

На правах рукописи



Гайдукова Анастасия Михайловна

**Извлечение металлов переменной
валентности из водных растворов с
использованием электрохимических
и физических методов**

05.17.03 – технология электрохимических процессов и защита от коррозии

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание учёной степени
кандидата технических наук

Москва – 2016

Работа выполнена на кафедре технологии электрохимических процессов ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева»

Научный руководитель: доктор технических наук, профессор
Колесников Владимир Александрович,
заведующий кафедрой технологии неорганических
веществ и электрохимических процессов Российского
химико-технологического университета имени
Д.И. Менделеева

**Официальные
оппоненты:** доктор технических наук, профессор
Невский Александр Владимирович,
профессор кафедры общей химической технологии
Ивановского государственного химико-
технологического университета
кандидат технических наук, доцент
Камруков Александр Семенович,
доцент кафедры плазменные энергетические установки
(Э-8), заведующий отделом ЭМ-4.3
Московского государственного технического
университета имени Н.Э. Баумана

Ведущая организация: ФГБУН Институт общей и неорганической химии им.
Н.С. Курнакова Российской академии наук

Защита состоится «24» марта 2016 г. в 10 часов на заседании диссертационного совета Д 212.204.06 при РХТУ им. Д.И. Менделеева (125047, г. Москва, Миусская пл., д. 9) в конференц-зале (ауд. 443).

С диссертацией можно ознакомиться в Информационно-библиотечном центре и на сайте РХТУ им. Д.И. Менделеева.

Автореферат диссертации разослан «___» _____ 2016 г.

Учёный секретарь
диссертационного совета
Д 212.204.06



В.Т. Новиков

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Наиболее опасными источниками загрязнения водных объектов являются ионы тяжелых металлов, которые содержатся в сточных водах большинства отраслей промышленности. В связи с расширением сферы использования редких металлов, промывные воды химической, авиационной, металлургической, стекольной и др. отраслей промышленности содержат достаточное количество редкоземельных элементов, что требует разработки новых способов их извлечения.

На сегодняшний день известно множество способов очистки водных объектов от ионов металлов. Однако большинство из них являются дорогостоящими, сложными в исполнении, требуют дефицитных реагентов. Безреагентные методы являются наиболее эффективными и перспективными методами в очистке воды.

Таким образом, исследование безреагентных физико-химических методов в очистке воды, позволяющих повысить эффективность извлечения ионов металлов переменной валентности из водных растворов, а также предложить возможные технологические решения, сочетающие выбранные методы, является актуальной задачей.

Работа выполнена в рамках ФЦП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2014 – 2020 годы» ГК № 14.574.21.0110 уникальный идентификатор RFMEFI157414X0110.

Цель работы – извлечение ионов металлов переменной валентности (Fe^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Ce^{3+}) из водных растворов с использованием электрохимических и физических методов для решения технологических задач: водоподготовки, очистки сточных вод, извлечения из водных растворов ценных элементов.

Достижение поставленной цели потребовало решения следующей **задачи**: исследовать и подобрать оптимальные параметры процесса для наиболее полного окисления ионов металлов переменной валентности с использованием электрохимического окислительно-восстановительного модуля, волнового гидродинамического устройства и электрофотационного метода с последующим извлечением малорастворимых соединений фильтрованием или в процессе электрофлотационной обработки.

Научная новизна. Впервые разработан и апробирован окислительно-восстановительный модуль на основе твердофазного Red/Ox процесса $\text{Ru}^{4+} + \text{e}^- \leftrightarrow \text{Ru}^{3+}$ с электрохимической регенерацией окислителя (Ru^{4+}) для окисления металлов переменной валентности в водных растворах. Определены оптимальные условия, при которых окисление ионов металлов Fe^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Ce^{3+} протекает с высокой эффективностью в растворах Na_2SO_4 и NaCl .

Определены технологические параметры интенсификации процесса окисления Fe^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} в водных растворах (pH 5 – 7) с использованием кавитационного модуля.

Максимальная степень окисления для системы $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ составляет 94%; $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$ - 68%; $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^{3+}$ - 65 %.

Определены оптимальные условия совместного окисления и электрофлотационного извлечения окисленной формы металлов переменной валентности (Fe^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Ce^{3+}) из растворов, содержащих 1 г/л Na_2SO_4 , NaCl . Показано, что максимальная эффективность процесса наблюдается для систем $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$ (98%), $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ (90%), $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$ (88%).

Впервые исследован и предложен к реализации процесс электрофлотационного извлечения труднорастворимых соединений Ce^{3+} и Ce^{4+} из водных растворов. Определены оптимальные условия процесса, при которых эффективность извлечения достигает до 99% в широком диапазоне концентраций (до 1500 мг/л).

Практическая значимость работы. Разработаны технологические решения совместного использования электрохимического модуля и электрофлотации для окисления и извлечения ионов металлов переменной валентности (Fe^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Ce^{3+}) из водных растворов, обеспечивающие высокую эффективность процесса. Проведены опытно-промышленные испытания разработанных решений.

На защиту выносятся:

1. Результаты исследования окислительно-восстановительных процессов в электрохимическом модуле на границе раздела фаз: раствор, содержащий ионы металлов переменной валентности (Fe^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Ce^{3+}), электрод с поверхностью, покрытой оксидами рутения.

2. Результаты исследования процесса окисления ионов металлов переменной валентности (Fe^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Ce^{3+}) в кавитационном модуле и технологические параметры для интенсификации процесса.

3. Оптимальные условия протекания процессов совместного окисления и электрофлотационного извлечения окисленной формы металлов переменной валентности (Fe^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Ce^{3+}) из растворов Na_2SO_4 , NaCl .

4. Результаты исследования электрофлотационного извлечения труднорастворимых соединений Ce^{3+} и Ce^{4+} из водных растворов и направления интенсификации процесса.

5. Технологические решения по совместному использованию модуля электрохимического окисления и электрофлотации для эффективного извлечения ионов металлов переменной валентности (Fe^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Ce^{3+}) из водных растворов.

Апробация работы. Результаты диссертационной работы представлены на конференциях: X Всероссийская конференция по проблемам новых технологий, Миасс, 2013; XXVII Международная конференция молодых ученых по химии и химической технологии «МКХТ-2013», Москва, 2013; Международная научно-практическая конференция, Тамбов, 2013; XXVIII Международная конференция молодых ученых по химии и химической технологии «МКХТ-2014», Москва, 2014; VIII Международный водно-

химический форум, Москва, 2015; VII Международная конференции Российского химического общества им. Д.И. Менделеева, Москва, 2015.

Публикации. По теме диссертационной работы опубликовано 12 печатных работ, 6 из которых в рецензируемых научных журналах, рекомендованных ВАК.

