ионы H^+ , и заряжены положительно.

Таблица 6.1. Показатели комбинированной электрохимической, фотокаталитической и ферритизационной обработки сточных вод

№	Условия обработки			Выходные параметры процесса					Удельн. расход Fe, в г, на очистку 1 г ионов ИТМ
	Н ₂ O ₂ мл/л	Fe ₃ O ₄ , г/л	УФ-облучение, Дж/см ² мин	Остаточное содержание компонентов, мг/л				Удельн. магнито воспр. осадка, см ³ /г	
				Ni ²⁺	Zn ²⁺	Cu ²⁺	краситель КС-2К		
1	0,5	1,0	20	0,1	0,08	0,1	Отс.	2,5	2.5
2	1,0	0,5		0,07	0,08	0,09	Отс.	2,3	2,8

Помимо коллоидных структур, ионы Fe^{3+} с молекулами воды формируют ряд водорастворимых гидратированных комплексов, обуславливающих их положительный заряд, среди которых мономер $[Fe(H_2O)_6]^{3+}$, а также другие комплексы, описанные нами в разд. 1.3. настоящей работы. Между сблизившимися частицами гидроксидов железа (II) и (III), а также их радикалами, имеющими положительный заряд, возникают силы отталкивания, препятствующие их фазово-дисперсному взаимодействию и дальнейшему образованию ферритных частиц шпинельной структуры. В этих условиях возможны по крайней мере два варианта снижения электростатических сил отталкивания: 1) повышение температуры, „разрыхляющее” гидратную оболочку мицелл гидроксидов железа, либо 2) создание микрогетерогенных систем путем введения микрочастиц, в частности, отрицательно заряженных частиц магнетита, имеющего противоположный по знаку заряда поверхностный ξ -потенциал, способствующий взаимодействию частиц гидроксидов двух- и трехвалентного железа. Процессы низкотемпературной ферритизации, по-видимому, протекают по первому механизму, а высокотемпературной - по второму.

Одним из факторов, приводящих к разрушению гидратных оболочек гидроксидов железа (II) и (III), является температура, повышение которой до 65-70 °С создает условия для их взаимодействия с образованием частиц магнетита по реакции общего вида:



В условиях более низких температур процесс взаимодействия коллоидных гидроксидных структур и ферритизации осадка может быть связан с электрокинетическими свойствами изучаемой дисперсной системы. Значения электрокинетического потенциала (ξ -потенциала) частиц магнетита в кислой области pH

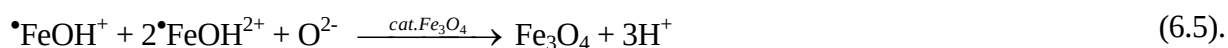
являются положительными, и по мере повышения pH переходят в отрицательную область. При этом изоэлектрическая точка находится в пределах $\text{pH} \approx 6,5$.

Каталитическая активность частиц магнетита $\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}[\text{Fe}^{\text{III}}\text{O}_4]$ может быть объяснена исходя из строения его кристаллической решетки. Ионы Fe^{2+} и Fe^{3+} , расположенные вне структурных групп $[\text{FeO}_4]$, легко обмениваются зарядами и имеют подвижный электрон. Этим, в частности, объясняют хорошую электропроводимость магнетита. Это позволяет дать объяснение гетерогенному взаимодействию аморфных коллоидных частиц гидроксидов металлов – носителей положительного заряда на поверхности магнетита, имеющей отрицательный заряд в области pH 6,5-7,0 и выше.

Введение пероксида водорода, обеспечивающего необходимое окисление ионов Fe^{2+} до Fe^{3+} , приводит к образованию ряда активных радикалов, из которых наибольшей активностью обладает $\cdot\text{OH}$. В сложном гомогенно-гетерогенном процессе в присутствии добавок H_2O_2 могут формироваться радикалы гидроксидов железа:



которые способствуют развитию процесса ферритообразования по автокаталитическому механизму:



Аналогично могут образовываться другие короткоживущие радикалы с дальнейшим формированием сложных ферритов типа $(\text{Me}_2^{\text{k}+}\text{O}_k^{2-})_{\text{m}/2} (\text{Fe}_2^{3+}\text{O}_3^{2-})_{\text{n}}$, где Me характеризует металл, k – его валентность, m и n – целые числа. Дисперсность ферромагнитных частиц возрастает с увеличением температуры от 3-6 мкм при 65 °С до 8-10 мкм при 90-95 °С.

