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

Диссертационная работа на соискание ученой степени доктора хабилитат химических наук

Научный консультант: ДУКА Г.Г., акад. АНМ, докт. хаб. хим. наук, проф.

Автор: КОВАЛЕВА О.В., докт. хим. наук

КИШИНЭУ, 2016

ACADEMIA DE ŞTIINŢE 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

Teza de doctor habilitat în ştiinţe chimice

Consultant ştiinţific: DUCA Gh., acad. AŞM, dr. hab. în şt. chimice, prof. univ.

Autor: COVALIOVA O., dr. în şt. chimice

CHIŞINĂU, 2016

© Ковалева Ольга Викторовна, 2016

СОДЕРЖАНИЕ

		Стр.
АННОТАЦИЯ		8
СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ		11
ВВЕДЕНИЕ		12
1. АНАЛИЗ СИТУАЦИИ В ОБЛАСТИ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ МЕТОДОВ ОБРАБОТКИ ТЕХНОГЕННЫХ СТОЧНЫХ ВОД		24
1.1.	Особенности составов и физико-химических процессов очистки техногенных сточных вод, содержащих комплексные соединения тяжелых металлов (Zn, Cd, Ni, Cu, Cr)	24
1.2.	Селективная регенерация *d*-металлов из сточных вод на трехмерных электродах	30
	1.2.1 Электродные процессы в условиях интенсивного массообмена	30
	1.2.2. Электрохимическая обработка низкоконцентрированных сточных вод с использованием проточных трехмерных углеграфитовых электродов	36
	1.2.3. Электрохимическое поведение редокс-системы Fe(III)/Fe(II) при обработке концентрированных электролитов	43
1.3.	Роль соединений железа в процессах фото- и биодеградации органических загрязнителей в водной среде	47
1.4.	Электрохимические процессы очистки многокомпонентных сточных вод и формирование ферритизированной структуры осадков	56
1.5.	Выводы к главе 1 и постановка задач исследований	64
2. МЕТОДЫ И АППАРАТУРА ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЙ		68
2.1.	Физико-химические методы исследований электрохимических процессов	68
	2.1.1. Выбор и обоснование объектов электрохимических исследований	68
	2.1.2. Метод ядерного магнитного резонанса (ЯМР) для изучения распределения комплексов металлов в промышленных сточных водах	70
	2.1.3. Поляризационные исследования в низкоконцентрированных водных металл-содержащих растворах	71
	2.1.4. Особенности поляризационных исследований в концентрированных растворах в ячейке с механическим обновлением поверхности электрода	72
	2.1.5. Электрохимические исследования в ячейке с проточным трехмерным электродом	73
2.2.	Исследования фотокаталитических процессов	76
	2.2.1. Выбор и обоснование соединений из класса бензотиазолов и железосодержащих фотокатализаторов в качестве объектов исследований	76
	2.2.2. Физические методы исследования деструкционных процессов	78
	2.2.3. Лабораторные установки для изучения фотокаталитических процессов	79

2.3. Исследования ферритизационных процессов 80
2.3.1. Лабораторные электрохимические реакторы для изучения процессов получения ферритизированных осадков 80
2.3.2. Объекты и методы исследований 82

3. ВЛИЯНИЕ СОСТАВА И РАСПРЕДЕЛЕНИЯ КОМПЛЕКСОВ *d*-МЕТАЛЛОВ В СТОЧНЫХ ВОДАХ НА ПРОЦЕССЫ ИХ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ 85

3.1. Состав и распределение аммиачных комплексов Zn и Cd в аналогах промывных вод от процессов обработки поверхности металлов и их электрохимическое поведение 85
3.2. Характеристика Ni-содержащих аммиакатных комплексов в аналогах сточных вод и их электрохимическое поведение 94
3.3. Характеристики пирофосфатных комплексов Cu в аналогах сточных вод и их электрохимическое поведение 99
3.4. Электрохимическое поведение ионов Cr(VI) в растворах-аналогах сточных вод и характеристики соединений Cr(III) как продуктов их обезвреживания 104
3.5. Электрохимическое поведение ионов Cr(VI) и Zn(II) при их совместном присутствии в аналогах промышленных сточных вод 109
3.5.1. Электрохимическое поведение ионов металлов в стационарных условиях электролиза 109
3.5.2. Влияние комплексообразования в аммиачных растворах на электрохимические характеристики процесса очистки 112
3.6. Электрохимическое восстановление *d*-металлов из низко-концентрированных растворов на проточных трехмерных электродах 114
3.6.1. Особенности применения ПТЭ для электрохимической обработки низкоконцентрированных сточных вод 114
3.6.2. Электрохимическое восстановление ионов Cu на ПТЭ 116
3.6.3.Практические испытания разработанного метода обработки растворов, содержащих ИТМ, и оценка его эффективности 117
3.6.4. Электрохимическое восстановление ионов Cr(VI) на ПТЭ 118
3.6.5.Рекуперация Ni из промывочных вод от процессов никелирования на ПТЭ 121
3.6.6. Рекуперация Cd и Zn из промывных вод отработанных растворов на ПТЭ 121
3.6.7. Регенерация ПТЭ 123
3.7. Особенности процессов доочистки сточных вод от ионов аммония 123
3.8. Выводы к главе 3 125

4. ЭЛЕКТРОДНЫЕ ПРОЦЕССЫ РЕГЕНЕРАЦИИ ЖЕЛЕЗО-СОДЕРЖАЩИХ РАСТВОРОВ НА ПРОТОЧНЫХ ТРЕХМЕРНЫХ ЭЛЕКТРОДАХ 129

4.1. Кинетические характеристики процессов электрохимического восстановления ионов Fe(III) до Fe(II) 129
4.1.1. Исследование электродных процессов в системе 129

Fe(III)/Fe(II)/Fe^o
4.1.2. Выход по току и последовательность катодных реакций 132
4.1.3. Влияние материала катода на величину потенциала начала выделения металлического железа 134
4.1.4. Характеристика кинетических параметров процесса восстановления ионов Fe(III) до Fe(II) 138
4.2. Численные исследования электрохимических процессов на ПТЭ при регенерации Fe-содержащих растворов 143
4.2.1. Обоснование применения математической модели поведения электрохимических систем на ПТЭ при изучении процессов регенерации железосодержащих растворов 144
4.2.2. Условия численных расчетов 145
4.2.3. Исследование закономерностей электрохимических процессов регенерации железосодержащих растворов на ПТЭ на основе численных расчетов 156
4.3. Экспериментальные исследования условий регенерации железосодержащих растворов 166
4.3.1. Определение условий электролиза на ПТЭ 166
4.3.2. Влияние параметров электролиза на эффективность восстановления ионов Fe(III) до Fe(II) 169
4.4. Выводы к главе 4 181

5. КОМБИНИРОВАННАЯ ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКАЯ И БИОХИМИЧЕСКАЯ ОБРАБОТКА ВОДНЫХ СРЕД, СОДЕРЖАЩИХ БЕНЗОТИАЗОЛЫ 183

5.1. Проблемы деструкционного обезвреживания труднодеградируемых органических загрязнений 183
5.2. Фото- и биодеструкция ксенобиотиков из класса бензотиазолов в водной среде 184
5.2.1. Деструкция бензотиазола (BT) 184
5.2.2. Деструкция аминобензотиазола (ABT) 193
5.2.3. Синтез интермедиата 2-амино-6-гидроксибензотиазола (6OH-ABT) и изучение его деструкции 199
5.3. Фото-биохимический реактор для комбинированной обработки водных растворов 201
5.4. Выводы к главе 5 203

6. КОМБИНИРОВАННЫЕ ФЕРРИТИЗАЦИОННЫЕ ПРОЦЕССЫ ОБРАБОТКИ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ СТОЧНЫХ ВОД 205

6.1. Электрокоагуляционные процессы водоочистки 205
6.1.1. Особенности электрохимических процессов с использованием растворимых железных электродов 205
6.1.2. Влияние ионов Cr(VI) на электрохимические процессы водоочистки 208
6.1.3. Особенности электрохимической очистки металл-содержащих растворов в отсутствие ионов Cr(VI) 211
6.2. Комбинированные ферритизационные технологии обработки техногенных сточных вод 215

6.2.1. Высокотемпературная технология ферритизации и характеристики осадков 215
6.2.2. Низкотемпературная ферритизация осадков при электролизе сточных вод 223
6.2.3. Особенности гальванохимических ферритизационных процессов водоочистки 228
6.3. Концепция экологически чистых технологий при обработке техногенных водных систем 232
6.4. ВЫВОДЫ К ГЛАВЕ 6 234

ОБЩИЕ ВЫВОДЫ И РЕКОМЕНДАЦИИ 238

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ 243

ПРИЛОЖЕНИЯ 265
Приложение 1. Патенты на изобретения 266
Приложение 2. Акты о практических испытаниях разработанных методов обработки техногенных сточных вод 292
Приложение 3. Дипломы и награды за участие в международных салонах изобретений, инноваций и трансфера технологий 299

Декларация об ответственности автора 309

CV автора 310

ADNOTARE

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

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

Domenul de studii – 145.01 - chimie ecologică.

Scopul şi obiectivele tezei - elaborarea procedeelor noi combinate de purificare a apelor reziduale tehnogene, inclusiv reducerea electrochimică a metalelor de tip *d* din compuşii complecşi, regenerarea selectivă fără reactivi chimici a soluţiilor pentru prevenirea diversării lor, distrucţia foto- şi microbiologică a compuşilor organici persistenţi în mediu apos, procese combinate electro- şi galvanochimice a apelor uzate multicomponente, studiul condiţiilor de transformări fazo-disperse şi de feritizare a sedimentelor generate pentru utilizarea lor ulterioară, asigurând cerinţele de protecţie a mediului ambiant.

Noutatea şi originalitatea ştiinţifică. În premieră au fost efectuate studii complexe privind comportamentul metalelor de tip *d* (Zn, Cd, Cu, Ni şi Cr) în condiţiile de polarizare catodică şi anodică în soluţii model de ape reziduale cu conţinut de complecşi amoniacali, pirofosfatici, hidroxo- şi acva- luând în consideraţie compoziţia şi distribuţia lor în soluţii; este justificată oportunitatea utilizării electrozilor tridimensionali pentru epurarea apelor uzate cu concentraţii mici; a fost elaborată o direcţie nouă de reducere selectivă a ionilor Fe(III) până la Fe(II) în electroliţi pentru prevenirea diversării lor; a fost propusă distrucţia combinată foto- şi microbiologică a xenobioticilor în mediul apos, au fost stabilite consecutivitatea formării compuşilor intermediari, precum şi rolul Fe-fotoinductorilor în formarea radicalilor liberi; au fost elucidate rolul şi particularităţile proceselor de cataliză în formarea structurilor feritizate şi proprietăţile sedimentelor feromagentice formate în condiţiile tratării electro- şi galvanochimice a apelor reziduale multicomponente.

Rezultatele principial noi obţinute pentru ştiinţă şi practică au identificat o nouă direcţie de cercetare în domeniul chimiei ecologice, prin elaborarea şi justificarea teoretică a metodelor fizico-chimice combinate de tratare a apelor reziduale tehnogene, ce conţin ioni ai metalelor grele, compuşii complecşi ai acestora, şi substanţe-xenobiotice persistente de natură organică. Metodele şi instalaţiile elaborate prezintă interes practic pentru tratarea sistemelor apoase până la cerinţele normative cu asigurarea securităţii ecologice, extragerea şi utilizarea componentelor valoroase şi utilizarea repetată a apei epurate la intreprinderile legate de procesarea suprafeţei metalelor precum: „Topaz”, Glass Container Company (Chişinău), „Răut” (Bălţi), uzina experimentală a IFA AŞM, etc.

Semnificaţia teoretică. Au fost obţinute noi cunoştinţe fundamentale privind comportamentul electrochimic al complecşilor de *d*-metale în soluţii diluate; au fost stabilite regularităţi teoretice a operaţiunii electrozilor de tip *flow-through* pe baza calculărilor numerice conform modelului matematic şi au fost stabiliţi parametrii cinetici ai proceselor de regenerare a soluţiilor tehnologice cu conţinut de Fe; a fost arătat specificul proceselor de distrugere a moleculelor benzotiazolilor în prezenţa compuşilor de fier; a fost elucidat mecanismul autocatalitic de transformări fazo-disperse cu formarea proprietăţilor de succeptibilitate magnetică a sedimentelor în procesul de tratare electrochimică a apelor reziduale.

Valoarea aplicativă a lucrării. Au fost elaborate şi propuse pentru aplicări practice tehnologiile de epurare combinată electrochimică a apelor reziduale cu conţinut de metale; au fost justificate condiţiile extragerii metalelor neferoase şi regenerării soluţiilor tehnologice uzate; au fost elaborate procesele şi reactoarele pentru tratarea combinată distructivă a sistemelor apoase cu conţinut de toxicanţi organici; au fost elaborate procesele electro- şi galvanochimice de epurare a apelor reziduale multicomponente cu obţinerea sedimentelor stabile din punct de vedere chimic, şi un grad înalt de purificare al apei; a fost propusă concepţia nouă de tehnologii ecologic pure la tratarea apelor reziduale tehnogene şi soluţiilor tehnologice uzate cu utililizarea deşeurilor solide.

Implementarea rezultatelor ştiinţifice. O serie de metode elaborate au trecut aprobarea practică şi 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 исслдеований 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, пирофосфатные, гидроксо- и аквакомплексы с учетом их состава и распределения в растворах, обоснована целесообразность использования 3D-электродов для очистки низкоконцентрированных 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 формировани 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 waster 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 processin, such as: **"**Topaz", Glass Container Company (Chișinău), **„**Răut" (Bălți), 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.

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ

СВ	сточные воды
ИТМ	ионы тяжелых металлов
ГХП	гальвано-химические производства
ПДК	предельно-допустимые концентрации
ППЭ	порошкообразные псеводоожиженные электроды
ПТЭ	проточные трехмерные электроды
УВМ	углеродные волокнистые материалы
УВЭ	углеродные волокнистые электроды
ПДПК	потенциодинамические поляризационные кривые
ВТ	выход по току реакции
ЭФО	электроферритизационная обработка
ГХП	гальвано-химические производства
FeNTA	железный комплекс нитрилотриуксусной кислоты (NTA)
ТОКFe	триоксалатоферрат(Ш) калия
ЦАКFe	цитратно-аммиачный комплекс Fe(III)
ВТ	бензотиазол
ОВТ	2-гидроксибензотиазол
АВТ	2-аминобензотиазол
6ОН-АВТ	2-амино-6-гидроксибензотиазол
$BTSO_3$	бензотиазол-2-сульфонат
МВТ	меркаптобензотиазол
МВТА	метабензтиазурон
ТОС	содержание общего органического углерода (total organic carbon)
ЯМР	ядерный магнитный резонанс
УФ-облучение	ультрафиолетовое облучение
ВИНН-250, НТМ-100, НТМ-200, ВВП-66-95, КНМ, ВНГ-50, ТГН, ТВШ, Мтилон	марки промышленно выпускаемых углеродно-волокнистых материалов

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы исследования. Проблемы предотвращения сбросов вредных веществ в окружающую среду и обеспечение экологической безопасности промышленных производств продолжают привлекать к себе внимание из-за продолжающихся выбросов загрязнителей. В обществе происходит понимание того, что дальнейшее развитие техники и технологии и создание новых продуктов с новыми свойствами зачастую приходит в противоречие с условиями самой жизни на Земле и с нормальным функционированием природной среды. Поэтому в последние десятилетия получили развитие природоохранные технологии, в первую очередь для наиболее экологически вредных производств и компонентов.

Многообразие областей применения воды различного исходного состава и сбросы вод с загрязняющими веществами органической и неорганической природы в различных концентрациях и соотношениях требует сочетания различных технологий сточных вод и обработки осадков. Каждый из известных методов обладает селективностью по отношению к индивидуальным веществам, и выбор метода зависит от многих факторов. Поэтому современные технологии водоочистки требуют применения технически и экономически обоснованного подхода с последовательным сочетанием либо комбинацией нескольких технологических приёмов.

Одной из сложных проблем остаются техногенные сбросы высокотоксичных веществ, таких как комплексные соединения тяжелых металлов и вещества-ксенобиотики органической природы. Их обезвреживание требует применения дорогостоящих способов и средств, связано с высоким расходом материалов, ресурсов и электроэнергии и образованием опасных отходов, которые часто являются вторичными загрязнителями окружающей среды. При этом зачастую не достигается конечная цель снижения количества загрязнений в сточных водах до нормативных показателей. В целом, задача очистки техногенных сточных вод должна включать не только обеспечение экологической безопасности, но и давать возможность повторного использования сырья (очищенной воды, извлеченных продуктов) в технологических целях, а также получать экономическую выгоду от их утилизации.

Экологические аспекты промышленных производств включают не только рационализацию водопотребления, но и процессы регенерации и рекуперации отработанных растворов, способы очистки сточных вод, получение осадков с заданными

свойствами и их утилизацию. Актуальность проблемы и современная задача состоит в разработке эффективных комплексных и комбинированных процессов обработки техногенных вод для предотвращения вредного воздействия токсичных компонентов (соединений тяжелых металлов и труднодеградируемых органических загрязнителей) на окружающую среду, а также исследование регенерационных процессов и утилизации ценных компонентов на базе концепции экологически более чистых технологий. 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 чистых производств.

Проблема имеет общемировой характер, и методология ее решения базируется на уже имеющихся научных и практических достижениях. Из известных исследователей в области экологи гальвано-химических производств отметим проф.В.Н. Кудрявцева, проф. В.К. Варенцова, проф. Р.Ю. Бека, проф. Н.В. Гудина, проф. А.Н. Кошева (Россия), в области процессов фотокаталитического обезвреживания органических токсикантов – акад. НАН Украины В.В. Гончарука, французских исследователей проф. G. Mailhot. проф. A.-M. Delort, проф. M. Bolte и многих других. Серъезный вклад в развитие этих методов был внесен и молдавскими учеными – проф. Ю.С. Городецким, акад. АНМ Ю.Н. Петровым, докт. Ж.И. Бобановой, акад. АНМ, проф. Г.Г. Дукой, чл.-корр. АНМ А.И. Дикусаром, проф. А.Я. Сычевым и др.

Процессы и технологии, связанные с обработкой поверхности металлов и другими видами производств, получили развитие в Молдове начиная со второй половины XX века. Часть из них функционируют в Республике и в настоящее время, а в дальнейшем значимость природоохранных технологий будет возрастать, что определяет актуальность рассматриваемой проблемы. Перспективное развитие экономики на современном этапе включает создание новых более чистых технологий и наукоемких производств с обеспечением высоких экологических требований.

Цель и задачи исследования. Данная работа ставит своей целью обеспечить экологические требования законодательных документов Республики Молдова касательно современной политики по предотвращению сбросов токсичных загрязнений в водную среду [1,2], а также Европейского Комитета по обработке поверхности [3], Европейских Директив в области водных проблем 76/464/EEC, 80/68/EEC, 80/778/EEC, 96/61/EC, в области отходов 75/442/EEC, 91/156/EEC, 78/319/EEC, 84/631/EEC и др.

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 низкоконцентрированных растворах, селективную безреагентную регенерацию окисленных железосодержащих растворов для предотвращения их сбросов, фотокаталитическую минерализацию стойких органических веществ в водной среде, а также фазово-диперсные превращения и ферритизацию электрохимически генерируемых многокомпонентых 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 низкоконцентрированных сточных водах и влияния режимов обработки, а также обоснование использования трехмерных проточных электродов для селективного восстановления этих металлов;
- Разработка и обоснование нового технологического принципа безреагентного селективного восстановления ионов Fe(III) до Fe(II) в окисленных электролитах без выделения твердой фазы металлического железа на проточных трехмерных электродах (ПТЭ), определение кинетических параметров редокс-процессов в поликомпонентной системе, жидкая фаза которой содержит четыре компонента - Fe^{+3}, Fe^{+2}, H^{+}, O_2, принимающих участие в электродных реакциях: $Fe(III) \xrightarrow{+e} Fe(II)$; $Fe(II) \xrightarrow{+2e} Fe^{0}$; $2H^{+} \xrightarrow{+2e} H_2$; $O_2 \xrightarrow{2e+2H^{+}} H_2O_2 \xrightarrow{2e+2H^{+}} 2H_2O$; теоретическое исследование распределения поляризации и тока в объеме ПТЭ на основе численных расчетов по математической модели и экспериментальное изучение кинетических закономерностей целевого процесса;
- 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

повышения химической стойкости образующихся осадков от вымывания при захоронении или утилизации, изучение кинетических показателей и механизма электрохимических и каталитических процессов и фазово-дисперсной трансформации гидроксидных форм с формированием оксидно-ферритных структур осадков сточных вод в высоко- и низкотемпературных условиях, изучение их структуры и ферромагнитных свойств для улучшения технологических показателей отделения осадков 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 – 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.

Научная новизна и оригинальность работы.

При проведении исследований получены следующие основные результаты:

- 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 низко-концентрированных растворах аналогов сточных вод для обоснования технологии селективного извлечения металлов на плоских и трехмерных проточных электродах.

- Разработан 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» железосодержащих электролитах с их непрерывной регенерацией на проточных трехмерных углеграфитовых 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.

- Разработаны метод и реактор для комбинированной фотокаталитической и микробиологической деструкции органических ксенобиотиков (бензотиазолов) в водной среде вплоть до их минерализации.
- Впервые описан автокаталитический характер фазово-дисперсных превращений гидроксидных соединений в процессах электрохимической обработки многокомпонентных сточных вод с растворимыми железными электродами с формированием магнитовосприимчивых осадков оксидно-ферритной структуры.
- Разработан новый комбинированный подход к обработке техногенных сточных вод и предложена новая научно-техническая концепция, направленная на защиту окружающей водной среды от загрязнений и рациональное использование сырьевых ресурсов.

Полученные принципиально новые научно-практические результаты позволили идентифицировать 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 АЕМ и др.

Теоретическая значимость работы.

- Получены новые фундаментальные знания в области электрохимического поведения *d*-металлов при катодном восстановлении и в условиях анодной поляризации под воздействием постоянного тока в зависимости от состава и распределения их аммиачных, пирофосфатных, гидроксо- и аквакомплексов в аналогах низкоконцентрированных промывочных сточных вод.
- Установлены теоретические закономерности работы трехмерных проточных электродов на основе численных расчетов по математической модели и определены кинетические параметры процессов в многокомпонентной системе при регенерации железосодержащих технологических растворов.
- Рассмотрена и подтверждена последовательность процессов деструкции молекул ксенобиотиков из класса бензотиазолов в присутствии соединений железа с образованием

промежуточных соединений, 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 более 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:

- Технология и установка для комбинированной селективной очистки низкоконцентрированных сточных вод от соединений тяжелых металлов и их восстановления на проточных трехмерных 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.

Методологической и научно-теоретической основой работы являются:

- Концепция экологически безопасного и более чистого гальвано-химического производства [4];

- Концепция безотходных технологий и рационального использования природных ресурсов [5];
- Концепция менеджмента жидких и твердых отходов, обработки и утилизации осадков для соблюдения требований национального экологического законодательства [6].

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

- Проекты двустороннего сотрудничества № 13-99 (1999) „Tehnologii de tratare şi inertizare a deşeurilor solide şi semisolide din industria mecanică”, № 5-00 „Tehnologii de tratare şi inertizare a principalilor poluanţi ce rezultă uzual din procesele de prelucrare a suprafeţelor din industria mecanică”, № 4-01 „Experimentarea în fază de laborator a unor procedee de inertizare a deşeurilor solide şi semisolide cu conţinut de cianură” (1999-2001), Institutul de Cercetări Tehnologice şi Proiectări pentru Construcţii de Maşini (ICTCM), Bucureşti, România;
- Проекты двустороннего сотрудничества № 12-99 и № 6-00 „Cercetări privind extragerea selectivă a metalelor neferoase şi rare din ape uzate şi nămoluri din diverse procese industriale” (1999-2000), Institutul de Metale Neferoase şi Rare (IMNR), Bucureşti, 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 Molfdova;
- 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 дестврукции

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 şi tehnologia proceselor de epurare a apelor naturale şi reziduale şi utilizarea deşeurilor toxice”;
- Проект научных исследований по Государственной программе, шифр 02.22.08, Тема 31 (2002) „Studiul proceselor electrochimice şi fizice de distrucţie a poluanţilor toxici antropogeni şi naturali în mediul acvatic”;
- Институциональный проект № 06.411.040A (2006-2010) „Procesele redox catalitice în tehnologii mai pure şi mediu ambiant”, стратегическое направление 02 „Valorificarea resurselor umane, naturale şi informaţionale pentru dezvoltarea durabilă a economiei ţării” (cod 411);
- Институциональный проект № 11.817.08.46A (2010-2014) „Studiul proceselor ecochimice şi elaborarea tehnologiilor de tratare a mediului ambiant”, стратегическое направление 18.02 „Materiale, tehnologii şi produse inovative”;
- Институциональный проект №15.817.02.35A (2014-2018) „Elaborarea procedeelor de epurare a apelor reziduale de poluanţi greu biodegradabili şi compoziţia, autopurificarea chimică, posibilităţi de valorificare a apelor din bazinul Nistrului de Jos”, стратегическое направление 18.02 „Materiale, tehnologii şi produse inovative”.

Основные научные результаты работы:

- 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 низкоконцентрированных растворов 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 низкоконцентрированных растворов, содержащих комплексные соединения *d*-металлов;
- Обоснование эффективности использования процессов селективного электрохимического восстановления комплексных соединений металлов на ПТЭ из низкоконцентрированных аналогов сточных вод в процессах водоочистки;

- Кинетические закономерности, технологические режимы и распределение электродных процессов в объеме углеграфитовых проточных трехмерных 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 соединений железа, включая железный комплекс нитрилотриуксусной кислоты FeNTA, цитратно-аммиачный комплекс железа(III) $2C_6H_5O_7Fe^{III}\cdot C_6H_6O_7(NH_4)_2\cdot nH_2O$, триоксалатоферрат(III) калия $K_3[Fe(C_2O_4)_3]\cdot 3H_2O$, перхлорат железа(III) $Fe(ClO_4)_3\cdot 9H_2O$), на кинетику и механизм редокс-процессов при фотокаталитической и микробиологической деструкционной минерализации органических соединений из класса бензотиазолов, образование промежуточных соединений и условия минерализации;
- Электро- и гальвано-коагуляционый методы обработки многокомпонентных сточных вод в условиях высоких и низких температур; роль частиц магнетита в процессах фазово-дисперсных превращений образующихся гидроксидов и в 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 результатов работы на научных международных форумах.

Основные результаты работы были апробированы в рамках выполненных национальных и международных научно-исследовательских проектов, а также представлены и обсуждены на национальных и международных научных конференциях: 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 XX1 века”, Москва, 2003; Конференции научно-преподавательского состава МолдГУ “Bilanţul 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 „Biodepolution et environnement”, Institute Pasteur, Paris, France, 2006; Simpozion internaţional „Tehnolohii 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 „Prioritățile chimiei pentru o dezvoltare durabilă”, Bucureşti, România, 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; Conferinţa Internaţională „Inventica 2013” Universitatea Gh.Asachi, Iaşi, România, 2013; XI Научно-практическая международная конференция „Покрытия и обработка поверхности”, Москва, 2014.

Результаты работы также представлены на Международных Выставках по изобретениям, промышленной собственности и трансферу новых 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 и справочных пособия (книги), 2 обзорные информации (книги), 21 статья в международных и национальных научных журналах, 12 статьей 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 включает следующие разделы: аннотацию на румынском, английском и русском языках, список сокращений, введение, шесть глав, общие выводы и рекомендации, список цитируемой литературы из 441 наименования, приложения, декларацию об ответственности и CV автора. Работа изложена на 242 страницах и содержит 17 таблиц и 113 рисунков.

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

Краткое содержание основных глав диссертации.

В **ВВЕДЕНИИ** сформулированы актуальность проблемы, основная цель и задачи исследований, научная оригинальность и практическая ценность полученных данных, отмечены принципиально новые результаты для науки и техники, представлены основные положения, выносимые на защиту, приведено краткое содержание основных глав.

Глава 1. АНАЛИЗ СИТУАЦИИ В ОБЛАСТИ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ МЕТОДОВ ОБРАБОТКИ ТЕХНОГЕННЫХ СТОЧНЫХ ВОД. Приводится аналитический обзор научно-технической и патентной литературы, описывающей особенности состава и процессов очистки и регенерации техногенных сточных вод; на основе анализа литературных данных сформулированы задачи и перспективы дальнейших исследований.

Глава 2. МЕТОДЫ И АППАРАТУРА ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЙ. Представлены объекты, методы исследований, а также стандартная и оригинальная аппаратура, использованные при разработке процессов, направленных на защиту окружающей среды от загрязнений.

Глава 3. ВЛИЯНИЕ СОСТАВА И РАСПРЕДЕЛЕНИЯ КОМПЛЕКСОВ *d*-МЕТАЛЛОВ В СТОЧНЫХ ВОДАХ НА ПРОЦЕССЫ ИХ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ. Описаны результаты изучения электрохимического поведения соединений тяжелых металлов (Zn, Cu, Ni, Cd, Cr), состава и распределения их комплексов в аналогах

сточных вод; обоснована целесообразность использования селективных процессов очистки и предложены новые технические решения, направленные на защиту окружающей водной среды от загрязнений; предложен экономичный метод удаления ионов аммония из растворов после извлечения ионов металлов с получением полезных продуктов.

Глава 4. ЭЛЕКТРОДНЫЕ ПРОЦЕССЫ РЕГЕНЕРАЦИИ ЖЕЛЕЗО-СОДЕРЖАЩИХ РАСТВОРОВ НА ПРОТОЧНЫХ ТРЕХМЕРНЫХ ЭЛЕКТРОДАХ. Теоретически и экспериментально исследованы процессы электролиза в поликомпонентной системе, происходящие в объеме ПТЭ из углеграфитовых волокнистых материалов; разработан метод и устройства для безреагентной регенерации высококонцентрированных электролитов железнения с целью обеспечения их непрерывной работы и предотвращения сбросов в природные водные объекты.

Глава 5. КОМБИНИРОВАННАЯ ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКАЯ И БИОХИМИЧЕСКАЯ ОБРАБОТКА ВОДНЫХ СРЕД, СОДЕРЖАЩИХ БЕНЗОТИАЗОЛЫ. Приведены результаты исследований фотокаталитических гомогенных процессов, а также комбинированных фотохимических-микробиологических процессов для деструкционной обработки труднодеградируемых органических токсикантов (ВТ, АВТ); испытаны несколько видов железосодержащих фотоиндукторов: FeNTA, ТОКFe, ЦАКFe, а также $Fe(ClO_4)_3$; разработаны новые типы комбинированных фото- и биореакторов проточного типа.

Глава 6. КОМБИНИРОВАННЫЕ ФЕРРИТИЗАЦИОННЫЕ ПРОЦЕССЫ ОБРАБОТКИ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ СТОЧНЫХ ВОД. Приводятся результаты исследований электрохимической ферритизационной обработки металл-содержащих сточных вод при различных температурных режимах; установлены оптимальные условия для формирования ферромагнитных осадков; подтвержден механизм автокатализа при введении формировании ферритных осадков при введении магнетита в холодные растворы; рассмотрены процессы гальванокоагуляционной очистки, основанные на растворении железа в поле короткозамкнутого гальванического элемента железо-кокс, осуществляемые без наложения внешнего источника тока. Показано, что ферритизационные методы очистки многокомпонентных сточных вод, позволяют решить ряд существенных технологических и экологических проблем. Предложена Концепция экологически более чистых технологий при обработке техногенных водных систем, включающая три уровня экологизации производства.

1. АНАЛИЗ СИТУАЦИИ В ОБЛАСТИ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ МЕТОДОВ ОБРАБОТКИ ТЕХНОГЕННЫХ СТОЧНЫХ ВОД

1.1. ОСОБЕННОСТИ СОСТАВОВ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ ОЧИСТКИ ТЕХНОГЕННЫХ СТОЧНЫХ ВОД, СОДЕРЖАЩИХ КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ (Zn, Cd, Ni, Cu, Cr)

Техногенное загрязнение водной среды – одна из глобальных проблем современности. Рост промышленности, сельского хозяйства привели к сбросам неочищенным сточных вод, которые приводят к массовому загрязнению поверхностных и подземных вод. Следствием этого является загрязненность природных вод в Молдове, которые по ряду параметров не соответствуют требованиям государственных стандартов [1,2].

Нормативы по сбросам, установленные в Молдове и странах Европейского сообщества, представлены в таблице 1.1. Как видно из этих данных, ПДК по сбросам ряда компонентов, действующие в Молдове, являются более жесткими, чем в других странах. Это обуславливает необходимость разработки усовершенствованных методов и средств, обеспечивающих выполнение повышенных требований к охране окружающей среды.

Таблица1.1. Предельно-допустимые концентрации (ПДК) загрязнений для промышленных сбросов в канализационные системы (в мг/л) [1-3]

Компо-нент	**Бель-гия**	**Фран-ция**	**Герма-ния**	**Ита-лия**	**Голла-ндия**	**Испа-ния**	**Молдова (сбросы в городскую канализацию)**	**Молдова (сбросы в поверхностные воды)**
Al^{3+}	10,0	5,0	3,0	1,0		20	0,7	5,0
Cd^{2+}	0,6	0,2	0,2	0,02	0,2	0,5	0,2	0,1
CN^-		0,1	0,2	0,5	0,2	1,0	1,0	0,4
Cr(VI)	0,5	0,1	0,1	0,2	0,1	0,5	0,2	0,1
Cr(III)	5,0	0,3	0,5	2,0	0,5	3,0	1,3	0,9
Cu^{2+}	4,0	2,0	0,5	0,1	0,5	3,0	0,2	0,1
F^-(общ)	10,0	15,0	50,0	6,0		12	1,5	1,5
Fe (общ)	20,0	5,0	3,0	2,0		5		5,0
Hg^{2+}		0,		0,005	0,05	0,1		0,05
Ni^{2+}	3,0	5,0	0,5	2,0	0,2	5,0	0,8	0,5
NO_2^-		1,0						1,0
P (общ)	2,0	10,0	2,0	10,0	15	5,0	5,0	2,0
Pb^{2+}	1,0	1,0	0,5	0,2		1,0	0,2	0,12
Zn^{2+}	7,0	5,0	2,0	0,5	0,5	10,0	1,0	0,5
ХПК, мг O_2/л	300	150,0	400,0	160,0		1500	500	125

Методы очистки многокомпонентных сточных вод из-за большого разнообразия содержащихся в них загрязняющих веществ и различия их концентраций недостаточно эффективны как из-за трудности достижений необходимых требований очистки, так и

сложности обеспечить рециркулирование и утилизацию содержащихся в них продуктов [7]. Особую значимость приобретают проблемы очистки техногенных сточных вод, содержащих комплексные соединения тяжелых металлов и стойкие органические загрязнители. Их присутствие в воде представляет опасность для здоровья людей, так как они вызывают генетические, желудочные и другие заболевания [52]. Поэтому разработка новых эффективных технологий очистки техногенных вод является предметом жизненной необходимости. Среди динамично развивающихся направлений обработки воды важными являются селективные технологии, основанные на физико-химических процессах, главным образом электрохимических, каталитических и мембранных.

В технологии гальванотехники нашли широкое применение комплексные соединения металлов в составе электролитов (Zn(II), Cr(III) и (VI), Ni(II), Cd(II), Cu(II) и других), поскольку они позволяют улучшить как характеристики процессов электролиза, так и функциональные свойства получаемых покрытий: повысить рассеивающую способность и стабильность работы электролитов, равномерность, защитные и антикоррозионные характеристики. В то же время это усложняет задачу очистки сточных вод. Поэтому прогресс в развитии технологии гальвано-химической обработки поверхности металлов связан с необходимостью обеспечения ее экологической безопасности.

Следует отметить, что в прикладной электрохимии создано самостоятельное направление по изучению кинетики и механизмов разряда металлов из комплексных соединений. Ряд металлов с высоким перенапряжением разряда соответствующих ионов, а также некоторые металлические сплавы можно электрохимически восстановить только из комплексных солей в водных растворах благодаря возможности регулирования потенциала разряда. Достижения в области электрохимии комплексных соединений металлов в настоящее время практически привели во многих случаях к замене простых электролитов на комплексные. Поведение комплексных соединений металлов при их разряде из концентрированных электролитов в технологии гальваностегии обобщено в публикациях [8, 9] и других.

Процессы комплексообразования в промышленных сточных водах, содержащих соединения тяжелых металлов, отличаются рядом особенностей, которые состоят в следующем. Поскольку концентрации ионов металлов в гальванических сточных водах, образующихся при обработке поверхности металлов и сплавов, как правило, довольно низки, то достаточно присутствия даже небольших количеств координационно-активных веществ, чтобы аква-комплексы с ионами тяжелых металлов преобразовались в другие, более устойчивые комплексы. Кроме того, в сточных водах от процессов металлизации

печатных схем и полимерных изделий могут содержаться, помимо координационно-активных веществ, также восстановители (формальдегид, гипофосфит или борогидрид натрия и др.), которые приведут к понижению степени окисления ионов тяжелых металлов в сточных водах (например, соединения меди (II) могут восстанавливаться до соединений меди (I), хрома (VI) – до хрома (III), олова(IV) – до олова (II) и т.д.) Поэтому можно ожидать образования комплексов одного и того же *d*-элемента, находящегося в растворе, с различной степенью окисления центрального атома в координационной сфере и разными по составу и устойчивости комплексами [10].

В практическом отношении наиболее распространенными лигандами в гальвано-химических процессах являются соли аммония, а также пирофосфат-, цитрат-, тартрат-ионы, органические амины и другие координационно-активные соединения, образующие достаточно прочные соединения с d-металлами (Zn, Cd, Cu, Ni, Cr) [27]. Однако изучению состава и электрохимического поведения комплексных соединений этих металлов в низкоконцентрированных растворах в условиях растворения металлических анодов (железо, алюминий) до последнего времени не уделялось достаточное внимание. Замещение молекул воды в аквакомплексах металлов на лиганды, образующие более прочную химическую связь с ионами металлов, приводит к изменению равновесного потенциала электрода и в катодных процессах восстановления металлов, что в свою очередь, влияет на адсорбцию лигандов и самих комплексных ионов.

Несмотря на ряд публикаций в области процессов очистки вод с низкой концентрацией активных компонентов и невысокой электропроводностью растворов [11,12], самостоятельного направления в теории и практике электрохимических процессов очистки сточных вод от комплексных соединений металлов не создано.

На основе теории переноса заряда установлен стадийный механизм переноса электронов в катодных процессах [13]. При этом энергия активации одностадийного переноса меньше, чем при переносе всех электронов в одном акте. Изучение механизма электродных реакций показало, что во многих случаях в электрохимической стадии участвует комплексный ион, который по составу и структуре отличается от комплекса, преобладающего в объеме раствор электролита. Это свидетельствует о наличии предшествующей разряду химической стадии, которая может быть связана с частичной диссоциацией комплекса. Например, согласно исследованиям Н.В. Гудина [14,17], в моноэтаноламиновом электролите меднения при pH=9 преобладает комплекс состава $[Cu(МЭА)_3]^{2+,}$ а активной формой является ион $[Cu(МЭА)_2]^{2+}$. Таким образом, переносу заряда в электрохимических процессах разряда металлов предшествует химическая

реакция отщепления одного иона лиганда.

Многие из перечисленных металлов обладают амфотерными свойствами и в щелочной среде могут образовывать гидроксидные комплексы типа $[Me(OH)_n]^{(z-n)}$, которые являются водорастворимыми в широких пределах pH. Поэтому реагентная (щелочная) обработка стоков, содержащих такие металлы, является неэффективной. В присутствии лигандов гидроксиды металлов вступают в реакции комплексообразования, которые можно представить в общем виде следующими схемами:

$$Me(OH)_z\downarrow + nNH_3 \rightarrow [Me(NH_3)_n]^{z+} + z\ OH^- \quad (1.1)$$

$$Me(OH)_z\downarrow + nP_2O_7^{4-} \rightarrow [Me(P_2O_7)_n]^{z-4n} + z\ OH^- \quad (1.2)$$

$$Me(OH)_z\downarrow + nCit^{3-} \rightarrow [Me(Cit)_n]^{z-3n} + z\ OH^- \quad (1.3)$$

$$Me(OH)_z\downarrow + nTart^{2-} \rightarrow [Me(Tart)_n]^{z-2n} + z\ OH^- \quad (1.4)$$

$$Me(OH)_z\downarrow + nOx^{2-} \rightarrow [Me(Ox)_n]^{z-2n} + z\ OH^- \quad (1.5)$$

$$Me(OH)_z\downarrow + nH_2NR \rightarrow [Me(H_2NR)_n]^{z+} + z\ OH^- \quad (1.6)$$

В зависимости от pH водной среды число координированных атомов лиганда (n) может меняться в широких пределах, что накладывает определенные трудности в интерпретации данных при электролизе [6]. В отношении понимания механизмов процессов высказывались различные точки зрения. Согласно первой из них, предполагается, что несмотря на исключительно малую концентрацию свободных ионов металлов в лиганд-содержащих растворах, на катоде разряжаются простые катионы [8]. В пользу такого механизма выдвигают представления об ускорении диссоциации комплексных ионов в двойном электрическом слое. Однако это до настоящего времени не получило экспериментального подтверждения. В других работах развито предположение о непосредственном разряде на катоде комплексных ионов. Фрумкин А.Н. с сотр. в своих работах [13] на основании теории замедленного разряда обосновал это влиянием отталкивающего воздействия отрицательного заряда поверхности катода за счет деформации анионов в двойном электрическом слое и их ориентацией как диполей. Согласно третьей точке зрения [15,16], металл выделяется на электроде в результате вторичного процесса.

Серьезные затруднения в процессах освобождения гальванических стоков от ионов тяжелых металлов вызывают аммиак и аминосоединения, которые в щелочной среде образуют с ионами металлов растворимые комплексы. Поэтому обработку таких стоков следует вести, не прибегая к сильному их подщелачиванию. В ряде случаев применения комплексных соединений в гальванотехнике можно избежать путем перехода от

стационарного к импульсному электролизу с программируемым режимом тока [16]. Однако такой подход проблематичен из-за отсутствия серийного производства источников импульсного тока большой мощности, и по экономическим соображениям.

Соли аммония в растворах при повышенных pH в щелочную сторону могут образовывать аммиак по известной схеме:

$$NH_4^+ + OH^- \Leftrightarrow NH_3 + H_2O \quad (1.7)$$

Образующиеся молекулы аммиака могут участвовать в процессе комплексообразования с ионами тяжелых металлов, присутствующими в водных растворах в виде аквакомплексов, заменяя то или иное число молекул координированной воды по реакции:

$$[Me(H_2O)_n]^{z+} \; mNH_3 \Leftrightarrow [Me(NH_3)_m(H_2O)_{n-m}]^{z+} + mH_2O \quad (1.8)$$

Аммиак, как известно, во многом аналогичен по своим координационно-активным свойствам с органическими аминами [14], что позволяет моделировать электрохимическое поведение целого семейства комплексных соединений того или иного тяжелого металла.

Так, промышленные стоки от процессов цинкования могут существенно различаться между собой, что обусловлено составом применяемых электролитов. При этом на предприятиях в настоящее время широко применяются аммиакатные электролиты цинкования (ГОСТ 9.305-84), которые отличаются лучшими гальваностегическими (но не экологическими) характеристиками [18, 19]. Показано, что аммиакатные электролиты для осаждения Zn и Ni сплавов [20-22,28,29] содержат преобладающие комплексные ионы двухвалентных металлов $Zn(NH_3)_4^{2+}$ и $Ni(NH_3)_6^{2+}$ в широком интервале pH. Одновременное присутствие аммония и аммиака позволяет буферировать среду и обеспечивает комплексообразование.

Представляют интерес исследования по распределению аммикатных комплексов цинка в рабочих электролитах, в зависимости от pH, описанные в работе [23]. При этом наблюдалось образование ряда комплексов, состав которых зависит от pH раствора. Отмечена важность не только лигандных свойств NH_3, но и их влияние на качество цинковых покрытий и препятствование образованию дендритов при электроосаждении. Это объясняется тем, что молекула аммиака содержит неспаренные электроны, которые определяют дипольный момент комплексов, что способствует их взаимодействию в неоднородном электрическом поле на границе раздела фаз металл - раствор. Изучение составов комплексов в зависимости от pH в системе $Zn\text{-}Cl^-\text{-}NH_3\text{-}H_20$ в растворах разной концентрации показало, что хлоридные комплексы преобладают при pH<4,5, в то время

как аммонийные комплексы наблюдаются в области pH >8,5, до тех пор, пока образующаяся твердая фаза ZnO не ограничит растворимость цинка при pH >11 [24].

Проведенные вольтамперометрические исследования позволили оценить электрохимическое поведение различных комплексов и механизм разряда металла в зависимости от pH. Показано, что лиганды играют важную роль в переносе заряда и поверхностной диффузии комплексов цинка. Однако эти данные характеризуют только высококонцентрированные хлорид-аммонийные электролиты электроосаждения цинковых покрытий, и не могут использоваться для характеристики низкоконцентрированных промывочных сточных вод.

Процесс электрохимического восстановления цинка из рабочих аммонийных электролитов описан в работе [25]. С помощью поляризацонных исследований и хроноамперометрии показано, что разряд иона цинка на катоде происходит из $Zn(NH_3)_2^{2+}$, в то время как в растворе преобладает комплекс $Zn(NH_3)^{2+}$. Однако результаты этого исследования не могут быть непосредственно отнесены к электролизу в низкоконцентрированных растворах.

В работе [26] дано описание реагентного метода очистки металл-содержащих сточных вод, содержащих комплексные соединения, включая аммонийные. Этот подход предлагается в качестве альтернативы традиционной очистке щелочными реагентами и включает обработку гальванических сточных вод дитиокарбаматами, что приводит к образованию труднорастворимых хелатных комплексов. Однако этот метод является дорогим из-за высокой стоимости реагента и недостаточно эффективным, не обеспечивающим требования сброса воды в природные водохозяйственные объекты. Имеется также трудность утилизации образующихся хелатных соединений.

В гальванотехнике применяются, помимо цианидных электролитов меднения, кислые и пирофосфатные электролиты. Последние из них находят более широкое применение, поскольку предотвращают контактное восстановление меди на стальные изделия и позволяют проводить процесс меднения в одну стадию без подслоя никеля. Однако в литературе отмечается недостаток теоретически обоснованных исследований электрохимического поведения пирофосфатных комплексов при очистке сточных вод.

Стоки производства гальванических и анодно-оксидных покрытий, содержащие соединения хрома (VI), относятся к экологически наиболее опасным загрязнениям природных водоём и почв. Проблемы обезвреживания таких стоков сложнее, чем освобождение от других ионов тяжелых металлов.

Хром относится к *d*-элементам с наименее заполненным внешним электронным слоем, по сравнению с другими тяжелыми металлами. Следствием этого является наличие у хрома нескольких степеней окисления, среди которых чаще других встречаются Cr(VI), Cr (III) и Cr (II). Такой набор состояний окисления хрома в его соединениях определяет и электрохимическое поведение последних в водных растворах: низкие степени окисления хрома в электродных реакциях могут переходить в высшие, а соединения хрома из высших форм его окисления могут восстанавливается как электрохимически, так и химически до промежуточных состояний окисления, вплоть до нулевой. В то же время наличие комплексных солей металлов в растворах сточных вод создает проблемы при их очистке как химическими, так и электрохимическими и другими методами.

Значения pH гидратообразования зависят от вида ионов металлов и их концентраций в обрабатываемой воде. В зависимости от вида катиона от начала до полного осаждения они составляют: Fe^{2+} - 7,5÷9,7; Fe^{3+} - 2,3÷4,1; цинк (Zn^{2+}) - 6,4÷8,0; хром (Cr^{3+}) - 4,9÷6,8; никель (Ni^{2+}) - 7,7÷9,5; кадмий (Cd^{2+}) - 8,2÷9,7 [24, 30]. Эти значения могут меняться в присутствии некоторых комплексообразующих веществ и должны устанавливаться в зависимости от конкретных условий производства.

В целом можно сказать, что наличие комплексообразования в сточных водах накладывает дополнительные трудности очистки сточных вод от ионов тяжелых металлов. В связи с этим изучение поведения комплексов металлов при электролизе низкоконцентрированных сточных вод важно для совершенствования методов их электрохимической очистки. Вместе с тем, серьезных исследований в этой области практически не проводилось, что обусловило соответствующую постановку задач в наших исследованиях.

1.2. СЕЛЕКТИВНАЯ РЕГЕНЕРАЦИЯ d-МЕТАЛЛОВ ИЗ СТОЧНЫХ ВОД НА ТРЕХМЕРНЫХ ЭЛЕКТРОДАХ

1.2.1 Электродные процессы в условиях интенсивного массообмена

Электрохимическое восстановление тяжелых металлов из разбавленных растворов, описываемое уравнением общего вида: $Me^{z+}\cdot xH_2O \xrightarrow{+ze} Me^0 + xH_2O$, связано с образованием новой фазы (осадка) на электроде, непрерывным изменением характеристик поверхности катода и его энергетической неоднородности. Кроме того, всегда нужно учитывать протекание сопряженной реакции выделения водорода, причем большое значение имеет величина перенапряжения и механизм выделения водорода на поверхности металла [31].

По мере уменьшения концентрации ионов металлов в растворе резко снижается выход по току, что делает нерентабельным электрохимический процесс извлечения металлов (рис. 1.1) на плоских электродах [32]. Так, при электроосаждении меди из сульфатных растворов при 25°С и концентрации ионов Cu(II), в г/л: 6,4; 0,064 и 0,00064, значения предельной плотности тока диффузии составляют, в А/дм^2: 1,4; 1,4·10^{-2} и 1,4·10^{-4}, соответственно.

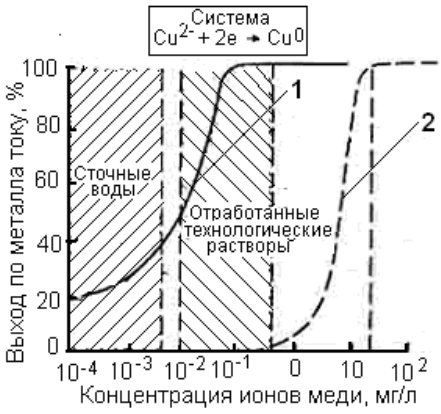


Рис. 1.1. Изменение выхода по току при электрохимическом извлечении меди в зависимости от ее концентрации в растворе: 1 – электрод с высокой удельной поверхностью; 2 – плоский электрод [32]

Поэтому увеличение производительности процесса и извлечения металла из растворов может быть обеспечено повышением электродной поверхности и улучшением массопереноса. Вместе с тем, диффузионные ограничения являются характерными для процессов электроэкстракции металлов из низкоконцентрированных электролитов, а скорость протекания их определяется величиной предельного диффузионного тока.

Удельная электродная поверхность может быть увеличена несколькими путями: применением перфорированных, сетчатых или жалюзных электродов, использованием в качестве электрода насыпного слоя порошка или мелкой обрези металла, применением псевдоожиженного слоя катодного материала или пористых проточных электродов [33-41].

Существует целый ряд методов улучшения коэффициента массопереноса в электролите [42-47]: увеличение скорости протока электролита путем перемешивания или интенсивного прокачивания, применение вибрации, механических колебаний, ультразвука, использование специальных активаторов турбулентности для увеличения локального массопереноса и т.п. Кроме того, значительное увеличение

массопереноса достигается при использовании вращающихся дисковых или цилиндрических электродов.

С термодинамической точки зрения, процесс электровосстановления металлов может протекать при очень низких их концентрациях в растворе, если потенциал E для системы Me/Me^{Z+} поддерживать существенно более отрицательным по отношению к стандартному потенциалу $E^{o}_{Me/Me^{z+}}$ [48]. Тогда:

$$C_{Me/Me^{z+}} = C^{+} \cdot \exp\left[\frac{zF}{RT}\left(E - E^{0}_{Me/Me^{z+}}\right)\right] \qquad (1.9)$$

В электрохимическом реакторе объемом V производительность процесса P определяется как количество осажденного металла dm во времени dt. Тогда $p = \frac{1}{V} \cdot \frac{dm}{dt}$ (1.10). Согласно закону Фарадея, dm пропорционально заряду $A \cdot D_k \cdot idt$, т.е.: $dm = A \cdot D_K idt \frac{M}{zF}$ (1.11), где D_k – плотность тока, А – реальная площадь электрода, M – атомный вес осаждаемого металла. Оптимальные условия процесса будут реализованы тогда, когда скорость гетерогенной реакции приобретает максимум при минимальной плотности лимитирующего тока диффузии, т.е при $i = i_l$:

$$i_l = -zFD_{Me^{z+}} \frac{C_{Me^{Z+}}}{\delta} = -zFK_M C_{Me^{Z+}}$$

(1.12) где $D_{Me^{z+}}$ - коэффициент диффузии, δ – толщина диффузионного слоя Нернста, и $K_m = D/\delta$ - коэффициент массопереноса. При замене плотности тока i в уравнении (1.12) на C_l, производительность процесса может быть выражена формулой [32]:

$$P = D_k \cdot M \cdot a_e \cdot K_m \cdot C_{Me_{z+}} \cdot \eta \qquad (1.13)$$

Эта формула является ключевой для конструирования электрохимических реакторов применительно к процессам извлечения металлов при обработке сточных вод. При этом для данной концентрации металла $C_{Me^{z+}}$, высокий коэффициент массопереноса K_m, большая удельная площадь электрода $a_e = A/V$ и высокий выход металла по току являются существенными факторами для обеспечения необходимой производительности процесса.

В целях интенсификации электрохимических процессов предложено использование подвижных активаторов турбулентности [49], представляющих собой кипящий слой неэлектропроводных (стекло, полимеры и др.) частиц [50]. В этом случае коэффициент массопереноса увеличивается в 5-8 раз. Предложена зависимость коэффициента массопереноса от гидродинамических условий [44]:

$$K = A \cdot u \cdot S_c^{-0,67} \left(\frac{\mathrm{Re}}{1-\varepsilon} \right)^{-0,39} \left(\frac{d_p}{d_\varepsilon} \right)^{-0,39} \qquad (1.14)$$

где u – скорость потока электролита; ε - пористость; d_p, d_ε - диаметры частиц и каналов слоя; S_c, Re - критерии Шмидта и Рейнольдса; A – коэффициент. Уравнение справедливо для $0,936 < \mathrm{Re}/(1-\varepsilon) < 67$.

В последние годы были разработаны различные типы электрохимических реакторов, направленных на оптимизацию процесса электролиза в соответствии с ключевой формулой (1.13). Их особенностью является высокая удельная поверхность электродов и высокий коэффициент массопереноса. На основании этих критериев реакторы могут быть подразделены на три группы [32]:

- с улучшенным массопереносом и обеспечением более высокой плотности тока (D_k), но со сравнительно малой площадью электродов в ячейке. Примером являются GBC-реактор с вибрирующими электродами или электролитами [51], системы Pump-cell [52], Chemelec-cell [53], ECO-cell [54], Beat rod-cell [11,12];

- реакторы с размещением многоэлектродных систем в малом объеме: Swiss-roll [55], ECE-cell [56], мультикатодные ячейки [42,57,58];

- реакторы с использованием трехмерного пространства (3D-электродов). Примером являются ячейки упакованного слоя [34-36], ячейки с псевдожиженным слоем [37-41], ячейки, скатанные в трубу [42,43], а также проточные трехмерные электроды из углеродных волокнистых материалов, исследованные в работах В.К. Варенцова с сотр. [59-65] и RETEC-ячейки [66].

Другой характеристикой процессов являются состояние конечных продуктов электролиза, которые также можно разделить на 3 типа: 1) извлекаемый металл выделяется на катоде в виде порошка [67], 2) в виде плотного осадка или 3) в виде концентрированного раствора (концентрационные ячейки).

Процессы извлечения металлов различаются также по используемому типу электродов: неподвижные электроды с развитой поверхностью для концентрирования раствора (Swiss-roll, ECE-cell), электролизер Беньона-Ньюмена [68], электроды с вращающимся катодом (Pump-cell, Eco-cell); электроды с кипящим или подвижным слоем частиц (псевдоожиженный катод “Chemelec” [69]; трехмерный электрод G. Kreysa [70]. Применение катодов с развитой поверхностью позволяет значительно увеличить силу тока по сравнению с обычным электролизом с плоскими электродами. Среди них к процессам непрерывного действия с псевдоожиженным катодным слоем относятся Pump-

cell, Eco-cell, остальные процессы — периодического действия. Отметим, что аппараты непрерывного действия отличаются некоторой сложностью конструкций.

Процесс Беньона-Ньюмена создан в Калифорнийском университете (США) [71-73]. Аппарат для осуществления процесса имеет два одинаковых высокоповерхностных электрода, которые поочередно выполняют роль анода и катода, представляющие собой насыпной слой гранул углерода. Катодный слой функционирует в условиях предельного тока. Остаточное содержание металла в очищаемом электролите может быть менее 10^{-4} г/л. Конечными продуктами процесса являются очищенный от ионов металла раствор и концентрат с высоким содержанием извлекаемого металла.

Процесс G. Kreysa разработан в исследовательском институте фирмы “Dechema” (ФРГ) [74]. Основным принципом процесса является использование трехмерного электрода в виде неподвижного насыпного слоя, в каждой точке которого достигается плотность предельного диффузионного тока. Это обусловлено низкими омическими потерями и органическими в плоскости трехмерного электрода.

Многочисленные версии применения таких пористых электродов описаны в литературе [75-78]. Для прямоугольной ячейки при предельной диффузионной плотности тока выведено уравнение оптимальной толщины слоя загрузки [79]:

$$h_{опт} = \sqrt{2\varepsilon K_S \Delta\eta \big/ a_c z F K_M C_{Me^{Z+}}} \qquad (1.15)$$

где ε - пористость трехмерного электрода, а Δη – интервал перенапряжений, соответствующих преобладающей величине предельной диффузионной плотности тока на соответствующей микрокинетической поляризационной кривой. Согласно этому уравнению, оптимальная величина слоя катодной загрузки возрастает с уменьшением концентрации ионов металла. Это позволило предложить конструкцию ячейки, которая может работать при малых концентрациях ионов извлекаемых металлов.

Процесс “Swiss-roll” был создан в Швейцарском федеральном технологическом институте (Цюрих) и запатентован в США в 1977 г. [80]. Для его осуществления предложен аппарат, имеющий высокую поверхность катода, выполненного в виде спирали. Электролиз проводят в потенциостатическом режиме, причем межэлектродные расстояния чрезвычайно малы. Турбулентный режим течения электролита (Re >3000) позволяет эффективно проводить селективное извлечение осадка металла высокой чистоты. Этот реактор является примером расположения плоских электродов в малом объеме.

Фирмой “Dupont de Nemours” запатентован аппарат “ECE-cell”, в котором в качестве электродов используются сетки из нержавеющей стали, разделенные пористыми

диафрагмами и скрученные в виде рулона [56]. В таком электролизере обеспечиваются большая удельная электродная поверхность и слабое сопротивление потоку электролита при скоростях протока 1-10 см/с и плотностях тока 1000-2000 А/дм^2. Получаемый концентрированный электролит обрабатывают в аппарате с плоскими электродами.

В электролизере “ECO-cell” получают металлические порошки в режиме диффузионного контроля на вращающемся цилиндрическом катоде, который размещен внутри концентричного анода, причем при вращении электрода даже с низкими скоростями осуществляется интенсивный турбулентный режим течения электролита [54].

Насосные ячейки (Pump-cell) являются ротационным аналогом капиллярной пространственной ячейки [81]. Они включают два дисковых электрода, подсоединенных к источнику постоянного тока, и биполярный ротационный диск, смонтированного между ними. Поток электролита радиально протекает от центральной трубы во внешнее пространство. Образование металлического порошка происходит в двух междисковых пространствах. С помощью электролизера “Pump-cell” можно обрабатывать растворы с концентрацией металла 0,05-1 г/л, при этом применяются плотности тока до 100 А/дм^2. Преимуществом такой конструкции является то, что коэффициент массопереноса может быть проконтролирован независимо от скорости потока электролита и времени пребывания раствора в ячейке.

Определенный интерес представляет направление использования порошкообразных псевдоожиженных электродов (ППЭ) для электролитического извлечения металлов из низкоконцентрированных электролитов. Теория и практика применения этих технологий известны достаточно хорошо. Имеется значительное количество публикаций, содержащих описание конструкций электролизеров и примеры их использования [82]. Эти работы были продолжены в институте общей и неорганической химии АН Украины [50] и в Московском университете тонкой химической технологии [83]. Основным принципом процесса является создание псевдоожиженного слоя электропроводных и неэлектро-проводных частиц, которые находятся под определенным потенциалом. Обычно такой слой образуется под действием восходящего потока обрабатываемого электролита. Псевдоожижение электрода может достигаться и другими способами, например, продувкой газом или вибрацией.

Среди преимуществ ППЭ по сравнению с традиционными плоскими электродами отмечается их высокая удельная поверхность, высокий коэффициент массопереноса, простота осуществления теплоотвода, легкость добавления или удаления из аппарата электродного материала, возможность создания непрерывного процесса.

Псевдоожиженные электроды не лишены и некоторых недостатков, среди которых - осаждение металла на токоподводе, зарастание мембраны, а также агломерация частиц при возрастании их концентрации. Многие исследователи отмечают также еще одну их важную особенность: в отличие от насыпного электрода здесь наблюдаются зоны противоположной полярности [33-36]. Причинами появления таких зон, которые могут занимать до 85% высоты слоя, являются неправильный режим ожижения и наличие в растворе окисляющих агентов. Наличие таких зон приводит к падению выхода по току (в результате неравномерного распределения потенциала выход по току меньше 80%). При уменьшении плотности тока, а также сопротивления материала электрода выход по току увеличивается.

Таким образом, имеется достаточно большой теоретический и практический потенциал для практического применения методов с использованием пористых проточных электродов для интенсификации процессов очистки сточных вод от ионов цветных и тяжелых металлов. В связи с этим представляет особый интерес применение новых материалов с высокоразвитой активной поверхностью, к которым относятся, в частности, углеродные волокнистые материалы (УВМ).

1.2.2. Электрохимическая обработка низкоконцентрированных сточных вод с использованием проточных трехмерных углеграфитовых электродов

Проточные углеграфитовые электроды, являющиеся одной из разновидностей ПТЭ, получили широкое распространение в ряде областей теоретической и прикладной электрохимии [84]. К трехмерным относятся электроды взвешенного слоя (суспензионные, псевдоожиженные, магнитокипящие) и зажатого слоя, представляющие собой слой электропроводящих частиц, пластин, сеток или графитизированный войлок, помещенный между перфорированными пластинами для фиксации его положения в пространстве, а также электропроводные пористые матрицы, например, из металла.

Большое количество работ, появившихся в последние годы и посвященных использованию ПТЭ, связано с возможностью существенной интенсификации электрохимических процессов, особенно в случае растворов с низкими концентрациями электроактивных компонентов [85]. Это достигается прежде всего благодаря их высокой реакционной поверхности и интенсивному массопереносу.

В обзоре Hampson и McNeil [86] приводится сравнительный анализ различных модификаций пористых и проточных электродов, а также реакторов на их основе, однако в нем недостаточно отражены характеристики электродов на основе УВМ.

Вопросы катодного восстановления металлов изучались в Новосибирске под руководством проф. Р.Ю. Бека [87]. Там же группой исследователей под руководством проф. Варенцова В.К. в последние годы изучены процессы селективного извлечения на углеграфитовых ПТЭ более 25 металлов и их сплавов из низкоконцентрированных растворов и сточных вод [88-92]. Разработаны теоретические и технологические основы этих процессов, многие из которых нашли практическое применение в производстве.

Работе ПТЭ в условиях предельного тока посвящены многочисленные исследования, относящиеся к процессам электрохимического извлечения металлов преимущественно из разбавленных растворов [93-96]. При этом было показано, что с уменьшением концентрации ионов извлекаемого металла становится возможным эффективное использование более толстых слоев электродов. Толщина электрода в этих условиях зависит также от соотношения потенциалов, соответствующих началу выделения металла и водорода, характеристик электролита и электрода, в том числе от соотношения электропроводимости жидкой и твердой фаз. Также установлено [97], что при использовании в качестве ПТЭ углеродных волокнистых материалов доступная для электролиза величина поверхности электрода, при условии ведения процесса на предельном диффузионном токе, примерно равна суммарной боковой поверхности углеродных нитей.

Отмечено [98], что в реальных условиях работы УВМ предельный ток по всей толщине электрода достигается редко. В этом случае эффективность работы пористого электрода определяется распределением поляризации по его толщине. Показано, что в зависимости от плотности тока происходит смещение поляризации по толщине электрода, причем внутри электрода имеется зона с минимумом поляризации, в то время как участками с максимальной поляризацией могут быть тыльная или фронтальная сторона электрода. Изменение поляризации в области ее минимальных значений в зависимости от габаритной плотности тока представляет собой кривую с максимумом. Положение минимума поляризации может смещаться к тыльной либо фронтальной стороне электрода или находиться посередине, в зависимости от соотношения электропроводности материала электрода и раствора. В отдельных случаях возможен переход поляризации в анодную зону [98, 99], что объясняется наличием омических потерь внутри электрода.

Экспериментально было показано [94, 100,101], что от распределения поляризации и концентрации реагента по толщине УВМ зависит распределение плотности тока, а следовательно – и эффективность работы электрода. В свою очередь на эти факторы влияют скорость и направление потока раствора, толщина и свойства материала электрода и другие параметры.

Интересными представляются результаты исследованного В.К. Варенцовым с сотр. [102-104] извлечения металлов (Pb, Sn, и Cu) при их совместном присутствии в тиомочевинных растворах. Было показано, что равновесный потенциал Cu-электрода (-0,45 В) в данных условиях значительно отрицательнее равновесных потенциалов Sn (-0,17 В) и Pb (-0,25 В). В связи с этим последние два металла выделяются без осаждения меди. Степень извлечения олова и свинца возрастает в процессе электролиза, а выход по току этих металлов падает. С уменьшением исходной концентрации металлов в растворе высокая степень извлечения Sn и Pb достигается при более низких i_K. Учитывая высокую электропроводность раствора, в изученном процессе использованы как низко-, так и высокоэлектропроводные УВМ.

Проблемы использования ПТЭ также явились предметом изучения западных исследователей. Так, Lanza с сотр. [105] исследовали процессы электровосстановления Zn из хлоридных растворов и особенности распределения тока в объеме пористых электродов. Вольтамперометрическим методом определен интервал потенциалов, в котором процесс восстановления цинка контролируется массопереносом. В используемой модели ячейки удалось достичь снижения содержания цинка в растворе с 50 до 0,1 мг/л за 20-40 минут обработки.

Roberts и Yu [106] показали, что при pH 3,5, плотности тока 400 А/м^2 и скорости протока раствора 1,11 см/сек содержание ионов Cr(VI) в сточных водах может быть снижено с 50 мг/л в 10 раз за 4 ч работы реактора с ПТЭ. При этом основными факторами, влияющими на эффективность процесса, являются pH и плотность тока. Вместе с тем при повышении pH скорость восстановления Cr(VI) снижается в связи с образованием гидроксида Cr(III) и экранированием активной поверхности ПТЭ. С увеличением плотности тока скорость восстановления хрома снижается.

Bennion и Newman [107] изучали электроэкстракцию меди из очень разбавленных растворов на насыпные проточные графитовые электроды при скорости протока раствора 0,2 см^3/см^2/мин сквозь электрод толщиной 6 см. Полярность электродов менялась с катодной на анодную по мере насыщения их восстановленным металлом. По оценкам авторов, предложенный ими процесс экономически выгоден, так как стоимость извлекаемой меди выше стоимости реактора.

Nava с сотр. [108] исследовали массоперенос и распределение потенциала при обработке медь-содержащих аналогов промывочных вод в реакторах различной конструкции с использованием стеклографитовых электродов. Однако такой материал

катода не обладает достаточно высокой электропроводностью, что обуславливает повышенное омическое сопротивление и соответствующие энергозатраты.

На основе сравнительного анализа различных методов извлечения Ni из разбавленных растворов Koene и Jansson [109] был сделан вывод о более высокой эффективности использования двух- и трехмерных катодов. Вопросы электропроводности графитовых электродов и массопереноса в реакторах рассматривались Coeuret с сотр. [110]. В экспериментах использовалась ткань из углеродных волокон, применяемая для создания композиционных материалов, однако было обнаружено, что вследствие низкой электропроводности выбранного материала фактически работает только внешний слой электрода, что не позволяет рассматривать его как трехмерный.

Процессы, протекающие в электрохимической ячейке с использованием пористых графитовых электродов с неразделенными электродными пространствами, обсуждаются в работе [111]. При этом показано, что наиболее высокая степень превращения электроактивных компонентов, составляющая 90%, достигается при их повышенных концентрациях и низкой скорости протока раствора - 0,1 мм/с.

Ввиду сложности электрохимической системы и взаимосвязи множества факторов, влияющих на процессы электролиза на пористых электродах, было предложено использование математической модели процесса [112,113]. Достижения, связанные с исследованиями и практическим применением ПТЭ, стали возможны благодаря математическому моделированию электродных процессов в их объеме, так как экспериментальные методы исследования процессов в глубине пористого электрода затруднены.

Изучение теоретических закономерностей работы трехмерных электродов было начато еще в 40-50 годах XX в. [114-117] применительно к химическим источникам тока. Эти работы послужили основой для теоретического описания процессов, происходящих в объеме таких электродов. При этом использовалась квазигомогенная модель, ранее предложенная Зельдовичем Я.Б. [118], которая позволила упрощенно рассматривать структуру ПТЭ путем решения одномерной задачи вместо трехмерной.

В работе [119] впервые была сформулирована задача о распределении потенциала и тока в объеме пористого электрода. Дальнейшее развитие теоретических положений о распределении поляризации и концентрации электроактивного вещества по глубине объемно-пористого электрода для случая вынужденной конвекции при параллельном направлении потока раствора и линий электрического поля приведено в работе [120]. Такая задача представляет собой систему дифференциальных уравнений

$$\frac{d^2(\Delta E)}{dx^2} = \frac{\text{Н}_T + \text{Н}_{ж}}{\text{Н}_T \cdot \text{Н}_{ж}} S_j(\Delta E, c)$$

$$\frac{dc}{dx} = \frac{S}{m_V nF} j(\Delta E, c)$$

с граничными условиями:

$$\frac{d(\Delta E)}{dx}\Big|_{X=0} = \frac{J}{H_T} \qquad \frac{d(\Delta E)}{dx}\Big|_{X=L} = -\frac{J}{H_Ж}$$

(1.17)

Систему уравнений (1.17) обычно решают численными методами, за исключением некоторых частных случаев, когда возможно аналитическое решение. Имеются также аналитические уравнения, которые позволяют оценить ряд параметров при проведении электролиза в условиях предельного диффузионного тока. Например, в работе [121] приводится соотношение, с помощью которого может быть найдена разность между потенциалами тыльной и фронтальной поверхностей электрода:

$$\Delta E = E_0 - E_L = JL\{1 - R^{-1} - [\ln(1 - R)]^{-1}\} / \text{Н}_Ж A$$

(1.18)

Повышение производительности электрохимического процесса зависит в большей степени от толщины электрода, которая, однако, ограничивается факторами, приводящими к обильному выделению водорода [87]. В связи с упомянутым принципом допустимая толщина электрода составляет:

$$L < \frac{(E_M - E_H)\text{Н}}{nFc_0 m_v R\{1 - R^{-1} - [\ln(1 - R)]^{-1}\}},$$

(1.19)

где E_M и E_H - потенциалы начального выделения металла и водорода, соответственно.

Вместе с тем, приведенные аналитические выражения (1.18) и (1.19) могут служить лишь для приближенной оценки некоторых факторов и распространяются на случаи, когда электрод не работает по всей толщине в условиях предельного диффузионного тока.

Отметим, что имеется большое разнообразие моделей данных процессов, используемых различными авторами. Так, в работе [122] использовано приближение Монте-Карло для моделирования условий электроосаждения внутри пористого электрода, в частности, изучено влияние размера пор катода и диэлектрической постоянной среды на распределение металла в объеме катода.

Другой метод с использованием динамической модели применялся в исследованиях Маслия А.И. с сотр. [123]. При этом изучалось влияние растущего слоя металла и

соответствующего изменения электропроводности матрицы катода на распределение осадка металла в объеме катода. Выявлено, что по мере зарастания металлом тыльной и фронтальной сторон электрода внутри объема электрода образуются участки с низкой электропроводностью, незаполненного металлом. В работе [124] с помощью усовершенствованной модели эти же авторы рассмотрели одновременное осаждение нескольких металлов с различием потенциалов их электровосстановления. Показано, что с учетом кинетики и условий их индивидуального осаждения, в зависимости от соотношения компонентов в электролите, могут быть обеспечены оптимальные условия пространственного распределения и их влияние на конечные показатели процесса и характеристики образующихся осадков. Установлено, что с течением времени электролиза скорость осаждения металлов на фронтальной стороне электрода, близкой к аноду, возрастает, а на противоположной, тыльной стороне катода, – снижается. В результате профили распределения двух осаждаемых металлов внутри электрода существенно различаются. В работе по изучению скорости протока раствора [125] на основе моделирования электродного процесса показано, что скорость осаждения металла возрастает, однако зависимость не носит монотонный характер, проходя через максимум. При этом скорость протока раствора не влияет на количество осажденного металла.

Подробный теоретический анализ распределения тока приводится в работах Newman [126], который вывел уравнения общего вида, описывающие работу пористых электродов. Он показал, что распределение тока и поляризации по глубине электрода определяется как электропроводностью двух фаз, так и активационной поляризацией и массопереносом электроактивных частиц. При этом линейное приближение к Тафелевской кривой не является адекватным описанием реального процесса в условиях неоднородного распределения протекания реакции внутри пористого электрода.

Doherty с сотр. [127] также применяли численное моделирование для изучения распределения потенциала и плотности тока в пористом электроде для электродной реакции, контролируемой либо электронным переносом, либо диффузионными ограничениями, с учетом электропроводности электродного материала. Это дало возможность оптимизировать конструкцию реакторов с пористыми электродами.

В работе Pilone и Kelsall [128] методом моделирования были определены оптимальные условия электроосаждения на пористом графитовом катоде целого ряда металлов – Cu, Fe, Ag. Au. Pb, Pd и др. При этом рассмотрено распределение парциальных плотностей тока, поляризации и концентрации металлов внутри электрода.

Математический анализ влияния параметров ячейки и технологических параметров процесса на работу пористых электродов в условиях перпендикулярного направления потока раствора и тока приводится в работе Dongjuang You с сотр. [129]. Установлено, что чем меньше омическое сопротивление материала катода, тем шире эффективно работающая толщина катода. Этим достигается более однородное осаждение металла на электроде. Побочную реакцию выделения водорода, протекающую наряду с осаждением металла на ПТЭ, учитывают в своей модели авторы [130]. Предполагается, что влияние выделяющегося водорода в процессе осаждения металла на пористые электроды проявляется в частичной блокировке пор. При этом эффективно работающая толщина электрода, а значит и производительность процесса электролиза на нем, увеличивается с возрастанием разницы между равновесными потенциалами начала выделения металла и водорода, электропроводимости раствора материала катода, а также с понижением исходной концентрации ионов металла в растворе.

Особый интерес представляют развитие и теоретическая интерпретация методов математического моделирования, представленные в работах проф. Кошева А.Н. [131-134]. Так, численными методами исследованы процессы электролиза в ПТЭ в условиях предельного диффузионного тока, а также при нестационарном токовом режиме электролиза. Проведено численное исследование закономерностей электроосаждения металлов из разбавленных растворов на ПТЭ.

Таким образом, благодаря моделированию электродных процессов на основе численных расчетов удается получить реальное описание процессов, протекающих на поверхности и в объеме пористых трехмерных электродов. Это позволило оптимизировать условия электролиза при извлечении металлов из разбавленных растворов за счет обеспечения равномерности распределения осаждаемого металла по глубине УВМ и обеспечивает достижение максимальной производительности таких процессов.

Для извлечения металлов из водных растворов могут быть применены промышленно выпускаемые углеродно-волокнистые материалы, изготавливаемые путем термообработки в защитной среде органических волокон, например гидратцеллюлозных или полиакрилнитрилыных, либо материалов на их основе [135]. Процесс получения УВМ включает две стадии: карбонизацию при температурах до 1175 – I773К и графитизацию, протекающую при температурах до 2873 – 3073К. В результате этого получается углеродный скелет с содержанием более 99% углерода, повторяющий форму исходного материала. Выпускаемые УВМ могут представлять собой нити, волокна, ткани и т.д.

Электроды из УВМ обладают большими значениями удельной поверхности, пористости и обеспечивают интенсивный массоперенос в условиях потока жидкости [62, 136]. Помимо этого, они обладают достаточно высокой электропроводностью. Наиболее распространенными являются УВМ марок представленных в таблице 1.2 [88].

Таблица 1.2. Свойства некоторых типов нетканых УВМ

Марка материала	**Удельная реакционная поверхность определенная весовым методом**		**Электропроводимость, См/см**		**Коэффициент пористости, Є**
	Отнесенная к объему УВМ S^B см$^{-1}$	**Отнесенная к весу УВМ S^B см^2/г**	**В сжатом состоянии**	**В свободном состоянии**	
КНМ-450М	77,6	1428	0,0001	0,0006	0,999
КНМ-300	67,0	1427	0,00001	0,0004	0,999
КНМ-800Э	51,2	1428,2	0,00001	0,0004	0,998
КНМ-800Л	63,4	1428,5	0,445	0,88	0,999
АНМ	70,7	1426	0,005	0,02	0,998
КНМ-900	74,7	1428	0,0022	0,018	0,999

В промышленности для извлечения цветных и благородных металлов из технологических растворов и сточных вод применяются электролизеры типа ЭУ-1М [137].

1.2.3. Электрохимическое поведение редокс-системы Fe(III)/Fe(II) при обработке концентрированных электролитов

В процессах электролитического железнения из растворов для получения твердых износостойких покрытий, содержащих простые соли серной и соляной кислот, происходит быстрое накопление ионов Fe(III), ухудшающих качество покрытий. Это связано с легкостью перехода ионов Fe(II) в Fe(III), происходящего по ряду причин [138]: за счет процессов анодного окисления, особенно при использовании нерастворимых анодов, окисления кислородом воздуха в объеме электролита и в поверхностном слое с последующий диффузией образующихся продуктов в объём раствора и др.

Особенности катодных процессов в таких растворах связаны с образованием и накоплением избыточного количества OH^- -ионов в приэлектродной области и локальным смещением pH в щелочную сторону относительно кислотности в объеме электролита, где pH находится в пределах 0,5-2,5. Ясно, что при наличии в электролите железнения ионов Fe(II) и Fe(III) и имеющейся разнице значений pH их гидроксидобразования ($pH_{Fe(II)гидр.}$= 6,5÷9,7 и $pH_{Fe(III)гидр.}$=1,5÷4,1 [6]), в первую очередь будут образовываться гироксиды Fe(III). Такой характер процессов в прикатодном слое обуславливает повышенную

вероятность захвата коллоидных частиц гидроксида растущим осадком. Это, в свою очередь, отрицательно влияет на структуру и качество железных покрытий [139].

Изучению кинетики окисления ионов железа (II) в электролитах посвящен ряд работ. Так, было показано [140-142], что при барботировании кислорода воздуха в стандартный хлоридно-сульфатный электролит скорость накопления ионов Fe(III) прямо пропорциональна количеству молекулярного кислорода до определенного предела, а затем ограничивается скоростью диффузии газа через поверхность электролита. Реакция окисления ионов Fe(II) до Fe(III) протекает по первому порядку, а средние температурные коэффициенты скорости этой реакции составляют 1,37 для хлоридного и 1,43 – для сульфатного электролита, соответственно. Значения величин энергии активации в интервале температур от 293 до 333 К относительно невелики и равны 29750 и 26400 Дж/моль для хлоридного и сульфатного электролитов Вычисленные значения констант скорости реакции окисления (293 К) в первом случае $4{,}21 \cdot 10^5$, а во втором – $2{,}30 \cdot 10^5$. В целом эти данные свидетельствуют о высокой скорости окисления ионов Fe(II) в обоих электролитах, хотя в хлоридных растворах процесс протекает быстрее. Разница в скорости процесса окисления в присутствии Cl^- и SO_4^{2-}-ионов объясняется некоторым ингибирующим влиянием сульфат-ионов.

С увеличением концентрации солей железа скорость окисления ионов Fe(II), как и следует ожидать, возрастает и описывается уравнением [143]: $\frac{d[Fe(III)]}{dt} = const + k_1[O_2][Fe(II)]$. Подробные исследования кинетики гетерогенной реакции) перехода Fe(III) $\xrightarrow{-e}$ Fe(II) с использованием вращающегося дискового электрода были проведены Galus Z. и Adams R.N. [15]. Найдено, что константа скорости реакции Fe(II) $\xrightarrow{-e}$ Fe(III) больше в хлоридной среде (в 0,1М HCl ее величина составляет $1{,}0 \cdot 10^4$ см/с), чем сульфатной (в 0,1 М H_2SO_4 она равна $0{,}2 \cdot 10^3$ см/с), что свидетельствует о более легком переходе Fe(II) $\xrightarrow{-e}$ Fe(III) в первом случае по сравнению со вторым.

Многочисленные исследования посвящены поиску методов стабилизации составов электролитов железнения, при этом большая их часть связана с применением различных стабилизирующих добавок, обладающих комплексообразующими, восстановительными либо буферирующими свойствами [144-147]. Однако их использование связано с введением дополнительных химических веществ различной природы и состава, что затрудняет регенерацию электролитов и последующую очистку образующихся сточных вод. Для предотвращения окисления ионов Fe(II) кислородом предложены безреагентные

методы: отделение анодного пространства от катодного с помощью ионообменных или инертных мембран [148], обескислороживание воды и электролита [149].

Предложены также других технические решения по предотвращению накопления ионов Fe(III) в электролитах железнения: введение в состав электролита стабилизирующих добавок, таких как бромид натрия [150], аскорбиновой кислоты [151], семикарбазида диуксусной кислоты [152]. Известны также другие технологические приемы регенерации, осуществляемые путем рециркуляции электролита через ионообменную смолу [153], активационное устройство, состоящее из стальных дисков [154], а также наложение ультразвуковых колебаний в процессе электролиза [155,156].

Интересными представляются работы голландских исследователей по селективному восстановлению Fe(III) до Fe(II) из отработанных сульфатных растворов. В работах I. Janssen с сотр. [157,158] описан комбинированный электрохимический реактор с газодиффузионным насыпным электродом из активированного угля в контакте с электроотрицательным материалом. В результате образования микрогальванопары или при наложении внешнего тока происходит выделение водорода, который сорбируется и при окислении в порах электрода ионизируется по реакции: $H_{2(aq)} \rightarrow 2H^{+}_{(aq)} + 2e^{-}$ и диффундирует в объем раствора. В то же время происходит перенос ионов Fe^{3+} к поверхности электродной загрузки, где они восстанавливаются по реакции $Fe^{3+}_{(aq)} + e^{-} \rightarrow Fe^{2+}_{(aq)}$, и далее переносятся в объем раствора. В работе [159] проведен теоретический расчет распределения тока и потенциала в этом реакторе и представлены экспериментальные данные по восстановлению ионов Fe^{3+}. Однако предложенное устройство реактора не обеспечивает достаточного массопереноса и делает этот процесс малоэффективным. В то же время имеются попытки ускорения массопереноса в таких реакторах путем осцилляции гидростатического давления в импульсном режиме (концепция «дышащих частиц») [160].

В работе [161] рассмотрены возможности восстановления Fe(III) до Fe(II) на плоских электродах с применением сетчатых свинцовых анодов, производимых в сернокислотных растворах применительно к процессам производства диоксида титана. Процесс осуществляли в монополярном электролизере в динамических условиях при напряжении на электродах 4,0-4,3 В и плотности тока 3,5-4,0 А/дм^2. Полное восстановление ионов Fe(III) при их исходной концентрации 25 г/дм^3 и температуре раствора 66 ^{o}C составляло 150 минут. Выход по току составил 70,5-72,1 %. Однако, эти исследования носили технологический характер, в которых не приведены данные о балансе части восстановленного металлического железа по отношению к ионам Fe(II), не ясна степень

остаточных концентраций ионов Fe(III) в растворах, поскольку в анодном процессе с неразделенным анодным и катодным пространствах часть восстановленной формы ионов железа будут подвергаться обратному окислению.

В работе [162] для регенерации отработанных высококонцентированных электролитов электрохимического полирования нержавеющих сталей, в которых накапливаются ионы Fe(III), предложено их катодное восстановление до ионов Fe(II), производимое в диафрагменном электролизере с последующим осаждением в виде малорастворимого моногидрата сульфата железа. Отделение ионов хрома (VI) и (III) из раствора производят сорбционным методом. Недостатком этого метода являются низкая степень извлечения ионов железа и высокий удельный расход электроэнергии.

Исследовался также процесс реагентного восстановления ионов Fe^{3+} до Fe^{2+} в кислотной среде с помощью металлического железа, (жестяной обрези) протекающего при температуре 60-80 ºС [163]. Однако этот способ неприемлем для регенерации окисленных электролитов железнения. Другая реагентная технология, включающая введение в электролит газообразного SO_2, оказалась достаточно эффективной для сильно окисленных электролитов, однако не позволяла управлять этим процессом, поскольку избыток сульфита в растворе ухудшал качество гальванических покрытий.

Обычно применяемый процесс регенерации электролитов железнения электрохимической обработкой на плоских электродах энергоемок и длителен во времени. Предполагается [164], что одним из факторов, способствующих восстановлению электролита таким методом, является выделяющийся на катоде водород. Фрумкиным А.Н. [165] развиты представления об участии атомарного адсорбированного водорода в восстановительном процессе.

Другим возможным путем восстановлением ионов Fe(III) до Fe(II) в процессе проработки электролита на плоских электродах является электрохимический процесс, описанный, например, Феттером К. [31]. В то время как электродные процессы, протекающие при осаждении железных покрытий исследованы достаточно подробно [166-169], более положительная область потенциалов, начиная от смешанного потенциала до начала выделения водорода, может представлять интерес для разработки эффективных электрохимических методов регенерации окисленных электролитов железнения путем восстановления ионов Fe(III) до Fe(II).

Особенности работы трехмерных электродов, а также условия накопления в электролитах железнения ионов Fe(III) дают основание считать, что они могут быть использованы для электрохимической регенерации таких электролитов. Действительно,

концентрация ионов Fe(III) в растворах железнения составляет $(0,36\text{-}1,8)\cdot 10^{-2}$ моль/л и ниже, а по данным работы [170], их концентрация для получения качественных покрытий не должна превышать $0,6\cdot 10^{-2}$ моль/л. Между стандартными потенциалами системам Fe(III)/Fe(II) и $Fe(II)/Fe^{0}$ имеется большая разница, что, согласно теории работы ПТЭ [85, 88], может являться одним из условий для эффективного протекания процессов электрохимического восстановления ионов Fe(III) до Fe(II) на пористых электродах. Предпосылкой этому могут служить данные исследования [171], в котором на примере использования пористого Pt катода показана возможность ионного перехода Fe(III) до Fe(II) в растворе серной кислоты.

Использование УВЭ для этих целей создает возможность обеспечения безреагентной регенерации таких электролитов и стабилизации условий их работы для предотвращения их сбросов. Есть сведения о возможности использования трехмерных проточных электродов для проведения окислительно-восстановительных процессов без выделения твердой фазы металлов, в частности, для восстановления ионов Cr(VI) до Cr(III) [57], деструкции цианидов и роданидов [172], а также анодного окисления ионов Ce(III) до Ce(VI) [173].

Такие технические решения по селективному восстановлению ионов в сточных водах и отработанных технологических растворов направлены на обеспечение экологической чистоты производственных процессов. В случае концентрированных железосодержащих электролитов с относительно низкими концентрациями примесных ионов Fe(III) для обеспечения их долговременного использования и предотвращения сбросов в окружающую среду важной остается необходимость теоретического обоснования электродных процессов, протекающих на поверхности ПТЭ при селективном восстановлении ионов Fe(III) до Fe(II). Такое обоснование становится возможным при использовании математического моделирования электродных процессов в объеме пористых проточных электродов.

1.3. РОЛЬ СОЕДИНЕНИЙ ЖЕЛЕЗА В ПРОЦЕССАХ ФОТО- И БИОДЕГРАДАЦИИ ОРГАНИЧЕСКИХ ЗАГРЯЗНИТЕЛЕЙ В ВОДНОЙ СРЕДЕ

Применение процессов фотокатализа является одним из наиболее эффективных методов очистки сточных вод от органических загрязнителей. Они включают различные редокс-процессы гомогенного фотокатализа с использованием ионов и комплексов металлов [174,175], среди которых наиболее изученными являются системы с использованием фото-Фентоновских процессов (Fe^{3+}-Fe^{2+}/H_2O_2/UV) [176] также других

пероксидных систем с участием переходных металлов (Cu, Mn и др.) [175, 177-179]. В последние годы получили развитие также гетерогенные каталитические процессы с участием TiO_2 благодаря его специфическим фотокаталитическим свойствам [180]. Общим для этих методов является образование при воздействии ультрафиолетового (УФ-) облучения в пределах длин волн 280-400 нм активных радикалов с высокой окислительной способностью, которые разрушают многие органические вещества в воде с константой скорости, близкой к константам процессов, контролируемых диффузией [181].

В основе механизма окислительных процессов лежит ряд реакций [182]:

$$Fe(II) + O_2 \xrightarrow{hy} Fe(III) + {}^{\bullet}O_2^- \qquad (1.20)$$

$$Fe(II) + {}^{\bullet}O_2^- \xrightarrow{hy} Fe(III) + H_2O_2 \qquad k_2 = 10^7 \text{ л·моль}^{-1}\cdot\text{с}^{-1} \qquad (1.21)$$

$$Fe(II) + H_2O_2 \xrightarrow{hy} Fe(III) + {}^{\bullet}OH + OH^- \qquad k_3 = 63 \text{ л·моль}^{-1}\cdot\text{с}^{-1} \qquad (1.22)$$

$$Fe(II) + H_2O_2 \xrightarrow{hy} Fe(III) + OH^- \qquad k_4 = 3{,}2\cdot10^8 \text{ л·моль}^{-1}\cdot\text{с}^{-1} \qquad (1.23)$$

$$Fe(III) + {}^{\bullet}O_2^- \xrightarrow{hy} Fe(II) + O_2 \qquad k_5 = 5\cdot10^7 \text{ л·моль}^{-1}\cdot\text{с}^{-1} \qquad (1.24)$$

$$Fe(III) + 3OH^- \xrightarrow{hy} Fe(OH)_{3(s)} \qquad (1.25)$$

Наиболее активными и долгоживущими радикалами являются ${}^{\bullet}OH$ и система $HO_2^{\bullet}/O_2^{\bullet}$, которые обуславливают последующие процессы разрыва молекулярных связей и трансформацию органических соединений до различных промежуточных соединений, вплоть до простых неорганических форм CO_2, H_2O, минеральных солей.

Из приведенных исследований выявляется особая роль железа как фотоиндуктора в процессах деструкции загрязнителей. Этот переходной металл, один из наиболее распространенных в природе. Он необходимо для жизни многочисленных организмов и играет большую роль в биосфере, в частности, в активности белков и ферментов.

В целом, железо в природных водах (озера, реки) присутствует в большей степени в виде ионов Fe(III), чем Fe(II). Легкость взаимного перехода этих ионов и его циклический характер важны для химии и биологии воды. На рисунке 1.2 приведена схема формирования активных радикалов и химических трансформаций органических веществ в воде в присутствии различных форм железа [182].

С экологической точки зрения железо является наиболее важным переходным металлом по сравнению с другими металлами, так как его концентрация в природных водах примерно на порядок выше. Среди водорастворимых соединений железа в природных водах были идентифицированы следующие комплексы: $[Fe(H_2O)_6]^{3+}$, $[Fe(H_2O)_5(OH)]^{2+}$, $[Fe(H_2O)_4(OH)_2]^{+}$, $[Fe(H_2O)_3(OH)_3]^{0}$, $[Fe(H_2O)_2(OH)_4]^{-}$, возможно, $[Fe(H_2O)_2(OH)_4]^{4+}$ в зависимости от pH и концентрации железа.

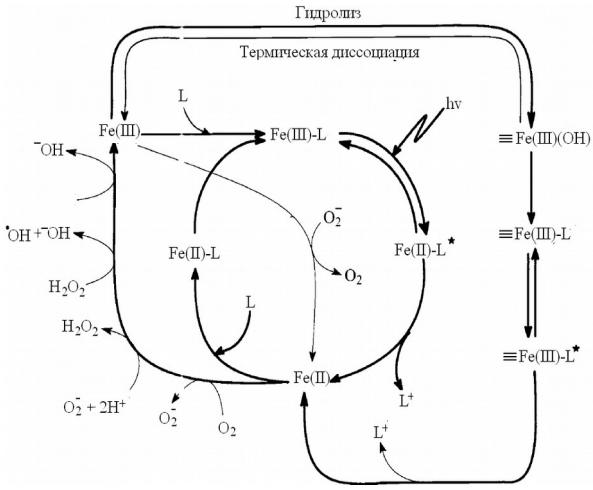


Рис. 1.2. Схема трансформаций Fe(II) и Fe(III), которые могут привести к образованию в водной среде: Fe(II)-L и Fe(III)- L - комплексы с лигандом L, ≡Fe(III)OH и ≡Fe(III)-L – частицы, прикрепленные к поверхности (окси)гидроксидов железа, Fe(II) и Fe(III) – ионы железа в воде

Eberle и Palmer [183] измерили концентрации железа и идентифицировали его различные растворимые соединения в реке Рейн (Германия); показано, что общее содержание Fe(III) составило около 407 мг/л, и только 1,6 мг/л Fe(III) находится в действительно растворенной форме. При этом идентифицировано 39% $[Fe(H_2O)_4(OH)_2]^+$, 28% $[Fe(H_2O)_3(OH)_3]^0$ и 13% $[Fe(H_2O)_2(OH)_4]^-$; остальная часть соединений железа присутствовала в виде коллоидов больших размеров и органических комплексов.

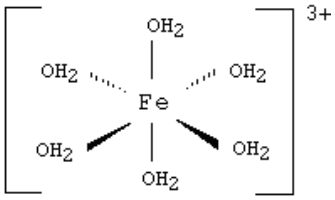


Рис.1.3. Октаэдрическая структура комплекса $[Fe(H_2O)_6]^{3+}$

Железо в степени окисления (+3) в водной среде образует низкомолекулярные комплексы следующих типов:

- мономер $[Fe(H_2O)_6]^{3+}$, соответствующий катиону Fe^{3+}, окружённому шестью молекулами воды, который для простоты обозначается Fe^{3+} (рис. 1.3);

- мономер $[Fe(H_2O)_5(OH)]^{2+}$ или $Fe(OH)^{2+}$, в котором одна молекула воды замещается на гидроксидную группу;

- мономер $[Fe(H_2O)_4(OH)_2]^+$ или $Fe(OH)_2^+$, в котором две молекулы воды замещаются двумя гидроксидными группами;

- димер $[(Fe)_2(H_2O)_8(OH)_2]^{4+}$ или $(Fe)_2(OH)_2^{4+}$ (рис. 1.4).

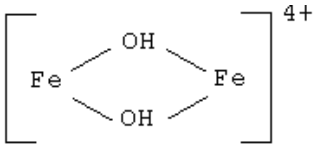


Рис.1.4. Структура димера железа(III), предложенная Sommer и Margerum [184]

Ион Fe^{3+} также может образовывать водорастворимые полимеры $[Fe_n(OH)_m (H_2O)_x]^{(3nm)+}$, такие как тримерные комплексы, которые могут существовать в двух возможных формах: $[Fe_3(OH)_3(H_2O)_{12}]^{6+}$ или $[Fe_3(OH)_3]^{6+}$ и $[Fe_3(OH)_4(H_2O)_{14}]^{5+}$ или $[Fe_3(OH)_4]^{5+}$ (рис. 1.5).

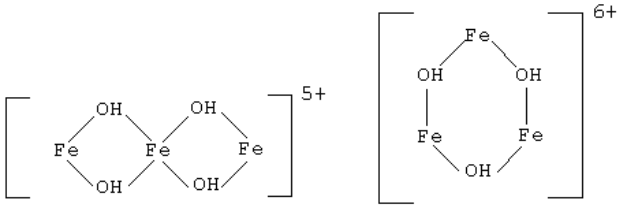
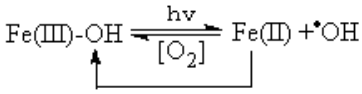


Рис.1.5. Структуры, предложенные для тримеров железа(III) [184]

Bates и Uri [185] впервые показали фотохимическую активность ионов железа (Ш). При УФ-облучении разбавленного раствора $FeCl_3$ происходило окисление присутствующих в нем органических соединений. При этом предполагалось, что ответственным за эту реакцию являлся гидроксил-радикал, образовавшийся в результате фотодиссоциации $Fe(OH)^{2+}$:



(1.26).

В последующие десятилетия фотохимическое поведение различных водных комплексов Fe(II) стало предметом многочисленных исследований. Различные авторы [186-188] рассматривали эффективность этой реакции в зависимости от квантового выхода образования железа(II) и гидроксил-радикалов. Они показали, что эффективность образования $OH^{\bullet}$ -радикалов зависит не только от наличия в водном растворе частиц железа(III), но также от длины волны облучения и от pH.

Использование реагента Фентона в системе $Fe(III)/Fe(II)/H_2O_2/UV$ является одной из первых исследованных технологий, которая обуславливает формирование ряда активных радикалов в гомогенных условиях, обеспечивая фотокаталитическую деструкцию и минерализацию сложных органических молекул для решения экологических проблем [189-192].

Первоначально в этих процессах изучалась стандартная реакция Фентона, основанная на фотокаталитическом разложении H_2O_2 с помощью ионов Fe^{2+}, который приводит почти к стехиометрическому образованию $OH^{\bullet}$-радикалов (реакция 1.26). Гидроксил-радикал, являясь сильным и относительно неселективным окислителем, легко реагирует с алкенами и ароматическими соединениями, но в то же время не вступает в реакцию с галогенированными алканами с высокой степенью замещения и другими высокоокисленными органическими соединениями [193-194]. Модификация стандартного Фентоновского процесса включает в себя добавление избытка H_2O_2 [195], который приводит к развитию редокс-реакций, генерирующих пергидроксил-радикал ($HO_2^{\bullet}$), супероксид анион-радикал ($O_2^{\bullet -}$) и гидропероксид-анион (HO_2^-):

$OH^{\bullet} + Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+} + HO_2^{\bullet} + H_2O$ (1.27)

$HO_2^{\bullet} \leftrightarrow O_2^{\bullet -} + H^+$ $pK_a = 4,8$ (1.28)

$HO_2^{\bullet} + O_2^{\bullet -} \rightarrow HO_2^- + O_2$ (1.29).

Супероксиод $O_2^{\bullet -}$ - это слабый нуклеофил и восстановитель, а $HO_2^{\bullet -}$ - сильный нуклеофил [196]. Watts с сотр. [197] предположили, что $OH^{\bullet}$ -, $O_2^{\bullet -}$ и $HO_2^{\bullet -}$ - радикалы, генерируемые модифицированным реагентом Фентона, образуют систему с более высокой реакционной способностью, чем стандартная Фентовская система, обеспечивающая десорбцию загрязнителей, их окисление, восстановление и атаку со стороны нуклеофилов в одной и той же системе. Это подтверждено, например, исследованиями деструкции трихлорэтилена и перхлорэтилена [198], а также тетрахлорида углерода [199].

Фентоновский процесс, комбинированный с УФ-облучением, в настоящее время представляет собой одну из наиболее интересных и многообещающих систем для обезвреживания водных растворов и удаления загрязнений. R. Andreozzi с сотр. [200,201] предложили кинетическую модель этого процесса с целью определения констант реакций деструкции молекул органических загрязнителей $HO^{\bullet}$ радикалом. Каталитическое действие ионов Fe^{3+} связывается с образованием аква-комплекса Fe^{3+}, который подвергается фотолизу:

$Fe^{3+} + H_2O \leftrightarrow Fe(OH)_2^{2+} + H^+$, и далее $Fe(OH)_2^{2+} \xrightarrow{h\nu} HO^{\bullet} + Fe^{2+}$ (1.30)

с образованием ионов Fe^{2+}, реагирующими с $OH^{\bullet}$:

$Fe^{2+} + HO^{\bullet} \rightarrow Fe^{3+} + HO^-$ (1.31),

или с H_2O_2, генерируя $HO^{\bullet}$- радикал:

$Fe^{2+} + H_2O_2 \rightarrow Fe^{3+} + HO^- + HO^{\bullet}$ (1.32).