Объем и структура работы. Диссертационная работа изложена на 155 страницах, содержит 24 таблицы, 51 рисунок и состоит из введения, обзора литературы, описания методик эксперимента, экспериментальных результатов и их обсуждения, выводов и списка литературы из 131 источника.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

ВВЕДЕНИЕ. Обоснована актуальность проблемы, решению которой посвящена диссертационная работа. Определены цель и задачи, отмечена научная новизна работы. Сформулированы подходы к решению поставленных задач.

1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ. Проведен анализ безреагентных методов очистки водных растворов. Отмечено, что современные способы очистки воды основаны, как правило, на безреагентных технологиях, в которых реагенты нарабатываются непосредственно при протекании процессов очистки воды.

Дан сравнительный анализ методов и обоснована эффективность применения электрофлотационного метода, метода электрохимического окисления в Red/Ox модуле и кавитационного метода для окисления металлов переменной валентности. Отмечено, что такие методы весьма эффективны, не загрязняют окружающую среду химическими веществами, достаточно просты в использовании.

Определены основные направления исследований, целью которых является повышение эффективности извлечения ионов металлов переменной валентности из водных растворов с использованием выбранных методов и их сочетаний.

2. МЕТОДИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ. Объектами исследований являлись водные растворы, содержащие ионы металлов переменной валентности (Fe, Ni, Co, Ce). Окисление ионов металлов проводилось безреагентными методами: электрофлотация, электрохимическое окисление и кавитация.

Процесс электрохимического окисления проводился в Red/Ox модуле, состоящем из корпуса и двух электродов – анода и катода, выполненных из титана с нанесенным слоем оксидов титана и рутения (ОРТА). Часть экспериментов проводилась в проточном режиме.

Исследование кавитационной обработки растворов проводилось при давлении жидкости на входе в волновое кавитационное устройство 13,6 атм. Время обработки раствора до 15 мин. Кавитационную обработку проводили двумя способами: без дополнительного введения в систему окислителя (кислорода воздуха); с введением кислорода воздуха (объемное соотношение Г:Ж = 1:20).

Процесс электрофлотационного окисления и извлечения малорастворимых соединений металлов проводился в непроточном аппарате объемом 0,5 л с нерастворимыми электродами. Анод – ОРТА, катод – сетка из нержавеющей стали. Эксперименты проводили без корректировки рН среды (рН 5,5 – 6,5) при оптимальной для электрофлотационного процесса постоянной объёмной плотности тока (0,4 А/л).

В части экспериментов после проведения процесса окисления с использованием исследуемых методов раствор фильтровали, удаляя малорастворимые соединения, преимущественно в виде $Me(OH)_{(n+1)}$.

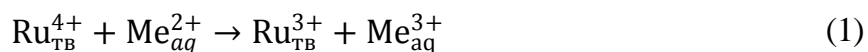
Эффективность окисления ионов металлов в водных растворах оценивалась степенью извлечения малорастворимых соединений металлов, находящихся в окисленной форме α , которую рассчитывали по формуле: $\alpha = \frac{c_{исх} - c_{кон}}{c_{кон}} \cdot 100\%$, где $c_{исх}$ – исходная концентрация металлов в растворе, $c_{кон}$ – конечная концентрация ионов металлов в растворе после извлечения малорастворимых соединений металлов фильтрованием или в процессе электрофлотационной обработки, мг/л.

Измерение концентрации металлов группы железа (Fe, Ni, Co) в растворах осуществлялось по стандартизованной методике на атомно-абсорбционном спектрометре КВАНТ-АФА. Измерение концентрации церия в растворах осуществлялось на масс-спектрометре с индуктивно-связанной плазмой ИСП-МС. Размер частиц определялся методом лазерной дифракции с помощью лазерного анализатора частиц «Analysette NanoTec». Измерение дзета-потенциала частиц основывалось на измерении электрофоретической подвижности частиц в жидкости и проводилось на лазерном анализаторе характеристик частиц субмикронного и нано-диапазона «Malvern Zetasizer Nano». Измерения выполнялись на оборудовании ЦКП имени Д.И. Менделеева.

3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ.

3.1 Окисление ионов металлов группы железа (Fe^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+}) в электрохимическом окислительно-восстановительном модуле. На основании анализа результатов, полученных ранее на кафедре ТЭП РХТУ им. Д.И. Менделеева при исследовании электродов на основе $RuO_2 - TiO_2$, $IrO_2 - TiO_2$, было отмечено, что при контакте электрода ОРТА (ОИТА) с водным раствором, содержащим окислитель (восстановитель) протекает окислительно-восстановительный процесс. В данной работе впервые предложено использовать данный эффект для окисления металлов переменной валентности.

Схематично процесс окисления ионов металлов переменной валентности в электрохимическом окислительно-восстановительном модуле, основным элементом которого являются оксидные рутениево-титановые электроды, можно представить в следующем виде. В результате контакта поверхности электрода с электролитом протекает реакция:



После завершения процесса окисления металла необходима регенерация электрода при наложении *анодной поляризации*:



Для наиболее полного протекания Red/Ox процессов окисный слой должен иметь большую удельную поверхность, чтобы обеспечивать необходимую площадь контакта с раствором.

Окисление примесей металлов группы железа без наложения внешней поляризации на ОРТА. В данном режиме работы модуля окисление ионов металлов происходит лишь в результате ОВР на границе окисный электрод – раствор. Таким образом, процессу окисления металлов предшествует предварительная обработка поверхности электрода. Определены количество электричества ($Q_{\text{предв.обр.}} = 3 \text{ А} \cdot \text{мин}$) и продолжительность ($\tau_{\text{предв.обр.}} = 10 \text{ мин}$) предварительной обработки, необходимой для полного окисления рутения (III), находящегося на поверхности электрода площадью $2,2 \text{ дм}^2$, в рутений (IV). Установлено оптимальное время процесса окисления ($\tau_{\text{ок}} = 10 \text{ мин}$).

Для определения природы образующихся соединений, был измерен окислительно-восстановительный потенциал E систем $\text{H}_2\text{O} - \text{Me}$ (Fe, Ni, Co). Согласно диаграммам Пурбе, ионы никеля, в отличие от ионов Fe^{2+} и Co^{2+} , без наложения внешней поляризации на электроды не могут полностью окисляться до трехвалентного состояния, а извлекаются в виде гидроксида $\text{Ni}(\text{OH})_2$.

Установлена зависимость степени извлечения малорастворимых соединений металла от исходной концентрации ионов в растворе (табл. 1).