На рентгенограммах от образцов осадков наиболее четко идентифицируются фазы магнетита Fe_3O_4 кубической структуры с параметром решетки $a = 8,396 \text{ \AA}$ и ферромагнитного оксида $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ также кубической структуры ($a = 8,339 \text{ \AA}$). Кроме того, имеются отдельные пики, относимые к фазам оксигидрата железа $\gamma\text{-FeOOH}$ и $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$. В присутствии ионов других тяжелых металлов (Zn^{2+} , Cu^{2+} и Sn^{2+}) в модельных растворах сточных вод отмечено искажение параметров решетки фазы образующегося магнетита, что может быть следствием образования твердых растворов внедрения или замещения. С возрастанием анодной плотности тока на рентгенограммах полученных осадков наблюдается уменьшение и затем исчезновение линий отражения от парамагнитных фаз с одновременным ростом высоты пиков, относящихся к ферромагнитным оксидам ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ и Fe_3O_4).

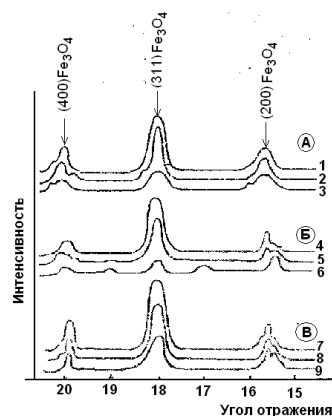


Рис. 6.2. Изменение интенсивности линий отражения (400), (311) и (200) Fe_3O_4 на рентгенограммах от осадков сточных вод в зависимости от условий их образования: А - влияние pH: 1 – 8,65; 2 – 6,45; 3 – 6,2 (при $T = 75^\circ\text{C}$, $i_a = 2 \text{ A/дм}^2$); Б - влияние анодной плотности тока, A/дм^2 : 4 - 4,2; 5 - 2,4; 6 - 0,96 (при $T = 75^\circ\text{C}$, $\text{pH}=6,50$); В - влияние температуры, $^\circ\text{C}$: 1 – 90; 2 – 80; 3 – 70 (при $\text{pH}=6,5$, $i_a = 2 \text{ A/дм}^2$)

Данные рис. 6.2. подтверждают, что осадки с наибольшим содержанием фазы магнетита образуются с увеличением pH, плотности тока и температуры процесса.

Наряду с электрохимической ферритизационной обработкой сточных вод от ионов тяжелых металлов рассмотрены также процессы гальванокоагуляционной очистки, основанные на растворении железа в поле короткозамкнутого гальванического элемента железо-кокс, осуществляемые без наложения внешнего источника тока [2, 29, 58, 66, 69, 71, 84].

Показано, что отличительными особенностями ферритизационных методов очистки многокомпонентных сточных вод, позволяющими решить ряд существенных технологических и экологических проблем, являются:

- возможность удаления из техногенных сточных вод комплексных ионов тяжелых металлов в широких пределах pH;
- легкость осветления обработанной воды за счет удаления образующихся осадков как в гравитационном, так и в магнитных полях благодаря высокой гидравлической крупности частиц, кристаллической структуре осадков и их ферромагнитным свойствам;
- снижение капитальных и эксплуатационных затрат на осветление обработанной воды, обработку коагулянтами для отстаивания осадков в отстойниках, их фильтрацию и последующее обезвоживание;
- возможность получения химически стойких осадков в виде шпинельно-оксидных структур с низкой вымываемостью компонентов при хранении и утилизации, по сравнению с гидроксидами, для предотвращения загрязнения почвы и воды при хранении осадков;

- повышенная степень очистки сточных вод от ионов тяжелых металлов;
- расширение путей утилизации ферритизационных осадков сточных вод по сравнению с традиционными технологиями.