Далее, согласно работам [202-204], фотолизу подвергаются комплексы Fe^{3+} с органическими лигандами, образовавшимися при взаимодействии $OH^{\bullet}$-радикала с субстратами и промежуточными частицами:

$$[Fe^{3+}L_n] \xrightarrow{h\nu} [Fe^{2+}L_{n-1}] + L^{\bullet} \qquad (1.33).$$

Радикалы $OH^{\bullet}$ и $OH^{\bullet}_2$ обладают высокими значениями свободной отрицательной энергией, вследствие этого термодинамически проявляют высокие реакционные окислительные свойства по отношению к органическим веществам, окисляя органические молекулы по механизму отщепления атома водорода с образованием молекулы воды по реакции общего вида: $RH + OH^{\bullet} \rightarrow R^{\bullet} + H_2O$. Радикал $O_2^{\bullet-}$ обладает хорошей реакционной способностью как окислитель, и как восстановитель, поэтому он легко восстанавливает органические соединения, имеющие акцепторные свойства.

Группой исследователей под руководством G. Mailhot и M. Bolte [205-207] изучались процессы фотоиндуцированной трансформации органических соединений с применением аквакомплексов Fe(III). Найденные условия процесса позволили достичь полной минерализации загрязнителя. Позднее в качестве фотоиндуктора использовались соединения Fe(III) с нитрилотриуксусной кислотой (FeNTA) [208,209] и цитратные комплексы железа (III) [210]. Показано, что комплексы железа играют существенную роль в окислении органических веществ в природной водной среде.

Деструкция стойких органических соединений, которые не поддаются обычным методам биохимической очистки, под действием образующихся активных радикалов протекает по различным механизмам, зависящим как от молекулярной структуры таких соединений и особенностей функциональных групп их молекул, так и условий проведения процессов обработки. Результатами такой обработки могут быть как промежуточные, легко деградируемые органические соединения малотоксичных форм, так и простые неорганические нетоксичные соединения. При этом промежуточные органические соединения могут в дальнейшем подвергаться обработке более дешевыми микробиологическими и биохимическими методами доочистки воды.

В работах De Wever с сотр. [211,212] особое внимание уделяется микробиологическим процессам обезвреживания органических загрязнителей. Присутствие внутри- и экстра-клеточных ферментов в клетках микроорганизмов позволяет осуществлять процесс биодеградации, вплоть до полной минерализации загрязнений. Этот метод используется уже долгое время в широких масштабах на станциях очистки сточных вод. При этом показано, что может произойти реакция Фентона *in vivo* с образованием большого

количества гидроксил радикалов, которые могут разлагать и минерализовать органические соединения путём участия в серии окислительных реакций, приводящих к образованию CO_2 и H_2O по схеме общего вида:

$$^{\bullet}OH + O_2 + C_nO_mH_{(2n-2m+2)} \rightarrow nCO_2 + C_nO_mH_{(n-m+1)} + H_2O \quad (1.34).$$

Многие органические вещества биоустойчивы и не разрушаются при классической биологической очистке сточных вод. В то же время фотохимические процессы в самостоятельном применении как при искусственном освещении, так и естественном солнечном - достаточно эффективны, но, как правило, требуют повышенного времени обработки. Применение искусственных источников УФ-облучения является энергоемким и дорогим процессом, поэтому не всегда применимы для обработки больших объемов воды. В связи с этим появилась тенденция комбинировать предварительную фотокаталитическую обработку для превращения стойких органических веществ в легко биодеградируемые продукты трансформации с микробиологической доочисткой, что удешевляет суммарный процесс. Использование комбинированного фотохимического и микробиологического методов для обезвреживания воды имеет ряд преимуществ.

Вместе с тем, активные радикалы, способствующие деструкции органических загрязнителей в водной среде, могут отрицательно воздействовать на микроорганизмы, присутствующие в водной среде. Супероксид-анион и перекись водорода – оба высоко реакционноспособны по отношению к биологическим макромолекулам, и также являются предшественниками гидроксил-радикала $^{\bullet}OH$. Свободный радикал $^{\bullet}OH$, являющийся короткоживущей высоко-реакционноспособной частицей, способен проникать сквозь клеточные стенки и разрушать цепи ДНК. Супероксид-анион $^{\bullet}O_2^-$ - более долгоживущий радикал, который не может проникать сквозь стенки клеток из-за своего отрицательного заряда, в то время как пероксид водорода (H_2O_2), способен проникать сквозь них [175]. После проникновения через стенку клетки, H_2O_2 активируется ионом железа (Fe^{2+}), как видно из реакции Фентона:

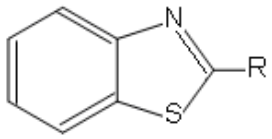
$$Fe^{2+} + H_2O_2 \rightarrow Fe^{3+} + {}^{\bullet}OH + OH^- \quad (1.35).$$

Благодаря этим особенностям, активные радикалы могут гибельно воздействовать на живые микроорганизмы, присутствующие в обрабатываемой воде. Поэтому выбор микроорганизмов для микробиологических деструкционных процессов очистки вод от химически и биологически стойких органических загрязнителей представляется очень важным.

Среди стойких органических загрязнителей водной среды важное место занимают бензотиазол (BT) и его производные - вещества, принадлежащие к группе ксенобиотиков,

с бензольным кольцом, соединенным с тиазольным кольцом (таблица 1.3) [213]. Они обладают широким спектром биологической активности и токсичности, поэтому относятся к экологически опасным веществам. В то же время широкая номенклатура соединений этого класса, их массовое промышленное производство, которое исчисляется многими миллионами тонн, а также использование в различных областях хозяйственной деятельности, требует поиска путей их обезвреживания.

Таблица 1.3. Бензотиазол и его основные производные

	Заместитель	**Название**	**Обозначение**
	H	бензотиазол	BT
	OH	2-гидроксибензотиазол	OBT
	NH_2	2-аминобензотиазол	ABT
	SO_2H	бензотиазол-2-сульфонат	$BTSO_3$
	SH	меркаптобензотиазол	MBT
	N,N' диметилмочевина	метабензтиазурон	MBTA

В зависимости от типа функциональной группы-заместителя в тиазольном кольце, они применяются в составе фунгицидных/бактерицидых препаратов [214,215], в качестве красителей в текстильной промышленности [216], в технологии производства кожи [217], в гальванотехнике как блескообразователи и стабилизаторы [218], в бумажной промышленности [219], в фармакологии и химический терапии [220-222]. Одно из производных бензотиазола - метилбензотиазурон (MBTA) используется в качестве гербицида, меркаптобензотиазол MBA и его производные в количествах до 1,5-2 вес.% входят в составе резины в качестве акселераторов вулканизации [223]. Их применяют также в качестве ингибиторов коррозии [224]. При синтезе MBT образуются в качестве побочных продуктов другие производные, такие как бензотиазол-2-сульфонат ($BTSO_3$) и 2-гидроксибензотиазол (OBT), обладающие токсическими свойствами.

В результате истирания автомобильных шин, смывов воды с поверхности дорожного полотна, а также со сбросами от предприятий, производящих бензотиазолы, и от других промышленных источников, эти вещества неконтролируемо попадают в окружающую среду и на очистные сооружения вместе с промышленными и муниципальными сточными водами. При попадании в природные водоемы они препятствуют развитию водорослей [225]. Они обнаружены в почвах и в воздухе [217, 226, 227]. Из-за низкой биодеградируемости, потенциальной токсичности для живых организмов и негативного влияния на здоровье человека они являются источником повышенной экологической опасности [228-230].

Изучение процессов фотокаталитической окислительной обработки бензотиазола и двух его производных (МВТ и ОВТ) производилось с использованием фотохимического Фентоновского процесса H_2O_2/UV с участием ионов Fe^{3+} [200, 201, 231-233].

De Wever с сотр. [211, 212, 234] обнаружили, что только ограниченные виды бактерий в чистой культуре способны биохимически разрушать некоторые из видов соединений бензотиазолов. Ими описан рост штамма *Rhodococcus* PA за счет BT как единствнного источника углерода, азота и энергии, а также рост штамма *TA* на ABT. В дальнейшем было показано [235, 236], что только три выделенных штамма бактерий - *Rhodococcus erythropolis* (BTS1), *Rhodococcus rhodochrous* (OBT18), и *Rhodococcus rhodochrous* PA способны разрушать BT и OBT. Бактерии типа *Rhodococcus rhodochrous* могут частично минерализовать MBT и трансформировать ABT [211, 237, 238], а бактерии *R.Erythropolis* обеспечить деструкцию $BTSO_3$ [236]. Также было показано [239, 240], что некоторые из штаммов бактерий способны биотрансформировать BT, OBT и MBTA. Этими исследованиями было установлено, что для большинства изученных соединений характерно образование общего метаболита, соответствующего гидроксилированию бензольного кольца в положении 6. Этот интермедиат в некоторых случая накапливается как конечный продукт, и в случае биотрансформации ABT и MBTA приводит к минерализации этих соединений.

Фото- и биодеструкционные процессы очистки водных систем от соединений из класса бензотиазолов активно исследовались на протяжении последних лет в университете Blaise Pascale, Clermont-Ferrand, Франция, где группой исследователей под рук. докт. Gilles Mailhot и докт. Anne-Marie Delort [235, 237, 241] изучались процессы фотокаталитической трансформации и деструкции бензотиазолов. При этом были идентифицированы промежуточные соединения и исследованы условия разложения этих соединений вплоть до их полной минерализации. Исследовались процессы совмещения процессов фото- и биодеградации [242], которые в опытных условиях также обеспечивали разрушение органических соединений (бензотиазолов), однако в ряде случаев отмечалась гибель микроорганизмов при фотооблучении. Для обеспечения большей надежности может быть рекомендован последовательный процесс такой обработки сточных вод.

1.4. ЭЛЕКТРОХИМИЧСКИЕ ПРОЦЕССЫ ОЧИСТКИ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ СТОЧНЫХ ВОД И ФОРМИРОВАНИЕ ФЕРРИТИЗИРОВАННОЙ СТРУКТУРЫ ОСАДКОВ

Электрохимическая технология включает многообразные подходы для предотвращения загрязнения окружающей среды. В общем виде электрохимические

методы обработки воды можно классифицировать по типу протекающих процессов на катодные и анодные, либо, как это представлено в монографии Яковлева С.В. с соавторами [11], по принципам превращения и разделения веществ. Первичным актом взаимодействия веществ над действием электрического тока являются процессы, протекающие на электродах. Однако большое влияние на них оказывает и электрическое поле, действие которого распространяется и на объем электролита, где протекают различные окислительно-восстановительные, каталитические и фазово-дисперсные превращения веществ.

Механизм процесса электролитической коагуляции можно разделить на следующие стадии: генерация ионов металла на поверхности электрода, миграция ионов металла с поверхности в объем раствора, образование малорастворимых соединений металла с компонентами раствора, адгезия коллоидных частиц примесей, образование малорастворимых соединений за счет фазово-дисперсных преобразований в водной среде.

Согласно Антропову Л.И. [243], анодное растворение металлов идет через образование комплекса металла с ионами раствора в несколько последовательных стадий, например:

- специфическая адсорбция анионов на поверхности металла

$Me + m A^- = (MeA\ m)^{m-}_{(адс)}$ (1.36);

- электрохимическая стадия, определяющая скорость процесса — переход комплекса в раствор

$(MeA\ m)^{m-}_{(адс)} \rightarrow (MeA\ m)^{n-m}_{(водн)} + ne$ (1.37);

- распад комплекса на простые ионы или продукты гидролиза $(MeA\ m)^{n-m} \leftrightarrow MeA^{n+}_{(водн)} + m\ A^-_{(водн)}$ (1.38).

Стадийность протекания процесса анодного растворения железа обусловливает правомочность применения теории фазово-дисперсных превращений к оценке данного процесса. Поэтому, учитывая особенности превращения веществ, анодное растворение железа можно представить модифицированной схемой:

$Fe + OH^- \leftrightarrow FeOH^+_{адс.} + e$ (1.39)

$FeOH^+_{адс.} + OH^- \leftrightarrow Fe(OH)_{2\ адс.}$ (1.40)

$Fe(OH)_{2\ адс.} \rightarrow Fe(OH)_{2\ (водн.)}$ (1.41)

$Fe(OH)_{2\ (водн.)} \leftrightarrow FeOH^+ + OH^-$ (1.42)

$FeOH^+ \leftrightarrow Fe^{2+} + OH^-$ (1.43).

В данной схеме стадией, определяющей скорость реакции, по-видимому, является стадия 1.41, связанная с отрывом молекулы $Fe(OH)_2$ от кристаллической решетки и

транспортом ее в объем электролита. Отрыв такой структуры от поверхности металла облегчен и может быть вызван гидродинамическими и другими факторами. Большая вероятность такого механизма определяется меньшими энергетическими затратами отрыва молекулы $Fe(OH)_2$ по сравнению с $FeOH^+_{(адс)}$, который по существу является положительным однозарядным ионом, взаимодействующим электростатически с кристаллической решеткой. При образовании $Fe(OH)_{2(адс)}$ взаимодействие иона Fe^2+ с решеткой осуществляется посредством физических связей (Ван-дер-Ваальсово взаимодействие). Аналогично может быть рассмотрен процесс специфической адсорбции ионов $C1^-$ с последующим образованием $FeCl_2$ и $FeCl_3$. Депассивирующее действие хлоридов в этом случае может быть объяснено полнотой протекания стадий 142 и 1.43. Превышение концентрации HCO^-_3-ионов по отношению к Cl^--ионам более чем в 5 раз незначительно уменьшает их активирующее действие.

Поэтому во многих случаях решающим условием является отвод образовавшихся частиц из приэлектродного слоя в объем раствора под воздействием механических или гидродинамических факторов. Для этих целей разработан ряд конструктивных мер, используемых на практике: ультразвуковая обработка электродов, вибрация, встряхивание, высокая скорость движения воды в межэлектродном пространстве при напорном режиме или за счет рециркуляции, однопоточная схема движения воды, механическая очистка электродов скребками, продувка межэлектродного пространства газом, вращающийся растворимый электрод и др. [18, 244].

При протекании электродных процессов в прикатодной области вследствие электролиза молекул воды происходит смещение pH обрабатываемой среды в щелочную область, что способствует более полному образованию гидроокисей тяжелых металлов. Формирующиеся в этих условиях частицы гидроксидов металлов обладают повышенной сорбционной способностью по отношению к загрязняющим веществам органической природы [245]. Следствием адсорбционных процессов является, по-видимому, частичное снижение концентрации сульфат- и хлорид-ионов, а также других ионов, обусловливающих жесткость воды, и т. д.

Электрохимическая коагуляционная технология с применением железных электродов наиболее целесообразна при очистке именно хромсодержащих сточных вод [24]. По степени вредности ионы шестивалентного хрома относятся к наиболее токсичным из-за высоких окислительных свойств [4, 246], поэтому очистка хромсодержащих сточных вод возможна только путем их перевода до трехвалентного состояния и последующего осаждения. В реагентной технологии это достигается введением ряда восстановителей

типа бисульфита, гипосульфита и др. Однако электрокоагуляционная технология очистки таких вод оказалась наиболее эффективной.

Механизм процессов такой очистки основан прежде всего на восстановлении бихромат- или хромат-ионов ионами Fe^{2+}, образующимися при электрохимическом растворении железных анодов, а также гидрозакисью железа $Fe(OH)_2$, образующейся в обрабатываемой среде при pH ≥ 5,5 согласно следующим реакциям общего вида:

$6Fe^{2+} + Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ \rightarrow 6Fe^{3+} + 2Cr^{3+} + 7H_2O$ (в кислой среде) (1.44)

$6Fe(OH)_2 + Cr_2O_7^{2-} + 7H_2O \rightarrow 6Fe(OH)_3 + 2Cr(OH)_3 + 2OH^-$ (в слабокислой и нейтральной среде) (1.45)

$3Fe(OH)_2 + Cr_2O_7^{2-} + 4H_2O \rightarrow 3Fe(OH)_3 + Cr(OH)_3 + 2O.H^-$ (в слабощелочной среде) (1.46).

Известно, что электрокоагуляционный метод водоочистки, обладая рядом преимуществ перед другими известными технологиями, не лишен некоторых недостатков [4, 24]. К ним относятся образование осадка гидроксидов тяжелых металлов, отличающегося аморфной структурой и повышенной мелкодисперсностью, что требует повышенных затрат на его кондиционирование, отстаивание и обезвоживание, а также утилизацию. Относительно высокие произведения растворимости гидроксидов металлов в осадках, обуславливающих их повышенную водорастворимость, не позволяют в ряде случаев достигнуть высокой степени очистки от ИТМ, а с другой стороны приводят к повышенной вымываемости соединений металлов атмосферными осадками при их складировании, обуславливая вторичное загрязнение окружающей среды.

Новые технологии обработки воды, представляющие практический интерес, основаны на ферритизационном методе. Они включают фазово-дисперсные превращения гидроксидов железа в водной среде и ферритизацию осадков с образованием оксидных структур с повышенной химической стойкостью. Это, в свою очередь, способствует повышению степени очистки сточных вод от ионов тяжелых металлов и органических загрязнений, улучшенному отделению осадков в гравитационном и магнитном полях и расширяет возможности утилизации осадков. Интерес к развитию ферритизационной технологии водоочистки возник на основе исследований по получению так называемых «магнитных жидкостей» [247, 248]. Ферритизционный процесс включает трансформацию ионов двух- и трехвалентного железа или их гидроксидов в щелочной и слабощелочной среде с образованием ферромагнитных частиц различного состава (в основном магнетита), распределенных в жидкостях. В их основе лежат реакция общего вида: $Fe^{2+} + 2Fe^{3+} + 8OH^- \rightarrow Fe_3O_4 + 4H_2O$.

Бибик Е.Е., Лавров И.С. и др. [249, 250], исследуя кинетику ферритизации коллоидных частиц гидроксидов железа (П) и (Ш) в процессах реагентно-химического получения магнитных жидкостей, отмечают наличие инкубационного периода кристаллизации ферритизированных частиц, обычно характерного для индукционного процесса автокаталитических реакций. В присутствии смеси ионов тяжелых металлов протекает ряд электрохимических, окислительно-восстановительных и каталитических процессов и структурно-фазовых преобразований, результатом которых является образование ферритов общей формулы: $(Me_2^{k+}O_k^{2-})_{m/2}$ $(Fe_2^{3+}O_3^{2-})_n$, где Me – металл, *k* – его валентность, *m* и *n* – целые числа. Очистка водной среды от органических загрязнителей обеспечивается за счет повышенной сорбционно-активной поверхности ферритных структур в момент из образования. Основными факторами, приводящими к ферритной трансформации $Fe(OH)_2$ и $Fe(OH)_3$ в Fe_3O_4, являются температура, pH и концентрация железосодержащего компонента и др., сочетание которых обуславливает образование различных форм гидроксидных и оксидных соединений железа (рис.1.6).

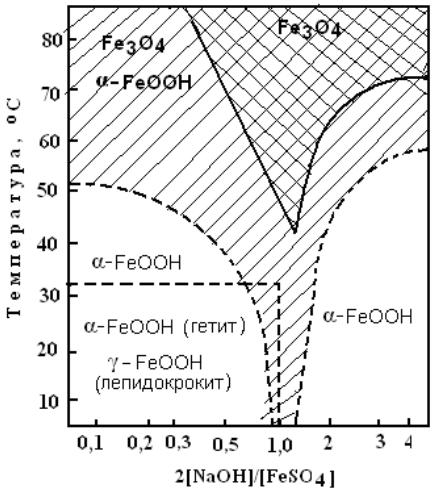


Рис. 1.6. Диаграмма состояния и распределения фаз взаимодействия между окисленным состоянием и образованием Fe_3O_4 [251, 252]

Реагентно-химическая технология ферритизации основана на введении водорастворимых солей железа, а методы электро- и гальванокоагуляции включают первичное анодное растворение железа $Fe^0 + 2e \rightarrow Fe^{2+}$ при наложении внешнего электрического тока или при протекании процессов внутреннего электролиза при контактировании гальванопар и их последующее частичное окисление до Fe^{3+}.

В процессах водоочистки ферритная технология характеризуется возможностью получения улучшенных ферромагнитных, седиментационных и фильтрационных

характеристик образующихся осадков и их утилизации. Эти процессы непрерывно развиваются и имеют ряд направлений. Их можно классифицировать по следующим технологическим характеристикам:

1. Реагентно-химические и каталитические процессы ферритизации, включающие:

   - *фотокаталитическую ферритизацию, протекающую по радикальному механизму* [253, 254];
   - *термическую ферритизационную трансформацию гидроксидных гальванических шламов* [255, 256];
   - *ферритизационное обезвреживание отработанных железо содержащих растворов электролитов* [257].

2. Электро-гальванокоагуляционная ферритизация, включающая:

   - *электролиз с плоскими растворимыми железными электродами на постоянном или реверсивном токе токе* [258, 259];
   - *электролиз с анодно-абразивной активациней растворимых спрессованных или литых железных электродов* [260] ;
   - *электролиз с применением импульсных токов* [261, 262].
   - *процессы гальванокоагуляционной ферритизации за счет внутреннего электролиза гальванопар с высокой разностью потенциалов* [263].

Анализируя состояние развития ферритизационной технологии, Ризо [264] считает ее наиболее универсальной и прогрессивной. Укрупненно технологии ферритизации можно разделить на высоко- и низкотемпературные. Они включают множество аспектов и ряд одновременно протекающих электрохимических, редокс- и адсорбционных процессов, а также фазово-дисперсные превращения. Вместе с тем следует отметить недостаточное теоретическое обоснование таких процессов, что сдерживает развитие этой технологии. Кроме того, большинство процессов ферритизации являются высокотемпературными и энергоемкими, протекающими при нагреве сточных вод или сгущенных осадков начиная с 65-70 ^{o}C и выше [250].

Авторы публикаций [265,266] при разработке технологии стабилизации долго хранящихся гидроксидных осадков тяжелых металлов, с целью снижения их «вымываемости», предложили перевод их в более химически устойчивую оксидную (ферритную) форму. Для этого гидроксидные осадки подвергались предварительному растворению в серной кислоте с последующим вводом щелочных реагентов, сульфата железа (II) и ранее полученного магнетит-содержащего осадка. Смесь нагревалась до 70-90 ^{o}C, что обеспечивало ферритизацию всей массы осадка. В реагентно-щелочном ферритизационном процессе водоочистки ионы тяжелых металлов (ИТМ) в водной среде

соосаждаются с ионами железа, которые добавляются в реакционную среду, образуя трудно растворимые осадки [267]. В этих процессах дозировка ионов Fe^{2+} в 5-10 превышает содержание остальных металлов в растворе. Общей для всех указанных методов ферритизации, которые обычно протекают в щелочной среде при повышенной температуре при добавлении двух- и трехвалентных ИТМ в обрабатываемую воду, является следующая реакция:

$$xMe^{2+} + (3-x)Fe^{3+} + 6OH^- \rightarrow Me_xFe_{3-x}(OH)_6 \quad (1.48).$$

Затем гидроксидная форма осадков окисляется кислородом воздуха, образуя шпинельную оксидную кристаллическую структуру черного цвета, проявляющую магнитные свойства:

$$Me_3Fe_{3-x}(OH)_6 + ½ O_2 \rightarrow Me_xFe_{3-x}O_4 + H_2O \quad (1.49).$$

Положительное воздействие добавляемого ферритизированного осадка на процесс общей ферритизации компонентов осадка объяснялось только с позиций улучшения его технологических свойств, не затрагивая каталитический механизм ферритизации.

В работе [261] выдвинуто предположение о радикальном характере механизма взаимодействия гидроксидных продуктов. Предполагалось, что гидроксиды железа (II) и (Ш) в первоначальный момент образуют положительно заряженные промежуточные радикал-ионы $^{\bullet}FeOH^+$ и $^{\bullet}FeOH^{2+}$, которые в результате взаимодействия в окислительной среде при нагреве суспензии образуют магнетит:

$$^{\bullet}FeOH^+ + 2^{\bullet}FeOH^{2+} + O^{2-} \rightarrow Fe_3O_4 + 3H^+ \quad (1.50).$$

Однако следует отметить, что механизм взаимодействия двух положительно заряженных радикал-ионов гидроксидов железа между собой, по-видимому, имеет автокаталитический характер, что требует дополнительного обоснования [268].

Среди исследований последних лет по ферритизационным процессам следует отметить японских [253, 259, 269-271], китайских [272-276] и других исследователей [277, 278]. Отметим, что в Молдове впервые в 70-х годах прошлого века на Кишиневском тракторном заводе был освоен гидротермический метод ферритизации концентрированных осадков, полученных после электрокоагуляционной обработки многокомпонентных сточных вод [279]. Образующиеся осадки после отстаивания и слива осветленной воды подвергались нагреву до 65-70°С и ферритизации, после чего легко обезвоживались и утилизировались.

В последнее время появился ряд других публикаций по применению реагентной технологии водоочистки. Так, Barrado и сотр. [268,280-284] показали, что при обработке сточной воды, загрязненной ионами тяжелых металлов (т.н. «мокрый» метод),

происходило образование частиц Fe_3O_4, $Ni_xFe_{3-x}O_4$ и $Cr_xFe3-xO_4$ ($0<x<1$). Изучение фазового состава показало, что образованные продукты имели шпинельную структуру, а размер кристаллов полученных ферритов составил 0,1–0,4 мкм. Было найдено, что наибольшее количество ионов металлов Zn^{2+}, Ni^{2+} и Cr^{3+}, включаемых в ферритную структуру осадка, составляет 0,08, 0,049 и 0,02 вес.%, соответственно. В то же время при низких концентрациях металла способность ионов входить в состав феррита изменяется: $Ni^{2+}\approx Zn^{2+}>Cr^{3+}$, а влияние типа включенного иона на термостойкость образца увеличивается в следующем ряду: $Zn^{2+}>Ni^{2+}>Cr^{3+}$.

Авторами предложен для процессов реагентной ферритизации ионов тяжелых металлов, имеющих двух- и поливалентную степень окисления, следующий механизм реакций общего вида [280-284]:

$$x\mathrm{Me}^{n+} + 3\mathrm{FeSO_4} + 4\mathrm{NaOH} + 1/2\mathrm{O_2} \rightarrow \mathrm{Me}_x\mathrm{Fe}_{3-x}\mathrm{O_4} + 3\mathrm{Na_2SO_4} + 3\mathrm{H_2O} + x[\mathrm{Fe}_{общ.}{}^{n+}] \qquad (1.51).$$

Однако эта схема недостаточно раскрывает механизм протекающих реакций. Кроме того, реализация этой технологии требует повышенных тепловых затрат на нагрев обрабатываемой воды, а также связана с необходимостью повышенного расхода солей железа на процесс ферритизации осадка.

В то время как традиционные электрохимические гидротермические методы ферритизационной технологии связаны с необходимостью нагрева обрабатываемого раствора, предложенный метод непрерывной абразивной активации вращающихся железных электродов [12] приводит к образованию осадка ферритной структуры в межэлектродном пространстве непосредственно в процессе электролиза «холодных» сточных вод. По-видимому, это связано с тем, что благодаря низкому межэлектродному зазору и интенсивному растворению железного анода на его поверхности образуется гидроксидная пленка, которая увеличивает омическое сопротивление, сопровождающееся омическим нагревом жидкости. Это способствует быстрому взаимодействию гидроксидов Fe(II) с Fe(III) с образованием ферритного осадка характерного черного цвета, обладающего выраженными магнитными свойствами.

Перспективным является гальванохимический процесс водоочистки с использованием гальванопары железо-кокс, приводящий к формированию в определенных условиях ферритизированного осадка. Такие процессы получили развитие с конца 70-х – начала 80-х годов прошлого века благодаря работам Феофанова В.А. [285], Соложенкина П.М [263] и других исследователей. Практическая реализация гальванохимической технологии в последние годы нашла отражение в работах Малышева В.В. [286], посвященных очистке

сточных вод не только от ионов и комплексных соединений тяжелых металлов, но и от органических загрязнений различного состава.

Этот процесс характеризуется рядом последовательных или одновременно протекающих физико-химических превращений [287]. В основу метода положен принцип внутреннего электролиза при контактировании микрогальванопары железа с коксом, обладающих большой разностью электрохимических потенциалов. Благодаря этому кокс поляризутся катодно, а железо анодно, обеспечивая переход раствор ионов Fe^{2+}и Fe^{3+}, которые затем гидролизуются в присутствии ионов OH^-. В этих условиях при анодной поляризации кокса на его поверхности при аэрации основной протекающей редокс-реакцией является восстановление кислорода воздуха [288]:

$O_2 + 4H^+ + 4e = 2H_2O$ (в интервале pH 2-6) (1.52)

$O_2 + 2H_2O + 4e = 4OH^-$ (в интервале pH 6-10) (1.53)

Равновесный потенциал этой реакции характеризуется уравнением: E=1,23-0,059 pH.

На аноде происходит: $Fe^0 + 2OH^- = Fe(OH)_2 + 2e$, и далее: $4Fe(OH)_2 + O_2 = 4FeOOH + 2H_2O$. При достижении в растворе мольного соотношения Fe(III):Fe(II)=3:1 образуется магнетит: $Fe^{2+} + 2Fe^{3+} + 8OH^- = Fe_3O_4 + 4H_2O$ или $2Fe(OH)_3 = Fe_2O_3 + 3H_2O$. Данный процесс протекает в присутствии кислорода без использования химических реагентов и не приводит к повышению солесодержания обрабатываемых сточных вод. Он также исключает применение внешних источников тока, в связи с чем характеризуется низкой энергоемкостью, повышенной эффективностью и низким расходом реагентов.

По мнению Чантурия В.А. и Соложенкина П.М. [287], образование ферритов $MeFe_2O_4$ типа шпинелей может происходить не только при взаимодействии ионов Ni, Zn и других металлов с их гидроксильными ионами Fe^{2+}и Fe^{3+}, но и при их взаимодействии Fe_2O_3 с оксидами железа:

$Fe_2O_3 + Cu(OH)_2 = CuFe_2O_4 + H_2O$ (1.54)

$Fe_2O_3 + Ni(OH)_2 = NiFe_2O_4 + H_2O$ (1.55)

$Fe_2O_3 + Zn(OH)_2 = ZnFe_2O_4 + H_2O$ (1.56).

Вместе с тем, однозначного объяснения механизма процессов ферритизации нет. Так, А.А.Рязанцев с сотр. [289] считают, что образование сложных ферритных структур с примесными металлами состава $ZnFe_2O_4$, $Cr_2(Fe_2O_4)_3$, $NiFe_2O_4$ происходит за счет внедрения металла в кристаллическую структуру. При этом гидроксиды железа (III) и гетит FeOOH являются известными сорбентами для многих катионов металлов и дисперсных примесей, и процессы их сорбции в основном проходят на этих материалах. Это может

благоприятствовать возникновению условий для «захвата» примесных катионов в обрабатываемой воде и формирования кристаллической шпинельной решетки ферритов.

В.А.Феофанов с сотр. [285] полагает, что извлечение цветных металлов осуществляется в основном в виде ферритов, а оксигидратная фаза Fe(III) под действием растворенного в воде кислорода частично трансформируется в магнетит. Зазуля В.В. [288] при объяснении механизма процессов ферритообразования указывает, что при наличии гальваноконтактов в гальванопаре железо/кокс, образующиеся под действием разности потенциалов гидроксидные соединения железа - лепидокрокит γ-FeOOH и гетит α-FeOOH переходят в оксидные формы маггемита γ-Fe_2O_3, гематита α-Fe_2O_3 и магнетита Fe_3O_4.

Таким образом, несмотря на практические достижения ферритизационной технологии водоочистки, требуется более обоснованная интерпретация механизма этих процессов на основе изучения кинетики реакций, состава и фазово-дисперсных превращений ферритизируемых осадков, чтобы оценить оптимальные условия протекания этих процессов и обеспечить возможность управления ими.

Проведенная нами классификация методов ферритизационной очистки сточных вод (СВ) и выявленные преимущества перед другими методами показывают возможность более глубокой очистки воды благодаря повышенной химической стойкости образующихся осадков, обладающих также ферромагнитными свойствами. Это обуславливает перспективу их практического использования в различных областях промышленности.

1.5. ВЫВОДЫ К ГЛАВЕ 1 И ПОСТАНОВКА ЗАДАЧ ИССЛЕДОВАНИЙ

Приведенный литературный обзор показывает, что проблемы экологической безопасности находятся в центре внимания исследователей всего мира на протяжении последних десятилетий. Для обработки и обезвреживания водных систем предложено большое разнообразие физико-химических и биохимических методов и их модификаций. Однако промышленные и коммунальные сбросы включают множество вредных и токсичных компонентов. Анализ литературных данных свидетельствует, что среди большого числа загрязняющих веществ в техногенных водных растворах наибольшую опасность представляют часто используемые в больших количествах соединения таких тяжелых металлов, как Zn, Cd, Cr, Ni, Cu, Fe, а среди органических токсикантов – вещества из класса бензотиазолов. Практика показывает, что во многих случаях каким-либо одним методом обеспечить экологическую безопасность невозможно. Это

предопределяет необходимость разработки комбинированных методов, которые не только дополняют друг друга, но зачастую обуславливают синергизм процесса.

Вместе с тем следует отметить, что электрохимическая технология, несмотря на ее повышенную энергоемкость, является одной из универсальных, позволяющей производить очистку вод, загрязненных как ионами тяжелых металлов, так и органических веществ. Снижение энергетических затрат может быть достигнуто сочетанием ее с другими процессами обработки, такими как фотокатализ, микробиологический и др.

Исследования последних лет показали возможность применения проточных трехмерных электродов (3D-технологии) взамен плоских, что существенно повышает эффективность процесса за счет увеличения массопереноса и снижения потребления энергии. Особенно важным является то, что эта технология позволяет извлекать ионы тяжелых металлов из низкоконцентрированных растворов в одну стадию, в отличие от, например, ионного обмена или электродиализа, которые являются скорее методами концентрирования. С другой стороны, процессы 3D-технологии являются достаточно сложными, а их теория и технология применительно к конкретным системам находятся в стадии развития.

В то же время такие процессы оказываются также эффективными для обработки высококонцентрированных растворов в тех случаев, когда необходимо извлечь примесные компоненты из них либо обеспечить селективный перевод их в другое ионное состояние. Особенно актуально это для регенерации отработанных технологических растворов, в частности, легко окисляющихся железосодержащих электролитов, путем управления редокс-процессами. Несмотря на эффективность этой безреагентной технологии, она пока не нашла широкого применения, что требует более глубокого комплексного подхода и исследований для оптимизации условий процесса. Это может быть обеспечено на основе математического моделирования и численных расчетов, с последующей экспериментальной проверкой установленных закономерностей. Однако имеющиеся в той области литературные данные свидетельствуют, что имеющиеся математические модели не учитывают всех возможных параметров процессов, что требует конкретизации условий для получения более корректных выходных данных о электрохимических, поляризационных и редокс-процессах, протекающих в объеме трехмерых проточных электродов. Это имеет особую важность, так как в перспективе такие процессы могут быть распространены и на другие объекты, связанные, в частности, с редокс-процессами при регенерации отработанных растворов травления поливалентных металлов и других технологических процессов.

Что касается обезвреживания токсичных органических веществ в водной среде, то наиболее эффективными в этом случае оказались фотокаталитические деструкционные методы. В этом случае интересным является то, что действующими элементами, приводящими к обезвреживанию загрязнений, являются активные радикалы, генерируемые в условиях искусственного и естественного УФ-облучения. Среди фотокатализаторов, обуславливающих формирование свободных радикалов, соединения железа относятся к наиболее эффективным и широко распространенным в природе. При этом условия естественного облучения, несмотря на его эффективность, ограничиваются погодой и временем суток, а искусственные – связаны с затратами энергии, хотя они во многих случаях относительно небольшие. Вместе с тем, количественная номенклатура органических токсикантов очень большая, что требует индивидуального подхода для выбора фотокаталитической системы и оптимизации условий ее работы. Другим преимуществом фотокатализа является возможность перевода труднодеградируемых токсикантов в легко биохимически расщепляемые молекулярные структуры, что позволяет обеспечить полную минерализацию органических загрязнений в наиболее выгодных энергетических условиях.

В процессах очистки сточных вод от загрязнений особую важность приобретают проблемы перевода токсикантов в устойчивую форму для предотвращения вторичного загрязнения окружающей среды. Так, часто применяемые реагентно-химические технологии связаны с переводом ионов тяжелых металлов в гидроксидную форму. При сбросах и хранении такие осадки являются вторичными загрязнителями окружающей среды, поскольку легко растворяются под воздействием атмосферных осадков.

Решение этой проблемы оказалось возможным при использовании ферритной технологии, способствующей переводу ионов тяжелых металлов в химически стойкие ферритные соединения металлов сложной оксидно-шпинельной структуры, которые по свойствам сопоставимы с их природными рудными соединениями. Это новое перспективное технологическое направление, требующее дополнительной теоретической интерпретации и технологических исследований с целью снижения материалоемкости и энергоемкости ферритизационных процессов.

Таким образом, анализ литературных источников выявил необходимость комбинации методов обработки водных систем для повышения эффективности процессов и позволил сформулировать следующие основные проблемы для исследований:

- изучение комплексообразования, состава и распределения комплексов d-металлов (Zn, Cd, Cr, Ni, Cu) в аналогах сточных вод гальвано-химических производств для разработки методов их селективного извлечения;

- исследование электрохимического поведения комплексов d-металлов в условиях прямого и импульсного электролиза;

- выбор и обоснование типа реакторов и 3-D электродов на основе проточных пористых углеродно-волокнистых материалов для извлечения металлов из низкоконцентрированных техногенных сточных вод;

- исследование электрохимических редокс-процессов в системе Fe(III)/Fe(II) на проточных трехмерных электродах в зависимости от условий электролиза для разработки эффективного метода безреагентной регенерации отработанных железосодержащих концентрированных растворов электролитов;

- изучение кинетики электродных редокс-процессов на 3-D электродах в системе Fe(III)/Fe(II) в зависимости от технологических параметров процесса (pH, температуры, вида электродного материала, его толщины и степени сжатия, скорости и направления потока раствора через электрод);

- оптимизация условий электролиза на 3-D электродах исходя из численных расчетов на основе математического моделирования электрохимических процессов регенерации железосодержащих растворов на ПТЭ;

- рассмотрение роли соединений железа в комбинированных процессах гомогенной фотокаталитической деструкционной обработки вод, содержащих труднодеградируемые вещества из класса бензотиазолов, и их микробиологической доочистки и минерализации органических загрязнителей;

- изучение процессов электрохимической и гальванохимический обработки многокомпонентных сточных вод с использованием растворимых железных электродов; исследование условий ферритизации осадков и их свойств;

- разработка технологической концепции экологической безопасности промышленных производств с использованием комбинированных процессов для повышения эффективности очистки сточных вод и утилизации осадков.

2. МЕТОДЫ И АППАРАТУРА ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЙ

2.1. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

2.1.1. Выбор и обоснование объектов электрохимических исследований

Низкоконцентрированные водные растворы электролитов. Известно, что наибольшее распространение в промышленности находят растворы электролитов на основе комплексных солей таких тяжелых металлов, как Zn(II), Cr(III) и Cr(VI), Ni(II), Cd(II), Cu(II) и др. Широкое использование этих элементов в технологических процессах на предприятиях металлообработки связано с тем, что Zn и Cd обеспечивают высокую антикоррозионную защиту стали, Ni, как и Cr – высокие декоративные свойства поверхности, а Cu часто служит подслоем в многослойных покрытиях и обладает другими функциональными свойствами, прежде всего, высокой электропроводностью.

Достижения последних лет в области электрохимической обработки материалов связаны с широким применением комплексных соединений, которые с одной стороны стабилизируют электродные процессы, а с другой стороны – позволяют изменять потенциалы разряда металлов в электролитах, что особенно важно при электролитическом получении сплавов различных металлов благодаря возможности сближать потенциалы разряда разнородных металлов и регулировать свойства электролитических сплавов. В практических целях стремятся использовать наиболее дешевые комплексообразователи, к которым в первую очередь относятся аммиак, аммоний и органические амины. Это позволяет во многих случаях заменить цианиды. Представляет интерес также изучить электрохимическое поведение аммиачных комплексов Zn(II) и Cr(III) в разбавленных растворах, образующихся при промывке деталей после осаждения Zn покрытия и его последующей хроматной обработки для повышения коррозионной стойкости Zn и образования на его поверхности декоративной пленки желто-золотистого цвета [290].

Типичными представителями лигандов анионного типа являются пирофосфат-ионы ($P_2O_7^{4-}$), которые также приняты для исследований в качестве комплексообразователей. При использования пирофосфат-ионов в гальванических ваннах для связывания ионов меди в комплексы они образуют достаточно прочные соединения, что позволяет предотвратить контактное осаждение меди на остальные детали и тем самым обеспечить высокое сцепление покрытия с основой [291].

Количество соединений металлов в промывочных водах регламентируется на последней по ходу движения деталей ступени промывки стандартом ГОСТ 9.314.90 «Вода

для гальванического производства и схемы промывок. Общие требования». Согласно нормативным данным, содержание перечисленных выше ионов металлов в промывочной воде, сбрасываемой на очистные сооружения, не должно превышать 100-150 мг/л. Удельные нормы расхода воды на промывку зависят от сложности профиля деталей, состояния поверхности и времени стекания раствора. Например, если покрытие осуществляется на подвесках, удельный вынос воды составляет 0,2-0,3 л электролита/м^3 поверхности изделий, в колоколах и барабанах – 0,4-0,6 л/м^3, в корзинах и сетках – 0,5-0,75 л/м^3.

Из существующих методов очистки, применимых к низкоконцентрированным растворам, ионный обмен, электродиализ, ультрафильтрация и обратный осмос, процессы жидкостной экстракции относятся к методам концентрирования и могут служить первой ступенью для последующей обработки полученных концентратов. В то же время электрохимические технологии (электролиз на плоских и трехмерных проточных электродах, электрокоагуляция и др.) обеспечивают прямой перевод ионов металлов в труднорастворимую форму, которая позволяет выделять их из водной среды в виде восстановленного металла в порошкообразной либо компактной форме, либо в виде труднорастворимых осадков (гидроксидов либо оксидов) методом отстаивания и фильтрации, которые могут быть утилизированы.

В связи с этим нами были предприняты специальные исследования для того, чтобы на примере аммиакатных и пирофосфатных комплексов выбранных *d*-металлов дать объяснение поведению комплексов металлов при электролизе в низкоконцентрированных сточных водах, что необходимо для совершенствования методов электрохимической очистки таких растворов. В качестве аналогов сточных вод гальванических производств использованы растворы соответствующих солей, концентрации которых приведены в подрисуночных подписях в г/л без учета кристаллизационной воды.

Железосодержащие растворы электролитов. Среди большого разнообразия известных составов железосодержащих растворов электролитов наиболее распространены некоторые из них, к которым относятся хлоридные и хлоридно-сульфатные (таблица 2.1). Они обладают высокой производительностью и вместе с тем просты в эксплуатации и обеспечивают высокие физико-механические свойства получаемых покрытий. Однако их общим недостатком является быстрая окисляемость и нестабильность состава как в процессе электролиза за счет перехода ионов Fe(II) до трехвалентного состояния, особенно в проточных условиях работы, так и в перерывах между работой.

Таблица 2.1. Составы железосодержащих растворов электролитов [138]

№ пп	Наименование компонентов	Содержание компонентов, моль/л		
		I	II	III
1.	Хлорид железа(II), $FeCl_2 \cdot 4H_2O$	2,0-2,5		0,75-1,0
2.	Сульфат железа(II), $FeSO_4 \cdot 7H_2O$		0,7-0,9	0,5-0,7
8.	Хлорид натрия, NaCl		0,85	
9.	pH	0,8-1,0	2,5	0,8-1,0

Электролиты готовились на дистиллированной воде и при необходимости нагревались в присутствии железного порошка для удаления примеси ионов Fe(III). Заданная концентрация ионов Fe(III) достигалась путем растворения определенных количеств соли $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ с последующим химическим анализом и корректировкой. Заданные значения pH достигались добавлением HCl, а в случае сульфатного электролита – H_2SO_4. Содержание ионов Fe(II) определяли объемным бихроматным методом в присутствии дифениламина до появления сине-фиолетовой окраски раствора, а концентрацию ионов Fe(III) определяли объемным титрованием аскорбиновой кислотой в присутствии роданида [292].

2.1.2. Метод ядерного магнитного резонанса (ЯМР) для изучения распределения комплексов металлов в промышленных сточных водах

Для изучения состава и распределения комплексов *d*-элементов применил метод ЯМР, описанный в [293, 294]. Исходные данные для установления состава образующихся комплексов получали методом pH-метрического титрования [295]. Магнитно-релаксационные измерения проводили в Казанском государственном университете при участии докт. В.В. Чевелы. Ошибка измерений составляла около 3%. Обработку экспериментальных данных проводили по программе CPESSP, а достоверность полученных результатов оценивали по критерию Фишера, исходя из величины относительной погрешности измерений δ и полученного значения целевой функции $F_{\min}$ [296, 297].

Распределение комплексов в аналогах гальванических стоков по их составу и доле накопления в растворе проводили в широкой области pH, охватывающей не только значения pH в растворе, но и значения pH приэлектродного слоя, достигаемого при прохождении тока при электролизе. Такие условия экспериментов повышают их практическую значимость.

2.1.3. Поляризационные исследования в низкоконцентрированных водных металл-содержащих растворах

Информацию об электрохимическом поведении растворов-аналогов стоков от гальванических процессов получали из снятых потенциодинамических поляризационных кривых и хронопотенциограмм. Последние позволяли получить значение омической составляющей поляризации электрода при условии, что в случае одного процесса, протекающего на электроде, не образуется фазовая пленка, существенно искажающая значение омической составляющей потенциала электрода на границе раздела фаз. На омическую составляющую электродной поляризации влияет и невысокая электропроводимость растворов-аналогов, увеличивая ее. Поэтому при измерениях внимательно следили за положением капилляра Луггина-Габера относительно поверхности электрода.

Электрохимические измерения осложняются также протеканием на электродах сопутствующих реакций, наряду с разрядом на катоде и формированием на аноде комплексов тяжелых металлов. К таким реакциям относятся: разряд доноров протонов на катоде и другие процессы восстановления: выделение кислорода и реакции образования оксокомплексов *d*-элементов (например, хрома (VI) и др.) на аноде. Происходящее изменение pH приэлектродного слоя раствора в процессе записи потенциодинамической поляризационной кривой или хронопотенциограммы может изменять механизм и скорость электрохимических реакций с участием комплексов металлов.

Это делает необходимым рассмотрение электрохимических данных в совокупности с данными о комплексообразовании в широкой области значений pH. Полученную информацию о составе и распределении комплексов тяжелых металлов, полученную для растворов аналогов широкого значения их pH нами рассматривается как моделирование условий приэлектродного слоя раствора.

Электрохимическое поведение аналогов сточных вод, содержащих тяжелые металлы, проводили путем снятия потенциодинамических поляризационных кривых (ПДПК). Запись ПДПК осуществляли с помощью потенциостата П-5827 и потенциометра ПДП4-002 на электролитической ячейке ЯСЭ-2 с разделенным анодным и катодным пространством пористой стеклянной перегородкой. Скорость развертки потенциала (2 и 10 мВ/с) выбирали так, чтобы первая из них позволяла записывать ПДПК, близкую к стационарному режиму электролиза, а вторая – давала возможность оценивать влияние концентрационных ограничений на электродный процесс. Измерение потенциалов

электродов проводили относительно насыщенного хлорид-серебрянного электрода марки ЭВЛ-1М1.

Катодные ПДПК снимали на железном (железо Армко), медном и никелевом электродах, анодные – на железном и алюминиевом, чтобы приблизить результаты близкие к условиям электрокоагуляционной очистки сточных вод. В связи с невысокой электропроводимостью разбавленных растворов электролитов, определяли омическую составляющую электродной поляризации по методике [298], сущность которой состоит в записи хронопотенциограмм при заданной плотности тока. Хронопотенциограммы снимали на установке, состоящей из импульсного потенциостата ПИ-50-1 с программатором ПР-8 и осциллографа С8-13. Значение омической составляющей поляризации ($\Delta E_{ом}$) определяли по невысвеченной части хронопотенциограмм с момента включения и выключения тока. При этом невысвеченный участок потенциограмм действительно характеризовал омическую составляющую, если при изменении плотности заданного для записи хронопотенциограммы тока выполняется следующее условие: $R = j_1/\Delta E_{ом1} = j_2/\Delta E_{ом2} = \ldots = j_n/\Delta E_{омn} = const$ [299]. Измерение омической составляющей проводили при строго фиксированном положении среза капилляра Луггина-Габера для исключения сопротивления слоя раствора между поверхностью электрода и капилляра.

2.1.4. Особенности поляризационных исследований в концентрированных растворах в ячейке с механическим обновлением поверхности электрода

Поляризационные исследования проводили с помощью устройства с механическим обновлением поверхности электрода (рис. 2.1).

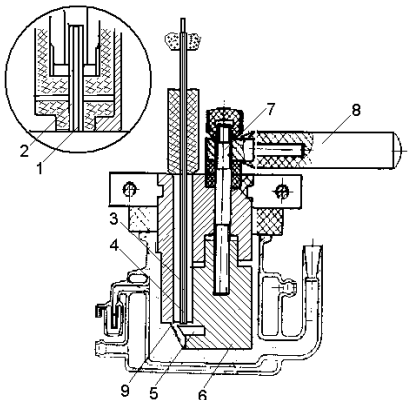


Рис. 2.1. Схема устройства для механического обновления поверхности микроэлектрода: 1 – катод; 2 – тефлоновая оболочка; 3 – металлический стержень; 4 – тефлоновая изолирующая гайка; 5 – рубиновый резец; 6 – поворотный цилиндрический блок; 7 – микровинт; 8 – рукоятка; 9 – платиновая втулка

Это устройство разработано в Институте химии твердого тела и механохимии (ИХТТМ) СО РАН, и его работа основана на срезании тонкого слоя металла непосредственно в растворе [300].

Воспроизводимость результатов исследования проверяли снятием вольтамперометрических кривых 7-10 раз до многократного совпадения данных. При этом применяли микроэлектроды из платины и графитового волокна диаметром 0,5 и 1,5 мм. Использование графитового электрода связано с применением в наших исследованиях углеродных волокнистых материалов, а применение платинового электрода обусловлено необходимостью сравнения и объяснения результатов исследований с имеющимися в литературе сведениями об изучении аналогичных процессов на инертной поверхности электродов, а также для поиска путей повышения эффективности электрохимических процессов восстановления металлов из водных сред.

Стеклянная ячейка, в которой проводились исследования, предусматривала термостатирование. Электродные пространства в ячейке не разделялись. Чтобы предотвратить влияние продуктов анодной реакции при исследовании особенностей катодного процесса, в качестве анода использовали платиновую пластину, площадь которой во много раз превышала катодную поверхность. Таким образом, анодная плотность тока составляла около 1/1000 части катодной. Это обеспечивало практически полное отсутствие выделение кислорода и окисление электролита. В качестве электрода сравнения был выбран хлорсеребряный электрод, помещаемый в объем электролита без использования капилляра Луггина, поскольку, согласно данным [300], омическим падением напряжения в данном случае можно пренебречь, так как оно локализуется в небольшой зоне электрода, сопоставимой с его радиусом. Поляризационные кривые в потенциодинамическом режиме снимали в интервале скоростей развертки потенциала 0,5-200 мВ/с с помощью полярографа РА 2.

2.1.5. Электрохимические исследования в ячейке с проточным трехмерным электродом

Электрохимические исследования с использованием углеродно-волокнистых электродов проводились в ячейке (рис. 2.2) аналогично описанной в работе [47]. Катод помещали в сменный цилиндрический вкладыш и ограничивали с фронтальной стороны полипропиленовой сеткой, а с тыльной – перфорированной титановой пластиной, служившей токоподводом. Ячейка имеет также патрубки для обеспечения протока католита и анолита (5%-ный раствор Na_2SO_4). Рециркуляцию осуществляли с помощью

насоса перистальтического типа Т-304 (Польша), электропитание ячейки осуществляли от стабилизированного источника питания ТЕС-21. Для термостатирования использовали термостат U-2 с обеспечением точности температур ±0,5 К.

Технологические исследования проводили в проточном электролизере емкостью 500 мл, содержащем двухсторонний пористый катод и две анодные камеры, отделенные катионообменными мембранами. Результаты представляли собой средние значения из трех-пяти измерений, которые обрабатывались методом математической статистики.

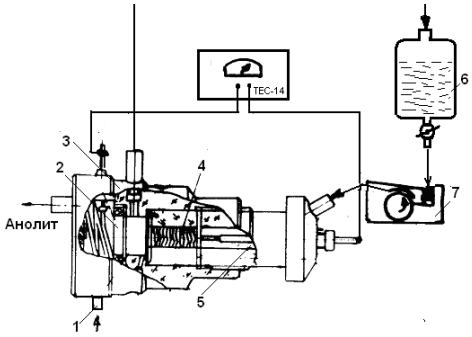


Рис. 2.2. Схема установки для исследований работы УВМ: 1 – анод; 2 – мембрана; 3 – корпус ячейки; 4 – УВЭ; 6 – токоподвод; 6 – насос; 7 – источник питания

Для электрохимического восстановления металлов из водных растворов применяли промышленно выпускаемые углеродно-волокнистые материалы (таблица 2.2) [301, 302].

Таблица 2.2. Свойства углеродных волокнистых материалов

Тип	Марка материала	Радиус		Удельная реакционная поверхность				Электро-проводимость, См/см		Коэф-фици-ент пористости, Є
		жгута, $r_ж \cdot 10^{-2}$, см	моноволокна, r,мк	Определенная весовым методом			Определенная электро-химическим методом	в свободном состоянии	при сжатии в 2 раза	
				Отнесенная к объему УВМ, $см^{-1}$	Отнесенная к весу УВМ S^B $см^2/г$	Отнесенная к объему УВМ S^B $см^{-1}$	Отнесенная к весу УВМ S^B $см^2/г$			
Нетканые УВМ	ВНГ-50-2	-	6	250	1900	265	2000	1,3	2,6	0,92
	ВИНН-250	-	4,5	190	3000	280	4700	0,1	0,4	0,97
	НТМ-200	-	5,0	170	2700	215	3600	0,07	0,4	0,96
	НТМ-100	-	5,4	170	2400	220	3400	0,03	0,12	0,96
	ВВП-66-95	-	4,7	225	2800	255	3200	0,006	0,05	0,96
	КНМ	-	6,1	140	2100	160	2400	0,009	0,03	0,98
Тканые УВМ	ТВШ	2,0	$4,6 \cdot 10^4$	-	2900	-	1480	0,16	0,4	0,91
	ТГН	3,0	$4,3 \cdot 10^4$	-	3100	-	910	0,043	0,13	0,83

Скорость протекания электрохимического процесса оценивали по убыли восстанавливаемых ионов металла во времени. Производительность процесса рассчитывали по формуле:

$$W_{\alpha} = \frac{V \cdot \lg C_0 / C_{\tau}}{A \cdot \Delta\tau \cdot \lg \alpha} \qquad (2.1)$$

Электропроводимость УВМ определяли с помощью моста переменного тока марки ВМ-509 в свободном и сжатом (в 2 раза) состоянии. Для этого применяли измерительное устройство, сконструированное в ИМХТТ СО РАН на основе микрометра, позволяющее создавать дозированную нагрузку на УВМ. Изучение электропроводимости образца при сжатии необходимо, так как для обеспечения в катодных камерах электрического контакта с токопроводом УВМ используются в сжатом состоянии. Определение её значений проводили на цилиндрических образцах УВМ с габаритной поверхностью 2 см в оправке из органического стекла при дозировании на УВМ заданной нагрузки. Расчет производился по формуле:

$$\text{Н} = \frac{h}{R' \cdot S_r}, \qquad (2.2)$$

где h - высота измеряемого образца, см; $S_г$ - габаритная площадь образца, см^2; R' - сопротивление образца, Ом.

Удельная реакционная поверхность $S_{уд}$ является одной из важных характеристик для оценки эффективности применения УВМ в электрохимических процессах. Расчет реакционной поверхности образов УВМ производили по формуле:

$$S_{уд} = 2P_{обр} / r\rho_H, \qquad (2.3)$$

где $P_{обр}$ - масса образца УВМ, г; ρ_H - плотность моноволокна, г/см^2 , определяемая по данным материала (паспортным); r - средний радиус моноволокна, см.

Удельная величина реакционной поверхности может быть отнесена как к массе материала ($S_{уд}^{В}$), так и к его объему в свободном состоянии ($S_{уд}^{и}$). Эти значения находились делением соответственно на массу образца или его объем.

Пористость УВМ позволяет оценить эффективность работы внутренней реакционной поверхности УВМ и связана с нею. Она представляет собой отношение объема пор к общему объему образца УВМ и вычисляется по формуле:

$$Є = I - P_{обр} / V_{обр} \cdot \rho_H, \qquad (2.4)$$

где $V_{обр}$ - объем образца, см^3. При этом объем пор выражается через массу материала и плотность моноволокна, т.е. через объем твердой фазы.

Для определения выхода по току металлического железа количество электроосажденного металла определяли двумя методами: по изменению массы катода, а также бихроматометрическим титрованием в присутствии дифениламина химически растворенного катодного осадка в соляной кислоте. Выход по току водорода рассчитывали как разницу от 100 % суммы выходов по току реакций $Fe(III) \xrightarrow{+e} Fe(II)$ и $Fe(II) \xrightarrow{+2e} Fe^0$.

Выход по току реакций $Fe(III) \xrightarrow{+e} Fe(II)$ и $Fe(II) \xrightarrow{+2e} Fe^0$ определяли в потенциостатическом режиме с использованием потенциостата П-5848 при температуре 293±0,1 К на стационарном электроде. Кривые j-τ регистрировались на самописце типа КСП-4. Катодом служила сетчатая платина либо перфорированный графит, анодом – платиновая пластина. Электродом сравнения служил насыщенный хлорсеребряный полуэлемент. Применяли ячейку с разделенным стеклянным фильтром анодным и катодным пространствами. Расчет производили по формуле:

$$\text{ВТ} = \frac{(C_0 - C_\tau) \cdot V \cdot 26{,}8}{j \cdot \tau \cdot Э} \cdot 100\,\%, \qquad (2.5)$$

где Э – эквивалент металла, г; 26,8 – количество электричества, пошедшее на восстановление 1 г-экв вещества (постоянная Фарадея), г·А/ч.

Общее количество электричества, прошедшее через раствор, находили гравиметрическим методом по массе бумаги, занимаемой площадью графиков j-τ, полученных в потенциостатических условиях, когда сила тока изменялась со временем электролиза.

Для определения выхода по току металлического железа количество электроосажденного металла определяли двумя методами: по изменению массы катода, а также бихроматометрическим титрованием в присутствии дифениламина химически растворенного катодного осадка в соляной кислоте. ВТ водорода рассчитывали как разницу от 100 % суммы выходов по току реакций $Fe(III) \xrightarrow{+e} Fe(II)$ и $Fe(II) \xrightarrow{+2e} Fe^0$.

2.2. ИССЛЕДОВАНИЯ ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

2.2.1. Выбор и обоснование соединений из класса бензотиазолов и железосодержащих фотокатализаторов в качестве объектов исследований

Среди разнообразных соединений из класса бензотиазолов (таблица 1.3) для исследований были выбраны бензотиазол (ВТ) и 2-аминобензотиазол (АВТ). Эти вещества попадают в окружающую водную среду вследствие многотоннажного

производства и отличаются высокой токсичностью. В 80-х годах прошлого века общее их производство в Западной Европе составляло 38000 тонн [213]. По данным [212, 228, 229], они проявляют аллергенное, мутагенное, канцерогенное действие на человека. Величина летальной дозы для крыс DL_{50} составляет 3,8 мг/кг [303].

Для экспериментов растворяли необходимые количества бензотиазолов (Aldrich Ltd, Gillingham, Kent, UK, >98%) в минеральной воде Volvic$^{@}$ для получения соответствующих концентраций.

В качестве фотокатализализаторов использовали водный раствор комплекса FeNTA 2 ммоль, триоксалатоферрат TOKFe, цитратно-аммиачный комплекс Fe(III) и перхлорат Fe(III). Эти вещества проявляют фотохимическую активность при pH=7 и способны участвовать в фотохимическом процессе одновременно с микроорганизмами.

FeNTA – железный комплекс нитрилотриуксусной кислоты (NTA), который является фото-индуктором деструкции загрязнений, был выбран благодаря его присутствию в природной воде. Поэтому изучаемая система может рассматриваться как модель поведения органических веществ в природной среде. Раствор комплекса FeNTA (2 ммоль) получали следующим образом: в водный раствор 100 мл NTA, содержащий 4 ммоль (0,0765г) с pH=4,0 добавляли при перемешивании к раствору $Fe(ClO_4)_3$, содержащему 4 ммоль (0,2066г $Fe(ClO_4)_3 \cdot 9H_2O$). Стехиометрическое соотношение Fe(III): NTA = 1:1. Смесь перемешивается в течение 1 часа, pH доводится до величины 4,0 с помощью 1N раствора NaOH. Комплексообразование исследовали с помощью спектрометрии УФ-видимого света при длине волны 260 нм (ε=6000$M^{-1}см^{-1}$ при pH=4). Перед проведением экспериментов pH доводилось до 7,0.

Триоксалатоферрат(Ш) калия ($K_3[Fe(C_2O_4)_3] \bullet 3H_2O$) – TOKFe использовался благодаря способности его компонента Fe(III) под воздействием УФ-излучения окислять оксалат-ионы до карбонатов, восстанавливаясь до активной формы Fe(II). TOKFe готовили окислением раствора $FeSO_4$ концентрированной HNO_3 с последующим введением NH_4OH. Образующийся осадок $Fe(OH)_3$ отфильтровывали, промывали и добавляли к $K_2C_2O_4$, после чего раствор выпаривался. При охлаждении образовывались зеленые кристаллы TOKFe. Синтез проводился в темноте или при красном свете. Это соединение было выбрано по причине его фотокаталитической чувствительности благодаря восприимчивости к свету. В соответствии с количеством поглощенного света, продукты гидролиза солей трехвалентного железа в кислой среде окисляют ионы щавелевой кислоты до CO_2 (или CO_3^{2-}иона), а сами переходят в двухвалентное состояние:

$$\gamma\text{- FeOOH} + C_2O_4^{2-} + 1/4\ O_2 + 3\ H^+ \xrightarrow{h\nu} Fe^{2+} + CO_2 + 2\ H_2O.$$

Под действием ряда окислительно-восстановительных процессов в водной среде они могут быстро окисляться до трехвалентного состояния [304] и проявляют фотокаталитическое действие благодаря образованию реакционно-активного радикала $OH^{\bullet}$: $Fe^{III}(OH)^{2+} + UV \rightarrow Fe^{2+} + OH^{\bullet}$.

Редокс-процессы протекают по различным механизмам с образованием вторичных радикалов и последующих деструкционных превращений. Как было отмечено, радикалы $OH^{\bullet}$ являются наиболее сильными окислителями для большинства органических веществ.

Цитратно-аммиачный комплекс Fe(III) общей формулы $[2C_6H_5O_7Fe^{III} \cdot C_6H_6O_7(NH_4)_2 \cdot nH_2O]$ синтезировали при взаимодействии цитрата трехвалентного железа с водой и гидроксидом аммония при температуре 55-60°С при перемешивании до полного растворения цитрата железа. Массовое соотношение компонентов составляло соответственно 1:(0,3-0,7):(0,30-0,44). Затем вводили кристаллическую лимонную кислоту в количестве 8-33% от массы цитрата железа. Полученную реакционную массу перемешивают до достижения pH 3,0-5,0. Использовали перхлорат Fe(III) - $Fe(ClO_4)_3 \cdot 9H_2O$ фирмы Fluka >97%.

Для микробиологической деструкции органических загрязнений использовали штаммы микроорганизмов *Rhodococcus rhodochrous* и *Rhodococcus erythropolis*, выделенные по методике [234] и выбранные на основании того, что они довольно устойчивы к УФ-облучению и способны разлагать ВТ и ОВТ [305]. Штаммы бактерий выращивались в триптической соевой среде при 30°С и перемешивании 200 об./мин, собраны через 20 ч культивирования и центрифугированы. Бактериальный осадок промывался и смешивался с бутилированной водой Volvic. Инкубация ВТ (1 ммоль) проводилась при 30°С при перемешивании (200 об./мин) в присутствии либо в отсутствие света в фото-биореакторе, концентрации микроорганизмов варьировались от 420 до 10.5 мг клеток (сухой вес)/100 мл. Концентрации комплексных солей Fe(III) составляли 0.3 или 3 ммоль. Величина pH инкубационной среды доводилась до 6-7, но pH увеличивалась с течением эксперимента и достигала 7,6, за исключением опытов в присутствии Fe без освещения.

2.2.2. Физические методы исследования деструкционных процессов

Процессы фотокаталитической деструкции исследовались тремя методами: жидкостной хроматографии, спектроскопией ЯМР и определением общего общего

органического углерода. Указанные эксперименты проводились на оборудовании научно-исследовательского центра Университета Blaise Pascal, Clermont-Ferrand, France.

Так, концентрацию ВТ и АВТ, продукты их фотодеструкции и метаболиты в растворе определяли методом жидкостной хроматографии на хроматографе марки HPLC Agilent Technology на колонке (15 х 3 мм) с обратной фазой C_{18}, в системе ацетонитрил : вода (20:80) при комнатной температуре, скорость потока составляла 1 мл/мин, детектор УФ - 265 нм. Пробы для анализа (1 мл) отбирались регулярно из инкубационной среды, центрифугировались в течение 5 мин со скоростью 12000 об./мин, экстрагировались этилацетатом и готовились для хроматографического анализа HPLC.

Для анализа бензотиазолов также использовался метод ядерного магнитного резонанса (спектроскопия ЯМР)*:* спектры ^{1}H, ^{13}C NMR были получены на спектрометре Bruker Avance 500 при частоте 300.13 MHz и 75.47 MHz соответственно, при температуре 298 K, при использовании 5-мм тройного ^{1}H-^{13}C-^{15}N образца, помещенного в защитный кожух. Длительность импульсов ^{1}H и ^{13}C 90° составляла 7.5 и 8.6 μs, соответственно.

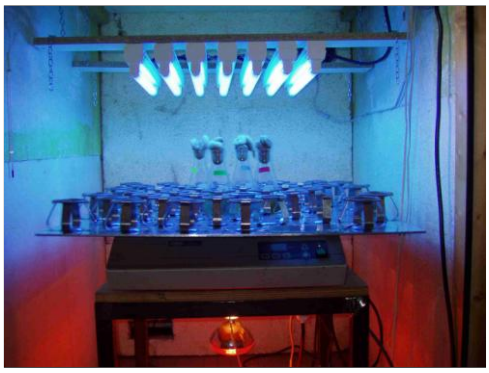
Изучение общего органического углерода (TOC) проводили на анализаторе Shimadzu модели TOC-5O5OA. Такой прибор способен выполнять анализ содержания общего углерода (TC) при сжигании образца и неорганического углерода (IC) при его окислении. Величина TOC рассчитывалась как разность между TC и IC. Калибровочные кривые в пределах 0-150 мг/л получены при использовании кислого фталата калия ($C_8H_5O_4K$) и кислого карбоната натрия ($NaHCO_3$) для органического и неорганического углерода, соответственно.

Анализ содержания ионов железа проводили колориметрическим методом с использованием феррозина, в сочетании со спектрофотометрическим определением абсорбируемости комплекса (λ_{max}=562 нм). Феррозин (3-(2-пиридил)-5,6-бис(4-фенилсульфоновая кислота)-1,2,4-триазин) реагирует с ионами Fe(II) с образованием водорастворимого комплекса и был использован для прямого определения содержания железа в воде [306]. Общее содержание железа определялось после восстановления хлоргидратом гидроксиламина. Предел определения общего Fe с использованием кварцевой кюветы толщиной 1 см составлял 1 ммоль.

2.2.3. Лабораторные установки для изучения фотокаталитических процессов

Исследование деструкции органических соединений проводилось в фото-биореакторах, приведенных на рис. 2.3.

А Б



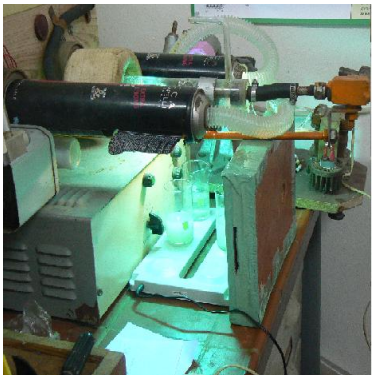


Рис. 2.3. Лабораторные установки для исследований фотокаталитических процессов: А-Университет Blaise Pascal, Clermont-Ferrand, France, Б – НИЦ «ПиЭХ» МолдГУ

В реакторе А расположены 7 флуоресцентных трубчатых ламп мощностью по 15 ватт марки NLAD Philips, с длиной волны 300-400 нм с максимумом излучения при 365 нм. Установка включает термоизоляционный корпус, и температура в нем поддерживается ИК-лампой и вентилятором, соединенными с термопарой. Образцы исследуемых растворов помещались в колбы Эрленмейера и закреплялись на вибрационном столе. Интенсивность светового потока измерялась и проверялась перед каждой серией экспериментов с помощью люксметра Testo-545.

Технологические сравнительные эксперименты проводились в реакторе открытого типа, показанном на рис. 2.3.Б. В нем использовались лампы УФ-излучения ДРП-240 с непрерывным воздушным охлаждением. Длина волны излучения находилась в пределах 300-400 нм с максимумом 353 нм. Лампы находились на расстоянии 45-50 см от объектов, что обеспечивало постоянство температуры, фиксируемое термометром. Экспериментальные условия на этой установке несколько отличались от условий в реакторе А, что учитывалось в интерпретации полученных данных.

2.3. ИССЛЕДОВАНИЯ ФЕРИТИЗАЦИОННЫХ ПРОЦЕСОВ

2.3.1. Лабораторные электрохимические реакторы для изучения процессов получения ферритизированных осадков

Для изучения ферритизационных процессов очистки сточных вод, содержащих ИТМ и органические загрязнители, исследовались два процесса: электрокоагуляционный и гальванокоагуляционный.

В первом случае использовалась комбинированная установка (рис.2.4), включающая электрокоагулятор с плоскими железными растворимыми электродами из низкоуглеродистой стали марки 3, и реактор-ферритизатор, снабженный дозаторами

вспомогательных материалов, мешалкой с обеспечением нагрева суспензии. Электролиз проводили в проточных условиях при линейной скорости протока 1 см/с при анодной плотности тока 1-2 А/дм^2.

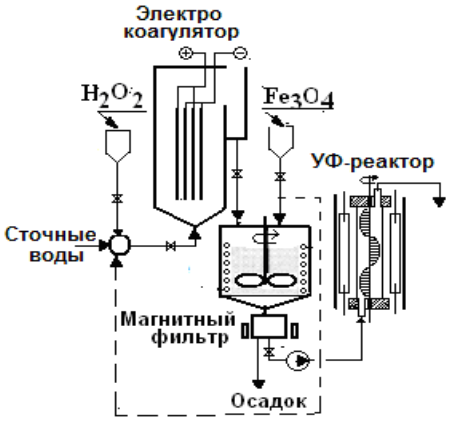


Рис 2.4. Схема комбинированной установки очистки многокомпонентных сточных вод

На первой электрокоагуляционной стадии предусматривалось получение гидроксидных осадков и последующее изучение процессов их гидротермической или низкотемпературной ферритизации в реакторе-ферритизаторе. При включении поляризующего тока происходило растворение железных анодов и формирование суспензии гидроксидов железа и других металлов, которые затем подвергаются ферритизации. Для активации электродных процессов и повышения электропродности обрабатываемой воды в раствор водился хлорид натрия в количестве 0,5-1%.

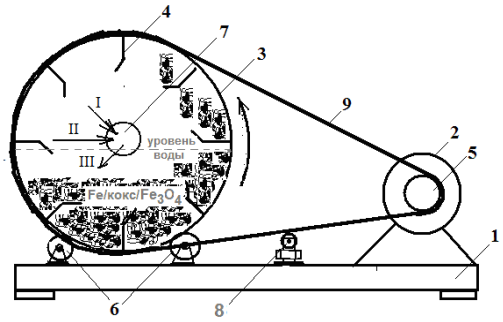
Для ускорения фазово-дисперсных превращений, в образующуюся суспензию вводились диспергированный магнетит (Fe_3O_4) как катализатор процесса ферритизации и в случае отсутствия ионов Cr(VI) - пероксид водорода, в следующих количествах: H_2O_2 (33 %) - 0,5-1,0 мл/л, Fe_3O_4 диспергированный - 0,5-2,0 г/л.

В качестве присадочного ферромагнитного материала использовался как размолотый на шаровой мельнице магнетит, образующийся в виде отходов окалины на Рыбницком металлургическом заводе, так и свежеполученный отфильтрованный магнетит. Образующиеся ферромагнитные осадки отделялись в магнитном сепараторе, а осветленная вода насосом подавалась в фотокаталитический проточный реактор, изготавливаемый из кварцевого стекла, который снабжен вращающимся щеточным механизмом для очистки внутренней поверхности этого реактора. Снаружи его размещены лампы УФ-излучения и отражатель. В качестве источника УФ-излучения

использовали лампы ДРП-240 с длиной волны 180-400 нм и интенсивностью 20-25 Дж/см^2·мин.

Второй исследованный процесс - гальванохимический изучался в лабораторном реакторе проточного типа (рис. 2.5), без использования внешнего источника тока. Работа такого реактора основана на процессах внутреннего электролиза, протекающих при пропускании обрабатываемой воды через загрузку, которая представляла собой смесь материалов - металлической стружки из стали 3 и кокса, в соотношении (2-4):1. За счет большой разности потенциалов между компонентами загрузки, как описано в разделе 1.4, происходило анодное растворение железа. По мере его растворения протекали редокс-процессы и фазово-дисперсные превращения, приводящие к очистке обрабатываемых водных растворов с образованием ферритизированных осадков.

Рабочий объем реактора составлял 2 дм^3, скорость вращения барабана 10 об/мин. Как и в первом случае, в процесс дополнительно вводились частицы магнетита размером 1-2 мм и пероксид водорода в указанных количествах.



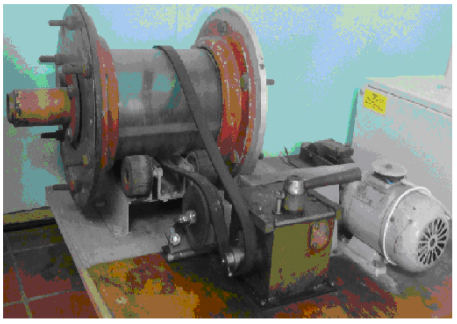


Рис. 2.5. Схема и общий вид лабораторного реактора для гальвано-химической обработки сточных вод: 1 – основание; 2 – электропривод; 3 – гальванокоагулятор; 4 – полки ворошителя; 5 - шкив; 6 – ролики; 7 – центральное отверстие; 8 – натяжитель; 9 – передаточный ремень; I – ввод сточных вод; II – ввод загрузки; III - отвод обработанной жидкости

2.3.2. Объекты и методы исследований

Исследование компонентов раствора. Исследовались модельные растворы многокомпонентных сточных вод, содержащих ионы Zn(II) - 50 мг/л и варьирумое исходное содержание ионов Cr(VI) при различной температуре. В отдельных экспериментах вводили синтетический органический краситель кислотный синий КС-2К (общей формулы $C_{26}H_{18}O_{10}N_3S_3Na$, используемый на Тираспольском комбинате «Тиротекс»), а также хлорид натрия и пероксид водорода. 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: $Fe(OH)_2 + 2Fe(OH)_3 \rightarrow Fe_3O_4 + 4H_2O$. Для инициирования каталитической реакции ферритообразования вводиоись частицы диспергированного магнетита.

Анализ содержания ионов Cr(VI) проводили в кислом растворе с *S*-дифенилкарибазидом (1,5-дифенилкарбоксидазид) фотоколориметрическим методом при λ = 540 мкм, с молярным коэффициентом светопоглощения ε=30000 по калибровочному графику. Концентрацию ионов цинка определяли фотоколориметическим методом с помощью дитизона [307]. Остаточные концентрации красителя и общее содержание органических компонентов в обрабатываемой воде оценивали по изменению ХПК и цветности раствора.

Концентрацию красителя кислотного синего КС-2К в водных растворах также определяли по данным спектрофотометрических исследований. Степень деструкции и изменения молекулярной структуры красителей до и после обработки анализировали на основе изучения спектров ЯМР, полученых на приборе “Bruker-AC-80” (ИХ АНМ).

Исследование осадков. Дисперсный анализ осадка проводили путем подсчета частиц данного размера с помощью микроскопа МБИ-1. Достаточно точная характеристика распределения частиц по размерам гарантирована большим числом измерений (до 5). Химический состав определяли по общепринятым методикам [307]. Структурные рентгенофазовые исследования проводились на дифрактометре ДРОН-3.

Электрокинетические свойства кристаллических частиц осадка измеряли методом электроосмоса по методике [308] с учетом скорости электроосмоса, вязкости жидкости, расстояния между электродами и приложенной разности потенциалов. ζ-потенциал вычисляли по формуле Гельмгольца-Смолуховского, в вольтах: $\zeta = 4\pi\eta\upsilon/H\varepsilon$, где η – коэффициент вязкости; υ – 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 составляла $(1{,}03\text{-}1{,}035)\cdot 10^{-3}$ Н·с/м^2 [308].

Магнитометрические исследования диспергированных ферритизированных осадков производили на лабораторной установке в Санкт-Петербургском Технологическим университете на кафедре коллоидной химии [248-250] и на специально разработанной в

Кишиневском НПО “Технология” установке для измерения магнитных параметров с использованием измерительной ячейки, описанной в [309].

Лабораторная установка включала измерительную ячейку, набор источников намангичивающего тока, комплекс измерительных приборов, магазинов сопротивлений и емкостей, соединительных проводников. При этом ячейка представляла собой совокупность двух соосных концентрических катушек индуктивности – измерительной (внутренней) и намагничивающей (внешней), с намоткой на фторпластовом и текстолитовом каркасах соответственно, зонда с преобразователем Холла, а также штатива, на котором укреплен зонд.

В качестве объекта исследований был выбран осадок влажностью 80%, полученный центрифугированием исходной суспензии в течением 2 мин, с частотой 4000 об/мин, а также порошкообразный осадок, высушенный при температуре 100^0С и измельченный до 100 мкм. Образцы готовили в стеклянной цилиндрической таре с плоским днищем. Определение магнитной проницаемости образцов осадка производили по изменению магнитного потока. Зонд с преобразователем Холла подводится непосредственно к картонной прокладке, закрывающей образец. Магнитная проницаемость i-го образца оценивалась по соотношению: $\mu_i = \frac{\Phi_i}{\Phi_0}$, где Φ_i – магнитный поток в *i*-ом образце; Φ_0 – магнитный поток в пустой измерительной ячейке.

Для получения достоверных результатов все технологические и кинетические эксперименты проводились в многократной (не менее трех раз) повторяемости.

Глава 3. ВЛИЯНИЕ СОСТАВА И РАСПРЕДЕЛЕНИЯ КОМПЛЕКСОВ *d*-МЕТАЛЛОВ В СТОЧНЫХ ВОДАХ НА ПРОЦЕССЫ ИХ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ

3.1. СОСТАВ И РАСПРЕДЕЛЕНИЕ АММИАЧНЫХ КОМПЛЕКСОВ Zn И Cd В АНАЛОГАХ ПРОМЫВНЫХ ВОД ОТ ПРОЦЕССОВ ОБРАБОТКИ ПОВЕРХНОСТИ МЕТАЛЛОВ И ИХ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ

Одним из наиболее опасных источников загрязнения природных, грунтовых вод и почвы являются производственными сточные воды и сбрасываемые отходы, образующиеся при химической и электрохимической обработке металлов и сплавов на подготовительных и основных операциях в гальванотехнике и в технологии печатных плат, содержащие такие тяжелые металлы (*d*-элементы), как медь, кадмий, цинк, хром, никель и др. [309].

При выборе способов очистки металл-содержащих сточных вод важным является не только их количество и химический состав, но и возможность образования растворимых комплексных ионов, особенно если в них присутствуют такие комплексообразующие агенты, как NH_3, анионы $P_2O_7^{4-}$, Cit^{2-}, $Tart^{2-}$, органические амины и другие координационно-активные по отношению к металлам частицы [310, 311, 319].

Из приведенных рисунков (рис. 3.1, кривая 4) видно, что координация аммиака ионами цинка начинается при pH раствора-аналога выше четырех единиц. С ростом pH увеличивается число координированных молекул аммиака в комплексах Zn(II), однако доля накопления их (α) сравнительно невелика (кривые 5÷9) и не превышает для каждого типа комплексов 10-15% [369].

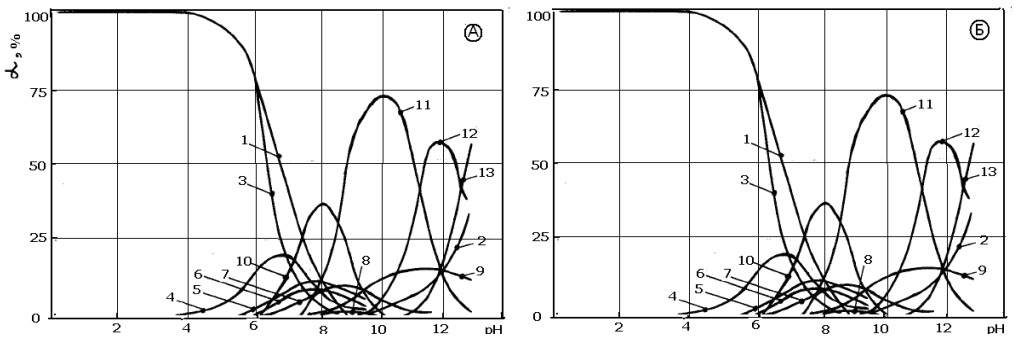


Рис. 3.1. Диаграмма распределения комплексных ионов Zn(II)-NH_4^+ с соотношением их концентраций 1 : 1 (А) и 1 : 10 (Б). 1 – Zn^{2+}; 2 – NH_3 ; 3 - NH_4^+; 4 – $ZnNH_3^{2+}$; 5 - $Zn(NH_3)_2^{2+}$; 6 - $Zn(NH_3)_3^{2+}$; 7 - $Zn(NH_3)_4^{2+}$; 8 - $Zn(NH_3)_5^{2+}$; 9 - $Zn(NH_3)_6^{2+}$; 10 – $ZnOH^+$; 11 – $Zn(OH)_2$; 12 – $Zn(OH)_3^-$; 13 – $Zn(OH)_4^{2-}$. α - доля накопления комплексов. Составы растворов, г/л: А - $ZnSO_4$ – 0,01, NH_4Cl – 0,01; В - $ZnSO_4$ – 0,01, NH_4Cl – 0,1

Начиная с pH 6,5 и выше, в растворе присутствуют аквагидрокомплексы цинка(II), (кривые 10÷13); при этом доля их накопления может достигать 75% (кривая 11). Следует учесть, что существенных изменений в составе и распределении комплексов Zn(II) при высоком соотношении [Zn(II)] : [NH_4^+], равном 1:10, исследованном с целью получить картину комплексообразования в аналогах стоков при избытке лиганда, не наблюдается. Интересно, что присутствия в растворах-аналогах гетеролигандных комплексов цинка (II) не зафиксировано.

Важным результатом исследования комплексообразования в растворах-аналогах цинк-содержащих гальванических стоков является обнаружение преобладания в них аквакомплексов цинка (II) и ионов аммония до значения pH=7. Такой результат не является неожиданным, но он имеет прямое отношение к вопросу обезвреживания рассматриваемых стоков и, прежде всего, освобождения их от ионов цинка (II) [312].

Формирование комплексов Zn(II) с аммиаком в водных растворах начинается при более низких pH (5,0), чем образование его гидроксидов (pH 9,7) [313]. В зависимости от соотношения концентраций ионов Zn^{2+} и аммиака при разных значениях pH, в сточных водах могут присутствовать следующие составы аммиакатных комплексов цинка (в скобках даны константы нестойкости [10]; молекулы воды во внутренней координационной сфере комплексов цинка (II) не показаны): $[Zn(NH_3)]^{2+}$ ($4{,}26.10^{-3}$); $[Zn(NH_3)_2]^{2+}$ ($1{,}54.10^{-5}$); $[Zn(NH_3)_3]^{2+}$ ($4{,}87.10^{-8}$); $[Zn(NH_3)_4]^{2+}$ ($3{,}46.10^{-10}$); $[Zn(NH_3)_5]^{2+}$ (в очень небольшой концентрации) и $[Zn(NH_3)_6]^{2+}$, существующий в очень широкой области pH (от 8 до 13 и выше).

Как следует из кривых распределения комплексов Zn(II), аммиакатные комплексы с более высоким координационным числом по NH_3 существуют за пределами pH образования гидроксидов Zn (при pH=12). Все они растворимы в воде и останутся в растворе после щелочной обработки Zn-содержащих сточных вод, а также после электрокоагуляционного обезвреживания. Подщелачивание сточных вод данного типа выше pH=10 лишено смысла, поскольку при этом в растворе будут присутствовать, наряду с аммиакатными комплексами Zn(II), его гидроксидные комплексы анионного типа $Zn(OH)_3^-$ и $Zn(OH)_4^{2-}$, что обусловлено амфотерным характером гидроксида цинка. Это свидетельствует о том, что указанными методами удовлетворительной очистки цинк-содержащих стоков достичь невозможно.

Из приведенных графиков на рис. 3.1А. и 3.1.Б. отчетливо видно, что обработка стоков щелочным методом до pH 10-11 не позволяет перевести все ионы Zn(II) в нерастворимые гидроксиды, поскольку в растворе остаются аммиакатные комплексы

Zn(II) с разным содержанием аммиака во внутренней координационной сфере до pH 13 и выше.

Дополнительно проведенными расчетами установлено, что в области pH=7÷11 в растворимом состоянии остается в общей сложности более 45% ионов цинка, что совершенно недопустимо с экологической точки зрения. Отсюда следует, что реагентный щелочной метод обработки Zn-содержащих гальванических стоков не может считаться достаточным и должен сочетаться с другими методами.

Следует обратить внимание, что щелочная обработка стоков даже в отсутствие в них ионов аммония, а также других потенциально координационно-активных ингредиентов (например, пирофосфат-ионов, аминов), также не обеспечивает достаточной очистки. Из приведенных кривых распределения видно, что в области pH=8÷12 растворимые в воде гидроксокомплексы цинка $[Zn(OH)]^+$, $[Zn(OH)_3]^-$ и $[Zn(OH)_4]^{2-}$ могут составлять свыше 60% от общего содержания соединения цинка в растворе-аналоге.

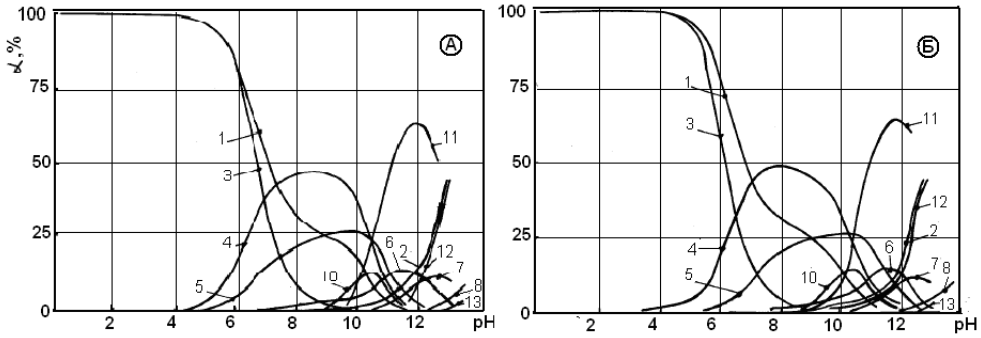


Рис. 3.2. Диаграмма распределения комплексных ионов Cd(II)-NH_4^+ с соотношением их концентраций 1 : 1 (А) и 1 : 10 (Б), соответственно: 1 – Cd^{2+}; 2 – NH_3 ; 3 - NH_4^+; 4 – $CdNH_3^{2+}$; 5 - $Cd(NH_3)_2^{2+}$; 6 - $Cd(NH_3)_3^{2+}$; 7 - $Cd(NH_3)_4^{2+}$; 8 - $Cd(NH_3)_5^{2+}$; 9 - $Cd(NH_3)_6^{2+}$; 10 – $CdOH^+$; 11 – $Cd(OH)_2$; 12 – $Cd(OH)_3^-$; 13 – $Cd(OH)_4^{2-}$. α - доля накопления комплексов
Составы растворов, г/л: А - $CdSO_4$ – 0,01, NH_4Cl – 0,01; Б - $CdSO_4$ – 0,01, NH_4Cl – 0,1

Полная аналогия с Zn(II) наблюдается и в составе комплексов Cd(II) с аммиаком (рис. 3.2). Однако имеются и некоторые различия. Так, при соотношении концентрации комплексообразователя и лиганда, равном 1:1, чётко видна не только большая, чем у Zn(II), доля накопления соответствующих форм комплексов Cd(II) с аммиаком (кривые 5, 6, 7), но и более широкая область pH их существования, которая ещё более расширяется при соотношении (Zn(II)): (NH_3), равном I : I0 (рис. 3.2Б). Вместе с тем для Cd не характерны аммиакатные комплексы с высокими координационными числами 5 и 6, а величины констант нестойкости аммиакатных соединений Cd с более низкими координационными числами выше, чем для соответствующих комплексов Zn [10]. Что

касается гидроксосоединений Cd(II), то pH образования гидроксида $Cd(OH)_2$ почти на две единицы выше, чем у Zn, что еще более осложняет обезвреживание Cd-содержащих стоков, по сравнению с аналогичными производственными стоками от процессов цинкования. Гидроксокомплексы для кадмия вообще не характерны.

Следует отметить, что соединения кадмия очень токсичны и экологически значительно более опасны, чем соединения цинка, поэтому их применение ограничено только специальными целями. В этой связи, перспективным заменителем Cd покрытий в последнее время являются гальванические покрытия сплавом Zn-Ni [298], защитные свойства которых и собственная коррозионная устойчивость не ниже, чем у кадмия.

Полученные данные свидетельствуют, что исследуемые металлы, находящиеся в виде комплексных аммиачных соединений в сточных водах, практически невозможно очистить реагентно-щелочными методами вследствие высоких значений pH гидратообразования и невысокой степени образования гидроксидных осадков. Поэтому для обработки таких стоков могут быть рекомендованы электрокоагуляционные методы с применением анодно растворимых железных электродов [316], с помощью которых возможно существенно повысить степень очистки Zn-содержащих стоков от их соединений. Такая возможность обусловлена двумя обстоятельствами:

1) катодным восстановлением комплексных соединений Zn (аква-формы следует также рассматривать в данном случае как комплексы Zn(II) в модельном растворе), что позволит электрохимически извлекать металл в широкой области pH раствора;

2) адсорбцией не связанных в гидроксиды и находящихся в растворе соединений Zn на гидроксидах Fe(II), Fe(III) или на их оксидно-ферритных соединениях, образующихся в результате серии превращений, сопровождающих электрохимическое анодное растворение металла. Количественную оценку эффективности очистки электрокоагуляционным методом можно проводить после измерения pH обработанных сточных вод и при использовании кривых распределения, приведенных на рис. 3.1.

Возможность применения электрохимического метода водоочистки обусловила необходимость постановки исследований для оценки электрохимического поведения аммиачных комплексов в составе низкоконцентрированных сточных вод [312].

Катодные и анодные потенциодинамические поляризационные кривые (ПДПК) снимали на электродах из разных металлов в растворах-аналогах, имеющих разные значения pH, с различной скоростью развертки потенциала (2 и 10 мВ/с). На рис. 3.3. приведены катодные ПДПК, снятые в аналогах Zn-содержащих гальванических стоков, не содержащих ионов аммония, на железном электроде.

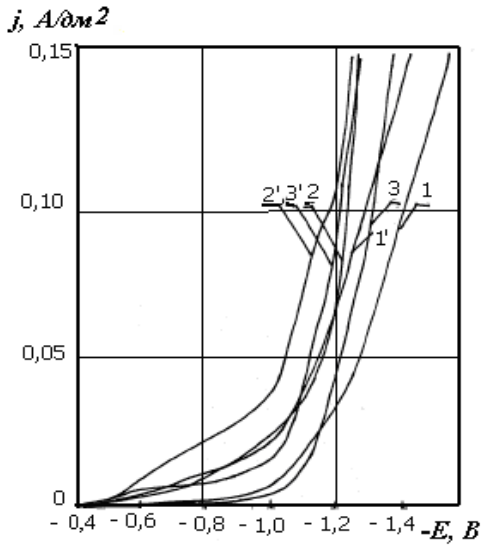


Рис. 3.3. Катодные ПДПК Fe - электрода в растворе $ZnSO_4$ – 0,01 г/л при pH: 1, 1’ – 6,1; 2, 2’ – 8,1; 3, 3’ – 10. Скорость развертки потенциала, мВ/с: 1,2,3, - 2;1’, 2’, 3’ - 10

Как видно из рисунка, все катодные ПДПК характеризуются наличием двух участков: начального – при низких значениях потенциала электрода, имеющего небольшой наклон по отношению к оси потенциалов и более крутого, восходящего и лежащего в более отрицательной области потенциалов. Начальный участок соответствует предпочтительному выделению водорода и постепенному закрытию поверхности железного электрода Zn, что должно привести к росту перенапряжения выделения водорода, по сравнению с железным, непокрытым Zn катодом. На восходящем участке ПДПК преобладает выделение водорода с одновременным подщелачиванием приэлектродного слоя раствора до 9, 10 и более единиц pH. При этом необходимо иметь в виду, что в используемой ячейке катодное пространство отделено от анодного пористой стеклянной перегородкой.

Из рис. 3.3. видно, что при более высокой скорости развертки потенциала (10 мВ/с) ПДПК смещаются в области более положительных значений потенциала. Такой результат в данном случае можно объяснить двумя причинами: 1) большим нарастанием скорости восстановления доноров протонов на катоде по сравнению со скоростью восстановления комплексов Zn(II) и 2) меньшей величиной покрытой Zn поверхности катода и облегчением выделения водорода на незанятой Zn поверхности железного электрода, поскольку перенапряжение водорода на этом металле меньше, чем на цинке.

Более сложным выглядит, по полученным ПДПК на железном электроде, влияние pH раствора: с ростом pH не наблюдается симбатного смещения кривых в ту или другую область потенциалов. Так, кривые 2 и 2’ не располагаются между соответствующими

кривыми 1,3 и 1’3’. По-видимому, это связано с изменением химического состава как доноров цинка, так и доноров водорода в катодной реакции их восстановления. Обращает на себя внимание наличие на ПДПК (кривая 2’) двух предельных токов. Вместе с тем, наблюдается смещение этой кривой, а также кривой 2, в более положительную область потенциалов, чем всех остальных ПДПК. Не исключено, что такой результат связан с низкой концентрацией в растворе-аналоге электрохимически активных соединений Zn(II) при pH 8,1 (наличие участков предельного тока на кривой 2’), что приводит к большей величине поверхности железного электрода, непокрытой цинком, к выделению водорода и большому подщелачиванию прикатодного слоя. Последнее обстоятельство должно привести к изменению природы доноров протонов в катодной реакции на молекулы воды, вместо ионов гидроксония.

Анодное поведение рассматриваемых аналогов цинк-содержащих гальванических стоков при электролизе с использованием железного и алюминиевого анодов иллюстрируют рис. 3.4 и 3.5. Из приведенных анодных ПДПК видно, что на них также можно выделить два участка: 1) начальный, с медленным ростом тока при увеличении анодного потенциала; 2) восходящий, с очень быстрым ростом тока при небольшом увеличении потенциала анода.

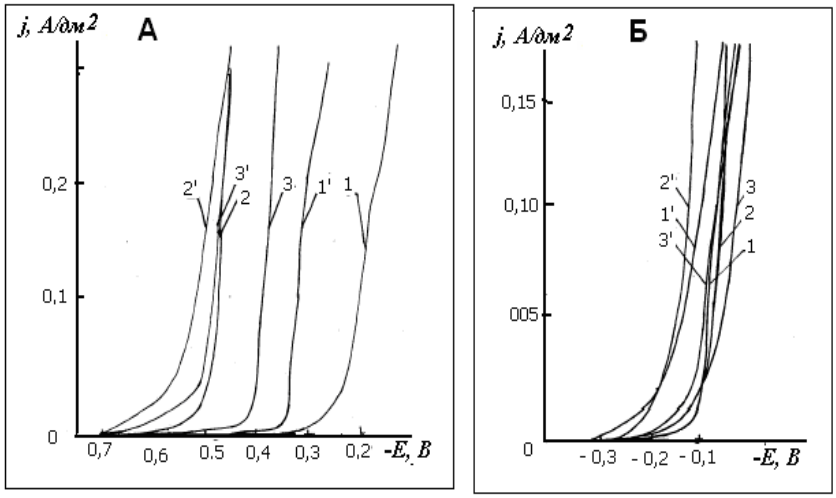


Рис. 3.4. Анодные потенциодинамические поляризационные кривые Al - электрода (А) и Fe – электрода (Б) в растворе $ZnSO_4$ – 0,01 г/л при pH: 1, 1’ – 6,1; 2, 2’ – 8,1; 3, 3’ – 10. Скорость развертки потенциала, мВ/с: 1,2,3, - 2; 1’, 2’, 3’ – 10

Показательно, что для Al анода область потенциалов начальных участков ПДПК значительно более протяженная по потенциалам, чем для Fe анода, а сами кривые для разных значений pH и скоростей развертки больше раздвинуты по оси потенциалов.

Главной причиной таких различий следует считать большую пассивируемость алюминия в исследуемых растворах при анодной поляризации, чем железа.

В полном соответствии с электродным потенциалом Al, снятые на нем ПДПК лежат в более отрицательной области потенциалов, чем у Fe. Однако при анодной поляризации на начальном участке ПДПК отчетливо фиксируется пассивация Al, наблюдаемая практически во всех растворах при разных значениях pH (рис. 3.4Б). Указанное обстоятельство подтверждает целесообразность механического удаления оксидной пленки на Al анодах при использовании их в установках электрокоагуляционной очистки гальванических сточных вод от ИТМ. Такой путь был выбран, например, при конструировании катода из композиции металла с полимером и абразивом в электрокоагуляционной установке [314].

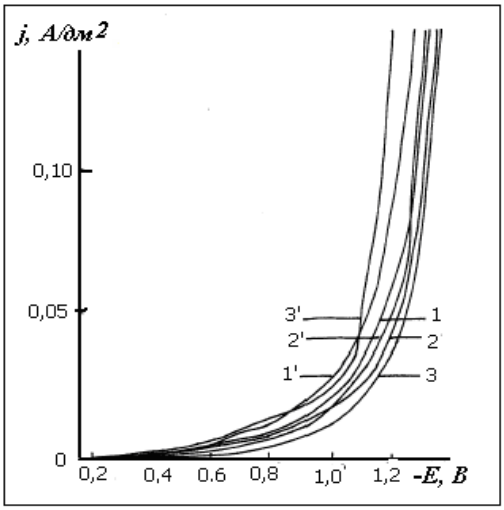


Рис. 3.5. Катодные ПДПК Ni – электрода в растворе (г/л) $ZnSO_4$– 0,01 и NH_4Cl – 0,024 при pH: 1, 1’ – 6,5; 2, 2’ – 8,0; 3, 3’ – 10. Скорость развертки потенциала, мВ/с: 1,2,3, - 2; 1’, 2’, 3’ – 10

Результаты исследования электрохимического поведения аналогов Zn-содержащих гальванических стоков, имеющих в своем составе NH_4Cl, помимо соли цинка, представленные на рис.3.5, свидетельствуют , что катодные ПДПК находятся в той же области потенциалов, что и снятые в растворе-аналоге, не содержащем ионов аммония, при этом несколько сдвинут только потенциал обесточенного электрода в область более положительных значений (примерно на 1 мВ).

Однако по своей форме вновь полученные катодные ПДПК отличаются тем, что первая ветвь для разных значений pH сгруппирована более компактно и имеют меньший разброс у восходящих ветвей ПДПК. Эти небольшие отличия могут быть связаны с

материалом электрода (Ni) и с участием в формировании двойного электрического слоя ионов аммония, наряду с комплексами цинка и донорами протонов.