Таблица 1. Зависимость степени извлечения малорастворимых соединений металла в окисленной форме от начальной концентрации металла (II) в растворе

| $c_0(\text{Me}^{n+})$, мг/л | Степень извлечения малорастворимых соединений α , % | | |
|------------------------------|--|----|----|
| | Fe | Ni | Co |
| 5 | 93 | 42 | 50 |
| 10 | 77 | 33 | 47 |
| 15 | 76 | 31 | 35 |
| 20 | 76 | 30 | 26 |
| 25 | 73 | 29 | 26 |
| 50 | 65 | 23 | 25 |

* $\tau_{\text{ок}} = 10 \text{ мин}$; $Q_{\text{предв.обр.}} = 3 \text{ А} \cdot \text{мин}$; $\tau_{\text{предв.обр.}} = 10 \text{ мин}$; $\text{pH}_0 = 5,5 - 6,5$

Наиболее эффективно окисляется железо, интервал начальных концентраций по иону Fe^{2+} составляет до 50 мг/л ($\alpha(\text{Fe}^{3+}) = 65\%$). Диапазон извлекаемых концентраций по ионам Ni^{2+} и Co^{2+} не превышает 10 мг/л . Объяснить такие зависимости можно тем

фактом, что ионы Co^{2+} и Ni^{2+} в водных растворах более устойчивы к окислению по сравнению с ионами Fe^{2+} .

Окисление примесей металлов группы железа с наложением внешней поляризации на ОРТА. В режиме наложения внешней поляризации на электроды процесс окисления примесей исследуемых металлов протекает непосредственно при прохождении тока через раствор электролита. Таким образом, окисление ионов металлов возможно не только за счет протекания твердофазной реакции на границе раздела фаз электрод – раствор, но и в процессе электролиза воды, при котором на аноде выделяется кислород – дополнительный окислитель.

Для данного режима работы электрохимического модуля определена оптимальная величина плотности тока для окисления металлов группы железа $i = 0,3 \text{ А/л}$ ($0,14 \text{ А/дм}^2$). Установлено оптимальное значение продолжительности процесса окисления исследуемых металлов $\tau_{\text{ок}}$, равное 10 мин. Определено влияние NaCl на эффективность процесса окисления металлов (табл. 2).

Таблица 2. Зависимость степени извлечения малорастворимых соединений металла от начальной концентрации ионов Me^{2+} в растворе и введения 1г/л NaCl

| $c_0(\text{Me}^{2+})$, мг/л | Степень извлечения α , % | | | | | |
|---------------------------------|---|------------------|------------------|----------------------------------|------------------|------------------|
| | $c(\text{Na}_2\text{SO}_4) = 1 \text{ г/л}$ | | | $c(\text{NaCl}) = 1 \text{ г/л}$ | | |
| | Fe^{3+} | Ni^{3+} | Co^{3+} | Fe^{3+} | Ni^{3+} | Co^{3+} |
| 5 | 98 | 54 | 95 | 99 | 69 | 98 |
| 10 | 95 | 37 | 94 | 99 | 48 | 96 |
| 15 | 80 | 35 | 90 | 98 | 45 | 95 |
| 20 | 78 | 35 | 89 | 95 | 43 | 94 |
| 50 | 70 | 30 | 65 | 80 | 40 | 69 |

* $\tau_{\text{ок}} = 10 \text{ мин}$; $i = 0,14 \text{ А/дм}^2$; $\text{pH}_0 = 5,5 - 6,5$

Отмечено, что введение в раствор NaCl с целью наработки в объеме раствора дополнительного окислителя – гипохлорит-иона оказывает положительное влияние на скорость окисления ионов металла (II). Установлено, что в условиях наложения внешней поляризации на электроды степень извлечения малорастворимых соединений металлов выше.

Показано, что при наложении внешней поляризации возможно эффективное окисление ионов Fe^{2+} и Co^{2+} с начальной концентрацией по ионам металла до 50 мг/л; степень извлечения малорастворимых соединений этих металлов не менее 69 %. На окисление ионов Ni^{2+} режим работы окислительно-восстановительного модуля не влияет, максимальное значение извлекаемых концентраций по ионам Ni^{2+} - 5 мг/л.

3.2. Окисление примесей церия (III) в электрохимическом модуле. Экспериментально установлено значение pH , равное 4, при котором Се (III) в

растворе находится в ионном виде. Окисление ионов Ce^{3+} при данном значении pH приводит к образованию малорастворимых соединений церия (IV).

В экспериментальных исследованиях по окислению ионов церия (III) в электрохимическом модуле использовали ранее полученные значения количества электричества ($Q_{\text{предв.обр}}$ не более 3 Амин) и продолжительности ($\tau_{\text{предв.обр.}} = 10$ мин) предварительной обработки электрода, необходимой для полного восстановления рутения (III), а также значение плотности тока ($i = 0,3$ А/л ($0,14$ А/дм²)) для режима с наложением поляризации на электрод. Установлено, что оптимальное время процесса окисления ионов церия (III) для двух режимов работы модуля составляет 10 мин. Определено, что с увеличением начальной концентрации ионов церия (III) в растворе, эффективность окисления снижается.

Без наложения поляризации на электроды наиболее полно процесс окисления ионов церия (III) протекает в растворе с начальной концентрацией по ионам Ce^{3+} до 25 мг/л ($\alpha(\text{Ce}^{4+})$ более 60 %). В условиях наложения внешней поляризации, степень извлечения малорастворимых соединений церия (IV) в среднем на 20 % выше. Таким образом, при использовании электрохимического модуля возможно эффективное окисление ионов церия (III) с начальной концентрацией до 25 мг/л.

3.3 Окисление ионов металлов группы железа (Fe^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+}) методом кавитационной волновой обработки воды. Установлено, что процесс окисления ионов металла (II) протекает в основном в первые минуты кавитации (оптимальное значение продолжительности процесса $\tau = 5$ мин).

Зависимость степени извлечения малорастворимых соединений металла от начальной концентрации ионов металла в растворе представлена в таблице 3.

Таблица 3. Зависимость степени извлечения малорастворимых соединений металла α от начальной концентрации в растворе без кислорода и с введением кислорода воздуха.

| $c_0(\text{Me}^{2+})$, мг/л | Без введения кислорода воздуха | | | С введением кислорода воздуха | | |
|---------------------------------|--------------------------------|------------------------------|------------------------------|-------------------------------|------------------------------|------------------------------|
| | $\alpha(\text{Fe}^{3+})$, % | $\alpha(\text{Ni}^{3+})$, % | $\alpha(\text{Co}^{3+})$, % | $\alpha(\text{Fe}^{3+})$, % | $\alpha(\text{Ni}^{3+})$, % | $\alpha(\text{Co}^{3+})$, % |
| 5 | 94 | 65 | 68 | 88 | 46 | 59 |
| 10 | 90 | 46 | 54 | 87 | 36 | 45 |
| 15 | 87 | 25 | 43 | 83 | 30 | 40 |
| 20 | 83 | 17 | 34 | 80 | 14 | 25 |
| 50 | 75 | 10 | 20 | 77 | 9 | 17 |

* $\tau = 5$ мин; $\text{pH}_0 = 5,5 - 6,5$

Установлено, что дополнительное введение кислорода в раствор незначительно понижает степень извлечения малорастворимых соединений металлов. Следует отметить, что данной технологией возможно окисление ионов Fe^{2+} с начальной концентрацией до 20 мг/л, а наиболее трудных к окислению ионов Ni^{2+} и Co^{2+} - до 5 мг/л.