Такие методы позволяют создавать компактные очистные сооружения и осуществлять автоматизацию и управление процессами для обеспечения повышенной чистоты обрабатываемых техногенных вод.

Предложена „Концепция экологически более чистых технологий при обработке техногенных водных систем”, включающая три уровня экологизации [1, 86]:

- Рационализацию основной технологии производства путем подбора составов рабочих растворов [5], снижение использования токсичных и трудноудаляемых компонентов, и др. меры;
- Селективную обработку и регенерацию отработанных электролитов и воды с применением различных комбинированных технологий с получением/извлечением ценных продуктов и достижением уровня очистки воды в соответствии с национальными стандартами для сбросов [59, 37, 53, 64];
- Очистку многокомпонентных сточных вод для их повторного использования и утилизацию твердых и жидких отходов [7, 30-33, 60, 70].

ОБЩИЕ ВЫВОДЫ И РЕКОМЕНДАЦИИ

1. **Полученные принципиально новые научно-практические результаты** позволили идентифицировать новое направление в области экологической химии - комбинированные физико-химические методы 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 на предприятиях, связанных с обработкой поверхности металлов, таких как: «Топаз», Glass Container Company (Кишинэу), «Рэут» (Бэлць), опытный завод ИПФ АЕМ и др.

2. Показано, что на основе комбинирования фотокаталитического, микробиологического, электрохимических методов (с использованием проточных 3D-электродов, гальвано- и электрокоагуляционных, ферритизационных) и других физико-

химических процессов обеспечивается возможность эффективной обработки техногенных сточных вод для их повторного использования.

3. Обоснован новый научно-технический подход для обработки сточных вод с содержанием комплексных соединений *d*-металлов (Cd, Zn, Cu, Ni, Cr и др.), включающий применение модифицированных электрохимических технологий, которые приводят к получению восстановленных форм металлов или химически устойчивых оксидных соединений для достижения современных экологических требований. Установлено, что *d*-металлы, обладая характерными амфотерными свойствами, в щелочной среде образуют гидроксидные комплексы типа $[\text{Me}(\text{OH})_n]^{(z-n)}$, а в присутствии комплексообразователей, таких как NH_3 , $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ и др., образуют водорастворимые соединения в широких пределах pH. Для обработки таких растворов обоснована эффективность электрохимических технологий с использованием трехмерных электродов, взамен традиционной реагентно-щелочной очистки, а также адсорбционно-ионообменной технологии в сочетании с реагентной доочисткой элюатов.

Предложен усовершенствованный способ удаления NH_4^+ -ионов из деметаллизированных сточных вод с использованием производственных отходов в качестве реагентов с получением труднорастворимого комплекса MgNH_4PO_4 .

4. Поляризационными исследованиями катодного восстановления металлов в присутствии комплексообразователей, а также анодных процессов с использованием Ni, Al, Fe, Cu электродов показано, что тип комплексообразователя играет существенную роль в электродных процессах, смещая потенциалы разряда ионов металлов, и в ряде случаев проявляется пассивирующее влияние на процесс растворения электродов, что ограничивает область применения электрокоагуляционной технологии водоочистки. В то же время показаны преимущества процессов селективного электрохимического восстановления исследуемых *d*-металлов из низкоконтентированных промывочных вод гальванического производства на ПТЭ.

5. Рассмотрены особенности процессов очистки хромсодержащих сточных вод, в которых, помимо гидратированных аква-комплексов Cr(III), образуются трудноразрушаемые биядерные и полиядерные аквагидрокомплексы. Найдено, что в системе Zn(II)-Cr(III)-H₂O при подщелачивании аналогично происходит образование смешанных гетероядерных комплексов. Обоснована целесообразность применения электрохимической технологии обработки, выявлен ступенчатый характер катодного восстановления хромат-ионов: при потенциалах -0,3 до -0,6 В восстанавливаются ионы CrO_4^{2-} , а начиная с -0,8 В происходит восстановление Cr(III) с образованием Cr(II), и

далее при $-1,2$ В протекает разряд аквакомплексов до металлического хрома (Cr^0). При исследовании анодных процессов на Fe-электроде в присутствии хромат-ионов на поляризационных кривых подтверждается наличие участков пассивации. В случае Al-электродов пассивационный эффект в щелочном растворе оказывается вдвое большим, чем в кислом, что ограничивает их применение в электрокоагуляционных процессах.