Анодные ПДПК (рис. 3.6) также достаточно компактно вследствие присутствия в растворе хлорид-ионов, которые облегчают разрушение оксидной пленки на электродной поверхности и стимулируют анодное растворение металлов. Это обстоятельство имеет практическое значение при электрокоагуляционной обработке сточных вод.

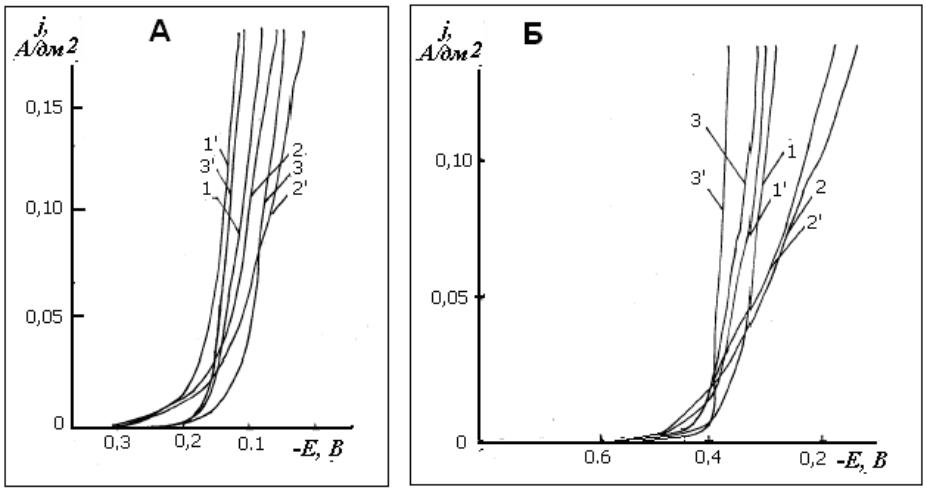


Рис. 3.6. Анодные потенциодинамические поляризационные кривые Fe – электрода (А) и Al - электрода (Б) в растворе (г/л) $ZnSO_4$ – 0,01 г/л и NH_4Cl – 0,024 при pH: 1, 1’ – 6,1; 2, 2’ – 8,1; 3, 3’ – 10. Скорость развертки потенциала, мВ/с: 1,2,3, - 2; 1’, 2’, 3’ – 10

Для определения омической составляющей ПДПК ($\Delta E_{ом}$) в растворах-аналогах Zn-содержащих производственных стоков, имеющих в своем составе хлорид аммония, были сняты хронопотенциограммы включения и выключения тока.

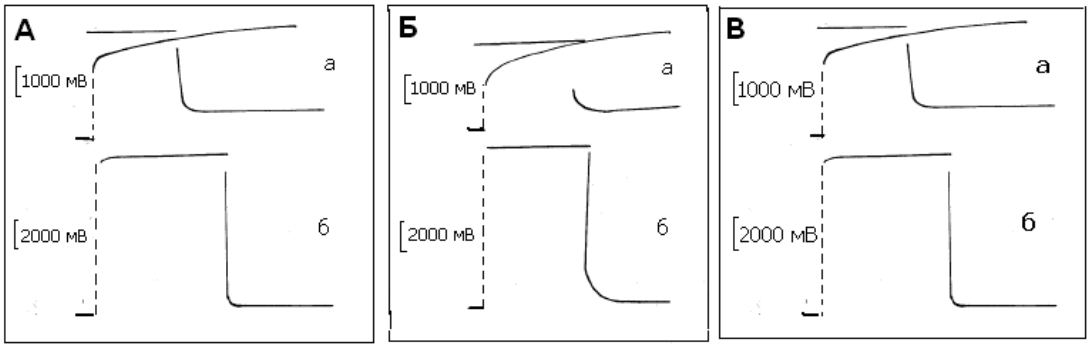


Рис. 3.7. Хронопотенциограммы Fe- (А), Al- (Б) и Ni- (В) электродов в растворе (г/л) $ZnSO_4$ – 0,01 г/л и NH_4Cl – 0,01 при плотности тока (А/дм^2): а – 0,1; б – 1

Как видно из приведенных хронопотенциограмм, соответственно для Fe, Al и Ni электродов (рис. 3.7), на них действительно наблюдаются невысвеченные участки как при

включении, так и при выключении тока. Вместе с тем, следует отметить, что не всегда область потенциалов проскока зайчика осциллографа на кривых включения одинакова по своему значению. Трудности определения омической составляющей поляризации могут быть связаны с четырьмя причинами:

1) экранированием поверхности электрода носиком капилляра, что могло приводить к снижению плотности тока на участке измерения;
2) очень низкой электропроводимостью измеряемого раствора;
3) наличием диффузионного потенциала на границе исследуемый раствор-раствор в стандартном хлорсеребряном элементе ЭВЛ-IMI
4) присутствием оксидной пленки на поверхности «рабочего» электрода.

Первая из указанных выше причин не может быть существенной, поскольку в стандартной электрохимической ячейке ЯСЭ-2 носик капилляра Луггина-Габера расположен под углом для уменьшения экранирования электрода и облегчения удаления пузырьков газа, если таковой образуется в процессе электролиза.

Фактор низкой электропроводности раствора из указанных причин ошибок измерения, по-видимому, также не должен быть определяющим, поскольку стационарное положение носика капилляра Луггина-Габера может привести к какой-то постоянной (не очень большой) ошибке. Исключить ее в конкретных условиях не представляется возможным. Наличие диффузионного потенциала в рассматриваемой ситуации должно иметь место. Однако проведенный нами расчет, с учетом данных теории [315], показал, что его значение в конкретном случае не превышает 20 мВ.

Таким образом, определяющий вклад в значение омической составляющей, вероятнее всего, вносит образование оксидной пленки на электроде. Это подтверждается большим значением $\Delta E_{ом}$ на осциллограммах включения тока и малым значением той же величины при включении, снятых на алюминиевом электроде (рис. 3.7.Б).

В основу метода водоочистки таких сточных вод должна быть положена электрохимическая технология, обладающая более широкими техническими возможностями оптимизации режимов селективного извлечения металлов для их последующей рекуперации или утилизации [316-321, 412]. В этой ситуации повышенную ценность приобретают приведенные ПДПК, поскольку они снимались не гальваностатических, а в потенциодинамических условиях, при значительно большей протяженности времени, чем время записи хронопотенциограмм.

3.2. ХАРАКТЕРИСТИКИ Ni-СОДЕРЖАЩИХ АММИАКАТНЫХ КОМПЛЕКСОВ В АНАЛОГАХ СТОЧНЫХ ВОД И ИХ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ

Аммиакатные комплексы никеля (II) различного состава появляются в сточных водах при выносе компонентов из ванн нанесения химико-гальванических покрытий, а также от других смежных процессов. Атомы никеля имеют незавершенную структуру электронного *d*-подуровня. В отличие от Zn и Cd, химическая связь центрального атома с лигандами в комплексах Ni прочнее, что проявляется в меньшем значении констант нестойкости комплексов Ni(II) с аммиаком [10]. В связи с тем, что в производстве никелевых гальванических покрытий используются электролиты, содержащие соли аммония, это может привести, при соответствующих значениях pH стоков, к образованию в них аммиакатных комплексов Ni(II) различного состава.

На рис. 3.8 представлены кривые долей накопления комплексных и других форм соединений Ni(II) в аналогах никель-содержащих гальванических стоков от процессов никелирования в растворах, содержащих соли никеля и аммония для широкой области значений pH (от 0,5- до 13 единиц).

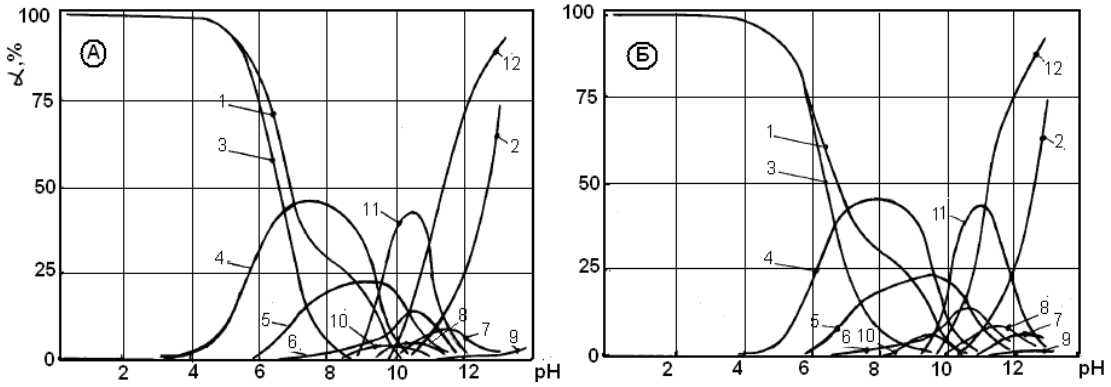


Рис. 3.8. Диаграмма распределения комплексных ионов Ni(II)-NH_4^+ с соотношением их концентраций 1 : 1 (А) и 1 : 10 (Б), соответственно: 1 – Ni^{2+}; 2 – NH_3 ; 3 - NH_4^+; 4 – $NiNH_3^{2+}$; 5 - $Ni(NH_3)_2^{2+}$; 6 - $Ni(NH_3)_3^{2+}$; 7 - $Ni(NH_3)_4^{2+}$; 8 - $Ni(NH_3)_5^{2+}$; 9 - $Ni(NH_3)_6^{2+}$; 10 – $NiOH^+$; 11 – $Ni(OH)_2$; 12 – $Ni(OH)_3^-$. α - доля накопления комплексов.
Составы растворов, г/л: А - $NiSO_4$ – 0,01, NH_4Cl – 0,01; В - $NiSO_4$ – 0,01, NH_4Cl – 0,1

Такая область охватывает все процессы, связанные с использованием как реагентных, так и электрохимических и адсорбиционно-ионообменных методов очистки. Учитывая распространенность никелирования в современной гальванотехнике [441] и широкое применение для этого хлоридо-аммонийных электролитов, можно считать полученную нами информацию о комплексообразовании в никель-содержащих производственных

стоках от гальванических процессов достаточно ценной. Она представляет интерес и для теории, и для практики обезвреживания гальванических стоков.

Из приведенных рисунков следует, что координация молекул аммиака в аквакомплексах никеля, присутствующих в аналогах сточных вод, начинается от значения pH, близкого к 4 единицам и наблюдается вплоть до очень щелочной среды (выше 12,5 единиц). При этом изменение соотношения концентраций в модельных растворах [Ni(II)]: [NH_4^+] от 1:1 до 1:10 не вносит принципиальных изменений в состав и распределение аммиакатных комплексов никеля (II). Показательно, что комплексы никеля с аммиаком могут сосуществовать с гидроксосоединениями никеля, и, в частности, с его гидроксидом (кривая II на рис. 3.8А и 3.8Б).

Согласно [313], образование $Ni(OH)_2$ начинается при pH=9. В этой области pH свыше 50% Ni(II) находится в различных формах аква-аммиачных комплексов (кривые 4,5,6). Концентрация ионов аммония в растворе в тех же условиях падает примерно до 3-5% от начального содержания в модельном растворе. Однако, учитывая низкое значение произведения растворимости гидроксида никеля ($8{,}7 \cdot 10^{-19}$ [313]), можно ожидать, что даже при низких значениях констант устойчивости комплексов никеля (от $9{,}31 \cdot 10^{-6}$ для $[Ni(NH_3)_2]^{2+}$ до $1{,}86 \cdot 10^{-9}$ для $[Ni(NH_3)_6]^{2+}$ [10]), щелочная обработка никель-содержащих стоков не приведёт к достаточно полному их освобождению от соединений никеля. Поэтому возникает необходимость удаления аммиака из сточных вод не только от процессов никелирования, но и сточных вод уже рассмотренных выше процессов цинкования и кадмирования.

В области pH от 0,5 до 5 единиц в модельных растворах никель-содержащих гальванических стоков преобладают аква-комплексы Ni(II); в них до 85% ионов аммония в молекулы аммиака не преобразуются и в комплексообразовании с ионами никеля не участвуют. Это обстоятельство можно с успехом использовать для извлечения ионов аммония из гальванических стоков методом их адсорбции на ионитах. Такую обработку никель- содержащих стоков можно проводить после подкисления очищаемых растворов до значения pH 3÷4 единицы.

Таким образом, проведённые исследования комплексообразования в никель-содержащих гальванических стоках даёт основание отметить следующее. Как и в случае цинк–содержащих стоков, формирование комплексов никеля (II) с аммиаком начинается при значительно более низких значениях pH растворов, чем pH гидратообразования. Предпочтительное или одновременное с гидроксидами никеля существование растворимых в воде комплексов никеля (II) накладывает особую ответственность на

разработку технологии обезвреживания гальванических стоков от ионов никеля. Несмотря на суждение о нехарактерности образования растворимых гидроксокомплексов никеля (II) анионного типа, которое принято в химии никеля (согласно [313], формирование ионов $HNiO_2^-$ наблюдается в сильно щелочной области при pH больше 13), согласно полученным нами данным (рис. 3.8, кривая 12) содержание гидроксокомплекса никеля состава $[Ni(OH)_3]$ уже при pH≥12 становится ощутимым (доля накопления его в растворе – аналоге составляет около 10%). Поскольку такая форма соединения Ni в воде растворима, то с учётом растворимых аммиачных комплексов Ni(II), одновременно присутствующих в стоках, щелочной очисткой последних удовлетвориться нельзя.

Как следует из анализа результатов исследования, комплексообразование в производственных стоках от гальванических процессов получения покрытия вносит серьёзные осложнения в технологию освобождения их от ионов тяжёлых металлов [322].

На рис. 3.9 даны катодные ПДПК, снятые в растворах-аналогах, не содержащих ионов аммония, при тех же значениях pH: 6,15; 8,1 и 9,95 и при разных скоростях развёртки потенциала железного электрода. Начальная ветвь кривых характеризуется наличием предельного тока, который следует отнести к процессу катодного восстановления аквакомплексов никеля, маскируемому восстановлением доноров протонов. Для такого вывода основанием является низкое перенапряжение выделения водорода на железе. С ростом pH раствора поляризационные кривые смещаются в область более отрицательных значений потенциала вследствие участия в электродной реакции присутствующих и образующихся при повышении pH приэлектродного слоя гидроксокомплексов никеля (II).

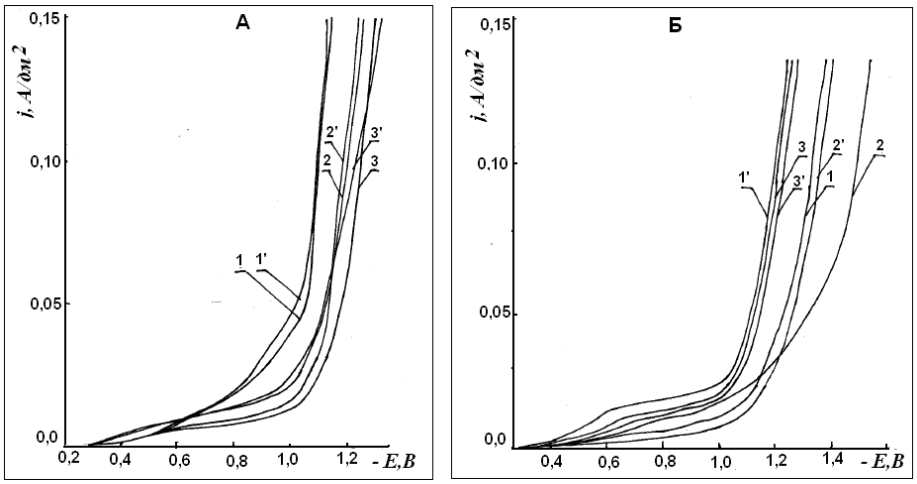


Рис. 3.9. Катодные потенциодинамические поляризационные кривые Fe - электрода в растворе $NiSO_4$ – 0,01 г/л (А); $NiSO_4$– 0,01г/л и NH_4Cl – 0,0037 г/л (Б) при pH: 1, 1’ – 6,15; 2, 2’ – 8,1; 3, 3’ – 9,95. Скорость развертки потенциала, мВ/с: 1,2,3, - 2; 1’, 2’, 3’ – 10

Присутствие в растворах–аналогах стоков ионов аммония и их влияние на катодный процесс, в случае железного электрода, иллюстрирует рис. 3.9Б. Более высокое значение предельного тока для начальных участков ПДПК объясняется двумя обстоятельствами:
1) каталитическим влиянием лабильных доноров протонов, адсорбированных на отрицательно заряженной относительно раствора–аналога поверхности железного электрода (ионов аммония) на выделение водорода и 2) протоно-донорным и буферирующим влиянием самих ионов аммония, в какой-то мере препятствующих подщелачиванию прикатодного слоя раствора.

Отметим, что влияние ионов аммония наиболее отчётливо появляется именно на начальных участках ПДПК и в растворах–аналогах с более низким значением pH (6,5 единиц), где буферирующая роль указанных ионов наиболее вероятна.

Анодное поведение аналогов никель-содержащих стоков на железном электроде иллюстрирует рис. 3.10.

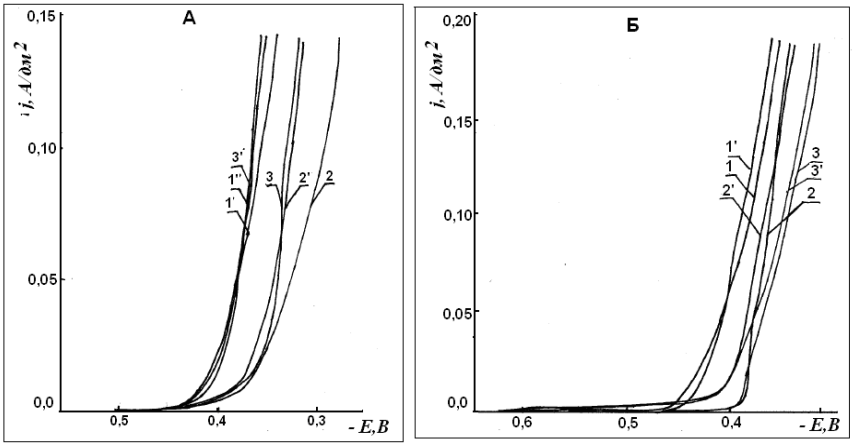


Рис. 3.10. Анодные потенциодинамические поляризационные кривые Fe – электрода (А) и Al - электрода (Б) в растворе $NiSO_4$– 0,01 г/л при pH: 1, 1’ – 6,15; 2, 2’ – 8,1; 3, 3’ – 9,95. Скорость развертки потенциала, мВ/с: 1,2,3, - 2; 1’, 2’, 3’ – 10

Начальные участки ПДПК характеризуются очень малой величиной тока, что можно объяснить наличием или образованием на поверхности анода пассивной плёнки. Этот эффект весьма отчётливо появляется на алюминиевом электроде (рис. 3.10Б), где протяжённость начального участка достигает 20 мВ. Такой результат указывает на необходимость активации поверхности анодов при электрокоагуляционной обработке никель-содержащих гальванических стоков. Анодные ПДПК, снятые в рассматриваемом растворе–аналоге на железном электроде (рис. 3.10А), на своих начальных участках имеют различный наклон по сравнению с ПДПК, снятыми на таком же электроде в растворе, не содержащем ионов аммония (рис. 3.10Б). Различие в наклоне анодных ПДПК обусловлено разным значением pH приэлектродного слоя с одной стороны, и как

следствие этого – различием буферирования приэлектродного слоя ионами аммония, которые по-прежнему, адсорбируются на поверхности анода (заряд его относительно раствора под током остаётся отрицательным).

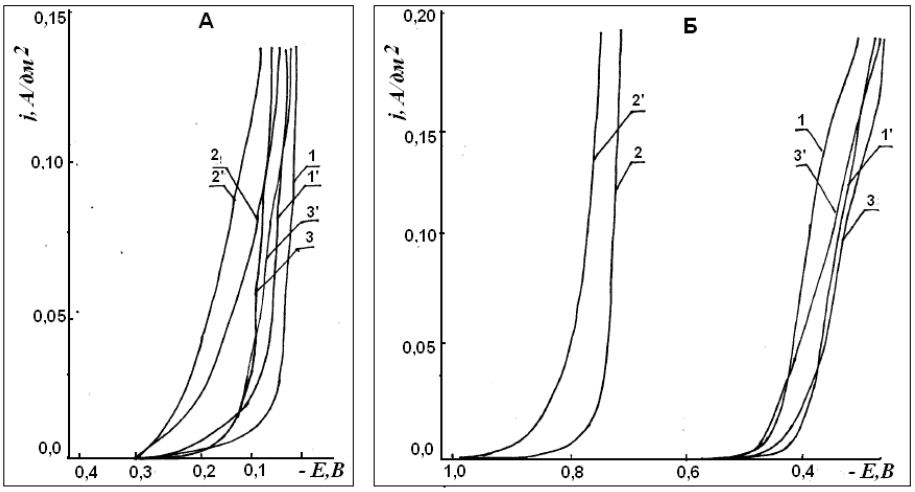


Рис. 3.11. Анодные потенциодинамические поляризационные кривые Fe – электрода (А) и Al - электрода (Б) в растворе $NiSO_4$ – 0,01 г/л и NH_4Cl– 0,037 г/л при pH: 1, 1’ – 5,7; 2, 2’ – 8,2; 3, 3’ – 10. Скорость развертки потенциала, мВ/с: 1,2,3, - 2; 1’, 2’, 3’ – 10

Неожиданным оказался характер анодных ПДПК, снятых в аммоний-содержащих аналогах сточных вод на Al-электроде: область потенциалов их расположения увеличилась до 600 мВ (рис. 3.11), а начальный участок в растворе с pH 8,2 стал более крутым. Всё это свидетельствует о меньшей пассивации алюминиевых анодов в аммоний-содержащих аналогах, по сравнению с растворами без ионов аммония. Такой результат вполне объясняется понижением pH прианодного слоя раствора под влиянием буферирующего действия ионов аммония.

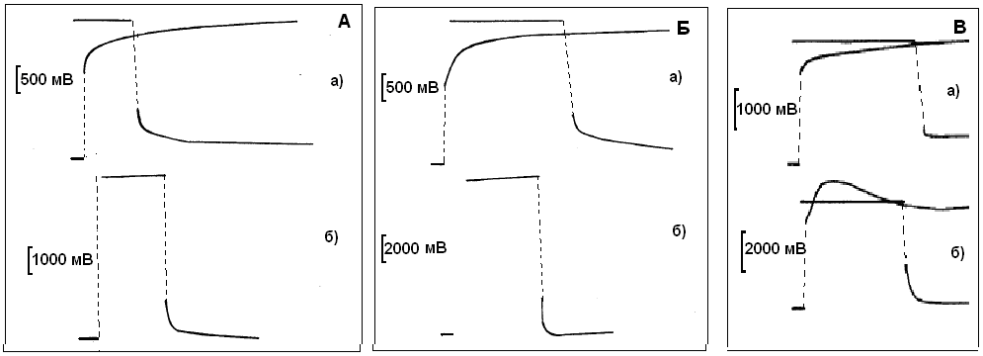


Рис. 3.12. Хронопотенциограммы Ni- (А), Fe- (Б) и Al-электродов (В) в растворе (г/л): $NiSO_4$ – 0,01 и NH_4Cl – 0,01 при плотности тока (А/дм^2): а – 0,1; б – 1

Как видно из приведённых на рис. 3.12 хронопотенциограмм включения и выключения тока, полученных на Ni, Fe и Al электродах в растворах-аналогах Ni-содержащих стоков при наличии в них ионов аммония, при плотности тока 1 А/дм^2 проявляется невысвеченный участок кривых, свидетельствующий о высокой омической составляющей поляризации всех типов электродов.

3.3. 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 $[Cu(P_2O_7)_2]^{6-}$. Поэтому в медь-содержащих аналогах производственных стоков от пирофосфатных электролитов меднения были использованы два соотношения концентраций $[Cu(II)]:[P_2O_7]^{4-}$; одно из них I:I, а другое I:I0. Изучение комплексообразования проводили в очень широкой области pH (от 0 до 13 единиц).

На рис. 3.13 дана диаграмма распределения комплексных ионов в аналогах производственных медь- и пирофосфатсодержащих стоков от соответствующих электролитов меднения. Видно, что монопирофосфатный комплекс меди (II) начинает формироваться при pH 3. В области pH 6÷8 единиц он становится доминирующим (доля накопления комплекса $[Cu(P_2O_7)]^{2-}$ достигает 30%).

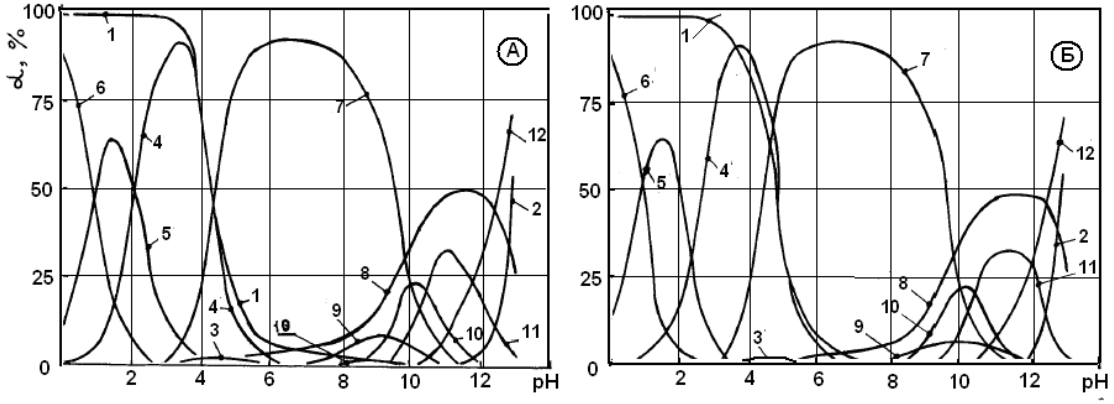


Рис. 3.13. Диаграммы распределения комплексных ионов Cu(II)-$P_2O_7^{4-}$ с соотношением их концентраций 1 : 1 (А) и 1 : 10 (Б), соответственно: 1 – Cu^{2+}; 2 – $P_2O_7^{4-}$; 3 - $HP_2O_7^{3-}$; 4 – $H_2P_2O_7^{2-}$; 5 – $H_3P_2O_7^{-}$; 6 – $H_4P_2O_7$; 7 – $Cu(P_2O_7^{2-})$; 8 - $Cu(P_2O_7^{6-})$; 9 – $CuOH^{+}$; 10 – $Cu(OH)_2$; 11 – $Cu(OH)_3^{-}$; 12 – $Cu(OH)_4^{2-}$. α - доля накопления комплексов. Составы растворов, г/л: А - $CuSO_4$ – 0,01, NH_4Cl – 0,01; В - $CuSO_4$ – 0,01, NH_4Cl – 0,1

Вторая форма $[Cu(P_2O_7)_2]^{6-}$ формируется при pH раствора выше 6-ти и начинает преобладать над первой при pH больше 10. Обе формы комплексов растворимы в воде. При pH раствора-аналога 11-12 единиц вторая форма связывает в комплекс 50% общего

содержания меди(II). Помимо указанных выше растворимых форм пирофосфатных комплексов меди (II) в области pH 10 и выше, в растворе могут находится анионные комплексы меди (II) состава $[Cu(OH)_3]^-$ (кривая II) и $[Cu(OH)_4]^{2-}$ (кривая 12). При pH 11 они могут связывать в растворимые соединения около 45% ионов меди (II), а в совокупности с комплексами состава $[Cu(P_2O_7)_2]^{6-}$ растворимые соединения в аналогах медь-содержащих стоков достигают 95% от общего содержания ее в щелочном растворе.

Нерастворимый гидроксид меди, $Cu(OH)_2$ (кривая 10) при pH 10 связывает только около 23% ионов Cu, а при pH 11 эта доля падает ниже 10%. С изменением соотношения концентраций в растворе-аналоге $[Cu(II)]:[P_2O_7]^{4-}$ до 1:10 (рис. 3.13Б) существенных изменений в составе и распределении указанных комплексов не наблюдается.

Приведённые данные показывают, что освобождения медь-содержащих стоков от ионов Cu(II) применением только щелочно-реактивного способа очистки, в присутствии в растворе пирофосфат-ионов, достичь не представляется возможным. Нерастворимый гидроксид меди состава $Cu(OH)_2$ (кривая 10 на рис. 3.13) при pH 11 связывает менее 10% всех ионов меди в растворе-аналоге, а при pH 10, при котором обычно производят реагентную очистку стоков, содержащих ИТМ, доля связанных в гидроксид ионов меди возрастает лишь до 23-25%. При этом следует отметить, что устойчивость многих комплексов тяжёлых металлов анионного типа в щелочных растворах очень сильно осложняет обезвреживание гальванических стоков от присутствия указанных ионов.

Медь относят к так называемым «электроположительным» металлам: её равновесный стандартный потенциал близок к 0,34 В. Из кислых растворов ионы меди могут быть восстановлены железом, цинком и другими металлами, компромиссный потенциал которых более отрицателен в кислом растворе, чем у меди. На этом основан контактный метод очистки медь-содержащих гальванических стоков железными стружками. Однако в разбавленных по ионам меди (II) растворах потенциал никеля и железа смещается в отрицательную область значений.

На рис. 3.14 приведены катодные ПДПК Ni и Fe электродов, снятые в растворе сульфата меди с pH 5,3 при различных скоростях развёртки потенциала (2 и 10 м/с). Как видим, на ПДПК отчётливо выражены участки предельного тока диффузии по ионам меди. При этом ПДПК никеля существенно смещены по сравнению с таковыми у железа в область положительных значений. Как и следовало ожидать, с увеличением скорости развёртки потенциала ПДПК несколько смещаются в положительную область.

Из приведённых кривых следует, что электрохимический метод можно с успехом использовать для «предочистки» гальванических медь-содержащих стоков от ионов меди.

С понижением концентрации ионов меди в приэлектродном слое наблюдается рост плотности тока в результате начала другой катодной реакции – электрохимического восстановления доноров протонов с выделением водорода на электроде. При этом рост перенапряжения связан с покрытием поверхности никелевого и железного электродов выделившейся на них медью.

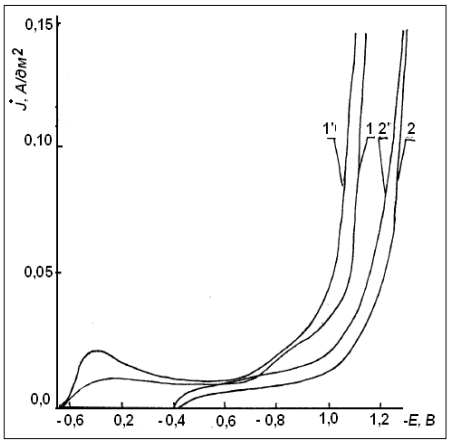


Рис. 3.14. Катодные ПДПК Ni- (1,1’) и Fe электрода (2,2’) в растворе $CuSO_4$– 0,01 при pH=5,3. Скорость развертки потенциала, мВ/с: 1,2 - 2; 1’, 2’, – 10

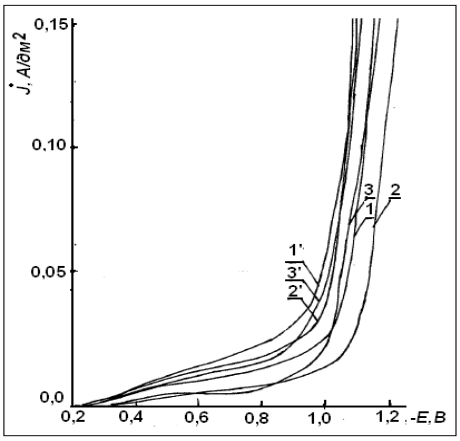


Рис. 3.15. Катодные ПДПК Fe-электрода в растворе (г/л): $CuSO_4$ – 0,01 и $Na_4P_2O_7$ – 0,15 при pH: 1, 1’ – 5,8; 2, 2’ – 8,2; 3, 3’ – 10. Скорость развертки потенциала, мВ/с: 1,2,3 - 2; 1’, 2’, 3’-10

Электрохимическое поведение медь- и пирофосфат-содержащих стоков характеризуют катодные ПДПК, снятые в модельных растворах на железном электроде (рис. 3.15). Как и в предыдущих случаях, ПДПК состоят из начальной и восходящей ветвей, но находятся примерно на 200 мВ в более отрицательной области потенциалов, чем ПДПК, снятые в аналогах стоков от кислых электролитов меднения. Площадка предельного тока здесь в большинстве случаев не фиксируется, а характерен плавный подъём начальной ветви ПДПК. Такой их ход вполне объясним данными о составе и распределении комплексов Cu(II), полученными для растворов, содержащих пирофосфат-ионы (рис. 3.13). Так, при менее отрицательных потенциалах в катодной реакции должны участвовать комплексы Cu(II) с пирофосфат-ионами, имеющие менее отрицательный заряд. По мере обеднения приэлектродного слоя раствора по комплексам меди состава $[Cu(P_2O_7)^{2-}]$, потенциал электрода и заряд его поверхности относительно раствора становится более отрицательным. В этой ситуации на поверхности катода преимущественно адсорбируются катионы щелочных металлов или ионы гидроксония, которые будут выполнять роль катионных мостиков, облегчающих формирование

переходного состояния (поверхностного комплекса) на железном омеднённом электроде с участием как комплексов указанного выше состава, так и состава $[Cu(P_2O_7)_2]^{6-}$. При этом потенциал катодной реакции сдвигается в область более отрицательных значений, а подъём ПДПК становится более крутым. На восходящей ветви ПДПК протекают как реакции электрохимического восстановления пирофосфатных комплексов меди, так и процесс восстановления доноров протонов. Влияние скорости развёртки потенциала аналогично предыдущему случаю (рис. 3.14).

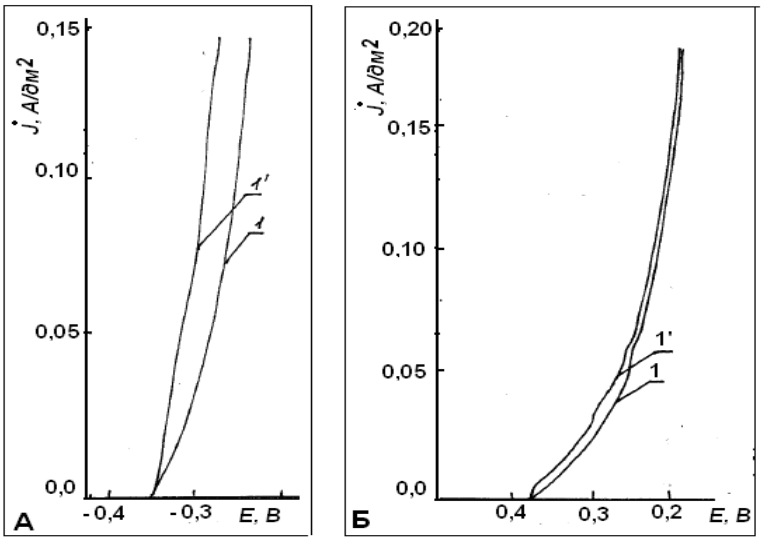


Рис. 3.16. Анодные потенциодинамические поляризационные кривые Fe электрода (А) и Al электрода (Б) в растворе $CuSO_4$– 0,01 г/л при pH=5,3. Скорость развертки потенциала, мВ/с: 1- 2; 1'- 10

Изменение соотношения скоростей катодного восстановления комплексов меди (II) и доноров протонов (H_3O^+, H_2O, $H_4P_2O_7$, $H_3P_2O_7$, $H_2P_2O_7^{2-}$, $HP_2O_7^{3-}$) должным образом изменяет pH приэлектродного слоя. Из характера анодных ПДПК, снятых в растворе сульфата меди на Fe (рис. 3.16А) и Al (рис. 3.16Б) электродах следует, что оба металла пребывают при электролизе в активном состоянии.

Об анодном поведении пирофосфат-содержащих аналогов стоков от процессов меднения можно судить по ПДПК, снятых на Fe и Al электродах. Из данных рис.3.17 видно, что восходящие ветви ПДПК на Fe электроде веерообразно расходятся, а на Al аноде обращает на себя внимание очень широкая область потенциалов (более 650 мВ) их расположения (рис. 3.17Б). При этом, если Fe электрод при анодной поляризации находится в активном состоянии, то начальный участок на всех ПДПК, снятых на Al электроде, отчётливо свидетельствует о наличии на поверхности пассивной плёнки. Это

обстоятельство, как и во всех предыдущих случаях, необходимо учитывать при выборе электродов для электрохимических методов очистки гальванических стоков.

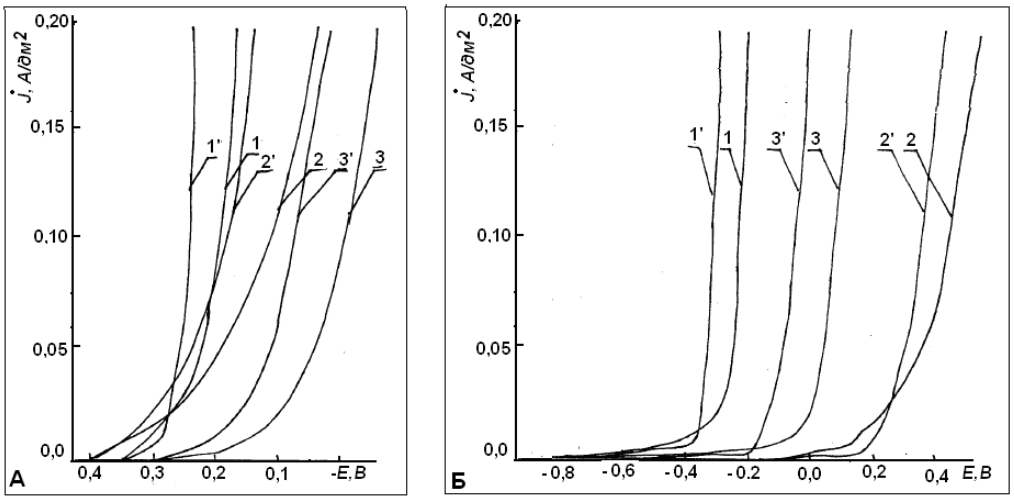


Рис. 3.17. Анодные ПДПК Fe- электрода (А) и Al - электрода (Б) в растворе (г/л): $CuSO_4$ – 0,01 и $Na_4P_2O_7$ – 0,1566 при pH: 1, 1’ – 5,8; 2, 2’ – 8,2; 3, 3’ – 10. Скорость развертки потенциала, мВ/с: 1,2,3, - 2; 1’, 2’, 3’ – 10

Наблюдаемое расположение анодных ПДПК с изменением pH раствора-аналога, снятых как на Fe, так и Al электродах, связано с рядом факторов, таких как: пористость пассивирующей плёнки, величина активной поверхности электрода, соотношение скоростей анодной ионизации металла и анодного процесса с участием молекул воды с выделением кислорода, pH приэлектродного слоя.

На хронопотенциограммах включения и выключения тока (рис. 3.18), снятых в медь-пирофосфат-содержащем растворе, видно, что невысвеченные части кривых сильно различаются по величине потенциала в зависимости от материала электрода. Это является

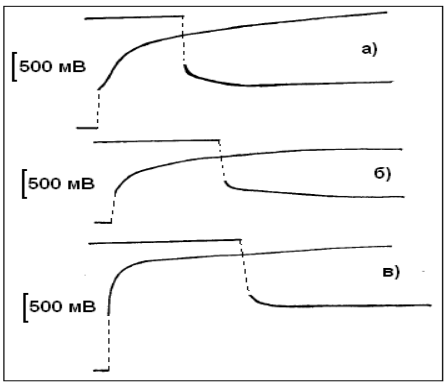


Рис. 3.18. Хронопотенциограммы Ni- (а), Fe- (б) и Al- (в) электродов в растворе, г/л: $CuSO_4$ – 0,01; $Na_4P_2O_7^-$ - 0,01 при плотности тока 0,1 А/дм^2

следствием низкой концентрации исследуемых растворов. Очень велики и абсолютные значения $\Delta E_{ом}$, полученные из хронопотенциограмм.

Результаты проведённого исследования состава и распределения комплексов аналогах медь-содержащих гальванических стоков и их электрохимического поведения оказались достаточно существенными для решения вопросов обезвреживания и промышленных стоков этого типа. Со всей очевидностью вытекает предпочитательность электрохимической обработки медь-содержащих стоков. Это может быть электролиз таких растворов с использованием электродов с развитой поверхностью (например, пористых и волокнистых углеграфитофых электродов).

3.4. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ ИОНОВ Cr(VI) В РАСТВОРАХ-АНАЛОГАХ СТОЧНЫХ ВОД И ХАРАКТЕРИСТИКИ СОЕДИНЕНИЙ Cr(III) КАК ПРОДУКТОВ ИХ ОБЕЗВРЕЖИВАНИЯ

Полученные в аналогах Cr(VI)-содержащих производственных стоков на различных по природе электродах потенциодинамические поляризационные кривые (рис. 3.19) свидетельствуют о ступенчатом электрохимическом восстановлении соединений хрома.

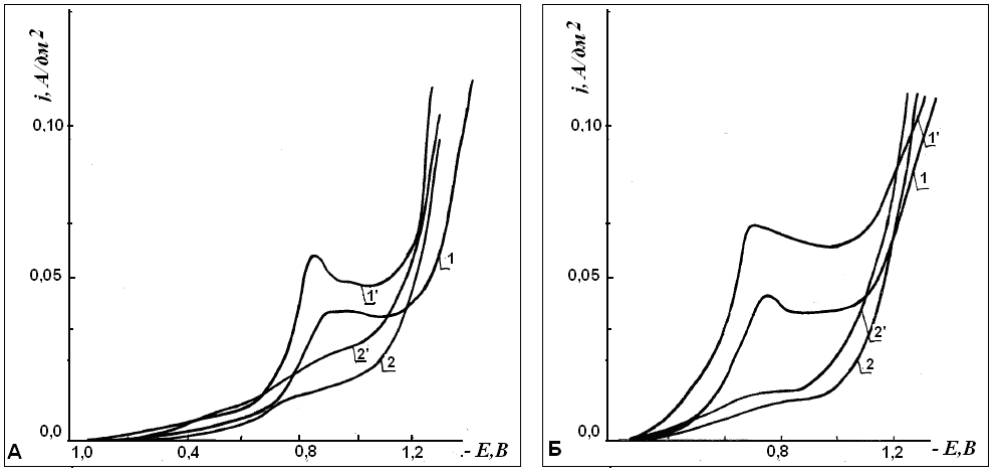


Рис. 3.19. Катодные ПДПК кривые медного (А) и никелевого электрода (Б) в растворе CrO_3 – 0,01 г/л при pH: 1, 1’ – 2,8; 2, 2’ – 4,8.
Скорость развертки потенциала, мВ/с: 1,2 - 2; 1’, 2’ – 10

Они характеризуются наличием четырех участков и двух ясно выраженных предельных токов [323]. Начальный участок с малым углом наклона относится к восстановлению хромат-ионов до ближайших промежуточных степеней окисления хромов с участием в этом процессе лабильных протонов, выполняющих роль электронных мостиков. Начиная с -0,8В, по всей вероятности, происходит образование и восстановление Cr(III) до Cr (II). Восходящая ветвь ПДПК в область -1,2В принадлежит совместным реакциям

восстановителя доноров протонов и катионных форм аквакомплексов Cr (III) и Cr (II) до Cr^0. Аналогичный ход имеют ПДПК катодного восстановления хромат- ионов из раствора-аналога на никелевом электроде (рис. 3.19Б).

Представление об омической составляющей поляризации никелевого электрода, оцениваемой по «проскоку зайчика» на хронопотенциограммах выключения тока, дает рис. 3.20. Вместе с тем, с учетом ранее высказанного соображения, оценивать её по хронопотенциограммам включения тока оказалось недостаточно корректным. Относительная стабильность значения $\Delta E_{ом}$ для разных плотностей тока показывает, что и в этом случае метод встроенного сурьмяного микроэлектрода не позволяет получить достоверных значений омической составляющей поляризации.

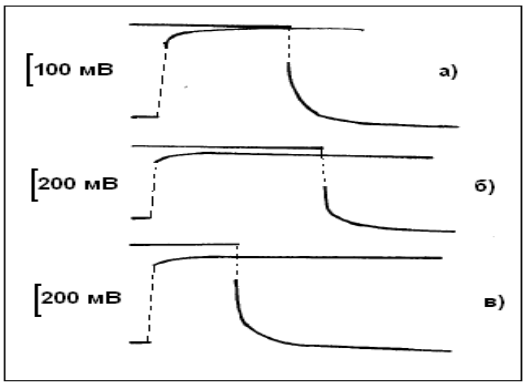


Рис. 3.20. Хронопотенциограммы никелевого электрода в растворе CrO_3– 0,01 г/л при плотности тока, в А/дм^2: а –0,01; б – 1; в – 2,5

Более сложный характер имеют катодные ПДПК, снятые на железном электроде в тех же растворах-аналогах (рис. 3.21А).

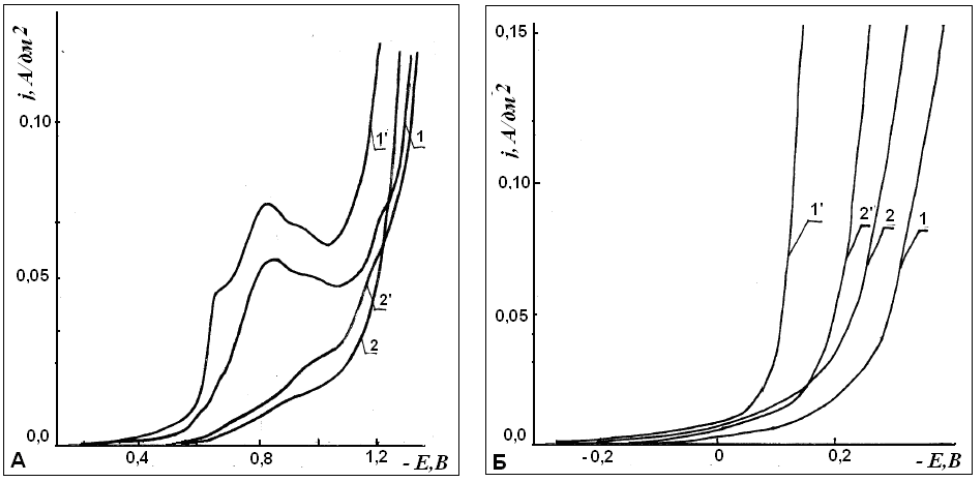


Рис. 3.21. Катодные (А) и анодные (Б) ПДПК Fe-электрода в растворе CrO_3 – 0,01 г/л при pH: 1, 1’ – 2,8; 2, 2’ – 4,8. Скорость развертки потенциала, мВ/с: 1,2 - 2; 1’, 2’ – 10

Это связано с возможным окислением железа в присутствии хромат-ионов, что подтверждается наличием участка пассивации электрода при снятии анодных ПДПК на железном электроде (рис. 3.21Б). Пассивация железного электрода в хром (VI)-содержащих гальванических стоках дает основание для рекомендации электрокоагуляционного метода обезвреживания таких стоков с применением механической зачистки железных анодов.

Хронопотенциограммы включения и выключения тока, снятые в модельном растворе на Fe электроде (рис. 3.22А), по-видимому, можно считать более корректными, чем в случае Ni электрода. Такой вывод оправдан тем, что величина $\Delta E_{Ом}$, характеризуемая «проскоком зайчика» на хронопотенциограммах включения и выключения для каждой из заданных плотностей тока совпадает, и величина эта растет с увеличением задаваемой плотности тока. Что касается омической составляющей электродной поляризации в случае алюминиевого электрода, то снятые хронопотенциограммы (рис. 3.22Б) не позволяют корректно оценить ее значение.

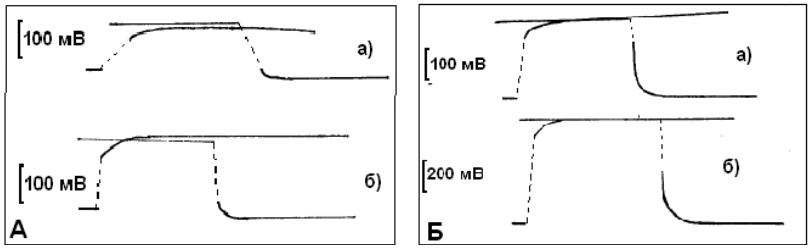


Рис. 3.22. Хронопотенциограммы Fe - (А) и Al - (Б) электродов в растворе CrO_3 – 0,01 г/л при плотности тока 0,1 (а) и 1,0 (б) А/дм^2

Более четко влияние пассивирования прослеживается на алюминиевом электроде (рис. 3.23). При этом в более щелочном растворе-аналоге (pH=9,3) пассивационный эффект оказывается вдвое большим, чем в кислом (pH= 3.26). Оценка полученной информации позволяет сделать следующие выводы. Соединения хрома в растворимом состоянии могут существовать как в кислых, так и в нейтральных и щелочных средах. При этом степень окисления хрома при электрохимической обработке таких стоков может меняться от Cr(VI) до Cr^0.

В связи с этим представляет интерес исследовать процессы комплексообразования соединений Cr(III) в водных растворах в кислой области, как одного из продуктов обезвреживания хром-содержащих гальванических стоков.

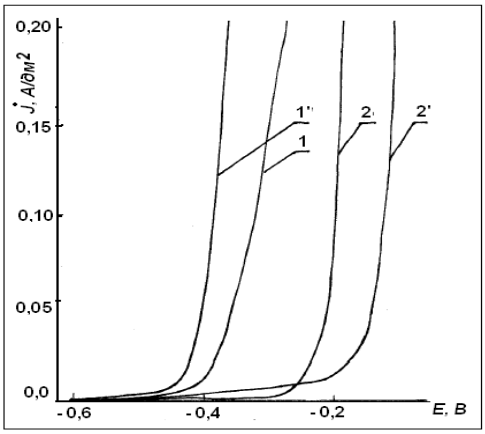


Рис. 3.23.Анодные ПДПК Al - электрода в растворе ионов CrO_3 – 0,01 г/л при pH: 1, 1' – 3,26; 2, 2' – 9,3. Скорость развертки потенциала, мВ/с: 1,2 - 2; 1', 2' – 10

На рис. 3.24 приведены состав и кривые распределения комплексов хрома (III) в кислой области pH (0÷2), свойственной электролитам для получения цинк-хромовых покрытий и стокам от них.

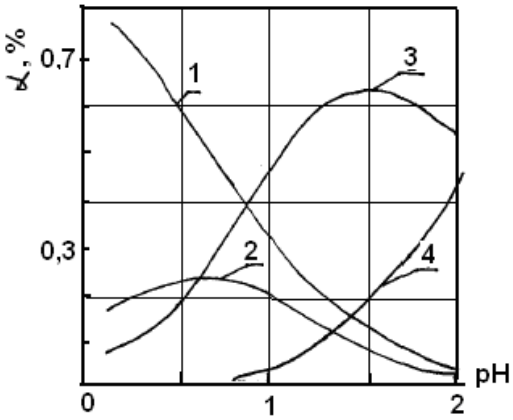


Рис. 3.24. Зависимость доли накопления гидроксомплексов Cr(III) (α) от pH в системе Cr(III)-H_2O при концентрации Cr(III) - 0,0013 моль/л: 1 – $[Cr_{aq}]^{3+}$; 2 – $[Cr_2OH]^{5+}$; 3 – $[Cr_2(OH)_2]^{4+}$;4 - $[Cr_4(OH)_5]^{7+}$

Из полученных результатов видно, что в кислых растворах, помимо гидратированных ионов Cr(III), т.е. его аквакомплексов (кривая 1) существует биядерные (кривые 2 и 3) и полиядерные аквагидрокомплексы Cr(III). В подрисуночной подписи молекулы воды во внутренней сфере комлексов хрома не показаны. Образование полиядерных гидрокомплексов Cr(III) в кислых растворах является новым фактором, который требует объяснения. Высокий положительный заряд ионов Cr в растворе (3 единицы) обуславливает и высокий ионный потенциал Cr(III) в водных растворах. Это проявляется в диссоциативной координации молекул воды, состоящей в отщеплении протонов у части координированных молекул воды. Образующиеся при этом ионы гидроксила могут выполнять роль лигандов, что и приводит к формированию полиядерных комплексов

Cr(III) в водных растворах. Формирование полиядерных комплексов Cr в природных водах отмечено в работе Повара И.Г. [324].

Поскольку хром относится к элементам с незавершенными *d*-подуровнем (5 электронов), то вакантные *d*-орбитали принимают активное участие в образовании химической связи Cr-O, обуславливая прочность комплексов и сравнительно низкую их реакционноспособность. Инертность аквакомплексов и некоторых других по составу комплексов Cr (III) хорошо известна и нашла объяснение в химии [325-327]. Различие в параметре спектроскопического расщепления D в комплексах хрома (III) проявляется в окраске их кристаллов и водных растворов: фиолетовая форма относится к менее реакционно-способным, а зеленая – более лабильна [328]. Переход одной формы в другую происходит при нагревании или охлаждении, подкислении раствора, а также при его электролизе [329, 330].

Описанные особенности в поведении комплексов хрома в кислых водных растворах представляют интерес с точки зрения освобождения Cr-содержащих сточных вод от ионов Cr(III). Так, использование щелочно-реагентного метода водоочистки для получения гидроксида $Cr(OH)_3$ должно учитывать, что реакция гидратообразования протекает во времени. Видимо, полиядерные аквагидроксокомплексы Cr(III) разрушаются трудно. Кроме того, полученные гидроксиды хрома со временем становятся все более труднорастворимыми за счет перехода в полиядерные формы. «Старение» гидроксидов тяжелых металлов во времени известно давно. Не следует игнорировать также и амфотерность гидроксидов Cr(III), переход их в растворимые анионные гидроксокомплексы. Такой переход для полимеризованных («застаревших») гидроксидов также происходит во времени.

Таким образом, процесс обезвреживания гальванических стоков от соединений Cr(III), как и от соединений в высшей степени его окисления, т.е. Cr(VI), является весьма проблематичным. Он требует использования окислительно-восстановительных методов, связанных с предочисткой, применения соответствующих процессов избирательной адсорбции, либо других современных методов обезвреживания стоков, содержащих соединения хрома и других тяжелых металлов.

В производстве цинковых покрытий процесс хроматирования связан с использованием растворов, содержащих хромат-ионы и кислоты. В этих условиях промывные воды будут содержать одновременно ионы Cr(VI) и Zn(II), что послужило основанием для исследования этой системы.

3.5. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ ИОНОВ Cr(VI) И Zn(II) ПРИ ИХ СОВМЕСТНОМ ПРИСУТСТВИИ В АНАЛОГАХ ПРОМЫШЛЕННЫХ СТОЧНЫХ ВОД

3.5.1. Электрохимическое поведение ионов металлов в стационарных условиях электролиза

Представляло интерес провести исследования системы Cr(VI) – Zn(II) – H_2O в отсутствии и наличии ионов аммония, поскольку такие сточные воды образуются в процессах хроматной пассивации. В химическом отношении эти элементы во многом сходны, в частности, амфотерностью гидроксидов Cr(III) и Zn(II). Исследование комплексообразования в системе Zn(II)-Cr(III)-H_2O дает основание предполагать, что в условиях подщелачивания прикатодного слоя могут образоваться гетероядерные комплексы Zn(II)-Cr(III) и в изучаемом модельном растворе [331].

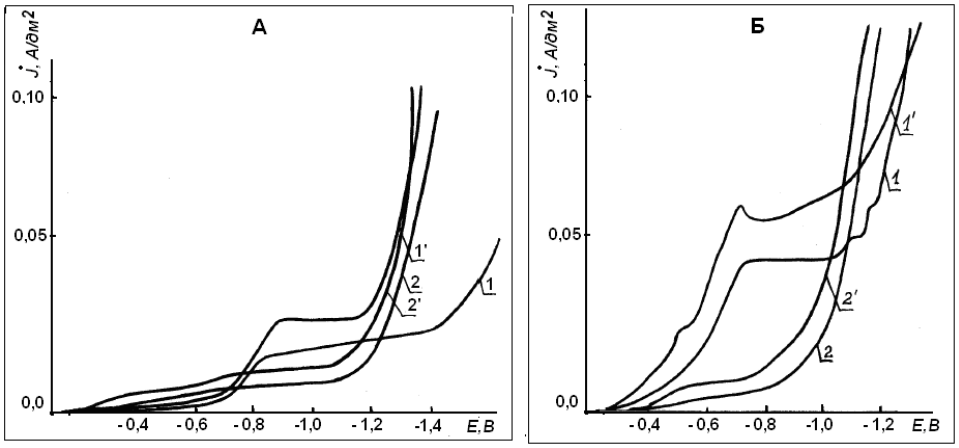


Рис. 3.25. Катодные ПДПК Cu- (А) и Ni- (Б) электродов в растворе, г/л: CrO_3 – 0,01; $ZnSO_4$ – 0,01 при pH: 2,8 – 1, 1'; 6,3 – 2, 2,' и скоростях развертки потенциала, мВ/с: 1, 2 – 2; 1', 2' – 10

На рис. 3.25А приведены катодные ПДПК, снятые на Cu электроде. При повышении pH наблюдается увеличение плотности предельного тока на первом (начальном) участке ПДПК и понижение более чем вдвое величины предельного тока на втором участке в области потенциалов (0,8÷1,2) мВ. С увеличением скорости развертки потенциала ПДПК смещаются в более положительную область потенциалов. Первый участок ПДПК в области потенциалов (0,1÷0,7) мВ соответствует катодному восстановлению аквакомплексов Zn(II). Второй участок, вероятнее всего, отвечает восстановлению хромат-ионов до катионной формы аквакомплексов Cr(II). На третьем, восходящем участке, при потенциалах отрицательнее – 1,2 мВ, происходит совместное восстановление

аквакомплексов цинка (II) и хрома (II) до элементарного состояния и выделения водорода с подщелачиванием приэлектродного слоя раствора.

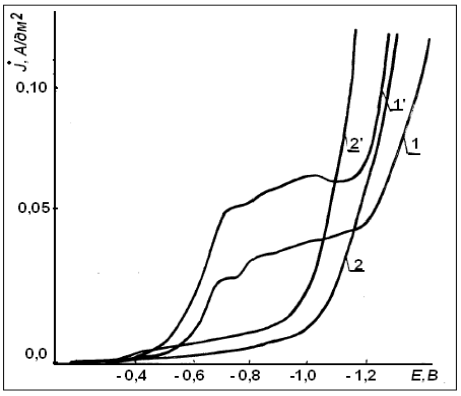


Рис. 3.26. Катодные потенциодинамические поляризационные кривые железного электрода в растворе, г/л: CrO_3 – 0,01; $ZnSO_4$ – 0,01 при pH: 2,8 – 1, 1'; 6,3 – 2, 2,' и скоростях развертки потенциала, мВ/с: 1, 2 – 2; 1', 2' – 10

Характер катодных ПДПК существенно зависит от материала электрода (рис. 3.25 и 3.26). ПДПК для Ni и Fe электродов сходны между собою, но существенно отличаются от ПДПК, снятых на медном электроде. Одной из причин такого различия является более низкое перенапряжение выделения водорода на никеле и железе, чем на меди.

В случае, когда донорами протонов являются ионы гидроксония (pH 2,8, кривые 1 и 1' на рис. 3.25Б и 3.26), предельный ток на втором участке катодных ПДПК при pH 2,8 примерно вдвое выше, чем это имело место для медного электрода. Подтверждением этого вывода служат кривые 2 и 2' на этих рисунках, где предельный ток пратически одинаков по своей величине. В данных условиях, когда pH раствора в объеме равно 6,3, а у поверхности электрода выше этого значения, изменяется природа доноров протонов, которыми становятся молекулы воды. Перенапряжение выделения водорода достигает при этом максимального значения в области pH примерно 7 единиц [315].

Не исключено, что на значение предельного тока может влиять не только меньшее перенапряжение водорода на никеле и железе. В самом деле, присутствие соединений цинка (II) в прикатодной области электрода приведет к выделению на его поверхности электрода, и перенапряжение выделения водорода должно возрасти. Можно предполагать, что присутствие цинка при низких плотностях тока будет способствовать восстановлению Cr(VI) не только до Cr(III), но и до Cr(II) [323], что приведет к росту величины предельного тока на втором участке ПДПК. Это подтверждается характером катодных ПДПК, снятых на железном электроде (рис. 3.25), которые имеют сложный ход в области

второго предельного тока (наличие нескольких волн на кривых 1 и 1’). Возможно, такой результат связан со ступенчатым восстановлением соединений Cr(VI).

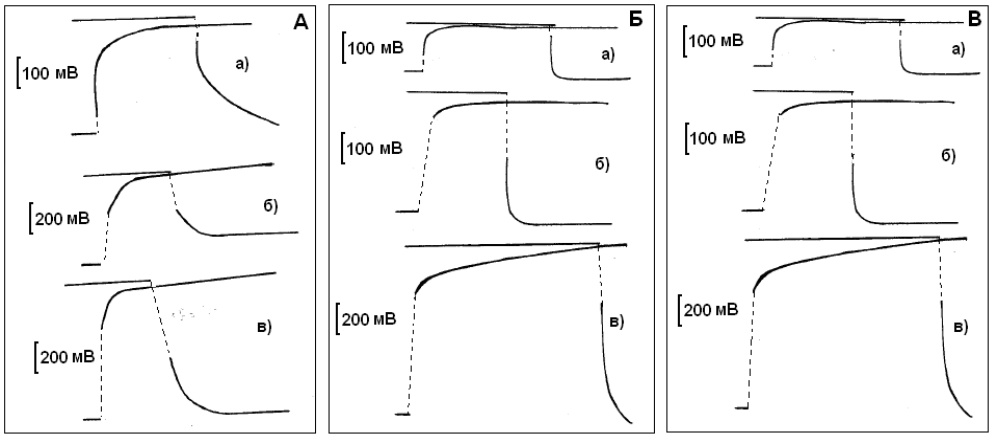


Рис. 3.27. Хронопотенциограммы никелевого (А), железного (Б) и алюминиевого (В) электродов в растворе (г/л): CrO_3 – 0,01; $ZnSO_4$ – 0,01 при плотности тока, А/дм^2: а – 0,1; б – 1; в – 2,5

На хронопотенциограммах включения тока на никелевом электроде, снятых при плотностях тока 0,1; 1,0 и 2,5 А/дм^2 (рис. 3.27А), интервалы «проскока» зайчика осциллографа близки между собой, и скорее всего связаны с наличием образующейся оксидной пленки на поверхности электрода за счет окисления металла соединениями хрома(VI) в кислой и нейтральной средах. Хронопотенциограммы (рис. 3.27В) подтверждают вывод о влиянии пассивирующей пленки на поверхности Al анода.

Анодные ПДПК, снятые на Fe электроде (рис. 3.28А), указывают на большую активность последнего в кислом растворе (pH 2,8, кривые I и I’), чем в щелочном (pH 6,3, кривые 2 и 2’). В последнем случае Fe электрод пребывает сначала в пассивном состоянии. Это подтверждает высказанное выше соображение о влиянии пассивирования электродов в Cr–Zn-содержащих аналогах гальванических стоков.

Более четкая картина пассивирования анода в Cr–Zn-содержащих растворах наблюдается для Al электрода (рис.3.28Б). Как видим, начальный участок ПДПК, характеризующий пассивное состояние, имеет протяженность около 400 мВ. С ростом pH кривая еще больше смешается в область более положительных значений (кривая 2, рис. 3.28Б), что представляется естественным с точки зрения образования пассивной пленки.

Полученные результаты дают основание рекомендовать механическую (например, абразивную) очистку поверхности Fe и Al анода при электрокоагуляционном методе обезвреживания Cr(VI)- Zn(II)-содержащих стоков.

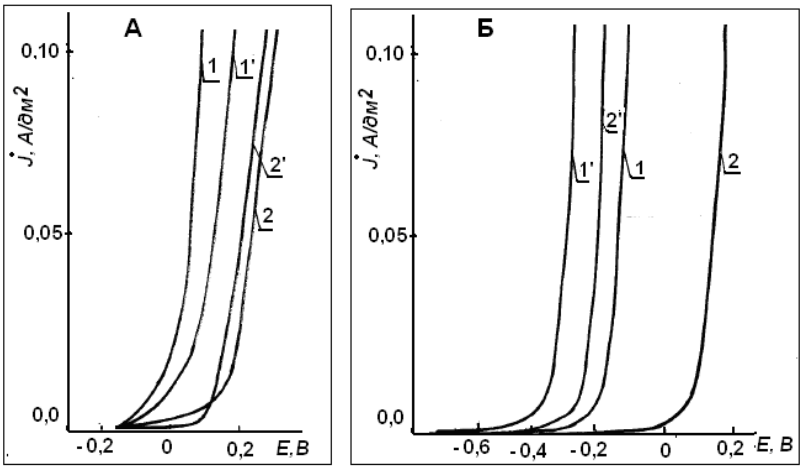


Рис. 3.28. Анодные ПДПК Fe- (А) и Al- (Б) электродов в растворе, г/л: CrO_3 – 0,01; $ZnSO_4$ – 0,01 при pH: 2,8 – 1, 1'; 6,3 – 2, 2,' и скоростях развертки потенциала, мВ/с: 1, 2 – 2; 1', 2' – 10

3.5.2. Влияние комплексообразования в аммиачных растворах на электрохимические характеристики процесса очистки

Моделирование электрохимического поведения Cr–Zn-содержащих стоков от гальванических процессов, имеющих молекулярные и анионные азот-содержащие лиганды, проводили с использованием растворов, содержащих ионы аммония. Стоки такого типа могут быть результатом комбинирования их в процессе производства и группирования. На рис. 3.29А приведены катодные ПДПК, снятые на Cu электроде.

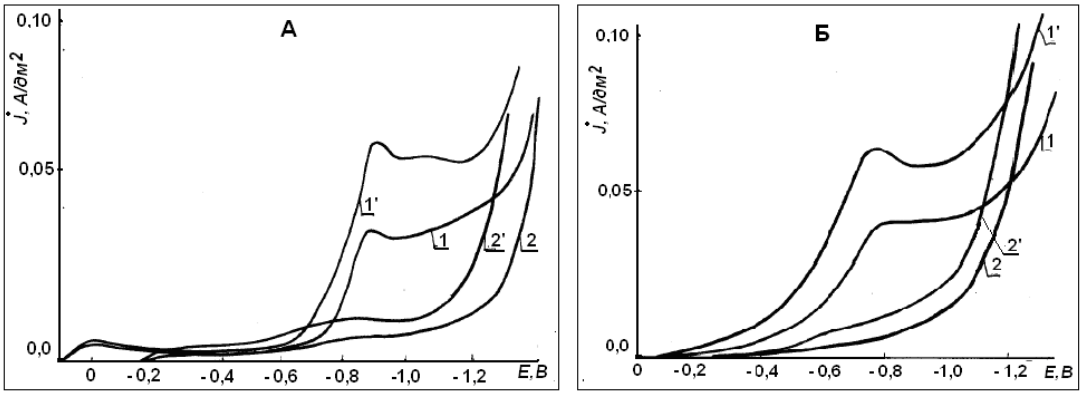


Рис. 3.29. Катодные ПДПК медного (А) и никелевого (Б) электродов в растворе, г/л: CrO_3 – 0,01; $ZnSO_4$ – 0,01; NH_4Cl - 0,01 при pH: 2,8 – 1, 1'; 6,3 – 2, 2'. Скорость развертки потенциала, мВ/с: 1, 2 – 2; 1', 2' – 10

В отличие от ПДПК, полученных в растворе, не содержащем хлорид аммония (рис. 3.25А), в его присутствии в кислых растворах (рис. 3.29 кривые 1,1' - pH 2,8) катодные

ПДПК характеризуются втрое большим значением предельного тока. Такой факт можно объяснить либо участием в качестве доноров протонов ионов NH_4^+, либо их каталитическим влиянием на разряд ионов гидроксония из кислых растворов, либо, наконец, - совокупным влиянием этих факторов.

Рис. 3.29Б иллюстрирует характер катодных ПДПК, снятых в рассматриваемом растворе на Ni электроде. От предыдущего случая полученные кривые отличаются большим наклоном начальных участков в более кислом растворе (кривые 1 и 1’ на рис. 3.29Б). Такой характер кривых, вероятнее всего, связан с меньшим перенапряжением выделения водорода на Ni электроде по сравнению с медным, с одной стороны, и предпочтительной катодной реакцией выделения водорода перед восстановлением аквакомплексов Zn(II) из раствора с более низким значением pH (кривые 1, 1’, рис. 3.28Б). В области потенциалов ~0,8÷1,2 В кривые 1, 1’, 2, 2’ имеют аналогичный ход для Ni катода при отсутствии и наличии ионов аммония. Однако участок предельного тока в последнем из указанных растворов имеет более плавный ход, что может быть связано с процессами комплексообразования цинка (II) и хрома(III) с аммиаком.

Хронопотенциограммы Ni электрода в изучаемом растворе приведены на рис. 3.30А. При этом следует отметить, что независимость невысвеченной части хронопотенциограмм включения тока Ni электрода от плотности тока свидетельствует о возможном влиянии хромат-ионов, окисляющих поверхность электрода.

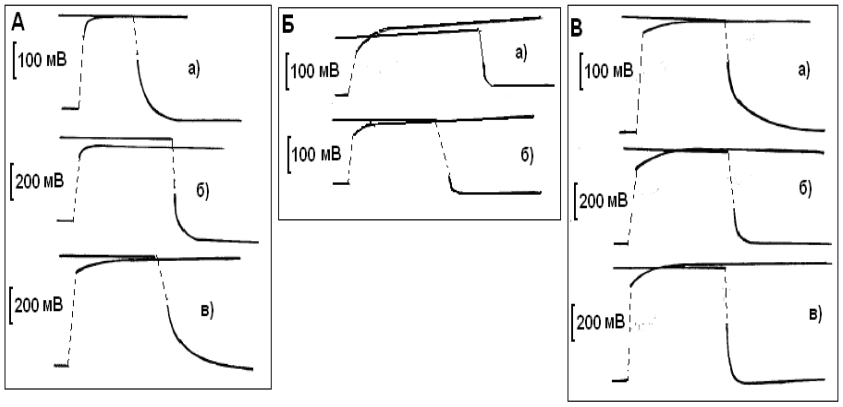


Рис. 3.30. Хронопотенциограммы Ni- (А), Fe- (Б) и Al- (В) электродов в растворе, г/л: CrO_3 – 0,01; $ZnSO_4$ – 0,01; NH_4Cl - 0,01 при плотности тока, А/дм^2: а – 0,1; б – 1; в – 2,5

Характер хронопотенциограмм включения и выключения тока, снятых на Fe электроде в растворе, содержащем ионы NH_4^+ (рис. 3.30Б), качественно достаточно корректно характеризует величину омической составляющей поляризации, однако ее численное значение (100÷200мВ) свидетельствуют о влиянии пассивации электрода. Для

устранения пассивации анодной поверхности в процессе электролиза низкоконцентрированных растворов комплексных соединений цинка и хрома может быть рекомендовано применение импульсного электролиза [331].

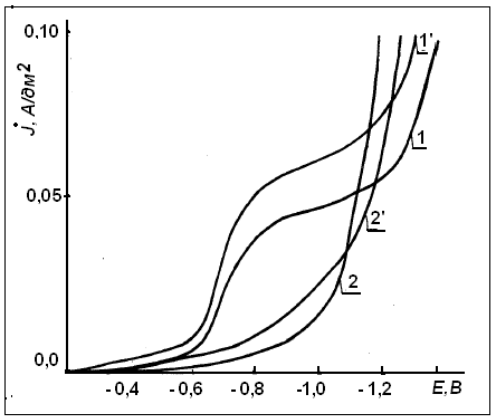


Рис. 3.31. Катодные ПДПК железного электрода в растворе, г/л: CrO_3 – 0,01; $ZnSO_4$ – 0,01; NH_4Cl - 0,01 при pH: 2,8 – 1, 1'; 6,3 – 2, 2,' и скоростях развертки потенциала, мВ/с: 1, 2 – 2; 1', 2' – 10

Рис. 3.31 иллюстрирует катодные ПДПК, снятые на железном электроде. В отличие от хода поляризационных кривых для Ni электрода (рис. 3.29Б), они характеризуются отсутствием спада тока на участке потенциалов ~ -0,8 В в более кислом растворе при быстром изменении потенциала (10 мВ/с). Таким образом, в процессе электролиза Zn(II)-, Cr(VI)- и аммоний-содержащих стоков создаются условия для комплексообразования, аналогичные [315]. В результате, несмотря на подщелачивание, в сточной воде окажутся в растворимом состоянии аммиакатные комплексы Zn(II) и Cr(III), и создается возможность формирования растворимых гидроксокомплексов этих элементов. Поэтому освободить полностью производственные стоки указанного выше состава от ИТМ при электрокоагуляционной обработке не представляется возможным. Одним из путей решения этой проблемы является электролиз металлов с применением ПТЭ.

3.6. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ВОССТАНОВЛЕНИЕ *d*-МЕТАЛЛОВ ИЗ НИЗКО-КОНЦЕНТРИРОВАННЫХ РАСТВОРОВ НА ПРОТОЧНЫХ ТРЕХМЕРНЫХ ЭЛЕКТРОДАХ

3.6.1. Особенности применения ПТЭ для электрохимической обработки низкоконцентрированных сточных вод

Электрохимическое обезвреживание растворов относится к безреагентным и более экологически чистым методам по сравнению с другими, позволяя выделять металлы в

чистом виде и снизить количество отходов. Однако для обработки растворов с низкой концентрацией электроактивных компонентов возможность применения электрохимических процессов ограничена недостаточной интенсивностью процесса на плоских электродах из-за невысокой электропроводности водных растворов и низкого выхода металлов по току. Кроме того, на катодное восстановление ионов металлов оказывает влияние подщелачивание раствора вблизи электрода при электролизе, что способствует гидролизу с образованием основных солей и гидроксидов, которые могут влиять на процесс электроосаждения и включаться в состав катодного осадка.

Электроосаждение металлов из низкоконцентрированных водных растворов и сточных вод протекает в условиях диффузионного контроля. В связи с этим, по мере уменьшения концентрации ионов металлов в растворе, электрохимический процесс извлечения металлов на плоских электродах становится нерентабельным, так как приводит к чрезвычайно малым значениям плотностей тока и резкому падению катодного выхода по току, начинающимся уже при концентрациях металла ~10 мг/л. Об этом свидетельствуют данные значений предельной плотности тока (таблица 3.1) при электроосаждении меди из слабоконцентрированных растворов [32].

Таблица 3.1. Значения предельной плотности тока диффузии при электроосаждении меди из разбавленных растворов

Концентрация раствора по Cu^{2+}, г/л	**Предельная плотность тока диффузии, А/дм^2**	**Температура электролита, ^{o} С**
6,4	1,4	25
0,064	$1{,}4\cdot10^{-2}$	25
0,00064	$1{,}4\cdot10^{-4}$	25
6,4	20	85
0,064	$2{,}0\cdot10^{-1}$	85
0,00064	$2{,}0\cdot10^{-3}$	85

Применение проточных трехмерных электродов из углеродных волокнистых материалов устраняет эти недостатки и в существенной степени позволяет повысить эффективность электрохимических процессов очистки и степени извлечения металлов, прежде всего за счет улучшения условий массообмена, увеличения удельной реакционной поверхности и выхода металла по току [62, 317, 332, 428].

В.К. Варенцовым с сотр. [59,62,84,88] изучены условия электроосаждения на УВМ ряда цветных (Cu, Sn, Pb, Ni, Cr и др.) и благородных металлов (Ag, Au, Pd) из промывочных вод гальванического производства. Такие процессы можно проводить,

например, в электролизерах типа ЭУ-1М с использованием ПТЭ (рис. 3.32), который обеспечивает извлечение металлов из промышленных растворов и сточных вод до остаточных концентраций 1,0 мг/л и менее. Катодные и анодные камеры в нем проточные, кассетного типа, электродные пространства разделены ионообменными мембранами.

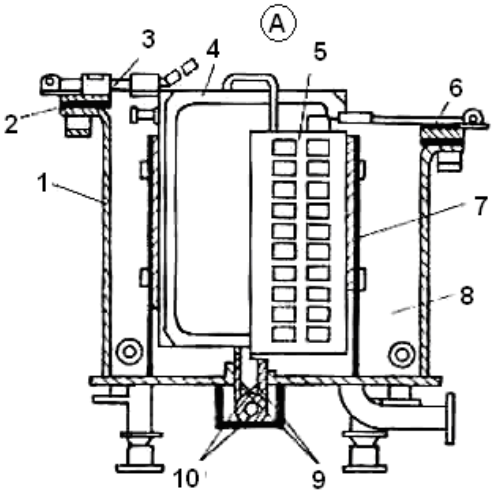


Рис. 3.32. Электролизер с объемно-пористыми электродами [90]: 1 – корпус; 2 – шины; 3, 6 – ножевые контакты; 4 – анодная камера; 5 – катодная камера; 7 – направляющие; 8 – сливной карман; 9 – уплотняющие кольца; 10 – распределители потока

3.6.2. Электрохимическое восстановление ионов Cu на ПТЭ

При изучении осаждения меди на пористые электроды было показано [87, 102, 107, 300], что процесс относится к легко реализуемым благодаря разнице между потенциалами выделения меди в области предельного тока и водорода (около 0,6 В), а также значительному перенапряжению выделения водорода на поверхности графита и меди. Это позволяет интенсифицировать процесс за счет использования больших толщин ПТЭ и получать равномерное распределение осаждаемого металла по толщине электрода.

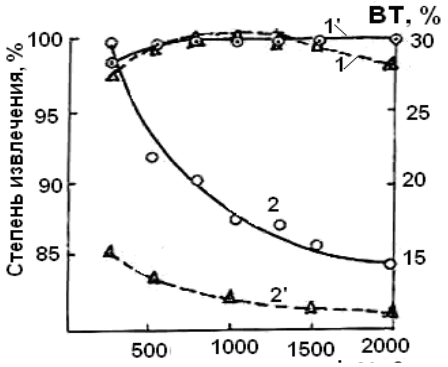


Рис. 3.33. Зависимость степени извлечения Cu (крив.1), Sn (крив. 2) и выхода по току (соответственно, 1’ и 2’) от габаритной плотности тока на УВМ марки ВИНН – 250 [334]

Учитывая высокую электропроводность раствора, можно использовать как низко-, так и высокоэлектропроводные УВМ.

Исследованиями [334] установлено, что медь можно извлекать до концентраций, соответствующих нормам ПДК, из сернокислых, аммонийных, тартратных и других растворов с исходной концентрацией по металлу 10^{-2}– 10^{-4} моль/л, а также в смеси с ионами других металлов (рис.3.33). Было показано, что через 60-90 минут содержание ионов металлов снижается с 300 мг/л до 1-0,5 мг/л.

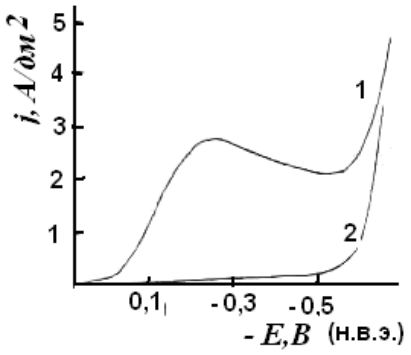


Рис. 3.34. Катодные ПДПК, полученные в исходном растворе (1) и после электролитического выделения из него Sn (2).
Содержание металлов (мг/л): Cu – 120; Sn – 120 [89]

Поляризационная кривая, полученная в растворе, содержащем Cu и Sn (рис. 3.34, крив.1), характеризуется явно выраженной площадкой предельного тока протяженностью ~ 400 мВ. Равновесный потенциал Cu-электрода (-0,45 В) в данных условиях значительно отрицательнее равновесного потенциала Sn (-0,17 В), поэтому можно предположить, что последний металл можно выделить без осаждения меди. Очевидно, что наряду с оловом будет восстанавливаться водород. Процессу осаждения металлов предшествует восстановление кислорода, обуславливающее достаточно положительный стационарный потенциал электрода в отсутствие тока. В области потенциалов отрицательнее 400 мВ (н.в.э.) восстанавливаются медь и водород. После извлечения Sn из раствора площадка на поляризационной кривой исчезает (рис. 3.34, крив.2).

3.6.3.Практические испытания разработанного метода обработки растворов, содержащих ИТМ и оценка его эффективности

Практическое применение проточных трехмерных электродов на основе УВМ было нами испытано в Институте цветных и редких металлов (Institutul de Metale Neferoase şi

Rare (IMNR, Bucureşti, România) в рамках проектов совместных исследований № 12-99 и № 6-00 (1999-2000) (см. Приложение № 2).

Были переданы технологическая и конструкторская документация, а также промышленный образец электрода с УВМ для использования предложенного метода извлечения цветных металлов в производстве.

Испытывалась технология электрохимического восстановления меди на ПТЭ из медьсодержащих сернокислых растворов выщелачивания и сточных вод. Процесс проводился методом прямого электролитического восстановления металла в одну стадию. В результате достигался высокий выход Cu по току, близкий к 100 % при удельной катодной плотности тока 200-300 А/м^2, напряжении на электродах – 2-3 В. Удельный расход электроэнергии составил 0,9-1,3 кВт·ч/кг восстановленного металла. В дальнейшем, за счет сжигания углеродной основы УВМ, была показана возможность получать чистый металл. Показана более высокая эффективность этой технологии по сравнению с многостадийным методом цементации меди, основанном на взаимодействии медьсодержащего раствора с железом. При этом расчетный экономический эффект составил порядка 2-2,5 тыс. молд. лей на 1 кг выделяемого металла.

3.6.4. Электрохимическое восстановление ионов Cr(VI) на ПТЭ

Было показано [89, 335, 336], что производительность электрохимического процесса восстановления Cr(VI) до Cr(III) с использованием ПТЭ в растворах, моделирующих ванны улавливания и промывки изделий, определяется составом раствора, его pH, содержанием Cr(III), условиями электролиза и свойствами УВЭ. Процесс проводили при pH = 1,5-2 в электролизере с разделенным анодным и катодным пространствами с использованием реверсивного тока для предотвращения окисления Cr(VI) на аноде и образования на катоде гидроксида Cr(III). Исследовали растворы хромирования стандартного состава, разбавленные дистиллированной водой. Найдено, что в интервале pH 1,5÷1,87 степень восстановления Cr(VI) остается постоянной, равной 100%, однако с увеличением pH от 2,3 до 3,0 наблюдается резкое снижение производительности процесса (рис. 3.35).

Скорость восстановления хрома (VI) достигает наибольших значений при pH < 1,5 и уменьшается с 0,32 до 0,02 г-ион/л•ч при увеличении pH от 1,5 до 3,0. Вместе с тем было обнаружено, что в процессе длительного электролиза при pH 1,9-2,0 на поверхности волокон УВМ образуются осадки гидроксида Cr(III), что может являться следствием подщелачивания прикатодного слоя и приводит к снижению эффективности процесса.

Как следует из рис. 3.36, изменение скорости протока раствора в интервале 10-50 л/ч и плотности тока в интервале 250-1500 А/м^2 незначительно влияет на степень восстановления хрома (VI).

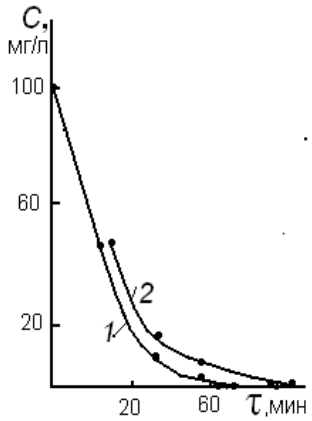


Рис. 3.35. Зависимость концентрации Cr(VI) от времени электролиза: 1 – в условиях наложения постоянного тока; 2 – при реверсировании тока [335]

Выход по току с ростом скорости протока несколько возрастает при малых скоростях протока (от 10 до 24 л/ч) и далее практически не изменяется, находясь в интервале 21,9-22,9%. При этом обеспечивается достижение остаточных концентраций Cr(VI) после электролиза промывочных вод в пределах 0,1-1 мг/л, что позволяет значительно снизить нагрузку на очистные сооружения.

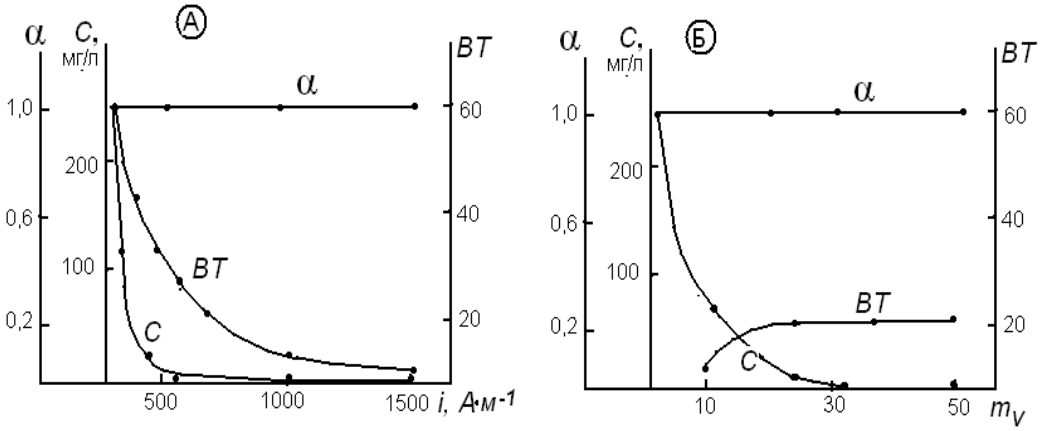


Рис. 3.36. Влияние плотности тока (А) и скорости протока раствора (m_v) (Б) на остаточную концентрацию ионов Cr(VI), выход по току (ВТ,%) и степень восстановления хрома в растворе (α). Условия: m_v =24 л/ч и i=1000 А/м^2, pH < 2 [336]

При применении имульсного (реверсивного) тока с соотношением времени катодного и анодного импульсов (7-12):(3-8) мин (рис. 3.36), образование осадков на поверхности волокон не наблюдалось. Высокоразвитая реакционно-активная поверхность катодов из

УВМ позволяет увеличить производительность электрохимических процессов более чем в 100 раз по сравнению с аппаратами с плоскими и пластинчатыми катодами при практически одинаковых габаритных размерах.

Однако в условиях анодной поляризации с течением времени наблюдалось разрушение волокон УВМ, приводящее к снижению эффективности их работы. Для устранения этого недостатка в процессах для восстановления и окисления электроактивных токсичных компонентов без выделения на электродах твердой фазы, использовался предложенный нами новый принцип [333] электрореактора проточного типа широкого назначения с использованием неразрушаемых проточных трехмерных электродов из углеграфитовых либо других материалов (пенометаллов).

Разработан компактный пилотный электрореактор (рис. 3.37). Он включает две анодные камеры, отделенные от катодных с помощью ионообменных мембран. Регенерируемый раствор подается во внутреннюю часть проточных объемно-пористых трехмерных электродов из пенометаллов, толщиной 1-1,2 см, подключенных к отрицательному полюсу источника постоянного тока. Испытания по восстановлению Cr(VI) в растворах ванн улавливания показали снижение его остаточных концентраций до 2-4 мг/л при исходной концентрации 0,24-0,34 г/л. При этом показана возможность эффективного использования трехмерных проточных электродов из пенометаллов для восстановления ионов Cr(VI) до Cr(III).

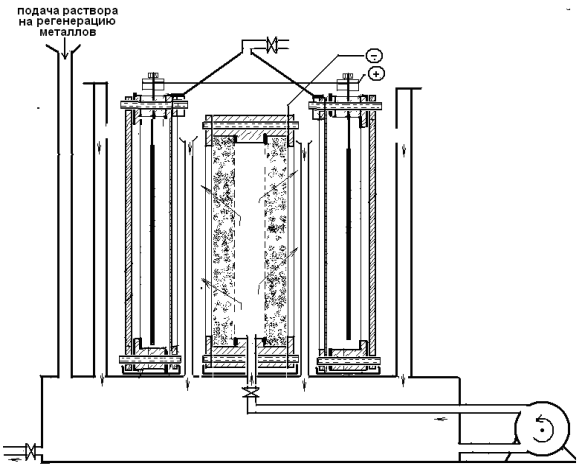


Рис. 3.37. Схема и общий вид пилотного электрореактора для регенерации металлов из низкоконцентрированных сточных вод с использованиием ПТЭ [333]

Комбинированная схема процесса включает электрохимическую обработку на УВМ и дополнительное химическое обезвреживание персульфатом натрия и щелочным компонентом (рис. 3.38).

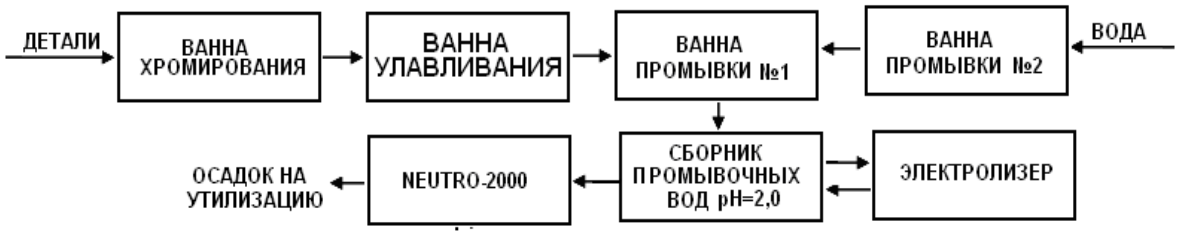


Рис. 3.38. Схема комбинированной обработки хромсодержащих промывных растворов и сточных вод

3.6.5. Рекуперация Ni из промывочных вод от процессов никелирования на ПТЭ

В работах [88, 89, 109, 320, 337] показана возможность извлечения порядка 99% Ni на пористые электроды из разбавленных промывных сернокислых растворов с исходным содержанием металла от 0,01 до 1 г/л в электролизерах с разделенными ионообменной мембраной катодным и анодным пространствами. Процесс ведут при плотностях тока от 500 до 2000 А/м^2, и энергозатраты составляют примерно 24 кВт/ч на 1 кг осажденного металла. При этом никель осаждается в компактной форме, что дает возможность использовать электроды с осажденным металлом в качестве анодов для возврата металла в ванны никелирования. В процессе обеспечивается возможность многократного использования УВМ.

3.6.6. Рекуперация Cd и Zn из промывных вод отработанных растворов на ПТЭ

Ряд исследований показал [102, 105, 338, 339] возможность эффективного извлечения кадмия и цинка из их комплексных аммонийных соединений на трехмерных электродах (таблица 3.2.). В то же время отмечено, что степень извлечения Cd и выход по току меньше, чем для благородных металлов [338]. Это обусловлено тем, что разница между потенциалами выделения металла на предельном токе и интенсивным выделением водорода для Cd небольшая. Поэтому эффективно работающая толщина ПТЭ в этом случае снижается.

Таблица 3.2. Параметры процесса извлечения кадмия
($C_{исх.}$=100 мг/л, плотность тока 1000 А/м^2)

№	Виды УВМ	Степень извлечения металла, %	Выход по току, %	Производительность процесса, м^3/м^2·кг УВМ в сутки
1	НТМ-200	52	5,5	42,4
2	НТМ-100	69	8,1	53,4
3	Мтилон	89	11,2	66,2
4	ВВП-66-95	74	8,3	57,4
5	КНМ	68	7,8	63,3

Отделение анодного пространства от катодного ионообменной мембраной обеспечивает стабильные показатели процесса электролиза. Для кадмия, как и для других металлов с высоким перенапряжением выделения водорода, характерно неравномерное зарастание электрода металлом. В связи с различным перенапряжением выделения водорода на кадмии и графите, дальнейшее зарастание электрода происходит в основном на первоначально осажденном кадмии. Тем не менее, максимальное количество кадмия, осаждаемого на 1 г УВМ, составляет 10-15 г, что делает этот процесс рентабельным. Практическое применение этих процессовможет осуществляться согласно схеме приведенной на рис. 3.39.

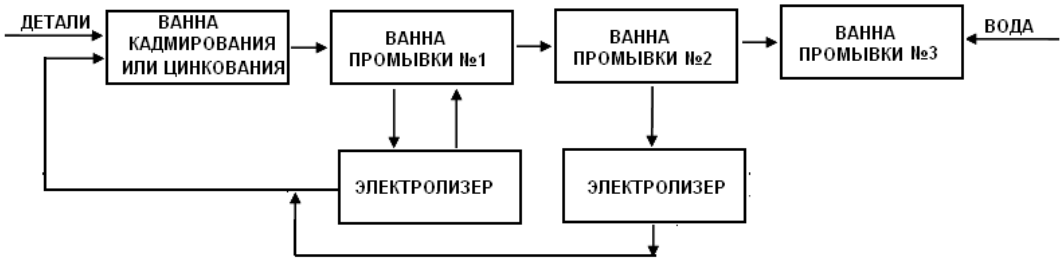


Рис. 3.39. Схема процесса извлечения Cd и Zn из растворов ванны улавливания и сточных вод

Вместе с тем показано [88, 89], что для достижения высокой производительности процесса выделения металла из разбавленных растворов и осаждения значительного количества металла на единицу веса электрода необходимо, чтобы электропроводность УВМ была ниже электропроводности раствора. В то же время использование электродов с высокой электропроводностью приводит к быстрому зарастанию металлом их фронтальной части, росту гидравлического сопротивления и резкому снижению протока раствора и процесса извлечения металла.

3.6.7. Регенерация ПТЭ

Извлеченные на ПТЭ металлы могут быть рекуперированы и повторно использованы в технологических процессах. В то же время обеспечивается возможность многократного целевого использования регенерированных УВМ.

При этом регенерация УВМ может проводиться несколькими способами:

- анодным растворением металла в рабочих электролитах для восполнения уноса солей либо для получения корректировочных растворов путем электрохимического или химического растворения металлов в фоновых электролитах; эффективность этого процесса определяется его кинетикой, параметрами системы металл-углеродный волокнистый электрод, а также гидродинамическими условиями;

- с помощью короткозамкнутой гальванической системы углерод-металл в протоке раствора за счет разности электрохимических потенциалов, как, например, в случае гальванопары C/Cd или C/Zn; этот процесс выгоден при условии, что потенциал УВМ положительнее равновесного потенциала металла в данном растворе;

- путем сжигания углеродной основы и выплавления металла; этот способ может быть экономически оправдан в случае драгоценных металлов для исключения их потерь.

Вместе с тем большое разнообразие электролитов, используемых в гальванотехнике, требует установления оптимальных технологических параметров процесса, подбора вида УВМ, способов их регенерации и возврата металла в производство. Следует также отметить, что для обеспечения экологической безопасности рассматриваемые процессы селективного электрохимического извлечения цветных и драгоценных металлов должны учитывать необходимость обезвреживания сточных вод от комплексообразующих веществ [340]. Для реализации этих технологий имеется ряд методов, изложенных нами в [341]. Одной важных проблем остается обезвреживание аммоний-содержащих сточных вод, которые относятся к опасным загрязнителям окружающей среды. Это обусловило необходимость разработки специального метода доочистки сточных вод от аммонийных соединений после выделения ионов тяжелых металлов.

3.7. ОСОБЕННОСТИ ПРОЦЕССОВ ДООЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД ОТ ИОНОВ АММОНИЯ

Аммиакатные электролиты являются одними из наиболее дешевых и эффективных для получения качественных гальванических покрытий. В то же время экологическая опасность сбросов соединений аммония с промывными сточными водами, а также отработанных высококонцентрированных технологических аммиак-содержащих

растворов связана с тем, что они вызывают эвтрофикацию водоемов, способствуя массовому развитию сине-зеленых водорослей, а также вызывают интенсивное биологическое обрастание трубопроводов и оборудования.

Одним из известных способов удаления аммиака являются его «отдувка» методом струйной воздушной аэрации, который является энергозатратным и недостаточно эффективным. Другой способ очистки сточных вод от аммонийного азота [342, 433] включает их обработку соединениями магния в присутствии фосфат-ионов, что приводит к образованию труднорастворимого осадка магнийаммонийфосфата ($MgNH_4PO_4$). При этом сульфат магния, используемый в качестве реагента, выделяют электролизом из морской воды. Практическое применение этого метода ограничено недостаточной доступностью морской воды как сырьевой базы, а также относительно низким содержанием в ней соединений магния.

Для удешевления процесса нами предложен [343, 424] комбинированный реагентно-электрофлотационный способ деаммонизации и дефосфатации сточных вод.

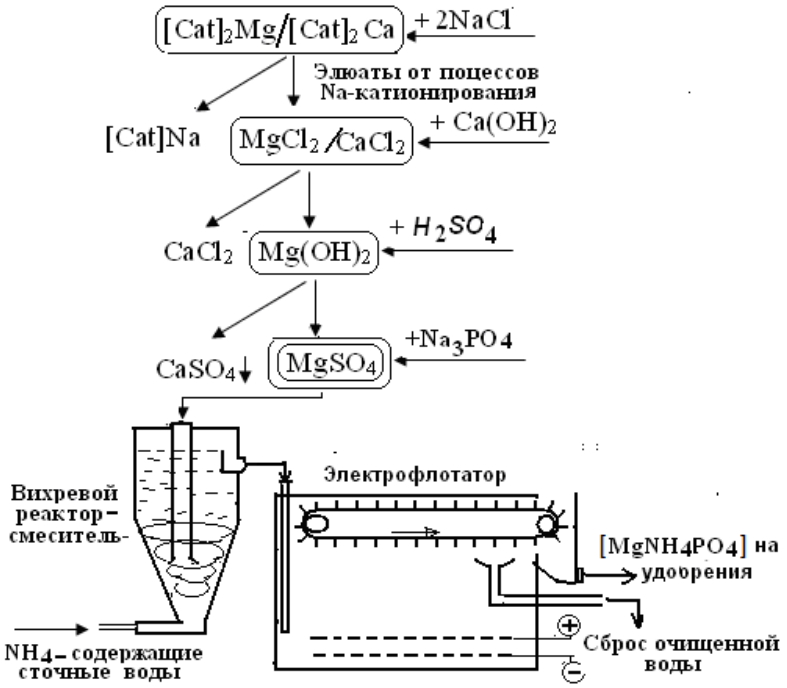


Рис. 3.40. Схема комбинированного процесса удаления NH_4-ионов из сточных вод с использованием Mg–содержащего реагента ($MgSO_4$) из отходов элюатов от процессов умягчения воды методом Na-катионирования

Реализация этой технологии может быть осуществлена по схеме, приведенной на рис. 3.40. Концентрированный раствор $MgSO_4$ получают путем селективного извлечения из элюатов 4-5%-ной суспензией $Ca(OH)_2$ («известковым молоком»), при этом гидроксид магния выпадает в осадок: $MgCl_2 + Ca(OH)_2 \rightarrow CaCl_2 + Mg(OH)_2$.

Полученный после отстаивания и фильтрации осадок, содержащий до 25 % $Mg(OH)_2$ и примеси $CaCl_2$ и $Ca(OH)_2$, подают в бак-нейтрализатор и растворяют в серной кислоте для перевода $Mg(OH)_2$ и $Ca(OH)_2$ в хорошо растворимый в воде $MgSO_4$. При этом $CaSO_4$ остается в осадке. Осветленную часть раствора используют для очистки сточных вод от фосфатов и аммонийного азота. Соотношение реагирующих компонентов соответствовало стехиометрии реакции $Mg^{2+} + PO_4^{3-} + NH_4^+ \rightarrow MgNH_4PO_4\downarrow$, при массовом соотношении: $[NH_4^+]:[Mg^{2+}]:[PO_4^3]=1{,}0:5{,}2:9{,}1$. Значение pH=9,0. Образующийся магнийаммонийфосфат $MgNH_4PO_4$, имеющий $ПР_{(MgNH4PO4)} = [Mg^{2+}]\cdot[PO_4^{3-}]\cdot[NH_4^+]=2{,}5\cdot10^{-13}$ [30], связывает ионы аммония в этом соединении и выпадает в виде осадка.

В результате тестирования предложенного процесса было установлено, что его эффективность составила 99,7-99,8 %, а остаточное содержание NH_4^- -ионов находилось в пределах 0,15-0,2 мг/л, что ниже значений ПДК для сбросов в горколлектор [2].

Процесс водоочистки с применением полученных реагентов может производиться в непрерывном режиме с использованием стандартного вихревого реактора-смесителя. Отделение осадка можно производить, в зависимости от масштабности производства, как методом отстаивания, так и электрофлотацией. Образующиеся осадки содержат важные удобрительные элементы – азот, фосфор и магний, необходимые для роста растений, и могут быть рекомендованы для использования в качестве комплексного удобрения пролонгированного действия.