3.4 Окисление примесей металлов группы железа (Fe^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+}) в процессе электрофлотационной обработки водных растворов. Экспериментально установлено, что электрофлотационным методом, без предварительного введения реагентов, приводящих к образованию малорастворимых соединений, извлекаются лишь ионы железа, но степень их извлечения не превышает 50% после 30 минут обработки. Отмечено, что наиболее устойчивые к окислению ионы Ni^{2+} и Co^{2+} данным методом не извлекаются (степень извлечения окисленной формы металлов не более 10%) (рис. 1).

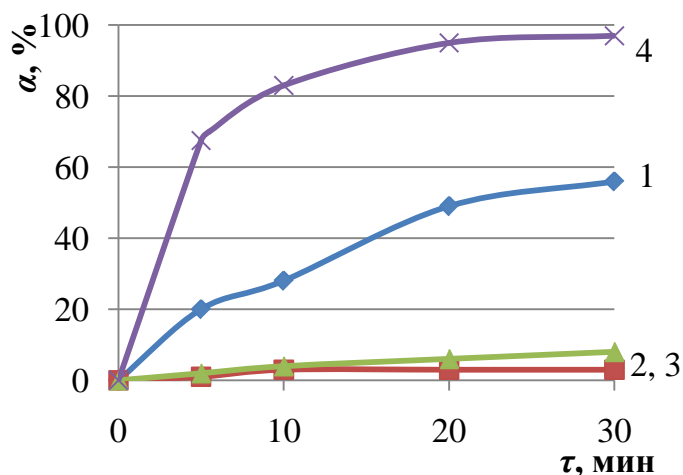


Рисунок 1. Зависимость степени извлечения окисленной формы металла от продолжительности электрофлотационного процесса без последующего фильтрования отработанного раствора: 1 – Fe^{2+} , 2 – Ni^{2+} , 3 – Co^{2+} и с фильтрованием отработанного раствора: 4 – Fe^{2+} ; $c_0(\text{Me}^{2+}) = 20$ мг/л; $i = 0,4$ А/л; $\text{pH}_0 6 \pm 0,5$

Установлено, что в системах с последующим фильтрованием отработанного раствора степень извлечения малорастворимых соединений исследуемых металлов значительно выше. Таким образом, можно предположить, что размеры образуемой в процессе электрофлотации дисперсной фазы настолько малы, что не происходит образования флотокомплекса «частица - пузырек газа».

Далее были изучены дисперсные характеристики частиц на примере малорастворимых соединений железа. Анализ дисперсных характеристик позволил установить, что в процессе электрофлотации образуются частицы соединений железа с размерами от 5 до 20 мкм. С увеличением продолжительности процесса до 30 мин возрастает доля более крупных частиц со средним гидродинамическим диаметром от 15 до 20 мкм.

Было изучено влияние хлорид-ионов на размер и эффективность электрофлотационного извлечения дисперсной фазы малорастворимых соединений металлов (табл. 4). Отмечено, что увеличение концентрации хлорид ионов приводит к росту степени извлечения. В присутствии дополнительного окислителя соединения железа (II) и кобальта (II) окисляются до соединений Me (III), которые эффективнее извлекаются методом электрофлотации в исследованном диапазоне pH. Для раствора, содержащего ионы никеля, замечено, что в присутствии Cl^- ионов, происходит образование частиц дисперсной фазы черного цвета. По-видимому, образуются гидроксид или гидратированный оксид $\text{Ni}(\text{III}) - \text{Ni}(\text{OH})_3$ или $\text{Ni}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, которые имеют

кристаллическую структуру, что затрудняет их коагуляцию и соответственно, электрофлотационное извлечение.

Таблица 4. Влияние концентрации NaCl на размер и степень извлечения дисперсной фазы металлов группы железа

| $c(\text{NaCl}),$ г/л | Fe | | | Ni | | | Co | | |
|--------------------------|-------------------------|----------------------|------------------------|-------------------------|----------------------|------------------------|-------------------------|----------------------|------------------------|
| | $d_{\text{ср}},$ мкм | $\alpha_{\text{эф}}$ | $\alpha_{\text{эф+ф}}$ | $d_{\text{ср}},$ мкм | $\alpha_{\text{эф}}$ | $\alpha_{\text{эф+ф}}$ | $d_{\text{ср}},$ мкм | $\alpha_{\text{эф}}$ | $\alpha_{\text{эф+ф}}$ |
| 0 | 8,9 | 42 | 83 | 8,2 | 7 | 15 | 9,4 | 3 | 11 |
| 1 | 10,6 | 72 | 99 | 9,4 | 15 | 57 | 23,8 | 66 | 82 |
| 5 | 14,9 | 95 | 99,9 | 8,9 | 30 | 55 | 13,3 | 91 | 100 |
| 10 | 16,8 | 96 | 99 | 7,9 | 36 | 60 | 11,8 | 92 | 100 |

* $c_0(\text{Me}^{2+}) = 50$ мг/л; $i = 0,4$ А/л; $\tau = 30$ мин; $\text{pH}_0 = 5,5 - 6,5$

Была изучена зависимость степени извлечения малорастворимых соединений металлов от начальной концентрации ионов металлов в растворе (табл. 5).

Таблица 5. Зависимость степени извлечения малорастворимых соединений металлов от начальной концентрации ионов металлов в растворе с фильтрованием и без фильтрования обработанного раствора, а также в присутствии 1г/л NaCl

| $c_0(\text{Me}^{2+}),$ мг/л | Степень извлечения $\alpha, \%$ | | | | | | | | |
|--------------------------------|---|----|----|---|----|----|--|----|----|
| | без последующего фильтрования раствора | | | без последующего фильтрования раствора + 1 г/л NaCl | | | с последующим фильтрованием раствора | | |
| | Fe | Co | Ni | Fe | Co | Ni | Fe | Co | Ni |
| 5 | 73 | 10 | 10 | 90 | 88 | 40 | 99 | 54 | 54 |
| 10 | 71 | 6 | 8 | 90 | 87 | 38 | 99 | 42 | 56 |
| 20 | 56 | 3 | 8 | 85 | 83 | 38 | 97 | 36 | 35 |
| 50 | 42 | 3 | 7 | 72 | 66 | 37 | 83 | 11 | 15 |

* $\tau = 30$ мин; $i = 0,4$ А/л; $c(\text{Na}_2\text{SO}_4) = 1$ г/л; $\text{pH}_0 = 5,5 - 6,5$

Отмечено, что с ростом начальной концентрации ионов металла в растворе, степень извлечения малорастворимых соединений металлов падает. При фильтровании обработанного раствора степень извлечения возрастает в среднем на 30%. Отмечено, что в присутствии 1 г/л NaCl повышается эффективность электрофлотационного процесса окисления и извлечения малорастворимых соединений металлов в окисленной форме.