6. Теоретическими и практическими исследованиями обоснована эффективность применения ПТЭ в процессах регенерации железосодержащих растворов, благодаря широкой, близкой к 1В, области потенциалов протекания целевого процесса $\text{Fe(III)} \rightarrow \text{Fe(II)}$, который лимитируется диффузией разряжающихся ионов с выходом по току, близким к 100%. На основе поляризационных исследований установлена последовательность протекающих электродных реакций и определены их кинетические параметры, использованные для численных расчетов распределения тока и потенциала в объеме ПТЭ на основе математического моделирования. Установлено качественное совпадение расчетных данных с экспериментальными результатами.

7. На основе проведенных исследований разработана новая безреагентная технология регенерации отработанных железосодержащих растворов, предотвращающая их сбросы в окружающую среду. Впервые установлены оптимальные режимы электролиза на ПТЭ, позволяющие обеспечить эффективное восстановление ионов Fe(III) до Fe(II) в железосодержащих растворах с $0,9 \div 1,25 \cdot 10^{-1}$ моль/л до $3,5 \cdot 10^{-3}$ моль/л и менее со скоростью $3,5 \div 5,0$ кг/ч на 1 м^2 габаритной поверхности электрода, осуществляемое при $j_{\text{габ}}^k = 1000 \div 1300 \text{ А/м}^2$, $m_v = (3 \div 5) \cdot 10^3 \text{ мл/с} \cdot \text{см}^2$, $L = 0,5 \div 0,9 \text{ см}$; при затратах электроэнергии на целевой процесс $0,28 \div 0,36 \text{ кВт} \cdot \text{ч/кг}$. Предложено применение импульсного униполярного тока с регулируемыми величинами амплитуды и длительности импульса, что позволило ускорить процесс восстановления ионов Fe(III) в 2-3 раза. Оптимальная амплитуда тока в импульсе составляет $1500 \div 2500 \text{ А/м}^2$, длительность катодного импульса - $10 \div 30$ сек при соотношении длительности импульса тока к паузе $(2 \div 10):1$.

8. Изучено использование модифицированной системы Фентона в интенсификации фотокаталитической деструкции труднодеградируемых веществ из класса бензотиазолов в водных растворах. При этом показана роль железосодержащих фотоиндукторов: FeNTA – железного комплекса нитрилтриуксусной кислоты (NTA), TOKFe - триоксалатоферрата (III) калия ($\text{K}_3[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, цитратно-аммиачного комплекса Fe(III) общей формулы $[\text{2C}_6\text{H}_5\text{O}_7\text{Fe}^{\text{III}} \cdot \text{C}_6\text{H}_6\text{O}_7(\text{NH}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}]$ (ЦАКFe), перхлората железа (III) $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (применяемых в количестве $0,3 \div 3,0$ ммоль) в изучаемых процессах. Найдено, в присутствии фотоиндукторов без облучения степень деструкции ВТ не превышает 7-10%,

в то время как при УФ-облучении полная минерализация ксенобиотика достигается в течение 40 ч и более. Введение пероксида водорода ускоряет деструкционные процессы в исследуемой системе в $1,5 \div 2$ раза. При этом разложение молекулы ВТ происходит ступенчато, с образованием промежуточных соединений - ОВТ и diОВТ.

9. Установлена возможность ускорения деструкции бензотиазолов путем комбинации фотокаталитической и микробиологической обработки. Идентифицированы бактерии штамма *Rhodococcus Rhodochrous*, проявляющие высокую активность при фотооблучении и в присутствии окислительных агентов в слабокислой и нейтральной среде. Найдено, что в присутствии фотоиндукторов ТОКFe, ЦАКFe и FeNTA и микроорганизмов время полного разложения молекул ВТ при фотооблучении сокращается до 0,5-0,6 часа.