3.8. ВЫВОДЫ К ГЛАВЕ 3

1. Показано, что некоторые *d*-металлы (Cd, Zn, Cu, Ni, Cr), обладающие характерными амфотерными свойствами, в щелочной среде могут образовывать гидроксокомплексы типа $[Me(OH)_n]^{(z-n)}$. Для перевода их в труднорастворимые продукты в щелочно-реагентной технологии водоочистки требуется проведение процесса при контролируемых значениях pH, удовлетворяющих условию образования гидроксидов по схеме: $Me^{z+} + z(OH^-) \rightarrow M(OH)_z$. При совместном присутствии металлов это приводит к трудностям в обеспечении экологических требований по сбросам в окружающую среду.

2. Обоснованы особые сложности, которые возникают при реагентной очистке металл-содержащих сточных вод в присутствии комплексообразующих агентов, таких как NH_3, анионы $P_2O_7^{4-}$, и др. Они образуют с ионами металлов водорастворимые соединения в широких пределах pH, что делает неприемлемой реагентно-щелочную обработку, а также адсорбционно-ионообменную технологию при ее комбинации с реагентной доочисткой элюатов.

3. На основе метода ЯМР в сочетании с pH-метрическим титрованием впервые установлено распределение комплексных ионов исследуемых металлов (Zn, Cd, Ni) в аналогах низкоконцентрированных сточных вод в системах Me(II)-NH_4^+, а также Cu(II)-$P_2O_7^{4-}$. Экспериментальные данные сопоставлены с полученными другими авторами результатами расчетов равновесных реакций диссоциации, гидролиза и комплексообразования, что позволило выявить образование различных водорасторимых комплексных соединений в широкой области pH.

4. Установлено, что начиная с pH ≥ 4, начинается координация аммиака с ионами Zn(II) и Cd(II), с увеличивающимся числом координированных молекул NH_3, с долей накопления до 10-15% для каждого типа комплексов; начиная с pH=6,5 начинают образовываться аквагидроксокомплексы, доля их накопления может достигать 75%. Существенных различий в составе и распределении комплексов Zn(II) при изменении соотношения [Zn(II)]:[NH_4^+] от 1:1 до 1:10, так же, как и образования гетеролигандных комплексов цинка, не зафиксировано.

5. Показано, что монопирофосфатные комплексы меди начинают формироваться при pH=3, при pH=6÷8 становится доминирующим комплекс $[Cu(P_2O_7)]^{2-}$ (значения α достигают 90%), а после pH≥10 начинает преобладать форма $[Cu(P_2O_7)_2]^{6-}$, связывающая в комплекс 50% общего содержания меди.

6. На основе изучения долей накопления комплексов Ni(II) с аммиаком в аналогах сточных вод в пределах от 0,5 до 13 единиц pH, установлена граница начала образования водорастворимых аква-форм при значениях близких к pH=4, при которых до 85% ионов аммония в комплексообразовании с ионами Ni не участвует. Это дает возможность селективного извлечения ионов аммония из раствора в кислой области до pH=3-4. По мере возрастания pH начинают образовываться аква-амммиачные комплексы, поэтому даже при низком значении произведения растворимости $Ni(OH)_2$ ($8{,}7\cdot10^{-19}$) и констант устойчивости комплексов $[Ni(NH_3)_2]^{2+}$ (до $9{,}31\cdot10^{-6}$) и $[Ni(NH_3)_2]^{2+}$ (до $1{,}86\cdot10^{-9}$), щелочная обработка стоков не приведет к достаточной степени очистки от ионов никеля.

7. Показано, что в кислых Cr-содержащих растворах необходимым условием обезвреживания является перевод их из высшей степени окисления Cr(VI) до трехвалентного состояния. Однако при этом, помимо гидратированных аква-комплексов ионов Cr(III), образуются биядерные и полиядерные аквагидрокомплексы хрома, что может быть объяснено высоким ионным потенциалом Cr(III) в водных растворах. Установлено, что полиядерные аквагидрокомплексы Cr(III) трудно разрушаются и требуют большего времени для перехода в труднорастворимые полиядерные формы в

процессах очистки сточных вод. Предполагается, что при обработке смешанных сточных вод в системе Zn(II)-Cr(III)-H_2O при подщелачивании могут аналогично образовываться смешанные гетероядерные комплексы.

8. Проведенные исследования поведения изучаемых комплексных соединений металлов в сточных водах показали ограниченные возможности щелочно-реагентных методов обработки вод для обеспечения требований защиты окружающей воды. Это требует пересмотра концепции обработки сточных вод и разработки комбинированных методов очистки, приводящих к получению химически устойчивых восстановленных форм металлов или их оксидных соединений. В связи с этим обосновано применение новых электрохимических технологий для достижения современных экологических требований водоочистки, с учетом особенностей состава и низких концентраций обрабатываемых сточных вод.

9. На основе изучения электрохимического поведения Zn- и Cd-содержащих растворов найдено, что различие восходящих ветвей ПДПК для этих металлов связано как с материалом электрода, так и с участием ионов аммония в формировании двойного электрического слоя. Анодные ПДПК, полученные на Al-электроде, в растворах, содержащих NH_4Cl, располагаются очень компактно; причиной этого может быть активирующее влияние хлорид-ионов, которое облегчает разрушение оксидной пленки и стимулирует анодное растворение алюминия.

10. Установлено влияние ионов аммония на катодный процесс электровосстановления Ni, показано каталитическое влияние доноров протонов и буферирующее действие ионов аммония, препятствующих подщелачиванию прикатодного слоя раствора. При этом анодные ПДПК свидетельствуют о меньшей пассивации Al анодов в NH_4-содержащих растворах, что также объясняется влиянием их буферирующего действия.

11. Показано, что поведение пирофосфат-содержащих растворов Cu характеризуется сдвигом потенциала катодной реакции почти на 200 мВ в электроотрицательную область, по сравнению с аналогами стоков от кислых электролитов меднения. Отмечено влияние pH в зоне электродной реакции, вследствие различных скоростей катодного восстановления комплексов меди (II) и доноров протонов (H_3O^+, H_2O, $H_4P_2O_7$, $H_3P_2O_7^-$, $H_2P_2O_7^{2-}$, $HP_2O_7^3$), которые изменяют pH приэлектродного слоя. При анодной поляризации на алюминиевом аноде отмечается очень широкая область потенциалов (более 650 мВ), связанная с наличием на поверхности пассивной пленки, в то время как Fe электрод при анодной поляризации находится в активном состоянии.

12. На основе анализа ПДПК при электровосстановлении хромат-ионов на Cu-, Fe- и Ni-электродах, выявлено наличие 4-х участков и двух ясно выраженных предельных токов, свидетельствующих о ступенчатом характере электродного процесса, связанного с образованием промежуточных степеней окисления ионов хрома. При начальных потенциалах -0,3до -0,6 В происходит восстановление хромат-ионов, а начиная с -0,8В происходит восстановление Cr(III) с образованием Cr(II), и далее – при -1,2 В протекает разряд катионных форм аквакомплексов до металлического хрома (Cr^0). При получении анодных поляризационных кривых на Fe-электроде в присутствии хромат-ионов подтверждается наличие участков пассивации. В случае Al-электрода пассивационный эффект в щелочном растворе-аналоге, оказывается вдвое большим, чем в кислом.

13. На примерах электрохимического осаждения меди и селективного восстановления ионов Cr(VI) до Cr(III) показана возможность реализации этих процессов из промывочных вод гальванического производства на ПТЭ в оптимальных условиях.

14. Предложен и запатентован новый метод очистки сточных вод от остаточных количеств NH_4^+-ионов после электрохимического извлечения из них ИТМ, основанный на использовании производственных отходов в качестве реагентов для получения труднорастворимого комплекса $MgNH_4PO_4$, что позволяет удешевить процесс очистки и получить продукт, рекомендуемый к использованию в качестве комплексного удобрения для сельскохозяйственных растений.

15. Испытан и предложен к практическому применению метод обработки металл-содержащих растворов и сточных вод на ПТЭ. Оценена экономическая эффективность метода по сравнению цементационным процессом извлечения меди из растворов, составляющая 2-2,5 тыс. молд. лей на 1 кг выделяемого металла.

4. ЭЛЕКТРОДНЫЕ ПРОЦЕССЫ РЕГЕНЕРАЦИИ ЖЕЛЕЗОСОДЕРЖАЩИХ РАСТВОРОВ НА ПРОТОЧНЫХ ТРЕХМЕРНЫХ ЭЛЕКТРОДАХ

4.1 КИНЕТИЧЕСКИИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПРОЦЕССОВ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ВОССТАНОВЛЕНИЯ ИОНОВ Fe(III) ДО Fe(II)

Электродные процессы, связанные с восстановлением металлического железа из его двухвалентного состояния изучены достаточно хорошо [138, 139, 146, 147, 170]. Однако поляризационные исследования в основном проведены в области потенциалов от -0,5 до -0,85 В, обуславливающих получение качественных покрытий железа. Вместе с тем, кинетика и механизм электродных процессов, протекающих в области более положительных потенциалов, практически не изучены. В то же время изучение кинетики и механизма восстановления ионов Fe(III) в Fe(II) области более положительных потенциалов позволит оценить возможности регенерации отработанных окисленных железосодержащих электролитов и предотвратить их сбросы в окружающую среду.

4.1.1. Исследование электродных процессов в системе Fe(III)/Fe(II)/Fe^{o}

Исследования показали, что в реальных условиях электролиза как в концентрированных растворах электролитов и травильных растворах, так и в промывочных сточных водах под действием ряда факторов протекают ряд редокс-процессов, приводящих к окислению ионов Fe(II) в растворе и накоплению в них ионов Fe(III). Наличие последних вносит существенные изменения в характер электродных процессов. Так, расчеты показывают, что в реальном электролите железнения с концентрациями ионов Fe(II) 2,5 моль/л, Fe(III)-1,8·10^{-2} моль/л при pH=1,0, согласно уравнению

$$E_{Fe(III)/Fe(II)} = 0,771 + 0,059 \lg[Fe(III)]/[Fe)II),$$

равновесный потенциал составляет +0,644 В. Для реакции Fe(II) $\xrightarrow{+2e}$ Fe^0 его значение, рассчитанное по уравнению: $E_{Fe(II)/\ Fe0} = -0,44 + 0,059 \lg[Fe(II)]/[Fe^0]$, равно -3,313 В. Как показали расчеты, разница между потенциалами, соответствующими началу протекания реакций Fe(III) $\xrightarrow{+e}$ Fe(II) и Fe(II) $\xrightarrow{+2e}$ Fe^0, составляет около 1 В. Следовательно, восстановление ионов Fe(II) до Fe(II), т.е. реакция, которая с точки зрения процесса регенерации электролитов железнения представляет наибольший интерес, протекает в достаточно широком интервале потенциалов. Помимо этих электродных процессов возможно также восстановление ионов водорода.

Из теории работы трехмерных электродов известно [60, 84, 85, 92], что процесс выделения водорода отрицательно влияет на восстановление ионов металлов, прежде всего из-за блокирования пор электрода и снижения поляризуемости внутренних областей электрода. Расчетный равновесный потенциал выделения водорода, составляющий: $E_{H^+/H_2} = -2{,}303\frac{RT}{F}pH = -0{,}06$В, расположен между равновесными потенциалами системы Fe(III)/Fe(II) и Fe(II)/ Fe^0. Очевидно, что в реальных условиях потенциалы этих реакций будут несколько смещены. В отсутствие внешнего тока эту систему будет характеризовать стационарный потенциал, на который также оказывает влияние равновесие реакции: $2H_2O \leftrightarrow O_2 + 4H^+ + 4e$.

При электрохимической регенерации электролитов железнения на плоских электродах процесс происходит, например, согласно рекомендациям [164], в условиях, когда протекает не только восстановление ионов Fe(III) до Fe(II), но и осаждение металлического железа и выделение водорода. Это приводит к дополнительному расходу электроэнергии. Поэтому изучение особенностей протекания электродных реакций, происходящих при такой «проработке» электролитов железнения, даст возможность найти оптимальные условия проведения данного процесса.

Для установления закономерностей протекания катодных процессов проводились экспериментальные исследования на твердых электродах с механически обновляемой поверхностью [345]. Предварительно было установлено, что в используемых растворах время выдержки электрода после среза от 0 до 5 мин незначительно (в пределах 5÷10 мВ) влияет на ход поляризационных кривых, в отличие, например, от некоторых условий работы таких электродов в присутствии комплексообразующих веществ [85]. Это позволило в дальнейшем проводить измерения независимо от времени после среза электрода, хотя в наших экспериментах оно не превышало 0,5 мин.

Поляризационная кривая (рис. 4.1) характеризуется участком «*ав*», относящимся к анодной поляризации. Потенциал в точке «*в*» соответствует стационарному значению $E_{ст.}$ и в указанных условиях равен +0,643 В, что хорошо совпадает с расчетным значением $E_{равн.}$ для реакции $Fe(III) \xrightarrow{+e} Fe(II)$. Вместе с тем, величина $E_{ст.}$ имеет нестабильный характер и изменяется в пределах от 5 до 10 мВ, что, по-видимому, может быть связано с наличием кислорода в электролите за счет попадания в него воздуха. Участок поляризационной кривой «*вс*», вероятно связан с переходом Fe(III)↔Fe(II) с преобладанием прямой реакции. В неравновесных условиях, когда происходит резкое смещение потенциала при быстрой съемке поляризационной кривой, в области «*вс*»

образуется пик, величина которого зависит от скорости развертки потенциала, т.е. от степени неравновесного процесса. Участок кривой «*cd*» может быть отнесен к предельному току восстановления ионов Fe(III) до Fe(II) в растворе [344].

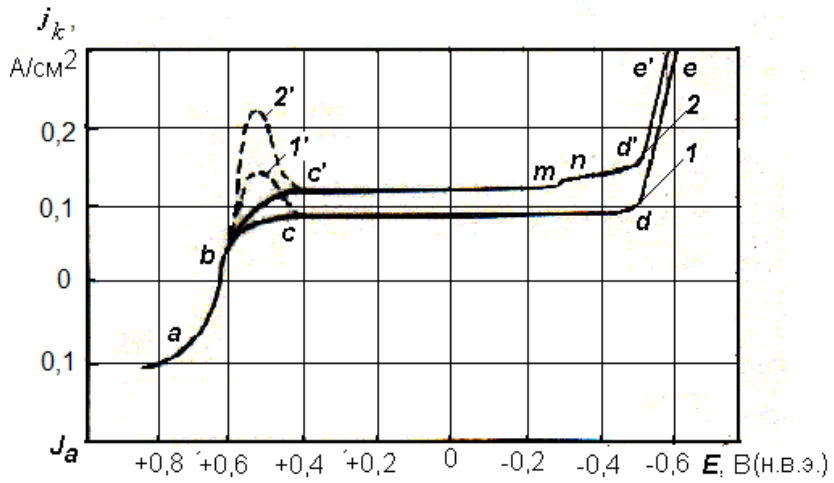


Рис. 4.1. Общий вид ПДПК кривых на графитовом (1, 1’), и платиновом (2,2’) микроэлектродах. Условия съемки: 1,2 – стационарные; 1’,2’ - при скорости развертки потенциала 5 мВ/с. Состав электролита, моль/л: Fe(II) – 2,5; HCl – 0,1; Fe(III) – 0,02 (крив. 1, 1’) и 0,03 (крив. 2, 2’)

Необходимо отметить некоторую разницу в ходе поляризационной кривой, снятой на платиновом электроде, по отношению к графитовому (рис. 4.1, крив. 1 и 2). При потенциалах (-0,45)÷(-0,5) В на участке кривой «*mn*» наблюдается небольшой подъем, который приобретает на участке «*nd*» более плавный характер, переходя в область «*d’e’*» в более резкий подъем. Наличие такого участка на платиновом электроде может быть обусловлено специфическими особенностями его поверхности в присутствии выделяющегося на его поверхности водорода, и связано с адсорбцией водорода в присутствии металлического железа, выделяющегося при этих потенциалах. Вместе с тем, на графитовом электроде такой небольшой подъем отсутствует, вплоть до начала выделения металла при потенциале -0,6±0,05 В.

При уменьшении концентрации ионов Fe(III) в электролите высота горизонтальной площадки на поляризационной кривой соответственно снижается (рис. 4.2). В отсутствие ионов Fe(III) горизонтальный участок кривой совпадает с нулевым значением тока. Кривая 3 соответствует выделению водорода на платиновой поверхности в отсутствие ионов железа. Резкий подъем кривой почти совпадает с равновесным потенциалом выделения водорода на Pt, что подтверждает известные данные о низком перенапряжении его выделения в этих условиях благодаря высокой склонности Pt к хемосорбции водорода [346]. На графитовом электроде в этом же растворе (рис. 4.2, крив. 4) перегиб кривой

значительно сдвинут в отрицательную область. Эти данные характеризуют более высокую величину перенапряжения выделения водорода на графите, составляющую 0,8±0,02 В по отношению к платине в хлоридном электролите. При введении в раствор 0,1 моль/л ионов Fe(III) появляется площадка предельного тока, а резкий подъем тока, относящийся к выделению водорода, на кривой исчезает (рис. 4.2, крив. 3). Следует отметить, что в работах [168, 347] аналогичный участок поляризационной кривой вплоть до резкого его перегиба при потенциалах отрицательнее 0,4 В объясняется выделением водорода.

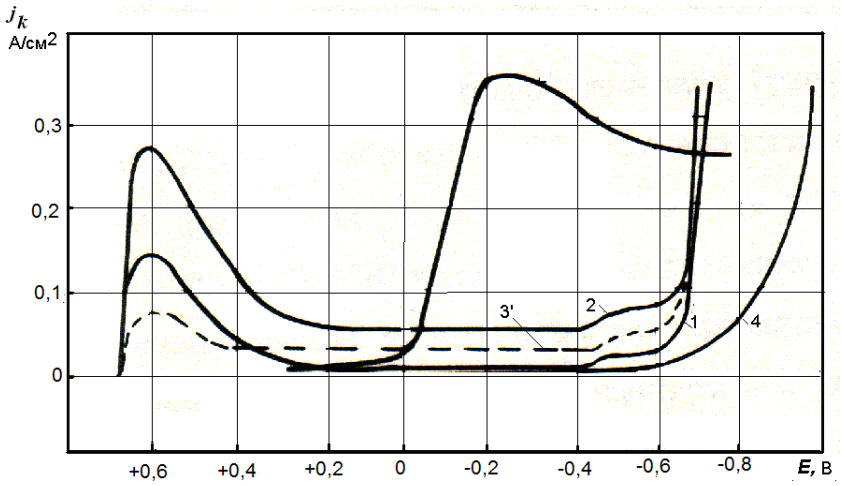


Рис. 4.2. Поляризационные кривые на Pt- (крив. 1-3,3’) и графитовом (крив. 4) электроде в электролитах состава, моль/л: 1 – Fe(II) – 2,5; HCl – 0,1. 2 – то же + Fe(III) -0,02. 3 – HCl – 0,1. 3’ – HCl - 0,1 + Fe(III) – 0,01. 4 – HCl - 0,1

Вместе с тем, независимость величины площадки предельного тока от pH раствора и изменение ее высоты с концентрацией ионов Fe(III) может свидетельствовать о том, что известная интерпретация, относимая к выделению водорода, не может быть однозначно применена в данном случае. Участок поляризационной кривой «*d’e’*», начиная с потенциалов (-0,4)÷(-0,45) В, относится к началу электрохимического восстановления металлического железа, что соответствует литературным данным [169].

4.1.2. Выход по току и последовательность катодных реакций

Приведенные выше данные, а также общий вид поляризационной кривой (рис. 4.3) свидетельствуют о возможности протекания в области потенциалов (+0,6) ÷(-0,5)В нескольких электродных реакций. С целью выявления реакций и доли тока, приходящегося на каждую из них, исследовали выход по току реакций [345, 420].

Как следует из рис. 4.3А, выход по току реакции $Fe(III) \xrightarrow{+e} Fe(II)$ при использовании платинового электрода при потенциалах +0,6 до (-0,2)÷(-0,3) В близок к 100%, а при дальнейшей катодной поляризации начинает снижаться. Одновременно

начинается выделение водорода (при $E \approx 0$ В), количество которого возрастает. Затраты количества электричества при этом обуславливаются этими двумя конкурирующими процессами вплоть до потенциала начала выделения металла.

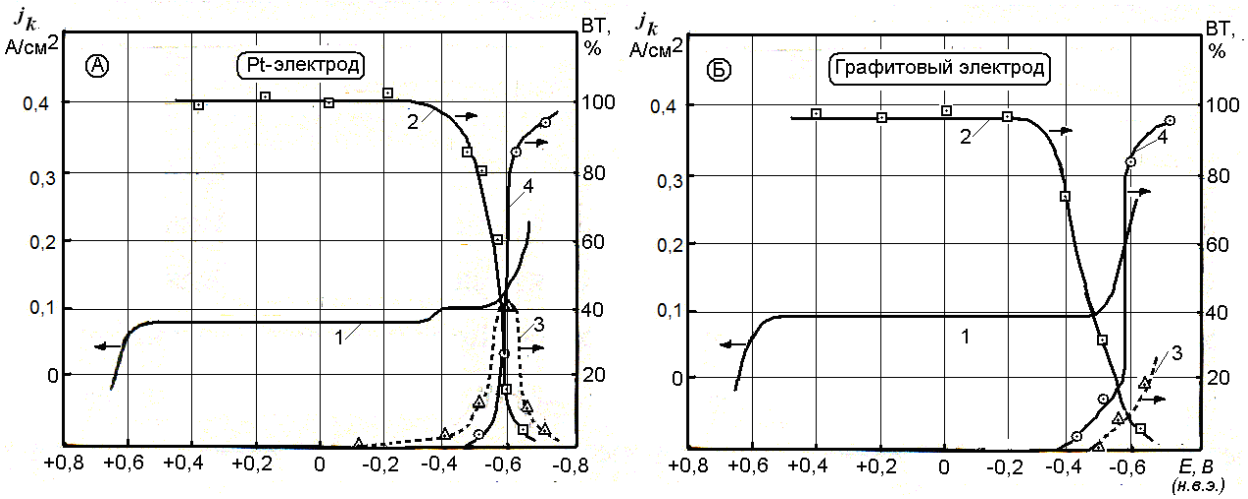


Рис. 4.3. Изменение потенциала (крив. 1) и выхода по току (ВТ) реакций:
Fe(III) + e → Fe(II), (крив. 2); $2\,H^+ + 2e \rightarrow H_2$ (крив. 3); Fe(II) - 2e → Fe^o (крив. 4)

Вместе с тем, на этом электроде отмечено некоторое количественное возрастание выхода по току реакции $Fe(III) \xrightarrow{+e} Fe(II)$ свыше 100%. Возможной причиной этого являются каталитические свойства платиновой поверхности, способствующие образованию атомарного водорода, который в свою очередь, согласно существующим представлениям [13], может в адсорбированном состоянии являться восстановителем по отношению к ионам Fe(III). Однако доля этой реакции по сравнению с чисто электрохимической реакцией $Fe(III) \xrightarrow{+e} Fe(II)$ мала и, согласно нашей оценке, находится в пределах 5÷7 %. В этих условиях кривая выхода по току на графитовом электроде (рис. 4.3Б) снижается более резко. По-видимому, это связано с тем, что на поверхности графита не наблюдается эффекта, приводящего к восстановлению железа за счет водорода, и выход по току процесса $Fe(III) \xrightarrow{+e} Fe(II)$ в области потенциалов до начала выделения металлического железа близок, или находится несколько ниже 100 %.

С началом выделения металлического железа при потенциалах (-0,43)÷(-0,45) В выход по току процесса восстановления ионов Fe(III) резко падает, оставаясь в пределах лишь нескольких процентов, когда превалирует основная реакция восстановления ионов Fe(II) до металла. Кривая выхода по току водорода в этих условиях на Pt-электроде проходит через максимум, и также снижается до значений 5÷10 % по мере смещения потенциалов в электроотрицательную область.

Таким образом, последовательность протекания реакций, происходящих при катодной обработке железосодержащего электролита в рассматриваемой нами области потенциалов, можно представить следующим образом. При $E \approx +0{,}64$ В начинается процесс перехода $Fe(III) \xrightarrow{+e} Fe(II)$, который от потенциала +0,6 В идет с выходом по току близким к 100 %. При достижении значения $E \approx 0$ В на платиновой поверхности начинается выделение водорода, которое становится все более интенсивным вплоть до начала осаждения металлического железа. На графитовом же электроде, в отличие от платинового, выделение водорода начинается значительно позже (при потенциале более отрицательном, чем -0,7 В), как это следует из поляризационных исследований в растворе HCl. В условиях осаждения металла на графите потенциал, соответствующий началу выделения водорода, смещается в более положительную область [138].

Наличие широкой области потенциалов, в которой целевая реакция $Fe(III) \xrightarrow{+e} Fe(II)$ протекает с высоким выходом по току, близким к 100%, свидетельствует о возможности эффективного использования УВЭ для проведения этого процесса в электролитах железнения [318].

4.1.3. Влияние материала катода на величину потенциала начала выделения металлического железа

В области отрицательных потенциалов, начиная с (-0,4)÷(-0,5) В, происходит выделение металлического железа. Обратный ход поляризационной кривой имеет некоторые особенности (рис. 4.4).

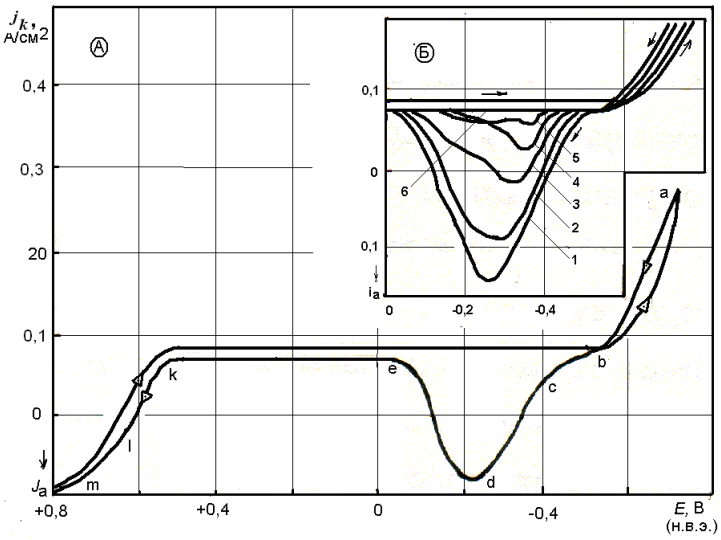


Рис. 4.4. Общий вид циклической j – E кривой (А) и изменение тока при анодной поляризации графитового электрода с железным покрытием (полученном при потенциале E = - 0,63 В) (Б) в зависимости от времени электроосаждения железа, в с: 1 -30; 2 – 25; 3 – 20; 4 – 15; 5 – 10; 6 – 5

В области потенциалов на участке «*cd*» происходит активное растворение металла в виде ионов Fe(II). При достижении некоторого значения потенциала на участке «*de*» плотность тока резко падает, что указывает на окончание процесса растворения металла.

Далее на участке «*ek*» устанавливается постоянная плотность тока, которая не изменяется до значений потенциала ~(+0,5) В. На последующих участках «*kl*» и «*lm*», по-видимому, начинается процесс окисления ионов Fe(II) до Fe(III). Высота пика растворения «*cde*» зависит от количества осажденного на электроде металлического железа, которое в свою очередь пропорционально как величине поляризации электрода, так и времени его выдержки при определенном отрицательном потенциале. Вершина этого пика имеет тенденцию к смещению положительных потенциалов с увеличением количества осажденного железа. Площадь и высота пика растворения могут характеризовать количество осажденного металла, а смещение вершины пика, по-видимому, связано с более длительным временем растворения железа [345].

Используя особенности обратного хода поляризационной кривой, удалось оценить потенциал, соответствующий началу осаждения металлического железа (рис. 4.5).

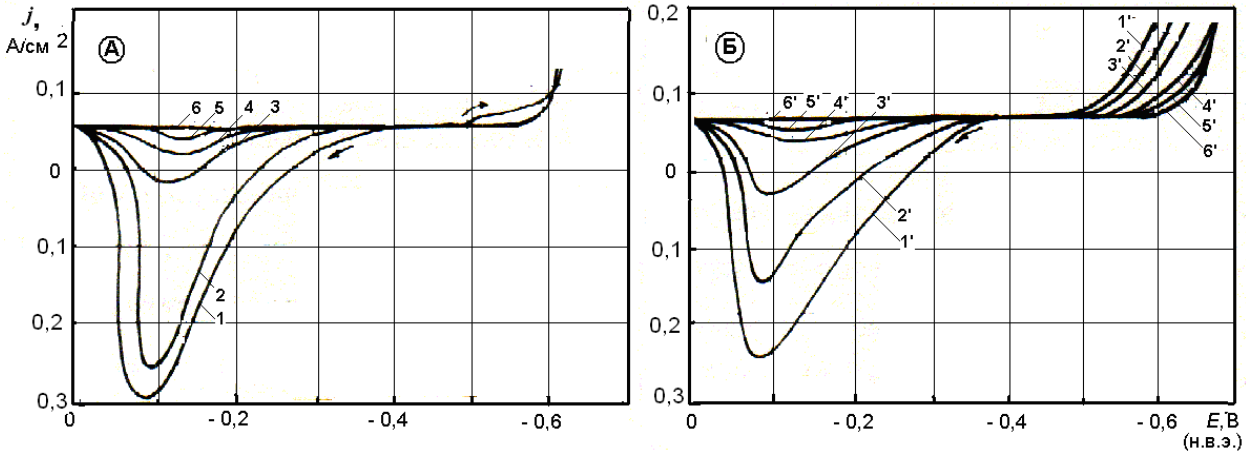


Рис. 4.5. Изменение высоты пика растворения электроосажденного железа (t_k = 5 мин) при потенциалах, в В: на Pt-электроде (А):1 – (-0,564); 2 – (-0,548); 3 – (-0,540); 4 – (-0,532); 5 – (-0,518); 6 – (-0,500); на графитовом электроде (Б): 1’ – (-0,680); 2’ – (-0664); 3’ – (-0,648); 4’ – (-0, 632); 5’ – (-0620); 6’ – (-0,580). Скорость развертки потенциала – 5 мВ/с, Т – 295 К

Для этого задавали развертку потенциалов в отрицательную область, и, достигнув заданного значения потенциалов, при котором заведомо осаждается металлическое железо, выдерживали электрод в течение 5 минут при этом потенциале, после чего изменяли направление развертки потенциалов на противоположное, т.е. в положительную область. На поляризационной кривой появлялся пик, соответствующий растворению

металлического железа. Учитывая, что величина пика пропорциональна количеству осажденного металла, а, следовательно, зависит от потенциала выдержки электрода, последнюю величину уменьшали до получения минимальной высоты пика. При дальнейшем переходе потенциалов в положительную область пик не образовывался, что свидетельствовало об отсутствии осажденного металла.

Таким образом удалось установить, что потенциал начала осаждения железа на платиновой подложке в исследуемых условиях (рис. 4.5А) составляет -0,518±0,05 В, а на графитовой подложке (рис. 4.5Б) равен -0,620±0,05 В. Разница в потенциалах выделения железа на различных подложках, также как и потенциалах начала выделения водорода на них, отмеченная нами ранее, характеризует особенности протекания этих реакций на соответствующих материалах, т.е. перенапряжение выделения железа на графите больше, чем на платине.

Очевидно, на величину начала электроосаждения железа (E_{Fe^0}) должны оказывать влияние температура, pH раствора, концентрация и другие параметры. С увеличением температуры от 295 до 363 К E_{Fe^0} смещается в электроположительную область на платине до -0,498±0,05 В, на графите до -0,597±0,05 В. Изменение pH от 1,8 до 0,5 также приводит к смещению E_{Fe^0} в положительную сторону, но не столь значительно, как изменение температуры, и составляет -0,512±0,05 В и -0,611±0,05 В, соответственно. С уменьшением концентрации Fe(II) в электролите от 2,5 моль/л до 1,5 моль/л значение E_{Fe^0} смещается в электроотрицательную область и составляет -0,628±0,05 В на графитовой подложке.

Приведенные значения потенциалов, соответствующих началу электроосаждения железа для изучаемого процесса, являются важными, так как могут характеризовать рабочую область потенциалов для электрохимической регенерации электролитов железнения без выделения твердой фазы металла. При этом в условиях проведения процесса электрохимической регенерации на постоянном токе использование графитовых электродов более предпочтительно, так как потенциал выделения металла смещен в более электроотрицательную область.

Область потенциалов, в которой происходит восстановление ионов Fe(III) до Fe(II), ограничена, с одной стороны, процессом выделения металла, а с другой – обратным процессом окисления ионов Fe(II). Для определения влияния анодной поляризации на процесс окисления ионов Fe(II) были сняты j – E кривые в области потенциалов от +0,6 до +1,5 В (рис. 4.6). Полученные зависимости можно интерпретировать следующим образом. Участок «*ab*» связан с неравномерностью процесса окисления избыточного количества

ионов Fe(II) по сравнению с первоначальной их концентрацией, накопившегося при выдержке электрода при стационарном потенциале. Участок «*bc*» характеризует нестационарность процесса вследствие снижения концентрации ионов Fe(II) Площадка «*cd*» соответствует предельному току реакции $Fe(II) \xrightarrow{-e} Fe(III)$. При потенциалах +1,3±0,05 В начинается резкий перегиб кривой, связанный, по-видимому, с интенсивным выделением кислорода.

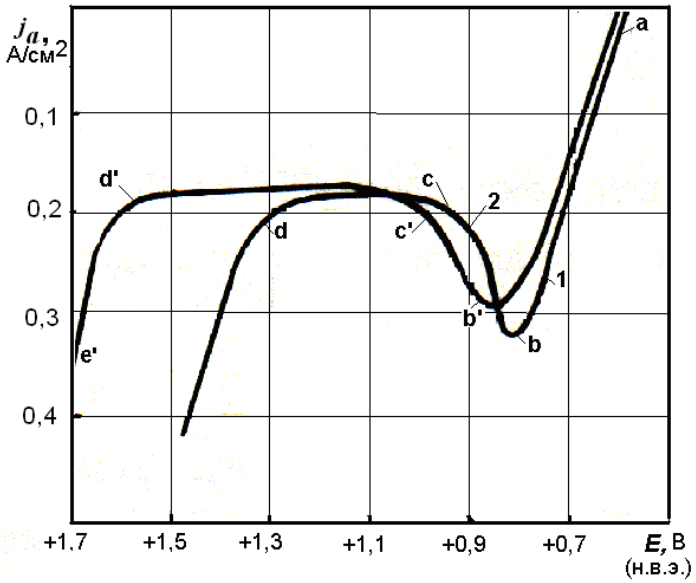


Рис. 4.6. Анодная область поляризационных кривых на Pt- (крив.1) и графитовом (крив.2) электродах. Условия: [Fe(II)] – 2,5 моль/л; [HCl] - 0,1 моль/л; [Fe(III)] – 0,02 моль/л. Скорость развертки потенциала – 5 мВ/с

Как следует из приведенных данных, на графитовом электроде пик, характеризующий неравновесность процесса, сдвинут в область положительных потенциалы по отношению к пику, полученному на Pt. Высота пика зависит от времени выдержки электрода при стационарном потенциале, как это отмечалось и для катодной поляризации. На графитовом электроде перегиб кривой, соответствующий выделению кислорода, смещен в положительную область на 0,25÷0,3 В относительно перегиба кривой на Pt электроде, что можно связать с различным перенапряжением выделения кислорода на этих подложках.

Таким образом, полученные данные свидетельствуют о том, что перенапряжение выделения Fe^o на графитовой поверхности выше, чем на Pt, что увеличивает разницу между потенциалами, соответствующими началу протекания целевой и побочной реакции. А это положение свидетельствует о возможности эффективного использования электродов из углеродных волокнистых материалов для проведения целевой электрохимической реакции восстановления ионов Fe(III) до Fe(II).

4.1.4. Характеристика кинетических параметров процесса восстановления ионов Fe(III) до Fe(II)

Для разработки метода электрохимического восстановления ионов Fe(III) до Fe(II) необходимо оценить кинетику протекания этой реакции. В то же время кинетических параметров этого процесса применительно к железосодержащим электролитам в литературе не описано. Согласно существующим представлениям [348], если наиболее медленной стадией электрохимического процесса является диффузия, то зависимость тока от корня квадратного из скорости развертки потенциала J-$\sqrt{v}$ (что идентично измерениям на вращающемся дисковом электроде) должна быть прямолинейной и проходить через начало координат.

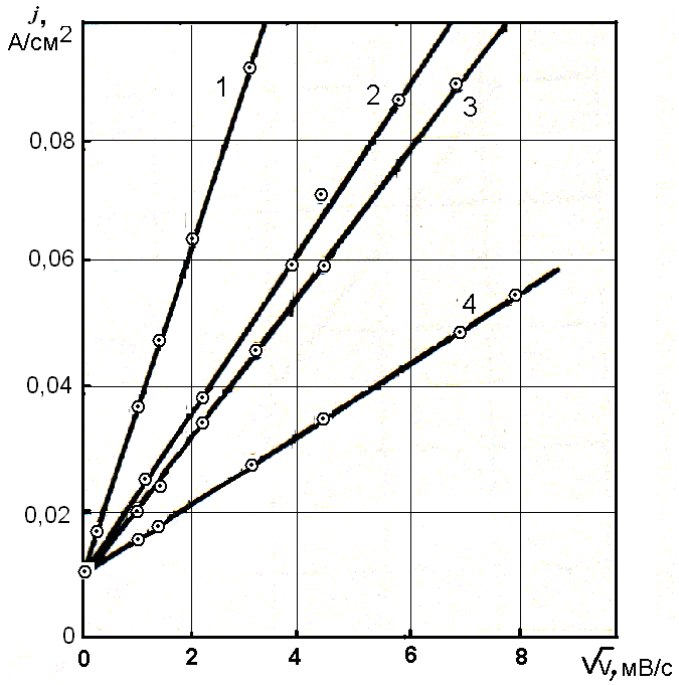


Рис. 4.7. Изменение величины тока реакции Fe(III) $\xrightarrow{+e}$ Fe(II) на Pt-электроде от скорости развертки потенциала при значениях потенциалов, В (н.в.э.): 1 – (+0,575); 2 – (+0,4); 3 – 0; 4 – (-0,39)

В полученных нами данных (рис. 4.7) эта зависимость носит прямолинейный характер, но не проходит через начало координат. Можно предположить, что это может быть связано с нестационарностью процесса, либо с тем, что при данных потенциалах на электроде одновременно происходит на электроде попобочный электрохимический процесс. Таким процессом, кроме основного, связанного с переходом Fe(III) $\xrightarrow{+e}$ Fe(II), может быть восстановление растворенного в электролите кислорода. Суммарный ток реакции равен $J = j_1 + j_2 = a\sqrt{v} + j_2$, где j_1 и j_2 – скорость первого и второго процессов, соответственно, a – коэффициент пропорциональности. Таким образом, отрезок j_2,

отсекаемый прямой в координатах J-$\sqrt{v}$ на оси ординат может характеризовать скорость реакции восстановления кислорода в данных условиях.

Как свидетельствуют приведенные данные, независимо от потенциала электрода в интервале от +0,64 до (-0,4) В график зависимости J - $\sqrt{v}$ имеет прямолинейный характер, причем наклон кривых увеличивается с возрастанием потенциала в положительную сторону. Все кривые сходятся в одной точке, в том числе и кривая 4, относящаяся к потенциалу -0,39 В, при котором происходит выделение водорода, наблюдаемое и визуально. Значение коэффициента диффузии ионов Fe(III) рассчитывали на основе потенциодинамических измерений по формуле [349]: $D^{1/2} = j_{max} / 2{,}72 \cdot 10^5 \cdot n^{-3/2} \cdot c$, где j_{max} – ток в максимуме потенциодинамической кривой, А/см^2. Расчет показывает, что в растворе, содержащем, в моль/л: Fe(II) -2,5; HCl – 0,1; Fe(III) – 0,07 при 293 К коэффициент диффузии ионов Fe(III), определенный при измерении скорости развертки от 50 до 100 мВ/с, равен 0,535±0,02 · 10^{-5} см^2/с. Эти данные согласуются с величинами коэффициентов диффузии, приведенным, например, в работе [144].

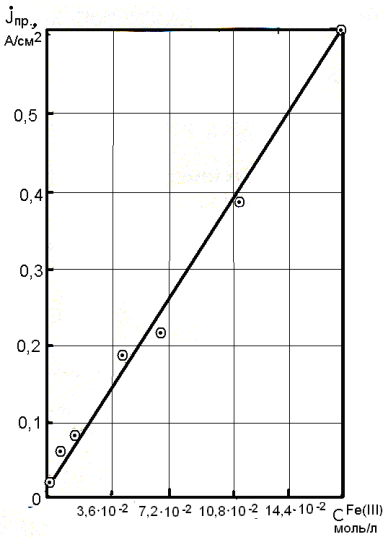


Рис. 4.8. Зависимость величины предельного диффузионного тока ($j_{пр.}$) от концентрации ионов Fe(III) в электролите

Полученная зависимость $j_{пр.}$ от $C_{Fe(III)}$ имеет прямолинейный характер (рис. 4.8). Как и на рис. 4.7, прямая линия не проходит через начало координат, что также может быть отнесено к наличию побочного процесса – электрохимическому восстановлению растворенного в растворе электролита кислорода. Величина тока, отсекаемая прямой на оси ординат от ее начала, пропорциональна его количеству, пошедшему на восстановление кислорода. В данном случае она составляет 2 мА/см^2.

Важным параметром, определяющим легкость протекания электродной реакции, а также характеризующим природу поляризации, является энергия активации процесса

($A_{эфф.}$). Вычисление значений $A_{эфф.}$ проводится по уравнению [350]: $\left(\frac{\partial \lg j}{\partial(1/t)}\right)$ ΔE = $A_{эфф.}$/2,3 R на основе графических зависимостей ln $j_{пр.}$ – 1/T. Вычисленные на основе данных рис. 4.9А значения $A_{эфф.}$ на Pt-электроде составляют 12,57 до 25,14 кДж/моль. Веерообразное расположение кривых свидетельствует о некоторой зависимости $A_{эфф.}$ от потенциала электрода, что, согласно представлениям, изложенным в работе [351], может характеризовать наличие определенного вклада перенапряжения перехода в суммарное перенапряжение реакции.

На графитовом электроде (рис. 4.9Б) зависимость ln $j_{пр.}$ от 1/T характеризуется практически параллельным ходом кривых, однако при 323 К значение $A_{эфф.}$ в пределах от 0,6 до (-0,6) В снижается от 12,5÷16,7 кДж/моль. Значение энергии активации в интервале температур от 293 до 323 К почти не зависит от потенциала при изменении его от 0,6 до (-0,6) В. На платиновом электроде величина потенциала оказывает более существенное влияние на значение $A_{эфф.}$.

Найденные величины энергии активации характерны для процессов, протекающих при концентрационной поляризации [352], и совпадают с энергией активации вязкого потока для водных растворов, средняя величина которой составляет 16,76 кДж/моль [351].

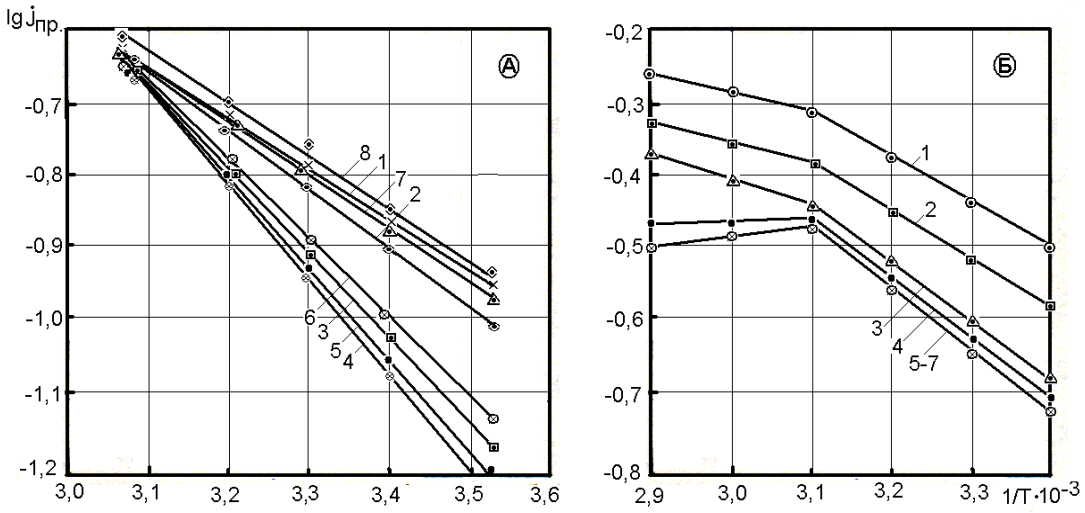


Рис. 4.9.Зависимость предельного тока от температуры на Pt-(А) и графитовом электродах при различных потенциалах, в В (н.в.э.): 1 – (+0,605); 2 – (+0,530); 3 – (+0,438); 4 – (+0,230); 5 – (+0,170); 6 – (+0,270); 7 – (+0370); 8 – (+0,520)

Таким образом, совокупность приведенных данных, полученных экспериментально, а именно: характерный вид поляризационной кривой, имеющей площадку предельного тока, прямолинейная зависимость предельного тока от $\sqrt{v}$ и от $C_{Fe(III)}$, а также низкие

(менее 25 кДж/моль) значения энергии активации, дает основание полагать, что процесс электрохимического восстановления ионов Fe(III) до Fe(II) в основном лимитируется диффузией разряжающихся ионов. Как известно [141], концентрационная поляризация в этом случае описывается уравнением: $\Delta E = \frac{RT}{zF}\ln\left(1-\frac{j}{j_{ïð}}\right) = \frac{RT}{zF}\ln\frac{C_s}{C}$, где Cs – концентрация ионов в приэлектродном слое. Из этого уравнения следует, что определение параметров собственно электрохимической реакции – тока обмена и коэффициентов переноса – с помощью поляризационной кривой при наличии концентрационной поляризации невозможно. Поэтому плотность тока обмена была оценена нами на основании поляризационных измерений в области поляризаций $\Delta E < (5\text{-}10)\cdot 10^{-3}$ В по уравнению [139]: $J_o = (RT/zF)\cdot(j/\Delta E)$.

Как видно из рис. 4.10А, изменение плотности тока с поляризацией до 7-8 мВ, полученное в стационарных условиях, имеет пракически прямолинейный характер, что обуславливает возможность применения этого метода для оценки плотности тока обмена. Согласно расчету, значение плотности тока обмена J_o = 0,019 А/см^2.

Одновременно было оценено значение J_o графическим методом исходя из зависимости ΔE - ln $j_{пр}$ (рис. 4.10Б). Экстраполяция кривой на ось абсцисс дает величину плотности тока обмена J_o = 0,018 А/см^2 для реакции $Fe(III) \xrightarrow{+e} Fe(II)$, что близко к рассчитанному и также свидетельствует в пользу диффузионного характера процесса и не противоречит литературным данным [352].

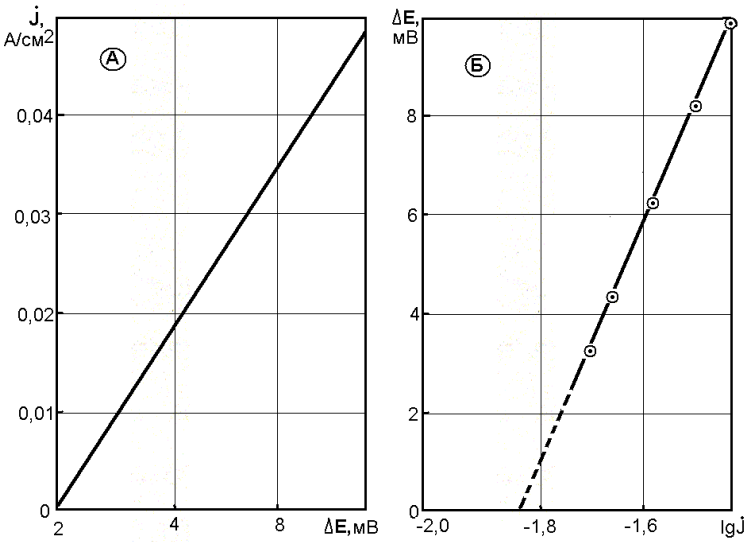


Рис. 4.10. Изменение j от ΔE в прямой (А) и полулогарифмической (Б) зависимости при $\Delta E < RT/zF$. Условия: стационарные; электрод – графитовый; [Fe(III)] = $0{,}89\cdot 10^{-1}$ моль/л; pH = 1,0

Полученное значение j_o в электролите, содержащем ионы Fe(III), достаточно большое по сравнению, например, с величиной j_o реакции $Fe(II) \xrightarrow{+2e} Fe^o$ на железном электроде, которая составляет $1{,}86 \cdot 10^{-6}$ А/см^2 для 1 Н раствора $FeCl_2$ [144] и характеризует замедленность процесса из-за кинетических затруднений.

Важной представляется проверка особенностей протекания электродных процессов перехода $Fe(III) \xrightarrow{+e} Fe(II)$ в широких пределах потенциалов в различных железосодержащих электролитах. Как показали исследования (рис. 4.11), существенных различий в ходе поляризационных кривых, снятых на графитовом электроде в области потенциалов от +0,7 до (-0,45) В в хлоридных, сульфатных и смешанных электролитах не обнаруживается, и влияние ионов Fe(III) в них имеет тот же характер, отмеченный выше для хлоридного электролита, т.е. с увеличением их концентрации величина площадки предельного тока возрастает. Перегиб кривых в области отрицательных потенциалов, связанного с выделением металлического железа в этих электролитах, достигается соответственно при потенциалах -0,61, -0,75 В и -0,7 В.

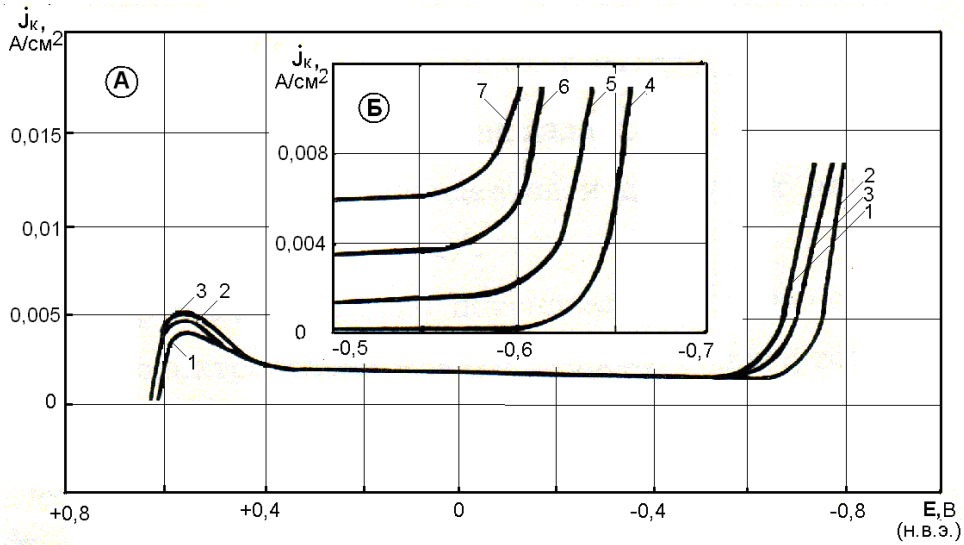


Рис. 4.11. Поляризационные кривые в хлоридном (1), сульфатном (2) и смешанном (3) электролитах железнения (А), и изменение потенциала перегиба кривых в хлоридном электролите (Б) в зависимости от концентрации ионов Fe(III), в моль/л: 4 – 0; 5 – $4{,}5 \cdot 10^{-2}$; 6 – $1{,}1 \cdot 10^{-1}$; 7 – $1{,}8 \cdot 10^{-1}$. Условия: электрод – графитовый, скорость развертки потенциала – 5 мВ,с; температура – 295 К; pH = 1,0

Такой характер поляризационных кривых согласуется с известными сведениями [165] о более легком разряде ионов Fe(II) до металла, и соответственно, с большей скоростью электроосаждения железных покрытий в хлоридных растворах по отношению к сульфатным. Вместе с тем на потенциал, соответствующий перегибу поляризационной кривой (рис. 4.11Б), оказывает влияние концентрация ионов Fe(III) в электролите. Так,

возрастание концентрации ионов Fe(III) а хлоридном растворе от 0 до $1,8 \cdot 10^{-1}$ моль/л приводит к пропорциональному смещению потенциала перегиба от -0,63 до -0,59 В. Аналогичная зависимость наблюдается и для других электролитов, что отмечается и в работах [168, 169].

Таким образом, смещение потенциала перегиба поляризационных кривых в электроположительную сторону в присутствии ионов Fe(III) можно связать с их деполяризующим действием, облегчающим разряд ионов Fe(II) до металлического железа. Имеются сведения [164] даже о необходимости присутствия ионов Fe(III) в небольших концентрациях (до $3,6 \cdot 10^{-3}$ моль/л), когда это количество еще не влияет на качество железных покрытий. Это является важным, так как в практических условиях железнения трудно обеспечить полное отсутствие ионов Fe(III) в электролите из-за быстрой окисляемости ионов железа (II) по ряду вышеназванных причин.

Найденные значения кинетических параметров электрохимической реакции восстановления ионов Fe(III) до Fe(II) делают возможным использование математической модели для описания этих процессов в объеме пористых электродов.

4.2. ЧИСЛЕННЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ НА ПТЭ ПРИ РЕГЕНЕРАЦИИ Fe-СОДЕРЖАЩИХ РАСТВОРОВ

Литературные данные, приведенные в разделе 1.2.2, свидетельствуют, что на работу ПТЭ из углеродных волокнистых материалов одновременно оказывает влияние множество взаимосвязанных факторов: кинетические параметры систем, технологические характеристики процесса, гидродинамические условия и др., что делает систему сложной для изучения. В этом случае одним из эффективных методов исследования закономерностей работы ПТЭ является математическое моделирование [124, 128], позволяющее описать процессы, которые происходят в объеме таких электродов. Кроме того, с помощью этого метода появляется возможность предсказать изменение основных технологических параметров изучаемого процесса и оптимизировать условия электролиза.

Для численных расчетов нами использовалась математическая модель, разработанная проф. Кошевым А.Н. [131-134]. В ее основе лежит решение системы дифференциальных уравнений, предложенных Даниель-Беком В.С. [119, 317], которые описывают распределение концентрации реагирующих веществ, поляризации и тока в порах ПТЭ, и включают в себя ряд параметров (равновесные потенциалы реакции, коэффициенты массопереноса и диффузии, количество электронов, передаваемое в результате реакции). Была сформулирована задача о распределении потенциала и тока в объеме ПТЭ,

представляющая собой систему дифференциальных уравнений, которые обычно решают численными методами. Имеются также аналитические решения [120], которые позволяют оценить ряд параметров при проведении процессов электролиза на предельном диффузионном токе. Другая часть параметров, среди которых характеристики электродов из УВМ, их реакционная поверхность, пористость и др., потребовала экспериментальных исследований и расчетов (п. 4.1.1. настоящей работы).

4.2.1. Обоснование применения математической модели поведения электрохимических систем на ПТЭ при изучении процессов регенерации железосодержащих растворов

Электрохимические процессы, происходящие в проточных трехмерных электродах из углеграфитовых волокнистых материалов при регенерации электролитов железнения - электровосстановление ионов Fe(III) до Fe(II) и Fe(II) до металла, как правило, сопровождаются побочными электрохимическими реакциями с участием ионов водорода и молекулярного кислорода. Такую электрохимическую систему необходимо рассматривать как поликомпонентную, жидкая фаза которой содержит четыре компонента, которые могут участвовать в электродных реакциях: Fe^{+3}, Fe^{+2}, H^{+}, O_2 [353].

Так, материальный баланс в потоке перечисленных заряженных частиц, принимающих участие в электродном процессе, описывается уравнением [354]:

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

где z_i, C_i (Моль/см^3), μ_i – соответственно заряд, концентрация и подвижность i-го электроактивного компонента (i=1÷4) в псевдогомогенной среде; F (Кл·моль$^{-1}$) – число Фарадея, $grad(U)$ – градиент потенциала электрического поля U (В); v – вектор скорости конвективного переноса электролита, div – дивергенция вектора.

Из уравнения (4.1) следует, что концентрационные изменения в потоке определяются величиной градиента потенциала U и вектором скорости потока электролита v, которые непосредственно не зависят от концентраций и плотностей тока парциальных электрохимических реакций. Эти функции являются определяющими по отношению к распределению электрохимического процесса в проточном трехмерном электроде. В соответствии с этим положением сформулированы математические модели распределения поляризации, плотности тока и концентрации веществ, принимающих участие в электродной реакции для электрохимических систем с двумя и более электроактивными

компонентами. Так, в работе [355] сформулирована математическая модель редокс-процессов на ПТЭ с учетом реакции выделения водорода:

$$\frac{d^2U}{dx^2} = S_V\left(\frac{1}{\chi_т(x)} + \frac{1}{\chi_ж(x)}\right)\left(j_M(x) + j_H(x)\right) \tag{4.2}$$

$$|v| zF\frac{\partial C}{\partial x} = -S_V j_M(x), \tag{4.3}$$

где S_V (см^2/см^3)– реакционная поверхность, J_M (А/см^2) – плотность поляризующего тока по металлу, J_H (А/см^2) – плотность поляризующего тока по водороду, – χ_T и – $\chi_Ж$ удельная электропроводность твердой и жидкой фаз, x – координата по толщине электрода.

Представляет практический интерес применение математической модели поведения поликомпонентных электрохимических систем в ПТЭ, в которых учитывалось бы изменение электрохимических функций, параметров процесса и электрода во времени, которое, безусловно, имеет место при протекании электродных редокс-процессов при регенерации железосодержащих растворов. Нами использована математическая модель электрохимических процессов в ПТЭ при одновременном восстановлении $Fe^{+3} \rightarrow Fe^{+2}$ и $Fe^{+2} \rightarrow Fe$, с учетом электродных реакций выделения водорода и реакции с участием кислорода, а также с учетом изменения электропроводности электрода, скорости протока электролит, концентраций электроактивных веществ и других параметров электрода и электролита по толщине ПТЭ в процессе электролиза.

В связи с этим, в работе [131], повторяя преобразования уравнения (4.1), для стационарного случая получена следующая система дифференциальных уравнений:

$$\frac{\partial(\chi\frac{dU}{dx})}{\partial x} + vF\sum z_i\frac{\partial C_i}{\partial x} + \frac{\partial v}{\partial x}F\sum z_i C_i = 0, \tag{4.4}$$

$$|v|\frac{\partial C_i}{\partial n} = -\frac{S_V}{z_i F} J_{Si}. \tag{4.5}$$

Здесь J_{Si} (см^2/см^3) – плотность поляризующего тока по i-му компоненту, n - направление движения электролита, χ (См/см) - электропроводность.

Система уравнений (4.4) и (4.5) была дополнена поляризационными кинетическими уравнениями [119,130], связывающими значения плотностей тока и потенциала в точке x:

$$J_{Si}(x) = j_{0i}\frac{\exp\left(\alpha_i z_i F((U-\varphi_{Ri})/RT\right) - \exp\left((\alpha_i - 1)z_i F(U-\varphi_{Ri})/RT\right)}{1 + j_{0i}\exp(\alpha_i z_i F(U-\varphi_{Ri})/RT)/z_i F K_{mi} C_i} \tag{4.6}$$

с начальными и граничными условиями, накладываемыми на неизвестные функции:

$$\frac{\partial U}{\partial x}(0) = I\rho_T;\ \frac{\partial U}{\partial x}(L) = -I\rho_Æ;\quad C_i(0) = C_{i,0} \qquad (4.7).$$

Здесь I (А/см^2) – габаритная плотность тока, проходящего через электрод, L – толщина ПТЭ.

При этом уравнение (4.5) для концентрации второго электроактивного компонента (Fe^{+2}) рассматриваемой нами системы Fe(III)/Fe(II)/Fe было существенно преобразовано, так как в силу электродной реакции $Fe^{+3} \rightarrow Fe^{+2}$ концентрация двухвалентного железа в электролите с течением времени будет меняться.

В рассматриваемом случае проведения электролиза на ПТЭ направление протока электролита совпадает с направлением распределения плотности тока – x, следовательно, уравнение (4.5) было записано в виде:

$$|v|\frac{dC_i}{dx} = -\frac{S_V}{z_i F} J_{Si} \qquad (4.8).$$

Для расчета изменения концентрации первого компонента электродной реакции (Fe^{+3}) можно записать выражение:

$$|v| dC_1 = -\frac{S_V}{z_1 F} J_{S1} dx \qquad (4.9),$$

либо, в конечной разностной форме:

$$\Delta C_1(x_i) = -\frac{S_V}{|v| z_1 F} J_{S1} \Delta x_i \qquad (4.10).$$

Очевидно, что отрицательное приращение концентрации трехвалентного железа в точке электрода x_i равно приращению концентрации двухвалентного железа в той же точке. Следовательно, разностное уравнение для концентрации двухвалентного железа из группы (4.5) было записано в виде:

$$\Delta C_2(x_i) = \left(\frac{S_V}{|v| z_1 F} J_{S1} + \frac{S_V}{|v| z_2 F} J_{S2} \right) \Delta x_i \qquad (4.11).$$

В этом случае уравнение (4.5), моделирующее распределение концентрации Fe^{+2} на ПТЭ примет следующий вид:

$$|v|\frac{dC_2}{dx} = \frac{S_V}{F}\left(\frac{J_{S1}}{z_1} + \frac{J_{S2}}{z_2} \right) \qquad (4.12).$$

Система уравнений (4.4) – (4.7) замкнута относительно неизвестных функций $U(t,x)$, $C_i(t,x)$, которые могут быть решены методом, описанном в работе [116] с использованием алгоритмов расчета распределения изменяющихся в процессе электролиза электрохимических параметров процесса и электрода, таких как электропроводность

электрода, удельная реакционная поверхность, пористость УВМ, скорость протока раствора и других [118].

В модели исходили из предположения, что при достаточных значениях скорости протока электролита, близких к реально используемым на практике ($0{,}1 \le |v| \le 1$), диффузионная составляющая переноса вещества к углеграфитовым нитям электрода из УВМ будет менее значительна, чем конвективная составляющая. Это позволило применить подход к определению вида поляризационной зависимости с учетом гидродинамики процесса, согласно которому перенос *i*-го электроактивного вещества в элементарном объеме, отождествляемом с точкой (*x*) гомогенного пространства, описывается уравнением [116]: $\Delta c_i = Pe_i \cdot (v \cdot div) c_i$ (IV.13), где Δ – оператор Лапласа, Pe_i – число Пекле для *i*-го электроактивного компонента.

В первом приближении уравнение (4.13) имеет вид:

$$\frac{\partial^2 c_i}{\partial w^2} + Pe_i \frac{\partial c_i}{\partial w} = 0 \qquad (4.14),$$

где w – линейная координата в выбранном элементарном объеме, $c_i(w) = \frac{C_{ix} - C_i(w)}{C_{ix}}$;

$Pe_i = \frac{r_в v}{D_i}$; C_{ix} – концентрация *i*-го компонента в точке ПТЭ, которая отождествляется с выбранным элементарным объемом порового пространства – точкой *x* на электроде толщиной *L*, $0 \le x \le L$, $r_в$ - радиус углеграфитовой нити.

Уравнения (4.14) дополняются условием изменения концентрации C_i на поверхности нити УВМ, то есть при $w = 0$:

$$\frac{\partial c_i}{\partial w} = -k_{iS} f_{iS}(c_i) \qquad (4.15).$$

Коэффициент k_{iS} соответствует константе скорости *i*-ой поверхностной электрохимической реакции, а $k_{iS} f_{iS}(c_i)$ – безразмерные функции, соответствующие скорости *i*-ой реакции.

Решение уравнения (4.14), при условии (4.15) имеет вид: $c_i = A_i e^{-Pe_i \cdot w}$ (4.16) при A_i равном:

$$A_i = \frac{\frac{r_в}{z_i F D_i C_{ix}} \left[e^{M_{i1}} - e^{M_{i2}} \right]}{Pe_i + e^{M_{i1}} \frac{r_в}{z_i F D_i C_{ix}}} \qquad (4.17).$$

Подставляя все найденные величины в известное выражение для поляризационной кривой [356]:

$$j_i(x)=\frac{j_{i0}\left[e^{M_{i1}}-e^{M_{i2}}\right]}{1+j_{i0}e^{M_{i1}}/j_{i,пред}} \qquad (4.18)$$

получили уравнение:

$$j_i(x)=\frac{j_{i0}\left[e^{M_{i1}}-e^{M_{i2}}\right]}{1+j_{i0}e^{M_{i1}}/z_iFC_i(x)v(x)} \qquad (4.19),$$

Уравнение (4.18) можно записать в другом виде, если ввести в рассмотрение величину $j_{i,пр}(x)=\frac{z_iFD_iC_{ix}}{r_в}$, которая в первом приближении отражает величину предельного диффузионного тока:

$$j_i(x)=\frac{Pe_ij_0\left[e^{M_{i1}}-e^{M_{i2}}\right]}{Pe_i+j_{i0}e^{M_{i1}}/j_{i,ід}(x)} \qquad (4.20)$$

Таким образом уравнение (4.18) содержит легко определяемые динамические параметры: коэффициента диффузии, толщины диффузионного слоя и др., которые описаны [133, 134] в явном виде и использовалось при проведении численных расчетов.

4.2.2. Условия численных расчетов

В наших исследованиях проводились численные расчеты по компьютерной программе, разработанной проф. А.Н. Кошевым (ПГУАС, Пенза, Россия), которые позволили установить закономерности процессов в объеме УВЭ при электрохимической регенерации электролитов железнения [357, 358]. Результаты выдавались в виде графических зависимостей, и в дальнейшем расчетные значения сопоставлялись с экспериментальными данными для оценки их сходимости.

Как было отмечено ранее, для проведения численных расчетов по рассмотренной математической модели необходимо знание ряда физических и кинетических параметров, характеризующих исследуемую систему, в которой могут протекать следующие реакции: $Fe(III)\xrightarrow{+e}Fe(II)$; $Fe(II)\xrightarrow{+2e}Fe^0$; $2H^+\xrightarrow{+2e}H_2$, а также восстановление кислорода. Проведенные нами исследования кинетических параметров и имеющиеся справочные данные позволили обосновать необходимые исходные данные для проведения численных расчетов.

Расчеты проводились применительно к электролиту, содержащему ионы Fe(II) в количестве 2,5 моль/л, при этом концентрация ионов Fe(III) варьировалась в пределах от

$1{,}8\cdot10^{-3}$ до $1{,}8\cdot10^{-1}$ моль/л. Измеренное значение электропроводимости раствора составило $\chi_ж$ =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 известные параметры S_v, χ и $\in$ [84, 88] и учитывалось их изменение при сжатии образцов материала в 2 раза. Такие параметры, как j, u, варьировались в заданных пределах для получения соответствующих зависимостей.

Для реакции $Fe(III) \xrightarrow{+e} Fe(II)$ коэффициент диффузии $D^{Fe(II)}$ и ток обмена j_0 ионов Fe(II), найденные из результатов проведенных нами поляризационных исследований (разд.4.1) составили, соответственно, $0{,}535\cdot10^{-5}$ см/с и 0,019 А/см^2. Согласно этим же исследованиям, стационарный потенциал рассматриваемой реакции составляет $E^{Fe(III)}$ =+0,643 В. Количество электронов при переходе Fe(III) в Fe(II) равно 1, а коэффициент переноса ионов Fe(III), согласно [352], равен 0,59.

Для реакции восстановления металлического железа $Fe(II) \xrightarrow{+2e} Fe^0$ кинетические параметры равны $D^{Fe(II)}=0{,}6\cdot10^{-5}$ см/с [144]; $\alpha^{Fe(II)}=0{,}43$ [349]; $z^{Fe(II)}=2$. Значение стационарного потенциала $E^{Fe(II)}=-0{,}620$ В найдено нами при поляризационных исследованиях на углеграфитовой поверхности. Что касается величины тока обмена ионов Fe(II) ($j_o^{\ Fe(II)}$), то для процесса, лимитируемого стадией перехода, необходимо учитывать увеличение его значения из-за высокой поверхности УВЭ за счет микрошероховатости волокон с коэффициентом, равным 100 [97]. Поэтому взятая из литературных данных [31] величина $j_o^{\ Fe(II)}$ принималась нами при расчетах на два порядка выше и составила $1\cdot10^{-6}$ А/см^2. Для третьей из возможных в рассматриваемой системе реакций выделения водорода, кинетические параметры составили: E^{H_2}, согласно поляризационным исследованиям на графитовой поверхности, равнялось -0,83 В; α^{H_2} = 0,49 [352]. Ток обмена пересчитывался по аналогии с вышеприведенной поправкой по отношению к данным [31] и составил $j_o^{\ H_2} = 2\cdot10^{-6}$.

В условиях изучаемого процесса может протекать электродная реакция восстановления кислорода, в которой промежуточным продуктом является адсорбируемый атом кислорода: $O_2 \rightarrow 2\ O_{адс.}$; $O_{адс.} + 2H^{\bullet} + 2e \rightarrow H_2O$. Механизм этой реакции был предложен А.Н.Фрумкиным [165] применительно к угольным электродам, обладающим высокими адсорбционными свойствами. Для этой реакции были взяты следующие кинетические параметры: $E_P^{O_2} = 1{,}1$ В; $j_0^{O_2} = 10^{-8}$ А/см^2; $z^{O_2} = 2$ [359].

4.2.3. Исследование закономерностей электрохимических процессов регенерации железосодержащих растворов на ПТЭ на основе численных расчетов

Влияние плотности тока. Плотность тока является одним из основных технологических параметров, позволяющих обеспечить высокую производительность электрохимического процесса на УВЭ.

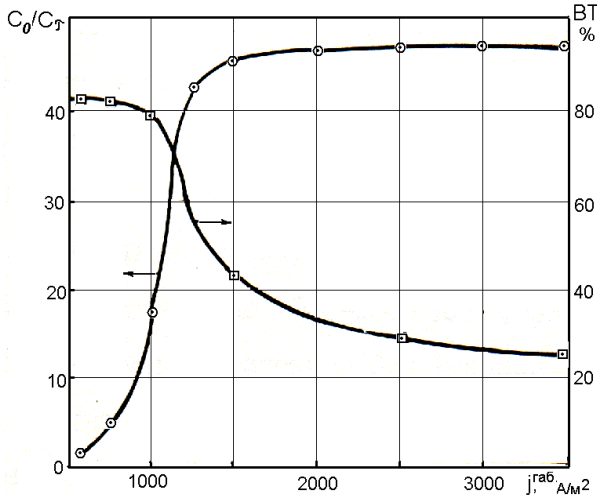


Рис. 4.12. Зависимость скорости процесса электрохимического восстановления ионов Fe(III) до Fe(II) и выхода по току от плотности тока. Условия: материал марки ВИНН-250; S_V=560 см^2/г; $\in$ = 0,925; χ_T = 0,4 См/см; L = 0,1 см; u = 0,1 мл/с; $C^{Fe(III)}_{исх.}$ = 8,9·10^{-3}моль/л

Полученные расчетным путем зависимости (рис. 4.12) показывают, что с увеличением габаритной плотности тока до 1000 А/м^2 скорость процесса резко возрастает и затем стабилизируется на определенном уровне. Вместе с тем, выход по току целевой реакции $Fe(III) \xrightarrow{+e} Fe(II)$, начиная с этих плотностей тока, падает. Такой характер зависимостей указывает на протекание, наряду с целевой, также побочных реакций, приводящих к выделению железа металлического и водорода.

Работа УВЭ в условиях протока раствора связана с неравномерным распределением концентрации реагирующих веществ в объеме электрода (рис. 4.13).

Представленное на рис. 4.14А распределение поляризации реакции $Fe(III) \xrightarrow{+e} Fe(II)$ показывает, что при небольших плотностях тока для электрода малой толщины имеется равномерный спад ее с тыльной стороны к фронтальной. При увеличении j_k появляется минимум значений поляризации, который сдвигается к фронтальной стороне по мере увеличения плотности тока.

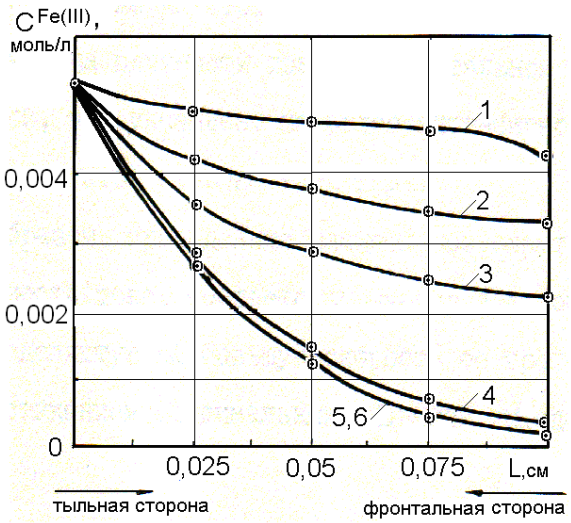


Рис. 4.13. Распределение концентрации ионов Fe(III) по глубине ПТЭ в зависимости от плотности тока, в А/м^2: 1 – 200; 2 – 300; 3 – 500; 4 – 1000; 6 – 1500 и 2000, соответственно. Условия аналогичны рис.4.12

Расчеты показывают, что с повышением плотности тока увеличивается поляризация электрода в целом, и при $j_к \approx 1200$ А/м^2 достигается предельный ток по реакции $Fe(III) \xrightarrow{+e} Fe(II)$, следовательно, дальнейшее увеличение $j_к$ при прочих равных условиях не приводит к повышению скорости этой реакции.

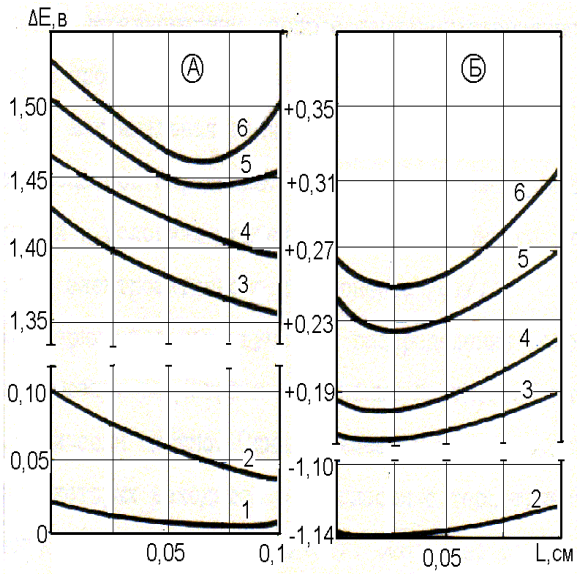


Рис. 4.14. Профили распределения поляризации для реакций $Fe(III) \xrightarrow{+e} Fe(II)$ (А) и $Fe(II) \xrightarrow{+2e} Fe^o$ (Б) по глубине ПТЭ в зависимости от плотности тока, в А/м^2: 1-300; 2-500; 3-700; 4-1000; 5-3000; 6-5000. Условия аналогичны рис. 4.12

Интересным представляется сравнение приведенных зависимостей с распределением поляризации по реакции $Fe(II) \xrightarrow{+2e} Fe^0$. Из данных рис. 4.14Б видно, что, также как и для предыдущего случая, кривая распределения поляризации характеризуется наличием

минимума, находящегося, однако, ближе к тыльной стороне электрода. При этом максимальные значения поляризации достигаются на его фронтальной стороне.

Одновременно рассмотрено и распределение локальных плотностей тока по глубине электрода (рис. 4.15). Для реакции $Fe(III) \xrightarrow{+e} Fe(II)$ их значения на тыльной стороне поверхности существенно выше, чем на фронтальной; эта разница возрастает с увеличением габаритной плотности тока до 1000-1500 А/м^2, оставаясь неизменной при его дальнейшем увеличении.

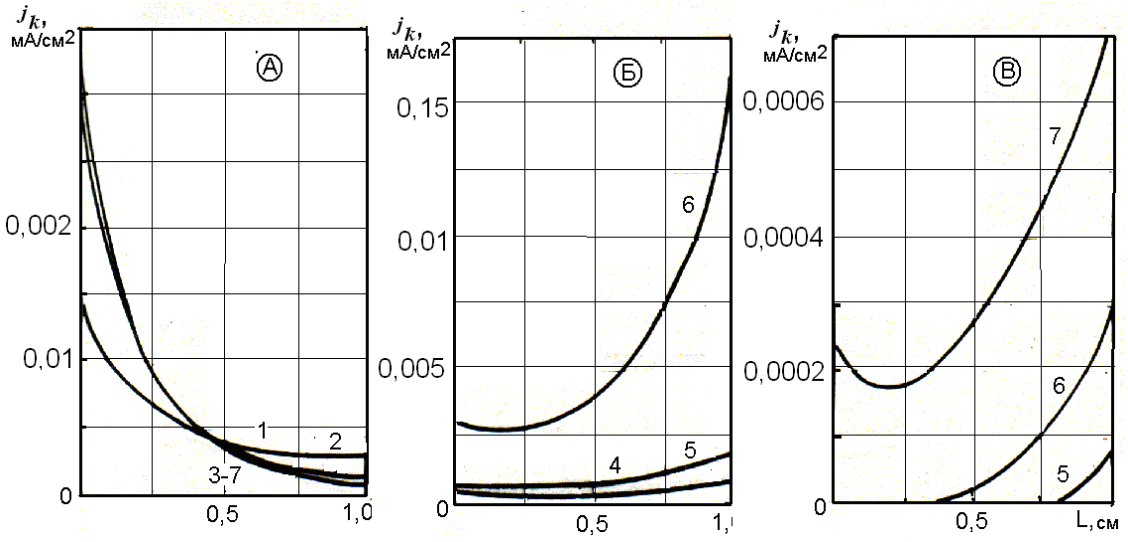


Рис. 4.15. Профили распределения локальных плотностей тока реакций $Fe(III) \xrightarrow{+e} Fe(II)$ (А) и $Fe(II) \xrightarrow{+2e} Fe^o$ (Б) и $2H^+ + 2e \rightarrow H_2$ (В) по глубине ПТЭ в зависимости от плотности тока, в А/м^2: 1-500; 2-700; 3-1000; 4-1500; 5-2000; 6-3000; 7 – 5000. Условия: материал ВИНН-250 (сжатие в 2 раза); S_V=560 см^2/г; $\in$ = 0,925; χ_T = 0,4 См/см; u = 0,1 мл/с

Для реакции $Fe(II) \xrightarrow{+2e} Fe^0$ наблюдается обратная зависимость между значениями локальной плотности тока со стороны УВЭ, причем j_k= 1500-2000 А/м^2 эта разница невелика, но существенно возрастает с увеличением j_k до 300 А/м^2 и выше, что соответствует условиям, при которых происходит выделение металлического железа. Как показали расчеты (рис. 4.15Б), при $j_k \approx$ 2000 А/м^2 и выше в выбранных условиях начинается выделение водорода, что приводит к затратам тока на этот процесс. Как и для случая выделения Fe^o, величина плотности тока на фронтальной стороне больше, чем на тыльной, что указывает на более интенсивное выделение водорода именно на этой стороне электрод.

Таким образом, проведенные расчеты позволяют установить локальную плотность тока, соответствующему предельному току целевой реакции, определяющую наибольшую

скорость ее протекания, с одновременным достижением максимальных значений выхода по току этой реакции.

Влияние толщины электрода и степени его сжатия. Важным фактором, влияющим на производительность процессов на УВЭ, является их высокая реакционная поверхность. Увеличения общей поверхности таких электродов можно достигнуть двумя путями: повышением их габаритных размеров, либо толщины. Второй путь является рациональным, поскольку позволяет создать малогабаритное оборудование. Вместе с тем увеличение толщины УВЭ имеет ограничения, связанные с рядом причин, и прежде всего с неравномерным распределением интенсивности электрохимического процесса в объеме электрода, объясняемыми омическими потерями. Максимальная величина производительности электрохимических процессов определяется величиной поверхности электрода, работающей в условиях предельного диффузионного тока по ионам основного электроактивного компонента [85].

Полученная расчетным путем зависимость C_0/C_τ от L (рис. 4.16) свидетельствует о возрастании производительности процесса восстановления ионов Fe(III) до Fe(II) с толщиной электрода. По достижении значений L = 0,1÷0,3 см величина C_0/C_τ остается постоянной. Эту закономерность можно объяснить исходя из знания распределения концентрации реагирующих ионов, плотности тока и поляризации в объеме пористого электрода.

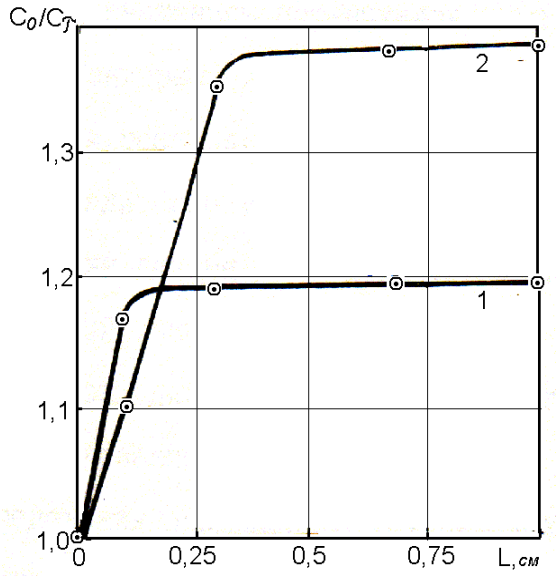


Рис. 4.16. Влияние толщины ПТЭ на изменение значений C_o/C_τ в зависимости т габаритной плотности тока, А/м^2: 1 –500; 2 – 1000. Условия: материал марки ВИНН-250; u = 0,36 мл/с; $C^{Fe(III)}_{исх.}$ = 8

При малой толщине электрода 0,05 см (рис. 4.17, крив. 1) значения поляризации на тыльной и фронтальной сторонах почти одинаковы, однако внутри электрода имеется минимум этих значений. При этом с фронтальной стороны электрода имеется небольшой участок с незначительным изменением поляризации.

При увеличении L неравномерность распределения поляризации увеличивается, наблюдается дальнейшее возрастание этой неравномерности, но во всех случаях поляризация с фронтальной стороны выше, чем с тыльной. Одновременно значения ΔE во внутренней части электрода уменьшаются, приближаясь к нулевым значениям потенциалов. Чем больше величина L, тем большая часть внутренней поверхности по ее абсолютной величине не работает, и реакция протекает только на краях электрода.

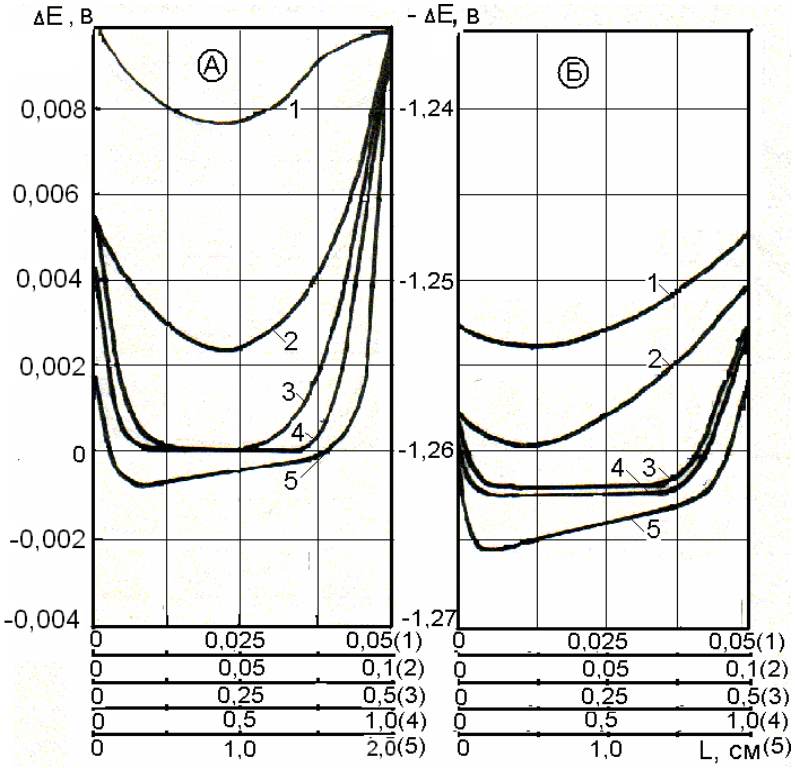


Рис. 4.17. Профили распределения поляризации для реакций $Fe(III) \xrightarrow{+e} Fe(II)$ (А) и $Fe(II) \xrightarrow{+2e} Fe^{o}$ (Б) при изменении толщины ПТЭ, в см: 1-0,05; 2-0,1; 3-0,5; 4-1,0; 5-2,0

Дальнейшее увеличение толщины электрода до 2 см приводит к смещению поляризации внутри него в электроположительную сторону с появлением анодной зоны (рис. 4.17, крив. 5). Возникновение аналогичных анодных зон описано в работах [98, 99, 102], и объясняется возникновением омических потерь и ухудшением равномерности распределения поляризации внутри электрода. В этом случае во внутренней части электрода может протекать обратный процесс окисления ионов Fe(II) до Fe(III).

Полученные результаты расчетов дают возможность предположить, что увеличение толщины электрода выше некоторой оптимальной величины приводит к нежелательным процессам, ухудшающим работу УВЭ.

Кривые распределения поляризации для реакции $Fe(II) \xrightarrow{+2e} Fe^{o}$ (рис. 4.17Б) имеют характер, подобный соответствующим кривым для реакции $Fe(III) \xrightarrow{+e} Fe(II)$. Из этих данных следует, что при малых толщинах электродов вероятность восстановления ионов Fe(II) до металла, особенно на фронтальной стороне электрода, где поляризация выше, возрастает. С увеличением значений L распределение поляризации для рассматриваемой реакции становится ещё более неравномерным. Профили распределения плотности тока (рис. 4.18А) характеризуются значительным уменьшением значений j_k в глубине электрода по мере увеличения его толщины.

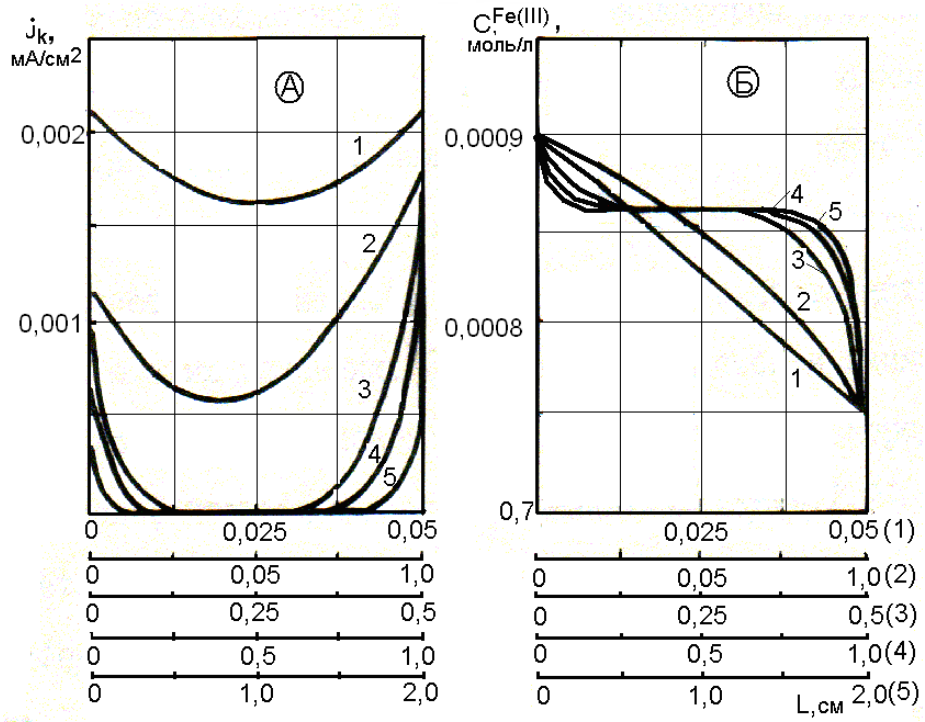


Рис. 4.18. Профили распределения локальных плотностей тока реакций $Fe(III) \xrightarrow{+e} Fe(II)$ (А) и концентрации ионов Fe(III) при изменении толщины УВЭ, в см: 1-0,05; 2-0,1; 3-0,5; 4-1,0; 5-2,0

Таким образом, несмотря на резкое снижение значений поляризации и плотности тока в глубине электрода, часть внутренней его поверхности по абсолютной величине, на которой протекает реакция $Fe(III) \xrightarrow{+e} Fe(II)$ с достаточной скоростью, с увеличением толщины электрода возрастает. При этом с ростом значений L суммарная внутренняя поверхность электрода, работающая достаточно эффективно, остается неизменной, что приводит к постоянству скорости процесса в этих условиях. Это подтверждается данными

распределения концентрации ионов Fe(III) в объеме электрода (рис. 4.18Б). Видно, что при малых значениях L (крив. 1,2) реакция протекает равномерно по всей толщине катода. Однако с ростом L все больше увеличивается абсолютная величина внутренней части электрода, на которой целевая реакция не протекает.

Из полученных расчетных зависимостей следует, что для выбранных нами условий максимальная величина толщины электрода не должна превышать 0,15-0,30 см. Однако учитывая, что выбранные для расчетов кинетические и другие параметры могут отличаться от реальных величин, можно считать, что для практических целей толщина электрода может быть увеличена до 0,6-0,9 см, при которой его внутренняя поверхность работает достаточно интенсивно, или по крайней мере не связана со снижением скорости процесса восстановления ионов Fe(III).

Представляло интерес с помощью расчетов по математической модели оценить влияние степени сжатия УВЭ на исследуемый процесс. Расчетами установлено, что максимум производительности процесса приходится на степень сжатия 2,0-2,2 раза, после чего она уменьшается. При сжатии в 5 раз, несмотря на соответствующее увеличение реакционной поверхности с 280 до 1400 см^2/г материала ВИНН-250 и его электропроводности с 0,1 до 0,9 См/см, скорость реакции $Fe(III) \xrightarrow{+e} Fe(II)$ оказалась даже ниже, чем на этом материале в исходном состоянии. В этом случае пористость материала снижается с 0,97 до 0,83.

Таким образом, полученные расчетным путем данные показали, что оптимальным является сжатие УВМ в 2 раза, что обеспечивает наибольшие значения скорости восстановления ионов Fe(III) до Fe(II).

Влияние материала катода. Из литературных данных известно [85, 86, 88], что выпускаемые промышленностью УВМ обладают разнообразными свойствами, которые могут оказывать существенное влияние на скорость электрохимических процессов при регенерации железосодержащих электролитов. Для сопоставления работы электродов из разных видов УВМ изучено распределение поляризации, тока и концентрации в их объеме.

Результаты численных расчетов концентрационных изменений в объеме электродов (рис. 4.19А) свидетельствуют, что наиболее равномерно по всему объему электродов изучаемый процесс протекает при использовании УВМ марки ТВШ. Для остальных материалов характерно протекание процесса с наибольшей интенсивностью у наружных сторон электрода, причем, для таких материалов, как ВНГ-50, ВИНН-250, НТМ-200 тыльная сторона работает хуже, чем фронтальная, а для материалов КНМ и

ВВП-66-95 – наоборот. Материалы ТГН и НТМ-100 занимают в этом отношении промежуточное положение, и кривые распределения концентрации имеют симметричный характер, при котором центральная область электродов, как и для остальных исследованных материалов (кроме ТВШ), практически не работают. Сопоставление кривых распределения поляризации на исследуемых материалах (рис. 4.19Б) также показало существенное отличие УВМ марки ТВШ от других материалов. Для остальных материалов поляризация изменяется на толщине 0,1÷0,12 см с внешних сторон, а величина ее составляет на поверхностях электрода от $4\cdot10^{-3}$ до $15\text{-}20\cdot10^{-3}$ В. В случае ТВШ поляризация изменяется от $7{,}6\cdot10^{-2}$ до $11{,}1\cdot10^{-2}$ В на боковых поверхностях и не снижается ниже $6{,}6\cdot10^{-2}$ В в глубине электрода. При этом, фронтальная сторона поляризована больше, чем тыльная. Распределение локальных плотностей тока имеет характер, аналогичный распределению поляризации.

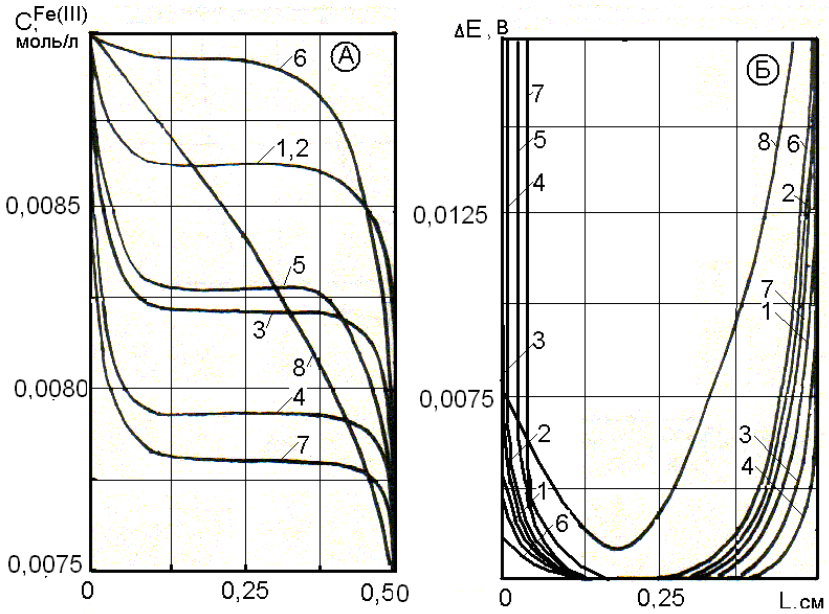


Рис. 4.19. Профили концентрации ионов Fe(III) (А) и поляризации (Б) по толщине УВЭ в зависимости от вида материалов: 1-ВИНН-250; 2-НТМ-200; 3-НТМ-100; 4-ВВП-66-95; 5-ТНГ; 6-ВНГ-50; 7-КНМ; 7-ТВШ.
Условия: $C^{Fe(III)}_{исх.} = 8{,}9\cdot10^{-3}$моль/л; u = 0,36 мл/с; $j^{габ.}$=500 А/м^2

Полученные расчетные данные дают основание предположить, что скорость изучаемого процесса можно существенно повысить при использовании этого материала, поскольку в глубине электрода поляризация высока и концентрация ионов Fe(III) распределяется равномерно по всему объему электрода.

Для других исследованных материалов представляется возможным некорое снижение толщины электрода без существенного влияния на скорость процесса, поскольку в них

наблюдаются внутренние зоны с незначительной поляризацией. Это, в свою очередь, позволит снизить гидравлическое сопротивление при прокачивании электролита.

Влияние исходной концентрации ионов Fe(III). При электрохимическом восстановлении металлов из низкоконцентрированных растворов на УВЭ было найдено [62], что с повышением концентрации электроактивного компонента эффективность таких процессов снижается. Вместе с тем, для различных процессов имеется интервал концентраций, при которых скорость восстановления металлов наибольшая, что может обуславливаться распределением поляризации и концентрации ионов металла в объеме электрода. Установление этих зависимостей на основе численных расчетов по математической модели процесса применительно к электролитам железнения является важным для поиска наилучших условий проведения регенерации электролитов, содержащих ионы Fe(III). С повышением концентрации ионов Fe(III) в электролите до $8{,}9\cdot10^{-3}$ – $1{,}8\cdot10^{-2}$ моль/л скорость изучаемого процесса снижается (рис.4. 20). Однако с ростом габаритной плотности тока до 1500÷3000 А/м^2 даже при высоких концентрациях ионов Fe(III) обеспечивается достаточно высокая скорость целевой реакции этого процесса.

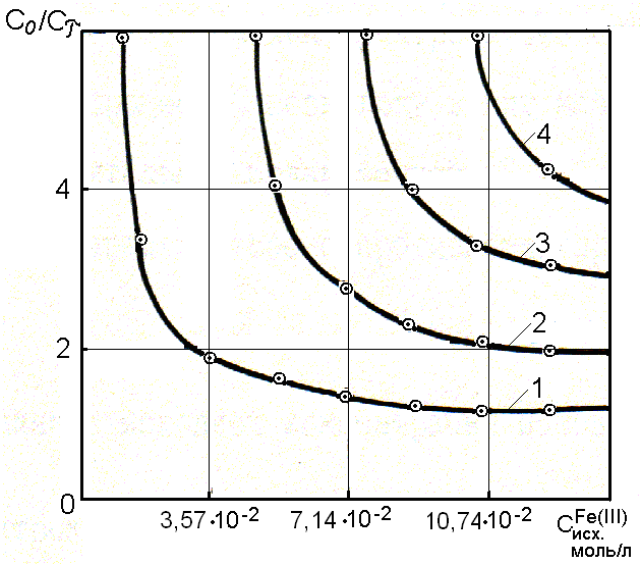


Рис. 4.20. Изменение концентрации ионов Fe(III) (за один проход через слой УВЭ) в зависимости от их исходного содержания в электролите при плотности тока, А/м^2: 1-500; 2-700; 3-1000; 4-2000. Условия: материал ВИНН-250 (сжатие в 2 раза)

Распределение катодной поляризации по глубине электрода (рис. 4.21) свидетельствует о существенном влиянии исходной концентрации ионов металла: чем меньше $C^{Fe(III)}_{исх.}$ в растворе, тем выше уровень катодной поляризации в глубине УВЭ и тем больший выигрыш достигается от использования таких электродов. При высокой концентрации ионов Fe(III) в электролите, математическая модель показывает наличие

области внутри электрода, в которой наблюдается минимум поляризации, где практически не происходят процессы восстановления ионов Fe(III) до Fe(II), причем эта область расширяется с увеличением $C_{исх.}$

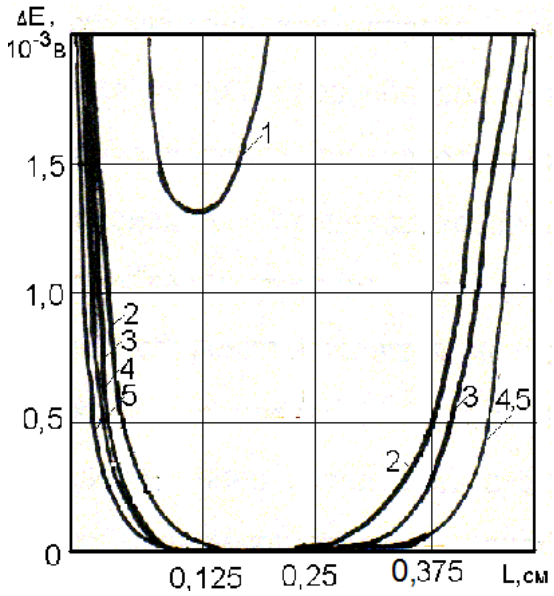


Рис. 4.21.Распределение поляризации для реакций Fe(III) $\xrightarrow{+e}$ Fe(II) при исходном содержании ионов Fe(III), моль/л: 1-1,8·10^{-3}; 2- 8,9·10^{-3}; 3- 1,8·10^{-2}; 4 – 8,9·10^{-2}; 5 - 1,8·10^{-1}

Рассмотрение распределения концентрации ионов Fe(III) выявило, что процессы восстановления протекают только в приповерхностных слоях электродов, причем более интенсивно с фронтальной стороны, чем с тыльной. С уменьшением концентрации ионов Fe(III) внутренняя область электрода, в которой протекает восстановление ионов Fe(III) до Fe(II), расширяется и при $C^{Fe(III)}$ = 1,8·10^{-3}÷5,36·10^{-3} моль/л и j= 500-1500А/м^2 электрод работает по всей толщине при L= 0,5 см.

Полученные данные приводят к выводу, что при высоких концентрациях ионов Fe(III) до 8,9·10^{-2} моль/л и выше толщину УВЭ необходимо было бы снизить до 0,2-0,3 см, уменьшив тем самым область электродов, в которой не протекают восстановительные процессы. В то же время процесс регенерации электролита протекает с постоянным снижением $C^{Fe(III)}$ и с течением времени электролиза все более расширяется внутренняя область электрода, в которой протекает изучаемая реакция, что, в свою очередь, требует увеличения общей толщины электрода до 0,5 см и выше.