Таким образом, в процессе электрофлотационной обработки водных растворов без коррекции pH (pH 5,5 – 6,5) возможно достаточно эффективное извлечение малорастворимых соединений железа с начальной концентрацией ионов Fe^{2+} до 50 мг/л и с последующим фильтрованием раствора ($\alpha = 83 \%$), малорастворимых соединений никеля с $c_0(\text{Ni}^{2+})$ до 10 мг/л с последующим фильтрованием раствора ($\alpha = 56 \%$), малорастворимых соединений кобальта с $c_0(\text{Co}^{2+})$ до 20 мг/л в присутствии 1 г/л NaCl без последующего фильтрования раствора ($\alpha = 83 \%$).

3.5. Окисление примесей церия (III) в процессе электрофлотационной обработки воды. Для совместного процесса окисления ионов церия (III) и электрофлотационного извлечения малорастворимых соединений церия (IV) из водных растворов установлено оптимальное значение pH раствора равное 4. Начиная с pH 4 около 99 % церия (IV) находится в труднорастворимом виде, а 88 % церия (III) - в ионном, что позволяет разделить ионы церия (рис. 2).

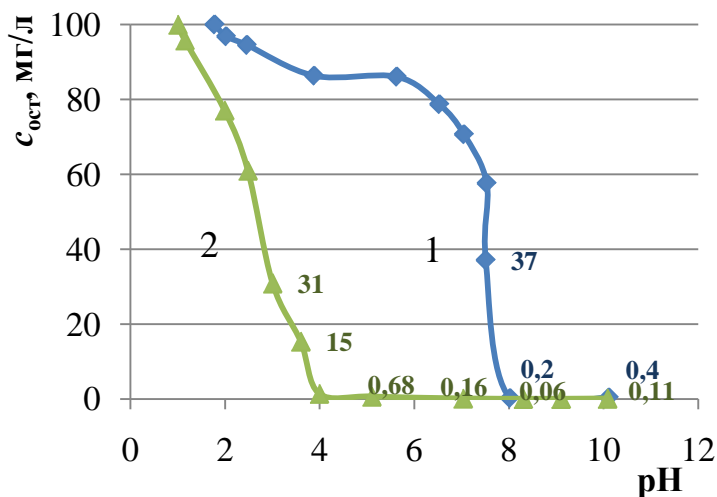


Рисунок 2. Зависимость остаточной концентрации церия (III, IV) в фильтрате от pH среды: 1 – Ce (III); 2 – Ce (IV); $c_0(\text{Ce}^{3+}, \text{Ce}^{4+}) = 100$ мг/л

Установлено, что с ростом продолжительности процесса степень извлечения малорастворимых соединений церия (IV) возрастает и достигает максимума после 20 мин обработки ($\alpha = 96\%$). С ростом начальной концентрации церия (III) в растворе степень извлечения малорастворимых соединений церия (IV) снижается (таблица 6).

Таблица 6. Зависимость степени извлечения малорастворимых соединений церия(IV) от начальной концентрации ионов церия (III) и продолжительности процесса

| τ , мин | Степень извлечения α , % | | | | |
|--------------|---------------------------------|---------|---------|---------|----------|
| | 5 мг/л | 10 мг/л | 20 мг/л | 50 мг/л | 100 мг/л |
| 5 | 95 | 86 | 81 | 65 | 64 |
| 10 | 95 | 91 | 85 | 70 | 66 |
| 20 | 96 | 92 | 88 | 75 | 71 |
| 30 | 95 | 92 | 89 | 79 | 72 |

$c(\text{Na}_2\text{SO}_4) = 1$ г/л; $i = 0,4$ А/л; $\text{pH}_0 = 4 - 4,5$

В присутствии Cl^- ионов эффективность окисления ионов церия (III) в процессе электрофлотации возрастает: степень извлечения соединений церия (IV) превышает 90% в исследуемом диапазоне начальных концентраций по ионам Ce^{3+} ($\tau = 30$ мин). Таким образом, электрофлотационный метод позволяет достаточно эффективно окислять ионы церия (III) с начальной концентрацией до 100 мг/л и извлекать малорастворимые соединения церия (IV) из водных растворов с pH 4 – 4,5.

4.6. Извлечение ионов церия (III, IV) в процессе электрофлотационной обработки воды (системы с корректировкой pH среды). Было исследовано влияние pH среды на эффективность электрофлотационного извлечения ионов церия (III), (IV) из водных

растворов (рис. 3). Выбраны оптимальные значения pH среды, при которых степень извлечения церия (III, IV) превышала 95 %: для растворов, содержащих ионы Ce^{3+} pH = 8, для растворов, содержащих ионы Ce^{4+} интервал pH составил 6,5 – 7.

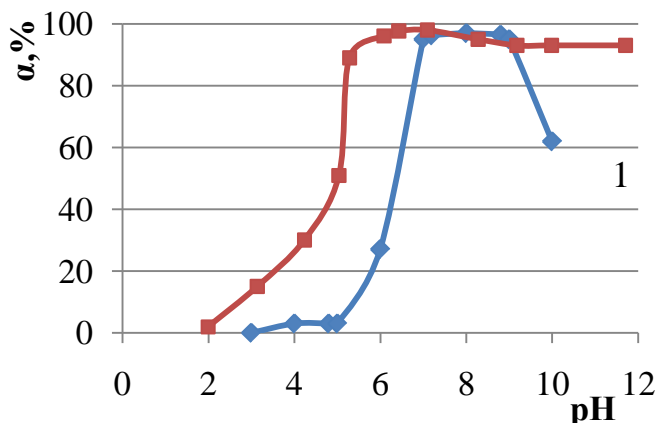


Рисунок 3. Зависимость степени извлечения (α) малорастворимых соединений церия (III), (IV) от pH раствора: 1 – $\alpha(Ce^{3+}) = f(pH)$; 2 – $\alpha(Ce^{4+}) = f(pH)$; $c_0(Ce^{3+}) = 100$ мг/л; $c_0(Ce^{4+}) = 100$ мг/л; $i=0,4$ А/л; $\tau = 10$ мин

Было изучено влияние pH среды на размер и заряд частиц церия (III, IV) (рис.4, 5).