Разработан новый тип комбинированного фото- и биореактора. Интенсификация процесса обеспечивается за счет барботирования воздуха, обогащенного кислородом. В реакторе обеспечивается непрерывная или периодическая очистка внутренней поверхности кварцевых стенок для сохранения их проницаемости для светового облучения и улучшения массообменных процессов в обрабатываемом объеме.

10. Исследование деструкции АВТ показало его более высокую устойчивость по сравнению с ВТ: его фотокаталитическое разложение в условиях комбинированной обработки достигается в течение 15-20 ч. Найдено, что в присутствии различных фотоиндукторов основным интермедиатом разложения АВТ является 2-амино-6-гидроксibenзотиазол (6ОН-АВТ).

11. Обсуждены теоретические и практические аспекты ферритной технологии, изучена последовательность процессов ферритизации при электро- и гальванокоагуляционной обработке многокомпонентных холодных и нагретых сточных вод. Впервые установлена роль частиц магнетита Fe_3O_4 , вводимых в обрабатываемый раствор в качестве добавок, в инициировании автокаталитического процесса формирования ферритных осадков оксидно-шпинельной структуры, обладающих магнитной восприимчивостью. Изучено влияние основных факторов на образование ферритных осадков: роль ζ -потенциала поверхности частиц вводимого магнетита, температуры процесса, состава обрабатываемой среды и технологических параметров процесса. Показано, что образование ферритных осадков, в отличие от гидроксидных, ускоряет в 3-5 раз процессы осветления воды. Благодаря более высокой химической стойкости образующихся осадков, степень очистки воды от ИТМ повышается в 5-7 раз. При отсутствии хромат-ионов в исходном сточном растворе предложено введение

пероксида водорода для окисления ионов Fe(II) до Fe(III) и дальнейшей трансформации гидроксидов железа в ферритные структуры.

12. Разработаны и запатентованы комбинированные реакторы для реализации ферритной технологии, включающие электрокогуляционно-флотационный и гальвано-коагуляционный процессы, с обеспечением непрерывного отвода осадков в магнитном поле и созданием возможности повторного использования очищенной воды для технологических нужд и утилизации осадков. Показано, что изученная ферритная технология является наиболее перспективной для практического применения в процессах очистки многокомпонентных сточных вод.

13. Предложена технологическая концепция экологической безопасности промышленных производств с использованием комбинированных процессов для повышения эффективности очистки сточных вод и утилизации осадков, включающая три уровня экологизации – рационализацию основной технологии обработки поверхности металлов, регенерацию растворов и воды с селективным извлечением ценных компонентов и очистку многокомпонентных сточных вод с возможностью их повторного использования и утилизации твердых отходов. Ряд новых процессов, методов и реакторов для очистки многокомпонентных сточных вод, обработки и утилизации осадков, составляющие основу данной концепции, запатентованы в Республике Молдова.

14. Проведенные производственные испытания позволили рекомендовать для практического применения следующие разработанные методы и процессы:

- метод электролитической обработки промывных сточных вод с извлечением цветных металлов на ПТЭ и реагентно-химической доочисткой обрабатываемой воды от соединений аммиака;
- процесс безреагентной регенерации концентрированных железосодержащих технологических растворов на трехмерных пористых катодах, для обеспечения экологической безопасности гальвано-химического производства;
- комбинированный фотокаталитический-микробиологический процесс и реакторы для деструкционного обезвреживания водных систем с содержанием стойких органических загрязнителей-ксенобиотиков;
- комбинированные ферритизационные электрохимические и гальвано-коагуляционные процессы обработки многокомпонентных сточных вод с содержанием тяжелых металлов, с образованием химически стойких осадков оксидно-ферритной структуры для их утилизации, и с повышенной степенью очистки воды для ее повторного использования.

15. Результаты разработок использованы в учебном процессе в курсе «Инженерия окружающей среды» для студентов факультета химии и химической технологии Молдавского государственного университета, а также студентов химического факультета Магнитогорского государственного технического университета им. Г.И. Носова (Россия).