Влияние скорости протока раствора. Скорость протока электролита через объемно-пористый электрод является одним из технологических параметров, варьированием которого можно влиять на скорость целевого процесса.

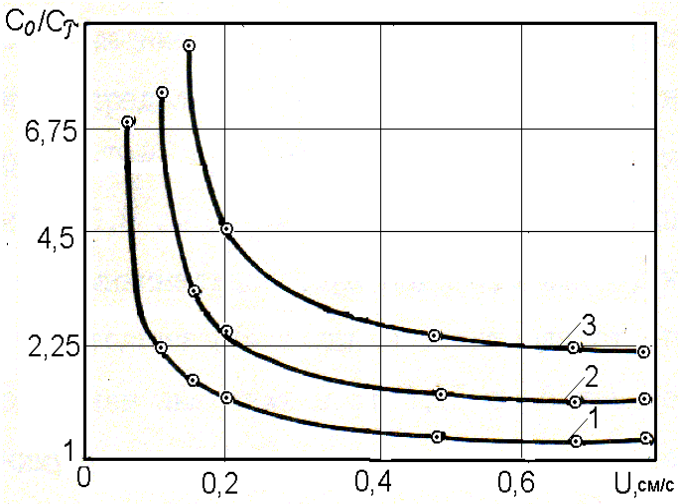


Рис. 4.22. Влияние скорости протока раствора на процесс восстановления ионов Fe(III) до Fe(II) при изменении плотности тока, А/м^2: 1-500; 2-1000; 3-1500

С увеличением значений *u* скорость восстановления ионов Fe(III) до Fe(II) замедляется (рис. 4.22). Вместе с тем, результаты проведенных поляризационных исследований позволяют предположить, что в этих условиях данная величина должна возрастать, так как целевая реакция контролируется диффузией и ускорение скорости протока, как и перемешивание, приводит к повышению предельного тока диффузии, что является причиной ускорения электродного процесса. Обнаруживаемое при расчетах по математической модели противоположное влияние этого фактора можно связать с тем, что не вся масса раствора, протекающая за один проход через УВЭ, взаимодействует с электродной поверхностью.

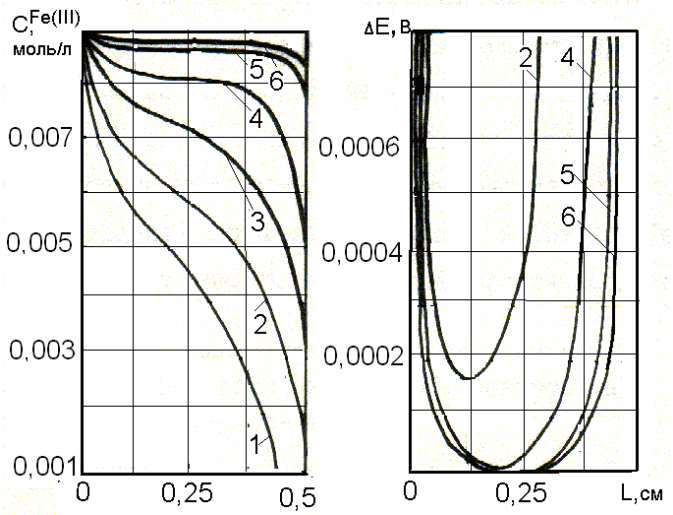


Рис. 4.23. Профили концентрации ионов Fe(III) (А) и поляризации (Б) в объеме УВЭ в зависимости от скорости протока, см/с: 1-0,05; 2-0,07; 3- 0,1; 4-0,15; 5- 0,5; 6-1,0. Условия материал марки ВИНН-250 (сжатие в 2 раза); $j^{габ.}$=700 А/м^2

При возрастании габаритной плотности тока до 1000÷1500А/м^2 эффективность процесса восстановления ионов Fe(III) возрастает, хотя характер зависимостей не меняется. При этом на некотором участке УВЭ достигается предельный ток по целевой реакции.

Интересным представляется рассмотрение работы внутренней области электрода (рис. 4.23). При скорости протока 0,05÷0,10 см/с профиль распределения концентрации имеет тенденцию к непрерывному снижению от тыльной к фронтальной стороне электрода, но на некотором участке внутри него скорость восстановления ионов Fe(III) замедляется. При скорости протока 0,15 см/с и выше на кривых отмечаются горизонтальные участки, величина которых возрастает с повышением значений *u*. Эта зависимость согласуется с данными распределения поляризации и плотности тока по глубине электрода. Так, при скорости протока 0,07 см/с через электрод толщиной 0,5 см значение поляризации реакции $Fe(III) \xrightarrow{+e} Fe(II)$ снижается до минимального, равного $0{,}2 \cdot 10^{-3}$ В, и минимум находится на расстоянии ¼ толщины электрода от его тыльной стороны. С повышением значений *u* от 0,15 см/с и выше наблюдается смещение минимума поляризации к центру электрода с одновременным падением его значений до величин, близких к нулю.

Аналогичные изменения претерпевают и профили распределения плотности тока, идущего на реакцию $Fe(III) \xrightarrow{+e} Fe(II)$. Расчетные данные показывают, что путем снижения скорости протока до определенных значений можно повысить внутренний объем электрода, в котором процесс протекает с достаточной интенсивностью. С практической точки зрения, снижение скорости протока позволяет снизить энергозатраты на прокачивание электролита, а также уменьшить его турбулизацию, что дает возможность предотвратить окисление ионов Fe(II) до Fe(III) в регенерируемом электролите железнения кислородом воздуха.

Параллельные реакции при электрохимической регенерации железосодержащих растворов. Процессы, протекающие на УВЭ при электрохимической регенерации Fe-содержащих растворов, сопровождаются образованием продуктов в ионном (Fe(II)) или газообразном состоянии (H_2) состоянии. Однако, как было показано ранее, при увеличении поляризации потенциал электрода сдвигается в электроотрицательную область, достигая значений, при которых выделяется металлическое железо. Кроме того, известно [85] что на электродной поверхности может наряду с электрохимическим процессом происходить восстановление кислорода, растворенного в воде. В присутствии такого сильного восстановителя, как ионы Fe(II), кислород в растворе электролита

железнения должен восстанавливаться, например, до воды или OH^-ионов по реакции [165]: $O_2 + 4e + 4H^+ \rightarrow 2H_2O$ (E^o=1,2 В). В то же время термодинамические расчеты показывают, что в таком растворе должно устанавливаться равновесие, при котором $E^{O_2} = E^{Fe(III)}$. В этом случае:

$$1{,}2 + 0{,}059\lg\frac{a_{H^+}\cdot P_{O_2}}{a_{OH^-}} = 0{,}771 + 0{,}059\lg\frac{a_{Fe(III)}}{a_{Fe(II)}} \qquad (4.21).$$

Так как в кислой среде электролита $a_{H^+} >> a_{OH^-}$, то значением a_{OH^-} можно пренебречь. Тогда для хлористого электролита железнения стандартного состава получаем:

$$\frac{a_{Fe(III)}}{a_{Fe(II)}}\cdot\frac{a_{OH^-}}{a_{H^+}\cdot P_{O_2}} = 10^{2,57} \approx 371, \text{ т.е } a_{Fe(II)}\cdot 10^{2,57} = a_{Fe(III)} \qquad (4.22).$$

Поэтому можно считать, что в присутствии кислорода в электролите железнения образуется окислительно-восстановительная система, которая в динамических условиях приводит к быстрому окислению ионов Fe(III) до Fe(II).

Вместе с тем, проведенные нами поляризационные исследования показывают, что зависимость величины предельного диффузионного тока реакции $Fe(III) \xrightarrow{+e} Fe(II)$ от концентрации ионов Fe(III) представляют собой прямую, не проходящую, однако, через начало координат, а отсекающую на оси токов некоторый отрезок, который может соответствовать току, идущему на восстановление, например, кислорода (рис.4.7). (При удалении кислорода из раствора электролита путем продувки инертным газом аналогичная прямая проходит через начало координат). Возможно, в этой реакции принимает участие та часть растворенного кислорода, которая не успевает прореагировать с ионами Fe(III). Используемая математическая модель позволяет оценить участие кислорода в катодных процессах, наряду с другими описанными реакциями.

Исследования свидетельствуют (рис. 4.24), что восстановление кислорода вполне вероятно в описываемых условиях, причем происходит изменение концентрации как кислорода, так и ионов Fe(III) Кривая распределения поляризации, соответствующая реакции $Fe(III) \xrightarrow{+e} Fe(II)$ (рис. 4.24В, крив. 1, 2), при толщине электрода 0,1 см имеет минимум, который при увеличении значений L до 0,5 см смещается от фронтальной к тыльной стороне электрода, что аналогично изменению плотности тока в этих условиях (рис. 4.24Г), а при увеличении значения L на участке электрода, соответствующем снижению значений поляризации и локальной плотности тока, значения $C^{Fe(III)}$ не

меняются, но далее резко снижаются по мере возрастания величин ΔE и j к тыльной стороне УВЭ.

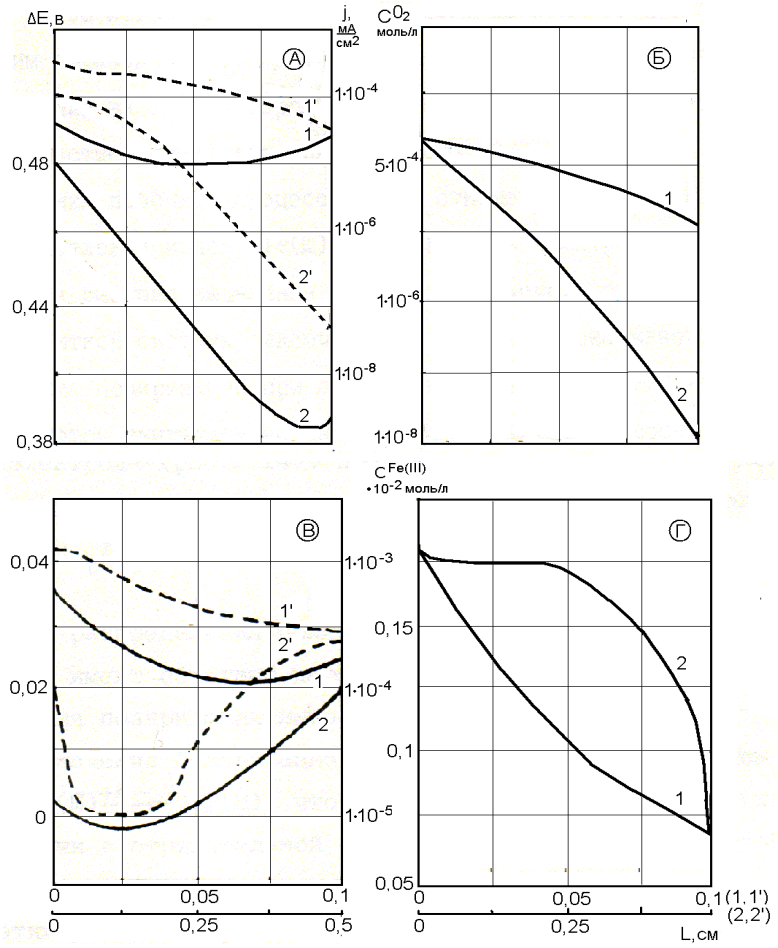


Рис. 4.24. Распределение поляризации и тока (пунктиром) – (А,В), и изменение концентрации (Б,Г) при протекании реакции восстановления кислорода (А,Б) и ионов Fe(III) (В,Г) в объеме УВЭ толщиной, в см: 1,1’ – 0,1; 2,2’ – 0,5. Условия материал марки ВИНН-250 (сжатие в 2 раза); u = 0,36 мл/с; j_k = 500 А/м^2; $E_P^{O_2}$ = 1,1В; $j_o^{O_2} = 10^{-8}$ А/см^2; z^{O_2} = 2; $C_o^{O_2} = 2\cdot10^{-4}$ моль/л

Значения поляризации и тока, идущего на реакцию восстановления кислорода (рис.4. 25А), снижаются от тыльной стороны УВЭ к фронтальной, причем распределение поляризации имеет минимум, перемещающийся к фронтальной стороне при увеличении величины *L*. При этом с увеличением толщины электрода наблюдается более интенсивное (рис.4. 25Б) восстановление кислорода. Следует отметить, что по абсолютным значениям величины поляризации для реакции восстановления кислорода больше, чем для ионов Fe(II), что предполагает более легкое протекание второго из этих процессов. Таким образом, в исследуемых условиях имеется вероятность восстановления на УВЭ кислорода, причем этот процесс может протекать с участием двух электронов.

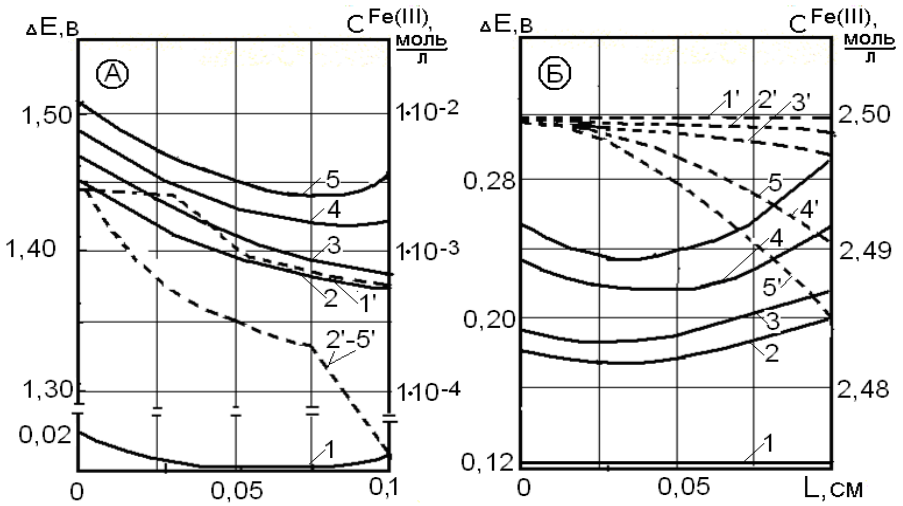


Рис. 4.25. Распределение поляризации (крив.1'-5') по реакциям $Fe(III) \xrightarrow{+e} Fe(II)$ (А) и $Fe(II) \xrightarrow{+2e} Fe^{o}$ (Б) при изменении катодной плотности тока, А/м^2: 1,1' – 100; 2,2' – 500; 3,3' – 700; 4,4' – 1500; 5.5' – 3000. Условия те же, что и на рис. 4.24

Еще одним побочным процессом по отношению к целевой реакции восстановления ионов Fe(III) до Fe(II) в электролите железнения является реакция выделения водорода. Расчет, проведенный для трехкомпонентной системы, включающей водород, показывает, что распределение поляризации при протекании реакции $Fe(III) \xrightarrow{+e} Fe(II)$ характеризуется снижением ее значений от тыльной к фронтальной стороне электрода (рис. 4.26). При низких плотностях тока поляризация по глубине электрода изменяется равномерно. При увеличении значений $j_{габ.}$, появляется минимум во внутренней области электрода. Кривые распределения поляризации реакции $Fe(II) \xrightarrow{+2e} Fe^{o}$ (рис. 4.26Б) имеют обратный характер, когда на фронтальной стороне поляризация выше, чем на тыльной. Вместе с тем, численные значения поляризации для этой реакции меньше, чем для реакции $Fe(III) \xrightarrow{+e} Fe(II)$, что свидетельствует о более легком ее протекании в отрицательной области потенциала, в которой эти два процесса проходят одновременно.

В этих условиях концентрация ионов Fe(III) неравномерна в объеме УВЭ, причем с повышением плотности тока, когда начинают протекать побочные реакции, распределение $C^{Fe(III)}$ в объеме электрода практически не меняется. Данные рис. 4.26Б показывают, что изменение концентрации ионов Fe(II) в электролите с повышением габаритной плотности тока происходит равномерно от тыльной к фронтальной стороне электрода. При небольшой толщине электрода (0,1 см), использованной в наших расчетах, кривые распределения плотности тока, идущего на реакцию $Fe(III) \xrightarrow{+e} Fe(II)$, имеют тенденцию к снижению от тыльной к фронтальной стороне УВЭ, причем, начиная от $j_{габ.}$ =500 А/м^2 и выше распределение плотности тока остается неизменным (рис. 4.26).

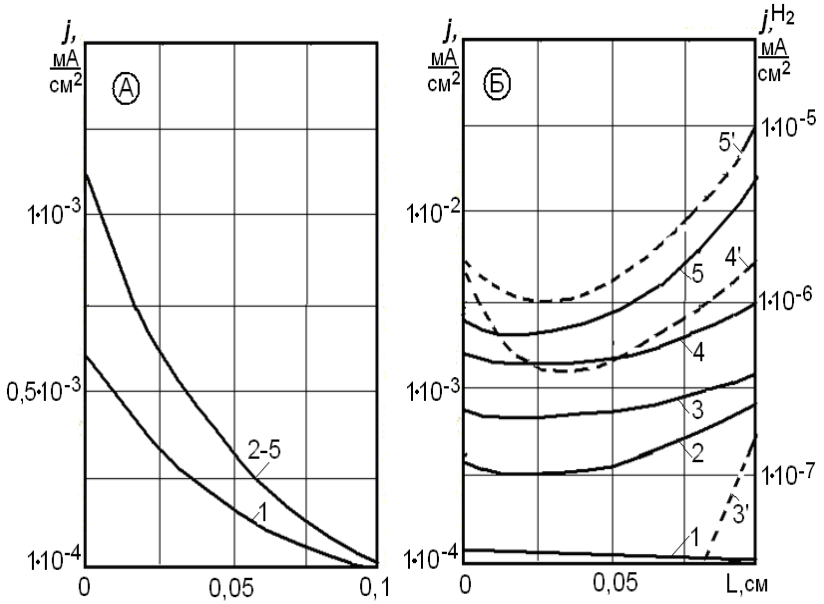


Рис. 4.26. Распределение тока, идущего на реакции Fe(III) $\xrightarrow{+e}$ Fe(II) (А) и Fe(II) $\xrightarrow{+2e}$ Fe^{o} и выделения водорода (пунктиром) (Б) при изменении катодной плотности тока, А/м^2: 1 – 100; 2 – 500; 3,3’ – 700; 4,4’ – 1500; 5.5’ – 3000. Условия те же, что и на рис. 4.24

При габаритных плотностях тока до 500 А/м^2 и в заданных условиях, согласно расчетам, не происходит выделения водорода, что можно объяснить высоким перенапряжением его выделения на поверхности графита (рис. 4.2). При $j_{\text{габ.}}$=700 А/м^2 водород начинает выделяться преимущественно на тыльной стороне электрода, и с дальнейшим повышением плотности тока он восстанавливается во всем объеме, причем на фронтальной стороне больше, чем на тыльной. Кривые распределения плотности тока, идущего на реакцию выделения водорода. Имеет минимум, находящийся ближе к тыльной поверхности УВЭ. Таким образом, протекание всех рассматриваемых реакций имеет различный независимый характер, причем восстановление ионов Fe(III) до Fe(II) происходит более интенсивно на тыльной стороне УВЭ, а два остальных процесса, связанных с выделением металлического железа и водорода – на фронтальной.

Знание закономерностей протекания параллельных реакций восстановления водорода и кислорода на УВЭ позволяет более целенаправленно подбирать условия проведения процесса регенерации электролитов железнения. Путем подбора соответствующих режимов можно обеспечить наилучшие условия для практической реализации изучаемого процесса восстановления ионов Fe(III) до Fe(II) в электролитах железнения.

4.3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ УСЛОВИЙ РЕГЕНЕРАЦИИ ЖЕЛЕЗО-СОДЕРЖАЩИХ РАСТВОРОВ

На характер электрохимических процессов, протекающих на УВЭ, оказывает влияние множество факторов: соотношение электропроводимостей раствора и электрода, свойства электродного материала – его удельная реакционная поверхность, пористость, толщина электрода, а также условия электролиза – плотность тока, скорость и направление подачи водного раствора на электрод, объем перерабатываемого раствора по отношению к площади электрода. Такие параметры, как температура, pH раствора и содержание в нем ионов металлов, могут регулироваться в процессе электролиза либо определяться исходным состоянием раствора. Интересным представлялось применение периодического тока взамен постоянного для интенсификации электролиза. Таких исследований до последнего времени в литературе не описано.

4.3.1. Определение условий электролиза на ПТЭ

Для оценки экспериментальных условий электролиза на ПТЭ производились расчеты величин электродной поверхности и тока, необходимого на восстановление металлов из растворов разного состава. Величина поверхности электрода, которая может работать в условиях предельного диффузионного тока по ионам разряжающегося металла, составляет [300]:

$$S = \frac{m_v \cdot \ln C_0 / C\tau}{k_m} \qquad (4.23),$$

где m_v - объемная скорость протока раствора, мл/с, связанная с линейной скоростью u (см/с), соотношением:

$$u = m_v / A \cdot \epsilon \qquad (4.24),$$

где A – габаритная площадь катода, см^2; ϵ –пористость. При выбранных значениях m_v = 1 см^3/с, A = 2 см^2, ϵ = 0,96, величина u = 0,52 см/с.

Значение коэффициента массопереноса (k_m) рассчитывалось по формуле:

$$k_m = \alpha \cdot u^b \qquad (4.25),$$

где α – коэффициент, отражающий свойства электрода и раствора и зависящий от пористости, размера структурных элементов пористого слоя, кинематической вязкости раствора и коэффициента диффузии; b – показатель степени, отражающий гидродинамический режим работы электрода (для ламинарных потоков значение b равно

~0,3, для турбулентных течений b = 0,8-1,0. Для УВМ со средним диаметром нити 0,001 см величина b = 0,352, а величина $\alpha = 1{,}9 \cdot 10^{-2}$.

Для нахождения величины k_m в исследуемых нами системах необходимо определить значение соответствующего коэффициента α'. Исходя из формулы 4.25:

$$u^b = \frac{k_m}{a} = \frac{D}{\delta \cdot a} \qquad (4.26),$$

так как $k_m = \frac{D}{\delta}$ [358]. Для различных исследуемых систем значения D принималось из данных, ранее полученных Беком Р.Ю., которое составляет $0{,}7 \cdot 10^{-5}$ см^2 [300]. Тогда для одного и того же типа ТПЭ и одинаковых гидродинамических условий работы значения u^b можно принять равными для обеих систем. Поэтому

$$\frac{D}{\delta \cdot a} = \frac{D'}{\delta' \cdot a'} \qquad (4.27),$$

где D', δ' и α'- относятся к исследуемой системе Fe(III)/Fe(II). При этом значения δ и δ' также одинаковы в обоих случаях, т.е. $\delta = \delta'$. Следовательно, искомое значение α' можно найти из пропорции:

$$\alpha' = \frac{a \cdot D'}{d} \qquad (4.28),$$

где D' – коэффициент диффузии ионов Fe(III), определенный нами по данным поляризационных исследований (раздел 4.1.). Поэтому:

$$\alpha' = \frac{1{,}9 \cdot 10^{-2} \cdot 0{,}535 \cdot 10^{-5}}{0{,}7 \cdot 10^{-5}} = 0{,}0145 \qquad (4.29).$$

Учитывая это, коэффициент массопереноса k_m составил:

$$k_m = 1{,}45 \cdot 10^{-2} \cdot 0{,}52^{0{,}352} = 1{,}15 \cdot 10^{-2} \qquad (4.30).$$

С учетом значений k_m, величину электродной поверхности рассчитывали по формуле (4.23). Найдено, что при изменении значений lgC_o/C_τ от 1 до 3 величина S составляет от 86,9 до 260,8 см^2 (при условии одноразового прохождения раствора через электрод).

Величина тока, необходимая для осуществления исследуемого процесса [88, 89], определялась с помощью формулы:

$$I = nFmvC_0R \qquad (4.31)$$

и составляла от 1,7 до 17,3 ампер для интервала исходных концентраций ионов исследуемых металлов в растворе от $0{,}2 \cdot 10^{-2}$ до $2 \cdot 10^{-1}$ моль/л. При этом расчеты выполнялись с учетом того, что n = 1, а концентрация ионов металлов на выходе их электрода $C_L = 4{,}0 \cdot 10^{-3}$.

Помимо значений электродной поверхности и тока, для определения режима электролиза важно оценить толщину пористого электрода, которая может работать в условиях предельного тока, а также степень восстановления ионов металла R, которая достигается в конкретных условиях электролиза. Для определения значений R использовалась формула, выведенная для случая тыльной подачи раствора [93]:

$$E_L^{\Phi} - E_0^{T} = \frac{\chi_T}{nFC_0 u \in RL^T \left[\frac{R + \ln(1-R)}{R \cdot \ln(1-R)} \cdot \left(\frac{\chi_T + \chi_Æ}{\chi_T} \right) - 1 \right]} \qquad (4.32)$$

Расчеты велись для УВМ марки ВИНН-250. Учитывая сжатие материала ~ в 2 раза при его использовании в качестве электрода, значение S_v =560 см^2/см, ϵ = 0,925, χ_T = 0,4 См/см. Электропроводимость раствора $\chi_Ж$ находилась в пределах 0,14 См/см.

Интервал поляризации $E_L - E_0$, где реакция $Fe(III) \xrightarrow{+e} Fe(II)$ протекает в условиях предельного диффузионного тока, значение которого необходимо для проведения расчетов по формуле (4.30), известен из предварительных расчетов разности реальных потенциалов систем Fe(III)/Fe(II) и Fe(II)/Fe^0 в исследуемом растворе, а также из проведенных нами поляризационных измерений, и составляет от 0,64 до +0,43 В.

Толщина электрода, которая может работать в условиях предельного диффузионного тока, рассчитывалась согласно уравнению:

$$L = -\frac{\ln(1-R) \cdot u \cdot \varepsilon}{S_v k_m} \qquad (4.33).$$

Расчеты показали, что при увеличении концентрации исследуемых ионов металлов от $0{,}2 \cdot 10^{-2}$ до $2 \cdot 10^{-1}$ моль/л степень восстановления снижается с 0,963 до 0,450, а толщина электрода, способная работать в условиях предельного тока также снижается от 0,5 до 0,1 см. Степень сжатия УВМ в два раза, например, при исходной концентрации ионов металла в растворе $2 \cdot 10^{-1}$ моль/л приводит к уменьшению величины L с 0,33 до 0,27 см, причем степень восстановления повышается с 0,880 до 0,971.

Таким образом, рассчитанные оценочные величины дают возможность предварительно оценить условия проведения электрохимического восстановления ионов металлов на ПТЭ. Выбор режимов для практического осуществления этих процессов связан с необходимостью проведения экспериментальных исследований.

4.3.2. Влияние параметров электролиза на эффективность процессов восстановления ионов Fe(III) до Fe(II)

Оценка эффективности процесса. Одной из основных величин, характеризующих эффективность работы ПТЭ в изучаемом процессе, является скорость протекания электрохимического восстановления ионов Fe(III) до Fe(II), определяемая по изменению их концентрации во времени. Для выявления закономерностей работы УВЭ в условиях низких концентраций ионов Fe(III) в железосодержащих электролитах, их исходное количество в проводимых опытах составляло $1{,}8\cdot10^{-2}$ моль/л, и восстановление проводилось до конечной концентрации $3{,}6\cdot10^{-4}$ моль/л.

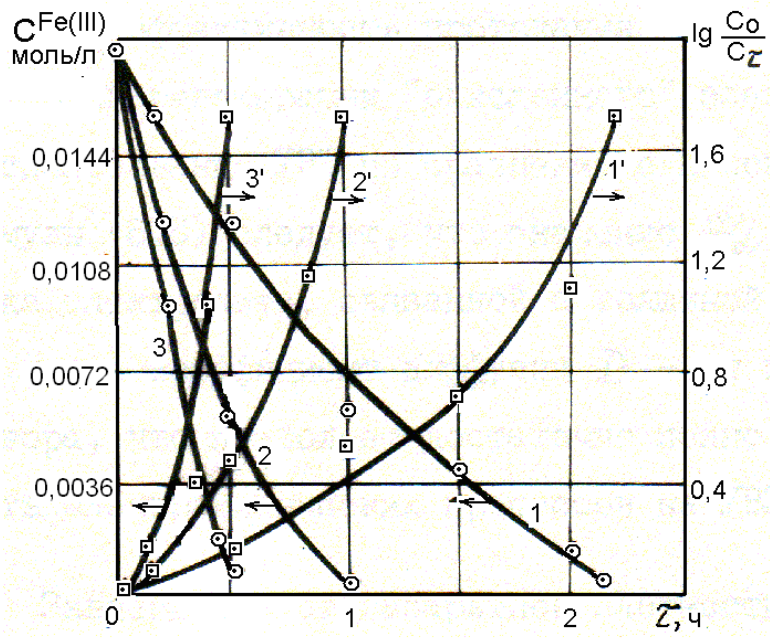


Рис. 4.27. Изменение концентрации ионов Fe(III) во времени в зависимости от плотности тока, в А/м^2: 1,1' -300; 2,2' -700; 3,3'- 1000. Условия электролиза: материал катода ВИНН-250, m_v=0,75 мл/с; $V_{р\text{-}ра}$ = 0,3 л; $S_k=2\cdot10^{-4}$ м^2

Из данных рис. 4.27 видно, что изменение концентрации ионов Fe(III) происходит неравномерно, замедляясь с течением электролиза. С увеличением плотности тока от 300 до 1000 А/м^2, как и следовало ожидать, скорость этого процесса возрастает. На основе полученных данных по формуле (II.1) рассчитывалось значение W_α, характеризующее объем перерабатываемого раствора единицей габаритной поверхности УВЭ в единицу времени. Так, расчетное значение средней величины W_{50} за 1 час электролиза в исследуемых условиях при j = 400 А/м^2 составляло 0,5 м^3/м^2·ч.

Значения W_α дают возможность сопоставлять эффективность работы объемно-пористого электрода по сравнению с плоским, обладающим такой же габаритной поверхностью. Расчет для плоских электродов проводится по формуле:

$$W_\alpha = \frac{D}{\delta} \cdot \frac{S_P}{A \cdot \ln \alpha} \qquad (4.34)$$

где S_P - рабочая поверхность электрода. Учитывая, что определенное нами ранее (раздел 4.1) значение D = $0{,}535 \cdot 10^{-5}$ см/с, $\delta = 10^{-2}$ см [47], A= S_P=2 см^{2,} получаем $W_\alpha = 4{,}91 \cdot 10$ м^3/м^2·ч. Тогда W_{50} / W_α = $0{,}5/4{,}91 \cdot 10^{-3} \approx 102$ раза. О подтверждает более высокую эффективность протекания изучаемого процесса электрохимической регенерации железосодержащих растворов при использовании УВЭ по сравнению с плоским электродом.

Из формулы (IV.34) следует, что значение W_α зависит от скорости протока электролита, связанной с толщиной диффузионного слоя δ, и через коэффициент диффузии D – от вязкости и температуры раствора, что позволяет достаточно полно характеризовать эффективность электрохимических процессов на УВЭ.

Зависимость от габаритной плотности тока. Как следует из поляризационных исследований, восстановление ионов Fe(III) до Fe(II) осуществляется в широком диапазоне потенциалов, ограниченном с одной стороны обратным процессом окисления ионов Fe(II) до Fe(III), а с другой – восстановлением ионов Fe(II) до металлического железа, а также водорода. Вместе с тем, использование УВЭ, в отличие от плоских электродов, имеет свои особенности, связанные с неравномерным распределением поляризации и концентрации реагирующего вещества в объеме электрода, и, соответственно, неравномерным распределением плотности тока по его внутренней поверхности. Для достижения максимальной производительности процесса и исключения условий протекания побочных реакций, снижающих его эффективность, необходимо установить оптимальные пределы плотностей тока, обеспечивающие регулирование этого процесса в реальных условиях электролиза.

Для получения одинаковой реакционной поверхности электродов с учетом известных величин удельной поверхности применяемых материалов (таблица 2.2), в случае ВИНН-250 использовались 2, НТМ-100 - 3, а ВВП-66-95 - 4 слоя углеродного материала. При этом следует отметить, что материалы ВИНН-250 и ВВП-66-95 отличаются по электропроводимости при сжатии почти на порядок.

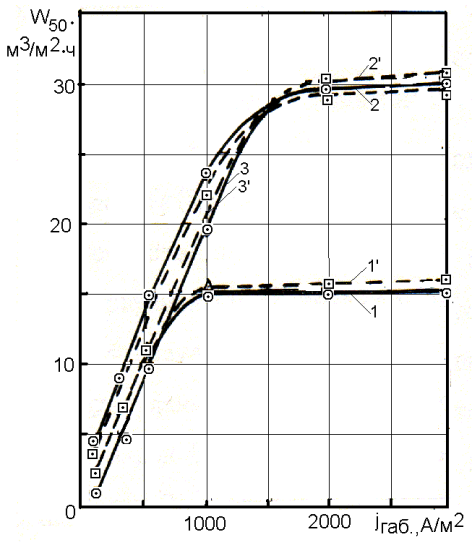


Рис. 4.28. Влияние плотности тока на производительность процесса при подаче раствора с тыльной (крив. 1,2,3) и фронтальной (крив. 1’, 2’, 3’) стороны для различных марок УВЭ: 1,1 - НТМ-100; 2,2 – ВИНН-250; 3,3 - ВВП-66-95. Условия электролиза: материал катода ВИННН-250, m_v=0,75 мл/с; $V_{р\text{-}ра}$ = 0,3 л; $S_k=2\cdot10^{-4}$ м^2, L=0,5 см

Поэтому представляло интерес оценить работу этих материалов в исследуемых условиях. Экспериментально было установлено, что изменения электропроводимости материалов в процессе экспериментов практически не происходило, за исключением тех случаев, когда на катоде осаждалось металлическое железо. Согласно данным рис. 4.28, производительность процесса (W_{50}) возрастает с ростом габаритной плотности тока до 1000 А/м^2 в случае НТМ, и до 1500 А/м^2 для двух других материалов. При дальнейшем увеличении $j_{габ}$ величина W_{50} , достигая значения 1,5 м^3/м^2·ч для НТМ и 3,0 – для ВИНН и ВВП, далее не меняется. При этом способ подачи электролита с фронтальной или с тыльной стороны относительно токоподвода существенно не влияет на этот показатель.

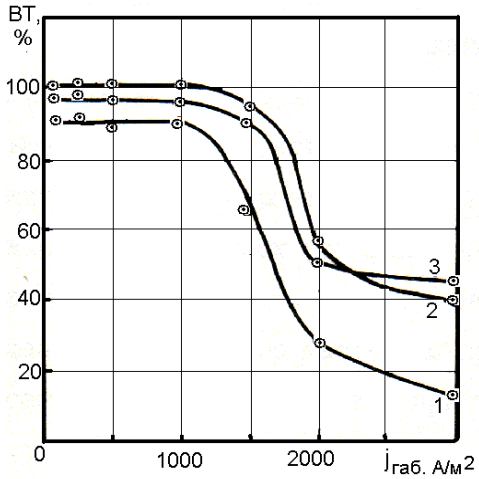


Рис. 4.29**.** Изменение выхода по току реакции Fe(III) $\xrightarrow{+e}$ Fe(II) в зависимости от плотности тока для материалов: 1 – НТМ-100; 2 – ВИНН-250; 3 – ВВП-66-95

На основе сопоставления приведенных кривых с результатами поляризационных исследований (рис. 4.3) можно предположить, что при небольших плотностях тока (менее 100 А\м^2) предельный ток реакции $Fe(III) \xrightarrow{+e} Fe(II)$ еще не достигается. Возрастание производительности процесса может быть обусловлено достижением плотности предельного тока. Большие плотности тока (больше 1500-2000 А/м^2), по-видимому, приводят к тому, что предельный ток достигается на максимально возможной в данных условиях поверхности катода. Дальнейшее повышение габаритной плотности тока приводит к увеличению поляризации процесса $Fe(III) \xrightarrow{+e} Fe(II)$, но но не изменяет распределение локальных плотностей тока в объеме электрода. Это связано с одновременным протеканием параллельных реакций, что подтверждается результатами измерения выхода по току и соответствует данным численных расчетов (разд. 4.2).

Для УВМ марок ВИНН и ВВП значения выхода по току (ВТ) находятся в пределах 95-100 % при плотности тока 1300-1500 А/м^2 и по мере ее увеличения выход по току падает до 40-45 %. При использовании материала НТМ значение ВТ при низких плотностях тока не превышает 90-92 % и начиная с 1000 А/м^2 уменьшается до 17-20 %. Также, как и в случае зависимости W_{50} от j (рис. 4.27), изменение выхода по току реакции (ВТ) $Fe(III) \xrightarrow{+e} Fe(II)$ мало зависит от направления подачи раствора в пористый электрод. Более низкие значения ВТ на НТМ, по-видимому, связаны с качественными характеристиками исходного материала и его структурой.

Уменьшение выхода по току реакции восстановления ионов Fe(III) в электролите по мере возрастания $j_{габ.}$ можно связать с началом протекания параллельных реакций – осаждения металлического железа и выделения водорода. Качественно это подтверждается тем, что на материале марки ВИНН-250 осаждается большое количество железа с фронтальной стороны электрода, что также хорошо согласуется с данными расчетов по математической модели (рис. 4.25 и 4.26). Это может быть объяснено более высокой поляризацией на этой стороне электрода, связанной с повышенной электропроводимостью материала по отношению к раствору электролита. При использовании ВВП-66-95 больше металла осаждается на тыльной по отношению к противоэлектроду стороне. Это также находится в соответствии с отмеченной выше закономерностью влияния отношения $\chi_т$: $\chi_ж$ на распределение поляризации в объеме пористого электрода.

Наряду с осаждением металлического железа происходит выделение водорода. Из данных ряда исследований известно [62, 85], что выделение газообразного водорода при

электролизе отрицательно влияет на работу УВЭ, что объясняется блокировкой пузырьками газа пор электрода и снижением вследствие этого реакционной поверхности, а также может быть связано с уменьшением поляризуемости внутренних областей катода. Вместе с тем, по существующим представлениям [11], атомарный водород, образующийся в момент его выделения на электроде, может являться восстановителем по отношению к ионам Fe(III), переводя их в Fe(II). Поэтому роль выделяющегося водорода при восстановлении «окисленных» железосодержащих растворов на УВЭ нельзя считать однозначной.

Из приведенных данных следует, что при восстановлении иона Fe(III) до Fe(II) в железосодержащих электролитах увеличение $j_{габ.}$ в исследуемых условиях выше 1500 А/м^2 нецелесообразно, так как приводит к снижению выхода по току целевого процесса, не повышая его производительности. Наиболее рациональным для электрода данной толщины следует считать использование интервала габаритных плотностей тока j = 700-1300 А/м^2, в котором W_{50} = 1,5-3,0 м^3/м^2·ч при выходе по току 85-100 %.

Влияние скорости протока раствора. Как было ранее показано (разд.4.1), процесс электрохимического восстановления ионов Fe(III) до Fe(II) в электролитах железнения характеризуется диффузионной кинетикой.

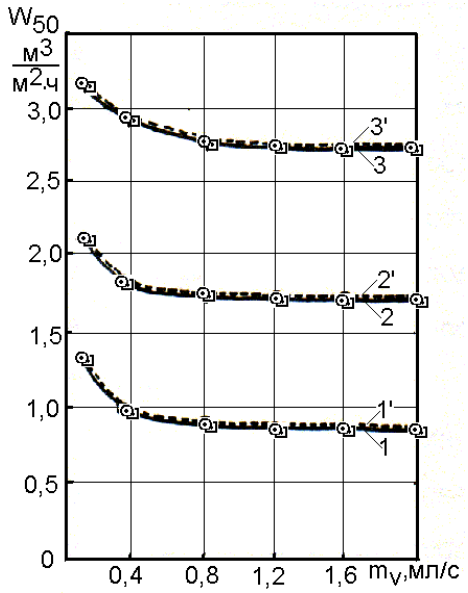


Рис. 4.30. Влияние скорости протока на производительность процесса в зависимости от тыльной (крив.1-3) и фронтальной (крив. 1'–2') подачи раствора и изменения плотности тока, в А/м^2: 1,1' – 300; 2,2' – 700; 3,3' – 1500. Условия: $[Fe(III)]_{исх.}$ – 3,6·10^{-2} моль/л; L = 0,5 см; $V_{р\text{-}ра}$ = 0,5 л; материал – ВИНН

Следовательно, скорость протока электролита должна оказывать существенное влияние на производительность этого процесса, если объемно-пористый электрод

работает в условиях предельного диффузионного тока. В этом случае ускорение протока раствора должно приводить к облегчению транспортной стадии подвода и отвода реагирующих частиц в зоне реакции, т.е. к более равномерному распределению их по толщине УВЭ и соответствующему повышению производительности процесса. Вместе с тем, численные расчеты свидетельствуют, что изменение эффективности процесса восстановления ионов Fe(III) до Fe(II) наблюдается лишь при небольших скоростях протока. В связи с этим важным представляется экспериментальная проверка этой зависимости.

Опытные данные показывают (рис. 4.30), что при изменении скорости протока значение W_{50} имеет тенденцию к снижению, причем с повышением плотности тока это изменение носит более плавный характер. Начиная со значений m_v=0,4-0,75 мл/с, производительность процесса не меняется. Следует отметить, что характер полученной зависимости соответствует данным численных расчетов по математической модели процесса. При этом, согласно экспериментальным данным, разницы в направлении подачи раствора в электрод не обнаружено.

Подобную зависимость W_{50} от скорости протока можно объяснить исходя из того, что предельный ток реакции $Fe(III) \xrightarrow{+e} Fe(II)$ на УВЭ в данных условиях не достигается. К аналогичному выводу приводят и данные численных расчетов по математической модели процесса. Кроме того, из расчетов следует, что с повышением скорости протока появляется область внутри электрода, в которой значения локальных плотностей тока и поляризация близки к нулю, т.е. восстановления ионов Fe(III) практически не происходит, причем эта внутренняя область по мере увеличения m_v расширяется. Однако, по достижении некоторых значений скорости протока, составляющих 0,8-1,2 мл/с, эта область практически не изменяется. При этом расчетные значения блики к данным, полученным экспериментальным путем, когда наклон кривых зависимости W_{50} - m_v переходит в горизонтальный участок.

В практическом отношении использование небольших скоростей протока через УВЭ позволяет снизить энергозатраты, а также предотвратить окисление ионов Fe(III) в электролитах железнения за счет снижения турбулизации потока.

Влияние материала и толщины пористого электрода. Работа УВЭ характеризуется совокупностью факторов, влияющих на протекание электрохимических процессов. В частности, отмечалось, что одним из важных является соотношение электропроводимостей электрода и раствора, которое определяет распределение поляризации внутри его при работе на предельном диффузионном токе. В этом случае

наиболее выгодным считается близкое равенство величин $\chi_т$ и $\chi_ж$, которое обуславливает наибольшую производительность процесса [85,94]. Свойства применяемого раствора электролита железнения, за исключением концентрации ионов Fe(III) в нем и pH раствора, в заданных условиях являются практически постоянными, включая электропроводимость, которая достаточно велика и не меняется во времени.

Для экспериментов по изучению влияния марок УВМ на изучаемый процесс была выбрана сравнительно небольшая плотность тока (300 А/м^2), чтобы предотвратить протекание побочных реакций выделения водорода и металлического железа. При этом найдено, что высокая производительность процесса на УВМ некоторых марок (КНМ-800Л, АНМ, ВНГ-50-2) кореллирует с данными по выходу по току, которые в данном случае составляют 100%, в то время как для ряда других материалов (КНМ, ТНГ, НТМ) выход по току равен 67-78%. Тот факт, что не обнаруживается явного влияния соотношения электропроводимостей твердой и жидкой фаз на производительность УВЭ, предполагает, что не должно быть существенной разницы в направлении подачи раствора на электрод, что и отмечалось в предыдущих сериях экспериментов (рис. 4.30).

При проведении экспериментов количество слоев углеродного материала каждый раз было таким, что реакционная поверхность пористого электрода увеличивалась пропорционально его толщине. Как видно из рис. 4.31, при изменении *L* от 0,3 до 0,9 см производительность процесса растет линейно с толщиной электрода, выход по току также увеличивается. При дальнейшем увеличении толщины электрода до 2,0 см значения производительности и выхода по току не меняются, оставаясь в пределах от 1,25 м^3/м^2·ч (при j = 300 А/м^2) до 6,3 м^3/м^2·ч (при j = 1500 А/м^2) и 99% соответственно.

Таким образом, толщина электрода ограничивается определенным значением, которому соответствует наибольшая величина производительности процесса. Следует отметить, что рассчитанное выше (разд. 4.3.1) значение максимальной толщины электрода, работающей в условиях предельного диффузионного тока в изучаемом процессе, составляющее ~ 0,3 см, отличается от наименьшей экспериментальной величины *L* (0,9 см), при которой достигается максимальное значение W_α. По-видимому, это связано с тем, что в данных условиях не вся толщина электрода работает на предельном диффузионном токе. Возрастание производительности процесса восстановления ионов Fe(III) до Fe(II) с толщиной электрода на первоначальном участке крив.1,2 (рис. 4.31) связано преимущественно с увеличением реакционной поверхности электрода.

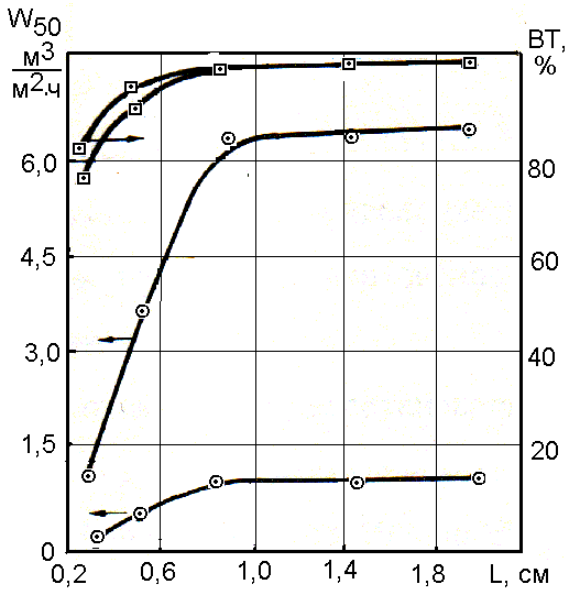


Рис. 4.31. Влияние толщины электрода на производительность (1,2) и выход по току (1’, 2’) реакции Fe(III)→Fe(II) при j_k, а А/м^2: 1, 1’ – 300; 2, 2’ – 1500. Условия: материал – ВИНН-250; подача раствора – фронтальная; m_v = 0,75 мл/с; $V_{р-ра}$ = 0,3 л

В дальнейшем, с ростом толщины УВЭ, производительность процесса остается постоянной (при L>1,0 см), такой ход кривых аналогичен расчетным зависимостям. Таким образом, в практическом отношении нет необходимости использовать в изучаемом процессе толстые электроды, и их толщина должна выбираться с учетом полученных данных.

Влияние температуры и исходной концентрации ионов Fe(III) в растворе. Железосодержащие растворы, применяемые в промышленности, условно подразделяются на холодные, работающие при температурах до 313 К, и горячие с интервалом рабочих температур 333-368 К [138-140]. В связи с этим представляет интерес изучение влияния температуры на электрохимическую регенерацию электролитов железнения на УВЭ.

С повышением температуры до 353 К скорость накопления ионов Fe(III) в электролите в условиях его прокачивания без наложения тока увеличивается на (3,6-7,1)·10^{-3} моль/л за 2-3 часа (рис. 4.32, крив. 1-3), т.е. окисление электролита можно считать довольно быстрым процессом, что согласуется с известными данными о его кинетике [141-143, 145].

При электрохимическом восстановлении ионов Fe(III) на УВЭ при j_k=300 А/м^2 с изменением температуры от 293 до 353 К время регенерации, как и следовало ожидать, снижается с 2,5 до 1,5 часов, а при j_k = 1500 А/м^2 – соответственно, с 0,6 до 0,25 часа. Вместе с тем, наряду с этим процессом, в условиях прокачивания электролита и его

турбулизации, должны протекать и окислительные процессы за счет взаимодействия ионов Fe(II) с кислородом воздуха. Тот факт, что в проводимых экспериментах скорость электрохимического восстановления превалирует над обратным процессом окисления, свидетельствует об эффективности разрабатываемой технологии регенерации.

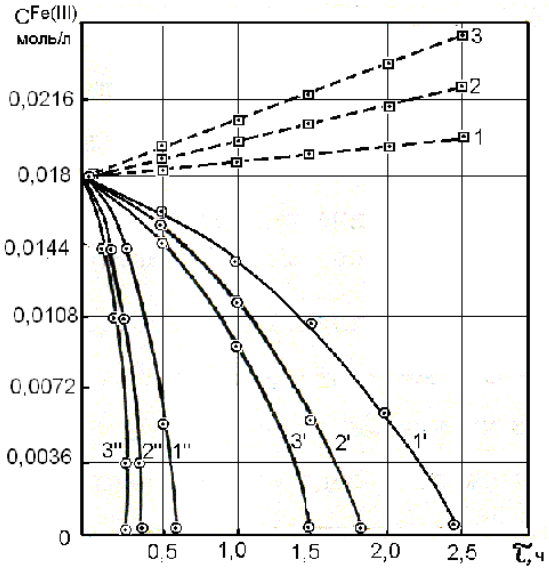


Рис. 4.32. Влияние температуры на окислительные (1-3) и восстановительные (1'-3' и 1"-3") процессы при изменении плотности тока, в А\м^2: 1'-3' 300; 1"-3" – 1500. 1,1', 1" 315 К; 2, 2', 2" – 353 К; 3,3',3" – 373 К. Условия: материал ВВП-66-95; m_v -0,75 мл/с

Исходная концентрация ионов Fe(III) должна оказывать влияние на работу УВЭ, аналогично известным данным о влиянии исходного количества других электроактивных веществ при их восстановлении на пористых электродах [84]. Полученные экспериментальные данные (рис. 4.33) показывают, что с увеличением количества ионов Fe(III) в растворе эффективность их электрохимического восстановления снижается, однако при повышении плотности тока от 300 до 1500 А/м^2 обеспечивается возможность поддерживать ее на достаточно высоком уровне.

Такой характер зависимостей находит подтверждение и в данных численных расчетов (разд. 4.2.3), из которых следует, что с повышением исходной концентрации ионов Fe(III) внутренняя зона электрода, в которой процесс их восстановления не происходит, расширяется. В этой внутренней области электродов значение поляризации и плотностей тока снижается, и электрохимический процесс восстановления локализуется у внешних сторон электрода.

Поэтому для более эффективного использования УВЭ необходимым условием является непрерывное проведение процесса регенерации во избежание накопления большого количества ионов Fe(III) в растворе [361]. На основе проведенных

исследований предложен ряд новых технических решений [362-365], позволяющих обеспечить эффективную регенерацию отработанных окисленных технологических железосодержащих электролитов.

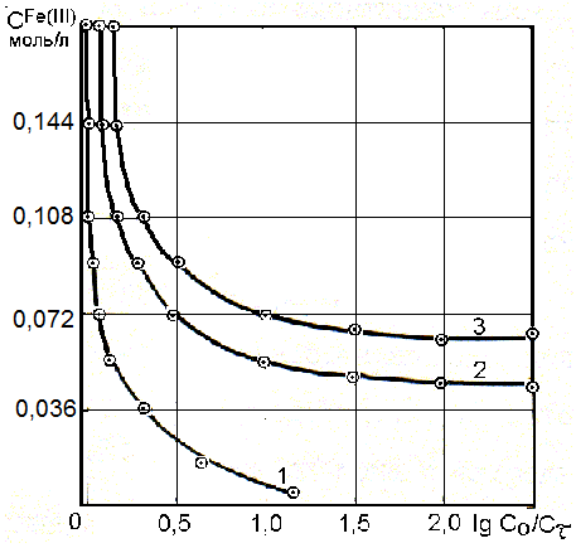


Рис. 4.33. Влияние исходной концентрации ионов Fe(III) на скорость их восстановления до Fe(II) при изменении j_k , в А/м^2: 1 – 300; 2 – 1000; 3 – 1500

По мере достижения минимальных остаточных концентраций ионов Fe(III) в них возможно поддерживать их концентрацию на допустимом уровне в постоянном режиме эксплуатации. Это даст возможность предотвратить сбросы концентрированных технологических растворов в водные объекты и обеспечить экологическую безопасность производства.

Исследование процесса с использованием импульсного тока. Литературные данные [366] свидетельствуют о возможности использования импульсных токов для управления процессами электролиза. Однако их применение для регенерации железосодежащих растворов в литературе не описано. Вместе с тем, результаты наших исследований дают основание предположить о целесообразности применения импульсных токов для интенсификации исследуемого процесса [361].

Исследования проводили в режиме импульсного тока П-образной формы с регулированием времени поляризации в импульсе 10-30 с при отношении длительности импульса к длительности паузы 2-10. Как видно из данных рис. 4.34Б, при $j^k_{имп}$ = 1000 А/м^2, увеличение скорости процесса по сравнению с тем же процессом на постоянном токе не наблюдается. В этих условиях, как было показано в предыдущих наших исследованиях, еще не достигается потенциал начала электроосаждения металлического железа, и восстановление ионов Fe(III) до Fe(II) происходит только за счет

электрохимических процессов. Более того, эта скорость несколько снижается за счет пауз тока. При повышении плотности тока в импульсе до 3000 и 5000 А/м^2 скорость регенерации электролита возрастает, причем второй из указанных режимов при $t^k_{имп}$: $t^k_{паузы}$ =30:10 обеспечивает более высокую скорость процесса по сравнению с режимом, когда время паузы превышает время протекания тока.

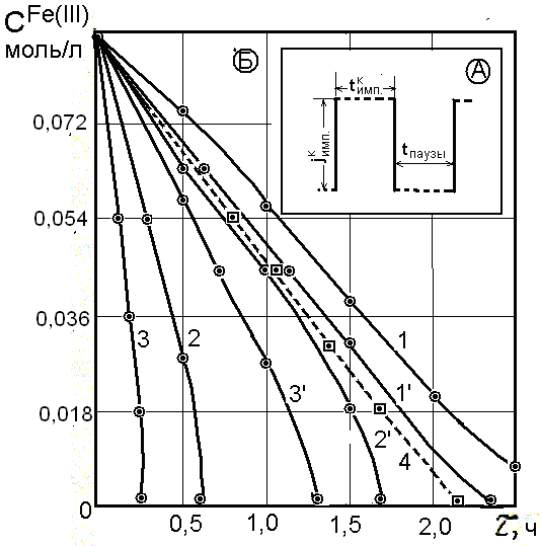


Рис. 4.34. Общий вид поляризующего импульсного тока (А) и влияние его скорость восстановления ионов Fe(III) в хлоридном электролите (Б) при изменении $j^k_{имп.}$ =1000 А/м^2 (1,1'); $j^k_{имп.}$ =3000 А/м^2 (2,2'); $j^k_{имп.}$ =5000 А/м^2 (3,3'); $j^k_{пост.}$ =1000 А/м^2 (4); $t^k_{имп.}$: $t_{паузы}$ = 30с : 10с (1,2,3) и 30с : 50с (1',2',3')

При повышении плотности тока в импульсе до 3000 и 5000 А/м^2 скорость регенерации электролита возрастает, причем второй из указанных режимов при $t^k_{имп}$: $t^k_{паузы}$ =30:10 обеспечивает более высокую скорость процесса по сравнению с режимом, когда время паузы превышает время протекания тока.

Возможным объяснением ускорения процесса при использовании импульсного тока является то, что при повышенной плотности тока в импульсе достигается потенциал выделения металла. При этом за период протекания катодного тока металл выделяется в виде рыхлого осадка с высокоразвитой реакционно-активной поверхностью. Этот процесс сопровождается одновременным электрохимическим восстановлением ионов Fe(III) до Fe(II) и выделением водорода. В период паузы тока происходит растворение осевшего на катоде металлического железа в кислом растворе, ускоряющейся благодаря протоку электролита.

Как следует ожидать, увеличение времени импульса (крив. 2, 3) приводит к осаждению большего количества железа в этот период и, соответственно, ускорению

процесса в целом. Исходя из результатов проведенных исследований, можно принять время электролиза $t_{имп}$ = 10:30 с. Экспериментально найдено, что при $t_{имп}$ = 30 с и $j^k_{имп}$ = 2500-3000 А/м^2, $t_{паузы}$ =3- 10 с, а при $j^k_{имп}$ = 5000 А/м^2 время паузы составляет 10-15 с. Непропорциональность отношения времени паузы к плотности тока в обоих случаях, по-видимому, связана с некоторым снижением выхода по току металла с возрастанием $j^k_{имп}$ в условиях эксперимента. Следует отметить, что оптимальное значение $t_{паузы}$ зависит и от ряда других факторов, влияющих на скорость осаждения железных покрытий [138-140]: температуры, pH, состава электролита, что может внести коррективы в указанный режим электролиза.

Практическое испытание предложенного метода и оценка его эффективности. Эффективность безреагентной электрохимической регенерации электролита для осаждения покрытия сплавом Fe-Ni на ПТЭ оценивалась на основании опытной проверки в условиях, близких к реальным. Вспомогательный электрод из УВМ марки КНМ располагался в рабочей ванне с обратной стороны рабочего анода электролизной ванны. Состав рабочего электролита, в г/л: $FeCl_2 \cdot 4\ H_2O$ - 550; $NiSO_4 \cdot 7H_2O$ - 45; HCl 35% 3-4мл/л; pH= 0,8-1,0. Содержание примесных ионов Fe(III) в электролите составляло 4,6 г/л, что в 20-25 раз выше допустимого. Величина габаритной катодной плотности тока составила $S_к^{габ}$ = 10-12 А/дм^2, соотношение $S_к^{габ}$: $V_{эл\text{-}та}$ = 1:0,35; $S_к^{габ}$: $S_а$ = 1:1, расстояние между электродами 60 мм. Толщина слоя УВМ = 1,5 см, линейная скорость прокачивания электролита - 0,2 см/с.

В результате, через 15 минут электрохимической обработки содержание ионов Fe(III) в электролите снизилось до 0,2 г/л, а за 25 минут – до следовых количеств, что обеспечивало регенерацию электролита в период его рабочего цикла.

Преимущества предложенной технологии состоят в следующем:

- снижение времени регенерации состава окисленных Fe-содержащих электролитов с нескольких часов до 15-20 минут и соответственно непроизводительных энергетических затрат на эту операцию в 3-4 раза, по сравнению с методом обработки на плоских электродах;

- обеспечивается безреагентность технологии регенерации Fe-содержащих электролитов и стабилизация их работы, по сравнению с методами введения восстановительных и комплексообразующих агентов в состав электролита, благодаря совмещению непрерывной регенерации с рабочим циклом электролитической ванны; в

результате снижение общей энергоемкости процесса получения покрытий на основе железа достигает 20-30%;

- восстановление качественного и количественного состава электролита способствует улучшению качества получаемых покрытий за счет предотвращения соосаждения в них примесных продуктов разложения органических добавок;

- предотвращаются сбросы отработанных, вышедших из строя Fe-содержащих электролитов, благодаря возможности их эффективной регенерации, что способствует увеличению длительности эксплуатации технологических растворов без слива в канализационные системы и экономит материальные ресурсы на 10-15 %; одновременно обеспечивается экологическая безопасность технологии железнения.

4.4. ВЫВОДЫ К ГЛАВЕ 4

1. Теоретическими и практическими исследованиями обоснована эффективность применения проточных трехмерных электродов в процессах безреагентной регенерации железосодержащих растворов, благодаря широкой, близкой к 1В, области потенциалов протекания целевого процесса Fe(III)→Fe(II), который лимитируется диффузией разряжающихся ионов с выходом по току, близким к 100%. Установлена последовательность протекающих электродных реакций и определены их кинетические параметры для возможности оптимизации процесса путем математического моделирования.

2. На основе численных расчетов по математической модели установлены основные закономерности электрохимических процессов, протекающих внутри ПТЭ из углеродно-волокнистых материалов, в зависимости от условий электролиза и параметров процесса. Установлены предельные условия электролиза, включающие значения габаритной плотности тока, толщины электрода, исходного содержания ионов Fe(III) в растворе, скорости протока раствора, концентрации электроактивных компонентов и др., обуславливающие эффективное использование активной поверхности ПТЭ и увеличение производительности процесса регенерации концентрированных растворов для их многократного использования и предотвращения сбросов в окружающую среду.

3. Рассчитаны и экспериментально обоснованы основные условия проведения процесса электрохимического восстановления ионов Fe(III) до Fe(II) на ПТЭ, включая выбор углеродных волокнистых материалов, изучено влияние технологических параметров на производительность процесса. Установлено удовлетворительное

совпадение расчетных данных, полученных с использованием математического моделирования процесса, с результатами экспериментов.

4. Определены оптимальные режимы электролиза с использованием постоянного тока, 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÷5,0 кг/ч на 1м^2 габаритной поверхности электрода, осуществляемое при $j^k_{\text{габ}}$ = 1000÷1300 А/м^2, m_v – (3÷5) $\cdot 10^3$ мл/с·см^2; L=0,5÷0,9 см; при затратах электроэнергии на целевой процесс 0,28÷0,36 квт·ч/кг. Предложено применение импульсного тока с регулируемыми величинами амплитуды и длительности импульса для ускорения процесса в 2-3 раза по сравнению с постоянным током. По этому способу амплитуда тока в импульсе составляет 1500÷2500 А/м^2, длительность катодного импульса - 10÷30 сек при отношении длительности импульса тока к длительности паузы (2÷10) : 1.

5. На основе проведенных исследований предложен ряд новых технологических решений и устройств для осуществления процесса регенерации концентрированных железосодержащих растворов на ПТЭ, отмеченных в разделе 1.2.2, позволяющих рекомендовать их к применению в практических процессах.

6. Метод безреагентной электрохимической регенерации окисленных электролитов железнения на ПТЭ рекомендован к практическому применению на предприятиях, связанных с получением железных покрытий, например, при восстановлении деталей сельскохозяйственных машин в Молдове. Показаны экономические и экологические преимущества предложенной технологии по сравнению с использованием обработки растворов на плоских электродах, а также применения веществ-добавок в составе электролитов для получения качественных покрытий железа и его сплавов.

Глава 5. КОМБИНИРОВАННАЯ ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКАЯ И БИОХИМИЧЕСКАЯ ОБРАБОТКА ВОДНЫХ СРЕД, СОДЕРЖАЩИХ БЕНЗОТИАЗОЛЫ

5.1. ПРОБЛЕМЫ ДЕСТРУКЦИОННОГО ОБЕЗВРЕЖИВАНИЯ ТРУДНОДЕГРАДИРУЕМЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ ЗАГРЯЗНЕНИЙ

Фотокаталитические процессы деструкции органических загрязнителей в водной среде можно разделить на три основных типа: гомогенные, гетерогенные [367, 368, 428] и смешанные [370]. Такие процессы могут также применяться в сочетании с другими физико-химическими и биохимическими методами. В случае растворимых органических токсикантов в окружающей среде предпочтение следует отдать гомогенным процессам, которые, благодаря прозрачности водной среды, обеспечивают более высокую доступность проникновения УФ-излучения вглубь раствора. В то же время гетерогенные процессы связаны с использованием твердых или коллоидных частиц, которые образуют мути и суспензии, тем самым снижая проникновение светового потока в более глубокие слои обрабатываемой воды. Таким образом, гомогенный фотокатализ является более эффективным по сравнению с другими его типами. Световое облучение в УФ-области инициирует в природной среде или в сточных водах формирование пероксидных соединений и образование различных активных радикалов.

Среди различных *d*-металлов (медь, марганец и др.) растворимые железо-содержащие соединения являются наиболее доступными и эффективными фотоиндукторами. Как было отмечено в разделе 1.3 настоящей работы, открытие Фентоном в конце XIX века фотокаталитического эффекта в системе «Fe^{3+}/H_2O_2/УФ-облучение» способствовало возникновению нового научного направления, развиваемого в рамках современной дисциплины «экологическая химия».

Это направление позволило дать объяснение процессам трансформации органических веществ в окружающей природной среде, которые получили развитие в разработке новых методов и средств очистки техногенных сточных вод и предотвращения их сбросов в окружающую среду.

Опасность представляют органические токсиканты, которые можно разделить на легко- и трудно- биологически деградируемые. Особую категорию веществ представляет ряд соединений, которые можно отнести к практически неразлагаемым обычными методами. Среди них – соединения из класса бензотиазолов, имеющие в своем составе бензольное кольцо, сопряженное с тиольным кольцом, с различными функциональными

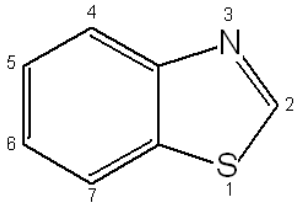
группами. Многотоннажный промышленный выпуск и разнообразное использование веществ этого класса приводит к их сбросам в природную среду и в сточные воды.

Несмотря на исследования последних лет в области фотокаталитической обработки водных систем, содержащих такие соединения, применение этого метода оказалось недостаточным для их полной деструкции в сточных водах. Это потребовало нового подхода путем сочетания фотокатализа с микробиологической деструкцией труднодеградируемых органических загрязнений [371, 377]. Как было показано [190, 217], последовательное применение этих процессов в ряде случаев приводит к образованию устойчивых для микробиологического разрушения промежуточных соединений, некоторые из которых могут обладать повышенной токсичностью. Поэтому проводимые нами исследования базировались на поиске условий совмещенного использования обоих методов в одном реакционном объеме.

5.2. ФОТО- И БИОДЕСТРУКЦИЯ КСЕНОБИОТИКОВ ИЗ КЛАССА БЕНЗОТИАЗОЛОВ В ВОДНОЙ СРЕДЕ

5.2.1. Деструкция бензотиазола (ВТ)

Бензотиазол (C_7H_5NS) с молярной массой 135,19 г/моль, структурной формулы:



производится в жидкой форме при температуре окружающей среды, температура кристаллизации –2 ^{o}C, кипения – 227-228°C, растворимость в воде – 4,3 г/л.

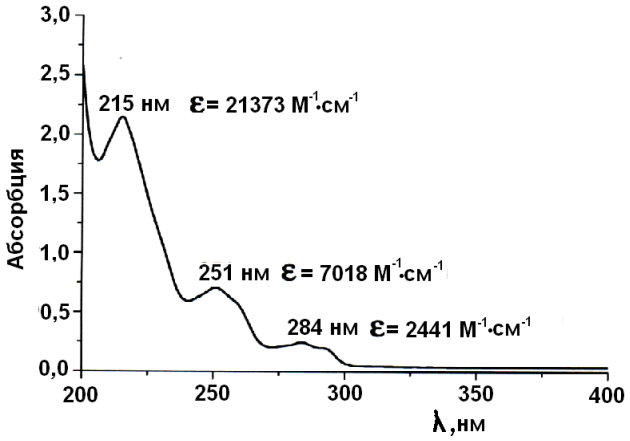


Рис. 5.1. Спектр в УФ-видимой области ВТ 0,1 ммоль в воде при pH = 7,0

В спектре абсорбции ВТ при УФ-облучении в видимой области (рис. 5.1) наблюдаются три максимума абсорбции. Для фотокаталитической деструкции ксенобиотика в водной среде нами были изучены в качестве фотоиндукторов ряд комплексных соединений железа: FeNTA – железный комплекс нитрилотриуксусной кислоты (NTA), TOKFe - триоксалатоферрат (Ш) калия ($K_3[Fe(C_2O_4)_3]\cdot 3H_2O$, ЦАКFe - цитратно-аммиачный комплекс Fe(Ш) общей формулы $[2C_6H_5O_7Fe^{III}\cdot C_6H_6O_7(NH_4)_2\cdot nH_2O]$, в котором Fe(Ш) связано в более прочный комплекс, а также перхлорат железа (Ш) $Fe(ClO_4)_3\cdot 9H_2O$ [372].

Для оценки роли соединений железа эксперименты на первой стадии проводили в отсутствие пероксида водорода в течение 120 часов облучения. Эксперименты показали, что прямой деградации ВТ путем фотолиза в отсутствие фотокаталитических агентов не наблюдается, что является следствием его высокой химической устойчивости. Эти процессы изучались нами с использованием растворов ВТ с исходной концентрацией 0,3 и 3,0 ммоль при двух различных pH (3,0, близкое к pH исходного раствора, и 7,5).

При pH = 3,0 (рис. 5.2А) фотодеструкция ВТ осуществляется в присутствии TOKFe на 75 и 100% за 120 часов и 40 часов при исходной концентрации 0,3 и 3,0 ммоль, соответственно.

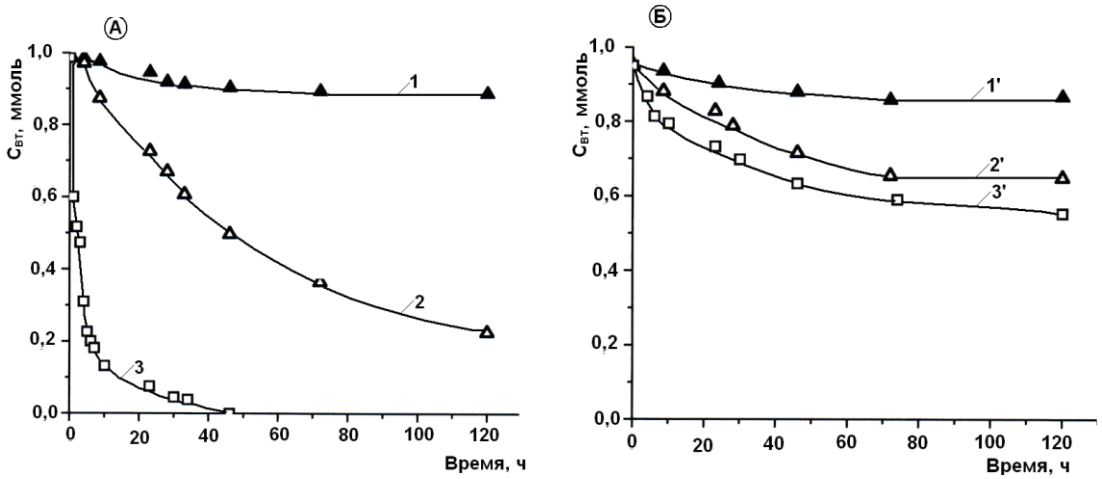


Рис. 5.2. Влияние ионов железа(Ш) на фотодеградацию ВТ (1,0 ммоль) при pH = 3,0 (А) и pH = 7,5 (Б): 1,1' – 0,3 ммоль Fe^{3+} (TOKFe) без облучения; 2,2' - 0,3 ммоль Fe^{3+} (TOKFe) с облучением; 3,3' - 3,0 ммоль с облучением

Деструкция ВТ в присутствии света более существенна при pH = 3,0, поскольку при pH = 7,5 деструкция составляет 37 и 75 %, соответственно (рис. 5.2Б). Этот результат может быть объяснен исходя из различия в поведении ионов Fe^{3+} при различных концентрациях и pH [373, 374]. При pH 3,0 ионы железа в растворе существуют преимущественно в мономерной форме $[Fe(H_2O)_5OH]^{2+}$, с более высокой фотохимической

активностью для генерирования радикалов $^{\bullet}OH$, которые обладают сильными окислительными свойствами. Вследствие этого они более активны для разрушения загрязнителей, присутствующих в водных растворах [375].

Напротив, при pH = 7,5 происходит образование осадка $Fe(OH)_3$ в аморфной форме, и квантовый выход радикалов $^{\bullet}OH$ на два порядка меньше, чем в случае $Fe(OH)^{2+}$. Кроме того, при этом значении pH концентрация свободных ионов Fe^{3+} низкая, и большая часть железа находится в форме оксигидроксидов или оксидов железа. Это дает основание заключить, что при pH = 6,0-7,0 и выше снижаются деструкционные свойства ионов железа вследствие слабой фотоактивности оксигидроксидов железа, что и следует из наших экспериментов.

В отсутствие светового воздействия в течение 120 часов исчезает только 10% ВТ. Этот слабый результат может быть объяснен классическим эффектом флокуляции солей Fe^{3+}. Проверка также подтвердила, что в условиях наших экспериментов комплексообразования между ВТ и Fe^{3+} не происходило. Данные по фотодеградации ВТ после 120-часового облучения приведены в таблице 5.1.

Таблица 5.1. Сравнительная характеристика степени фотодеструкции ВТ после 120 ч облучения в присутствии комплексных соединений железа

Аквакомплекс	**Условия**	**Степень деградации ВТ, в %**	
		pH = 3,0	**pH = 7,5**
ТОКFe	0,3 ммоль без hν	10	10
	0,3 ммоль с hν	75	37
	3,0 ммоль с hν	100	72
ЦАКFe	0,3 ммоль без hν	8	7
	0,3 ммоль с hν	50	48
	3,0 ммоль с hν	80	83

Вторая серия экспериментов в аналогичных условиях по фотоиндуцированию деструкции ВТ при УФ-облучении проводилась с применением ЦАКFe. В этом случае (таблица 5.1) процент фотодеградации ВТ при pH=7,5 выше, чем при использовании ТОКFe и возрастает с 37 и 72 % при концентрации комплексов Fe 0,3 и 3,0 ммоль, до 48 и 83 %, за 120 часов облучения, соответственно. Когда концентрация соединений железа повышается, то и деградация ВТ, соответственно, ускоряется. В то же время, в аналогичных условиях при pH=3,0 интенсивность фотодеструкции ВТ при использовании ТОКFe выше, и составляет 75 и 100 % по сравнению с 50 и 80 % для ЦАКFe.

Таким образом, данные, полученные в водном растворе, содержащем свободные ионы Fe(Ш), образующиеся в результате фотооблучения и разложения ТОКFe вследствие

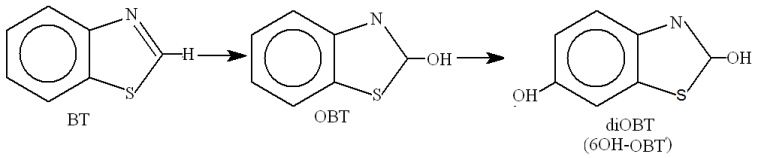
протекающих окислительно-восстановительных процессов, свидетельствуют, что деструкция ВТ меньше при pH=7,5, чем при pH=3,0. В противоположность этому, фотоактивность ЦАКFe, в котором Fe(Ш) находится в составе более прочного комплекса, в процессах деградации загрязнителей меньше зависит от pH, и он способен индуцировать деградацию ВТ почти в равной степени при обоих значениях изучаемых pH.

В то же время, процент фотодеградации при pH=3,0 для ЦАКFe намного ниже, чем в растворе, содержащем свободные ионы железа (Ш) при тех же их концентрациях: 50 и 75 % (0,3 моль) в присутствии ТОКFe и, соответственно, 37 и 48 % по сравнению с водными растворами комплекса Fe(Ш) при той же их концентрации. В обоих случаях, когда концентрация фотокатализатора выше, деградация ВТ ускоряется. Этот результат подтверждает, что комплексы ЦАКFe, так же как и ТОКFe, играют положительную роль фотоиндуктора для деградации ВТ. В то же время, эффективность деградации ВТ менее значительна в присутствии комплекса ЦАКFe: при pH = 7,5 она составляет 95 % ВТ после 24 ч облучения, а при pH=3,0 практически полное исчезновение ВТ достигается после 15 часов облучения.

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

$$Fe(OH)^{2+} \xrightarrow{h\nu} Fe^{2+} + HO^{\bullet} \qquad (5.1)$$

Общая схема деструкции ВТ в присутствии фотоиндуктора и микроорганизмов, согласно исследованиям [200, 201], может быть представлена в виде:



(5.2)

Во время облучения ВТ со смешанным комплексом ТОКFe, индуцирующим свободные ионы Fe(Ш), происходит образование повышенного количества фотопродуктов, однако аккумулирования промежуточных продуктов не наблюдается. Вместе с тем, в процессах фотодеградации ВТ не обнаруживаются 6-гидроксибензотиазол (6OH-ABT), который является основным идентифицированным продуктом при фотодеструкции ABT.

Введение H_2O_2 в реагирующую смесь существенно ускорило процессы фотодеградации ВТ. Эксперименты проводили при исходной концентрации ВТ 1,0 ммоль, а количество фотореагентов ТОКFe/H_2O_2 и ЦАКFe/H_2O_2 варьировали при молярных концентрациях ТОКFe и ЦАКFe, составляющих 0,3 и 3,0 ммоль к H_2O_2, соответственно, в их соотношении 1:1 при pH, равных 3,0 и 7,5. Данные экспериментов приведены в таблице 5.2.

Таблица 5.2. Сравнительная характеристика степени фотодеградации ВТ после 12 ч облучения в присутствии комплексных соединений железа с пероксидом водорода

Условия	**Степень деградации ВТ, в %**	
	pH = 3,0	**pH = 7,5**
ТОКFe:H_2O_2 по 0,3 ммоль без hν	15	13
ТОКFe/H_2O_2 по 0,3 ммоль с hν	77	45
ТОКFe/H_2O_2 по 3,0 ммоль с hν	100	95
ЦАКFe/H_2O_2 по 0,3 ммоль без hν	11	10
ЦАКFe/H_2O_2 по 0,3 ммоль с hν	68	64
ЦАКFe/H_2O_2 по 3,0 ммоль с hν	100	100

Как и следовало ожидать, (рис. 5.3), при наличии H_2O_2 в присутствии изучаемых комплексных соединений железа в присутствии H_2O_2 обеспечивается существенное ускорение фотодеградационных процессов.

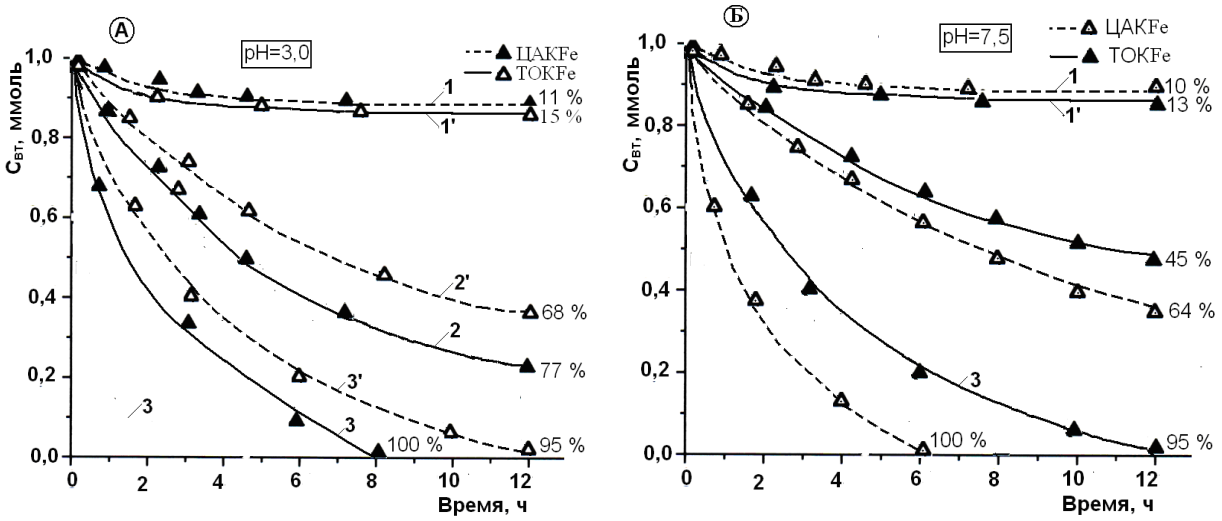


Рис. 5.3. Изменение степени фотодеградации ВТ (1,0 ммоль) при pH = 3,0 (А) и pH = 7,5 (Б) в зависимости от концентрации комплексных соединений железа и H_2O_2 при их молярном соотношении 1:1, в ммоль: 1,1’ – по 0,3 без облучения; 2,2’ - по 0,3 ммоль с фотооблучением; 3,3’ - по 3,0 ммоль с фотооблучением.
1, 2, 3 – фотокатализатор ЦАКFe; 1’, 2’, 3’ - ТОКFe

В аналогичных условиях по УФ-облучению ВТ с применением ЦАКFe/H_2O_2 и при их концентрации 0,3 ммоль за 12 часов облучения, процент фотодеструкции при pH=7,5 составил 64% по сравнению с 45% для ТОКFe/H_2O_2. В этих же условиях при pH=3,0 эффективность фотодеградации ВТ в присутствии пероксида возросла почти в 1,5 раза, в то время с ЦАКFe/H_2O_2 процент деструкции изменился незначительно. При повышении концентрации соединений железа и пероксида до 3,0 ммоль при pH=7,5, деструкция ВТ ускоряется до 95% за 12 часов облучения при использовании ТОКFe и до 100% в присутствии ЦАКFe. Это изменение еще более существенно при pH=3,0, когда практически полная деструкция ВТ протекает в присутствии ТОКFe до 100% за 6 часов, в то время как при использовании ЦАКFe 100 %-ная деструкция протекает за 12 часов облучения (рис. 5.3).

Таким образом, полученные данные свидетельствуют, что эффективность фотодеструкции ксенобиотика ВТ при использовании более прочного комплекса ЦАКFe при pH = 7,5 протекает более интенсивно, чем в присутствии ТОКFe. В отличие от этого, в присутствии комплекса ТОКFe при pH = 3,0, содержащего свободные ионы железа (Ш), процент фотодеградации ВТ заметно выше, причем для ЦАКFe. В обоих случаях, при более высокой концентрации фотокатализатора деструкция ВТ ускоряется.

Этот результат подтверждает, что комплекс ЦАКFe, наряду с ТОКFe, играет роль фотоиндуктора в процессах деструкции ВТ. В то же время, эффективность деградации ВТ менее значима в присутствии комплекса ЦАКFe при pH = 3,0, которая составляет 95 % за 12 часов облучения, чем при pH=7,5, когда за 6 часов она составляет 100 %. В этих условиях практически полное исчезновение ВТ в присутствии ТОКFe при pH = 3,0 достигается после 8 ч облучения, а при pH =7,5 - после 12 часов облучения.

Интересными представляются также результаты исследований по деструкции ВТ, фото-индуцированной другим соединением Fe(III) – перхлоратом $Fe(ClO_4)_3$, $9H_2O$ (таблица 5.3).

Таблица 5.3. Степень фото-деструкции ВТ в присутствии перхлората Fe(III) после 5-дневного воздействия

Концентрация перхлората Fe(III)	**0,3 ммоль**		**3,0 ммоль**	
	в темноте	**на свету**	**в темноте**	**на свету**
pH = 7	10 %	32 %	0%	12 %
pH = 3	10 %	77 %	0%	97 %

Медленная скорость исчезновения ВТ в более разбавленном растворе (1ммоль) в темноте может быть связана с флокуляцией в растворе соли Fe(III). На свету фотодеградация более эффективна при pH 3, чем при pH 7. Такой результат может быть объяснен присутствием мономерных частиц $Fe(OH)^{2+}$ при pH 3, которые являются наиболее эффективными продуцентами радикалов $OH^{\bullet}$. При pH 7 железо в основном присутствует в форме осадка $Fe(OH)_3$, при этом образование $OH^{\bullet}$-радикалов ингибируется. Соответственно, фотодеградация при pH 7 происходит очень медленно. Таким образом, основным параметром, контролирующим фото-редокс процесс, можно считать специфику образования определенных частиц Fe(III).

Изучение деструкции ВТ (1ммоль), индуцированной в присутствии другого комплекса железа – FeNTA (таблица 5.4) показало, что процесс является достаточно эффективным в области pH 7, подходящей для развития микроорганизмов [376-378]. При этом наблюдается четко выраженный эффект концентрации ксенобиотика: чем она выше, тем эффективнее протекает деструкция.

Таблица 5.4. Степень фотодеструкции ВТ в присутствии FeNTA после 6-дневного воздействия

Концентрация FeNTA	**0,5 ммоль**		**3,0 ммоль**	
	в темноте	на свету	в темноте	на свету
pH = 7.2	5 %	44 %	7 %	94 %

Воздействие света на активность микроорганизмов оценивалась по его ингибирующему эффекту на деструкцию ВТ (таблица 5.5).

Таблица 5.5. Влияние света на кинетику деструкции ВТ (1ммоль) микроорганизмами *R. Erythropolis* и *R. Rhodochrous*. Указанные величины времени соответствуют времени, необходимому для достижения соответствующего % деструкции ВТ

Концентрация микроорганизмов (мг/100мл)	***Rhodococcus Erythropolis***		***Rhodococcus Rhodochrous***	
	в темноте	на свету	в темноте	на свету
420	1h30 (100%)	24h (100%)	<30min (100%)	<30min (100%)
210	4h (100%)	48h (50%)	<30min(100%)	<30min (100%)
105	7h (100%)	48h (10%)	<30min(100%)	<30min (100%)

Очевидно, что свет оказывает большое отрицательное воздействие на микроорганизмы штамма *R.Erythropolis*, для всех исследованных концентраций. В противоположность этому, обнаружено, что штамм *R.Rhodochrous* не настолько чувствителен к воздействию света; кинетика деструкции ВТ всего лишь несколько замедляется при очень низких концентрациях микроорганизмов, например, при 10,5 мг/мл только 30% ВТ разрушается после 48-часового воздействия.

Интересно отметить также различное поведение двух изучаемых штаммов в условиях экспериментов: оба они образуют растворы розового цвета, но на свету *R. Erythropolis* меняют окраску с розовой на белую; в противоположность этому, *R. Rhodochrous* становятся коричневыми, указывая на происходящий синтез пигмента, возможно, каротиноидов. Учитывая такое воздействие света, для экспериментов по комбинированной фото-биодеструкции бензотиазолов были выбраны только микроорганизмы штамма *R. Rhodochrous.*

Совместное влияние указанных факторов в исследуемом процессе было показано, в частности, на основании исследования эффекта соли Fe(III) ($Fe(ClO_4)_3 \cdot 9H_2O$) на активность микроорганизмов (рис. 5.4). Влияние соли Fe(III) (3 ммоль) оценивалась по деструкции ВТ (1 ммоль) с помощью *R. Rhodochrous*. В присутствии соли Fe(III) проявляется повышение активности микроорганизмов, в частности, наблюдается ускоренное исчезновение первого промежуточного метаболита (гидроксибензотиазола - ОВТ). В то же время обнаружено быстрое увеличение концентрации второго метаболита (дигидроксибензотиазола, ди-ОВТ) и его дальнейшая метаболизация.

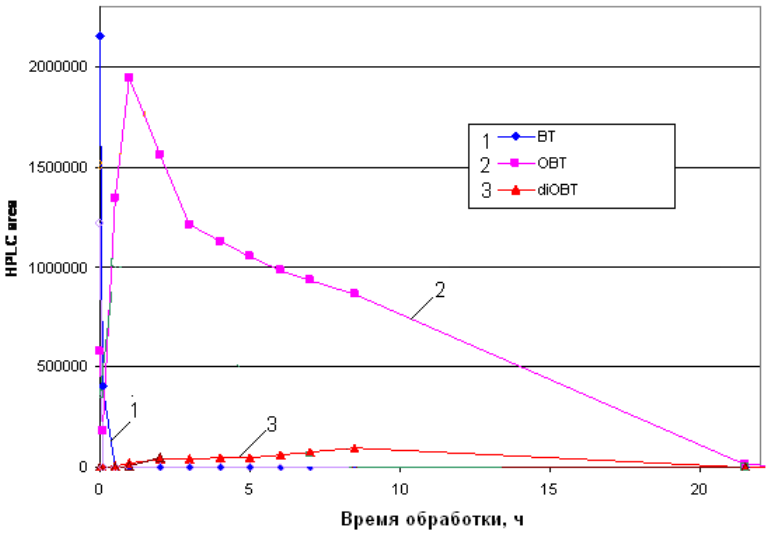


Рис. 5.4. Влияние перхлората Fe(III) ($Fe(ClO_4)_3 \cdot 9H_2O$) на деструкцию ВТ микроорганизмами штамма *R. Rhodochrous* в присутствии и в отсутствие света

Определение общего органического углерода (ТОС) в экспериментах по инкубации микроорганизмами *R. Rhodochrous* (105 мг/100 мл) ВТ (1 ммоль) показало (рис. 5.5), что в отсутствие света происходит полная минерализация ВТ в течение 10 часов. При этом небольшое остаточное количество ТОС может объясняться присутствием органического вещества в составе микроорганизмов.

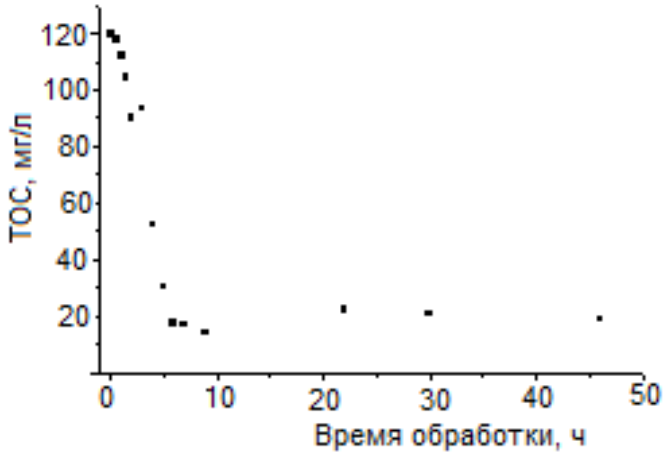


Рис. 5.5. Содержание общего органического углерода (ТОС) при обработке микроорганизмами раствора ВТ. Условия: *R.Rhodochrous* – 105 мг/мл; ВТ – 2 ммоль; естественное освещение

Сравнение деструкции ВТ в фотохимических и биохимических а также в комбинированных системах (таблица 5.6) показывает, что последние являются более эффективными, обеспечивая практически полное исчезновение ВТ в течение 0,5 ч. При этом первым из идентифицированных метаболитов разложения является ОВТ.

Таблица 5.6. Изменение степени трансформации ВТ и концентрации ОВТ в деструкционных процессах

Система:	**$Fe(ClO_4)_3$ (3,0 ммоль) +hν**	**FeNTA (3,0 ммоль) +hν**	***R.Rhodochrous* (ОВТ18)**	***R.Rhodochrous* (ОВТ18)+ $Fe(ClO_4)_3$ (3,0 ммоль)**	***R.Rhodochrous* (ОВТ18)+ FeNTA (3,0 ммоль)**
% деструкции ВТ	42% через 120 ч	94% через 120 ч	100% через 0,5 ч	100% через 0,5 ч	100% через 0,5 ч
Концентрация ОВТ (моль) через 8 ч обработки	не обнаружен	не обнаружен	0,39	0	0,72

В фотохимических процессах с использованием комплекса FeNTA в нейтральной области pH деструкция оказалась более эффективной, так как железо остается в растворимой форме в этих условиях [379]. В случае перхлорида Fe (III) большая часть железа осаждается в виде осадка, поэтому деструкции в течение 120 ч подвергается только 42% BT, что свидетельствует о невысокой фотохимической активности поверхности железосодержащих частиц.

При трансформации BT микроорганизмами процесс происходит настолько быстро, что не обнаруживается различия при использовании разных солей железа. В то же время дальнейшие исследования показали, что вид железосодержащей соли влияет на процессы последующей трансформации 1-го и 2-го метаболитов (OBT и di OBT, в соответствии со схемой 5.2). В то время как частицы перхлорида железа активируют трансформацию OBT и все его количество трансформируется через 7 часов эксперимента, комплекс FeNTA ингибирует процесс деструкции OBT; при этом происходит накопление обоих метаболитов в реакционной среде.

5.2.2. Деструкция аминобензотиазола (ABT)

Из семейства бензотизолов, помимо бензотиазола (BT), нами был выбран для исследований 2-аминобензотиазол (ABT), который также является устойчивым соединением в окружающей среде, мало подверженным биодеградации и фотолизу при солнечном облучении.

Спектр абсорбции ABT в УФ-области имеет два максимума при 229 и 260 нм (рис. 5.6) с соответствующими коэффициентами молекулярной абсорбции 5677 и 2166 $М^{-1}·см^{-1}$.

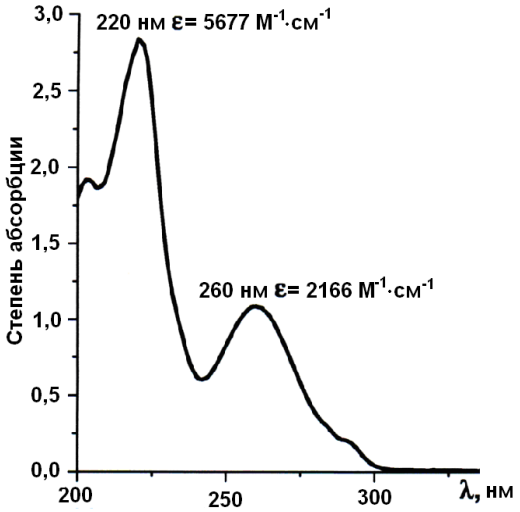


Рис. 5.6. УФ-спектр ABT - 0,5 ммоль, pH = 7,0

Кинетика фотодеградации АВТ в присутствии 0,5 ммоль раствора ТОКFe представлена на рис. 5.7.

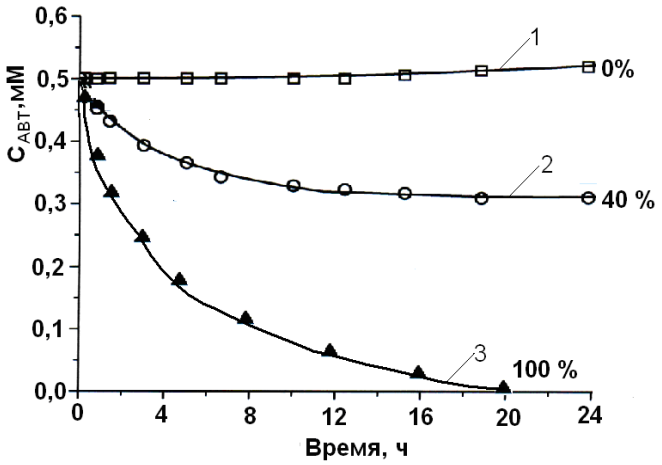


Рис. 5.7 Кинетика деградации АВТ: 1 – прямой фотолиз (365 нм); 2 – фотооблучение + ТОКFe (0,5ммоль); 3 – ТОКFe 0,5 ммоль + 0,5 ммоль H_2O_2 + фотооблучение

В условиях прямого фотолиза АВТ без добавок фотокатализатора при pH=7,0 никакой трансформации ксенобиотика после 24 часов облучения не наблюдалось (некоторое повышение концентрации АВТ на 5% связано с испарением воды во время опыта).

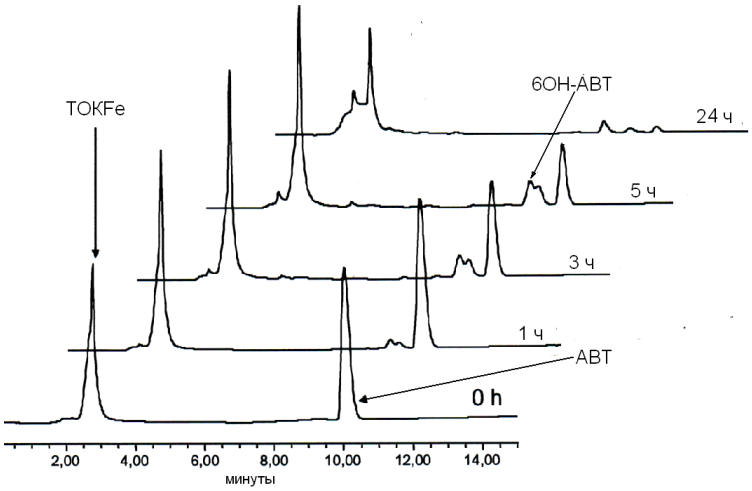
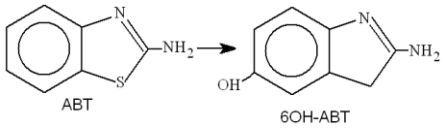


Рис. 5.8. Хроматограммы деградации АВТ (0,5 ммоль), полученные при УФ-облучении (365 нм) в присутствии ТОКFe /H_2O_2 (по 1,0 ммоль) и pH=7,0

Введение ТОКFe в водные растворы АВТ при фотооблучении при pH = 7,0 и 4,0 приводит к его деградации на 40% через 24 часа, что свидетельствует о фотоиндуцирующих свойствах этого железосодержащего соединения. При дополнительном введении в раствор 0,5 ммоль H_2O_2 степень деградации АВТ существенно увеличилась и за 20 часов фотооблучения она достигла 100 % [380].

Полученные хроматограммы HPLC, регистрируемые через различные промежутки времени, представлены на рис. 5.8. Как свидетельствуют полученные экспериментальные данные, в результате фотооблучения в присутствии ТОКFe/H_2O_2 и протекающих деструкционных процессов образуется новый побочный продукт, идентифицированный, согласно литературным данным [238] как 2-амино-6-гидроксибензотиазол (6ОН-АВТ):



(5.3)

Последний в дальнейшем трансформируется в другие продукты окисления, вплоть до минерализации (рис. 5.7) [372]. 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 в этих условиях, способствующим при фотооблучении в большей степени генерировать радикалы $^{\bullet}OH$ и обеспечивать тем самым повышение степени фотодеструкции органических веществ. В нейтральной области pH снижение концентрации АВТ в растворе может объясняться эффектом его адсорбции на образующихся флоккулах гидроксидных соединениях железа. Концентрация ТОКFe в растворе также снижается вследствие осаждения гидроксидных соединений железа (Ш).

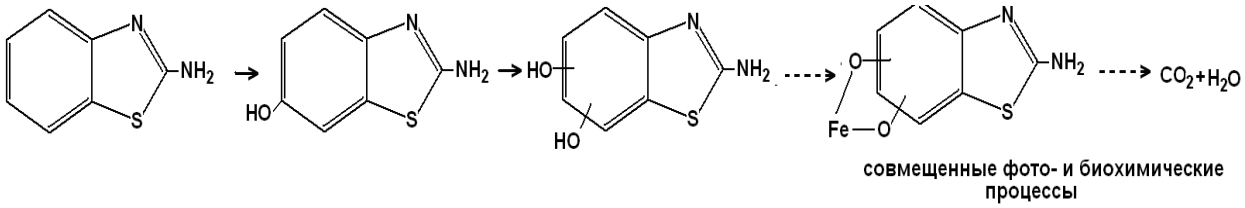


Рис. 5.7. Схема процессов фотодеструкции АВТ

Интересным представляется анализ содержания общего органического углерода (ТОС), которое вначале при фотоооблучении АВТ немного повышается, а затем снижается и далее стабилизируется. Такое повышение величины ТОС может быть связано с декарбонизацией аминокислот в этих условиях и образованием свободных аминов, что приводит к повышению величины pH до 8,5 (рис. 5.8).

Для изучения комбинированной фото- и микробиологической деструкции АВТ исходя из предшествующих экспериментов был выбран штамм *Rhodococcus Rhodochrous*, относительно устойчивый к воздействию УФ-облучения и способный разрушать бензотиазолы.

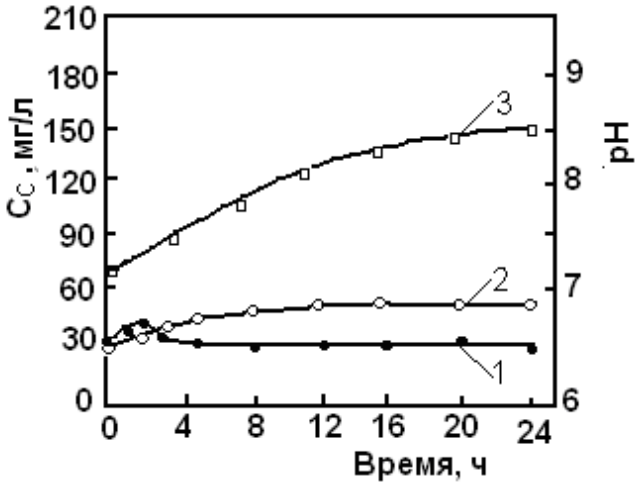


Рис. 5.8. Изменение содержания общего органического углерода (1), неорганического углерода (2) и pH (3) от времени фотооблучения

В качестве железосодержащей соли был выбран комплекс FeNTA, показавший достаточно высокую фотоактивность в области pH 7, сопоставимой с областью микробной активности. Более того, FeNTA рассматривался как модель органического комплекса, существующего в природной водной среде.

Результаты исследований показали (рис. 5.9), что АВТ используется бактериями и в присутствии, и в отсутствие света, хотя в этих условиях степень деструкции АВТ крайне низка и не превышает 6%. Существенного влияния облучения на этот процесс не выявлено.