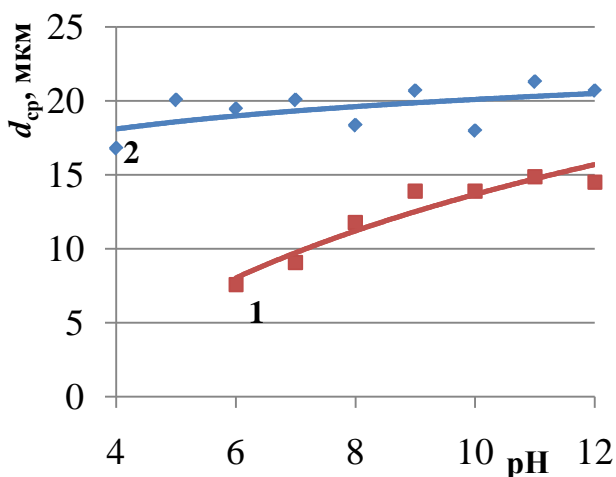


Рисунок 4. Зависимость среднего гидродинамического диаметра d_{cp} малорастворимых частиц церия от pH раствора. 1 – для малорастворимых соединений церия (III); 2 – для малорастворимых соединений церия (IV)

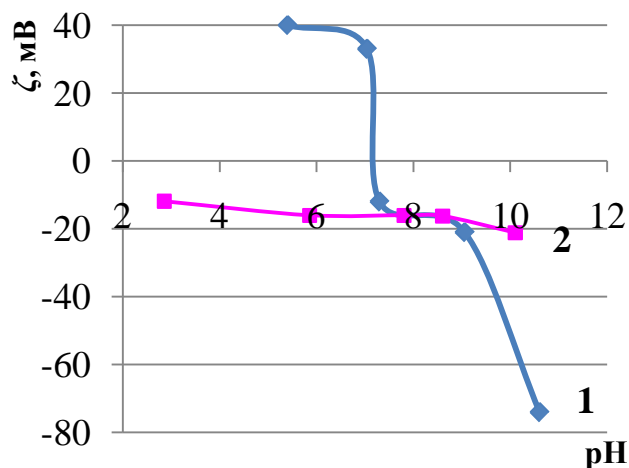


Рисунок 5. Зависимость заряда (ζ -потенциала) частиц дисперсной фазы церия от pH раствора: 1 – для частиц дисперсной фазы церия (III); 2 - для частиц дисперсной фазы церия (IV); $c_0(Ce^{3+}) = 100$ мг/л; $c_0(Ce^{4+}) = 100$ мг/л

Из представленных данных видно, что с увеличением pH, средний гидродинамический диаметр частиц d_{cp} малорастворимых соединений церия (III) возрастает, а d_{cp} малорастворимых соединений церия (IV) практически не изменяется. Наибольший диаметр дисперсных частиц церия (III) наблюдается при pH 8 и выше, при этом степень извлечения соединений церия (III) стремится к 100% (рис.3).

Установлено, что в растворе, содержащем дисперсные частицы церия (III), кривая зависимости ζ -pH пересекает ось абсцисс при pH ~ 7,2 (изоэлектрическая точка ИЭТ), далее происходит перезарядка поверхности частиц, знак заряда меняется с положительного на отрицательный (рис. 5, крив. 1). Наблюдается резкое снижение

значений электрокинетических потенциалов: с повышением pH раствора до 10,5, значение ζ -потенциала снижается до -74 мВ.

Можно предложить механизм формирования заряда дисперсной фазы. В кислых растворах в формировании заряда участвуют в первую очередь ионы Ce^{3+} и $Ce(OH)^{2+}$, находящиеся в избытке по отношению к гидроксид-ионам. Таким образом, частицы имеют положительный заряд.

В тоже время в электролите, содержащем сульфат-ионы ($0,001 \text{ M SO}_4^{2-}$) частицы малорастворимых соединений церия (IV) заряжены отрицательно во всём интервале pH (рис. 5, крив. 2). Это связано с высокой сорбционной активностью SO_4^{2-} ионов на частицах дисперсной фазы. Резкое снижение ζ -потенциала частиц церия (III) при значениях pH > 9 приводит к снижению их степени извлечения (рис. 3).

Определено значение оптимальной плотности тока электрофлотационного извлечения малорастворимых соединений церия (III), (IV) - 0,4 А/л. Оптимальное значение продолжительности процесса - 10 мин.

Было изучено влияние флокулянтов анионного, катионного и неионогенного типов на эффективность электрофлотационного извлечения малорастворимых соединений церия. Установлено, что максимальная степень извлечения соединений церия (III), (IV) наблюдается при добавлении катионного флокулянта С-496 и составляет 99 % после 5 мин электрофлотации. Вероятно, катионный флокулянт взаимодействует с отрицательно заряженными частицами и нейтрализует их заряд, облегчая формирование флотокомплекса «частица - пузырек газа».

Было изучено влияние начальной концентрации ионов Ce^{3+} , Ce^{4+} на эффективность электрофлотационного извлечения (рис. 6 а, б).

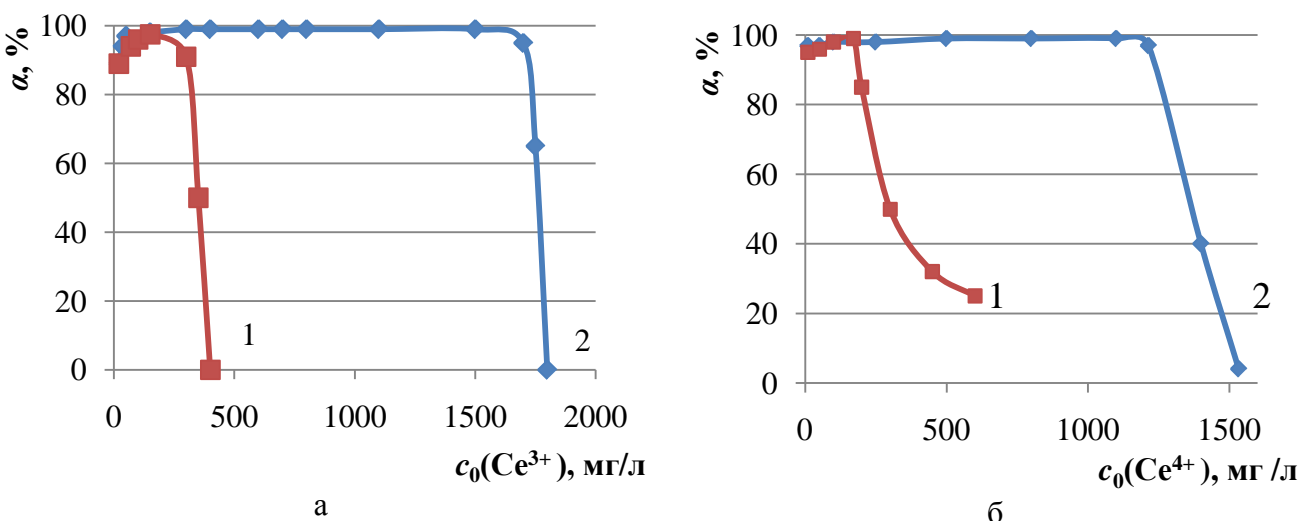


Рисунок 6. Зависимость степени извлечения соединений церия(III) (а) соединений церия(IV) (б) от его начальной концентрации: 1 - без добавления флокулянта; 2 - с добавлением 1 мг/л катионного флокулянта С-496; $i = 0,4 \text{ А/л}$; $\tau = 10 \text{ мин}$

Установлено, что добавление катионного флокулянта С-496 значительно расширяет диапазон извлекаемых концентраций для соединений церия (III) до 1500 мг/л, для соединений церия (IV) до 1000 мг/л (рис. 6 а, б).