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ ИЗЛОЖЕНО В СЛЕДУЮЩИХ ПУБЛИКАЦИЯХ:

НАУЧНЫЕ РАБОТЫ:

• Монографии

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. Chişinău: Şearec-Com, 2001. 256 p.

• Статьи в научных журналах и сборниках трудов конференций

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. Iaşi, 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 Ştiinţifice ale USM, Ser. Şt.chimico-biologice. 1998, p.75-80.
7. Ковалева О., Дука Г., Ковалев В. Углеродно-минеральные сорбенты из отходов производства. În: Anale Ştiinţifice ale USM. Ser. Ştiinţe 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 Şt.ale Naturii. 2007, nr.1, p.246-255.
9. Ковалева О. Электрохимическое поведение соединений хрома (VI) в низкоконцентрированных растворах. В: Studia Universitatis, Seria Şt.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 Şt.ale Naturii. 2009, nr.1(21), p. 131-137.
11. Ковалева О. Электрохимическое исследование редокс-процессов в железосодержащих водных растворах. În: Studia Universitatis, Seria Şt.ale Naturii. 2009, nr.6(26), p. 195-203.
12. Ковалева О. Получение диоксида титана для процессов фотокатализа. În: Studia Universitatis, Seria Şt.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. Chişinău. 2005, p.163-169.
29. **Covaliova O.**, Covaliov V., Duca Gh., Malishev V. Metoda de purificare galvano-feritizată a apelor uzate de coloranţi organici. În: "Inventica 2013" Proceedings of 17th Intl.Conf., Iaşi, România. 2013, p.756-761.
30. **Ковалева О.** Инновационные решения по физико-химической очистке и кондиционированию воды. În: Probleme teoretice şi practice ale economiei proprietăţii intelectuale. Conf. Int.ştiinţifico-practică AGEPI, ed. a VI-a. Chişinău. 2008, p.120-125.
31. **Ковалева О.В.** Новые комбинированные процессы очистки водной среды. În: Probleme teoretice şi practice ale economiei proprietăţii intelectuale. Conf. Int. ştiinţifico-practică AGEPI, ed. a VII-a. Chişinău. 2009, p.168-172.
32. Ковалев В., **Ковалева О.** Проблемы получения чистой воды и инновационные пути их решения. În: Lecturi AGEPI. Simp. ştiinţifico-practic, ed. a XIII-a, Chişinău. 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 şi perspective în mentenanţa utilajului agricol şi a autovehiculelor". Conf. UASM dedicată anivers. 90 de la naşterea acad. AŞM 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 şi perspective în mentenanţa utilajului agricol şi a autovehiculelor". Conf. UASM dedicată anivers. 90 de la naşterea acad. AŞM Iu.N.Petrov. 2011, vol.28., p.73-78.

• **Тезисы в сборниках конференций**

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., Драгалин 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: Покрытия 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 sluge 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.

• **Научно-информационные издания (книги)**

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.

• **Патенты на изобретения**

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.

НАУЧНО-МЕТОДИЧЕСКИЕ И СПРАВОЧНЫЕ ИЗДАНИЯ:

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

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 procedurilor 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 electroliti 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 feromagentice 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 хабилитат 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.

КОВАЛЕВА ОЛЬГА ВИКТОРОВНА

**КОМБИНИРОВАННЫЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ
ОБРАБОТКИ ТЕХНОГЕННЫХ СТОЧНЫХ ВОД**

145.01 – ЭКОЛОГИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т

**диссертационной работы на соискание ученой степени
доктора хабилитат химических наук**

Aprobat spre tipar: 10.02.2016
Hîrtie ofset. Tipar ofset.
Coli de autor: 2,0.

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

Firma de producere și comerț
Chișinău, Str. Mateevici 60

COVALIOVA OLGA

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

145.01 – CHIMIE ECOLOGICĂ

Autoreferatul tezei de doctor habilitat în științe chimice

Aprobat spre tipar: 10.02.2016
Hîrtie ofset. Tipar ofset.
Coli de autor: 2,0.

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

Firma de producere și comerț
Chișinău, Str. Mateevici 60