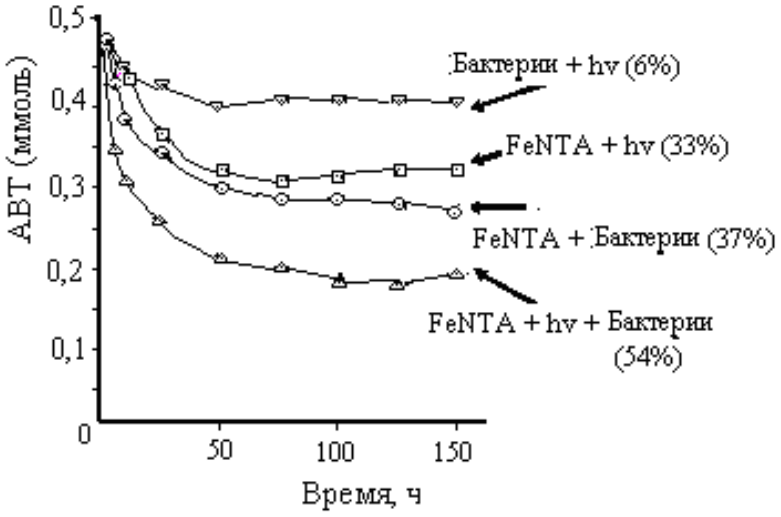


Рис. 5.9. Деструкция АВТ в разных условиях экспериментов: [FeNTA]=0,5 ммоль, [*R. Rhodochrous*] - 105 мг/100мл, pH=7,0. Процент (%) деструкции рассчитывался по истечении 150 часов обработки

Однако комбинированное использование FeNTA и облучения оказалось более эффективным для деструкции АВТ (33%). В этом случае деструкция может происходить благодаря внутримолекулярному фото-редокс процессу в комплексе FeNTA, приводящему к образованию ряда свободных радикалов ($^{\bullet}OH$, $CO_3^{\bullet-}$, $RCO_2^{\bullet}$).

Отметим, что повышение концентрации микроорганизмов и FeNTA позволило обеспечить практически полную деструкцию АВТ (рис.5.10).

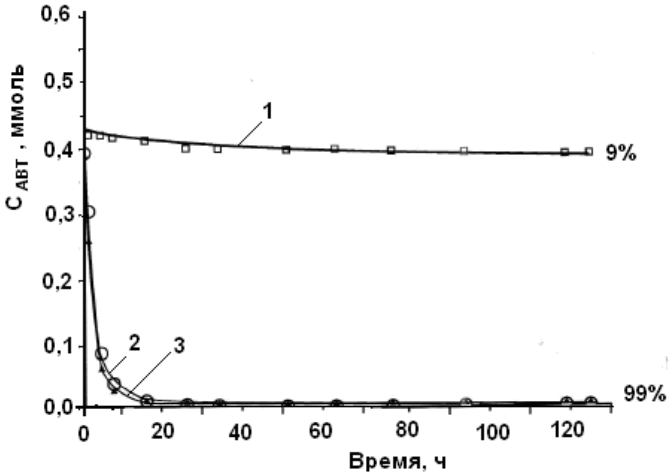


Рис. 5.10. Кинетика биодеградации АВТ с помощью бактерий *R. Rhodochrous*: при УФ-облучении (крив. 1); в присутствии FeNTA при УФ-облучении (крив. 2), FeNTA в отсутствие облучения (крив. 3). [FeNTA]=2,5 ммоль, [*R. Rhodochrous*] - 420 мг/100мл, pH=7,0

При всех исследованных условиях основным промежуточным соединением биотической и абиотической деструкции АВТ являлся 2-амино-6-гидроксибензотиазол (6ОН-АВТ), идентифицированный методом ЯМР (рис. 5.11). Этот интермедиат также наблюдался в случаях биодеструкции ВТ и ОВТ различными штаммами *Rhodococcus*. Заметим, что 6ОН-производные бензотиазолов, по данным, полученным в лаборатории Laboratoire Synthèse et Etude de Systèmes à Intérêt Biologique, Universite Blaise Pascal, Clermont-Ferrand, France (метод microtox®) [238], проявляют меньшую токсичность, чем исходные вещества.

Исследования, проведенные методом ^{31}P NMR *in vivo,* позволили проследить отклик бактерий штамма *R.Rhodochrous* по отношению к различным видам экологического стресса, с учетом изменения маркеров энергетического метаболизма, таких как величина внутриклеточного pH и концентрация АТФ. Найдено, что эти индикаторы не изменяются по сравнению с контрольными условиями во время протекания процессов фото- и биодеструкции, т.е. тогда, когда бактерии подвергаются воздействию потенциально

токсичных соединений, таких как 2-аминобензотиазол, FeNTA, продуктов их трансформации и радикалов.

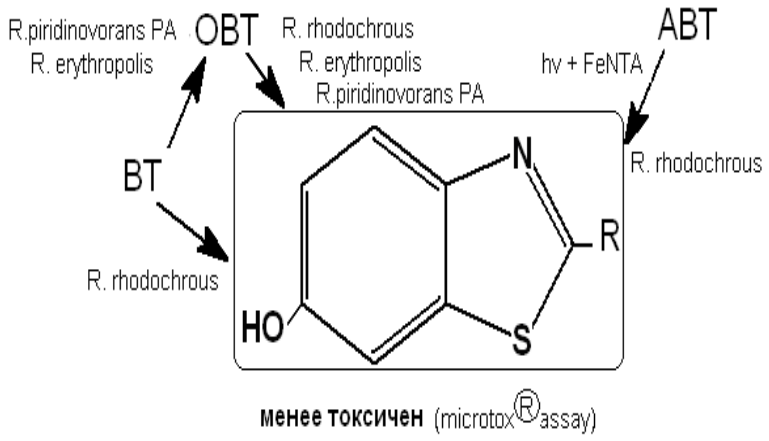


Рис. 5.11. Биотический и абиотический пути образования 6OH-ABT

Удивительным результатом стала также выявленная способность штамма *R.Rhodochrous* OBT18 очень быстро восстанавливать нормальный градиент pH и уровень АТФ при продувке кислорода, даже после длительного периода аноксии. Такие данные показывают, что этот вид бактерий очень хорошо адаптирован к жизни в постоянно меняющейся среде с индуцированием различных видов стресса.

Изучение изменения концентрации растворенного железа во время деструкционного процесса показало, что в отсутствие бактерий эта величина не менялась со временем (рис. 5.12). В то же время концентрация растворенного железа существенно снижалась при наличии микроорганизмов в системе. При облучении это снижение еще более увеличивалось.

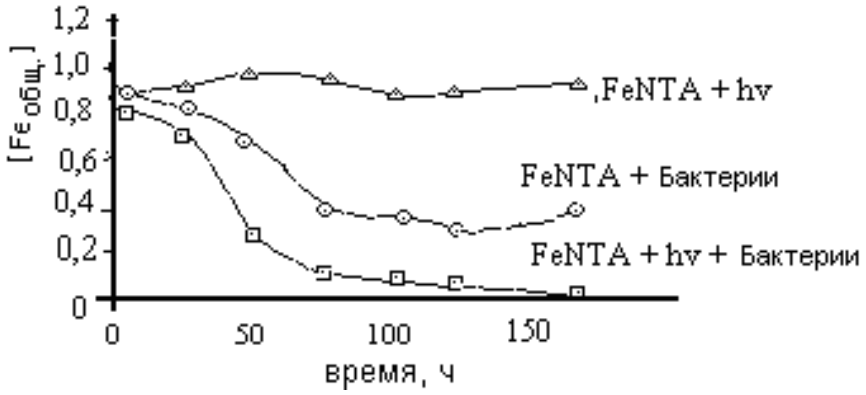


Рис. 5.12. Зависимость концентрации растворенного железа в инкубационной среде от времени процесса

5.2.3. Синтез интермедиата 2-амино-6-гидроксибензотиазола (6ОН-АВТ) и изучение его деструкции

Для более подробного исследования механизма деструкции АВТ, изучалась фото-деструкция интермедиата 6ОН-АВТ - главного промежуточного продукта, обнаруженного во всех исследованных процессах (рис. 5.13).

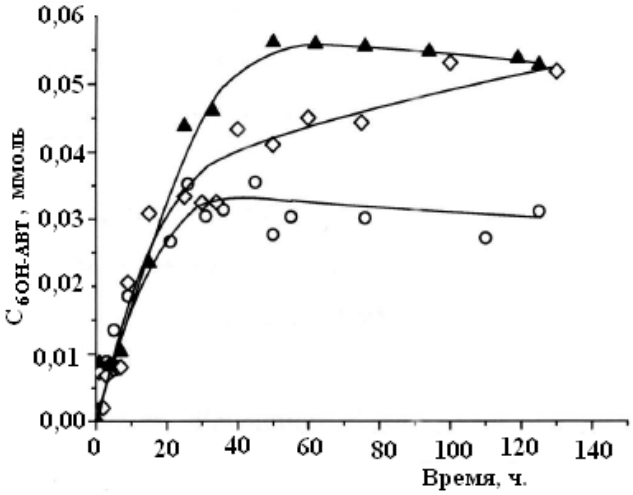


Рис. 5.13. Изменение концентрации 6ОН-АВТ, образующегося в результате фотохимической обработки FeNTA при pH 4,0 (1), pH 7,0 (2) при биодеградации в присутствии *R. Rhodochrous* (3). [АВТ]=0,5 ммоль, [FeNTA]=1,0 ммоль

С этой целью специально проведен синтез 6ОН-АВТ в соответствии со схемой, описанной Lau и Gompf [382] (рис. 5.14).

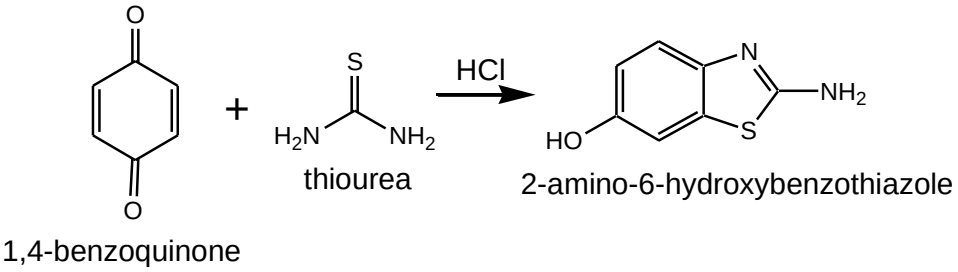


Рис. 5.14. Схема синтеза 6ОН-АВТ

Фотодеструкция 6ОН-АВТ (0,1 ммоль) проводилась в присутствии и в отсутствии FeNTA при двух его концентрациях (0,2 ммоль и 1,0 ммоль) (рис. 5.15). При этом наблюдался прямой фотолиз 6ОН-АВТ (17% после 140 ч облучения). Введение FeNTA существенно увеличивало деструкцию этого соединения. С повышением концентрации FeNTA степень деструкции еще более увеличивалась (40% при 0,2 ммоль и 88% при 1,0

ммоль). При этом кинетика фотодеструкции 6ОН-АВТ в присутствии комплекса железа аналогична кинетике деструкции АВТ.

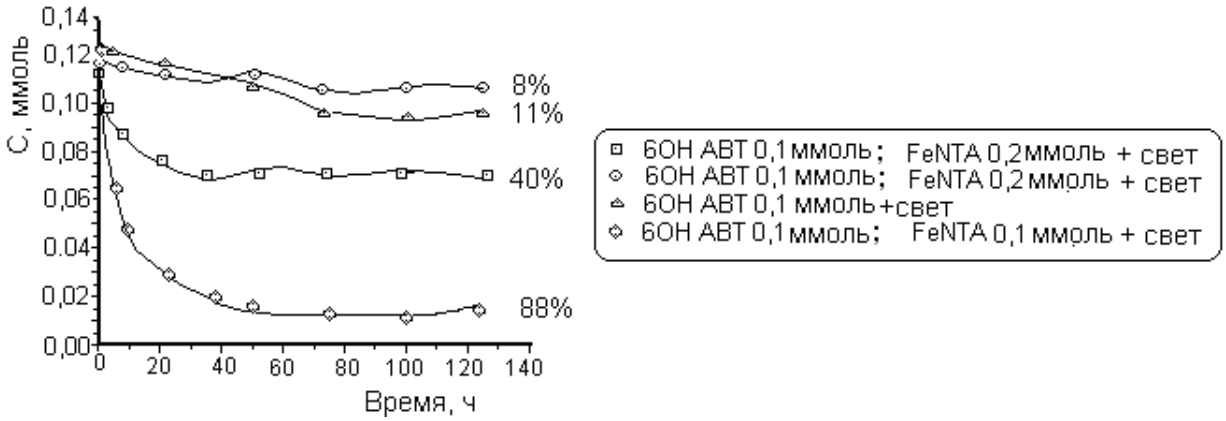


Рис.5.15. Фотодеструкция 6ОН-АВТ

Изучение кинетики деструкции 6ОН-АВТ (рис. 5.16) показало, что в присутствии только бактерий достигается 17% деструкции, в то время как при освещении в присутствии бактерий эта величина составляет 52%. В этом случае, в отличие от деструкции АВТ, виден положительный эффект облучения. Этот результат согласуется с кинетикой возникновения 6ОН-АВТ при разложении АВТ (рис. 5.10) и не может объясняться только фотохимическим разложением 6ОН-АВТ. Здесь видно положительное влияние комбинации двух указанных факторов. Такой результат также не противоречит наблюдаемому накоплению 6ОН-АВТ в системах с присутствием только одних бактерий при деструкции АВТ.

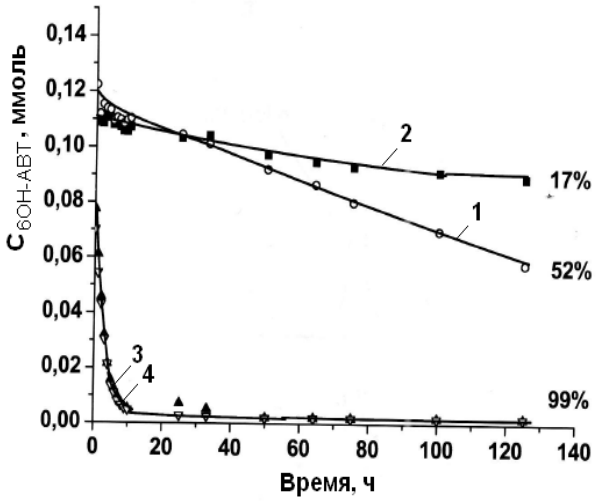


Рис. 5.16. Кинетика деструкции 6ОН-АВТ микроорганизмами *R. Rhodochrous* в комбинированных условиях: 1- бактерии+облучение; 2 – бактерии; 3 – FeNTA+бактерии; 4 – FeNTA+бактерии+облучение. [6ОН-АВТ]=0,12 ммоль; [FeNTA]=1,0 ммоль

В системах бактерии + FeNTA как в присутствии, так и в отсутствие облучения деструкция 6ОН-АВТ происходит достаточно быстро, вплоть до практически полного разложения в течение 25-30 ч. Присутствие комплекса железа в комбинированной системе существенно ускоряет процесс деструкции токсиканта, что находится в соответствии с данными по деструкции АВТ.

Таким образом, экспериментально показано, что комбинированная система, включающая использование соединений Fe, облучения и бактерий, оказалась наиболее эффективной для деструкции АВТ и промежуточных соединений его разложения. Соединения Fe оказывают положительное влияние в присутствии микроорганизмов или при облучении. Для фотохимического процесса такой результат не является удивительным и объясняется образованием различных видов активных радикалов. идентифицированных ранее [383]. Однако влияние солей Fe на микробиологический процесс оказалось неожиданным и не вполне изученным. Так как в состав оксигеназ, вовлеченных в процесс деструкции ксенобиотиков, обычно входит Fe, то вполне вероятно, что железо из состава вводимых комплексов может захватываться/поглощаться микроорганизмами, приводя к активации этих ферментов. Железо может являться лимитирующим фактором для жизнедеятельности таких бактерий. Тем не менее, механизм переноса железа в штамме *Rhodococcus* неизвестен, однако NTA описан как потенциальный сидерофор. При этом общим идентифицированным промежуточным соединением в изучаемых процессах является 6ОН-АВТ.

5.3. ФОТО-БИОХИМИЧЕСКИЙ РЕАКТОР ДЛЯ КОМБИНИРОВАННОЙ ОБРАБОТКИ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ

Для осуществления комбинированных фотокаталитических и биохимических процессов обработки вод, загрязненных стойкими органическими соединениями, был специально разработан и испытан реактор многоцелевого назначения, который может быть использован для деструкционной обработки растворов, содержащих различные органические загрязнители (рис. 5.17) [384].

Установка включает корпус, в котором размещены лампы УФ-облучения (1) и U-образные проточные цилиндры (1) из кварцевого стекла. Цилиндры снабжены системой очистки их внутренней поверхности с помощью щеток (2), соединенных с эксцентриковым механизмом (4) и электроприводом (3). В установке предусмотрена

возможность дополнительного барботирования воздуха (5) через кварцевые цилиндры для усиления фоторедокс-процессов.

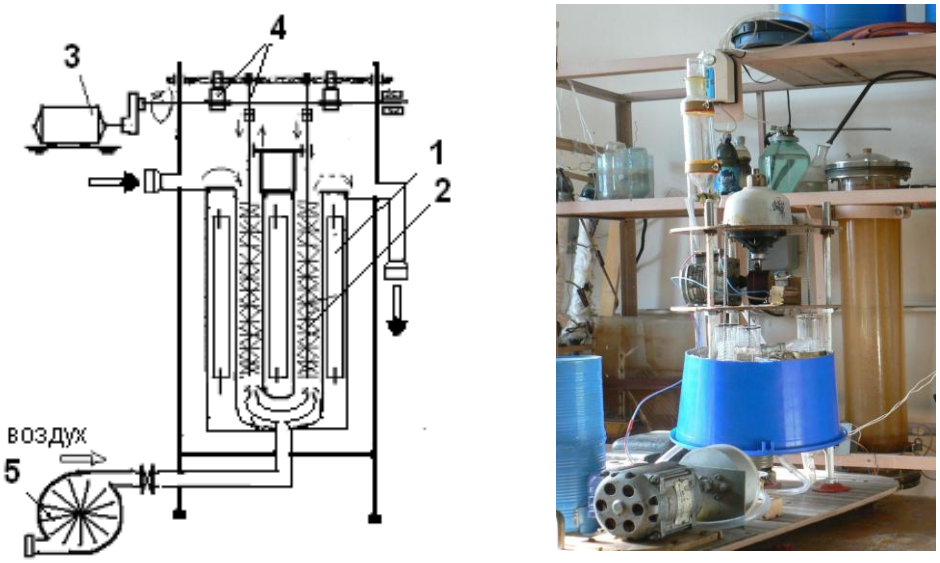


Рис. 5.17. Схема и общий вид установки динамического действия (проточного типа) для фотокаталитической деструкции стойких органических соединений. Обозначения по тексту

В экспериментах по тестированию разработанной установки использовались два вида источника УФ-излучения. Первый вид представлял собой погружную лампу низкого давления в кварцевом цилиндре (PL-S Philips, 9W), 95% излучения которой соответствовали длине волны 253,7 нм. Другая используемая лампа высокого давления DRP-400, 400 W характеризовалась широким спектром длин волн в пределах 280-400 нм. Доза УФ-облучения в этом случае составляла 12-20 мДж/см^2.

Экспериментально было обнаружено, что использование лампы высокого давления не позволяло достичь достаточной степени деструкции ВТ, которая не превышала 20% в течение 180 мин обработки. Кроме того, наблюдался нежелательный нагрев обрабатываемого раствора. Поэтому в дальнейших экспериментах применялась только лампа низкого давления. Работа предложенного реактора испытывалась как в стационарных условиях, так и при различных условиях, включая скорость протока обрабатываемого раствора, концентрацию загрязнителя ВТ, фотоиндуктора, pH и другие технологические параметры. В основной серии экспериментов в рабочий раствор, содержащий 2 ммоль ВТ, вводился пероксид водорода (33% H_2O_2) – 0,1-0,2 мл/л и триоксалоферрат калия ($K_3[Fe(C_2O_4)_3] \cdot 3H_2O$) – 0,01-0,02 моль/л при pH=7,0. Объемная скорость протока раствора через реактор составила 2 л/ч.

Было показано, что интенсивность деструкционных процессов позволяет достичь 70–80% деструкции ВТ в течение 180 мин обработки. Протекание процесса деструкции и образование промежуточных соединений контролировалось с помощью газо-жидкостного хроматографа HPLC. Во всех случаях наблюдался легкий сдвиг pH (на 0.25-0.3 ед.) в щелочную область. Анализ хроматограмм показал, что по мере исчезновения пиков, относящихся к ВТ, появлялись новые пики, соответствовавшие ОВТ и другим продуктам деструкции, высота которых увеличивалась со временем обработки.

Кроме описанного реактора, нами предложен ряд установок гибридного типа, сочетающих физико-химические и микробиологические процессы обработки загрязненных водных систем [386-391, 429]. Один из разработанных реакторов включал использование естественного солнечного излучения для снижения энергетических затрат на проведение фотодеструкционных процессов [392].

5.4. ВЫВОДЫ К ГЛАВЕ 5

1. Обоснованы преимущества фотокаталитических гомогенных процессов, по отношению к гетерогенным и смешанным, для деструкционной обработки труднодеградируемых токсикантов (бензотиазолов) с использованием фотокатализа и микробиологической обработки. В этой связи актуальным является процесс совмещения в одной технологической операции взамен последовательной обработки.

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

3. Показана возможность использования микроорганизмов штамма *Rhodococcus Rhodochrous* для деструкции бензотиазолов в условиях совмещенной фото- и миробиологической 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 по отношению к световому воздействию. Это обусловило постановку дальнейших исследований с использованием *R. Rhodochrous* при

оценочном соотношении количества фотоиндуктора к концентрации микроорганизмов 1ммоль : (250÷500) мг.

4. Установлено, что введение пероксида водорода в фотокаталитические системы ускоряет деструкционные процессы, однако в совмещенных фото- и биохимических процессах его введение губительно сказывается на микроорганизмах, поэтому в этих условиях пероксид не использовался.

5. Найдено, деструкция ВТ обеспечивается в условиях как фото-каталитического процесса при УФ-облучении (hν), 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.

6. В условиях обработки АВТ в присутствии фотоиндуктора ТОКFe/H_2O_2 его фотокаталитическое разложение, без учета образования интермедиатов, достигается за 20 часов, а в условиях совмещенной обработки FeNTA/*R.Rhodochrous* достигается деструкция АВТ в течение 15-20 ч как при УФ-облучении, так и без него. Показано, что в присутствии этих двух типов фотоиндукторов, а также при отдельной и совмещенной фото- и микробиологической обработке основным интермедиатом является 2-амино-6-гидроксибензотиазол (6ОН-АВТ), который является менее токсичным, чем АВТ.

7. Проведен специальный синтез 6ОН-АВТ и изучена кинетика его деструкции. Показано, что этот интермедиат является более устойчивым, чем исходный АВТ, и 88% степень его деструкции в присутствии FeNTA (1,0 ммоль) достигалась за 50-60 ч обработки, а в совмещенном фото-и биохимическом процессе время его деструкции снижалось до 10 ч. При этом кинетика фотодеструкции 6ОН-АВТ в присутствии комплекса железа аналогична кинетике деструкции АВТ.

8. Предложен новый тип комбинированного фото- и био реактора проточного типа, обеспечивающий совместное фотокаталитическое и микробиологическое воздействие. Интенсификация процесса обеспечивается за счет барботирования воздуха, обогащенного кислородом. В реакторе производится непрерывная или периодическая очистка внутренней поверхности кварцевых стенок реактора для сохранения их проницаемости для светового облучения и улучшения массообменных процессов. Кроме того, разработан ряд других реакторов гибридного типа, которые могут быть использованы для деструкции стойких органических соединений в водных растворах.

6. КОМБИНИРОВАННЫЕ ФЕРРИТИЗАЦИОННЫЕ ПРОЦЕССЫ ОБРАБОТКИ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ СТОЧНЫХ ВОД

Применение ферритизационных методов очистки многокомпонентных сточных вод позволяет решать ряд важных технологических, экологических и социально-экономических проблем [393, 409]. К ним относится возможность удаления из техногенных сточных вод ионов тяжелых металлов (ИТМ), находящихся в виде водорастворимых комплексных соединений в широких пределах pH, например, аммиачных комплексов. Другая проблема, решаемая ферритизационной технологией, состоит в легкости удаления образующихся осадков из обработанных сточных вод как в гравитационном, так и в магнитных полях. Это становится возможным благодаря высокой гидравлической крупности частиц, кристаллической структуре осадков и их ферромагнитным свойствам. Известно [267], что в реальных системах очистных сооружений затраты на осветление обработанной воды, обработку коагулянтами для отстаивания осадков в отстойниках и их последующее обезвоживание составляют до 60% от общих капитальных и эксплуатационных затрат на очистку сточных вод. Третья важная проблема технологии водоочистки, решаемая с помощью ферритизационных методов, состоит в возможности получения химически стойких осадков в виде оксидных структур с низкой вымываемостью компонентов при хранении и утилизации, по сравнению с гидроксидами [256-260]. С одной стороны, благодаря таким свойствам осадка обеспечивается повышенная степень очистки сточных вод от ИТМ, а с другой – решается важная экологическая проблема предотвращения загрязнения почвы и воды при хранении осадков. Кроме того, ферритизационная технология открывает новые пути утилизации осадков с оксидно-шпинельной структурой. Отметим, что например, что гидроксидные соединения тяжелых металлов, выделяемые из сточных вод традиционными технологиями, несмотря на большие усилия исследователей, не имеют реальных путей утилизации.

6.1. ЭЛЕКТРОКОАГУЛЯЦИННЫЕ ПРОЦЕССЫ ВОДООЧИСТКИ

6.1.1.Особенности электрохимических процессов с использованием растворимых железных электродов

Электрохимический метод обработки сточных вод, содержащих ионы тяжелых металлов, основан на растворении железных электродов под действием постоянного, реверсивного или периодического тока с обратным регулируемым импульсом [394]. В

результате на электродах протекает ряд электрохимических процессов, а в водной среде - окислительно-восстановительные реакции с образованием гидрооксидных осадков, которые затем претерпевают фазово-дисперсные превращения, приводящие к формированию оксидных структур. Свежеобразованные частицы оксидов и гидроксидов металлов характеризуются повышенной адсорбционной способностью, а оксиды - химической стойкостью, низкой вымываемостью компонентов при хранении и утилизации. При этом применение метода электрохимической коагуляции (отдельно или в сочетании с электрофлотацией либо с другими методами) позволяет осуществлять наиболее эффективную и глубокую очистку сточных вод.

Интенсивность электрохимического процесса во многом определяется скоростью электродной реакции, т.е. плотностью тока на соответствующих электродах, а также соотношением зоны собственно электрохимической реакции ко всему объему электрохимического аппарата.

В процессах электрохимической коагуляционной очистки воды наиболее удобным параметром регулирования является напряжение, определяющее величину тока и энергоемкость очистки. Баланс составляющих напряжения на электролизере:

$$U = \varphi_a - \varphi_к + IR \qquad (6.1)$$ [395],

где φ_a - потенциал анода, зависящий от системы металл-электролит (в данном случае железо-вода с примесью ионов металлов, кислотных остатков и др.), $\varphi_к$ - потенциал катода. Потенциал анода может изменяться в достаточно широких пределах (до нескольких вольт), потенциал катода подвержен меньшему изменению. Основная часть падения напряжения *IR* приходится на омическое сопротивление, зависящее от конструкции электролизёра, степени пассивации электрода, обусловленной присутствием анионов-пассиваторов или ПАВ, и от ряда других факторов.

Электропроводность раствора в межэлектродном пространстве χ определяется рядом факторов:

$$\chi\,(T,\alpha, C_{Fe}, C_{ос.}) = \chi_o\, f_1(\alpha) f_2(T)\, f_3(C_{Fe})\, f_4(C_{ос})\, f_5(C_{шл.}) \qquad (6.2)$$ [395],

где χ - значение электропроводности на входе в электролизер, Т - локальное значение температуры, α -газосодержание. При низком содержании примесей в очищаемой воде на величине χ может сказываться изменение концентрации образующихся продуктов электролиза: ионов растворяющегося металла (C_{Fe}), повышающих электропроводность, гидроксидных или оксидных частиц $(C_{ос})$, которые при недостаточно высоком

массообмене и массоперносе в реакторе снижают электропроповодность в межэлектродном пространстве, а также трудно удаляемая с анодной поверхности пассивная оксидная и шламовая пленка ($C_{шл.}$).

С достаточной степенью точности можно принять, что плотность тока в межэлектродном зазоре определяется законом Ома, т.е. без учета других эффектов:

$i = \chi\ (U - \Delta\varphi)/h$ (6.3) [395],

где h – величина межэлектродного зазора в реакторе, $\Delta\varphi$ - сумма анодного и катодного перенапряжений. В связи с изменением физико-химических свойств газожидкостной смеси, находящейся в межэлектродном пространстве, и при образовани шламовой или пассивной пленки на анодной поверхности, электросопротивление может изменяться на десятки процентов и соответственно меняется энергоемкость процесса очистки.

При электрохимической очистке возможны два механизма удаления примесей:

1. Редокс-процесс, приводящий к переводу примесей в нерастворимую форму, например, при протекании реакций типа:

$Cr_2O_7^{-2} + 6Fe^{+2} + 14H^+ \rightarrow 6Fe^{+3} + 2Cr^{+3} + 7H_2O$ (6.4.),

в результате чего при достижении соответствующих значений гидроксидообразования:

$Fe^{+3} + 3OH^- \rightarrow Fe(OH)_3\downarrow$ (6.5)

$Cr^{+3} + 3OH^- \rightarrow Cr(OH)_3\downarrow$ (6.6)

происходит удаление и железа и хрома в виде твердой фазы.

2. Адбсорбционный механизм, при котором удаление примеси осуществляется за счет ее адбсорбции на гидроксиде железа.

Возможны и сочетания обоих механизмов в одном процессе.

В работе проф. Дикусара А.И. с сотр. [396] выведено уравнение константы скорости реакции удаления примесей, учитывающее электрохимический и адсорбционный механизмы, обуславливающие эффективность процессов водоочистки:

$$\kappa = \Gamma_{\infty\,i}\eta\frac{IA}{VnF} \quad (6.7),$$

где V — объем раствора, A — атомный вес растворяемого металла, I— ток, nF—величина заряда, переносимого в реакции растворения (F — константа Фарадея), η— выход металла по току.

Поэтому интенсифицирующими факторами в таких процессах водоочистки являются увеличение скорости анодного растворения (ηI) и адсорбируемости примесей (Γ_∞).

При использовании импульсного биполярного тока существует область оптимального соотношения $Q_а/Q_к$, при которой выход железа по току резко увеличивается. При

пассивации, обусловленной, например, нитрат-ионами, оптимальное соотношение $Q_a/Q_к$ лежит в пределах 3÷6, смещаясь в область меньших значений при уменьшении концентрации NO_3^-. Этот факт очень важен и с практической точки зрения, поскольку скорость очистки при ηI_a=const будет тем выше, чем меньше длительность катодного импульса $\sum \tau_k^i$.

Таким образом, если для поддержания η = max безразлично, каким образом достигается то или иное оптимальное соотношение $Q_a/Q_к$, то для увеличения скорости очистки следует уменьшать длительность катодного импульса за счет увеличения катодной плотности тока.

6.1.2. Влияние ионов Cr(VI) на электрохимические процессы водоочистки

Во многих случаях в составе многокомпонентных сточных вод содержатся ионы Cr(VI), которые обуславливают специфику электрохимической технологии водоочистки. Как правило, механизм такой обработки определяется совокупностью нескольких последовательно протекающих реакций и процессов (раздел 1.4). При этом происходит прежде всего анодное растворение металлического железа, и, соответственно, в прикатодной области вследствие электролиза молекул воды выделяется водород и наблюдается смещение pH обрабатываемой среды в щелочную область за счет образования и накопления групп OH^-. В присутствии бихромат- или хромат-ионов в объеме раствора происходит химическое восстановление ионов Cr(VI) ионами Fe^{2+}, а также гидроксидом железа $Fe(OH)_2$.

Формирующиеся в этих условиях свежеобразованные частицы гидроксидов металлов обладают повышенной адсорбционной способностью по отношению к загрязняющим веществам органической природы, а также вследствие адсорбции частично снижают концентрацию сульфат- и хлорид ионов, а также других ионов, обусловливающих жесткость воды. Ограничивающим фактором процесса электролиза при электрокоагуляционной очистке водных растворов от ионов Cr(VI) является пассивация анодной поверхности, затрудняющая растворение металла. В то же время интенсификация очистки достигается путем повышения эффективности анодного растворения железа.

В условиях электрокоагуляционной очистки хромсодержащих сточных вод важным фактором, обеспечивающим эффективность очистки, является отношение количества пропущенного электричества к единице объема очищаемой воды в единицу времени. При этом ограничивающим фактором является величина достигаемого тока или плотности

тока при заданной конструкции электролизера. Снижение энергоемкости процесса возможно за счет уменьшения омических потерь в электролизере при использовании конструкции, обеспечивающей малое межэлектродное расстояние.

В проведенных нами исследованиях процесса электрокоагуляционной очистки Cr-содержащих сточных вод обнаружено повышенное количество восстановленного хрома (Ш) относительно удельного количества растворенного железа на единицу затраченного электричества. Так, теоретический расход электричества для растворения 1 г металлического железа составляет 0,96 Ампер-часов, а удельный расход ионизированного железа Fe^{2+} для восстановления Cr(VI) до Cr(III), в соответствии со стехиометрией окислительно-восстановительной реакции (VI.4), должен составить 3,22 г. Однако в реальных условиях количество восстановленного трехвалентного хрома по отношению к 1 г образовавшихся ионов Fe^{2+}, составляет 3,4-3,5 г. Такое превышение количества восстановленного Cr(III) может быть объяснено несколькими причинами:

1. Возможным протеканием процессов прямого электрохимического восстановления ионов $Cr_2O_7^{-2}$ и CrO_4^{2-}-ионов на катоде из разбавленных растворов сточных вод по реакциям (I.47) [24].

2. Высоким выходом по току растворяющегося железа в анодных процессах в присутствии окислителей, установленным рядом исследований. В частности, Я.М. Колотыркин и соавт. [397] отмечают увеличение скорости анодного растворения железа в определенной области потенциалов при введении бихромат-ионов. В работе [398] подобное увеличение скорости анодного растворения железа связывают с непосредственным участием молекул окислителя в электрохимической стадии анодного процесса по механизму комплексообразования:

$$\mathrm{Me + mOx \rightarrow Me(Ox)} \begin{cases} \rightarrow \mathrm{Me^{n+} + mOx^{n+}} \\ \rightarrow \mathrm{Me(Ox)_m^{n+} + ne^-} \\ \quad \downarrow \\ \quad \mathrm{Me^{n+} + mOx} \end{cases} \qquad (6.8)$$

При этом окислитель может играть роль катализатора.

3. Возможное смещение pH в прианодной зоне в кислую область до значений ≤ 2, что обуславливает, наряду с электрохимическим, также частичное химическое растворение железа. Это приводит к дополнительному образованию ионов Fe^{2+} и соответствущему повышению количества восстановленных форм Cr(III) .

4. В работе [399] отмечается, что в присутствии окислителей в анодных процессах может происходить образование промежуточных низковалентных частиц и их

последующее химическое окисление, приводящее к повышенным значениям выхода по току. Предполагается, что образование термодинамически устойчивого иона Me^{2+} может частично протекать как электрохимическим путем, так и химическим – окислением промежуточной низковалентной частицы по реакции. При этом промежуточная низковалентная частица $(MeA\rho)_{адс}^{1+\sigma-\rho}$ может окисляться бихромат-ионом:

$$(Me\ A\rho)_{адс}^{1+\sigma-\rho} + (1-\rho)/6\ Cr_2O_7^{2-} + 7/3(1-\sigma)H^+ \leftrightarrow$$
$$\leftrightarrow Me^{2+} + \rho A^- + (1-\sigma)/3\ Cr^{3+} + 7/6(1-\rho)H_2O \qquad (6.9)$$

В связи с этим, представляют интерес результаты исследований, проведенные в ИПФ АН Молдовы [396], связанные с изучением кинетики удаления хрома при гравиметрическом измерении скорости растворения железа в условиях вращающегося металлического цилиндра. Как видно из рис. 6.1А, при достаточно большом количестве пропущенного электричества удельная скорость растворения железа оказалась независима от состава раствора, температуры и плотности тока, и равной фарадеевской величине в расчете на образование Fe(II), т.е. суммарной электродной реакцией является растворение железа: $Fe \rightarrow Fe^{+2} + 2e$.

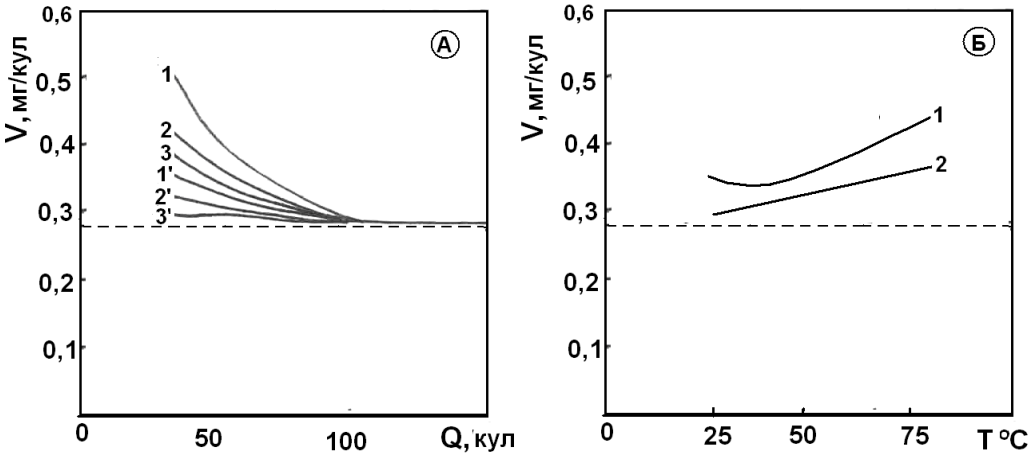


Рис. 6.1. Изменение удельной скорости анодного растворения железа в зависимости от количества пропущенного электричества (А) и тепературы (Б) при следующих условиях:

(А) в растворе, содержащем: 1-3 - 100мг/л Cr(VI), 1'-3' - 100 мг/л Cr(VI)+1000мг/л SO_4^{2-} при температуре, ^{0}C: 2,3' – 23; 3,2' – 53; 1,1' - 88

(Б) в растворе, содержащем: 1 - 100мг/л Cr(VI), 2 - 100 мг/л Cr(VI)+1000мг/л SO_4^{2-} при плотности тока, А/см^2: 1 – 0,012; 2 – 0,062

Пунктиром показана расчетная (фарадеевская) скорость растворения, из условия, что в раствор переходит Fe^{2+} ($n_{эф}$ = 2) [396]

Однако при малом времени обработки наблюдалось превышение над фарадеевским растворением железа, которое зависело от температуры раствора (максимальное превышение наблюдалось при температуре ~ 90°С) (рис. 6.1Б).

Повышение количества растворенного железа с увеличением концентрации окислителя и со сдвигом pH в кислую область косвенно свидетельствуют в пользу приведенного механизма химического окисления низковалентных промежуточных частиц, объясняющего причину высоких значений выхода по току ионов Fe^{+2} в процессах электрохимической обработки Cr–содержащих сточных вод.

Из представленных данных следует вывод, что степень очистки раствора от хрома (VI) при растворении железа определяется количеством пропущенного электричества и величиной выхода по току образующихся ионов Fe^{+2}, либо промежуточных коротко живущих низковалентных частиц, влияющих на величину выхода по току. При этом скорость генерирования восстановителя – ионов Fe^{+2} является лимитирующей стадией процесса очистки от ионов хрома (VI), а скорость объемной химической реакции восстановления ионов $Cr_2O_7^{2-}$ до Cr^{3+} высока и не влияет на общую скорость процесса.

6.1.3. Особенности электрохимической очистки металл-содержащих сточных вод в отсутствие ионов Cr(VI)

В случае отсутствия ионов Cr(VI) в сточных водах как окислителя электрохимически образованных ионов двухвалентного железа, имеется проблема перевода их в трехвалентное состояние для получения гидроксидов. Изучение кинетики окисления ионов Fe^{2+} до Fe^{3+}, кислородом воздуха, описанное в [400], показало, что скорость накопления ионов Fe^{3+} прямо пропорциональна скорости барботирования газа в раствор до определенных пределов, а затем ограничивается скоростью его диффузии через поверхность раствора. Такой процесс связан с дополнительными энергетическими затратами для непрерывного барботирования воздуха в обрабатываемую сточную воду и невозможностью регулирования необходимой степени окисления железа для обеспечения соотношения количества ионов Fe^{2+}:Fe^{3+}=1:2, необходимого для последующего образования ферритного осадка.

Для эффективной очистки многокомпонентных сточных вод от ионов тяжелых металлов и органических загрязнителей нами был предложен и испытан комбинированный процесс [401], осуществляемый на установке, приведенной на рис. 2.4. Процесс предусматривал возможность окисления ионов Fe^{2+}до Fe^{3+} путем введения в

электрохимически обработанную воду пероксида водорода, а также диспергированного магнетита в качестве катализатора ферритизации образующихся осадков.

Раствор-аналог многокомпонентных сточных вод, содержащих ионы тяжелых металлов (Zn, Ni, Cu) и органические вещества (синтетический краситель кислотный синий КС-2К), и заданное количество пероксида водорода (H_2O_2), вводился в электрокоагулятор с растворимыми плоскими железными электродами. Количество вводимого H_2O_2 расчитывали исходя из стехиометрии реакции $Fe^{2+} + H_2O_2 \rightarrow Fe^{3+} + OH^{\bullet} + OH^{-}$, и обеспечения соотношения Fe^{2+}: Fe^{3+}, близкого к 1:2. При подаче поляризующего тока на электрокоагулятор происходило растворение железных анодов с формированием суспензии гидроксидов железа и других тяжелых металлов, которая самотеком отводится в реактор-смеситель, снабженный нагрвателем и мешалкой, в который вводилась добавка диспергированнго магнетита (Fe_3O_4) для инициирования процесса ферритизации образующейся суспензии. Для устранения пассивации электродов и повышения электропроводности в состав сточных вод вводили хлорид натрия из расчета 50 мг/л.

После смешения суспензии, поступающей из электрокоагулятора, и ферритизированного осадка, смесь насосом подавалась в фотокаталитический проточный реактор-ферритизатор, снабженный вращающимся щеточным механизмом для очистки внутренней поверхности реактора, изготавливаемого из кварцевого стекла. Снаружи его размещены лампы УФ-излучения и отражатель.

Испытания проводили на модельном растворе сточных вод объемом 10 л, содержащих по 50 мг/л ионов цинка, никеля и меди, соответственно, $pH_{исх.}$= 6,5. Обработку проводили в проточных условиях при линейной скорости протока 1 см/с в электролизёре с растворяемыми железными электродами из низкоуглеродистой стали марки ст.3 с анодной плотностью тока 2 А/дм^2.

Эффективность очистки определяли по содержанию ионов тяжелых металлов в обработанной воде, остаточное количество красителя оценивали спектрофотометрическим методом. Величину рабочего тока определяли на основании тока *I*, расходуемого на удаление каждого из металлов из сточных вод по отдельности, согласно формуле [24]:

$$I = Q/t = v\, C_0\, b\, 3656/t\,, \text{ откуда } b = \frac{It}{vC_0 3656} \qquad (6.10),$$

где *Q* - количество электричества, которое необходимо пропустить через сточные воды для удаления ионов тяжелых металлов; *v* – объем сточных вод в электролизере, л; C_0 – исходная концентрация компонентов в сточных водах; *b* – удельный расход металлического железа, необходимый для удаления из сточных вод 1 г компонентов; *3456*

– расходный коэффициент, соответствующий количеству кулонов электричества, необходимого для электролитического растворения 1 г металлического железа; q – расход сточных вод, проходящих через электролизер, л/с; t – время обработки сточных вод, с. При этом наибольшую из найденных величин считали рабочей.

Как следует из полученных данных (таблица 6.1), условия очистки сточных вод от ионов тяжелых металлов обеспечивают практически 99,6-99,8 %-ную степень очистки воды, при этом удельный расход анодно растворяемого железа составляет примерно в 2,5-2,8 раза больше суммарного содержания ионов металлов в обрабатываемой воде.

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

№	Условия обработки			Выходные параметры процесса					Удельный расход железа, в г, на очистку 1 г ИТМ	Расход электро-энергии, Вт·ч/л обр.воды
	H_2O_2 мл/л	Fe_3O_4, г/л	УФ-облу-чение, Дж/см^{2}мин	Остаточное содержание компонентов, мг/л				Удельн. восприимчивость осадка, см^3/г		
				Ni^{2+}	Zn^{2+}	Cu^{2+}	Орг. краситель			
1	0,5	1,0	20	0,1	0,08	0,1	Отс.	2,5	2.5	3,3
2	1,0	0,5		0,07	0,08	0,09	Отс.	2,3	2,8	3,5

Очистка воды от органического компонента - красителя в процессе электрохимической обработки обеспечивается за счет нескольких процессов: окислительно-восстановительной деструкции на электродах, в объеме раствора в присутствии пероксида водорода с разрушением хромофорных групп [311], а также вследствие адсорбции на образующихся частицах гидроксидов и оксидов металлов. Полная минерализация органических веществ протекает под действием УФ-излучения вследствие образования активных радикалов (гл. 5).

Для получения ферритизированных осадков были испытаны два варианта описываемой технологии водоочистки. Первая включала ввод частиц магнетита совместно с пероксидом водорода в очищаемую воду и электрохимичскую обработку суспензии в электрохимическом реакторе (таблица 6.1). В результате такой обработки образовывались осадки черного цвета, характерные для магнетита, обладающие ферромагнитными свойствами, определяемыми с помощью постоянного магнита. Обработанная вода быстро осветляется. Однако со временем электролиза наблюдалось зашламление электродов, что требовало переключения их полярности, либо других мер активации.

По второму варианту электрохимической обработке в электрореакторе подвергалась вода с добавкой 0,5 мл/л пероксида водорода, в результате чего образовывалась суспензия темно-коричневого цвета, характерного для гидроксидов железа в смеси гидроксидами других металлов. Эта суспензия затем вводилась в реактор-смеситель и подвергалась нагреву до 65-70 ^{o}C. В результате такой гидротермической обработки протекали процессы фазово-дисперсных превращений гидроксидов металлов с формированием оксидно-шпинельной структуры осадка черного цвета с ферромагнитными свойствами.

Измеренная величина удельной магнитной восприимчивости ферритизированных осадков в сухом состоянии, полученных по обоим вариантам, составляла 2,3-2,5 см^3/г. Учитывая идентичность полученных ферромагнитных свойств осдков и выскую степень очистки аналогов сточных вод, можно считать оба варианта технологии приемлемыми для практическй реализации.

В исследуемой системе в присутствии ионов тяжелых металлов происходит формирование сложных кристаллических структур типа шпинелей, согласно реакции общего вида:

$$xMe^{2+} + (3-x)Fe^{3+} + 6OH^- \rightarrow Me_xFe_{3-x}(OH)_6 + ½\,O_2 \rightarrow Me_xFe_{3-x}O_4 + H_2O \qquad (6.11).$$

Введение в обрабатываемую среду пероксида водорода, обеспечивающего необходимое окисление ионов Fe^{2+}до Fe^{3+}, приводит к образованию ряда активных радикалов под воздействием УФ-облучения (гл.5). Обладая высокими значениями свободной отрицательной энергии, они термодинамически проявляют высокие реакционные окислительные свойства по отношению к органическим веществам, окисляя сложные органические молекулы до более простых соединений по механизму отщепления атома водорода с образованием молекулы воды по реакции общего вида: $RH + {}^{\bullet}OH \rightarrow {}'R + H_2O$, либо по реакциям другого типа. Из них наибольшей активностью обладает радикал $^{\bullet}$OH. способствующий фотокаталитической деструкции органических соединений по схеме: $RH + {}^{\bullet}OH \rightarrow {}^{\bullet}R + H_2O$, вплоть до их полной минерализации.

В этом сложном гомогенно-гетерогенном процессе в присутствии добавок H_2O_2 могут формироваться радикалы гидроксидов железа [176]:

$$H_2O_2 + Fe(OH)_2 \rightarrow {}^{\bullet}FeOH^+ + OH^- + H_2O \qquad (6.12)$$

$$2{}^{\bullet}FeOH^+ + ½\,O_2 \rightarrow 2{}^{\bullet}Fe(OH)^{2+} + O^{2-} \qquad (6.13),$$

которые могут способствовать развитию процесса ферритообразования по автокаталитическому механизму [263]:

$${}^{\bullet}FeOH^+ + 2{}^{\bullet}FeOH^{2+} + O^{2-} \xrightarrow{cat.Fe_3O_4} Fe_3O_4 + 3H^+ \qquad (6.14).$$

Аналогично могут образовываться короткоживущие радикалы других гидроксидов металлов с дальнейшим формированием сложных ферритов типа $(Me_2^{k+}O_k^{2-})_{m/2}$ $(Fe_2^{3+}O_3^{2-})_n$, где Me характеризует металл, k – его валентность, m и n – целые числа.

По этой технологии процесс ферритизации, осуществляемый согласно приведенным выше реакциям, имеющим каталитическую природу, может протекать без специального нагрева суспензии и осуществляться при нормальной температуре.

6.2. КОМБИНИРОВАННЫЕ ФЕРРИТИЗАЦИОННЫЕ ТЕХНОЛОГИИ ОБРАБОТКИ ТЕХНОГЕННЫХ СТОЧНЫХ ВОД

6.2.1. Высокотемпературная технология ферритизации и характеристики осадков

Исследования процессов электрохимического генерирования ферритизационных осадков в условиях повышенных температур производили на установке, схема которой представлена на рис. 2.4. Так как в условиях производства часто производят сбросы горячих сточных вод, были испытаны условия электрокоагуляционной обработки с растворимыми железными электродами при повышенных температурах. Было обнаружено (рис. 6.2), что нагрев обрабатываемой воды ниже 65°С приводит к образованию гидроксидных осадков, не обладающих магнитной восприимчивостью, однако начиная с 65-70°С и выше при pH ≥ 6,5 наблюдалось образование осадка черного цвета, основу которого составил магнетит [402, 403].

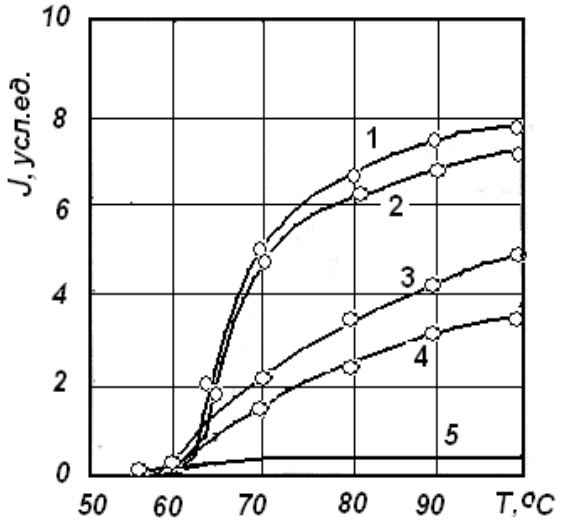


Рис. 6.2. Зависимость степени намагничиваемости J образующегося осадка от температуры процесса при следующих значениях pH: 1 – 7,5; 2 – 7,0; 3 – 6,5; 4 – 6,3; 5 – 4,5. Состав обрабатываемого раствора, по 25 мг/л: Zn^{2+}; Ni^{2}; Cu^{2+}

С повышением величины pH с 4,5 до 7,5 (рис. 6.2) степень намагничиваемости осадка возрастала. В дальнейших экспериментах при повышении pH выше 8,0 магнитные свойства осадка снижались, что, по-видимому, связано с амфотерностью железа и растворимостью его гидроксидов в этих условиях. При pH ≤ 4-5 магнетит также не образуется. Таким образом, в этих процессах основным фактором, приводящим к увеличению размеров частиц осадков, что обуславливает их магнитные свойства, является повышение температуры. Это коррелирует с данными магнитных характеристик полученных осадков.

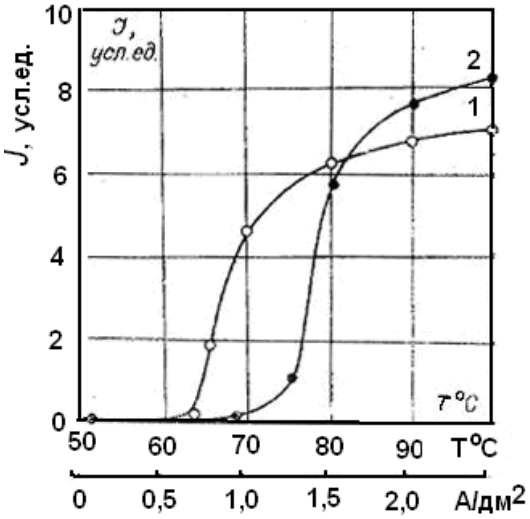


Рис. 6.3. Влияние температуры процесса (1) и анодной плотности тока (2) на степень намагничиваемости образующегося осадка. Состав обрабатываемого раствора, по 25 мг/л: Zn^{2+}; Ni^{2}; Cu^{2+}, pH=7,0

Исходя из данных рис. 6.3, следует практический вывод о том, что для получения осадков с достаточно высокими магнитными свойствами необходимо проводить процесс обработки сточных вод при повышенных значениях температуры и анодной плотности тока для обеспечения балансового количества ионов железа в растворе для процесса ферритизации осадка. Оптимальными условиями такого процесса следует считать плотность анодного тока i_a - до 2,5-3 А/дм^2, температуру - 70-80°С для исключения перерасхода электроэнергии и теплоносителя.

Образование частиц ферритной структуры из коллоидных частиц гидроксидных соединений железа может быть объяснено особенностями строения и свойств этих частиц [404], которые всегда несут электрический заряд. Молекулы воды образуют устойчивую гидратную оболочку, центральным ядром которой является молекула гидроксида железа.

При этом гидроксиды металлов, находящиеся в коллоидном состоянии, обычно адсорбируют на своей поверхности ионы H^+, и заряжены положительно. Наличие одинакового электрического заряда коллоидных частиц гидроксидов приводит к тому, что частицы, сталкиваясь в результате броуновского движения, не слипаются и вновь расходятся.

При смещении pH коллоидного раствора в щелочную сторону заряды коллоидных частиц нейтрализуются группами OH^-, меняя свой заряд на отрицательный. В случае, если заряд частиц исчезает, то частицы под влиянием сил поверхностного притяжения стремятся уменьшить свою поверхность. В результате они слипаются, могут взаимодействовать между собой и претерпевать структурно-фазовые превращения.

Другим фактором, приводящим к разрушению гидратных оболочек гидроксидов железа (П) и (Ш), является температура, повышение которой, в частности, до 65-70 ^oC создает условия для взаимодействия между ними с образованием частиц магнетита по реакции общего вида:

$$Fe(OH)_2 + 2Fe(OH)_3 \rightarrow Fe_3O_4 + 4\,H_2O \qquad (6.15).$$

В присутствии других ионов тяжелых металлов образуются сложные шпинельные структуры по реакциям:

$$nMe^{2+} + (3\text{-}n)Fe^{3+} + 6OH^- \rightarrow Me_nFe_{3\text{-}n}(OH)_6 \qquad (6.16)$$

$$Me_nFe_{3\text{-}n}(OH)_6 + 1/2O_2 \rightarrow Me_nFe_{3\text{-}n}O_4 + 3H_2O \qquad (6.17).$$

Изучалось влияние ряда анионов: PO_4^{3-}, CO_3^{2-}, NO_3^-, а также катионов Ni^{2+}, Zn^{2+}, Cu^{2+}, вводимых в модельный раствор, содержащий, в мг/л: Cl^- - 100, SO_4^{2-} - 100, Cr(VI) - 50. При этом выбор анионного и катионного состава основан на характерном содержании соответствующих ионов в составе сточных вод гальванического производства.

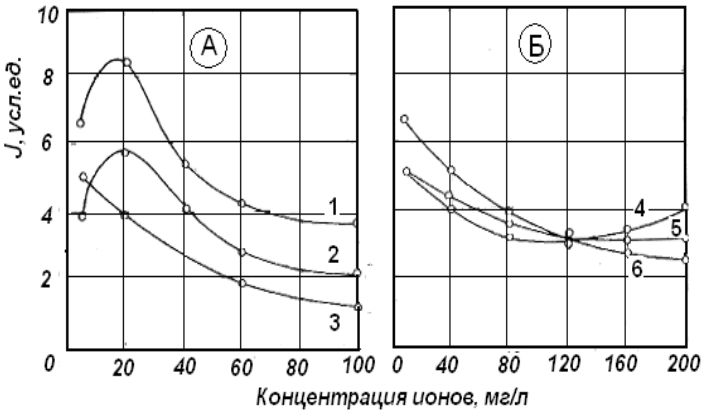


Рис. 6.4. Изменение магнитных свойств осадков, полученных в процессе электро-ферритизационной обработки (ЭФО) при температуре 70 ^0C в присутствии катионов (А) и анионов (Б): 1 – Ni^{2+}; 2 – Zn^{2+}; 3 – Cu^{2+}; 4 – PO_4^{3-}; 5 – CO_3^{2-}; 6 – NO_3. Напряженность магнитного поля — 1200 Эрстед

Влияние катионов никеля и цинка на магнитные свойства осадков, образующихся в процессе ЭФО, имеет экстремальный характер (рис. 6.4А). При увеличении их концентрации в обрабатываемой воде до 15-25мг/л намагничиваемость осадков возрастает, достигая максимума, а затем снижается. Такой характер изменения намагничиваемости может быть связан с образованием частиц шпинелей или твердых растворов. Известно, например, что небольшие количества включений инородных металлов в кристаллическую решетку магнетита используют в технологии изготовления ферритов для повышения их магнитных свойств [247, 384]. Дальнейшее увеличение количества ионов никеля и цинка в составе шпинельных структур приводит к снижению их магнитных свойств.

Магнитные свойства осадков в зависимости от концентрации ионов меди в обрабатываемой воде имеют тенденцию к снижению. По-видимому, в условиях процесса ЭФО не происходит включения этих ионов в кристаллическую решетку магнетита вследствие большого радиуса ионов меди (0,96 Å) по сравнению с ионами никеля и цинка (0,69 и 0,74 Å соответственно), а эффект очистки от меди можно связать лишь с сорбцией или окклюзией частиц гидроксида меди, образующихся при защелачивании прикатодного пространства. Можно также предположить, что влияние катионов Ni^{2+}, Zn^{2+}, Cu^{2+} на процесс образования магнетита (реакции 6.16-6.17) проявляется и по механизму каталитического действия.

Влияние ионов PO_4^{3-} и CO_3^{2-} на формирование ферромагнитных свойств суспензий (рис. 6.4Б) может быть объяснено затратой части ионов Fe^{3+}в процессе ЭФО на первоочередное образование нерастворимых фосфатов и карбонатов, которые блокируют активную поверхность частиц гидроксидов железа, участвующих в образовании магнетита. Благодаря этому уменьшается степень превращения гидроксидов в магнетит и соответственно уменьшается доля ферромагнитной твердой фазы. Следует отметить некоторое увеличение намагничиваемости осадков с увеличением в обрабатываемой воде концентрации ионов NO_3^-, что, вероятно, связано с их окислительным действием на ионы Fe^{2+}, благоприятствующим превращению гидроксидов в магнетит.

Анализируя влияние примесных ионов на формирование ферромагнитных свойств осадков, следует подчеркнуть, что, несмотря на некоторое снижение намагничиваемости, магнитные свойства могут регулироваться увеличением общего количества железа в растворе и подбором соответствующих параметров электрохимического процесса.

Изучение магнитных характеристик осадков, образующихся при электрохимической обработке горячих сточных вод, показало, что они возрастают при увеличении

напряженности магнитного поля, достигая насыщения при 1300-1500 Эрстед. Величина удельной восприимчивости осадка в сухом состоянии составляет 2,0 - 3 см^3/г. При этом обнаружено, что магнитные свойства первоначально образующейся суспензии магнетита некоторое время после электролиза продолжают усиливаться, стабилизируясь через 0,3-0,5 часа.

Для проведения электролиза при преобразовании гидроксида железа (III) в магнетит необходим оптимальный расход электроэнергии в 3-5 кулон на 1 мг железа (III), содержащегося в осадке.

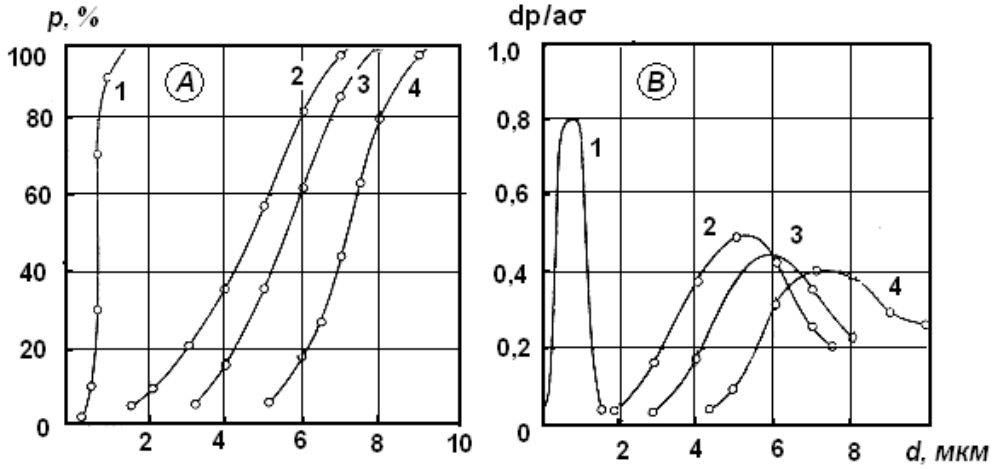


Рис. 6.5. Интегральные (А) и дифференциальные (Б) функции распределения частиц осадка, полученных методом ЭФО, по размерам в зависимости от температуры процесса, в ^{o}C: 1 – 20; 2 -70; 3 – 85; 4 – 95. Условия процесса аналогичны указанным на рис.6.3

Важным фактором при гравиметрическом отделении частиц образующегося осадка от жидкости является размер частиц. Исследования показали (рис. 6.5), что с ростом температуры процесса размер частиц увеличивается.

Таким образом, нагрев суспензии сточных вод в процессе ЭФО до 65°С и выше при pH ≥ 6,5 обеспечивает образование осадка черного цвета, характерного для магнетита Fe_3O_4. В связи с этим, был проведен анализ фазово-дисперсного состояния полученных осадков с ферромагнитными свойствами. Исходя из имеющихся данных о механизме процесса ферритизации [405], следует ожидать довольно сложный фазовый состав осадков, поскольку могут присутствовать различные модификации окислов и оксигидратов железа, а также так называемые суперпарамагнитные частицы, являющиеся по своей природе ферромагнитными, но благодаря малым размерам, проявляющиеся (в частности, на спектрах Мессбауэра) как парамагнетики.

На дифрактограммах от образцов осадков, полученных при проведении электрохимической обработки при температуре ≤65°С и плотности тока до 1,5 А/дм^2, т. е. в режиме электрокоагуляционной очистки, обнаруживается только «гало», характерное для высокодисперсных или аморфных частиц. С возрастанием температуры и плотности анодного тока вышеуказанных величин на рентгенограммах однозначно обнаруживаются пики, соответствующие межплоскостным расстояниям кристаллических частиц кислородных соединений железа.

Как следует из данных таблицы 6.2, на рентгенограммах от образцов осадков наиболее четко идентифицируются фазы магнетита Fe_3O_4 кубической структуры с параметром решетки *a* = 8,396 Å и ферромагнитного оксида γ-Fe_2O_3 также кубической структуры (а = 8,339 Å). Кроме того, имеются отдельные пики, которые можно отнести к фазам оксигидрата железа γ-FeOOH и β-$Fe_2O_3 \cdot H_2O$.

Таблица 6.2. Межплоскостные расстояния и интенсивности линий на рентгенограммах осадков

Интенсивность линий		**Межплоскостные расстояния, Å**			**hkl**	**Идентификация**
образец I	**образец II**	**Экспериментальное значение**		**Литературное значение [406, 407]**		
		образец I	**образец II**			
13		7,91				Не идентифицировано
9		7,14				То же
	17		6,81			То же
8		4,82		4,85	111	Fe_3O_4
9	12	3,37	3,77	3,33	220	β-$Fe_2O_3 \cdot H_2O$
8	6	3,015	3,008			Не идентифицировано
34		2,95		2,95 2,967	220 220	$\gamma - Fe_2O_3$ Fe_3O_4
8		2,770		2,78	221	γ-Fe_2O_3
5		2,68		2,64		β-$Fe_2O_3 \cdot H_2O$
5		2,568		2,55		β-$Fe_2O_3 \cdot H_2O$
100	100	2,514	2,501	2,513 2,51 2,532	331 331	$NiFe_2O_4$ $\gamma - Fe_2O_3$ Fe_3O_4
6	24	2,36	2,404	2,361 2,408	0,31 221	$\gamma - FeOOH$ $NiFe_2O_4$

Примечание. Условия проведения ЭФО: образец I – i_a = 2 А/дм^2; Т – 80°С; pH ÷ 6,0; [Cr(VI)] = 50 мг/л; образец II – то же + [Ni^{2+}] – 25 мг/л

При этом можно предположить, что в условиях ЭФО возможно образование шпинели типа ферритов, например $FeCr_2O_4$, однако пики этого соединения на рентгенограммах образца I, получаемого в присутствии только ионов Cr(VI), не обнаруживаются.

Интересным оказалось рентгенографическое изучение фазового состава осадков, получаемых при одновременном присутствии в исходном растворе ионов хрома и никеля (образец II). Расшифровка межплоскостных расстояний линий отражения и их интенсивностей позволила предположить возможность образования в условиях эксперимента, наряду с другими отмеченными фазами также соединения $NiFe_2O_4$ со структурой обращенной шпинели, имеющей кубическую решетку с a = 8,339 Å [406].

Рентгенографическое исследование осадков, полученных при режимах ЭФО в присутствии других ионов тяжелых металлов в модельных растворах сточных вод, таких, как Zn^{2+}, Cu^{2+} и Sn^{2+}, не обнаружило присутствие других шпинелей типа $MeFe_2O_4$. В то же время наблюдается искажение параметров решетки фазы магнетита, что может быть следствием образования твердых растворов внедрения или замещения.

За характером изменения относительной величины кристаллитов соединений, входящих в состав осадков, и количественным содержанием фаз можно проследить по степени уширения и интенсивности наиболее характерных линий в пределах углов отражений 15-22° (рис. 6.6).

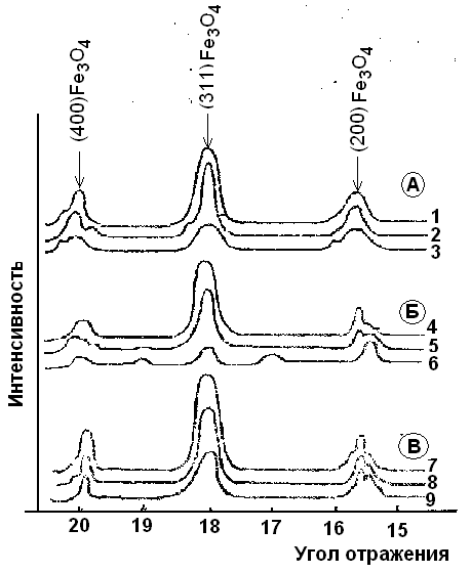


Рис. 6.6. Сравнительное изменение интенсивности линий отражения (400), (311) и (200) Fe_3O_4 в осадках сточных вод в зависимости от условий их образования: А - влияние pH: 1 – 8,65; 2 – 6,45; 3 – 6,2 (при T = 75°C, i_a = 2 А/дм^2); Б - влияние анодной плотности тока, А/дм^2: 4 - 4,2; 5 - 2,4; 6 - 0,96 (при T = 75°C, pH=6,0); В - влияние температуры, °C: 1 – 90; 2 – 80; 3 – 70 (при pH-6,0, i_a = 2 А/дм^2)

Как видно из приведенных данных, рентгенограммы от осадков, полученных при температуре процесса 70°С, характеризуются уширением линий, связанным с дисперсностью кристаллитов Fe_3O_4.

С ростом температуры до 80-90°С степень уширения линий снижается и существенно увеличивается их высота, что характеризует возрастание размеров кристаллитов этой фазы. Одновременно наблюдается резкое снижение высоты пиков, относящихся к неидентифицированной фазе, которая, по-видимому, является парамагнитной. Полученные результаты находятся в соответствии с ранее описанными измерениями влияния температуры на магнитные характеристики осадков.

Увеличение плотности тока приводит к возрастанию количества ионов Fe^{2+}, поступающих в раствор при анодном растворении электродов. При i_a = 1 А/дм^2 пики на рентгенограммах слабо выражены, что является следствием незначительного содержания кристаллических фаз в составе осадков. Это может быть связано с недостаточным содержанием ионов железа для протекания реакции образования магнетита (Fe_3O_4).

В этих условиях проявляются слабые линии от высокодисперсных частиц с межплоскостными расстояниями, близкими к фазе лепидокроцита γ-FeOOH [406] или β-Fe_2O_3 [407], которые являются парамагнетиками. Однако наблюдаются некоторые отклонения величин межплоскостных, расстояний от литературных значений для указанных соединений, а также от значений этих величин специально синтезированных нами образцов. Можно предположить, что это следствие образования сложных кристаллических фаз внедрения с участием гидроксида хрома (III), искажающих кристаллическую решетку. С возрастанием анодной плотности тока наблюдается уменьшение (крив. 5) и затем исчезновение (крив. 6) линий отражения от указанных выше парамагнитных фаз с одновременным ростом высоты пиков, относящихся к ферромагнитным окислам (γ-Fe_2O_3 и Fe_3O_4).

Изменение pH при проведении процесса ЭФО отражается как на дисперсности ферромагнитных окислов, так и на наличии включений других компонентов (рис. 6.6). Так, в слабокислой среде (крив. 3) практически отсутствуют линии, предположительно причисленные нами к оксигидратам железа. В то же время линии (200), (311) и (400), отнесенные к фазе Fe_3O_4, характеризуются значительным уширением и слабой интенсивностью, что свидетельствует о низкой дисперсности этих фаз, образующихся в указанных условиях проведения процесса ЭФО. При значении pH = 4,45 (крив. 2) высота пика (311) Fe_3O_4 резко возрастает, однако дальнейшее увеличение pH обрабатываемого

раствора (крив. 1) приводит к его снижению, что может быть следствием уменьшения размеров кристаллитов ферромагнитных фаз Fe_3O_4 и γ- Fe_2O_3.

Таким образом, данные рентгенофазового анализа дают общее представление о составе осадков, образующихся в процессе ЭФО. Они коррелируют с результатами измерений магнитных характеристик осадков.

6.2.2. Низкотемпературная ферритизация осадков при электролизе сточных вод

Несмотря на положительные результаты, которые достигаются при использовании метода ЭФО при высоких температурах обработки сточных вод, эти процессы относятся к энергоемким и связаны с затратами энергии на нагрев сточных вод и осадков. Поэтому актуальной является разработка и обоснование процессов, протекающих в условиях нормальных температур [408-410].

Исследования проводились на электрокоагуляционной установке, схема которой показана на рис. 2.4. В раствор-аналог сточных вод, содержащий, мг/л: Fe^{3+}/Fe^{2+} - 45,3-51,5; Ni^{2+} - 16,2 - 17,5; Zn^{2+} - 6,2-6,7; Cr(VI) - 8,8-9,5 при pH= 7,1-7,5 дозировалась при 20 ^oC предварительно полученная суспензия магнетита в количестве 50 мг/л. При этом в системе обеспечивалось молярное соотношение гидроксидов Fe(II):Fe(III) в пределах 1: 2.

Без дозирования магнетита образующиеся электрокоагуляционные осадки характерного коричневого цвета не обладают намагничиваемостью (рис. 6.7, крив. 1).

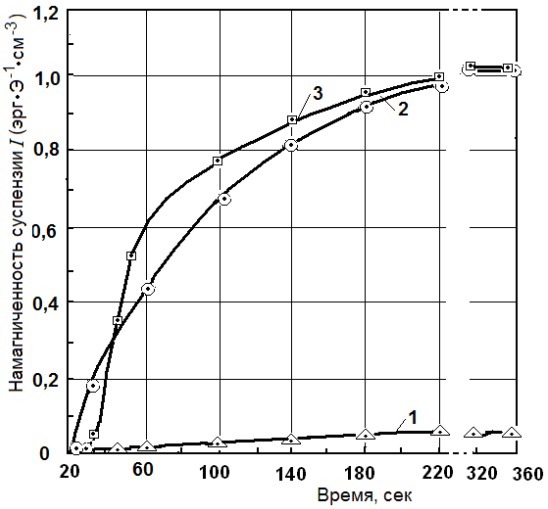


Рис. 6.7. Изменение намагниченности суспензии в зависимости от времени ферритизации аморфных продуктов, полученных в условиях электрокоагуляционной очистки сточных вод: 1 – исходные осадки; 2 - при нагреве исходных осадков до 70^oC; 3 - при дозировании магнетит-содержащего шлама в суспензию образующихся гидроксидов при 20 ^0C

Образование частиц магнетита в составе осадка с характерным черным цветом происходило вследствие ферритизации аморфных гидроксидных продуктов [411].

Как свидетельствуют полученные данные (рис. 6.7), намагничиваемость образующихся осадков, характеризующая образование ферритов при дозировании частиц магнетита происходит с некоторой задержкой во времени, определяемой индукционным периодом зарождения магнитовосприимчивых частиц в течение 15-30 секунд от начала процесса (крив. 3). После этого процесс ферритизации ускоряется в течение 5-10 минут и далее стабилизируется, охватывая весь реакционный объем. Наличие индукционного периода в экспериментах с дозированием магнетит-содержащего шлама отличает этот процесс от протекающего в условиях обработки нагретых сточных вод (крив. 2). В целом ферритизация в присутствии добавки магнетита (крив. 3) протекает несколько быстрее, чем в условиях нагрева, но через 5 минут скорости обоих процессов уравниваются.

Наличие индукционного периода в химических реакциях обычно связан с ингибирующими факторами и их устранением в течение короткого времени, что характерно для автокаталитических процессов [412]. Это дает основание предположить, что изучаемый процесс также связан с автокаталитической природой реакций, где роль катализатора играет продукт реакции (магнетит и другие ферриты) [413].

Механизм процесса взаимодействия коллоидных гидроксидных структур и ферритизации осадка может быть связан с электрокинетическими свойствами изучаемой дисперсной системы [381]. Как видно из рис. 6.8, значения электрокинетического потенциала (ξ-потенциала) в кислой области pH является положительными, и по мере повышения pH переходят в отрицательную область. При этом изоэлектрическая точка находится в пределах pH $\approx$ 6,5 [409]. Сложный химический состав дисперсной фазы и дисперсионной среды может обусловливать как адсорбцию молекул адсорбтива, так и избирательную адсорбцию ионов электролита.

Каталитическая активность частиц магнетита может быть объяснена исходя из строения его кристаллической решетки, которую можно передать формулой $Fe^{II}Fe^{III}[Fe^{III}O_4]$, где ионы Fe^{2+} и Fe^{3+}, расположенные вне структурных групп $[FeO_4]$, легко обмениваются зарядами и имеют подвижный электрон [263]. Этим, в частности, объясняют хорошую электропроводимость магнетита. Положительный заряд частиц магнетита в кислой области pH может быть обусловлен адсорбцией на их поверхности ионов H^+, а отрицательный заряд осадков при более высоких значениях pH среды, вероятно, обусловлен как гидроксильными ионами (OH^-), которые могут принимать участие в достройке кристаллической решетки магнетита и других шпинельных структур,

так и подвижными свободными электронами. Это позволяет дать объяснение гетерогенному взаимодействию аморфных коллоидных частиц гидроксидов металлов – носителях положительного заряда [11] на поверхности магнетита, имеющей отрицательный заряд в области pH 6,5-7,0 и выше.

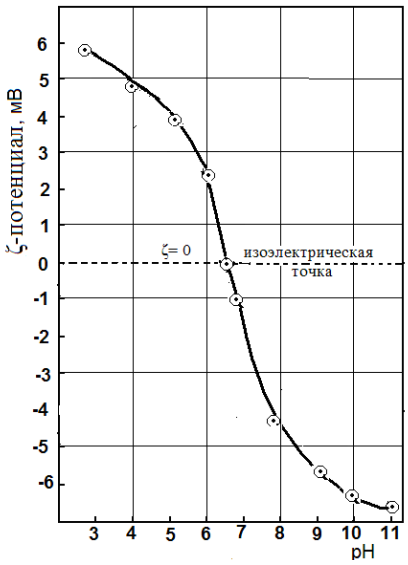


Рис. 6.8.Зависимость изменения электрокинетического потенциала ξ частиц Fe_3O_4 в суспензии от величины pH

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, изученные [183, 184] на основе спектрофотометрических исследований, описанные нами в разд. 1.3. настоящей работы.

Согласно теории взаимодействия коллоидных систем Дерягина-Ландау [404], две одноименно заряженные коллоидные частицы, сближаясь, испытывают одновременное действие двух противоположных сил: молекулярных сил притяжения и электростатических сил отталкивания. Энергия межмолекулярного притяжения *Q* проявляется на расстоянии, соизмеримом с радиусом самих частиц. На больших расстояниях, определяемых размером коллоидных структур (мицелл), энергия межмолекулярного притяжения резко снижается и превалируют силы электростатического отталкивания *P* частиц друг от друга. При этом возникает так называемое «расклинивающее давление» и возникает тонкий слой жидкости между частицами, стремясь их раздвинуть и оттолкнуть друг от друга. Поэтому между сблизившимися частиц гидроксидов железа (II) и (III), а также их радикалов, имеющих

положительный заряд, возникают силы отталкивания, препятствующие их фазово-дисперсному взаимодействию и образованию ферритизированных 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 адсорбции частиц гидроксида и их взаимодействию.

Низкотемпературная ферритизация протекает по второму из этих путей. При этом вводимые частицы магнетита (Fe_3O_4), благодаря отрицательному значению электрокинетического потенциала в области pH≥6,5 и выше, проявляют каталитическое действие в ферритизационном процессе (реакция I.50).

Таким образом, обеспечиваются условия очистки многокомпонентных сточных вод по схеме низкотемпературной ферритизации, которая может осуществляться, например, в предложенном нами комбинированном реакторе (рис. 6.9) [414].

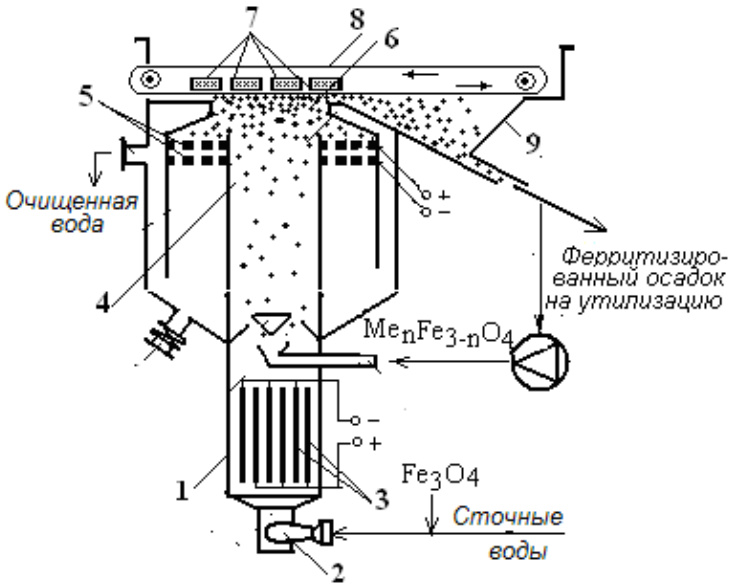


Рис. 6.9. Схема комбинированной установки для комплексной ферритизационной очистки сточных вод: 1- корпус; 2 - эжекторный патрубок ввода обрабатываемой воды; 3 - блок растворимых железных электродов; 4 - камера флотации; 5 - блок нерастворимых сетчатых электродов; 6 - флотоконцентрат ферритизированного осадка; 7 – блок постоянных магнитов; 8 - транспортер; 9 – бункер [414]

Сточные воды, содержащие ионы тяжелых металлов, смешиваясь с дозируемыми дисперсными частицами магнетита (Fe_3O_4), вводятся в виде суспензии в нижнюю часть аппарата 1. В межэлектродном пространстве блока 3 с растворимыми железными электродами, на которые подается постоянный ток, начинают протекать электрохимические реакции анодного растворения железа и электролиза молекул воды. При этом на катоде происходит выделение газообразного водорода и образование в приэлектродном пространстве групп OH^-, обуславливающих смещение pH в в щелочную сторону. Вследствие этого, ионы Fe^{2+} и Fe^{3+}, а также ионы других тяжелых металлов, присутствующие в обрабатываемой воде, гидролизуются. Коллоидные гидроксиды потоком воды выносятся в надэлектродное пространство 4.

Благодаря наличию в дозируемой суспензии магнетита (Fe_3O_4), начинает развиваться автокаталитический процесс ферритизации всего объема осадка. В присутствии ряда ионов цветных металлов в этих условиях происходит формирование более сложных кристаллических структур типа шпинелей (реакции 6.15-6.17). Такой метод позволяет получать высокодисперсные ферриты [415], а также устойчивые суспензии («магнитные жидкости») [416], которые находят применение в промышленности. Получаемый осадок отводится на утилизацию на транспортере в магнитном поле, а очищенная вода может поступать на технологические нужды. Ферромагнитные свойства осадков позволили обеспечить автоматическое управление режимами электролиза при очистке сточных вод от ионов тяжелых металлов [416].

Таблица 6.3. Сравнительные характеристики электрохимических методов очистки многокомпонентных сточных вод от ионов тяжелых металлов

№	**Исходное содержание ионов металлов в аналоге аммоний-содержащих сточных вод**		**Конечная концентрация, мг/л**		
			Электрокоа-гуляционный процесс	**Ферритизационный процесс**	
	Металл	**Исходная концентрация, мг/л**		**без нагрева, 20°С**	**при температуре 70°С**
	Cu^{2+}	17	2,9	не обнаружено	не обнаружено
	Ni^{2+}	14	2,3	0,1	0,05
	Zn^{2+}	26	3,5	0,2	0,1
	Cr(VI)	21	4,1	0,2	0,05

Условия: $pH_{исх.}$= 7,3; режим процесса – непрерывный; материал электродов – сталь 3; расстояние между электродами – 5 мм; $I_к = I_а$ = 1,5 А/дм^2; время обработки – 150 сек

Экспериментальные исследования показали (таблица 6.3), что эффективность ферритизационных процессов водоочистки существенно выше, чем электрокоагуляционного метода. Это связано с более высокой химической стойкостью образующихся кристаллических осадков оксидно-ферритной структуры [264-267], по сравнению с гидроксидами, формирующимися в процессе электрокоагуляционной обработки.

Как следует из полученных результатов, ферритизационный процесс обеспечивает снижение содержания металлов в обрабатываемой воде до требований ПДК по сбросам в систему канализации и в поверхностные воды [1, 2]. При этом электролиз при повышенных температурах дает лучшие результаты очистки, хотя оба процесса обеспечивают достижение норм ПДК.

Эффективность электрохимико-ферритизационного метода очистки много-компонентных сточных вод, по сравнению с электрокоагуляционной технологией, обуславливается следующими факторами:

- уменьшением капитальных затрат на строительство крупногабаритных отстойников для гидроксидных осадков, обычно составляющих 30-40% от общей стоимости очистных сооружений; это дает экономию затрат на операции отстаивания и обезвоживания осадков на 60-70 %;
- возможностью повторного использования очищенной воды на технологические цели и организации замкнутых и бессточных систем производственного водопотребления, что позволяет экономить воду на 50 и более % благодаря повышенной степени очистки в пределах требований ПДК, исключающей вторичную доочистку;
- снижением затрат на захоронение и утилизацию осадков с оксидно-ферритной структурой ввиду их повышенной химической стойкости и низкой вымываемости компонентов, что обеспечивает существенный эколого-экономический эффект, который определяется условиями конкретных производств.

6.2.3. Особенности гальванохимических ферритизационных процессов водоочистки

Процессы гальванохимической очистки сточных вод, основанные на растворении железа в поле короткозамкнутого гальванического элемента железо-кокс, при контакте компонентов гальванопары между собой, нашли широкое применение благодаря их низкой энергоемкости (разд. 1.4 настоящей работы). За счет разности электрохимических

потенциалов железо поляризуется анодно и переходит в раствор без наложения тока от внешнего источника [316]. Кокс в гальванопаре поляризуется катодно [289]. В присутствии кислорода на катоде протекают реакции: $2H_2O+O_2+4e = 4OH^-$ и $Me^{n+}+ne = Me$.

При анодном растворении железа протекают реакции: $Fe+2OH^- = Fe(OH)_2+2e$, и далее: $4Fe(OH)_2+O_2 = 4FeOOH+2H_2O$.

$$Fe + 2H_2O = Fe(OH)_2 + 2H^+ + 2e \ (E = -0{,}26 - 0{,}06pH); \qquad (6.18)$$

$$Fe + 3H_2O = Fe(OH)_3 + 3H^+ + 3e \ (E = -0{,}15 - 0{,}06pH).$$

Технологические испытания гальванокоагуляционного процесса очистки сточных вод производились на лабораторной установке (рис. 2.5), описанной в разделе 2.3.1. Обработке подвергали сточные воды, содержащие, мг/л: Cr(V1) – 24,8; Ni(II) – 16,5; Cu(II) – 12,3; Zn(II) – 17,4, pH регулировали в пределах 6-8. В качестве магнетита использовали отходы металлургического производства – чешуйчатую окалину, которую размалывали до размеров частиц 0,5-1 мм и менее [417, 418].

Процесс проводили при соотношении железа, кокса и магнетита, равном 1:(0,3-0,5):(0,1-0,2). Скорость вращения барабана гальванокоагулятора составляла 15 об/мин, линейная скорость протока раствора составляла 5-10 см/мин. Отделение образующегося осадка производили на лабораторном магнитном фильтре с постоянными магнитами. Результаты испытаний приведены в таблице 6.4.

Таблица 6.4. Характеристика процесса ферритизации осадков при гальванохимической очистке сточных вод

Условия и параметры процесса			**Опыты**	
			1	***2***
Условия проведения процесса	Соотношение железо : кокс : магнетит, масс.част.		1:0,3:0,2	1:0,5:0,1
	pH		6,5	7,5
	Линейная скорость протока, см/мин		5	10
Степень очистки воды	Остаточное содержание ионов металлов в очищенной воде, мг/л	Cr(У1)	0,08	0,09
		Ni(II)	0,15	0,12
		Cu(II)	0,1	0,1
		Zn(II)	0,1	0,08
Параметры осадка	Намагничиваемость суспензии, Эрстед		1650	1800
	Степень отделения осадка, в %, при магнитной индукции, Тесла	0,05	95	98
		0,15	97	99

Показано, что параметры процесса гальванохимической обработки сточных вод обеспечивают достаточно высокую степень очистки сточных вод [309,341,419], находящихся в пределах Европейских директив и нормативных показателей Молдовы [1,

2] для сброса городские коллекторы или для повторного технологического использования. При этом ферромагнитные свойства осадка позволяют обеспечить его отделение в магнитном поле.

На основании полученных результатов и с учетом теоретических исследований механизма процесса ферритизации в низкотемпературных условиях и роли микродобавок диспергированного магнетита, инициирующего развитие автокаталитического процесса, предложен новый усовершенствованный способ гальванохимической очистки сточных сточных вод и устройство (рис. 6.10) для его осуществления [309, 420-423].

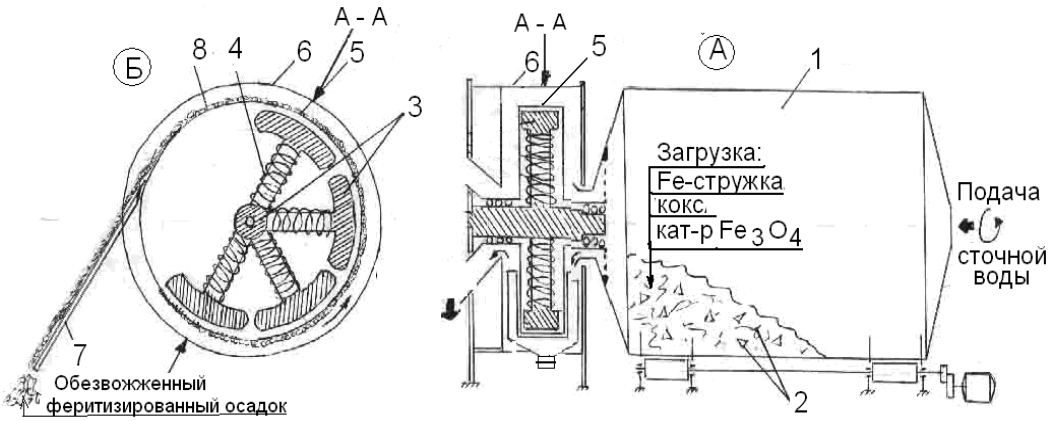


Рис. 6.10. Схема гальванохимической установки с непрерывным отводом ферритизированного осадка А – общий вид; Б –боковой разрез по линии «А-А»: 1 – корпус вращающегося барабана; 2 – загрузка «Fe-стружка/кокс/магнетит»; 3 – магнито-проводы; 4 – намагничивающаяся обмотка; 5 – вращающийся кожух из немагнитного материала; 6 - неподвижный защитный корпус; 7 – скребковый механизм; 8 – ферритизированный осадок [423]

Во вращающемся барабане, внутри которого размещены полки, протекает непрерывное ворошение загрузки и контактирование гальванопары железо-кокс, с разностью электрохимических потенциалов порядка 1 В [263, 287-289]. Это способствует анодному растворению железа и формированию ферритного осадка в соответствии с процессами, описанными в разделе 6.2.1. Затем образующаяся суспензия ферритизированного осадка поступает внутрь магнитного блока, где происходит разделение фаз. Ферромагнитный осадок осаждается в магнитном поле на вращающемся кожухе 5, соединенном с барабаном 1, внутри которого неподвижно установлены магнитопроводы 3 с намагничивающейся обмоткой. При этом магнитопроводы закреплены на неподвижной оси и расположены так, что они охватывают 1/2 ÷ 2/3 окружности профилированного барабана. Благодаря этому ферритизированные частицы

осадка притягиваются к поверхности вращающегося кожуха 5, и поступают по мере его вращения в верхнюю зону, где магнитное поле снимается благодаря отсутствию в этой зоне магнитопроводов. Этим облегчается съем осадка с поверхности корпуса 5 с помощью скребкового устройства 7. Осветленная от ферромагнитных частиц вода может повторно использоваться в технологических процессах.

По нашим оценкам, **экономическая эффективность предложенного гальванохимического ферритизационного процесса**, по сравнению с электрокоагуляцией по гидроксидной технологии, достигается благодаря следующим факторам:

- использованию стружечных металлических отходов взамен конструкционных сталей, что способствует экономии металла в среднем на 0,16-0,2 кг/м^3 очищаемой воды, или порядка 4 тонн стали в год для среднего предприятия с расходом воды 10 м^3/час;
- за счет использования принципа внутреннего электролиза и образования гальванопары взамен наложения внешнего, что обеспечивает снижение удельного расхода электроэнергии на процесс электролиза – на 2-6 кВт·ч/м^3;
- за счет комбинации процессов анодного растворения и ферритизации осадка достигается общая экономия электроэнергии на 65-70%;
- в качестве исходных компонентов загрузки гальванокоагуляционного аппарата используются отходы железной стружки, кокса и магнетитной окалины, что удешевляет процесс обработки;
- вследствие образования ферритного осадка, обладающего магнитными свойствами и повышенной химической стойкостью, он легко отделяется от очищаемой воды. В результате достигается высокая степень очистки воды, ниже норм ПДК, а благодаря возможности повторного использования воды на производственные и хозяйственные нужды, обеспечивается экономия потребляемой воды на 30-40 %.

Результаты испытания гальванохимического процесса в сотрудничестве со специалистами НПО «Акваэкопром», проведенные на ряде промышленных предприятий РФ в соответствии с нашими рекомендациями, показали высокую эффективность этой технологии в системах очистки СВ от ИТМ, а испытание образующихся осадков ферритно-оксидной структуры и их характеристики, согласно проведенным испытаниям на IM „Glass Container Company” S.A. GCC, подтвердили перспективность их утилизации в качестве пигментных добавок в стекольном производстве (Приложение № 2).

6.3. КОНЦЕПЦИЯ ЭКОЛОГИЧЕСКИ БОЛЕЕ ЧИСТЫХ ТЕХНОЛОГИЙ ПРИ ОБРАБОТКЕ ТЕХНОГЕННЫХ ВОДНЫХ СИСТЕМ

Экологически чистые производства включают непрерывное приложение комплексной стратегии охраны окружающей среды к технологическим процессам и продукции с целью снижения риска для здоровья людей и оздоровления природной среды [341, 424]. В отношении технологических процессов они предусматривают рационализацию использования сырья и энергии, исключение из применения токсичного сырья и снижение объемов и токсичности всех видов выбросов и отходов до того, как они покинут пределы технологического процесса. Это достигается как за счет специальных приемов улучшения технологии, так и изменением отношения людей к решению экологических проблем. Однако, перед тем как вкладывать средства в дорогостоящее оборудование «на конце трубы», необходимо провести оценку и реализовать малозатратные меры по улучшению экологической ситуации, снижению потенциального риска и опасностей, связанных с основной технологией производства, образованием, хранением, использованием и удалением отходов, и, в частности, сточных вод. Мероприятия в рамках экологически более чистых производств должны иметь двойной эффект в виде экономических и экологических выгод.

Электрохимическая технология в сочетании с другими прогрессивными процессами (баромембранными, ионообменными и др.) может стать основой для создания экологически более чистых гальвано-химических производств (ГХП). Качество и надежность гальванопокрытий определяется эффективностью промывки деталей от компонентов основных электролитов, поэтому расход воды на каждую технологическую операцию (обезжиривание, травление, нанесение функциональных покрытий, вспомогательные процессы обработки) достаточно большой и составляет 0,2-0,5 л/м^2 и более. В связи с этим основными загрязнителями окружающей среды ввиду этого вида производства являются промывочные сточные воды вследствие выноса ионов тяжелых металлов, поверхностно-активных веществ и других компонентов. По содержанию загрязнений они делятся на *щелочные* – в результате процессов обезжиривания и щелочных функциональных электролитов цинкования, *кислотные* – вследствие процессов кислотного травления, анодирования алюминия, никелирования, *циансодержащие* – содержащие цианистые соединения меди, цинка и другие комплексы металлов от соответствующих процессов нанесения покрытий, *хромсодержащие* – от процессов хромирования, пассивации, травления и других операций с применением солей шестивалентного хрома, а также *фторидсодержащие* - от процессов травления алюминиевых сплавов (силуминов), от функциональных электролитов нанесения гальванических сплавов олово-свинец и других

видов покрытий. Промывочные воды поступают в канализацию непрерывно, тогда как отработанные технологические растворы – периодически, и направляются, как правило, в отдельные накопительные ёмкости для регенерации и утилизации. Разнообразие методов обработки водных систем, включая комбинированные процессы, применяемые для решения экологических проблем гальвано-химических и других производств, обусловило необходимость их систематизации.

Предложенная нами концепция экологически более чистого производства включает три уровня экологизации (рис. 6.11). При этом стратегия экологической чистоты включает большой комплекс организационно-технических решений [341,425,426,433].

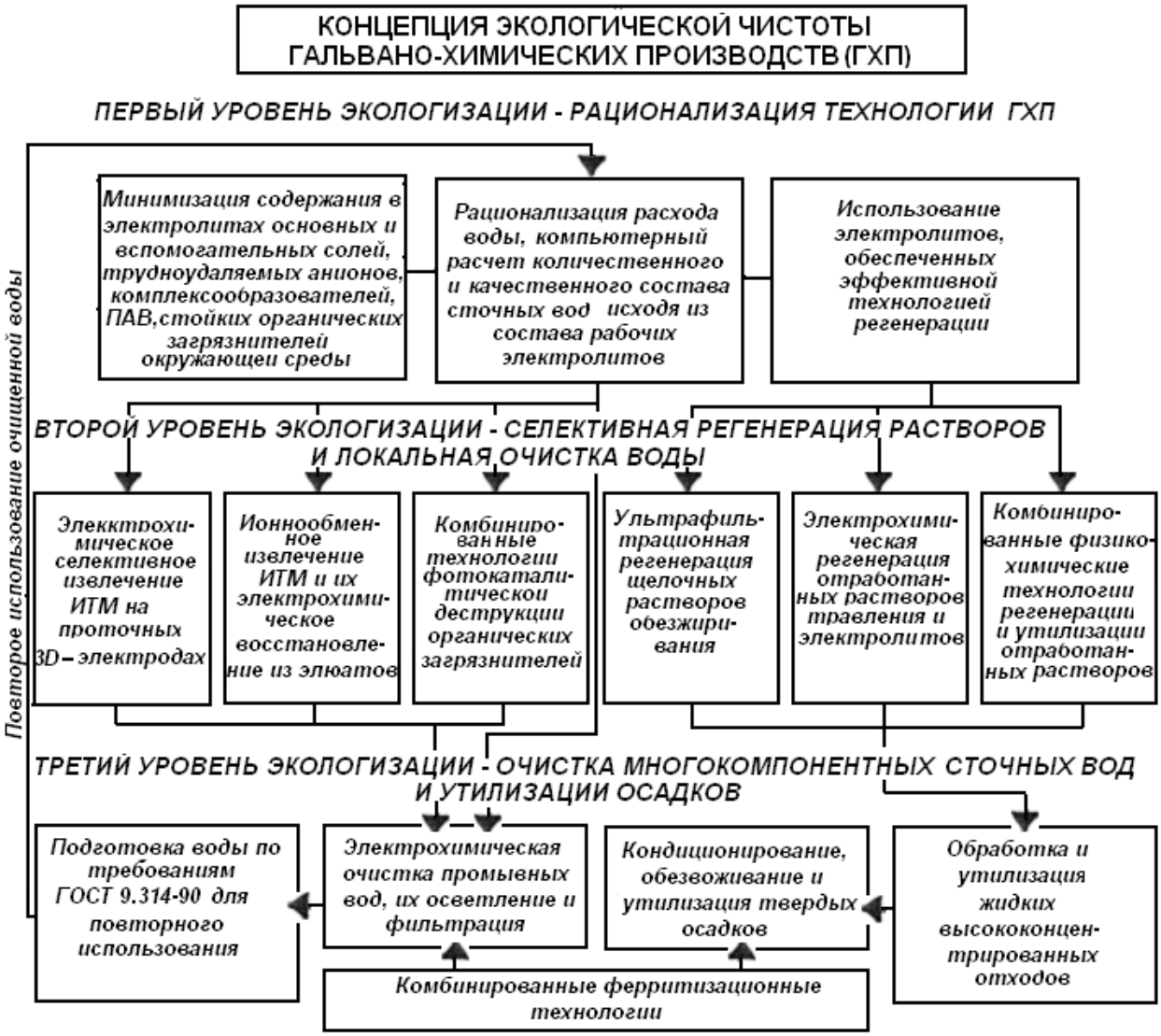


Рис.6.11. Схема Концепции экологизации гальвано-химических производств

Первый уровень включает водоподготовку для обеспечения требуемого качества промывочных вод [427, 428], рационализацию технологии гальвано-химических

производств (ГХП) [441] путем подбора составов электролитов с минимизацией содержания в них трудноудаляемых компонентов, поскольку достижения в области гальванотехники предоставляют широкие возможности такого выбора.

Второй уровень экологизации включает процессы селективной регенерации отработанных электролитов [429] и воды с применением различных технологических приемов [430, 431]. В основе этих процессов лежат в основном технологии катодного восстановления металлов из разбавленных промывочных вод с применением комбинированных процессов [432-434], а также другие вспомогательные технологии селективного автокаталитического восстановления металлов, ультрафильтрационная регенерация щелочных растворов, обезжиривание и другие известные технологии [420].

Третий уровень экологизации основан на очистке многокомпонентных сточных вод до требований стандарта для их повторного использования, а также на обработке и утилизации твердых и жидких отходов [390, 393, 435-440]. Электрохимические процессы очистки таких сточных вод основаны на электроферритизационной, электрокоагуляционной, электромагнетитной или гальванохимической технологии.