Представленные экспериментальные данные позволяют сравнить и выбрать наиболее подходящий метод для извлечения ионов металлов переменной валентности из водных растворов. В таблице 7 показана степень извлечения малорастворимых соединений металлов с использованием исследуемых методов.

Таблица 7. Сравнение эффективности окисления ионов металлов переменной валентности исследуемыми методами с последующим извлечением их малорастворимых соединений фильтрованием

| Метод | Условия протекания процесса | Степень извлечения малорастворимых соединений, α , % $c_0(\text{Me}^{2+}) = 5/50$ мг/л | | | |
|---|---|--|-------|-------|-------|
| | | Fe | Ni | Co | Ce |
| 1. Электрофлотация | $i = 0,4$ А/л; $c(\text{Na}_2\text{SO}_4) = 1$ г/л; $\tau = 30$ мин | 99/83 | 54/11 | 54/15 | 95/75 |
| | $i = 0,4$ А/л; $c(\text{NaCl}) = 1$ г/л; $\tau = 30$ мин | 99/99 | 65/57 | 98/82 | 98/98 |
| 2. Электрохимическое окисление с использованием Red/Ox модуля | Без поляризации электродов $Q_{\text{предв.обр.}} = 3$ А·мин; $\tau_{\text{предв.обр.}} = 10$ мин; $\tau_{\text{ок}} = 10$ мин | 93/65 | 42/23 | 50/25 | 88/36 |
| | С поляризацией электродов $i = 0,14$ А/дм ² ; $\tau_{\text{ок}} = 10$ мин | 98/70 | 54/30 | 95/65 | 98/38 |
| | С поляризацией электродов $i = 0,14$ А/дм ² ; $\tau_{\text{ок}} = 10$ мин; $c(\text{NaCl}) = 1$ г/л | 99/80 | 69/40 | 98/69 | 99/65 |
| 3. Кавитация | Без введения кислорода воздуха $P = 13,6$ атм; $\tau = 5$ мин | 94/75 | 65/10 | 68/20 | - |
| | С введением кислорода воздуха $P = 13,6$ атм; $\tau = 5$ мин; Г:Ж = 1:20 | 88/77 | 46/9 | 59/17 | - |

* $\text{pH}_0 = 5,5 - 6,5$; $\text{pH}_0(\text{Ce}) = 4 - 4,5$

Следует отметить, что окисление исследуемых металлов в малых концентрациях (до 5 мг/л) протекает достаточно эффективно в электрохимическом модуле при использовании режима с наложением внешней поляризации (табл. 7). При увеличении начальной концентрации исследуемых металлов до 50 мг/л степень извлечения их малорастворимых соединений падает. В данном случае наиболее эффективными методами окисления являются: метод электрофлотации с добавлением 1 г/л NaCl, а также метод электрохимического окисления в Red/Ox модуле при наложении внешней поляризации на электроды в присутствии 1 г/л NaCl.

Следует отметить, что для окисления церия (III), находящегося в растворе в малых концентрациях (до 5 мг/л), можно использовать два исследованных метода. При увеличении концентрации церия (III) до 100 мг/л для эффективного окисления подходит только электрофлотационный способ с добавлением 1 г/л NaCl, при этом степень извлечения малорастворимых соединений церия (IV) достигает 98 %.

На основании полученных данных предложены технологические схемы для осуществления процессов водоподготовки, водоочистки и извлечения из водных растворов ценных элементов. На рисунке 7 представлена схема очистки воды от ионов металлов переменной валентности, включающая в себя электрохимический окислительно-восстановительный модуль (ЭХМ) 3, электрофлотатор 7, а также фильтр 5.

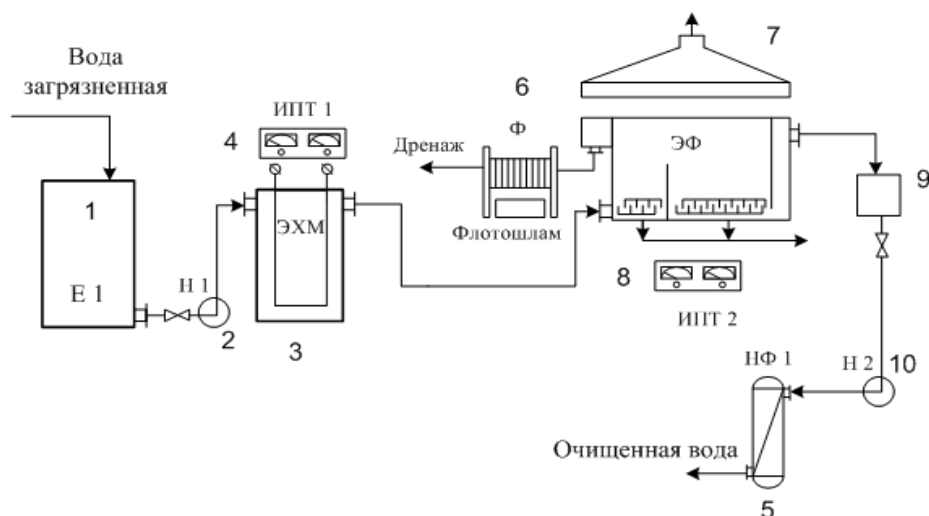


Рисунок 7. Схема установки для осуществления процесса водоочистки от ионов металлов переменной валентности: 1, 9 – накопительная емкость; 2, 10 – насос; 3 – электрохимический модуль; 4, 8 – источник постоянного тока; 5 – напорный фильтр; 6 – фильтр-пресс; 7 – электрофлотатор; $c_0(\text{Me}^{2+})$ не более 100 мг/л

Для осуществления процесса водоподготовки с содержанием в воде ионов металлов до 10 мг/л достаточно использовать ЭХМ с последующим фильтрованием обработанного раствора. Для извлечения из водных растворов ценных элементов необходимо использовать электрофлотационный модуль с предварительной корректировкой рН растворов.

Выводы

1. Разработан окислительно-восстановительный модуль на основе твердофазного Red/Ox процесса $\text{Ru}^{4+} e^- \leftrightarrow \text{Ru}^{3+}$ с электрохимической регенерацией окислителя (Ru^{4+}) для окисления металлов переменной валентности (Fe^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Ce^{3+}) в водных растворах. Определены оптимальные условия высокой эффективности процесса в растворах Na_2SO_4 , NaCl для систем $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$, $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^{3+}$, $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$, $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$.