Таким образом, предложенная концепция экологической безопасности промышленных производств основана на комплексном подходе к использованию и утилизации ресурсов – воды, металлов, солей и др. компонентов. Она включает совокупность современных технологий и методов и основана на использовании комбинированных процессов для повышения эффективности очистки сочных вод и утилизации твердых и жидких техногенных отходов.

6.4. ВЫВОДЫ К ГЛАВЕ 6

1. Показаны преимущества электрохимических технологий, обеспечивающих, в отличие от общепринятых реагентных технологий, эффективную обработку сточных вод, содержащих комплексные соединения тяжелых металлов. Такие методы позволяют создавать компактные очистные сооружения и осуществлять автоматизацию и управление процессами для обеспечения повышенной чистоты обрабатываемых техногенных вод.

2. Подтвержден эффект высокого выхода по току при анодном растворении железа в присутствии бихромат-ионов как окислителей и предложены несколько взаимодополняющих объяснений этого эффекта, включающие: прямое электрохимическое восстановление ионов $Cr_2O_7^{-2}$ и CrO_4^{2-}-ионов до Cr(III) на катоде; подкисление прианодной области в процессе электролиза, приводящее, наряду с электрохимическим,

также к частичному химическому растворению железа; непосредственное участие молекул окислителя в электрохимической стадии анодного процесса по механизму комплексообразования; образование промежуточных низковалентных частиц и их последующее химическое окисление.

3. Предложено и обосновано использование пероксида водорода как окислителя взамен хроматов в электрокоагуляционном процессе. Показана возможность получения оксидно-ферритных осадков при дозировании микроколичеств магнетита в реакционную смесь. Показано, что комбинация электрокоагуляции с УФ-облучением позволяет получать магнитовосприимчивые осадки и обсуждена роль гидроксид-радикалов в этом процессе.

4. Установлены оптимальные условия электрокоагуляционного процесса ферритизации при обработке нагретых металл-содержащих сточных вод, начиная с 65-70°С при анодной плотности тока 2,5-3 А/дм^2 для обеспечения стехиометрического соотношения Fe(II):Fe(III)=1:2. Рассмотрены представления о строении гидратных оболочек коллоидных структур гидроксидов, препятствующих их прямому взаимодействию. Эффект ферритизации при повышенных температурах объясняется разрушением гидратных оболочек, что создает возможность прямого взаимодействия гидроксидов Fe(II) и Fe(III), приводящего к образованию магнетита и шпинельных структур других d-металлов в обрабатываемых сточных водах.

5. Изучено влияние отдельных *d*-металлов и ряда анионов на процесс ферритизации. При этом показано, что по мере увеличения концентрации ионов Ni^{2+}и Zn^{2+} наблюдается максимум намагничиваемости осадков в пределах концентраций 15-25 мг/л, и при дальнейшем увеличении их содержания снижается. В то же время ионы Cu^{2+} во всех концентрациях снижают намагничиваемость, что связывается с затрудненностью их вхождения в кристалличесую решетку шпинели из-за их крупного размера. Анионы PO_4^{3-}, CO_3^{2-} и NO_3^-, по мере увеличения их содержания снижают намагничиваемость осадков.

6. Изучены структурно-фазовые характеристики ферритизированных осадков на основе рентгенографических исследований. При этом основными идентифицированными фазами являются магнетит Fe_3O_4, ферромагнитный окид γ-Fe_2O_3, шпинель $NiFe_2O_4$, оксигидрат железа β-$Fe_2O_3 \cdot H_2O$ и лепидокроцит γ-FeOOH.

7. Показано, что при низкотемпературном режиме электролиза образование ферритов характеризуется индукционным периодом, что может свидетельствовать о каталитическом характере процесса формирования ферритных структур. При этом катализатором является магнетит, вводимый для инициирования процесса, который в

дальнейшем развивается в условиях автокатализа за счет образования новых порций магнетита.

8. Изучено изменение электрокинетического потенциала частиц магнетита в зависимости от pH раствора и обсуждается влияние отрицательного заряда частиц магнетита области pH 6,5-7,0 и выше на гетерогенное взаимодействие положительно заряженных аморфных коллоидных частиц гидроксидов металлов – носителей положительного заряда.

9. Предложен комбинированный электрохимический реактор колонного типа, обеспечивающий формирование ферритных осадков за счет дозирования свежеобразованного магнетита. Процесс включает флотационное концентрирование осадка и его непрерывное отделение в магнитном поле.

10. Исследован гальвано-химический процесс без использования внешнего источника тока при обработке многокомпонентных сточных вод с получением ферритизированных магнитовосприимчивых осадков. Процесс включает анолное растворение железа за счет создания большой разности потенциалов в гальванопаре жедезо/кокс. Для удешевления процесса предложено использование диспергированной окалины - отхода металлургического производства для протекания ферритизационного процесса. В связи с этим предложен новый тип установки – гальванокоагулятора, включающий систему непрерывного извлечения магнитовосприимчивых частиц осадка и отвод его в обезвоженном виде. При этом осветленная вода может быть направлена на вспомогательные технологические нужды производства.

11. Предложена технологическая концепция экологической безопасности промышленных производств с использованием комбинированных процессов для повышения эффективности очистки сочных вод и утилизации осадков, включающей три уровня экологизации – рационализацю 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.

12. Показано, что эффективность ферритизационных методов очистки многокомпонентных сточных вод по сравнению с электрокоагуляционной технологией, связана со следующим: снижением расхода конструкционных сталей, используемых в качестве растворимых электродов, благодаря использованию стружечных металлических отходов; их расход составляет в среднем 0,16-0,2 кг/м^3 очищаемой воды, что составляет порядка 4 тонн стали в год для среднего предприятия с расходом воды 10 м^3/час;

снижением удельного расхода электроэнергии – на 2-6 кВт·ч/м^3; уменьшением капитальных затрат на строительство крупногабаритных отстойников для гидроксидных осадков, обычно составляющих 30-40% от общей стоимости очистных сооружений; это дает экономию затрат на операции отстаивания и обезвоживания ферромагнитных осадков на 60-70 %; возможностью повторного использования очищенной воды на технологические цели, что позволяет экономить воду на 50 и более %; снижением затрат на захоронение и утилизацию осадков с оксидно-ферритной структурой ввиду их повышенной химической стойкости.

ОБЩИЕ ВЫВОДЫ И РЕКОМЕНДАЦИИ

Исследования, проведенные в рамках настоящей диссертационной работы, позволили сформулировать следующие основные выводы:

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 электрокоагуляцонных, 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 $[Me(OH)_n]^{(z-n)}$, а в присутствии комплексообразователей, таких как NH_3, $P_2O_7^{4-}$ 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 низкоконцентрированных 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)-H_2O при подщелачивании аналогично происходит образование смешанных гетероядерных комплексов. Обоснована целесообразность применения электрохимической технологии обработки, выявлен ступенчатый характер катодного восстановления хромат-ионов: при потенциалах -0,3до -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 Fe(III)→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÷5,0 кг/ч на 1м^2 габаритной поверхности электрода, осуществляемое при $j^k_{габ}$ = 1000÷1300 А/м^2, m_v = (3÷5) $\cdot 10^3$ мл/с·см^2, L=0,5÷0,9 см; при затратах электроэнергии на целевой процесс 0,28÷0,36 квт·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÷2500 А/м^2, длительность катодного импульса - 10÷30 сек при соотношении длительности импульса тока к паузе (2÷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 нитрилотриуксусной кислоты (NTA), ТОКFe - триоксалатоферрата (Ш) калия ($K_3[Fe(C_2O_4)_3] \cdot 3H_2O$, цитратно-аммиачного комплекса Fe(Ш) общей формулы $[2C_6H_5O_7Fe^{III} \cdot C_6H_6O_7(NH_4)_2 \cdot nH_2O]$ (ЦАКFe), перхлората железа (Ш) $Fe(ClO_4)_3 \cdot 9H_2O$ (применяемых в количестве 0,3÷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÷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-гидроксибензотиазол (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).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ:

1. Hotărârea de Guvern Nr.950 din 25.11.2013, pentru aprobarea Regulamentului privind cerinţele de colectare, tratare şi deversare a apelor uzate în sistemul de canalizare şi/sau în corpuri de apă pentru localităţile urbane şi rurale. Monitorul Oficial Nr. 284-289 din 06.12.2013, art. 1061.
2. Legea Apelor Nr.272 din 23 decembrie 2011, intrată în vigoare la 26 octombrie 2013. Monitorul Oficial Nr.81 din 26.04.2012, art. 264.
3. European Committee for Surface Treatment. Reference Document on best available techniques. Surface Treatment of Metals and Plastic Materials Using Electrolytic Process. [Online]. June 2001. 69 p. http://www.surfinetek.com/AZD/pollutionprevention (citat 20 ianuarie 2015).
4. Long B.L. Cleaner Production in OECD Countries. UNEP Publ. Industry and Environment, 1994, vol.17, #14, pp.23-27
5. Pollution Prevention and Abatement Handbook. Toward Cleaner Production. World Bank group, 1999. 472 p. In: http://www.ifc.org/wps/wcm/connect (citat 20 ianuarie 2015)
6. Capcelea A., Capcelea V. Management Ecologic: Fundamentarea Teoretică şi Evoluţia Paradigmelor. Chişinău: Ştiinţa, 2013. 192 p.
7. Виноградов С.С. Экологически безопасное гальваническое производство. Под ред. проф. В.Н.Кудрявцева. М.: Глобус, 1998. 302 с.
8. Пурин Б.А., Цера Б.А., Озола Э.А. и др. Комплексные электролиты в гальванотехнике. Рига: Лиесма, 1978. 268 с.
9. Кравцов В.И. Равновесие и кинетика электродных реакций комплексов металлов. Л.: Химия, 1985. 207 с.
10. Яцимирский К.Б., Васильев В.П. Константы нестойкости комплексных соединений. М.: Изд. АН СССР, 1959. 207 с.
11. Яковлев С.В. Краснобордько И.Г., Рогов В.М. Технология электрохимической очистки воды. Л.: Стройиздат, Лен.отд., 1987. 312 с.
12. Ковалев В.В. Интенсификация электрохимических процессов водоочистки. Кишинев: Штиинца, 1986. 136 с.
13. Фрумкин А.Я., Багоцкий В.С., Иофа З.А. и др. Кинетика электродных процессов. М.: Изд-во МГУ, 1952. 250 с.
14. Гудин Н.В. Роль комплексообразования и структуры катода в процессах электроосаждения некоторых металлов из растворов, содержащих алкиламины. Дисс.докт.хим.наук. Казань, 1971. 417 с.
15. Galus Z., Adams R.N. The investigation of the kinetics of moderately rapid electrode reactions using rotating disk electrodes. In: *Journal of Physical Chemistry*. 1963, v.67, nr.4, p. 866-871.
16. Галюс З. Теоретические основы электрохимического анализа. М.: Мир. 1974, 552 с.
17. Кендлин Д., Тейлор К., Томпсон Д. Реакции координационных соединений переходных металлов. М.: Мир, 1970. 392 с.
18. Зубченко В.Л., Захаров В.И., Рогов В.М. и др. Гибкие автоматизированные гальванические линии: Справочник. М.: Машиностроение, 1987. 672 с.
19. Hernandez K., Vazquez-Arenas J., Cruz R. Effects of the coordination sphere in zinc deposition from NH_4Cl solution. In: *ECS Transactions*. 2008, v.15, nr.1, p.161-169.
20. Ажогин Ф.Ф., Беленький М.А., Галь И.Е. и др. Гальванотехника: Справ.издание. М.: Машиностроение, 1987. 736 с.
21. Rodrigues-Torres I., Valentin G., Lapique F. Electrodeposition of zinc-nickel alloys from ammonia-containing baths. In: *Jouranal of Applied Electrochemistry*. 1999, v.29, p.1035-1044.
22. Felloni L., Fratesi R., Quadrini E. Et al. Electrodeposition of zinc-nickel alloys from chloride solution. In: *Journal of Applied Electrochemistry*. 1987, v.17, p.574-582.
23. Cao H., Zheng G., Zhi B. Et al. Cathodic process of zinc electrowinning in solution containing ammonia complex. In: *Chinese Journal of Nonferrous Metals*. 2005, v.15, nr.4, p.655-660.
24. Смирнов Д.Н., Генкин В.Е. Очистка сточных вод в процессах обработки металлов. М.: Металлургия, 1980. 196 с.
25. Xu Y., Xu T. Heavy metal complexes in wastewater treatment with chelation precipitation. In: Book of Abstracts of 2nd Intl. Conf. on Bioinformatics and Biomedical Engineering, ICBBE. 2008, p.2789-2793.

26. Ebn T.M., Cherkaoui M., Srhiri A. et al. Electrochimical investigation of Ni-P autocatalytic deposition in ammoniacal solutions. In: *Journal of Applied Electrochemistry*. 1996, v.26, p.487-491.
27. Реми Г. Курс неорганической химии. М.: Мир, 1974. т.1, 797 с.; т.2, 775 с.
28. Магомедова Э. А. Электроосаждение сплава цинк-никель из амино-хлоридных и аминоуксусных электролитов. Автореф. Дис. Канд. техн. наук. Пенза, 2002. 22 с.
29. Роев В.Г., Кайдриков Р.А., Матыкина Э.Ю. и др. Электроосаждение сплава цинк-никель из хлоридно-аммиакатных электролитов. В: *Гальванотехника и обработка поверхности*. 2001, т.9, №2, с23-29.
30. Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии. М.: Химия, 1989. 446 с.
31. Феттер К. Электрохимическая кинетика. М.: Химия, 1967. 856 с.
32. Кипарисов С.С., Бескин А.Л., Кожинов С.Б. Новые способы электроосаждения металлов из производственных растворов и сточных вод металлургических предприятий. Обзорная информация. М.: Изд. НИИЦВЕТМЕТ, 1984. Вып.4, с.1-49.
33. Coeuret F. J. The fluidized bed electrode for the continuous recovery of metals. In: *Journal of Applied Electrochemistry*. 1980, nr.10, p. 687-696.
34. Gezer A., Keskinler B., Dimoglo A. Electrodeposition of copper and silver from wastewater at flow-through porous electrodes. In: *Environmental Engineering & Management Journal*. 2006, vol. 5 issue 4, p. 693-702.
35. Roberts E.P.L. and Yu H. Chromium removal using a porous carbon felt cathode. In: *Journal of Applied Electrochemistry*. 2002, v.32, nr.10, p.1091–1099.
36. Pilonea D., Kelsall G. H. Model of multiple metal electrodeposition in porous electrodes. *Journal of the Electrochemical Society*. 2006, v.153, nr.5, p.85-90.
37. Chao Z., Yonghai J., Yunlin L. et al. Three-dimensional electrochemical process for wastewater treatment: A general review. In: *Chemical Engineering Journal*. 2013, vol. 228, p. 455-467.
38. Tramontina Ju., Azanbuja D.S., Piainici C.M.S. Removal of Cd^{2+} ion from diluted aqueous solutions by electrodeposition on reticulated vitreous carbon electrodes. In: *Journal of Brazilian Chemical Society*. 2002, v.13, nr.9, p.469-473.
39. Patent 4172780 USA, C02 C5/12. Apparatus for treating metal-contaning waste water. Kammel R., Lieber H.W; Assignee: Gotzelmann Ind Abwasser KG, Stuttgart, Germany. Publ. 30.10.1999.
40. Maslii A.I., Poddubnyi N.P., Medvedev A.Zh. Dynamics of codeposition of metals inside porous electrode operating in direct flow mode. In: *Russian Journal of Electrochemistry*. 2010, v.46, nr.4, p.411–421.
41. Robertson P. M., Ibl N. Electrolytic recovery of metals from waste waters with the “Swiss-roll” cell. In: *Journal of Applied Electrochemistry*. 1977, v.7, nr.4, p.323-330.
42. Storck A., Robertson P.M., Ibl N. Mass transfer study of three-dimensional electrodes composed of stacks of nets. In: *Electrochimica Acta*. 1979, v.24, nr.4, p.373-380.
43. Пат. 905330 Российская Федерация, МКИ3 С25 С1/00. Электролизер кипящего слоя. А.В.Городыский, Н.А.Шваб, К.А.Каздобин; Заявитель и патентооблад. ИОНХ НАН Украины. Опубл. БИ 15.02.1982.
44. Walker A.T.S., Wragg A.A. The modeling of concentration-time relations. In: *Electrochimica Acta*. 1980, v.25, p.323-330.
45. Nava J.L., Recendiz A., Gonzalez L. Et al. Mass transport and potential studies in a flow-through porous electrode reactor. In: *Portugaliae Electrochimica Acta*. 2009, v.27, nr.3, p.381-396.
46. Dongjiang Y., Huamin Zh., Jian Ch. Theoretical analysis of the effects of operational and designed parameters on the performance of a flow-through porous electrode. In: *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 2009, v.625, p.165–171.
47. Бек Р.Ю., Замятин А.П. Коэффициент массопередачи и доступная электролизу поверхность проточных волокнистых углеграфитовых электродов. В: *Электрохимия*. 1978, т.14, вып.18, с.1196-1201.
48. Kammel R., Lieber H.-W. Moldlichkeit der Behandlung galvaniscer Abwasser unter Vernoidung von Soderabfallen. In: *Galvanotehnic*. 1978, v.69, p.317-324.
49. Стефаняк Н.В, Лэпик Ф., Шваб Н.А., Каздобин К.А. Корреляция массопереноса в

псевдоожиженном слое инертных частиц. В: *Химия и технология воды*. 2008, т.30, вып.2, с.220-230.
50. Каздобин К.А. Электрохимические процессы с участием псевдоожиженных слоев частиц различной природа проводимости. Автореф.дисс. докт.хим.наук. Киев, НАН Украины им. В.И.Вернадского, 2001. 40с.
51. Portegies Z.I., Jansen J.K.M., Janssen L.J.J. Reduction of metal ions in dilute solution using a GBC-reactor. I. Experimental study on the laboratory scale reduction of ferric ions. In: *Journal of Applied Electrochemisrty*. 1998, v.28. p.1-9.
52. Титова В.И., Дабахов М.В., Дабахова Е.В. Экотоксикология тяжелых металлов. Н.Новгород: НГСХА, 2001. 135 с.
53. Bettley A., Tyson A., Colgreave S.A. et al. The electrochemistry of Ni in the Chemelec cell. In: *Surface technology*. 1981, v.12, nr.1, p.15-24.
54. Kreysa G., Reynvan C. Optimal design of packed bed cells for high conversion. In: *Journal of Applied Electrochemistry*. 1982, v.12, nr.2, p 241-251.
55. Gallone P., De Anna P.L., Bonora P.I. Experiments with a “Swiss-roll” cell of radical flow design. In: *Materials Chemistry*. 1978, v.3, nr.4, p.285-298.
56. Patent 3859195 USA, C 02F 01/461. Apparatus for electrochemical processes: electrode arragement for electrochemical cells. / J.M.Williams; Assignee: E. I. Du Pont de Nemours and Company, Wilmington, Del. Publ. 07.01.1975.
57. Bechtold T., Burtsher E., Turcanu A. Et al. Multi-cathode cell with flow-through electrodes for the production of iron (II)-triethanolamine complexes. In: *Journal of Applied Electrochemistry*. 1997, v.27, nr.9, p.1021-1028.
58. Ibl N., Robertson P.M. Elektrochemische Reinigung und Rückgewinnung von Metallen aus verdünnten Lösungen. In: *Chemie Ingenieur Technik*. 1976, v.48, nr.2, p.165.
59. Варенцов В.К. Высокоэффективные электролизеры с проточными углеродными электродами в решении проблем экологии и ресурсоснабжения. В: Экологически перспективные системы и технологии. Сборн. Научн. Трудов. Новосибирск: Изд-во НГТУ. 1999, вып.3, с.183–190.
60. Варенцов В.К. Использование проточных объемно-пористых катодов для интенсификации электрохимических процессов в гидрометаллургии. В: Интенсификация электрохимических процессов. Сборн. Научн. Трудов. М: Наука. 1988, с.94-118.
61. Варенцов В.К., Варенцова В.И. Модификация электродных свойств углеродных волокнистых материалов электролизом в водных растворах. В: *Электрохимия.* 2001, т.37, вып.7, с.811-820.
62. Варенцов В.К. Применение электрических процессов и реакторов с трехмерными электродами для решения экологических проблем гальванотехники. В: *Журнал экологической химии*. 1993, вып.4, с.335–341.
63. Варенцов В.К., Прокофьев В.В., Белых А.К. Разработка и промышленное освоение электролизеров с волокнистыми углеродными электродами. В: *Цветные металлы*. 1981, вып.5, с.100–102.
64. Варенцов В.К. Создание, промышленное освоение и перспективы развития высокоэффективных электрохимических методов и аппаратуры с объемно-пористыми электродами для извлечения металлов из растворов. В: Развитие производительных сил Сибири. Сборн., Сер. Хим.наук. Новосибирск: Наука. 1980, с.121–126.
65. Жеребилов А.Ф., Варенцов В.К. Углеродные волокнистые материалы – новые электроды для извлечения металлов из растворов. 2. Тканые углеродные материалы. В: *Известия СО АН СССР.* Сер. Хим. наук. 1987, № 2, вып.1, с. 110-115.
66. Patent 4278521° USA, C 02F 1/461. Electrode cell. / G.Kreysa; Assignee: Dechema. Publ.14.07.1981.
67. Patent 4028199° USA, C 25F 5/00. Method of producing metal powder. / F.Stanley; Assignee: Van Aspert Beneer B.V., Holland. Publ. 7.07.1977.
68. Bennion D.N., Newman J. Electrochemical removal of copper ions from very dilute solutions. In: J*ournal of Applied Electrochemistry.* 1972, nr.2 , p.113-122.
69. Patent 5690806 USA, C 25 C 1/100, C 25 C7/00. Cell and method for the recovery of metals from dilute solutions. / I. D. McCrady, J.G.Sunderland; Assignee: EA Technology Ltd.

Publ.25.11.1997.
70. Kreysa G. Reactor design for electrochemical water treatment. In: Process technologies for water treatment. Springer-Verlag US, Earlier Brown Boveri Symposia. 1988, p 65-83.
71. Patent 3804733 USA, C 02 C 5/12. Method and apparatus for the electrochemical removal of metals ions. / D.N.Bennion, J.Newman; Assignee: University of Califormia. Publ. 16.04.1974.
72. Newman J., Tobias C.W. Theoretical analysis of current distribution in porous electrodes. In: *Journal of the Electrochemical Society.* 1962, v.109, nr.12, p.1183-1191.
73. Bennion D.N. and Newman J. Electrochemical removal of copper ions from very dilute solutions. In: *Journal of Applied Electrochemistry.* 1972, nr.2, p.113-122.
74. Kreysa G. Festbettelektrolyse – ein Verfahren zur Reinigung metallhaltiger Abwässer. In: *Chemie Ingenieur Technik*. 1978, v.50, nr.5, p.332–337.
75. Kreysa G. Performance criteria and nomenclature in electrochemical engineering. In: *Journal of Applied Electrochemistry*. 1985, v.15, nr.2, p.175-179.
76. Kreysa G. Normalized space velocity – a new figure of merit for waste water electrolysis cells. In: *Journal of Applied Electrochemistry*. 1974, v.4, nr.2, p.91-108.
77. Kreysa G., Juttner K. Towards a cleaner environment using electrochemical techniques. In: Electrochemical Engineering and Energy. Ed.Springer-Verlag US. 1994, p.255-270.
78. Kreysa G. Elektrochemie mit dreidimensionalen Elektroden. In: *Chemie Ingenieur Technik*. 1983, v.55, nr.1, p.23-30.
79. Juttner K. Technical Scale of Electrochemistry. In: Encyclopedia of Electrochemistry. Vol.5. Electrochemical Engineering. Ed. Wiley-VCH Verlag GmbH&Co. Weinheim. 2007, p.1-21.
80. Patent 4040938 USA, C 25B 3/12. Electrode arragement for electrochemical cells. / P.M.Robertson; Assignee: Robertson P.M. Publ. 9.08.1977.
81. Jansson R.E.W., Marshall R.J. The rotating electrolyser. II.Transport properties and design equations. In: *Journal of Applied Electrochemistry*. 1978, v.8, nr.4, p.287-291.
82. Juttner K., Galla U., Schmieder H. Electrochemical approaches to environmental problems in the process industry. In: *Electrochemica Acta*. 2000, v.45, p.2575-2594.
83. Кипарисов С.С., Сучков А.Б., Ясиновский К.Д. и др. Использование порошкообразных псевдоожиженных электродов для электролитического извлечения металлов. М.: ЦНИИЭиИЦМ, 1981. 49с.
84. Варенцов В.К. Электролиз с объемно-пористыми проточными электродами в гидрометаллургии благородных металлов. В: *Известия СО АН СССР*. Сер.хим.наук. 1984, №17, вып.6, с.106-120.
85. Бек Р.Ю. Перспективы использования электродов с развитой поверхностью в гидрометаллургии. В: *Известия СО АН СССР*. Сер.хим.наук. 1977, №14, вып.6, с.11-20.
86. Pletcher D., Hampson N.A., McNeil A.J.S. The electrochemistry of porous electrodes: flow-through and three-phase electrodes. In: *Electrochemistry.* 1984, v.9, p.1-65.
87. Бек Р.Ю., Замятин А.П., Варенцов В.К. Электрохимическое концентрирование металлов с использованием пористых проточных электродов. В: *Электрохимия*. 1979, т.15, вып.12, с.1901-1804.
88. Варенцов В.К. Современные проблемы технической электрохимии. Ч.1. Трехмерные проточные электроды. Новосибирск: Изд-во НГТУ, 2005. 118 с.
89. Варенцов В.К. Современные проблемы технической электрохимии. Ч.2. Электролиз с проточными углеродными электродами в гальванотехнике. Новосибирск: Изд-во НГТУ, 2006. 105 с.
90. Варенцов В.К. Современные проблемы технической электрохимии. Ч.3. Электрохимические реакторы и процессы с проточными углеродными электродами. Новосибирск: Изд-во НГТУ, 2007. 123 с.
91 Варенцов В.К. Использование проточных объемно-пористых катодов для интенсификации электрохимических процессов в гидрометаллургии. В: Интенсификация электрохимических процессов: Сборн. Научн. Тр. М.: Наука. 1988, с.94–118.
92. Варенцов В.К., Варенцова В.И. Применение проточных электродов регулярной структуры из углеродных композитов для электроосаждения металлов. В: *Гальванотехника и обработка поверхности*. 2010, т. 18, № 3, с. 14–21.
93. Варенцов В.К., Жеребилов А.Ф. Исследование работы волокнистых углеродных катодов

на предельном диффузионном токе. В: *Известия СО АН СССР*. Сер. Хим. наук. 1983, № 7, с. 112–116.
94. Жеребилов А.Ф., Кошев А.Н., Варенцов В.К. К вопросу о распределении поляризации внутри проточного объемно-пористого электрода. В: *Известия СО АН СССР*. Сер. Хим. наук. 1984, № 4, вып. 2, с. 43–48.
95. Кошев А.Н., Варенцов В.К. Параметры процесса электролиза в проточном трехмерном электроде в режиме предельного диффузионного тока. В: *Электрохимия*. 2010, т.46, № 8, с. 971–976.
96. Жеребилов А.Ф., Варенцов В. К. Влияние соотношения электропроводностей твердой и жидкой фаз на толщину проточного электрода, работающего на предельном токе. В: *Известия СО АН СССР*. Сер. Хим. наук. 1984, № 17, вып. 6, с. 28–32.
97. Бек Р.Ю., Замятин А.П. Коэффициент массопередачи и доступная электролизу поверхность проточных волокнистых углеграфитовых электродов. В: *Электрохимия*. 1978, т.14, вып.18, с.1196-1201.
98. Жеребилов А.Ф., Варенцов В.К. Экспериментальное подтверждение наличия анодных зон на катоде из углеграфитовых волокнистых материалов. В: *Известия СО АН СССР*. Сер. Хим. наук. 1985, № 8, вып. 3, с. 35–39.
99. Кошев А.Н., Чиркина М.А., Варенцов В.К. К вопросу о теоретической возможности возникновения анодных зон на катодно-поляризованном электроде. В: *Вестник Хмельницкого национального университета*. 2005, № 6, т. 1, с. 133–136.
100. Жеребилов А.Ф., Варенцов В.К. Экспериментальное изучение распределения поляризации по глубине проточных объемно-пористых электродов из углеродных волокнистых материалов. В: *Известия СО АН СССР*. Сер. Хим. наук. 1987, № 2, вып. 1, с. 19–24.
101. Saleh M.M. On the effectiveness factor of flow-through porous electrodes. In: *Journal of Physical Chemistry B.* 2004, v.108, nr. 35, p 13419-13426.
102. Варенцов В.К., Прокофьев В.В. Извлечение цветных металлов из разбавленных растворов гальванохимических и гидрометаллургических производств. В: *Цветная металлургия*. 1990, № 12, с. 12–15.
103. Варенцов В.К., Варенцова В.И. Регенерация кадмия и изменение свойств углеродного волокнистого электрода в процессе электролитической переработки аммонийных промывных растворов кадмирования. В: *Журнал прикладной химии*. 2007, т.80, № 2, с. 242–248.
104. Варенцов В.К., Косолапова И.А. Регенерация растворов осветления олово-свинцовых покрытий электролизом с УВЭ. В: Экологически перспективные системы и технологии: Сборн. Науч. Тр. Новосибирск: Изд-во НГТУ. 1997, № 2, с.147–153.
105. Lanza M.R.V., Bertazzoli R. Removal of Zn(II) from chloride medium using a porous electrode: current penetration within the cathode. In: *Journal of Applied Electrochemistry.* 2000, vol.30, p.61-70.
106. Rodríguez R., Miriam G., Mendoza, V. Et al. Removal of Cr(VI) from wastewaters at semi-industrial electrochemical reactors with rotating ring electrodes. In: *Journal of Hazardous Materials.* 2009, v.163, nr.2-3, p.1221-1229.
107. Bennion D.N., Newman J. Electrochemical removal of copper ions from very dilute solutions. In: *Journal of Applied Electrochemistry*. 1972, vol.2, p.113-122.
108. Nava J.L., Recéndiz A., González L.G. et al. Mass transport and potential studies in a flow-through porous electrode reactor. A comparative study of reticulated vitreous carbon and graphite felt used as cathode. In: *Portugaliae Electrochimica Acta.* 2009, vol.27, nr.3, p.381-396.
109. Koene L., Janssen I.J.J. Removal of nickel from industrial process solutions. In: *Electrochimica Acta.* 2001, vol.47, p.695-703.
110. Coeuret F., Oliveira V.E., Cavalcanti E.B. Carbon fibre cloth as an electrode material: electrical conductivity and mass transfe. In: *Journal of Applied Electrochemistry.* 2002, vol.32, p.1175–1182.
111. Bae C., Chakrabarti H., Roberts E. A membrane free electrochemical cell using porous flow-through graphite felt electrodes. In: *Journal of Applied Electrochemistry.* 2008, vol.38, nr.5, p.

637-644.
112. Chirkina M.A., Koshev A.N., Varentsov V.K. Analysis of mathematical models and a theory of polarisation distribution in continuous 3d-porous electrodes. In: *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surface*. 2009, vol.45, nr.4, p.494–500.
113. Chirkina M.A., Koshev A.N., Varentsov V.K. Nonstationary mathematical models of the electrochemical processes in volumetric porous flow electrodes. In: *Russian Journal of Electrochemistry*. 2007, vol. 43, nr.11, p.1372–1378.
114. Даниель-Бек В.С. К вопросу о поляризации пористых электров. 1. О распределении тока и потенциала внутри электрода. В: *Журнал физической химии.* 1948, т.22, №6, с.697-710.
115. Ксенжек О.С., Стендер В.В. Распределение тока в пористом электроде. В: *ДАН СССР*. 1956, т.107, №1, с.280-283.
116. Фрумкин А.Н. О распределении коррозионного процесса по длине трубки. В: *Журнал физической химии.* 1949, т.23, №12, с.1477-1482.
117. Чизмаджев Ю.А., Маркин В.С., Тарасевич М.Р. и др. Макрокинетика процессов в пористых средах. М.: Наука, 1971. 364 с.
118. Зельдович Я.Б. К теории реакции на пористом или порошкообразном материале. В: *Журнал физической химии.* 1939, т.13, №2, с.163-168.
119. Даниель-Бек В.С. К вопросу о поляризации пористых электров. IV. Влияние сопротивления твердой фазы на распределение потенциала и тока в электроде. В: *Электрохимия.* 1966, т.2, №6, с.672-677.
120. Гуревич И.Г., Багоцкий В.С. Работа жидкостных пористых электродов в режиме вынужденной подачи реагента. В кн.: Топливные элементы. М.: Мир, 1964. с.93-107.
121. Sioda R.E. Distribution of potential in a porous electrode under conditions of flow electrolysis. In: *Electrochimica Acta*. 1971, vol.16, p.1569-1576.
122. Kiyohara K., Sugino T., Asaka K. Electrolytes in porous electrodes: Effects of the pore size and the dielectric constant of the medium. In: *Journal of Chemical Physics*. 2010, vol. 132, nr.14, p.144705-144717.
123. Masliy A.I., Poddubnyi N.P., Medvedev A.Zh. et al. Peculiarities of metal electrodeposition inside a flow-through porous electrode with low initial conductivity in oxidant containing solution. In: *Russian Journal of Electrochemistry*. 2008, vol.44, nr.7, p.785–793.
124. Masliy A.I., Poddubnyi N.P., Medvedev A.Zh. et al. Modeling of the dynamics of metal deposition inside a flow-through porous electrode with low initial conductivity. In: *Journal of Electroanalytical Chemistry.* 2007, vol.600, p.180–190.
125. Maslii, A.I., Poddubnyi, N.P., Medvedev A.Zh.et al. Effect of rate and direction of solution flow on metal deposition in porous electrodes: The final weight and distribution of the deposit. In: *Russian Journal of Electrochemistry*. 2006, vol.42, nr.2, p.157-162.
126. Newman J.S., Tobias C.W. Theoretical analysis of current distribution in porous electrodes. In: *Journal of Electrochemical Society*. 1962, vol.109, nr.12, p.1183-1191.
127. Doherty T., Sunderland J.G., Roberts E.P.L. An improved model of potential and current distribution within a flow-through porous electrode. In: *Electrochimica Acta.* 1996, vol.41, nr.4, p.519-526.
128. Pilonea D., Kelsall G.H. Model of multiple metal electrodeposition in porous electrodes. In: *Journal of Electrochemical Society.* 2006, vol.53, nr.5, p.85-90.
129. You D., Zhang H., Chen J. Theoretical analysis of the effects of operational and designed parameters on the performance of a flow-through porous electrode. In: *Journal of Electroanalytical Chemistry.* 2009, vol.625, p.165–171.
130. Saleh M.M., Awad M.I., Kitamura F. et al. Mathematical modeling of gas evolution from flowing electrolytes on stable porous anodes of finite matrix phase conductivity. In: *Electrochimica Acta.* 2006, vol.51, p.6331–6337.
131. Кошев А.Н., Кузина В.В. Разработка и исследование математических моделей нестационарных процессов в электрохимических реакторах с проточными трехмерными электродами. Пенза: Изд.ПГУАС, 2011. 119 с.
132. Кошев А.Н., Глейзер Г.Н., Варенцов В.К. Математическая модель процесса электролиза на проточном объемно-пористом электроде при переменной электропроводности системы. В: *Электрохимия.* 1992б т.28, № 8б с1230–1234.

133. Кошев А.Н., Варенцов В.К., Камбург В.Г. Математическое моделирование электроосаждения металлов из многокомпонентных систем на проточные объемно-пористые электроды. В: *Известия СО АН СССР*. Сер. Хим. наук. 1984, вып.6, № 17, с. 24–27.
134. Кошев А.Н., Варенцов В.К., Чиркина М.А. и др. Математическое моделирование и теория распределения поляризации в электрохимических реакторах с проточными объемно-пористыми катодами. В: *Математическое моделирование*. 2011, т.23, № 8, с. 110–126.
135. Конкин А.А. Углеродные и другие жаростойкие волокнистые материалы. Москва: Химия, 1974. 376 с.
136. Юсин С.И. Динамика электроосаждения меди на углеродные волокнистые электроды с различным профилем электропроводности. Дисс. канд. хим. наук. Екатеринбург, 2011. 159с.
137. Гвоздева И. Г., Кошев А.Н., Варенцов В.К. Расчет оптимальной электропроводности реакторов с проточными трехмерными электродами. В: *Автоматизация и современные технологии*. 2011, № 6, с. 16–23.
138. Петров.Ю.Н., Гурьянов Г.В., Бобанова Ж.И. и др. Электролитическое осаждение железа. Кишинев: Штиинца, 1990. 196 с.
139. Levy E.M., Mc Innis R.L. Effect of pH on structure and mechanical properties of electrodeposited iron. In: *Journal of Applied Chemistry*. 1968, vol.18, nr.9, p.281-284.
140. Гольденштейн И.Ш., Андреева Л.Н. Гидратобразование железа и буферная емкость растворов его галоидных электролитов, содержащих гидразин. В: *Известия АН МССР*. Сер.физ.тех и мат.наук. 1974, №1 с.71-73.
141. Гольденштейн И.Ш. Исследование кинетики окисления хлористых и сернокислых электролитов железнения кислородом воздуха. В: *Труды Кишиневск. Сельхозинститута им. Фрунзе*. 1975, т.144, с.78-84.
142. Кузьминых И.Н., Бабушкина М.Д. Окисление сульфата закиси железа в кислых водных растворах кислородом воздуха. В: *Журнал прикладной химии*. 1954, т.27, с. 565-573.
143. Астанина А.Н. Влияние гомогенных органических и неорганических катализаторов на процесс окисления иона двухвалентного железа молекулярным кислородом в водных растворах. Автореф. Дисс. Канд.хим.наук. М.:МГУ, 1971. 19с.
144. Хейфец В.Л., Грань Т.В. Электролиз никеля. М: Металлургия, 1975. 334 с.
145. Бобанова Ж.И., Андреева Л.Н. Влияние органических и неорганических добавок на окисляемость электролитов железнения. В: Восстановление деталей машин электрохимичесим способом. Кишинев: Штиинца. 1984, с.22-28.
146. А.с. 346388 SU, МКИ3 С23 В51/04. Способ электролитического железнения. И.Ш. Гольденштейн, Л.Н.Андреева, Ю.Н.Петров; Заявитель и патентообл. Сельскохозяйственный институт Молдовы. Опубл. 23.06.72, Бюл.№23.
147. Душевский И.В., Паин Л.Г., Плешко Е.Д. Влияние антиокисляющих добавок на свойства сульфатного электролита железнения. В: Прогрессивные способы восстановления изношенных деталей машин. Кишинев: Штиинца. 1983, с.12-14.
148. Корчагина М.В. Получение электролитического порошка железа при регенерации сернокислых растворов травления проката. Дисс. Канд.хим.наук. Новочеркасск, 2001. 150 с.
149. Патент 2217382 Российская Федерация, МКИ3 С02 F1/20. Способ удаления из воды кислорода. В.В.Шаталов, В.И.Никонов, В.Н.Кудрявцев и др.; Заявитель и патентообл. Гос.унитарн.предпр. «ВНИИ Химической технологии». Опубл.17.06.2002, Бюл. № 23.
150. Патент 2142026 Российская Федерация, МКИ3 С25 D 3/20. Стабилизатор электролита железнения. М.А.Цудиков, Д.М.Гайдамаченков; Заявитель и патентообл. Цудиков М.А., Гайдамаченков Д.М. (UA). Опубл. 27.11.99, Бюл. № 45.
151. Бобанова Ж.И., Андреева Л.Н., Гурьянов Г.В., Петров Ю.Н. Исследование влияния добавок на процесс стабилизации электролитов железнения. В: *Электронная обработка материалов.* 1983, т.1 (109), с. 32-35.25
152. А.с. 1615308 SU, МКИ3 С25 D 3/20. Стабилизация электролита железнения. А.В.Вережан, Г.В.Гурьянов, Ю.Н.Петров; Заявитель и патентообл. ИПФ АН Молдовы. Опубл. 15.12.90, Бюл. № 46.

153. А.с. 1694714 SU, МКИ3 С25 D 21/8. Способ регенерации окисленного электролита жедезнения и устройство для его осуществления. Ю.Н.Гладких, Н.Н.Маслов, Ю.А. Джапаридзе и др.; Заявитель и патентообл. Ленингр. Инст. Инж. Железнодор.трансп. Опубл. 30.11.91, Бюл. № 44.
154. А.с. 1481273 SU, МКИ3 С25 В 21/18. Устройство для регенерации электролитов железнения. Ю.Н.Петров, В.М.Шайдулин, А.М.Шайдулин; Заявитель и патентообл. Кишиневский сельхозинститут. Опубл. 23.05.89, Бюл. № 19.
155. А.с.346389 СССР, МКИ3 С23 В 5/04. Способ восстановления окисленного хлористого электролита железнения. В.А.Бабенко, П.Д.Дунищев, А.В. Митряков и др.; Заявитель и патентообл. Сапатовский политехнический институт. Опубл. 25.12.72, Бюл. №23.
156. Петров Ю.Н. Износостойкие электролитические покрытия и их применение при восстановлении изношенных деталей машин. Кишинев: Изд. КСХИ, 1964. 96с.
157. Njau K.N., Van der Knaap W.-J., Janssen L.J.J. Reduction of ferrric ions in dilute solution in a semi-technical scale GBC-reactor. In: *Journal of Applied Electrochemisrty*. 1998, vol.28. nr.3, p.343-349.
158. Njau K.N., Van der Knaap W.-J., Janssen L.J.J. Reduction of metal ions in dilute solution using a GBC-reactor. Part II. Theoretical model for the hydrogen oxidarion in a gas diffusion electrode at relative low current densities. In: *Journal of Applied Electrochemisrty*. 2001, vol.31, p.629-639.
159. Zwart P., Janssen L.J.J. Theoretical potential and current distribution in a GBC-reactor. In: Proceedings of Symposium “Energy and Electrochemical Processing for a Cleaner Environment”. The Electrochemical Society. 1998, 97-28, p.27-38.
160. Van der Hauvel J.C., Portegies Z.I., Vredenbregt I.H.J. Convective acceleration of mass transfer in three-phase systems by pressure oscillations. In: *Chemical Engineering Science*. 1996, vol.51, p. 2391-2389.
161. Федоренко А.А., Першина Е.Д., Федоренко А.М. Электрохимическое восстановление железа (III) и титана (IV) в технологических растворах. В: Уч.зап. Таврич. Нац. Ун-та им. В.И.Вернадского. Сер. «Биология, химия». 2010, т.23(62), №2, с.250-255.
162. Пат. 2175025 Российская Федерация, МПК7 С1 С23 1/46. Способ регенерации отработанных электролитов полирования и травления хромсодржащих сталей. Е.А.Федорова, В.В.Бакаев, В.В.Исаев и др.; Заявитель и патентнообл. Нижегородск. Гос.техн.ун-т. Опубл. Б.И. 20.10.2001, Бюл. № 29.
163. Смотраев Р.В., Фролова Л.А., Усатюк А.И. и др. Исследование процесса восстановления Fe^{3+} до Fe^{2+} при переработке жидких железосодержащих отходов. В: *Вопросы химии и химической технологии*. 2008, №3, с.79- 82.
164. Мелков М.П. Твердое осталивание автотракторных деталей. М.:Транспорт, 1971. 224с.
165. Фрумкин А.Н., Багоцкий В.С., Иофа З.А и др. Кинетика электродных процессов. М.:Изд.МГУ, 1952. 321с.
166. Masanobu I. Electrodeposition of iron and iron alloys. Chapter II. In: Modern Electroplating, V-th Edition. Ed. Wiley and Sons, Inc. 2010, p.309-326.
167. Кудрявцев Н.Т., Лосева Е.И., Цупак Т.Е. Электроосаждение железа в холодных электролитах при высоких плотностях тока. В: Современные методы нанесения гальванических и химических покрытий. М.:МДНТП. 1979. с.97-101.
168. Мелков М.П., Намаконов Б.В. О катодном процессе электроосаждения железа. В: *Электрохимия*. 1974, т.10, №10, с.1555-1557.
169. Abd El Megrid E.A., Abd El Rehim S.S., Moustafa E.M. Electroplating of iron from alkaline gluconate baths. In: *Thin Solid Films*. 2003, vol.443, is.1-2, p.53-59.
170. Пашенных М., Баловнев В.А. Совершенствование процесса электролитического железнения изношенных деталей. В: Технологическое формирование качества деталей при капитальном ремонте машин. Мевуз.сборник. Саратов: Саратовский политехн. Ин-т. 1986, с.109-1112.
171. Гочалиев Г.З., Борисова С.И. Сопряженное и раздельное окисление водорода и восстановление трехвалентного железа на пористых электродах в потоке раствора. В: *Электрохимия*. 1979, т.15, вып. С.1351-1357.
172. Варенцов В.К., Белякова З.Т. Окисление цианид и роданид-ионов на проточных

пластинчатых и волокнистых углеграфитовых анодах. В: *Цветные металлы*. 1983, № 3, с. 103–105.
173. Варенцова В.И., Варенцов В.К. Перспективы использования углеродных волокнистых электродов для интенсификации процесса электрогенерации Ce(IV) в сернокислых растворах Ce(III). В: *Химия в интересах устойчивого развития*. 2009, №3, с.257-264.
174. Сычев А.Я., Дука Г.Г. Фундаментальные и прикладные аспекты гомогенного катализа металлокомплексами. Кишинев: Изд.Центр МолдГУ, 2002. ч.1, 442 с.; ч.2, 336 с.
175. Duca Gh. Homogeneous Catalysis with Metal Complexes: Fundamentals and Applications. Springer Series in Chemical Physics, 2012. 477 p.
176. Walling C. Fenton's reagent revisited. In: *Accounts of Chemical Research.* ACS Publ. 1975, vol.8, p.125-131.
177. Сычев А.Я., Исак В.Г. Координационные соединения марганца в катализе. Кишинев: Штиинца, 1990. 321 с.
178. Lodha S., Vaya D., Ameta R. Et al. Photocatalytic degradation of Phenol Red using complexes of some transition metals and hydrogen peroxide. In: Journal of Serbian Chemical Society. 2008, vol.73, nr.6, p.631-639.
179. Mailhot G., Bordes A.L., Bolte M. Iminodiacetic acid degradation photoinduced by complexation with monometallic iron(III) and bimetallic system iron(III) and copper(II). In: *Chemosphere*. 1995, vol.30, p.1729-1737.
180. Bellobono I.R., Carrara A., Barni B. Et al. Laboratory and pilot plant scale photodegradation of chloroaliphatics in aqueous solution by photocatalytic membranes immobilizing titanium oxide. In: *Journal of Photochemistry and Photobiology. A: Chemistry*. 1994, vol.84, p.83-90.
181. Buxton G.V., Greenstock C.L., Helman W.P. et al. Critical review of rate constants for reactions of hydrated electrons, hydrogen atoms and hydroxyl radicals in aqueous solution. In: *Journal of Physical Chemistry. Reference Data*. 1988, vol.17, p.513-556.
182. Rose A.L., Waite T.D. Kinetic model for Fe(II) oxidation in ceawater in the absence and presence of natural organic matter. In: *Environmental Science and Technology*. 2002, vol.36, p.433-444.
183. Eberle S.H., Palmer W.Z. Uber die partikelgrobenverteilung und die loslichkeit des eizems(III) im rhenwaeser. In: *Z.Waser Amwaser forsch*. 1986, vol.19, p.213-218.
184. Sommer B.A., Margerum D.W. Kinetic study of the hidroxoiron(III) dimmer. In: *Inorganic Chemistry*. 1970, vol.9, p.2517-2521.
185. Bates H.G.C., Uri N. Oxidation of aromatic compounds in aqueous solution by free radicals produced by photo-excited electron transfer in iron complexes. In: *Journal of Amerian Chemical Society*. 1953, vol.75, p.2754-2769.
186. Fallmann H., Krutzeler T., Bauer R. Et al. Applicability of the photo-Fenton method for treating water containing pesticides. In: *Catalysis Today*. 1999, vol.54, p.309-319.
187. Sarasa J., Lliabres T., Ormad P. et al. Characterization and photo-Fenton treatment of used tires leachate. In: *Journal of Hazardous Materials*. 2006, vol.136, p.874-881.
188. Kwan W.P., Voelker B.M. Catalitic decomposition of hydrogen peroxide and organic compounds in the presence of dissolved iron and ferrihidrite. In: *Environmental Science and Technology*. 2002, vol.36, p.1467-1476.
189. Schiavello M. Photoelectrochemistry, Photocatalysis, Photoreactors. Fundamentals and Developments. Dordrecht: D.Reidel Publishing Co., 1985. 660 p.
190. Abe K., Tahaka K. Fe^{3+} and UV enhanced ozonation of chlorophenolic compounds in aqueous medium. In: *Chemosphere.* 1996, vol.35, p.187-193.
191. Bossmann S.H., Oliveros E., Gob S. Et al. A new evidence against hidroxyl radicals as reactive intermediates in the thermal and photochemically enhanced Fenton reactions. In: *Journal of Physical Chemistry*. 1998, vol.102, p.5542-5550.
192. Sun Y., Pignatello I.J. Organic intermediates in the degradation of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid by Fe^{3+}/H_20_2 and Fe^{3+}/H_20_2/UV. In: *Agricultural and Food Chemistry*. 1992, vol.40, p.322-327.
193. Haag W.R., Yao C.D., Rate constants for reaction of hydroxyl radicals with several drinking water contaminants. In: *Environmental Science and Technology*. 1992, vol.26, p.1005.
194. Kwan W.P., Voelker B.M. Rates of hydroxyl radical generation and organic compound

oxidation in mineral-catalyzed Fenton-like systems. In: *Environmental Science and Technology*. 2003, vol.37, p.1150.
195. Watts R.J., Udell M.D., Rauch P.A. et al. Treatment of pentachlorophenol contaminated soils using Fenton's reagents. In: *Journal of Hazardous Materials*. 1990, vol.7, p.335.
196. Tsujimoto Y., Hashizume H., Yamasaki M. Superoxide-radical scavenging activity of phenolic compounds. In: *International Journal of Biochemistry*. 1993, v.25, nr.4, p.491-494.
197. Watts R.J., Bottenberg B.C., Y.Hess T.F. et al. Role of reductants in the enhanced desorbtion of chloroaliphatic componds by mondified Fenton's reactions. In: *Environmental Science and Technology*. 1999, vol.33, p.3432.
198. Smith B., Teel A., Watts R. Destruction of trichloroethylene and perchloroethylene DNAPLs by catalyzed H_2O_2 propagations. In: *Journal of Environmental Enineering*. 2009, vol.135, is.7, p.535–543.
199. Smith B.A., Teel A.L., Watts R.J. Identification of the reactive oxygen species responsible for carbon tetrachloride degradation in modified Fenton's systems. In: *Environmental Science and Technology*. 2004, vol.38, nr. 20, p.5465-5469.
200. Andreozzi R., Caprio V., Marotta R. Oxidation of benzothiazole, 2-mercaptibenzothiazole and 2-hydroxybenzothiazole in aqueous solution by means of H_2O_2/UV or photoassisted Fenton systems. In: *Journal of Chemical Biotechnology*. 2001, vol.76, is.2, p.196-202.
201. Andreozzi R., D'Apuzzo A.D., Marotta R. A kinetic model for the degradation of benzothiazole by Fe^{3+}-assisted Fenton process in a completely mixed batch reactor. In: *Journal of Hazardous Materials*. 2000, B80, p.241-257.
202. Сюй Ч., Янхуа Г., Фенг Ву и др. Фотохимия комплекса железа(III) с пировиноградной кислотой в водных растворах. В: *Известия РАН, Сер.хим*. 2009, №9, с.1771-1779.
203. Ву Ф., Денг Н., Глебов Е.М. др. Кинетика и механизм фотолиза комплекса железа (III) с винной кислотой. В: *Известия РАН, Сер.хим*. 2007, №5, с.1-4.
204. Wang Zh., Song W., Ma W. et al. Environmental photochemistry of iron complexes and their involvement in environmental chemical processes. In: *Progress in Chemistry*. 2012, vol.24, nr.0203, pp.423-432.
205. Mailhot G., Brand N., Astruc M., Bolte M. Photoinduced degradation by iron (III): removal of triphenyltin chloride from water. In: *Applied Organometallic Chemistry*. 2002, vol.16, is.1, p.27-33.
206. Měšťánková H., Mailhot G., Pilichowski J.-F. et al. Mineralisation of Monuron photoinduced by Fe(III) in aqueous solution. In: *Chemosphere*. 2004, vol.57, is.10, p.1307-1315.
207. Catastini C.S., Sarakha M., Mailhot G., Bolte M. Iron(III) aquacomplexes as effective photocatalysts for the degradation of pesticides in homogeneous aqueous solution. In: *The Science of the Total Environment*. Elseiver. 2002, vol.298, nr.1, p.219-228.
208. Abida O., Mailhot G., Mestankova H. Et al. Photoinduced reduction of chromium(VI) by iron aminopolycarboxylate complex (FeNTA). In: *Photochemical and Photobiologial Sciences*. 2010, vol.9, p. 823-829.
209. Abida O., Mailhot G., Litter M., Bolte M. Impact of iron-complex (Fe(III)-NTA) on photoinduced degradation of clorophenol in aqueous solution. In: *Photochemical and Photobiological Sciences*. 2006, vol.5, p. 395-402.
210. Abida O., Kolar M., Jirkovsky J., Mailhot G. Degradation of 4-chlorophenol in aqueous solution photoinduced by Fe(III)-citrate complex. In: *Photochemical and Photobiological Sciences*. 2012, is.5, Nr.11, pp.794-802.
211. De Wever H, de Cort S., Noots I., Verachtert H. Isolation and characterization of *Rhodococcus rhodochrous* for the degradation of the wastewater component 2-hydroxybenzothiazole. *Appl.Microbiol. Biotechnol*. 1997, vol. 47, p.458-461.
212. De Wever H, Verachtert H. Biodegradation and toxicity of benzothiazoles. In: *Water Resources*. 1997, vol.31, p.2673-2684.
213. Kloepfer A., Jekel M., Reemisma T. Occurrence, sources and fate of benzothiazoles in municipal wastewater treatment plants. In: *Environmental Science and Technology*. 2005, vol.39, p.3792-3798.
214. Bujakova H., Kralova K., Sidorova E. Antifugal activity of 3-(2-alkylthio-6-benzothiazolylaminomethyl)-2-benzothiazolinethiones in vitro. In: *Pharmazie*. 1994, vol.49,

p.375-376.
215. Reemtsma T., Feihn O., Kalnovsli G., Jekel M. Microbial transformations and biological affects of fungicide-derived benzothiazoles determined in industrial wastewater. In: *Environmental Science and Technology*. 1995, vol.29, p.478-485.
216. Gaja M.A., Knapp J.S. The microbial degradation of benothiazoles. In: *Journal of Applied Microbiology*. 1997, vol.83, p.327-334.
217. Fiehn O., Reemstma T., Jekel M. Extraction and analysis of various benzothiazoles from industrial wastewater. In: *Analytica Chimica Acta*. 1994, vol.295, p.297-305
218. Крутских В.М., Иванов М.В., Дровосеков А.Б. и др. Структурные характеристики и каталитическая активность нанокристаллических покрытий никель-молибден-бор, полученных химико-каталитическим методом. В: *Защита металлов*. 2007, т.43, №6, с.619.
219. Haroune N., Combourieu B., Besse P. Et al. Benzothiazol degradation by *Rhodococcus pyridinovorans* Strain PA: evidence of a catehol 1,2-dioxygenase activity. In: *Applied and Environmental Microbiololy.* 2003, vol.68, nr.12, p.6114-6120.
220. Bujakova H., Kuchta T., Sidorova E. Anti-Candida activity of four antifungal benzothiazolyles. In: *FEMS Microbiology Letters.* 1993, vol.112, p.329-334.
221. Dubey R., Shrivastava P.K., Basniwal P.K. et al. 2-(4-aminophenyl)benzothiazole: a potent and selective pharmacophore with novel mechanistic action towards various tumour cell lines. In: *Mini Review in Medicinal Chemistry*. 2006, vol.6, p.633-637.
222. Bryson H., Fulton B., Benfield P. Riluzole: a review of its pharmacodynamic and pharmacokinetic properties and therapeutic potential in amyotrophic lateral sclerosis. In : *Drugs*. 1996, vol.52, p.549-563.
223. Janin C. Chimie et pneumatiques, L'actualite chimique. In : Numero special «*Chimie et vie quotidienne*». 1999, vol.11, p. 67-71
224. Brownlee B.G., Carey J.H., Mac-Innis G.A et al. Aquatic environmental chemistry of 2-(thiocyanomethylthio)benzothiazole and related benzothiazoles. In: *Environmental Toxicolology and Chemistry*. 1992, vol.11, p.1153-1168.
225. He G., Zhao B., Denison M.S. Identification of benzothiazole derivatives and polycyclic aromatic hydrocarbons as aryl hydrocarbon receptor agonists present in tire extracts. In: *Environmental Toxicolology and Chemistry*. 2011, vol.30, nr.8, p.1915-1925.
226. Feihn O., Wegener G., Jochmsen J. Et al. Analysis of the ozonation of 2-mercaptobenzothiazole in water and tannery wastewater using sum parameters, liquid- and gas chromatography and capillary electrothoresis. In: *Water Resources*. 1998, vol.32, p.1075-1084.
227. Reemstma T. Determination of 2-substituted benzothizoles of industrial use from water by liquid chromatography/electrospray ionization tandem mass spectrometry. In: *Rapid Communications on Mass Spectrometry*. 2000, vol.14, p.1612-1618.
228. De Wever H., De Moor K., Verachtert H. Toxicity of 2-mercaptobenzothiazole towards bacterial growth and respiration. In: *Applied Microbiology and Biotechnology*. 1994, 42, 631-635.
229. Adams A.K., Warshaw E.M. Allergic contact dermatitis from mercapto compounds. In: *Dermatitis*. 2006, vol.17, p.56-70.
230. Whittaker M.H., Gerhart AM., Miller N.C. et al. Human health risk assessment of 2-mercaptobenzotiazole in drinking water. In: *Toxicology and Industrial Health*. 2004, vol.20, p.149-163.
231. Valdes H., Zaror C.A. Advanced treatment of benzothiazole contaminated waters: comparison of O_3, AC and O_3/AC processes. In: *Water Science and Technology*. 2005, vol.52, p.281-288.
232. Parcanyi C., Adelhamid A.O. Photodegradation of pesticide: photolysis of 2-mercaptobenzothiazole. In: *Heterocycle*. 1985, vol.23, p.2917-2926.
233. Sakriβ W., Gab S., Korte F. Photooxidationspeaktionen von methabenzthiazuron in Losung. In: *Chemosphere*. 1976, vol.5, p.339-348.
234. De Wever H., Vereecken K., Stolz A. Et al. Initial transformation in the biodegradation of benzothiasoles by *Rhodococcus* isolates. In: *Applied Environmental Microbiology*. 1998, vol.64, p.3270-3274.
235. Besse P., Combourourieux B., Boyse G., Sanselme M., De Wever H., Delort A.-M. Long-range

^{1}H-^{15}N heteronuclear shift correlation at natural abundance: a tool to study benzothiazole biodegradation by two *Rhodococcus* isolates. In: *Applied Environmental Microbiology*. 2001, vol.67, p.1412-1417.
236. De Wever H., Besse P., Verachert H. Microbial transformations of 2-substituted benzothiazoles. In: *Applied Microbiology and Biotechnology*. 2001, vol.57, p.620-625.
237. Haroune N., Combourieu B., Besse P., Sancelme M., Delort A.-M. ^{1}HMR : a tool to study the fate of pollutants in the environment. In: C.R. Acad.Sci. Paris, Chemie/Chemistry, Nr.special GERM RMN. 2001, is.4, p.759-763.
238. Haroune N., Combourieu B., Besse P., Sancelme M., Kloepfer A., Reestma T., De Wever H, Delort A.-M. Metabolism of 2-mercaptobenzothiazole by *Rhodococcus rhodocrous*. In: *Applied Microbiology and Biotechnology*. 2004, vol.70, p.6315-6319.
239. Malouki M., Giry G., Combourieu B., Bonnemoy F., Richard C., Delort A.-M. Sequential bio- and phototransformation of the herbicide methabenzthiazuron in water. In: *Environmental Toxicolology and Chemistry*. 2003, vol.22, p.2013-2019.
240. Malouki M., Levedrine B., Richard C. Phototransformation of methabenzthiazuronts in the presence of nitrate and nitrite ions. In: *Chemosphere*. 2005, vol.60, p.1523-1529.
241. Chorao C., Chamantray F., Besse-Hogan P., Sanselme M., Cincilei A., Traikia M., Mailhot G., Delort A.-M. 2-Aminobenzothiazole degradation by free and Ca-alginate immobilized cells on *Rhodococcus rhodochrous*. In: *Chemosphere*. 2009, vol.75, is.1, p.121-128.
242. Bunescu A., Besse-Hogan P., Sanselme M., Mailhot G., Delort A.-M. Comparison of microbial and photochemical processes and their combination for degradation of 2-aminobenzothiazole. In: *Applied and Environmental Microbiology*. 2008, vol.74, is.10, p.2976-2984.
243. Антропов Л.И. Прикладная электрохимия. М.:Высшая школа, 1965. 510 с.
244. Гинберг А.М. Ультразвук в химических и электрохимических процессах машиностроения. М: Машгиз, 1962. 136 с.
245. Рогов В.М., Филипчук В.Л. Применение электрохимического изменеия величин pH и Eh в технологии очистки воды. В: *Химия и технология воды*. 1983, т.5, №1, с.45-49.
246. Грушко Я.М. Вредные неорганические соединения в промышленных сточных водах: справочник. Л.: Химия, 1979. 160 с.
247. Такетоми С., Тикадзуми С.. Магнитные жидкости. М.:Мир, 1993. 272 с.
248. Бибик Е.Е. Приготовление феррожидкостей. В: *Коллоидный журнал*. 1973, т.36, №5, с.1141-1142.
249. А.с. 457666 SU, МКИЗ С01 G49/08. Способ получения феррожидкостей. Е.Е. Бибик, С.И Лавров; Заявитель и патентообл. Ленинградский технологический институт. Опубл. 25.01.75, Бюл. № 3.
250. Бибик Е.Е., Бузунов О.В., Грибанов Н.М. и др. Исследование кинетики образования коллоидных части магнетита. В: *Журнал прикладной химии*. 1979, №7, с.1631-1632.
251. Kim S.-J., Arai M., Tamura M. Et al. Study on antimony-bearing ferrite. In: *Journal of Hazardous Materials*. 1998, vol.57, is.1, p.1-12.
252. Vidales J.L.M., Delgado A.L., Vila E. et al. The effect of the starting solution on the physico-chemical properties of zinc ferrite synthesized at low temperature. In: *Journal of Alloys and Compounds*. 1999, vol.287, p.276.
253. Tsuchiya T., Miyake Y., Shigchisa T. Et al. Kinetics of ferrite fotmation in three-phase system. In: *Journal of Chemical Engineering of Japan*. 2005, vol.38, is.6, p727-733.
254. Lou J.-C., Huang Y.-J. Assessing the performance of wastewater treatment with the combination of Fenton and ferrite process. In: Environmental Monitoring and Assessment. 2009, vol.151, is.1-4, p.251-258.
255. Семенов В.В., Варламова С. И., Климов Е.С. Обезвреживание шламов гальванических производств методом ферритизации. В: *Экология и промышленность России*. 2005, № 1, с.34-36.
256. Семенов В.В., Варламова С. И., Климов Е.С. Утилизация шламов гальванического производства методом ферритизации. В: *Известия вузов. Химия и химическая технология*. 2005, т. 48, № 2, с.111-112.
257. Вайнштейн И.А., Конвисар В.И., Кленышева Л.Д. и др. Влияние солевого состава на кинетику образования магнетита, его магнитную восприимчивость и механическое

обезвоживание. В: *Журнал прикладной химии*. 1982, т. IV, вып. I, с.133-138.
258. El-Gayar D.A., El-Shzly A.H., Al-Tawell Y.A. et al. Effect of electrode pulse on the rate of simultaneous electrochemical recovery of copper and regeneration of ferric salts from dilute solutionsions. In: *Chemical Engineering Journal*. 2010, vol.162, p.877-882.
259. Ishiwata T., Miura O., Hosomi K. Et al. Removal and recovery of phosphorus in wastewater by superconducting high gradient magnetic separation with ferromagnetic adsorbent. In: *Physica C: Superconductivity and its applications*. 2010, vol.470, is.20, p.1818–1821.
260. Патент 1810305 SU, МКИ3 C02 F1/46. Электрокоагулятор для очистки жидкости. Н.Н.Гироль, М.Г.Журба, Л.П.Литвиненко и др.; Заявитель и патентообл. Кишиневское НПО «Технология». Опубл. 23.04.1993, Бюл.№ 15.
261. De Latour C. Magnetic Separation in water pollution control. In: *IEEE Transactions on Magnetics*. 1973, vol. Ma G-9(3), p. 314-316.
262. Ковалев В.В. Исследование условий стабилизации процессов электрохимической очистки нагретых сточных вод с использованием периодического тока. В: *Журнал прикладной химии*. 1984, № 5, с. 1038-1041.
263. Соложенкин П.М. Состояние и проблемы очистки сточных вод с применением эффекта микрогальванопары. В: Научные и технические аспекты охраны окружающей среды: Обзорная информация. М.:ВИНИТИ. 2002, вып.2, с.51-107.
264. Ризо Е.Г., Любман И.А., Дмитриев С.Н. Универсальная технология осаждения ионов тяжелых металлов из сточных вод – технология ферритизации. В: *Вода и экология: проблемы и решения*, 2006, №3, с.32-37.
265. Семенов В.В., Варламова С.И., Климов Е.С. Утилизация шламов гальванического производства методом ферритизации. В: *Известия вузов. Химия и химическая технология*. 2005, т.48, № 2, с. 111-112.
266. Пинаев А.В. Исследование вымываемости ионов тяжелых металлов из ферритизированных гальваношламов в полевых условиях. В: *Известия вузов Северо-Кавказского региона. Технические науки.* 2006, № 4, с. 46-48.
267. Яковлев С.В., Волков Л.С., Воронов Ю.В. Обработка и утилизация осадков производственных сточных вод. М.; Химия, 1999. 488с.
268. Barrado E., Prieto F., Garay F.J. et al. Characterization of nickel-bearing ferrites obtained as by-products of hydrochemical wastewater purification processes. In: *Electrochimica Acta*. 2002, vol.47, is.22-23, p.1959-1965.
269. Tsuchiya T., Miyake Y., Shigehisa T. Kinetics of magnetite forrmation in three-phase system. In: *Journal of Chemical Engineering of Japan.* 2005, vol.38, is.7 p.509-515.
270. Tsuchiya T., Miyake Y., Shigenisa T. Kinetics of ferrite formation in a three-phase system. In: *Journal of Chemical Engineering of Japan.* 2005, vol.38, is.9, p.727-733.
271. Yutaka T., Gyong C., Takashi K. The Fe_3O_4 formation by the ferrite processes. In: *Water Research*. 1979, vol.13, is.1, p.21-31.
272. Lou J.-C., Huang Y.-J., Han J.-Y. Treatment of printed circuit board industrial wastewater by ferrite process combined with Fenton method. In: *Journal of Hazardous Materials.* 2009, vol.170, is.2-3, p.620–626.
273. Chena D., Meia C.-Y., Yaob L.-H. et al. Flash fixation of heavy metals from two industrial wastes into ferrite bymicrowave hydrothermal co-treatment. In: *Journal of Hazardous Materials*. 2011, vol.192, is.3, p.1675– 1682.
274. Yang J., Peng J., Guo R. Et al. Optimization and thermodynamic assessment of ferrite (Fe_3O_4) synthesis in simulated wastewater. In: *Journal of Hazardous Materials.* 2007, vol.149, is.1, p.106–111.
275. Zhai Y., Zhai J., Zhou M. Et al. Ordered magnetic core–manganese oxide shell nanostructures and their application in water treatment. In: *Journal of Material Chemistry*. 2009, vol.19, is.38, p.7030–7035.
276. Yang J., Peng J., Liu K. Et al. Synthesis of ferrites obtained from heavy metal solutions using wet method. In: *Journal of Hazardous Materials.* 2007, vol.143, is.1-2, p. 379–385.
277. Aquino S.F., Lacerda C.A., Ribeiro D.R. Use of ferrites encapsulated with titanium dioxide for photodegradation of azo dyes and color removal of textile effluents. In: *Environmental Engineering Science*. 2010, vol.27, is.12, p.1049-1059.

278. Ambashta R.D., Sillanpa M. Water purification using magnetic assistance: A review. In: *Journal of Hazardous Materials*. 2010, vol.180, is.1-3, p.38-49.
279. Ковалев В.В., Карагяур В.Г. Интенсификация процесса электрокоагуляционной очистки сточных вод. В: Информ.листок № 85-18. Кишинев:МолдНИИНТИ. 1985, 131 с.
280. Prietoa F., Barrado E., Medinac J. et al. Characterisation of zinc bearing-ferrites obtained as by-products of hydrochemical waste-water purification processes. In: *Journal of Alloys and Compounds*. 2001, vol.325, is.1-2, p.269–275.
281. Barrado E., Prieto F., Vega M. et al. Optimization of the operational variables of a medium-scale reactor for metal-containing wastewater purification by ferrite formation, In: *Water Resources*. 1998, vol.32, is.1, p.30-55.
282. Barrado E., Prieto F., Garay F.J. Characterization of nickel-bearing ferrites obtained as by-products of hydrochemical wastewater purification processes. In: *Electrochimica Acta*. 2002, vol.47, is.22-23, p.1959-1965.
283. Barrado E., Prieto F., Vega M. et al. Characterization and electrochemical behavior of a copper ferrite obtained by in situ precipitation from aqueous solutions. In: *Electroanalysis*. 2000, vol.12, is.5, p.383-389.
284. Barrado E., Prieto F., Medina J. Characterisation of solid residues obtained on removal of Cr from waste water. In: *Journal of Alloys and Compounds*. 2002, vol.335, is.1, p.203-209.
285. Феофанов В.А., Давыдов Г.И., Чиляева Л.И. Очистка сточных вод методом гальванокоагуляции. Алма-Ата: «Казмеханобр», 1991. 53 с.
286. Патент 2318737 Российская Федерация, МКИ3 C02F 9/06. Способ комплексной очистки промышленных сточных вод и устройство для его осуществления. В.В.Малышев; Заявитель и патентообл. Малышев В.В. Опубл. 10.03.2008, Бюл. № 7.
287. Чантурия В.А., Соложенкин П.М. Гальванохимические методы очистки техногенных вод: теория и практика. М.: ИКЦ «Академкнига», 2005. 204 с.
288. Зазюля В.В., Прокопенко В.А., Лавриненко Е.Н. и др. О механизме процессов в гальванопаре железо-углерод (кокс) в аэрируемом растворе, содержащем тяжелые металлы. В: *Украинский химический журнал*. 2002, т.66, №7, с.48-50.
289. Рязанцев А.А., Батоева А.А., Батоев В.А. и др. Гальванокоагуляционная очистка сточных вод. В: *Химия в интересах устойчивого развития*. 1996, т.4, №4. с.233-241.
290. Окулов В.В. Цинкование. Техника и технология. Под ред.проф.Кудрявцева В.Н. М: Глобус, 2008. 252 с.
291. Насонова Д.И., Воробьева Т.Н. Осаждение на алюминий покрытий из пирофосфатного электролита меднения. В: *Гальванотехника и обработка поверхности*. 2012, т.20, №2, с.22-31.
292. Никандрова Л.И., Герасимова Н.И., Иванова Л.В. и др. Анализ электролитов и растворов. Ленинград: Госхимиздат, 1963. 312 с.
293. Попель А.А. Магнитно-релаксационный метод анализа неорганических веществ. Москва: Химия, 1978. 224 с.
294. Сальников Ю.И., Глебов А.Н., Девятов Ф.В. Полиядерные комплексы в растворах. Казань: Изд-во Казанского ун-та, 1989. 228 с.
295. Россотти Ф., Россотти К. Определение констант устойчивости и других констант равновесия в растворах. М: Мир, 1965. 522 с.
296. Сальников Ю.И., Устяк В.В. Малатные комплексы Fe(III) и Cu(II). В: *Журнал неорганической химии*. 1983, т.28, вып.1, с.148-150.
297. Щербакова Э.С., Гольдштейн И.П., Гурьянов Е.Н. и др. Метод обработки на ЭВМ результатов физико-химического исследования комплексных соединений в растворах. В: *Известия АН СССР, сер.Химия*. 1975, вып.6, с.1262-1271.
298. Березин Н.Б., Роев В.Г., Гудин Н.В. Осаждение Zn, Ni и сплава Zn-Ni из хлорид-глицинатных растворов. В: Теория и защитные свойства гальванических покрытий. Казань: КХТИ. 1990, с.46-52.
299. Бек М. Химия равновесных реакций комплексообразования. М: Мир, 1973. 171 с.
300. Бек Р.Ю. Исследование электроосаждения Au, Ag и Cu из тиомочевинных и цианистых электролитов на обновляемом электроде. Дисс.докт.хим.наук. М: МХТИ им.Менделеева, 1978. 272 с.

301. Варенцов В.К. Жеребилов А.Ф., Малей М.Д. Углеграфитовые волокнистые материалы новые электроды для извлечения металлов из разбавленных растворов. 1.Нетканые материалы. В: *Известия СО АН СССР. Сер.хим. наук*. 1984, № 17, вып. 6, с. 120–127.
302. Варенцов В.К., Варенцова В.И. Электролиз в растворах электролитов – эффективный способ модификации свойств углеродных волокнистых материалов. В: *Химия в интересах устойчивого развития*. 2000, № 3, с.353–362.
303. Gold L.S., Slone T.N., Stern B.R. et al. Comparison of target organs of carcinogenicity for mutagenic and non-mutagenic chemicals. In: *Mutation Research*. 1993, vol.286, p.75-100.
304. Helz G.R., Zepp R.G., Crosby D.G. Aquatic and Surface Photochemistry. Lewis Publ., 1994. 552 p.
305. Haroune M., Besse P., Combourieu B. Biodegradation of benzothiazoles by *Rhodococcus* bacteria monitored by ^{1}H magnetic resonance (NMR). In: Environmental Chemistry. Springer, Berlin, Heidelberg, NY. 2005, p.295-305.
306. Stookey L.L. Ferrozine: a new spectrophotometric reagent for iron. In: Analytical Chemistry. 1970, vol.42, p. 779-781.
307. Кульский Л.А. Теоретические основы и технология кондиционирования воды. Киев: Наукова Думка, 1980. 564 с.
308. Грановский М.Г., Лавров И.С., Смирнов О.В. Электрообработка жидкостей. Л.: Химия, 1976. 216 с.
309. Ковалев В.В., Ковалева О.В. Теоретические и практические аспекты электрохимической обработки воды. Кишинэу: ИПЦ МолдГУ, 2003. 415 с.
310. Covaliov V., Covaliova O. Tehnologii electrochimice ecologice moderne în galvanotehnică. Partea 1. Procedee selective de tratare a apei şi extragere a metalelor grele. În: Ecologie Industrială. Bucureşti: ICTCM. 2006, an.XIII, vol.1-2, p.75-80.
311. Covaliova O. Studierea proceselor de formare a complecşilor pentru extragerea selectiva a *d*-metalelor din deseurile galvanice. In: *Analele Ştiinţifice ale USM, Ser.şt.chimico-biologice*. 1998, p. 75-80.
312. Covaliova O. Effect of compex formation on electrochemical behaviour of metal-containing waste water. In: *Chemistry Journal of Moldova. General, Industrial and Ecological Chemistry*. 2009, vol.4(2), p.34-40.
313. Справочник химика. Под ред. Никольского Б.П. Т.3, 2-е изд., М-Л: Химия, 1964 г. 1006 с.
314. Петренко В.И., Высокова Е.А., Ковалев В.В., Дикусар А.И. Электрохимическая очистка сточных вод с абразивной механической активацией электродов. В: «Передовые электрохимические технологии», Сборн. Докл. Научн. Конф. Волгоград, Россия. 1990, с.107-108.
315. Антропов Л.И. Прикладная электрохимия. М.: Высшая школа, 1965. 510 с.
316. Ковалева О. Развитие гальванохимической технологии для очистки природных и сточных вод. În: Bilanţul activităţii ştiinţifice a USM în anii 2000-2002. Rezumatele comunicărilor conf. Chişinău. 2003, p.54-55.
317. Ковалева О. Использование трехмерных проточных электродов в электрохимических процессах. În: Interferenţe universitare-integrare prin cercetere şi inovare. Rezumatele comunicărilor conf. USM. Chisinau. 2012, p. 68-70.
318. Covaliova O. Study of regularities of flow-through carbon electrodes work in the process of waste water purification. In: The Ist Intl. Symp. On Ecological Chemistry. Abstracts Book. Chişinău. 1995, p.158.
319. Covaliova O., Covaliov V. Electrochemical processes of waste water purification of the compounds of d-metals. In: The Ist Intl. Symp. On Ecological Chemistry. Abstracts Book. Chişinău. 1995, p.159.
320. Brevet de invenţie 2169 F2, MD, C02F 1/46. Procedeu de regenerare a metalelor colorate din sedimentele hidroxidice ale apelor reziduale şi instalaţie pentru realizarea acestuia / Olga Covaliova, Victor Covaliov (MD). Cererea depusă 04.07.2001, publ. BOPI nr.5/2003.
321. Brevet de invenţie 2197 B2, MD, C 25C 1/12. Procedeu electrochimic de obţinere a cuprului fin dispersat şi instalaţia pentru realizarea lui / Olga Covaliova, Victor Covaliov (MD). Cererea depusă 19.03.2001, publ. BOPI nr.6/2003.
322. 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.
323. Ковалева О. Электрохимическое поведение соединений хрома(VI) в низкоконцентрированных растворах. В: *Studia Universitatis, Seria Şt.ale Naturii*. 2008, nr.7(17), p.182-190.
324. Повар И.Г., Спыну О.О.. Диаграммы распределения химических форм Cr(III) и Cr(VI) в водных растворах. В: Управление бассейном трансграничного Днестра в условиях нового бассейнового договора. Материалы межд. конф., Кишинэу. 2013, с.321-325.
325. Лаврухина А.К., Юкина Л.В. Аналитическая химия хрома. М: Наука, 1979. 219 с.
326. Кендлин Д., Тейлор К., Томпсон Д. Реакции координационных соединений переходных металлов. М: Мир, 1970. 392 с.
327. Коттон Ф., Уилкинсон Д. Современная неорганическая химия. Т.3. Химия переходных элементов. М: Мир, 1969. 297 с.
328. Кладницкая К.Б., Заяц А.И., Зосимович Д.П. Спектрофотометрическое исследование ионов Cr(III) в сернокислых растворах. В: *Украинский химический журнал*. 1972, т.38, №4, с.308-314.
329. Филиппова А.Г. Электрохимическое легирование цинковых гальванических покрытий хромом. Дис.канд.хим.наук. Казань, КХТУ, 1989. 167 с.
330. Нечаева Н.Е., Зосимович Д.П., Зорич Н.Ф. Состояние ионов хрома при электролизе хлорного хрома. В: *Украинский химический журнал*. 1971, т.37, №3, с.716-719.
331. 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.
332. Covaliova O. Selective electrochemical methods for metals and electrolytes regeneration. In: The IIIrd Intl. Conf. on Ecological Chemistry. Abstracts Book. Chisinau. 2005, p.149-150.
333. Brevet de invenţie 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.
334. Варенцов В.К., Юсин С.И., Варенцова В.И. Влияние плотности тока и скорости протока раствора на динамику осаждения меди на электроды из углеродных волокнистых материалов. В: *Химия в интересах устойчивого развития*. 2009, № 4, с. 349–358.
335. Варенцов В.К. Обезвреживание хромсодержащих промывных растворов гальванических производств электролизом на углеродных волокнистых электродах. В: *Гальванотехника и обработка поверхности*. 2001, № 7, с. 29–33.
336. Варенцов В.К. Электролитическое восстановление хрома(VI) из сернокислых растворов на УВЭ при pH > 1,5. В: *Журнал прикладной химии*. 1999, т.72, вып.10, с. 1652–1655.
337. 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. Chişinău. 2002, p.107-108.
338. Varentsov V. K. Electrolytic recovery of cadmium from cyanide washing solutions on filtering carbon-graphite electrodes. In: *Russian Journal of Applied Chemistry*. 2003, vol.72, nr.10, p.1593–1596.
339. Варенцов В.К., Варенцова В.И., Косолапова И.А. Регенерация цинка из растворов гальванотехники с проточными углеграфитовыми электродами. В: *Химия в интересах устойчивого развития.* 1996, № 4, с.176–180.
340. Covaliova O. Electrochemical benaviour of heavy metal complex compounds at the waste water treatment. În: Prioritățile chimiei pentru o dezvoltare durabilă. Materialele simpozionul intenaţional, ed. A VIII-a, Bucureşti. 2012, p.79.
341. Ковалева О.В. Технология и экологическая безопасность гальванотехники. Учебно-методич. и справ. пособие. Кишинэу: CEP USM, 2008. 373 с.
342. Лукиных Н.А., Липман Б.Л., Криштул В.П.. Методы доочистки сточных вод. М.: Стройиздат, 1978. 156 с.
343. Brevet de invenţie 129 Y, MD, C02F 1/42. Procedeu de epurare a apelor uzate de la producţiile galvano-chimice de ioni de amoniu / Olga Covaliova (MD). Cererea depusă 26.02.2009, publ.

BOPI, nr. 1/2010.
344. 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.
345. Ковалева О. Электрохимическое исследование редокс-процессов в железо-содержащих водных растворах. În: *Studia Universitatis, Seria Şt.ale Naturii.* 2009, nr.6(26), p. 195-203.
346. Марков С.С., Серышев Г.А., Фомичев В.Г. Исследование кинетики осаждения Pt и выделения H_2 на графитовом катоде из солянокислых астворов. В: *Электрохимия.* 1975, т.11, вып.3, с.379-404.
347. Moore D.C.A., Gabe D.R. Operation of the ferrous chloride electroforming solution. In: *Transactions of the Institute of Metal Finishing*. 1984, v.62, nr.1, p.33-40.
348. Плесков Ю.В., Филиновский В.Ю. Вращающийся дисковый электрод. М.: Наука, 1972. 344 с.
349. Корыта И., Дворжак И., Богачкова В. Электрохимия. М: Мир, 1977. 472 с.
350. Овчинникова Т.М., Ковязина Л.И., Шишкина С.В. Кинетика электродных процессов. Горький: Изд.Горьк.ун-та, 1976. 80 с.
351. Горбачев С.В. Влияние температуры на электролиз как кинетический метод исследования природы электрохимических процессов. В: Сборн. Трудов IV Совещ. По электрохимии. М.: Изд.АН СССР. 1956, с.61-71.
352. Справочник по электрохимии. Под ред.А.М.Сухотина. Л: Химия, 1981. 488 с.
353. Ковалева О. Изучение кинетических закономерностей процессов восстановления Fe(III) до Fe(II) в концентрированных электролитах. În: *Studia Universitatis Moldaviae, Seria Şt.ale Naturii*. 2013, nr.1(61), p.162-169.
354. Нъюмен Д. Электрохимические системы. М.: Мир, 1977. 463 с.
355. Alkire R., Gould R. Analysis of multiple reaction sequences in flow-through porous electrodes. In: Journal of Electrochemical Society. 1976, vol.123, nr.11, p.1842-1849.
356. Дамаскин Б.Б., Петрий О.А. Введение в электрохимическую кинетику. М.: Высшая школа, 1975. 275 с.
357. 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.
358. 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.
359. Багоцкий В.С. Основы электрохимии. М: Химия, 1988. 400 с.
360. Левич В.Г. Физико-химическая гидродинамика. М: Физматгиз, 1959. 700с.
361. 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.
362. Brevet de invenţie 4229 B1, MD, C25D 21/18. Dispozitiv şi procedeu de control analitic al conţinutului ionilor de fier(III) în electrolitul de fierare şi instalaţie de regenerare electrochimică a electrolitului de fierare cu reglare automată / Olga Covaliova. Cererea depusă 16.02.2012, publ. BOPI nr.5/2013.
363. Brevet de invenţie 4159 B1, MD, C25D 21/18. Procedeu de regenerare electrochimică a electrolitului de fierare oxidat / Olga Covaliova. Cererea depusă 25.10.2010, publ. BOPI 3/2012.
364. Brevet de invenţie 4032 B1, MD, C25D 21/18. Procedeu de regenerare a unui electrolit pentru depunerea acoperirilor feroase / Olga Covaliova. Cererea depusă 22.05.2009, publ. BOPI, nr. 4/2010.
365. Brevet de invenţie 211 Y, MD, C25D 21/18. Instalaţie pentru regenerarea electrochimică a electrolitului cu conţinut de fier oxidat / Olga Covaliova. Cererea depusă 11.06.2009, publ. BOPI, nr. 5/2010.
366. Ibl N. Some theoretical aspects of pulse electrolysis. In: *Surface Technology*. 1980, vol.10, nr.2, p.81-104.

367. Ковалева О.В. Получение диоксида титана для процессов фотокатализа. În: *Studia Universitatis, Seria Şt.ale Naturii.* 2009, vol.6 (26), p.187-194.
368. Brevet de invenţie 4148, MD, C01G 49/02. Procedeu de obţinere 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.
369. 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. Chişinău. 1995, p.95-113.
370. Ковалева О., Делор А.-М. Использование процессов фотокатализа в решении экологических проблем. În: Intellectus, AGEPI, Chişinău. 2008, nr.4, p. 94-107.
371. Covaliov V., Covaliova O., Cinclei A., Mailhot G., Besse P., Delort A.-M., Bolte M., Dragalin I. Complex approach to the problem persistent organic pollutants degradation in water environment. In: *Environmental Engineering and Management Journal*. Iaşi, Gh.Asachi Tehnical University, Romania. 2004, vol.3(4), p.603-610.
372. Ковалева О.В. Роль соединений железа в фотокаталитических процессах очистки водной среды от труднодеградируемых органических загрязнений. В: Международное сотрудничество и трансграничное управление бассейном для оздоровления реки Днестр. Материалы межд. Конф. Одесса, Украина. 2009, с.136-138.
373. Knight R.J., Sylva R.N. Spectrophotometric investigation of iron III hydrolysis in light and heavy water at 25^0 C. In: *Journal of Inorganic Chemistry*. 1975, vol.37, p.779-783.
374. Faust B.C., Hoigne J. Photolysis of Fe(III) hedroxy complexes as sources of OH radicals in clouds, fogs and rain. In: *Atmospheric Environment*. 1990, vol. 24A, p.79-89.
375. Poulain L., Mailhot G., Wong-Wah P., Bolte M. Photodegradation of chlorotoluron sensitized by ironIII aquacomplexes. In: *Journal of Photochemistry and Photobiology. A: Chemistry*. 2003, vol.159, p.81-88.
376. 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.
377. Ковалева О.В., Ковалев В.В., Чинчлей А., Драгалин И.П. 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.
378. Delort A.-M., Besse P., Mailhot G., Sanselme M., Combourieu B., Chorao 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.
379. 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 distruction phenomena occurring in different photo-biocatalytic systems. In: The IInd Intl. Conf. of the Chemical Society of Moldova. Abstracts Book. 2007, p.40.
380. Ковалева О.В. Роль соединений железа в фотокаталитической деструкции 2-аминобензотиазола в водной среде. În: *Studia Universitatis, Seria Şt.ale Naturii.* 2010, vol.1(31), p.199-206.
381. 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.
382. Lau P.T.S., Gompf T.E. Reaction of quinines and thiourea, a novel route to 2-amino-6-hydroxybenzothiazoles and 2-amino-5-hydroxynaphto-1,2 dithiazoles. In: *Journal of Organic Chemistry*. 1970, vol.35, nr.12, p.4103-4108.
383. Andrianirinaharivelo S.L., Pilichowski J-F., Bolte M. Nitriloacetic acid transformation photo-induced by complexation with iron(III) in aqueous solution. In: *Transition Metal Chemistry*, 1993, vol.18, p.37-41.
384. Brevet de invenţie 3682 F1, MD, C03F 1/32. Instalaţia pentru distrugerea fotocatalitică a compuşilodcr organici greu degradabili / Olga Covaliova, Victor Covaliov, Gheorghe Duca, Dumitru Ungureanu, Vitalie Jalbă (MD). Cererea depusă 06.07.2007, publ. BOPI nr.8/2008.

385. Вонсовский С.В. Магнетизм. М: Наука, 1971, 1032с.
386. Ковалева О., Ковалев В., Дука Г. Разработка гибридных каталитических реакторов для фотодеструции стойких органических загрязнителей. În: *Studia Universitatis, Seria Şt.ale Naturii*. 2007, nr.1, p.246-255.
387. 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.
388. 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.
389. Brevet de invenţie 3911 F1, MD, C02F 1/32. Reactor foto-biocatalitic combinat pentru epurarea distructivă a apelor uzate de compuşi organici greu degradabili / Olga Covaliova, Victor Covaliov (MD), Anne-Marie Delort, Gilles Mailhot (FR), Angela Cincilei (MD). Cererea depusă 11.06.2008, publ. BOPI nr. 5/2009.
390. Brevet de invenţie 210 Y, MD, C02F 1/32. Instalaţie pentru epurarea combinată a apei de substanţe organice greu degradabile / Olga Covaliova (MD). Cererea depusă 04.09.2009, publ. BOPI nr. 5/2010.
391. Brevet de invenţie 2425 F1, MD, C02F 1/32. Instalaţie pentru epurarea apei de impurităţi organic / Victor Covaliov, Olga Covaliova (MD), Gilles Mailhot, Michele Bolte (FR), Gheorghe Duc (MD). Cererea depusă 15.01.2003, publ. BOPI nr.4/2004.
392. 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.119-125.
393. Соложенкин П.М., Ковалева О.В., Шавакулева О.П. Электрохимические методы очистки сточных вод и утилизации осадков. Учебно-методическое пособие. Магнитогорск: ГОУ ВПО МГТУ, 2010. 228 с.
394. Chen G., Hung Y.-T. Electrochemical wastewater treatment processes. In: Advanced Physicochemical Treatment Technologies. Handbook of Environmental Engineering. 2007, vol.5, p.57-106.
395. Дикусар А.И., Энгельгардт Г.Р., Петренко В.И. и др. Электродные процессы и процессы массопереноса при электрохимической размерной обработке металлов. Кишинев: Штиинца. 1983, 209 с.
396. Дикусар А.И., Ковалев В.В., Петренко В.И., Салтановская Л.В. Анодное расстворение при электрохимической очистке воды от ионов тяжелых металлов. 1. Кинетика очистки в условиях анодного растворения и интенсификация процесса. В: *Электронная обработка материалов*. 1993, № 5 с.20-25.
397. Колотыркин Я.М, Флорианович Г.М. Аномальные явления при растворении металлов. В: Итоги науки. Электрохимия. М.: ВИНИТИ. 1971, 7, с. 5-64.
398. Дикусар А.И. Роль окислителей в электродных процессах при электрохимической размерной обработке металлов. В: Электродные процессы и технология электрохимической размерной обработки металлов. Кишинев. 1980, с. 9-20.
399. Дикусар А.И., Аржинтарь О.А. Аномалии при высокоскоростном анодном растворении хром-никелевых сплавов. В: Теория и практика электрохимической обработки металлов. Кишинев. 1976, с. 3-19.
400. Гольденштейн И.Ш. Исследование кинетики окисления хлористых и сернокислых электролитов железнения кислородом воздуха. В: *Труды Кишиневского сельхозинститута*. 1975, т.144, с.78-84.
401. Brevet de invenţie 3912 F1, MD, C02 F 1/463. Procedeu de epurare electrochimică a apelor reziduale de ionii metaleler grele / Olga Covaliova (MD). Cererea depusă 18.09.2008, publ. BOPI nr. 5/2009.
402. Ковалева О. Комбинированная очистка многокомпонентных сточных вод: Высокотемпературная гидротермическая ферритизация осадков. În: *Studia Universitatis, Seria Şt.ale Naturii.* 2012, nr.6(56), p.55-64.

403. Ковалев В.В., Ковалева О.В. Особенности электрохимической очистки сточных вод и ферритизации осадков гальванического производства. В: Гальванотехника, обработка поверхности и экология XXI века. Сборн. Матер. Всерос.научн.-практ.конф. РХТУ им.Д.И.Менделеева. Москва, Россия. 2003, с. 64-66.
404. Гельфман М.И., Ковалевич О.В., Юстратов В.П. Коллоидная химия. М.: Химия, 2004. 333с.
405. Элик Э.Е. Кинетические исследования закономерностей процессов в системе Fe-Fe_2O_3–H_2O и переработка железосодержащих сточных вод. Автореф.дис.канд.хим.наук. Свердловск, 1971, 21 с.
406. Китайгородский А.И. Рентгеноструктурный анализ мелкокристаллических и аморфных тел. М.-Л.: ГИТТЛ, 1952. 588 с.
407. Михеев В.И. Рентгенометрический определитель минералов. М.: Госгеотехиздат, 1957. 870 с.
408. Covaliova O., Covaliov V., Duca Gh., Malishev V. Universal ferrite technology and equipment for waste water treatment. In: "Inventica-2013" 17th Intl.Conf. Materials, Iaşi, România. 2013, p.755-756.
409. Covaliova O. Technologies and mechanism of ferritization of multi-component waste waters. In: Ecoimpuls 2012 – Environmental Research and Technology. Abstracts Book of Intl. Conf. Timişoara, România. 2012, p.42.
410. Ковалева О.В. Комбинированная очистка многокомпонентных сточных вод: Низкотемпературная каталитическая ферритизация. În: *Studia Universitatis, Seria Şt.ale Naturii*. 2012, vol.6(56), p.65-76.
411. Краснов А.С., Воробьев Н.К., Горднев И.Н. Физическая химия. Кн.2. М: Высшая школа, 2001. 319 с.
412. 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.
413. 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. Chişinău. 2012, p. 32-33.
414. Brevet de invenţie 3779 F1, MD, C02F 1/465. Aparat pentru epurarea electrochimică a apelor reziduale de ionii metalelor grele / Olga Covaliova, Vladimir Nenno, Victor Covaliov (MD). Cererea depusă 14.05.2008, publ. BOPI nr. 12/2008.
415. Brevet de invenţie 2560, F1, MD, C25B 3/12, Procedeu de obţinere a lichidului magnetic / Victor Covaliov, Gheorghe Duca, Olga Covaliova (MD). Cererea depusă 24.04.2002, publ. BOPI, 9/2004.
416. Ковалева О. Разработка ферритизационной технологии и автоматическое управление процессом очистки сточных вод. În: *Intellectus*, Chişinău, AGEPI. 2012, nr.4, p. 82-91.
417. Ковалева О. Гальванохимико-ферритизационная очистка многокомпонентных сточных вод. În: *Studia Universitatis Moldaviae, Seria Şt.ale Naturii*. 2013, vol.1(61), p.170-180.
418. 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*. Bucureşti: ICTCM. 2006, an.XIII, vol.1-2, p.81-86.
419. Covaliova O. Advance in galvano-chemical technology for waste water treatment. In: The IIIrd Intl. Conf. on Ecological Chemistry. Abstracts Book. Chişinău. 2005, p. 147-148.
420. Ковалев В.В, Ковалева О.В., Шилин А.И. Регенерация отработанных растворов в гальванотехнике. Обзорная информация. М.: Информприбор, 1991. 57 с.
421. Brevet de invenţie 2724 F1, MD, C02F 1/463. Procedeu de epurare galvanochimică a apelor reziduale şi instalaţie galvanocoagulantă pentru realizarea acestuia / Olga Covaliova, Victor Covaliov, Gheorghe Duca (MD), Piotr Solojenkin (RU). Cererea depusă 29.12.2003, publ. BOPI nr.3/2005.
422. Патент 2297391 (C2) Российская Федерация, C02 F1/463. Способ гальванохимической очистки сточных вод и установка для его осуществления / К.Н. Трубецкой., К.Н.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. Опубл. 20.04.2007, Бюл. Nr.11.
423. Brevet de invenţie 2406 F1, MD, C02F 1/463. Instalaţie pentru obţinerea galvanochimică a sedimentelor dispersabe de ferită / Victor Covaliov, Vitalii Birsan, Olga Covaliova (MD). Cererea depusă 10.01.2003, publ. BOPI nr. 3/2004.
424. Ковалева О.В., Ковалев В.В. Роль эколого-технологического мониторинга в предотвращении техногенных сбросов загрязнений в бассейн р.Днестр. В: Сборн.научн.ст. конф. посв. акад. Л.Бергу – 135 лет. Бендеры: Eco-Tiras. 2011, с.141-146.
425. 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.
426. Duca Gh., Covaliova O., Jolondcovschi A., Covaliov V. Auditul ecologic. Chişinău: Şearec-Com. 2001, 256 p.
427. Covaliova O., Covaliov V., Duca Gh., Malishev V. Metoda de purificare galvanoferitizată a apelor uzate de coloranti organici. În: Materialele Conf. Intl. “Inventica-2013”, ed. a XVII-ea, Iaşi, România. 2013, p.756-761.
428. Ковалев В.В., Ковалева О.В. Проблемы получения чистой воды и инновационные пути их решения. În: Lecturi AGEPI. Conf.Intl. Ştiinţifico-practic, ed. A XIII-a, Chişinău. 2011, p.227-237.
429. Ковалева О.В. Инновационные решения по физико-химической очистке и кондиционированию воды. În: Probleme teoretice şi practice ale economiei proprietăţii intelectuale. Conf. Intl. Ştiinţifico-practic AGEPI, ed. A VI-a. Chişinău. 2008, p.120-125.
430. Brevet de invenţie 3954 F1, MD, C25D 21/18. Procedeu de regenerare a electriliţilor uzaţi de la nichelrea galvanică / Olga Covaliova (MD). Cererea depusă 16.07.2008, publ. BOPI nr.8/2009.
431. Covaliova O. Aplicarea fotocatalizei pentru regenerarea selectivă a electroliţilor uzaţi în galvanotehnica. În: Physical Methods in Coordination and Supramolecular Chemistry. Tezele Conf. Intl. Ed a XVI-ea. Chişinau, Inst. de Fizica Aplicată AŞM. 2009, p.146-147.
432. 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.
433. Covaliova O. Combined electrochemical processes of wastewaters purification. In: The Vth International Conf. on Ecological Chemistry. Abstracts Book. Chisinau. 2012, p. 33-34.
434. Brevet de invenţie 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.
435. Ковалева О. Новые комбинированные процессы очистки водной среды. În: Probleme teoretice şi practice ale economiei proprietăţii intelectuale. Conf. Intl. ştiinţifico-practică AGEPI, ed. A VII-a. Chişinău. 2009, p.168-172.
436. Ковалев В.В., Ковалева О.В. Утилизация осадков очистных сооружений на промышленных предприятиях. Обзорная информация. Кишинев: НИИТЭИ, 1991. 52 с.
437. Ковалева О., Дука Г., Ковалев В. Углеродно-минеральные сорбенты из отходов производства. În: *Anale Ştiinţifice USM. Ser. Ştiinţe reale.* 1997, p.181-192.
438. Brevet de invenţie 2587 F1, MD, C03C 3/087. Compoziţie 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.
439. Brevet de invenţie 2586 F1, MD, C03C 1/04. Procedeu galvanochimic de obţinere din soluţii 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.
440. Brevet de invenţie 3385 F1, MD, C25C 5/02. Instalaţie pentru regenerarea metalelor preţioase şi colorate din apele reziduale ale producerii galvanice / Victor Covaliov, Olga Covaliova (MD). Cererea depusă 22.03.2006, publ. BOPI nr. 8/2007.
441. 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.

ПРИЛОЖЕНИЯ

ПРИЛОЖЕНИЕ 1.
Патенты на изобретения

MD 129 Y 2010.01.31

REPUBLICA MOLDOVA

(19) Agenția de Stat pentru Proprietatea Intelectuală

(11) 129 (13) Y

(51) Int. Cl.: *C02F 1/42* (2006.01)
C02F 1/463 (2006.01)
C02F 5/04 (2006.01)
C02F 5/14 (2006.01)
C02F 5/02 (2006.01)

(12) BREVET DE INVENȚIE DE SCURTĂ DURATĂ

În termen de 6 luni de la data publicării mențiunii privind hotărârea de acordare a brevetului de invenție de scurtă durată, orice persoană poate face opoziție la acordarea brevetului

(21) Nr. depozit: s 2009 0028
(22) Data depozit: 2009.02.26

(45) Data publicării hotărârii de acordare a brevetului:
2010.01.31, BOPI nr. 1/2010

(71) Solicitant: UNIVERSITATEA DE STAT DIN MOLDOVA, MD
(72) Inventator: COVALIOVA Olga, MD
(73) Titular: UNIVERSITATEA DE STAT DIN MOLDOVA, MD

(54) Procedeu de epurare a apelor uzate de la producțiile galvano-chimice de ioni de amoniu

(57) Rezumat:

1

Invenția se referă la un procedeu de epurare a apelor uzate de la producțiile galvano-chimice de ioni de amoniu.

Procedeul de epurare a apelor uzate de la producțiile galvano-chimice de ioni de amoniu include prelucrarea apei cu eluanți, conținând ionii de Mg^{2+} obținuți la regenerarea rășinilor schimbătoare de ioni utilizate la dedurizarea apei și cu soluțiile uzate de la degresare alcalinizată conținând trisodiufosfat la raportul masic $[NH_4^+] : [Mg^{2+}] : [PO_4^{3-}] = 1 : (5,2...5,5) : (9,0...9,5)$ și pH-ul 8,5...10,0. După care apa se prelucrează prin

2

electrocoagulare cu electrozi solubili de aluminiu la densitatea anodică a curentului de 0,2...0,5 A/dm^2 și se separă prin electroflotare complexul compus din magneziu-amoniu-fosfat.

Revendicări: 1

MD 129 Y 2010.01.31

MD 210 Y 2010.05.31

REPUBLICA MOLDOVA

(19) Agenţia de Stat pentru Proprietatea Intelectuală

(11) 210 (13) Y

(51) Int. Cl.: *C02F 1/32* (2006.01)
C02F 1/48 (2006.01)
C02F 1/74 (2006.01)
C02F 101/30 (2006.01)
C02F 9/12 (2006.01)

(12) BREVET DE INVENŢIE DE SCURTĂ DURATĂ

În termen de 6 luni de la data publicării menţiunii privind hotărârea de acordare a brevetului de invenţie de scurtă durată, orice persoană poate face opoziţie la acordarea brevetului

(21) Nr. depozit: s 2009 0159
(22) Data depozit: 2009.09.04

(45) Data publicării hotărârii de acordare a brevetului:
2010.05.31, BOPI nr. 5/2010

(71) Solicitant: UNIVERSITATEA DE STAT DIN MOLDOVA, MD
(72) Inventator: COVALIOVA Olga, MD
(73) Titular: UNIVERSITATEA DE STAT DIN MOLDOVA, MD

(54) Instalaţie pentru epurarea combinată a apei de substanţe organice greu degradabile

(57) Rezumat:

1

Invenţia se referă la instalaţiile pentru epurarea apei, in special la o instalaţie pentru epurarea combinată a apei de substanţe organice greu degradabile.

Instalaţia, conform invenţiei, include trei camere cilindrice cu diametru diferit, acoperite cu un capac (11), unite între ele şi amplasate coaxial; camera (15) cu diametrul mare este amplasată în partea superioară, cuprinzând din exterior porţiunea superioară a camerei (10) cu diametrul mediu, iar în spaţiul dintre aceste camere este amplasată o încărcătură (16) granulară plutitoare, delimitată în partea superioară de o plasă (17) de susţinere, totodată camera (15) cu diametrul mare este dotată cu un racord (18) de evacuare a apei prelucrate în partea superioară şi un ventil (19) de evacuare a sedimentului în partea inferioară; camera (10) cu diametru mediu este executată cu fund conic, in ea este amplasat un bloc compus din tuburi (13) orizontale de cuarţ cu capetele în exteriorul camerei (10), iar in interiorul tuburilor (13) sunt amplasate nişte lămpi (14) de radiaţie ultravioletă; camera inferioară (1) cu diametrul mic

2

este confecţionată din material nemagnetic, în partea ei inferioară este executat un clopot (6) apă-aer cu un dispersator (7), clopotul (6) este dotat cu nişte racorduri de debitare a aerului (8) şi a apei impurificate (9), în partea superioară a camerei (1) cu diametrul mic este amplasată pe o plasă (3) o încărcătură (2), compusă din particule disperse de fier-cocs luate în raport de masă de (3...5):1, iar din exterior în jurul încărcăturii (2) este amplasat un generator (4) de camp electromagnetic rotativ, conectat la o sursă (5) de curent alternativ.

Revendicări: 1
Figuri: 1

MD 210 Y 2010.05.31

MD 211 Y 2010.05.31

REPUBLICA MOLDOVA

(19) Agenția de Stat pentru Proprietatea Intelectuală

(11) 211 (13) Y

(51) Int. Cl.: *C25D 21/18* (2006.01)
C25F 7/02 (2006.01)
C25C 1/06 (2006.01)
C25D 3/20 (2006.01)
C25B 11/03 (2006.01)

(12) BREVET DE INVENȚIE DE SCURTĂ DURATĂ

În termen de 6 luni de la data publicării mențiunii privind hotărârea de acordare a brevetului de invenție de scurtă durată, orice persoană poate face opoziție la acordarea brevetului

(21) Nr. depozit: s 2009 0109
(22) Data depozit: 2009.06.11

(45) Data publicării hotărârii de acordare a brevetului:
2010.05.31, BOPI nr. 5/2010

(71) Solicitant: UNIVERSITATEA DE STAT DIN MOLDOVA, MD
(72) Inventator: COVALIOVA Olga, MD
(73) Titular: UNIVERSITATEA DE STAT DIN MOLDOVA, MD

(54) Instalație pentru regenerarea electrochimică a electrolitului cu conținut de fier oxidat

(57) Rezumat:

1

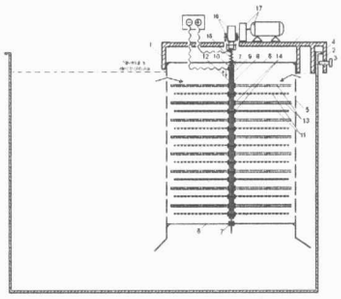
Invenția se referă la o instalație pentru regenerarea electrochimică a electrolitului cu conținut de fier oxidat și poate fi aplicată în industria galvanochimică pentru restabilirea pieselor uzate ale mașinilor și mecanismelor.

Instalația include o baie galvanică (4) în care este amplasat vertical un bloc electrodic (1) fixat în corpul băii, prin intermediul unui braț de fixare (2), cu un șurub (3); blocul electrodic conține un cilindru perforat (5), o tijă (8) amplasată coaxial și unită la o sursă de curent electric, care conține un conductor central de curent anodic (9) și un conductor periferic de curent catodic (12), iar între conductoare este un strat izolator (10); tija (8) este fixată în partea inferioară cu ajutorul unor ghidaje (6) și a unor bucșe (7), iar în partea superioară este fixată prin intermediul unui arc (15) cu dispozitiv excentric (16) acționat de un motor (17) amplasat pe brațul de fixare (2); de tija (8), cu ajutorul unor bucșe (14), sunt fixați orizontal alternativ niște anozi de plasă (11) uniți cu conductorul central (9) și niște catozi volumici poroși penetrabili (13)

2

uniți cu conductorul periferic (12) și executați dintr-un aliaj al fierului în formă de spumă metalică cu o grosime a stratului de 5...10 mm, cu un coeficient de porozitate de 0,90...0,95 și cu o suprafață specifică de reacție de 300...500 cm^2/g, iar distanța dintre anozi (11) și catozi (13) este de 5...10 cm.

Revendicări: 1
Figuri: 2



MD 211 Y 2010.05.31

MD 2169 F2 2003.05.31

REPUBLICA MOLDOVA

(19) Agenţia de Stat
pentru Protecţia Proprietăţii Industriale

(11) 2169 (13) F2
(51) Int. Cl.[7]: C 02 F 1/46

(12) BREVET DE INVENŢIE

Hotărârea de acordare a brevetului de invenţie poate fi revocată în termen de 6 luni de la data publicării

(21) Nr. depozit: a 2001 0209
(22) Data depozit: 2001.07.04
(41) Data publicării cererii:
2003.02.28, BOPI nr. 2/2003

(45) Data publicării hotărârii de acordare a brevetului:
2003.05.31, BOPI nr. 5/2003

(71) Solicitant: UNIVERSITATEA DE STAT DIN MOLDOVA, MD
(72) Inventatori: COVALIOVA Olga, MD; COVALIOV Victor, MD
(73) Titular: UNIVERSITATEA DE STAT DIN MOLDOVA, MD

(54) Procedeu de regenerare a metalelor colorate din sedimentele hidroxidice ale apelor reziduale şi instalaţie pentru realizarea acestuia

(57) Rezumat:

1

Invenţia se referă la un procedeu şi o instalaţie de regenerare a metalelor colorate din deşeurile solide ale apelor reziduale ce conţin metale şi soluţiilor tehnologice din industria galvanochimică şi poate fi aplicată la întreprinderile constructoare de maşini şi în hidroelectrometalurgie.

Procedeul de regenerare a metalelor colorate din sedimentele hidroxidice ale apelor reziduale include alcalinizarea amoniacală a metalelor cu reducerea lor electrochimică ulterioară, totodată alcalinizarea se efectuează în soluţie ce conţine, în g/L: clorură de amoniu 100...120; alaun de aluminiu şi amoniu 20...30; acid boric 25...35; soluţie de 25% mas. de amoniac 30...50, la temperatura de 150...180°C şi presiunea de 10...15 atm, iar reducerea electrochimică a metalelor se realizează la trecerea lichidului printr-un electrod poros cu viteza volumetrică de 0,5...0,75 ml/s şi valoarea densităţii curentului catodic de 300...500 A/dm^2, evacuând continuu metalele reduse în formă de

2

praf în lichidul organic inert cu densitatea de 1,2...1,7 g/cm^3.

Instalaţia pentru realizarea procedeului, conform invenţiei, include carcasa băii, catodul şi anodul insolubili separaţi printr-o diafragmă, racorduri de admisiune şi evacuare a electrolitului, catodul fiind confecţionat de forma unui tambur rotativ perforat, înzestrat cu racord de admisiune a electrolitului, pe suprafaţa exterioară a căruia este plasat electrodul poros confecţionat din material fibros de carbon, care aderă etanş la o sită de separare, în partea superioară a carcasei este instalat un conductor de curent electric, iar în cea inferioară – o racletă arcuită, sub care este instalat un buncăr umplut cu un lichid organic inert.

Rezultatul invenţiei constă în sporirea intensităţii şi eficacităţii procesului electrochimic de regenerare a metalelor.

Revendicări: 4
Figuri: 1

MD 2169 F2 2003.05.31

MD 2197 B2 2003.06.30

REPUBLICA MOLDOVA

(19) Agenţia de Stat
pentru Protecţia Proprietăţii Industriale

(11) 2197 (13) B2
(51) Int. Cl.[7]: C 25 C 1/12, 5/02, 7/08

(12) BREVET DE INVENŢIE

Hotărârea de acordare a brevetului de invenţie poate fi revocată în termen de 6 luni de la data publicării

(21) Nr. depozit: a 2001 0159
(22) Data depozit: 2001.03.19
(41) Data publicării cererii:
2003.03.31, BOPI nr. 3/2003

(45) Data publicării hotărârii de acordare a brevetului:
2003.06.30, BOPI nr. 6/2003

(71) Solicitant: UNIVERSITATEA DE STAT DIN MOLDOVA, MD
(72) Inventatori: COVALIOVA Olga, MD; COVALIOV Victor, MD
(73) Titular: UNIVERSITATEA DE STAT DIN MOLDOVA, MD

(54) Procedeu electrochimic de obţinere a cuprului fin dispersat şi instalaţie pentru realizarea lui

(57) Rezumat:

1

Invenţia se referă la un procedeu de obţinere a cuprului fin dispersat şi poate fi utilizată în producţiile, în care se obţin deşeuri din soluţiile uzate de la corodarea cuprului, în special la producerea plăcuţelor imprimate.

Esenţa invenţiei conform procedeului propus constă în aceea că se efectuează electroliza soluţiei de lucru şi separarea cuprului în formă de suspensie, iar în calitate de soluţie de lucru se utilizează soluţia uzată de la corodarea cuprului de pe plăcuţele imprimate cu concentraţia ionilor de cupru de 30...120 g/L. Procesul decurge la temperatura de 20...25°C, densitatea curentului la catod fiind de 10...20 A/dm^2, iar cuprul fin dispersat este îndepărtat de pe suprafaţa catodului, care preventiv este umezită cu soluţia de acid oleic în toluen de 0,5...1%.

Instalaţia pentru realizarea acestui procedeu conţine un corp cu un catod cilindric instalat în el şi anozi amplasaţi concentric, ştuţuri de introducere şi

2

de eliminare a soluţiei de lucru, catodul fiind executat sub formă de tambur gol din oţel inoxidabil şi situat în partea superioară a corpului cu posibilitate de rotaţie astfel încat partea superioară a catodului să fie amplasată în afara volumului de lucru al corpului şi înzestrată cu un dispozitiv pentru îndepărtarea cuprului dispersat de pe suprafaţa catodului. Anozii sunt situaţi înclinat sub catod în camerele cu membrane schimbătoare de ioni, totodată părţile superioare ale camerelor sunt scoase în afara pereţilor laterali ai corpului, partea inferioară este executată conică pentru eliminarea sedimentului şi include un sistem de recirculare, iar în partea superioară a corpului este situat un indicator de nivel al soluţiilor de lucru şi de toluen.

Revendicări: 4
Figuri: 1

MD 2197 B2 2003.06.30

MD 2406 F1 2004.03.31

REPUBLICA MOLDOVA

(19) Agenția de Stat
pentru Protecția Proprietății Industriale

(11) 2406 (13) F1
(51) Int. Cl.[7]: C 02 F 1/463

(12) BREVET DE INVENȚIE

Hotărârea de acordare a brevetului de invenție poate fi revocată în termen de 6 luni de la data publicării

(21) Nr. depozit: a 2003 0010
(22) Data depozit: 2003.01.10

(45) Data publicării hotărârii de acordare a brevetului:
2004.03.31, BOPI nr. 3/2004

(71) Solicitanți: GLASS CONTAINER COMPANY S.A., MD; UNIVERSITATEA DE STAT DIN MOLDOVA, MD

(72) Inventatori: COVALIOV Victor, MD; BÎRSAN Vitalii, MD; COVALIOVA Olga, MD

(73) Titulari: GLASS CONTAINER COMPANY S.A., MD; UNIVERSITATEA DE STAT DIN MOLDOVA, MD

(54) Instalație pentru obținerea galvanochimică a sedimentelor dispersate de ferită

(57) Rezumat:

1

Invenția se referă la galvanochimie, și anume la o instalație pentru obținerea sedimentelor dispersate de ferită din soluțiile uzate cu conținut de crom și poate fi aplicată în industria sticlei și cea a vopselelor, precum și la tratarea apelor reziduale în diverse domenii ale industriei.

Instalația, conform invenției, include un tambur cilindric, instalat orizontal, în care sunt montate niște polițe și plase pentru amplasarea încărcăturii care conține fier, cocs și țunder solzos, un racord de admisiune a soluției tratate, niște magneți și o acționare electrică, totodată tamburul cilindric este dotat cu un racord de decuvaj în care este amplasat cu rost un ax, fixat în consolă de tamburul cilindric, pe care este montat un tambur ermetic executat din material diamagnetic și umplut la 1/4...1/3 părți din

2

volum cu magneți sferici, în interiorul căruia de perete sunt fixate niște palete având o curbură orientată conform mișcării lui de rotație. Tamburul ermetic este amplasat cu rost într-o carcasă care comunică cu tamburul cilindric prin racordul de decuvaj și care conține un racord de evacuare a soluției tratate și o gură de evacuare a sedimentelor obținute în care este amplasat un răzuitor cu arc, fixat de carcasă, care contactează cu tamburul ermetic.

Rezultatul invenției constă în sporirea eficienței procesului galvanochimic de obținere a sedimentelor dispersate de ferită.

Revendicări: 2
Figuri: 2

MD 2406 F1 2004.03.31

MD 2425 F1 2004.04.30

REPUBLICA MOLDOVA

(19) Agenţia de Stat
pentru Protecţia Proprietăţii Industriale

(11) 2425 (13) F1
(51) Int. Cl.[7]: C 02 F 1/32, 1/48

(12) BREVET DE INVENŢIE

Hotărârea de acordare a brevetului de invenţie poate fi revocată în termen de 6 luni de la data publicării

(21) Nr. depozit: a 2003 0014
(22) Data depozit: 2003.01.15

(45) Data publicării hotărârii de acordare a brevetului:
2004.04.30, BOPI nr. 4/2004

(71) Solicitant: UNIVERSITATEA DE STAT DIN MOLDOVA, MD

(72) Inventatori: COVALIOV Victor, MD; COVALIOVA Olga, MD; MAILHOT Gilles, FR; BOLT Michele, FR; DUCA Gheorghe, MD

(73) Titular: UNIVERSITATEA DE STAT DIN MOLDOVA, MD

(54) Instalaţie pentru epurarea apei de impurităţi organice

(57) Rezumat:

1

Invenţia se referă la instalaţiile de epurare a apei prin distrucţie fotocatalitică a compuşilor organici şi a microflorei patogene cu raze ultraviolete şi poate fi aplicată pentru epurarea selectivă a apelor superficiale şi a celor reziduale de substanţe organice toxice dizolvate.

Instalaţia, conform invenţiei, include o carcasă cu capac, conducte de admisie a apei şi a aerului barbotat, conductă de evacuare a apei epurate, carcasa fiind înzestrată cu lămpi de radiaţie ultravioletă, instalate în huse de cuarţ, cu o cameră magnetohidrodinamică cu încărcătură din particule sferice fieromagnetice şi solenoid, deasupra încărcăturii fieromagnetice pe arcuri este instalată o

2

plasă, pe care este amplasat amestecul de fier şi cărbune şi/sau cupru, în partea de sus a carcasei este instalat un filtru umplut cu încărcătură plutitoare din polistiren spumat, dotat cu un sifon, montat pe conducta de evacuare a apei epurate cu posibilitatea de regenerare periodică a filtrului, iar husele de cuarţ sunt dotate cu un mecanism de curăţare cu perii, fixat de capacul carcasei.

Rezultatul invenţiei constă în majorarea eficacităţii proceselor de epurare şi dezinfectare a apei şi în majorarea productivităţii instalaţiei.

Revendicări: 1
Figuri: 1

MD 2425 F1 2004.04.30

MD 2560 F1 2004.09.30

REPUBLICA MOLDOVA

(19) Agenția de Stat
pentru Protecția Proprietății Industriale

(11) 2560 (13) F1
(51) Int. Cl.[7]: C 25 B 3/12, 1/46;
H 01 F 1/28

(12) BREVET DE INVENȚIE

Hotărârea de acordare a brevetului de invenție poate fi revocată în termen de 6 luni de la data publicării

(21) Nr. depozit: a 2002 0130 **(22) Data depozit:** 2002.04.24	**(45) Data publicării hotărârii de acordare a brevetului:** 2004.09.30, BOPI nr. 9/2004
(71) Solicitant: UNIVERSITATEA DE STAT DIN MOLDOVA, MD **(72) Inventatori:** COVALIOV Victor, MD; DUCA Gheorghe, MD; COVALIOVA Olga, MD **(73) Titular:** UNIVERSITATEA DE STAT DIN MOLDOVA, MD	

(54) Procedeu de obținere a lichidului magnetic

(57) Rezumat:

1

Invenția este din domeniul electrochimiei, se referă, în particular, la procedee de obținere a lichidului magnetic, poate fi utilizată în industria constructoare de mașini.

Procedeul de obținere a lichidului magnetic include obținerea particulelor feromagnetice coloidale, peptizarea și transferul particulelor într-un lichid organic inert. Obținerea particulelor feromagnetice coloidale are loc la electroliza prin dizolvarea anodică a fierului metalic într-un electroilit ce conține, g/l:

2

acetat de bariu	până la 5
săruri ale metalelor grele de nichel, cupru, zinc sau cobalt	5...10
oleat de sodiu	1...2.

Electroliza se efectuiază în flux ce trece prin spațiul format între electrozi din anodul metalic și un catod abraziv rotitor, la un pH 7...8, viteza liniară a fluxului fiind 5...30 mm/s, iar densitatea curentului de 20...50 A/dm^2.

Revendicări: 2

Figuri: 1

MD 2560 F1 2004.09.30

MD 2586 F1 2004.10.31

REPUBLICA MOLDOVA

(19) Agenția de Stat
pentru Protecția Proprietății Industriale

(11) 2586 (13) F1
(51) Int. Cl.[7]: C 03 C 1/04, 1/10;
C 09 C 1/24, 1/34;
C 02 F 1/62, 1/70

(12) BREVET DE INVENȚIE

Hotărârea de acordare a brevetului de invenție poate fi revocată în termen de 6 luni de la data publicării

(21) Nr. depozit: a 2003 0009
(22) Data depozit: 2003.01.10

(45) Data publicării hotărârii de acordare a brevetului:
2004.10.31, BOPI nr. 10/2004

(71) Solicitanți: GLASS CONTAINER COMPANY S.A., MD; UNIVERSITATEA DE STAT DIN MOLDOVA, MD

(72) Inventatori: COVALIOV Victor, MD; BÎRSAN Vitalii, MD; COVALIOVA Olga, MD; BABAN Oleg, MD; GUMMATOV Nazim, MD

(73) Titulari: GLASS CONTAINER COMPANY S.A., MD; UNIVERSITATEA DE STAT DIN MOLDOVA, MD

(54) Procedeu galvanochimic de obținere din soluții uzate a agentului colorant pentru sticlă

(57) Rezumat:

1

Invenția se referă la un procedeu de obținere a colorantului care se utilizează în industria sticlei.

Esența invenției constă în aceea că agentul colorant se obține prin tratarea soluției uzate, ce conține metale grele, cu filtrarea, spălarea și uscarea ulterioară a precipitatelor formate, conținând aceste metale, totodată în calitate de soluție uzată se utilizează electroliți de cromare și/sau nichelare cu concentrația remanentă a ionilor de metale în limitele de 0,1...2,0 g/l și pH=3...4, iar

2

tratarea soluției se efectuează prin electroliză internă în prezența unui amestec de aliaj de fier, material cu conținut de magnetit și cocs, respectiv, în raport de 1:(0,1...0,2):(0,3...0,5), într-un tambur rotativ în fluxul de soluție tratată.

Rezultatul constă în lărgirea bazei de materie primă prin utilizarea deșeurilor de producție.

Revendicări: 5

MD 2586 F1 2004.10.31

MD 2587 F1 2004.10.31

REPUBLICA MOLDOVA

(19) Agenţia de Stat
pentru Protecţia Proprietăţii Industriale

(11) 2587 (13) F1
(51) Int. Cl.[7]: C 03 C 3/087, 4/02

(12) BREVET DE INVENŢIE

Hotărârea de acordare a brevetului de invenţie poate fi revocată în termen de 6 luni de la data publicării

(21) Nr. depozit: a 2003 0018
(22) Data depozit: 2003.01.21

(45) Data publicării hotărârii de acordare a brevetului:
2004.10.31, BOPI nr. 10/2004

(71) Solicitanţi: GLASS CONTAINER COMPANY S.A., MD; UNIVERSITATEA DE STAT DIN MOLDOVA, MD

(72) Inventatori: BIRSAN Vitalii, MD; COVALIOV Victor, MD; BABAN Oleg, MD; GUMMATOV Nazim, MD; COVALIOVA Olga, MD

(73) Titulari: GLASS CONTAINER COMPANY S.A., MD; UNIVERSITATEA DE STAT DIN MOLDOVA, MD

(54) Compoziţie de sticlă pentru recipiente

(57) Rezumat:

1

Invenţia se referă la industria sticlei şi anume la o sticlă, care poate fi utilizată la fabricarea recipientelor.

Esenţa invenţiei constă în aceea că compoziţia pe bază de SiO_2, Na_2O, CaO, Al_2O_3 şi agenţi coloranţi conţine următorul raport oxidic, % mas.:

SiO_2	65,00...73,40
Na_2O	10,00...14,00
CaO	8,00...13,00
Al_2O_3	1,10...5,50
MgO	0,06...1,20
K_2O	0,03...0,35

2

SO_3	0,07...0,50
P_2O_5	0,01...0,10
Fe_2O_3	2,50...3,50
Cr_2O_3	0,30...0,50
MnO	0,10...0,70
NiO	0,04...0,06.

Rezultatul invenţiei constă în ridicarea durităţii chimice şi ameliorarea proprietăţilor fizico-mecanice ale sticlei, precum şi a calităţii producţiei, în lărgirea bazei de materie primă şi a gamei de culori in industria sticlei.

Revendicări: 1

MD 2587 F1 2004.10.31

MD 2724 F1 2005.03.31

REPUBLICA MOLDOVA

(19) Agenția de Stat pentru Proprietatea Intelectuală

(11) 2724 (13) F1

(51) Int. Cl.[7]: C 02 F 1/463

(12) BREVET DE INVENȚIE

Hotărârea de acordare a brevetului de invenție poate fi revocată în termen de 6 luni de la data publicării

(21) Nr. depozit: a 2004 0006
(22) Data depozit: 2003.12.29

(45) Data publicării hotărârii de acordare a brevetului:
2005.03.31, BOPI nr. 3/2005

(71) Solicitant: UNIVERSITATEA DE STAT DIN MOLDOVA, MD

(72) Inventatori: COVALIOVA Olga, MD; COVALIOV Victor, MD; DUCA Gheorghe, MD; SOLOJENKIN Petru, RU

(73) Titular: UNIVERSITATEA DE STAT DIN MOLDOVA, MD

(54) Procedeu de epurare galvanochimică a apelor reziduale și instalație galvanocoagulantă pentru realizarea acestuia

(57) Rezumat:

1

Invenția se referă la galvanochimie, și anume la epurarea apelor reziduale de ionii metalelor grele.

Procedeul de epurare galvanochimică a apelor reziduale de ionii metalelor grele include tratarea apelor reziduale în flux prin electroliză internă în amestecul încărcăturii din aliaje de fier și cocs la amestecare cu separarea ulterioară a precipitatului în câmp magnetic. Noutatea procedeului constă în aceea că în componența încărcăturii se introduce suplimentar magnetit în proporția componentelor încărcăturii de fier, cocs și magnetit egală cu 1:(0,3...0,5):(0,1...0,2), totodată, epurarea se efectuează la pH 6,5...7,5, viteza liniară a fluxului de 5...10 cm/min și mărimea inducției magnetice de 0,05...0,15 T, iar în calitate de magnetit se utilizează deșeuri de la industria metalurgică - țunder în formă de solzi cu mărimea particulelor de 2...5 mm.

Pentru epurarea apelor reziduale de ionii metalelor grele se propune o instalație galvanocoagulantă care conține un tambur cilindric cu încărcătură cu conținut de fier, racorduri de admisiune a apei reziduale și de evacuare a precipitatului suspendat format și a apei tratate, acționare electrică. Noutatea instalației propuse constă în aceea că ea

2

conține suplimentar un tambur cav profilat, executat din material diamagnetic, unit coaxial rigid cu tamburul cilindric, în care este amplasat un bloc de conductoare magnetice cu bobine de magnetizare, fixate pe o axă imobilă și amplasate astfel, încât cuprind 1/2...2/3 din circumferința tamburului profilat, care este amplasat într-un corp cilindric imobil unit cu tamburul cilindric prin racordul de evacuare a precipitatului suspendat cu posibilitatea decuvării precipitatului suspendat din tamburul cilindric în corpul cilindric imobil, totodată, racordul de evacuare a apei tratate este amplasat pe corpul cilindric de partea opusă racordului de evacuare a precipitatului suspendat, iar pe partea exterioară a corpului cilindric, pe profilul tamburului cav profilat, este amplasat un mecanism de răzuire cu arc, cu posibilitatea evacuării precipitatului feromagnetic.

Rezultatul invenției constă în majorarea gradului de epurare a apelor reziduale.

Revendicări: 2

Figuri: 2

MD 2724 F1 2005.03.31

MD 3660 F1 2008.07.31

REPUBLICA MOLDOVA

(19) Agenţia de Stat pentru Proprietatea Intelectuală

(11) 3660 (13) F1

(51) Int. Cl.: *C25B 1/02* (2006.01)
C25B 1/04 (2006.01)
C25B 1/06 (2006.01)
C25B 1/10 (2006.01)
C25B 11/03 (2006.01)
C25B 11/10 (2006.01)
C25B 11/12 (2006.01)

(12) BREVET DE INVENŢIE

Hotărârea de acordare a brevetului de invenţie poate fi revocată în termen de 6 luni de la data publicării

(21) Nr. depozit: a 2007 0011
(22) Data depozit: 2007.01.17

(45) Data publicării hotărârii de acordare a brevetului:
2008.07.31, BOPI nr. 7/2008

(71) Solicitant: UNIVERSITATEA DE STAT DIN MOLDOVA, MD
(72) Inventatori: COVALIOV Victor, MD; COVALIOVA Olga, MD
(73) Titular: UNIVERSITATEA DE STAT DIN MOLDOVA, MD

(54) Electrolizor pentru obţinerea electrolitică a hidrogenului

(57) Rezumat:

1

Invenţia se referă la aparatele pentru obţinerea electrolitică a hidrogenului, care poate fi utilizat în calitate de combustibil secundar sau alternativ pentru motoarele cu ardere internă ale transportului automobilistic. Invenţia de asemenea poate fi utilizată în industriile chimică şi petrolieră.

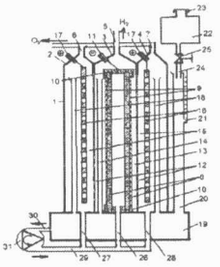
Electrolizorul pentru obţinerea electrolitică a hidrogenului include un corp (1), în interiorul căruia sunt instalaţi doi catozi (8), executaţi din material fibrocarbonic poros, fixaţi de nişte plăci-suport conductoare de curent (10) şi doi anozi (16), două diafragme (12), care separă compartimentul catodic (13) de cel anodic (15). Deasupra compartimentelor electrodice sunt amplasate capace în formă de cupolă (2, 3, 4) cu racorduri de evacuare a hidrogenului (5) şi oxigenului (6, 7). În compartimentele anodic şi catodic sunt instalate racorduri de evacuare (14, 18) a electrolitului, unite în partea inferioară cu o capacitate (19), care comunică printr-o conductă de refulare (30) cu pompă de circulaţie (31) cu o conductă de admisiune (29) unită prin nişte racorduri (26, 27, 28) cu

2

compartimentele electrodice. Totodată, capacitatea (19) comunică cu o conductă de alimentare (20), dotată cu un indicator de nivel (21), care comunică cu o capacitate de alimentare (22) cu capac ermetic, unită cu o conductă de dozare (24) cu supapă, capătul inferior al căreia se află la acelaşi nivel cu limita de sus a indicatorului de nivel (21).

Revendicări: 3

Figuri: 1



MD 3660 F1 2008.07.31

MD 3385 F1 2007.08.31

REPUBLICA MOLDOVA

(19) Agenția de Stat pentru Proprietatea Intelectuală

(11) 3385 (13) F1

(51) Int. Cl.: *C25C 5/02* (2006.01)
C02F 1/461 (2006.01)
C25C 1/20 (2006.01)
C25C 1/12 (2006.01)
B01J 39/00 (2006.01)

(12) BREVET DE INVENȚIE

Hotărârea de acordare a brevetului de invenție poate fi revocată în termen de 6 luni de la data publicării

(21) Nr. depozit: a 2006 0089
(22) Data depozit: 2006.03.22

(45) Data publicării hotărârii de acordare a brevetului:
2007.08.31, BOPI nr. 8/2007

(71) Solicitant: UNIVERSITATEA DE STAT DIN MOLDOVA, MD
(72) Inventatori: COVALIOV Victor, MD; COVALIOVA Olga, MD
(73) Titular: UNIVERSITATEA DE STAT DIN MOLDOVA, MD

(54) Instalație pentru regenerarea metalelor prețioase și colorate din apele reziduale ale producerii galvanice

(57) Rezumat:

1

Invenția se referă la instalațiile pentru regenerarea metalelor, în particular la o instalație pentru regenerarea metalelor nobile și colorate din apele reziduale de la producerea galvanică.

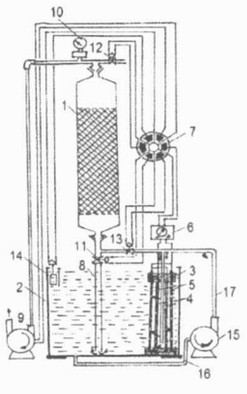
Instalația, conform invenției, include o capacitate (2) pentru soluția supusă regenerării, deasupra căreia este amplasat vertical un filtru ionic (1), conectat în partea superioară cu un sistem de vacuumare, compus dintr-o pompă de vid (9), un manometru (10) și un robinet electromagnetic (12), iar în partea inferioară este conectat la o conductă (8) cu robinet electromagnetic (11) ce comunică cu capacitatea (2), dotată cu un indicator de nivel (14), în interiorul căreia este amplasat vertical un electrolizor, realizat în formă de bloc electrodic demontabil (3), compus din niște catozi volumici poroși (4) de flux interni, confecționați din material fibros de carbon și niște anozi perforați (5) externi, confecționați din titan placat cu dioxid de ruteniu sau din grafit. Totodată, instalația include și un sistem de recirculare compus dintr-o conductă de aspirație (16) a soluției de la fundul capacității (2), o pompă de recirculare (15) și o conductă de debitare (17) a soluției în spațiul intercatodic al electrolizorului.

2

Instalația este dirijată de un sistem automat de comandă, ce conține un pupitru de comandă (7), conectat cu robinetele electromagnetice (11, 12, 13), dispozitivul de pornire al pompei de vid (9), indicatorul de nivel (14), întrerupătorul sursei de curent continuu (6) și cu dispozitivul de pornire al pompei de recirculare (15).

Revendicări: 4

Figuri: 1



MD 3385 F1 2007.08.31

MD 3682 F1 2008.08.31

REPUBLICA MOLDOVA

(19) Agenţia de Stat pentru Proprietatea Intelectuală

(11) 3682 (13) F1

(51) Int. Cl.: *C02F 1/32* (2006.01)
C02F 1/74 (2006.01)
C02F 9/08 (2006.01)
C02F 101/30 (2006.01)

(12) BREVET DE INVENŢIE

Hotărârea de acordare a brevetului de invenţie poate fi revocată în termen de 6 luni de la data publicării

(21) Nr. depozit: a 2007 0190
(22) Data depozit: 2007.07.06

(45) Data publicării hotărârii de acordare a brevetului:
2008.08.31, BOPI nr. 8/2008

(71) Solicitant: UNIVERSITATEA DE STAT DIN MOLDOVA, MD

(72) Inventatori: COVALIOVA Olga, MD; COVALIOV Victor, MD; DUCA Gheorghe, MD; UNGUREANU Dumitru, MD; JALBĂ Vitalii, MD

(73) Titular: UNIVERSITATEA DE STAT DIN MOLDOVA, MD

(54) Instalaţie pentru distrugerea fotocatalitică a compuşilor organici greu degradabili

(57) Rezumat:

1

Invenţia se referă la instalaţiile pentru epurarea apelor, în particular la o instalaţie pentru distrugerea fotocatalitică a compuşilor organici greu degradabili.

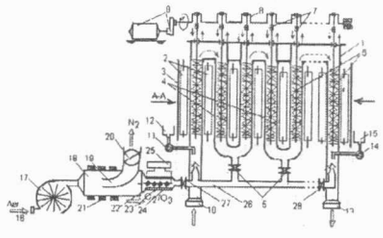
Instalaţia pentru distrugerea fotocatalitică a compuşilor organici greu degradabili constă dintr-un bloc de activare a aerului şi un reactor fotocatalitic, totodată blocul de activare a aerului include o suflantă (17) cu un racord (16) de admisiune a aerului, unită cu o cameră cilindrică (18) de îmbogăţire a aerului cu oxigen, dotată cu un racord de evacuare (19) a aerului sărăcit în oxigen cu vană (20), pe suprafaţa exterioară a camerei sunt instalaţi nişte electromagneţi (21). Camera (18) este unită cu un bloc (22) de ionizare a aerului îmbogăţit cu oxigen, care include un cilindru (23) interior conducător de curent cu un contraelectrod central (24), cuplaţi cu un bloc (25) de descărcare prin impulsuri de tensiune înaltă. Reactorul fotocatalitic include un corp (1) cu ţevi de admisiune (10) a apei de prelucrat şi de evacuare (13) a apei prelucrate, în care sunt montate lămpi (2) de radiaţie ultravioletă, cuprinse în mantale de protecţie (3), şi sunt instalate nişte vase (4) tubulare în formă de U comunicante în partea superioară şi unite prin intermediul unor ventile (5)

2

în partea inferioară şi al unei conducte de distribuţie (26) a aerului cu blocul de activare a acestuia. În interiorul vaselor (4) sunt amplasate perii (6), unite prin intermediul articulaţiilor (7) cu un mecanism bielă-manivelă (8), care asigură mişcarea lor alternativă de-a lungul suprafeţei interioare a vaselor (4), totodată ţeava de admisiune (10) prin intermediul pompei-dozator (11) este unită cu un rezervor (12) pentru soluţia de oxidant, iar ţeava de evacuare (13) a apei prin intermediul pompei-dozator (14) este unită cu un rezervor (15) pentru soluţia de dezoxidant.

Revendicări: 1

Figuri: 2



MD 3682 F1 2008.08.31

MD 3779 F1 2008.12.31

REPUBLICA MOLDOVA

(19) Agenţia de Stat pentru Proprietatea Intelectuală

(11) 3779 (13) F1

(51) Int. Cl.: *C02F 1/465* (2006.01)
C02F 1/62 (2006.01)
C02F 101/20 (2006.01)
B01J 19/08 (2006.01)

(12) BREVET DE INVENŢIE

Hotărârea de acordare a brevetului de invenţie poate fi revocată în termen de 6 luni de la data publicării

(21) Nr. depozit: a 2008 0127
(22) Data depozit: 2008.05.14

(45) Data publicării hotărârii de acordare a brevetului:
2008.12.31, BOPI nr. 12/2008

(71) Solicitant: UNIVERSITATEA DE STAT DIN MOLDOVA, MD
(72) Inventatori: COVALIOVA Olga, MD; NENNO Vladimir, MD; COVALIOV Victor, MD
(73) Titular: UNIVERSITATEA DE STAT DIN MOLDOVA, MD

(54) Aparat pentru epurarea electrochimică a apelor reziduale de ionii metalelor grele

(57) Rezumat:

1

Invenţia se referă la epurarea apelor reziduale industriale, şi anume la un aparat pentru epurarea electrochimică a apelor reziduale de ionii metalelor grele.

Aparatul pentru epurarea electrochimică a apelor reziduale de ionii metalelor grele constă dintr-un corp (1) divizat în partea de mijloc în camere concentrice de flotare (8) şi de limpezire a apei (10), iar în partea inferioară a corpului este amplasat un bloc de electrozi (4) solubili şi un distribuitor al fluxului (7), care împarte spaţiul de deasupra blocului de electrozi într-o zonă de feritizare (6) a sedimentului şi camera de flotare (8). Deasupra camerei (8) este amplasat un jgheab (11) pentru colectarea spumei, sub care sunt amplasaţi nişte electrozi orizontali insolubili (9) în formă de plasă, care delimitează camera de limpezire a apei (10). În partea superioară, deasupra jgheabului (11) este amplasat un tambur (12) rotativ cav din material diamagnetic, în care este amplasat la 1/2...2/3 din mărimea circumferinţei tamburului un bloc de conductoare magnetice (13) cu bobine de magnetizare. Pe tambur (12) în zona nemagnetizată este amplasată o racletă (14) cu arc (15) pentru eliminarea de pe suprafaţa lui a sedimentului feromagnetic deshidratat, care în partea inferioară este dotată cu un separator (16) pentru separarea unei părţi de sediment şi introducerea lui repetată în zona de feritizare printr-un agitator-dozator (17) şi un racord de dozare

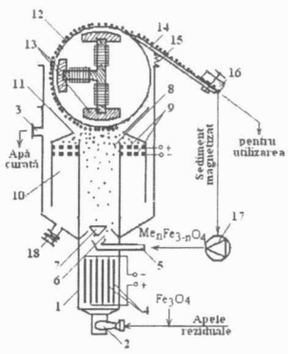
2

(5). Aparatul mai conţine în partea de mijloc un racord de evacuare (3) a apei purificate, iar în partea inferioară un racord (18) pentru golirea periodică a camerei (10) şi un racord (2) pentru admisiunea apei reziduale, înzestrat cu un ejector pentru admisiunea dozată a suspensiei de magnetit.

Rezultatul constă în majorarea eficacităţii epurării apelor reziduale.

Revendicări: 1

Figuri: 1



MD 3779 F1 2008.12.31

MD 3911 F1 2009.05.31

REPUBLICA MOLDOVA

(19) Agenţia de Stat pentru Proprietatea Intelectuală

(11) 3911 (13) F1

(51) Int. Cl.: *C02F 1/32* (2006.01), *C02F 1/72* (2006.01), *C02F 1/74* (2006.01), *C02F 3/10* (2006.01) *C02F 9/04* (2006.01), *C02F 9/08* (2006.01) *C02F 9/14* (2006.01), *B01D 24/04* (2006.01) *B01D 24/16* (2006.01), *B01D 39/04* (2006.01) *C02F 101/30* (2006.01), *C02F 103/14* (2006.01) *C02F 103/26* (2006.01), *C02F 103/36* (2006.01)

(12) BREVET DE INVENŢIE

Hotărârea de acordare a brevetului de invenţie poate fi revocată în termen de 6 luni de la data publicării

(21) Nr. depozit: a 2008 0155
(22) Data depozit: 2008.06.11

(45) Data publicării hotărârii de acordare a brevetului: 2009.05.31, BOPI nr. 5/2009

(71) Solicitant: UNIVERSITATEA DE STAT DIN MOLDOVA, MD

(72) Inventatori: COVALIOVA Olga, MD; COVALIOV Victor, MD; DELORT Anne-Marie, FR; MAILHOT Gilles, FR; CINCILEI Angela, MD

(73) Titular: UNIVERSITATEA DE STAT DIN MOLDOVA, MD

(54) Reactor foto-biocatalitic combinat pentru epurarea distructivă a apelor uzate de compuşi organici greu degradabili

(57) Rezumat:

1

Invenţia se referă la epurarea apelor uzate de compuşi organici greu degradabili şi poate fi aplicată în agricultură, industriile uşoară şi de apărare.

Reactorul foto-biocatalitic combinat pentru epurarea distructivă a apelor uzate de compuşi organici greu degradabili include o carcasă verticală (1) cu un racord (2) de alimentare cu apă, conectat cu o pompă (5) şi o capacitate pentru reagent (4), carcasa avand un fund conic cu un racord de evacuare a sedimentului (6); în partea superioară a carcasei este instalat un bloc de prelucrare foto-catalitică, care include reactoare tubulare în U (13); în interiorul fiecăruia este instalată câte o lampă cu radiaţie ultravioletă (14) cu reflectoare (15); între reactoare sunt amplasate perii (12) cu posibilitatea mişcării lor alternative, care sunt conectate la un mecanism de acţionare, ce include un motor electric (8), excentric (9), ghidaje (10) şi panou rulant (11);

2

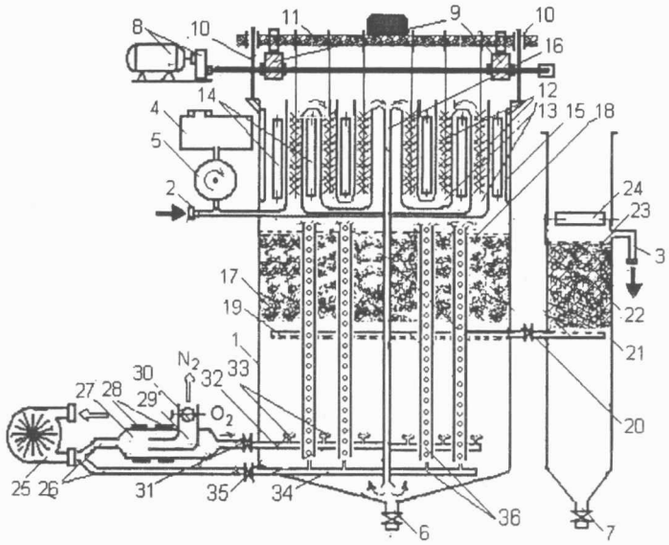
în carcasă (1) este instalată o ţeavă verticală (16) pentru circularea apei spre fundul carcasei (1); la mijlocul carcasei (1) este amplasat un suport solid flotant (17) delimitat de plase (18); sub suportul solid flotant (17) este instalată o ţeavă orizontală (19) cu orificii, care comunică cu un filtru (21); în partea inferioară a carcasei (1) este instalat un bloc de aerare, care include o ţeavă pentru debitarea aerului îmbogăţit cu oxigen (32) şi o ţeavă (34) pentru debitarea aerului, care comunică cu aerolifturi (36) executate sub formă de coloane verticale; ţevile menţionate sunt unite cu un ventilator (25); ţeava (32) de debitare a aerului îmbogăţit cu oxigen este unită cu un bloc de îmbogăţire cu oxigen (27), care include o capacitate cu magneţi (28) şi o conductă (29) de evacuare a aerului sărac în oxigen cu o clapetă de reglare (30); filtrul (21) este amplasat paralel carcasei (1) şi include o capacitate cu fund conic cu un racord de evacuare a sedimentului

MD 3911 F1 2009.05.31

(7) şi un racord (3) de evacuare a apei prelucrate în partea superioară a lui; în interiorul filtrului este amplasată o încărcătură granulată flotantă (22) delimitată de plasă (23) şi un bec bactericid orizontal (24) amplasat deasupra încărcăturii (22).

Revendicări: 4

Figuri: 1



MD 3912 F1 2009.05.31

REPUBLICA MOLDOVA

(19) Agenția de Stat pentru Proprietatea Intelectuală

(11) 3912 (13) F1

(51) Int. Cl.: *C02F 1/461* (2006.01)
C02F 1/62 (2006.01)
C02F 1/32 (2006.01)
C02F 1/68 (2006.01)
C02F 1/72 (2006.01)
C02F 9/06 (2006.01)
B09B 5/00 (2006.01)
C01G 49/08 (2006.01)
C02F 1/465 (2006.01)
C02F 101/20 (2006.01)
C02F 103/16 (2006.01)

(12) BREVET DE INVENȚIE

Hotărârea de acordare a brevetului de invenție poate fi revocată în termen de 6 luni de la data publicării

(21) Nr. depozit: a 2008 0240
(22) Data depozit: 2008.09.18

(45) Data publicării hotărârii de acordare a brevetului:
2009.05.31, BOPI nr. 5/2009

(71) Solicitant: UNIVERSITATEA DE STAT DIN MOLDOVA, MD
(72) Inventator: COVALIOVA Olga, MD
(73) Titular: UNIVERSITATEA DE STAT DIN MOLDOVA, MD

(54) Procedeu de epurare electrochimică a apelor reziduale de ionii metalelor grele

(57) Rezumat:

1

Invenția se referă la galvanochimie, și anume la un procedeu electrochimic de epurare a apelor reziduale de ionii metalelor grele, cum ar fi zincul, cuprul, nichelul, cadmiul și altele.

Procedeul include electroliza apelor reziduale in flux cu utilizarea electrozilor de fier solubili cu adăugarea peroxidului de hidrogen și a magnetitului dispers în următorul raport al componentelor:

peroxid de hidrogen, 33 %, ml/l	0,5...1,0
magnetit dispers, g/l	0,5...2,0,

2

la o densitate a curentului de 1 A/dm^2, cu iradierea concomitentă cu raze ultraviolete de o lungime de undă de 180...400 nm și o intensitate de 20...25 J/ cm^2·min, cu decantarea și filtrarea ulterioară a sedimentului format.

Revendicări: 1

MD 3912 F1 2009.05.31

REPUBLICA MOLDOVA

(19) Agenția de Stat
pentru Proprietatea Intelectuală

(11) **3941** (13) **F1**

(51) Int. Cl.: *C02F 1/32* (2006.01)
C02F 1/465 (2006.01)
C02F 1/66 (2006.01)
C02F 1/72 (2006.01)
C02F 9/06 (2006.01)
C02F 101/20 (2006.01)
C02F 101/30 (2006.01)
C02F 103/16 (2006.01)

(12) BREVET DE INVENȚIE

Hotărârea de acordare a brevetului de invenție poate fi revocată în termen de 6 luni de la data publicării

(21) Nr. depozit: a 2008 0256 **(22) Data depozit:** 2008.10.06	**(45) Data publicării hotărârii de acordare a brevetului:** 2009.07.31, BOPI nr. 7/2009

(71) Solicitant: UNIVERSITATEA DE STAT DIN MOLDOVA, MD

(72) Inventator: COVALIOVA Olga, MD

(73) Titular: UNIVERSITATEA DE STAT DIN MOLDOVA, MD

(54) Procedeu combinat de epurare a apelor galvanice uzate cu reutilizarea metalelor

(57) Rezumat:

1

Invenția se referă la procedeele combinate de epurare a apelor uzate, în particular a apelor galvanice uzate.

Procedeul, conform invenției, include tratarea apelor cu soluție de peroxid de hidrogen cu o concentrație de 10...20 mg/L, iradierea cu radiație ultravioletă cu o intensitate de 15...20 J/cm^2·min, alcalinizarea apelor până la un pH de precipitare a hidroxizilor insolubili ai metalelor grele în camera

2

catodică a electrolizorului la o densitate a curentului de 1...2 A/dm^2, concomitent cu acidularea unui electrolit din săruri auxiliare în camera anodică, combinarea electroflotării cu filtrarea precipitatului, dizolvarea lui în anolit și reutilizarea soluției obținute în procesele galvanice.

Revendicări: 1

Figuri: 1

MD 3954 F1 2009.08.31

REPUBLICA MOLDOVA

(19) Agenția de Stat pentru Proprietatea Intelectuală

(11) 3954 (13) F1

(51) Int. Cl.: *C25D 21/18* (2006.01)
C25D 21/22 (2006.01)
C25F 7/02 (2006.01)
C01G 23/047 (2006.01)

(12) BREVET DE INVENȚIE

Hotărârea de acordare a brevetului de invenție poate fi revocată în termen de 6 luni de la data publicării

(21) Nr. depozit: a 2008 0201
(22) Data depozit: 2008.07.16

(45) Data publicării hotărârii de acordare a brevetului:
2009.08.31, BOPI nr. 8/2009

(71) Solicitant: UNIVERSITATEA DE STAT DIN MOLDOVA, MD

(72) Inventator: COVALIOVA Olga, MD

(73) Titular: UNIVERSITATEA DE STAT DIN MOLDOVA, MD

(54) Procedeu de regenerare a electroliților uzați de la nichelarea galvanică

(57) Rezumat:

1

Invenția se referă la procesele de depunere galvanică a metalelor, și anume la un procedeu de regenerare a electroliților uzați de la nichelarea galvanică și poate fi utilizată în industriile construcției de mașini și construcției de aparate, precum și pentru acoperirile de protecție-decorative galvanice.

Procedeul de regenerare a electroliților uzați de la nichelarea galvanică include prelucrarea cu peroxid de hidrogen de 30...33% și cu dioxid de titan dispersat, filtrarea și introducerea ulterioară a adaosurilor funcționale inițiale. Totodată, regenerarea se efectuează timp de 30...60 min, la iradierea electrolitului cu raze ultraviolete cu o lungime de undă de 200...400 nm și o intensitate de 30...50 J/cm^2.

Revendicări: 1

MD 3954 F1 2009.08.31

MD 4032 B1 2010.04.30

REPUBLICA MOLDOVA

(19) Agenția de Stat pentru Proprietatea Intelectuală

(11) 4032 (13) B1

(51) Int. Cl.: *C25D 21/18* (2006.01)
C25F 7/02 (2006.01)
C25C 1/06 (2006.01)
C25D 3/20 (2006.01)

(12) BREVET DE INVENȚIE

Hotărârea de acordare a brevetului de invenție poate fi revocată în termen de 6 luni de la data publicării

(21) Nr. depozit: a 2009 0094
(22) Data depozit: 2009.05.22

(45) Data publicării hotărârii de acordare a brevetului:
2010.04.30, BOPI nr. 4/2010

(67)* Nr. și data transformării cererii:
s 2009 0095, 2009.09.21

(71) Solicitant: UNIVERSITATEA DE STAT DIN MOLDOVA, MD

(72) Inventator: COVALIOVA Olga, MD

(73) Titular: UNIVERSITATEA DE STAT DIN MOLDOVA, MD

(54) Procedeu de regenerare a unui electrolit pentru depunerea acoperirilor feroase

(57) Rezumat:

1

Invenția se referă la un procedeu de regenerare a electroliților pentru depunerea acoperirilor feroase pe baza sărurilor de Fe(II) și poate fi aplicată pentru restabilirea pieselor uzate ale mașinilor și mecanismelor.

Esența procedeului include reducerea ionilor de Fe(III) până la Fe(II) pe electrozi volumici poroși penetrabili cu grosimea stratului de 0,5...1,0 cm, cu viteza fluxului de 0,5...0,75 L/m^2·s la un regim al curentului periodic pulsativ în două etape cu densitatea curentului catodic J^{k1} al primului impuls de 5...10 A\dm^2 și cu timpul de polarizare t^{k1} de

2

10...20 s, iar a celui de al doilea impuls J^{k2} de 25...30 A/dm^2 și timpul de polarizare t^{k2} de 5...10 s, și raportul timpului sumar de polarizare a impulsurilor ale ambelor etape la timpul pauzei t_p dintre impulsuri de $(t^{k1}+t^{k2}) : t_p = 1 : (1...1,5)$.

În calitate de electrozi volumici poroși penetrabili se utilizează materialele fibrocarbonice.

Revendicări: 2

Figuri: 2

MD 4032 B1 2010.04.30

MD 4148 B1 2012.02.29

REPUBLICA MOLDOVA

(19) Agenția de Stat
pentru Proprietatea Intelectuală

(11) 4148 (13) B1
(51) Int.Cl: *C01G 49/02* (2006.01)
B01J 13/00 (2006.01)
C08L 5/12 (2006.01)
C08L 89/04 (2006.01)
C02F 101/30 (2006.01)

(12) BREVET DE INVENȚIE

Hotărârea de acordare a brevetului de invenție poate fi revocată în termen de 6 luni de la data publicării

(21) Nr. depozit: a 2010 0107
(22) Data depozit: 2010.09.27

(45) Data publicării hotărârii de acordare a brevetului:
2012.02.29, BOPI nr. 2/2012

(71) Solicitant: UNIVERSITATEA DE STAT DIN MOLDOVA, MD
(72) Inventatori: COVALIOVA Olga, MD; COVALIOV Victor, MD; JALBĂ Vitalii, MD; BESSE Pascale, FR; MAILHOT Gilles, FR; DELORT Ane-Marie, FR
(73) Titular: UNIVERSITATEA DE STAT DIN MOLDOVA, MD

(54) Procedeu de obținere a goetitului stabilizat

(57) Rezumat:

1

Invenția se referă la un procedeu de obținere a goetitului stabilizat, care poate fi utilizat in procesele de tratare fotocatalitică și microbiologică a apelor reziduale, ce conțin compuși organici greu degradabili.

Procedeul, conform invenției, include dizolvarea galvanochimică a fierului dintr-un amestec de fier și cocs în soluție apoasă, conținând agar-agar sau gelatină și clorură de sodiu, la agitare continuă în flux, în prezența aerului.

2

Procedeul se efectuează la un pH 6...10, intr-un galvanocoagulator cu tambur rotativ la o viteză de 10...15 rot./min și un raport masic fier : cocs de 1 : (2...3), timpul de contact fiind de 5...8 min, după care se efectuează concentrarea ulterioară a sedimentului prin introducerea unui floculant, sedimentare și centrifugare sau prin ultrafiltrare. In calitate de floculant se utilizează poliacrilamidă, în concentrație de 5...10 mg/l.

Revendicări: 2

MD 4148 B1 2012.02.29

MD 4159 B1 2012.03.31

REPUBLICA MOLDOVA

(19) Agenția de Stat
pentru Proprietatea Intelectuală

(11) 4159 (13) B1
(51) Int.Cl: *C25D 21/18* (2006.01)
C25F 7/02 (2006.01)
C25C 1/06 (2006.01)
C25D 3/20 (2006.01)
C25B 11/03 (2006.01)
C23C 22/05 (2006.01)

(12) BREVET DE INVENȚIE

Hotărârea de acordare a brevetului de invenție poate fi revocată în termen de 6 luni de la data publicării

(21) Nr. depozit: a 2010 0117
(22) Data depozit: 2010.10.25

(45) Data publicării hotărârii de acordare a brevetului:
2012.03.31, BOPI nr. 3/2012

(71) Solicitant: UNIVERSITATEA DE STAT DIN MOLDOVA, MD
(72) Inventator: COVALIOVA Olga, MD
(73) Titular: UNIVERSITATEA DE STAT DIN MOLDOVA, MD

(54) Procedeu de regenerare electrochimică a electrolitului de fierare oxidat

(57) Rezumat:

1

Invenția se referă la un procedeu de regenerare electrochimică a electrolitului de fierare oxidat și poate fi utilizată în producția galvanică pentru restabilirea pieselor uzate ale mașinilor și mecanismelor.

Procedeul, conform invenției, include reducerea electrochimică selectivă a ionilor de Fe(III) până la Fe(II) prin prelucrarea electrolitului în condiții de flux pe catod volumic poros penetrabil, totodată în calitate de catod volumic poros penetrabil se utilizează nichel spumat cu grosimea de 0,5...1,5 cm, mărimea porilor de 0,25...1,00 mm și suprafața specifică de 1000...6000 m^2/m^3, cu suprafața interioară a porilor modificată cu aliaj de nichel-reniu, aplicat prin depunerea chimico-catalitică dintr-o soluție, conținutul reniului în aliaj fiind de 10...12% mas., iar in calitate de anod se utilizează titan, placat cu dioxid de ruteniu. Procesul de reducere electrochimică selectivă a ionilor de Fe(III) se efectuează în condiții de recirculare a electrolitului cu viteza fluxului prin catod de 1...2 $L/m^2 \cdot s$ și densitatea catodică specifică a curentului continuu de 10...20 A/dm^2.

Revendicări: 2

MD 4159 B1 2012.03.31

MD 4229 B1 2013.05.31

REPUBLICA MOLDOVA

(19) Agenţia de Stat pentru Proprietatea Intelectuală

(11) 4229 (13) B1

(51) Int.Cl: *C25D 21/18* (2006.01), *C25F 7/02* (2006.01) *C25C 1/06* (2006.01), *C25D 3/20* (2006.01) *G01N 21/82* (2006.01)

(12) BREVET DE INVENŢIE

Hotărârea de acordare a brevetului de invenţie poate fi revocată în termen de 6 luni de la data publicării

(21) Nr. depozit: a 2012 0018
(22) Data depozit: 2012.02.16

(45) Data publicării hotărârii de acordare a brevetului: 2013.05.31, BOPI nr. 5/2013

(71) Solicitant: UNIVERSITATEA DE STAT DIN MOLDOVA, MD

(72) Inventator: COVALIOVA Olga, MD

(73) Titular: UNIVERSITATEA DE STAT DIN MOLDOVA, MD

(54) Dispozitiv şi procedeu de control analitic al conţinutului ionilor de fier(III) în electrolitul de fierare şi instalaţie de regenerare electrochimică a electrolitului de fierare cu reglare automată

(57) Rezumat:

1

Invenţia se referă la o instalaţie de regenerare electrochimică a electrolitului de fierare cu reglare automată, la un dispozitiv şi un procedeu de control analitic al conţinutului ionilor de fier(III) în electrolitul de fierare şi poate fi utilizată în producţia galvanică pentru restabilirea pieselor uzate ale maşinilor şi mecanismelor.

Instalaţia, conform invenţiei, include un bloc de regenerare (11), in care este amplasat un catod volumic poros penetrabil din nichel spumat (12) şi un anod (14), separaţi printr-o diafragmă (13) formând spaţiul anodic şi spaţiul catodic, unit la o baie galvanică (8) printr-o conductă de recirculare (10), la care este unit un dispozitiv de control analitic al conţinutului ionilor de fier(III) prin racordul de admisie dozată a electrolitului de lucru şi racordul de evacuare a soluţiei coloidale formate, unit cu un nefelometru in flux (16). Dispozitivul include un electrocorector cilindric (1) de pH, in partea inferioară a căruia este amplasat un electrolizor în flux cu diafragmă, iar în partea superioară – un bloc de amestecare, in care este amplasat un senzor al pH-metrului (6) şi o încărcătură sferică gumată din hexaferit de bariu (5), iar de partea exterioară este amplasat un solenoid (7). Totodată, senzorul pH-metrului şi nefelometrul acestui dispozitiv sunt uniţi cu intrările amplificatorului (18) pH-metrului şi amplificatorului (17) nefelometrului, iar ieşirile lor – cu intrarea unui comparator (24), ieşirea căruia

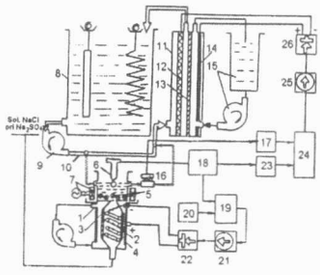
2

este unită în serie cu intrarea unui regulator de tensiune (25) şi cu un redresor (26), a doua ieşire a amplificatorului (18) pH-metrului este conectată cu intrarea altui comparator (19), care este unit cu un dispozitiv de reglare (20), ieşirea căruia este unită în serie cu un regulator de tensiune independent (21) şi cu un redresor (22).

Procedeul, conform invenţiei, constă în aceea că se selectează probe de electrolit în regim continuu, se neutralizează până la un pH de 3,5...4,1 cu un reactiv alcalin, obţinut prin generarea electrochimică a ionilor OH^-, cu formarea sedimentului coloidal de hidroxid de fier(III), concentraţia căruia apoi se determină după densitatea optică prin analiza nefelometrică la lungimea de undă de 342 nm.

Revendicări: 3

Figuri: 2



MD 4229 B1 2013.05.31

RUSSIAN FEDERATION

(19) **RU** (11) **2 297 391** (13) **C2**

(51) Int. Cl.
C02F 1/463 (2006.01)
C02F 101/20 (2006.01)

FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY,
PATENTS AND TRADEMARKS

(12) ABSTRACT OF INVENTION

(21), (22) Application: 2003111137/15, 18.04.2003

(24) Effective date for property rights: 18.04.2003

(43) Application published: 27.10.2004

(45) Date of publication: 20.04.2007 Bull. 11

Mail address:
111020, Moskva, Krjukovskij tupik, 4, IPKON RAN

(72) Inventor(s):
Trubetskoj Kliment Nikolaevich (RU),
Chanturija Valentin Alekseevich (RU),
Solozhenkin Petr Mikhajlovich (RU),
Kovalev Viktor Vladimirovich (MD),
Byrsan Vitalij Viktorovich (MD),
Kovaleva Ol'ga Viktorovna (MD),
Solozhenkin Igor' Petrovich (RU),
Kesel'man Mikhail Abramovich (RU),
Kononov Mikhail Mikhajlovich (RU)

(73) Proprietor(s):
Institut problem kompleksnogo osvoenija nedr
Rossijskoj akademii nauk (RU)

RU 2297391 C2

(54) METHOD OF THE GALVANOCHEMICAL PURIFICATION OF THE INDUSTRIAL WASTE WATERS

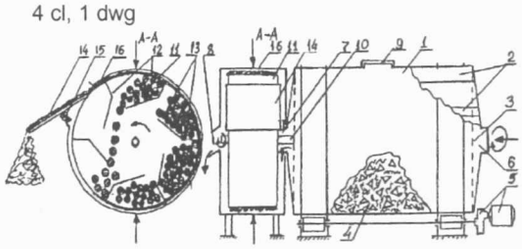
(57) Abstract:

FIELD: galvanochemical industry; methods of devices of the galvanochemical purification of the industrial waste waters.

SUBSTANCE: the invention is pertaining to purification of the waste production process solutions containing the ions of the heavy metals. The method provides for the treatment of the water with the mixture of the particles of the galvanic pair containing iron and coke at its stirring action with the subsequent separation of the formed sediment. The galvanic pair composition is added with the magnetite at the galvanic pair components ratio of iron: coke: magnetite equal to 1 : (0.3-0.5 : (0.1-0.2), and the treatment is conducted at the linear speed of the water running of 5-10 cm/minute at pH = 6.5-7.5 with the subsequent separation of the sediment in the magnetic field with the induction of 0.05-0.15 T. The method is realized in the device containing the cylindrical drum, inside which there are ledges and nets with the galvanic pair particles load placed between them, the drive, the loading and unloading tools. The unloading tool additionally contains the hollow drum made out of the diamagnetic material located coaxially to the cylindrical drum and consolidated with it on the same shaft, inside which there are the ledges having the flexures in the direction of the dram rotation. The drum is filled by 1/3-1/4 of its volume with the movable spherical magnetic loading, and from the outer side of the drum there is the spring-bias scraper blade consolidated on the outer stationary body bounding the drum. The technical result of the invention is the increased efficiency of purification of the industrial waste waters and formation of the sediment with the heightened ferromagnetic properties.

EFFECT: the invention ensures the increased efficiency of purification of the industrial waste waters and formation of the sediment with the heightened ferromagnetic properties.

4 cl, 1 dwg



RU 2297391 C2

ПРИЛОЖЕНИЕ 2.
Акты о практических испытаниях разработанных методов обработки техногенных сточных вод

INSTITUTUL NATIONAL DE CERCETARE - DEZVOLTARE
PENTRU METALE NEFEROASE SI RARE - I M N R

• B-dul BIRUINȚEI 102, Pantelimon, jud. ILFOV • C.P. 077145 • Tel: +(4021)3522046; 3522048; 3522050; Fax: +(4021)3522049 •
• e-mail: imnr@imnr.ro • WEB: www.imnr.ro • CIF: RO2788151 • Numărul din Registrul Comerțului: J23 / 1160 / 2003 •
• Cont RO71RNCB0073049977160001 BCR sect. 2 • Cont RO32TREZ4215069XXX000979 TREZORERIE jud ILFOV •

APRECIERE

cu privire la importanța aplicativă a procedeului de extragere a metalelor din soluții uzate şi ape reziduale, pe electrozi poroşi tridimensionali

Institutul Național de Cercetare–Dezvoltare pentru Metale Neferoase şi Rare – IMNR Bucureşti are o mare experiență în domeniul procesării materiilor primare şi secundare din industria miniero – metalurgică.

În cadrul Proiectului de Cooperare Ştiințifică la nivel Guvernamental dintre România şi Moldova (Nr. 12-99, Nr. 4-00 şi Nr. 6-00-1999/2000), IMNR a experimentat extracția metalelor neferoase prin procedee electrochimice, utilizând electrozi poroşi tridimensionali.

Instalația a fost realizată la Universitatea din Chişinău, iar procedeul a fost pus la punct cu contribuția majoră a d-nei Dr. în chimie Olga COVALIOVA.

Rezultatele obținute (eficiența de extracție a cuprului de peste 96-98%) au garantat succesul acestor cercetări inovative.

Mai multe mine de metale neferoase şi-au exprimat interesul pentru această tehnologie, pentru aplicarea acesteia la scară industrială.

Fără îndoială, contribuția doamnei Dr. în chimie Olga COVALIOVA a fost extrem de importantă, determinantă la obținerea acestor succese.

INSTITUTUL NAȚIONAL DE CERCETARE DEZVOLTARE PT. METALE NEFEROASE ȘI RARE
IMNR

Dr. ing. Teodor VELEA
Director General

Institutul Național de Cercetare – Dezvoltare pentru Metale Neferoase şi Rare – IMNR

5 martie 2015

GLASS CONTAINER COMPANY

CERTIFICAT-CONFIRMARE

I.M.,,Glass Container Company" S.A.,este specializată pe producerea și livrarea buteliilor de sticlă de calitate superioară către fabricile de vinuri, conform brevetelor de invenție MD comune, cu participarea Dnei Dr.Covalova Olga: Nr. 2406 "Instalația pentru obținerea galvanochimică a sedimentelor dispersate de ferită", Nr. 2586 "Procedeu galvanochimicde obținerea din soluții uzate de agentului colorant pentru sticlă", Nr. 2587 "Compoziția de sticlă pentru recipiente", au fost efectuate testările privind aplicarea în compoziția sticlelor transparente a pigmenților polichromatici cu structură oxido-spinel, în calitate de componenții a compozițiilor colorate.

Pigmenții policromatici au fost obținuți în instalație galvanochimică de laborator din deșeuri de la procese metalurgice cu conținut de fier, cocs și țunder de magnetită ca catalizatorul procesului de feritizare. La tratarea apelor reziduale de diferite concentrații cu conținut de compușii ai Cr(VI), Mn(II) și Ni(II) în aparatul rotitor s-a format suspenzia fină de oxizi de fier, crom, mangan și nichel, care a fost filtrată și uscată, în scopul obținerii agenților coloranți. Precipitatul format a fost fin dispersat, și nu au fost aplicate procesele de fărămițare și măcinare a lui.

Pentru pregătirea încărcăturii destinate producerii sticlei au fost folosite următoarele materiale: nisip de cuarț, soda calcinată, oxid de aluminiu, gips, calcar, carbon. În scopul ameliorării purității culorii în amestecul dat au mai fost introduși agenți coloranți de feromagneziu, care se obțin în urma procesului gavlano-chimic de prelucrare a deșeurilor, în care se formează perechea galvanică cu diferență mare a potențialului electrochimic. Încărcătura a fost introdusă în cuptorul pentru fireberea sticlei la temperatură 1450-1500^{0}C. În urma procesului de fierbere a fost obținută sticlă colorată.

Testările de topire a sticlei au indicat posibilitatea obținerii din compoziția propusă, cu utilizarea pigmenților polichromatici cu structură oxido-spinel, a sticlei pentru îmbutiliere și alte ambalaje din sticlă în tonuri galbene, verde și maro, culoarea lor avînd intensitate uniformă și rezistență chimică sporită.

În rezultat concludem, că folosirea în componența sticlelor a pigmenților, obținuți conform tehnologiei propuse prin metoda galvano-chimică, permite ameliorarea calității producției, reduce consumurile de producție, lărgește baza de materie primă și este de perspectivă în industria sticlei.

Director general Oleg BABAN

I.M."Glass Container Company S.A."

IM "GLASS CONTAINER COMPANY" S.A.
Str. Uzinelor, 201, mun. Chișinău, MD-2023
REPUBLICA MOLDOVA
C/f 1002600028650; C/d 22517010141324
Moldova-AgroindBank, C/b AGRNMD2X
Tel.: (+373 22) 47 24 18, (+373 22) 47 24 45
Fax: (+373 22) 47 24 32

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ
БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ
ИНСТИТУТ ПРОБЛЕМ
КОМПЛЕКСНОГО ОСВОЕНИЯ НЕДР
РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК
(ИПКОН РАН)
111020, Москва, Е-20
Крюковский тупик, 4
Тел. (495)360-89-60. Факс (495)360-89-60

О практической
значимости работ
докт. хим. наук
Ольги Ковалевой

«26»02.2015 г. № 13116-2116116-124

На № _____ от «_____»_____ г.

ФГБУН Институт комплексного освоения полезных ископаемых Российской АН является одной из ведущих организаций в области теории и практики очистки техногенных металлсодержащих сточных вод. Он широко использует эффект короткозамкнутых гальванических элементов с повышенной разностью электрохимических потенциалов в обрабатываемых водных растворах, образующих множество микрогальванопар без наложения внешних источников тока и без применения химических реагентов.

Докт. хим. наук Ковалевой О.В. внесен выдающий вклад в развитие этой технологии, связанной с трансформацией гидроксидных соединений металлов с образованием оксидно-шпинельных ферромагнитных структур осадков, которые легко отделяются в магнитном поле, что обуславливает эффективность и экономичность этих процессов. Экологическая значимость этой технологии связана с повышением степени извлечения тяжелых металлов из сточных вод до необходимых параметров ПДК благодаря более высокой химической стойкости образующихся ферритизированных осадков от вымывания.

Новизна разработки в этой области коллективом авторов с участием докт. хим.наук Ковалевой Ольги Викторовны, подтверждена рядом публикаций и патентов, в том числе патентами на изобретения РФ 2297391, МД № 2724, №2406 и другими. Эти разработки нашли промышленное применение и, в частности, вошли в лекционный курс по специальности «Очистка сточных вод» в Магнитогорском государственном техническом университете согласно совместно выпущенного Учебного пособия «Электрохимические методы очистки сточных вод и утилизации осадков». Предложенные О.Ковалевой вышеназванные инновационные технологии прошли производственные испытания на ряде предприятий России Федерации, Румынии и других стран, были представлены на Международных Салонах по инвентике и трансферу технологий, и являются перспективными для более широкого промышленного использования в ряде отраслей промышленности.

Главный научный сотрудник ИПКОН РАН, академик АН Республики Таджикистан, докт. техн наук, профессор П.М. СОЛОЖЕНКИН

Подпись академика. профессора, доктора техн. наук П.М. Соложенкина

удостоверяю:

профессор, ученый секретарь ИПКОН РАН

зам.директора ИПКОН РАН А. З. Вартанов .

26 февраля 2015 г

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ

Особо охраняемый эколого-курортный регион

Кавказские Минеральные Воды

ООО Северокавказское

Научно-производственное Объединение

"АКВАЭКОПРОМ»

ISO 9001:2011

ИНН/КПП 2632810691/263201001, ОКПО 14085448

357500, Ставропольский край, г.Пятигорск, Оранжерейный проезд, № 6

☎ (8793) 989 355; e-mail: wwm1941@yandex.ru; www.ktgo-m.com

Научно-производственный коллектив ООО СК НПО "Акваэкопром" более 25 лет успешно занимается разработкой и внедрением гальванохимических методов очистки промышленных сточных вод от ионов тяжелых металлов (ИТМ) и абсолютно растворенных органических веществ. За 25 года своей деятельности НПО "Акваэкопром" осуществил внедрение гальванохимических технологий очистки на более чем 120 предприятиях России, Украины и Казахстана, в т.ч. на предприятиях Роскосмоса и Ростехнологии. Более подробно о деятельности НПО "Акваэкопром" можно ознакомиться на сайте www.ktgo-m.com.

Ознакомившись с научными публикациями и патентами, разработанными с участием к.х.н. Ковалевой Ольги Викторовны, в т.ч.:

1) Патент 2297391 (C2) Российская Федерация, МКИ7 C02 F1/463. Способ гальванохимической очистки сточных вод и установка для его осуществления / К.Н. Трубецкой, К.Н.Чантурия, П.М.Соложенкин, В.В.Ковалев, В.В. Бырсан, О.В.Ковалева, И.П. Соложенкин, М.А. Кесельман, М.М. Кононов. Заявитель и патентообл. - Институт проблем комплексного освоения недр РАН. Опубл. 20.04.2007, Бюл. Nr.22, 2007;

2) Brevet de invenţie 2724 G2, MD, C2F 1/ 463. Procedeu galvano-chimic de epurare a apelor reziduale şi instalaţie galvanocoagulantă pentru realizarea acestuia / Olga Covaliova, Victor Covaliov, Gheorghe Duca (MD), Piotr Solojenkin (RF). Cererea depusă 29.12.2003, publ. BOPI nr.3/2005;

3) Brevet de invenţie 2406 G2, MD, C02F 1/463. Instalaţia pentru obţinerea galvanochimică a sedimentelor dispersate de ferite / Victor Covaliov, Vitalii Birsan, Olga Covaliova (MD). Cererea depusă 10.0.2003, publ. BOPI nr. 3/2004, и др.,

научный коллектив НПО "Акваэкопром" заинтересовался новыми решениями по совершенствованию химико-технологических процессов гальванокоагуляции и ферритизации.

Для внедрения этих разработок мной было предложено Ковалевой О.В. консультативное и практическое участие в разработке и последующем внедрении ее концепции очистки сточных вод с предварительным введением в рабочий объем гальванокоагулятора "присадки" ферромагнитных частиц оксидных форм железа типа магнетит (FeO· Fe2O3), на предприятиях, где НПО "Акваэкопром" выступал Генподрядчиком: ОАО "Горизонт" г. Ростов-на-Дону (2010 г.), ФГУП «ЦКБ Геофизика» г. Красноярск (2012 г.), и ОАО "Энергия" г. Елец Липецкой области (2014 г. - завершаются пусконаладочные работы).

Результаты очистки (по основным загрязнениям) гальваностоков этих предприятий, выполненных по методу, предложенному Ковалевой О.В., приведены в таблицах:

ОАО "Горизонт" - гл. инженер Мелехов Василий Георгиевич т. (863) (2725396)

№№ п/п	*Концентрации загрязнений, мг/л*			*Питьевая вода по СанПиН 2.1.4.1074-01*	*ПДК Ростовводоканала*
	Наименование загрязнений	*До очистки*	*После очистки*		
1	pH	4,2-11,0	8,5	6,5-8,5	6,5-8,5
2	Cr(VI)	36,87	отс	**0,05**	0,8
3	Ni^{2+}	0,32	отс	**0,1**	0,2
4	Cu^{2+}	0,49	отс	**1,0**	0,01
5	Zn^{2+}	12,39	0,01	**5,0**	0,1
6	$Fe_{общ.}$	180,25	0,25	0,3	0,9
7	CN^-	3,86	отс	0,035	нн
8	NO_3^-	225,1	6,4	45,0	8,9
9	SO_4^{2-}	34,39	17,2	500	280
10	PO_4^{3-}	15,56	0,3	3,5	0,3

ФГУП ЦКБ "Геофизика" - гл. инженер Усаков Владимир Иосифович тел. (391) 2560579

№№ п/п	*Концентрации основных загрязнений, мг/л*			
	Наименование загрязнений	*До очистки*	*После очистки*	*Питьевая вода по СанПиН 2.1.4.1074-01*
1	pH	3,5	8,2	6,5-8,5
2	Cr(VI)	22,44	Отс.	0,05
3	Cr^{3+}	10,02	0,03	0,5
4	Cu^{2+}	11,1	0,1	1,0
5	Ni^{2+}	11,5	0,12	0,1
6	Zn^{2+}	5,31	0,08	5,0
7	Sn^{2+}	2,18	0,06	нн
8	Al^{3+}	10,0	0,1	0,5
9	$Fe_{общ.}$	20,0	0,26	0,3
10	F^-	0,94	0,3	1,5

11	NO_3^-	184,3	32,0	45
12	Орг.в-ва (R)	12,2	0,8	0,269

Выводы: Уровень очистки ионов тяжелых металлов методом, предлоденным Ковалевой О.В. (гальванокоагуляция, с введением в рабочий объем гальванокоагулятора "присадки" - ферромагнитных частиц оксидных форм железа типа магнетит ($FeO \cdot Fe_2O_3$), и ферритизации, - выше ПДК питьевой воды, что свидетельствует о возможности 100% использования очищенной воды для производственно - технических нужд предприятия, в т.ч. до 50% этой воды рекомендуется использовать на промывные операции гальванического цеха.

Специалистами НПО "Акваэкопром", в соответствии с Российскими природоохранными требованиями, были произведены расчеты класса опасности осадка, получаемого при очистке гальваностоков предлагаемым Ковалевой О.В. методом, при этом установлено, что получаемый при очистке осадок, **в отличие от всех существующих технологий очистки гальваностоков**, применяемыми в настоящее время, представляет собой кристаллические феррошпинели природных руд, *имеет IV класс опасности и реально утилизируются в металлургической и строительной индустрии.*

Директор, доктор технических наук,
академик Международной Академии наук
экологии и безопасности (МАНЭБ)
Малышев В.В.

15 октября 2014 года.

ПРИЛОЖЕНИЕ 3.

Дипломы и награды за участие в международных салонах изобретений, инноваций и трансфера технологий

ASSOCIATION OF POLISH INVENTORS AND RATIONALIZERS

WARSAW UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

PATENT OFFICE OF THE REPUBLIC OF POLAND

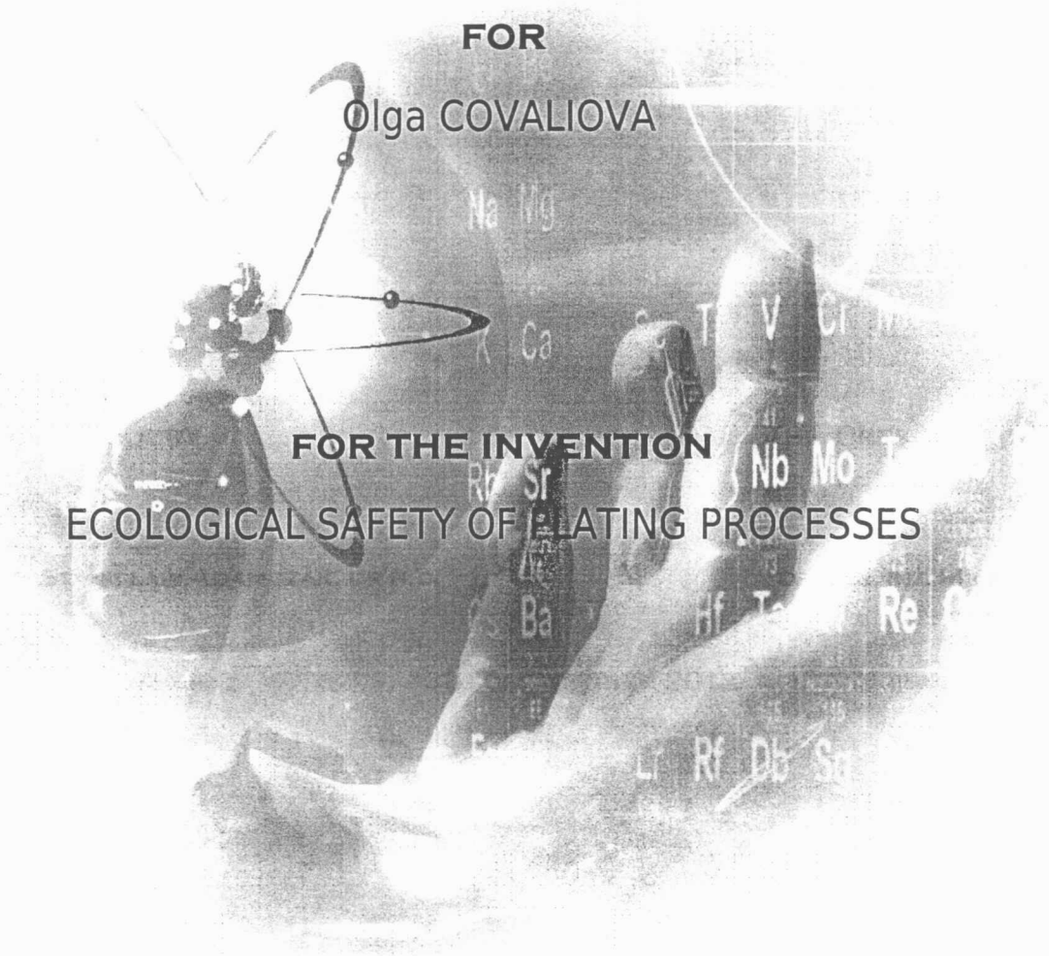
DIPLOMA

INTERNATIONAL WARSAW INVENTION SHOW IWIS 2012

GOLD MEDAL

FOR

Olga COVALIOVA



FOR THE INVENTION

ECOLOGICAL SAFETY OF PLATING PROCESSES

THE PRESIDENT OF JURY

PROF. DR HAB. INŻ. STANISLAW ADAMCZAK, DR H.C.

THE PRESIDENT OF SPWIR

DR HAB. INŻ. MICHAL SZOTA

WARSAW, 19TH OF OCTOBER 2012

ASSOCIATION OF POLISH INVENTORS AND RATIONALIZERS

WARSAW UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

PATENT OFFICE OF THE REPUBLIC OF POLAND

INTERNATIONAL WARSAW INVENTION SHOW IWIS 2015

GOLD MEDAL WITH MENTION

FOR

OLGA COVALIOVA

FROM

RESEARCH CENTER OF APPLIED AND ECOLOGICAL CHEMISTRY OF THE STATE UNIVERSITY OF MOLDOVA

MOLDOVA

FOR THE INVENTION

ECOLOGICAL SAFETY CONCEPT OF PLATING PROCESSES

THE PRESIDENT OF JURY

PROF. MICHAŁ SZOTA

WARSAW, 12-14TH OF OCTOBER 2015

AGENȚIA DE STAT PENTRU PROPRIETATEA INTELECTUALĂ
A REPUBLICII MOLDOVA

Diplomă

Medalia de Aur

Se acordă

Covaliova Olga, Duca Gheorghe, Covaliov Victor

pentru

Reactor hibrid fotocatalitic membranic pentru epurarea apelor cu conținut de substanțe otrăvitoare

EXPOZIȚIA
INTERNAȚIONALĂ
SPECIALIZATĂ

INOVENI
2007

Președintele Juriului

Președintele
Comitetului de Organizare

27-30 iunie, Chișinău, Republica Moldova

NATIONAL INSTITUTE OF
INVENTICS, JASSY, ROMANIA

Diploma

GOLD MEDAL

The Hamangia Thinker

Offered Mr / Ms

Covaliova Olga, Covaliov Victor,
Duca Gheorhge, Malishev Vladimir
UNIVERSAL FERRITE TECHNOLOGY AND
EQUIPMENT FOR WASTE WATER TREATMENT

**THE XVII-TH INTERNATIONAL EXHIBITION
OF RESEARCH,INNOVATION AND
TECHNOLOGICAL TRANSFER**

"INVENTICA 2013"

**IASI, ROMANIA
19- 21 JUNE 2013**

General Manager
Prof. Boris Plahteanu Ph.D

NATIONAL INSTITUTE OF
INVENTICS, JASSY, ROMANIA

Diploma
Medal
"INVENTICA"

Offered Mr / Ms

Covaliova Olga

Innovational decisions in resource saving and ecological safety in galvano-chemical productions

in recognition of high scientific contribution and loyalty to

THE XVI-TH INTERNATIONAL EXHIBITION OF RESEARCH,INNOVATION AND TECHNOLOGICAL TRANSFER

"INVENTICA 2012"

IASI, ROMANIA
13-15 JUNE 2012

General Manager
Prof. Boris Plahteanu Ph.D

WORLD INTELLECTUAL PROPERTY ORGANIZATION

WIPO AWARD CERTIFICATE

EXHIBITION OF INVENTIONS AND NEW TECHNOLOGIES

"INFOINVENT"

Kishinev, October 28 to 31, 1999

On the occasion of the
Exhibition of Inventions and New Technologies
organized by the State Agency on Industrial Property Protection
of the Republic of Moldova

The **WIPO Gold Medal**
for Outstanding Woman Inventor
is hereby awarded to

Ms Olga Covaliova

for her invention of Sorbents and Coagulants Obtained from the Industrial Wastes

Geneva and Kishinev
October 1999

Kamil Idris
Director General
WIPO

IV МІЖНАРОДНИЙ САЛОН
ВИНАХОДІВ та НОВИХ ТЕХНОЛОГІЙ «НОВИЙ ЧАС»

«Сталий розвиток під час змін»

Присвячено 40-й річниці з часу заснування
Міжнародної федерації асоціацій винахідників (IFIA)

Диплом

НАГОРОДЖУЄТЬСЯ

ЗОЛОТОЮ МЕДАЛЛЮ

О. Ковалева

(Молдова)

за разработку

НОВЫЕ КОМБИНИРОВАННЫЕ ПРОЦЕССЫ СЕЛЕКТИВНОЙ ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД И РЕГЕНЕРАЦИИ ОТРАБОТАННЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ В ГАЛЬВАНОТЕХНИКЕ

Президент Міжнародного жюрі	Почесний Президент Салону	Голова Нагородної комісії
професор П'єр Фюм'єр	професор О. Оніпко	професор В.П. Гоч
(Бельгія)	*(Україна)*	*(Україна)*

м. Севастополь
25-27 вересня 2008 р.

VIII МЕЖДУНАРОДНЫЙ САЛОН ИЗОБРЕТЕНИЙ И НОВЫХ ТЕХНОЛОГИЙ «НОВОЕ ВРЕМЯ»

«Устойчивое развитие во время перемен»

Диплом

ЗОЛОТОЙ МЕДАЛЬЮ

НАГРАЖДАЕТСЯ

О. Ковалева

(г. Кишинэу, Молдова)

за разработку

РЕСУРСОБЕРЕЖЕНИЕ И ЭКОЛОГИЧЕСКОЙ БЕЗОПАСНОСТЬ ГАЛЬВАНО-ХИМИЧЕСКИХ ПРОИЗВОДСТВ

Президент Международного жюри	Почетный Президент Салона	Председатель Наградной комиссии
профессор Пьер Фюмьер	профессор А. Онипко	профессор В.П. Гоч
(Бельгия)	*(Украина)*	*(Украина)*

г. Севастополь

27-29 сентября 2012 г.

IX МЕЖДУНАРОДНЫЙ САЛОН
ИЗОБРЕТЕНИЙ И НОВЫХ ТЕХНОЛОГИЙ
«НОВОЕ ВРЕМЯ»

«Устойчивое развитие во время перемен»

Диплом

ЗОЛОТОЙ МЕДАЛЬЮ

НАГРАЖДАЕТСЯ

О.В. Ковалева, В.В. Ковалев,
В.В. Малышев
(г. Кишинев, Молдова)

за разработку

ЭЛЕКТРО- И ГАЛЬВАНОХИМИЧЕСКАЯ ФЕРРИТИЗАЦИОННАЯ ТЕХНОЛОГИЯ И РЕАКТОРЫ ДЛЯ ОЧИСТКИ И КОНДИЦИОНИРОВАНИЯ ТЕХНОГЕННЫХ ВОД

Президент
Международного жюри
профессор Пьер Фюмьер
(Бельгия)

Почетный
Президент Салона
профессор А. Онипко
(Украина)

г. Севастополь
26-28 сентября 2013 г.

ДЕКЛАРАЦИЯ ОБ ОТВЕТСТВЕННОСТИ

Настоящим подтверждаю, что материалы, представленные в диссертации на соискание ученой степени доктора хабилитат, являются результатом личных научных исследований и резработок. Осознаю, что в противном случае буду нести ответственность в соответствии в действующим законодательством.

Ковалева Ольга

Дата:

CURRICULUM VITAE

Date personale

Numele si premunele: COVALIOVA OLGA

Data și locul naşterii: 15 septembrie, 1960, Chişinău, Republica Moldova

Adresa instituției: Institutul de Chimie al
Academiei de Ştiinţe a Moldovei
MD 2028, Chisinau, Republica Moldova, Str. Academiei, 3
Tel/fax: 022 72 79 11
E-mail: covaleva.olga@yahoo.com

Studii, stagieri, grad și titlu științific

1977-1982 Universitatea se Stat din Moldova, student

1983-1995 Institutul de Fizica Aplicată, competitor

1984-1986 Institutul de Chimie a Corpului Solid și Resurselor Minerale al Academiei de Ştiinţe URSS, Novosibirsk, Rusia, stajiere științifică

1989 Institutul Chimico-Tehnologic din Kazani, Rusia, doctor in ştiinte chimice pe specialitate 02.00.05: Electrochimie

1992 Titlul Cercetător științific superior în chimie, atribuit de CSA, Chişinău, Moldova

2000 Curs-training în Ecologie și Chimie Ecologică la Universitatea Riverside, California, SUA

2005 Universitatea "Blaise Pascal", Clermont-Ferrand, Franța, stajiere științifică

2011-2013 Universitatea Academiei de Ştiinţe din Moldova, post-doctorand

Activitate profesională și științifică

1982-1986 Institutul de Chimie AŞM, lab.sup., ing.

1986-1991 Institutul de Fizica Aplicată AŞM, cerc.şt.

1992-1995 Institutul Tehnologic "KITEX", Chisinau, cerc.şt.sup.

1995-2014 – Universitatea de Stat din Moldova, Facultatea de Chimie și Tehnologie Chimică, Catedra de Chimie Industrială și Ecologică, conf., cerc.şt.coord.

2014-2015 – Institutul de Cercetări Enciclopedice, Academia de Ştiinţe AŞM, cerc.şt.sup.

2015 – prezent Institutul de Chimie AŞM, cerc.şt.coord.

Domeniile de interes ştiintific:

Domeniul principal: Cercetări stiintifice in domeniul producţiei ecologic pure si dezvoltarii durabile, elaborarea si testarea metodelor fizico-chimice de tratare si conditionare a apelor naturale si reziduale, managementul deseurilor industriale solide si lichide, modelarea si managementul al acestor procese.

Alte domenii: Cercetarea proceselor electrochimice şi electro-catalitice in apele naturale si reziduale si purificarea emisiilor gazoase, procese galvanotehnice electrochimice şi chimice de tratare a sistemelor apoase şi obţinere a acoperirilor galvanice.

Cercetari curente: aplicarea metodelor fizice, chimice şi biologice pentru intensificarea proceselor chimice redox la destrugerea poluantilor in sisteme apoase si deşeuri solide.

Participări la foruri ştiinţifice internaţionale

A participat la mai mult de 50 foruri ştiinţifice naţionale şi internaţionale, inclusiv la conferinţe, congrese, saloane de invenţii, inovaţii şi transfer tehnologic.

- Congresele Internaţionale "Менеджмент отходов - WASTETECH", Moscova, 2001, 2003, 2005, 2007, 2009
- Congresele Internaţionale "Water: Ecology and Technology – ECWATECH", Moscova, 2002, 2004, 2006, 2008, 2010, 2012
- Conferinţele Internaţionale de Chimie Ecologică, Chişinău, 1995, 2002, 2005, 2008, 2012
- Ediţiile I şi II ale Societăţii Chimice din Moldova „Achievements and Perspectives of Modern Chemistry", Chişinău, 2003, 2007
- Conferinţa Internaţională privind Galvanotehnica, Moscova, 2004
- Conferinţa Internaţională "Chemistry for Water CHEMRAWN XIV", Paris, France, 2004
- Conferinţa Internaţională „Biodepolution et environnement", Institutul Pasteur, Paris, France, 2006
- Simpozionul Internaţional „Tehnologii şi echipamente industriale - 50 de ani de inginerie şi dezvoltare", ICTCM, Bucureşti, 2006
- Conferinţele Internaţionale «Сотрудничество для решения проблемы отходов», Harcov, Ucraina, 2008, 2009
- Simpozionul Internaţional „Prioritătile chimiei pentru o dezvoltare durabilă", Bucureşti, 2008, 2012
- Conferenţele Internaţionale Ştiinţifico-Practice „Probleme teoretice şi practice ale economiei proprietăţii intelectuale", AGEPI, Chişinău, 2007, 2008, 2009, 2011
- Congresul I al Federaţiei pentru Cercetări Ecologice „Interactions between Physico-Chemical and Microbiological Processes in the Environment", Clermont-Ferrand, France, 2008
- Seminarul Internaţional "Managing Risks in Aquatic Compartments: Effects of Climate Change and Anthropogenic Activity", Niagara Falls, Canada, 2010
- Conferinţa Internaţională "Water: History, Resources, Perspectives", Chişinău, 2010
- Ediţia a XI-a a Conferinţei Ştiinţifico-Practice Internaţionale «Покрытия и обработка поверхности», Moscova, 2014
- Conferinţa Internaţională "Sustainable Solutions for Wastewater Management", 1st Ed., Grecia, Kavala, 2015
- Forum Internaţional ASEAN-EU "Science, Technology and Innovation Days", 2nd Ed. 2015
- Seminarul Internaţional "CEI-JRC Workshop on Advanced Biofuels, Biorefinery and Bio-economy: a Challenge for Central and East European Countries", 2015

- Saloanele Internaționale de Invenții, Inovații și Transfer Tehnologic la Bruxel, Belgia "Eureca" (1996, 1998, 2000), la Budapesta, Ungaria "Genius" (1997, 1999), la Sofia, Bulgaria (1997), la Geneva, Elveția (1999), la București (2003, 2008), la Iași (1996, 2001-2015), la Cluj-Napoca, România (2007, 2009, 2011, 2013, 2015), la Chișinău "Infoinvent" (1997-2013), la Sevastopol, Ucraina "New Time" (2008-2013), la Londra, UK, (1997), la Moscova "Archimedes" (2004, 2006, 2008-2015).

Lucrări științifice și științifico-metodice publicate

- Monografii, capitole în cărți: 8
- Articole în reviste de circulaţie națională și internaţională de sinteză: 60
- Rapoarte în materialele conferințelor: 60
- Teze ale comunicărilor ştiinţifice: 59
- Materiale publicate în catalogurile saloanelor naționale și internaționale de invenții, inovații și transfer tehnologic - 102
- Brevete de invenţie:136

Participări în proiecte științifice internaționale și naționale

- Travel Grant "79th WEFTEC Annual Conference, Chicago, Illinois, Austin, Texas", CRDF (Civilian Research and Development Foundation), 1997
- Grant #2280 "Wastewater and Sediments: Anaerobic and Physicochemcial Treatments in Wine Production" (CRDF Cooperative Grants Program CGP of CRDF), Director al grupei de cercetare din Moldova, 2001-2002
- Grant NATO EST.CLG.979245 "Complementarity of the photo- and biodegradation processes for pollutants removal from aquatic compartments", cercetător, 2003-2004
- Bourse du Gouvernement Francais offerte dans le cadre des projet de coopreration bilaterale «Appui a la lutte contre les polluants et a la recherche contre l'elimination des benzothiazoles», Universite Blaise Pascale de Clermont Ferrand, septembre, 2005
- Grant #05-194-7596 INTAS "Development of combined technologies for the decontamination of organic pollutants from aquatic compartments: Use of solar energy and immobilized cells (DECOTECH)", 2006-2009, Director al grupei de cercetare din Moldova
- Grant #5393 STCU (Science and Technology Center in Ukraine) "Combined Bioreactor with Useful Products and High Efficiency of Biomethane as Alternative Energy Source", cerc.sup., 2011-2013
- Grant #5832 STCU "Biochemical Stimulation of anaerobic processes and multi-functional reactor development for molecular hydrogen and biomethane obtaining", cerc.sup., 2013-2015
- Grant #5998 STCU "Production of High-Caloric Biogas as a Green Energy Source from Agro-Industrial Wastes: Intensified Technology and Integrated Bioreactor", cerc.sup., 2015-2017
- Proiectele de colaborare bilaterală Nr. 8-99 (1999), 5-00 (2000-2001) „Cercetarea unor procese de purificare şi regenerare a soluţiilor de pregătire a suprafeţelor în procese electrochimice", Institutul de Cercetări Tehnologice şi Proiectări pentru Construcţii de Maşini (ICTCM), Bucureşti, Romania
- Proiectele de colaborare bilaterală Nr. 12-99, Nr. 4-00 și Nr. 6-00 (1999-2000), Institutul de Metale Neferoase şi Rare, IMNR, Bucureşti, Romania
- Proiectul de cercetări științifice BSEC/PDF/006/06.2005-2006 "Hybrid Photo-catalytic Membrane Reactors for Water Purification", OBSEC, Turcia
- Proiectul instituțional 06.411.040A (2006-2010) „Intensificarea proceselor fizico-chimice şi biochimice de tratare a apelor naturale şi reziduale"
- Proiectul bilateral Nr. 0209-MOL-321-009 (2009) «Complementarity of the Photo- and Biodegradation Processes for Pollutants Removal from the Aquatic Compartments», Grantul de la

Guvernamentul Francez, Alliance Francaise, de colaborare științifică dintre Universitatea "Blaise Pascale" din Clermont-Ferrand, Franța, și USM;

- Proiectul instituțional 817.08.46A (2010-2014) «Studiul proceselor ecochimice şi elaborarea tehnologiilor de tratare a mediului ambiant».

Premii și mențiuni

1977 – Medalie de Aur (absolvirea școlii medie Nr.30, Chișinău).

1994 – Laureat al Premiului de Stat pentru Tineret în domeniul Științei și Tehnicii, Chișinău, Republica Moldova.

1996-2015 – Medaliile de Aur, Argint și Bronz, precum și Diplome la Expozițiile Internațional de Invenții și Inovații la Chișinău, Iași, București, Cluj-Napoca, Budapesta, Nurenberg, Londra, Geneva, Varșovia, Sofia, Moscova, Bruxel.

2000 – Laureat al Premiului WIPO și Medalie de Aur (World International Property Organization – Organizația Internațională de Proprietate Intelectuală).

2010 – Medalie de Argint "Aniversarea a 60-ea a Academiei de Științe din RM", Chisinau, Moldova

Cunoașterea limbelor:
Rusă – fluent
Română – bine
Engleză – fluent
Franceză – bine

Date de contact de serviciu:
Institutul de Chimie al Academiei de Ştiinţe a Moldovei,
Laboratorul Chimie Cuantică, Cinetică Chimică şi Rezonanţă Magnetică,
MD 2028, Chişinău, Republica Moldova, Str. Academiei, 3
Tel/fax: +37322.727911, mob.: 0791 55 319
E-mail: covaleva.olga@yahoo.com