2. Установлено, что процесс окисления металлов в окислительно-восстановительном модуле протекает наиболее эффективно в режиме с наложением поляризации на электроды

в растворе NaCl: для систем $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ и $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$ $\tau_{\text{ок}} = 10$ мин; $c_0(\text{Fe}^{2+}, \text{Co}^{2+})$ до 50 мг/л, α не менее 70%; для системы $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^{3+}$ $\tau_{\text{ок}} = 10$ мин; $c_0(\text{Ni}^{2+})$ до 5 мг/л α не менее 70%; для системы $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$ $\tau_{\text{ок}} = 10$ мин; $c_0(\text{Ce}^{2+})$ до 25 мг/л, α не менее 80%.

3. Определены технологические параметры интенсификации процесса окисления Fe^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} в водных растворах (рН 5 – 7) с использованием кавитационного модуля. Эффективность процесса для системы $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ - $c_0(\text{Fe}^{2+})$ 5 - 50 мг/л, α 94 – 75 %; для системы $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$ - $c_0(\text{Co}^{2+})$ 5 - 50 мг/л, α 68 – 20 %; для системы $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^{3+}$ - $c_0(\text{Ni}^{2+})$ 5 - 50 мг/л, α 65 – 10 %; давление жидкости на входе в волновое кавитационное устройство $P = 13,6$ атм, $\tau = 5$ мин, без введения кислорода.

4. Определены оптимальные условия совместного окисления и электрофлотационного извлечения металлов переменной валентности (Fe^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+}) в окисленной форме (оксид, гидроксид металла (III)) при рН 5 – 7 из водных растворов 1 г/л Na_2SO_4 : для системы $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ - $c_0(\text{Fe}^{2+})$ 5 - 10 мг/л, α 73 – 71 %; из водных растворов 1 г/л NaCl: для системы $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ - $c_0(\text{Fe}^{2+})$ 5 - 100 мг/л, α 90 - 78%; для системы $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$ -; $c_0(\text{Co}^{2+})$ 5 - 20 мг/л, α 88 - 83%.

5. Впервые исследован и предложен к реализации процесс электрофлотационного извлечения и разделения труднорастворимых соединений $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$ из водных растворов электролитов (Na_2SO_4). Определены оптимальные условия: для электрофлотационного извлечения соединений церия (III) - рН = 8, $i = 0,4$ А/л, $\tau = 10$ мин, $\alpha = 98\%$; для электрофлотационного извлечения соединений церия (IV) - рН = 6,5, $i = 0,4$ А/л, $\tau = 10$ мин, $\alpha = 98\%$; $c_{\text{исх}}(\text{Ce}^{3+}, \text{Ce}^{4+}) = 200$ мг/л. Установлено, что введение катионного флокулянта приводит к ускорению процесса до 2 минут, увеличению степени извлечения соединений церия (III, IV) до 99,9% и расширяет диапазон извлекаемых концентраций для соединений церия (III) до 1500 мг/л, для соединений церия (IV) до 1000 мг/л.

6. Разработаны технологические решения использования электрохимического модуля окисления и электрофлотационного процесса извлечения для систем $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$, $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^{3+}$, $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$, $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$, обеспечивающие высокую эффективность процесса.

Основное содержание диссертации изложено в следующих публикациях:

1. Гайдукова А.М., Бродский В.А., Колесников В.А., Канделаки Г.И. Способы интенсификации окислительно-восстановительных реакций в процессах удаления ионов железа(II) из водных растворов // Гальванотехника и обработка поверхности. 2013. №4. С. 47-53.

2. Гайдукова А.М., Колесников А.В., Кондратьева Е.С. Проблемы очистки многокомпонентных стоков от примесей высокотоксичных соединений металлов электрофлотомембранными методами // Химическая промышленность сегодня. 2013. №5. С. 40-47.

3. Гайдукова А.М., Харламова Т.А., Колесников А.В., Алафердов А.Ф., Сарбаева М.Т. Перспективные электрохимические процессы в технологиях обезвреживания сточных вод. II. Электрохимическая деструкция органических веществ; использование электролиза в технологии воды // Гальванотехника и обработка поверхности. 2013. №3. С.55-62.
4. Гайдукова А.М., Бродский В.А., Колесников В.А. Очистка водных растворов от металлов переменной валентности с использованием оксидных рутениево-титановых электродов // Журнал прикладной химии. 2014. Том 87. Вып.9. С. 1221-1226.
5. Гайдукова А.М., Бродский В.А., Колесников В.А. Электрофлотационное извлечение ионов церия (III), (IV) из водных растворов // Гальванотехника и обработка поверхности. 2014. Том XXII. №4. С. 44-48.
6. Гайдукова А.М., Бродский В.А., Колесников В.А. Влияние pH среды на физико-химические характеристики и эффективность электрофлотационного извлечения малорастворимых соединений церия (III, IV) из водных растворов // Журнал прикладной химии. 2015. Том 88. Вып.9. С. 1300-1305.
7. Гайдукова А.М., Бродский В.А., Колесников В.А. Использование окисных рутениево-титановых анодов в процессах удаления железа(II) из водных растворов // Тез. докл. XXVII Международной конференции молодых ученых по химии и химической технологии «МКХТ-2013» - Москва, 2013. том XXVII. №7 (147). С. 11-17.
8. Гайдукова А.М., Колесников А.В., Жуков В.Ю. Актуальность исследования физико-химических свойств частицы загрязнений в процессах водоочистки // Тез. докл. Международной научно-практической конференции - Тамбов, 2013. Т. 2. С.46-51.
9. Гайдукова А.М., Колесников А.В., Бродский В.А., Колесников В.А. Удаление железа (II) из водных растворов с использованием окисных рутениево-титановых анодов // Тез. докл. X Всероссийской конференции по проблемам новых технологий – Москва, 2013. С. 17-22.
10. Гайдукова А.М., Бродский В. А., Колесников В.А. Сравнительная оценка эффективности очистки водных растворов от металлов группы железа методами, основанными на окислении примесей металлов // Тез. докл. XXVIII Международной конференции молодых ученых по химии и химической технологии «МКХТ-2014» - Москва, 2014. том XXVIII. №5 (154). С. 82-85.
11. Гайдукова А.М., Бродский В. А., Колесников В.А. Использование безреагентных методов для очистки сточных вод от металлов переменной валентности // Тез. докл. VIII Международного водно-химического форума - Москва, 2015. С.74 – 75.
12. Гайдукова А.М., Бродский В. А., Колесников В.А. Исследование электрофлотационного процесса извлечения соединений церия (III, IV) из технологических растворов// Тез. докл. VII Международной конференции Российского химического общества им. Д.И. Менделеева - Москва, 2015. С.101 – 103.