

Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева

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

Диссертация на соискание ученой степени кандидата
технических наук

Научный руководитель
д.т.н., проф. Колесников В.А.

Москва – 2015

Содержание

Введение.....	6
1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР	11
1.1. Основные источники загрязнения водоемов.....	11
1.1.1. Источники образования жидких отходов, содержащих металлы группы железа	12
1.1.2 Источники образования жидких отходов, содержащих редкоземельные металлы	16
1.2. Современные методы очистки воды, основанные на безреагентных технологиях.....	18
1.2.1. Электрофлотация	20
1.2.2. Электрокоагуляция	24
1.2.3. Электрохимическое окисление.....	28
1.2.4. Кавитация.....	30
1.2.5. Озонирование	33
1.2.6. Плазменные процессы	37
1.3. Выводы из литературного обзора и выбор направлений исследований	40
2. МЕТОДИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ	46
2.1. Методика приготовления рабочих растворов	46
2.2. Методика проведения лабораторного эксперимента электрофлотационной очистки водных растворов	47
2.3. Методика проведения лабораторного эксперимента по очистке водных растворов в электрохимическом модуле с оксидными рутениево-титановыми электродами ОРТА.....	49
2.4. Методика проведения лабораторного эксперимента кавитационной очистки водных растворов	51
2.5. Количественный анализ содержания металлов в водных растворах.....	53
2.5.1. Количественный анализ содержания металлов в водных растворах на атомно-абсорбционном спектрометре КВАНТ-АФА.	53

2.5.2. Количественный анализ содержания металлов в водных растворах на масс-спектрометре с индуктивно-связанной плазмой ИСП-МС	55
2.6. Определение дисперсных характеристик частиц извлекаемых соединений металлов	59
2.7. Определение электрокинетического потенциала частиц извлекаемых соединений металлов	62
3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ.....	64
3.1 Окисление ионов металлов группы железа (Fe^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+}) в процессе электрофлотационной обработки воды	64
3.1.1 Влияние продолжительности электрофлотационного процесса на эффективность окисления и извлечения ионов металлов группы железа	65
3.1.2 Влияние начальной концентрации металлов группы железа и хлорид-ионов на эффективность их электрофлотационного извлечения	69
3.2 Механизм окисления ионов металлов группы железа (Fe^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+}) в электрохимическом окислительно-восстановительном модуле	77
3.2.1 Определение рабочего диапазона значений плотности тока и потенциала для оксидных рутениево-титановых электродов.....	80
3.2.2 Окисление ионов металлов группы железа без наложения внешней поляризации на ОРТА	82
3.2.2.1 Предварительная обработка поверхности электрода. Определение продолжительности процесса и количества электричества, необходимого для полного окисления рутения	82
3.2.2.2 Влияние продолжительности процесса и начальной концентрации исследуемых металлов группы железа на их окисление	84
3.2.3 Окисление ионов металлов группы железа с наложением внешней поляризации на ОРТА	87
3.2.3.1 Определение оптимальной величины плотности тока для окисления ионов металлов группы железа	87
3.2.3.2 Влияние продолжительности процесса и начальной концентрации исследуемых ионов металлов группы железа в растворе на их окисление	88

3.2.3.3 Влияние хлорид-ионов на эффективность окисления ионов металлов группы железа в окислительно-восстановительном модуле.....	90
3.2.4. Проточный режим работы электрохимического окислительно-восстановительного модуля	93
3.3 Окисление ионов металлов группы железа (Fe^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+}) методом кавитационной волновой обработки воды	95
3.3.1 Влияние продолжительности процесса на эффективность кавитационного окисления металлов группы железа	96
3.3.2 Влияние начальной концентрации ионов металлов группы железа на эффективность их кавитационного окисления	99
3.4 Окисление и извлечение ионов церия (III) с использованием электрохимических методов	100
3.4.1 Окисление ионов церия (III) в процессе электрофлотационной обработки воды	101
3.4.1.1 Влияние pH среды на образование дисперсной фазы церия (III, IV)	101
3.4.1.2 Влияние продолжительности электрофлотационного процесса и начальной концентрации ионов церия (III) на эффективность их окисления	102
3.4.1.3 Влияние хлорид-ионов на эффективность электрофлотационного окисления церия (III)	104
3.4.2 Извлечение соединений церия (III, IV) в процессе электрофлотационной обработки воды (системы с корректировкой pH среды).....	105
3.4.2.1 Влияние pH среды на дисперсность, заряд и степень извлечения малорастворимых соединений церия (III, IV).....	106
3.4.2.2 Влияние объемной плотности тока на степень извлечения соединений церия (III, IV).....	110
3.4.2.3 Влияние продолжительности электрофлотационного процесса на эффективность извлечения церия (III, IV)	111
3.4.2.4 Влияние флокулянта на степень извлечения соединений церия.....	113

3.4.2.5. Влияние поверхностно-активных веществ (ПАВ) на степень извлечения малорастворимых соединений церия	117
3.4.2.6 Влияние начальной концентрации церия (III, IV) на эффективность его электрофлотационного извлечения	119
3.4.3 Окисление ионов церия (III) в электрохимическом модуле.....	122
3.4.3.1 Окисление ионов церия (III) без наложения внешней поляризации на ОРТА	122
3.4.3.2 Окисление ионов церия (III) с наложением внешней поляризации на ОРТА	124
3.5. Заключение	128
4. Технологическая часть	131
Выводы	136
СПИСОК ЛИТЕРАТУРНЫХ ИСТОЧНИКОВ	138
Приложение	153

Введение

Вода – один из главных природных ресурсов, требующий особого внимания. В настоящее время практически все сферы человеческой деятельности, связанные с потреблением воды, оказывают губительное воздействие на водные объекты. Проблема загрязнения поверхностных и подземных источников водоснабжения становится все более актуальной.

В настоящее время в России практически все водные объекты подвержены антропогенному влиянию, качество воды большинства из них не отвечает нормативным требованиям. Около 70% рек и озер России утратили свое качество как источники питьевого водоснабжения, примерно в 30% месторождений подземных вод отмечено природное или антропогенное загрязнение [1].

Особый ущерб водным объектам наносит промышленное производство. Особенно следует выделить гальваническое производство, сточные воды которого содержат большое количество токсичных веществ как органической, так и неорганической природы.

В сточных водах металлургической, химической, текстильной, машиностроительной, электротехнической и других отраслей промышленности содержатся ионы тяжелых металлов. Наиболее распространенные элементы сточных вод – железо, цинк, никель, хром, медь и др. Реже встречаются такие элементы как кобальт и марганец.

В настоящее время расширяется сфера использования редких металлов – это радиоэлектроника, металлургия, авиация, химическая промышленность. Промывные воды этих 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. Применяют химические, физико-химические (ионный обмен, обратный осмос, адсорбция, коагуляция, ультрафильтрация, гальванокоагуляция, магнитная обработка), термические, биохимические,

электрохимические (электрофлотация, электрокоагуляция, электродиализ, электрохимическое восстановление) методы. Один из наиболее распространенных методов извлечения редкоземельных элементов - экстракция. Большинство из методов являются дорогостоящими, сложными в исполнении, требуют дефицитных реагентов. В связи с этим важным и перспективным направлением в области снижения экологической опасности является совершенствование действующих технологий очистки вод и внедрение новых наиболее эффективных, безреагентных методов.

Использование безреагентных технологий приводит к снижению вторичного загрязнения воды и расходов на закупку реагентов. В большинстве случаев такие методы очистки подразумевают использование в качестве реагентов «экологически чистых» окислителей, выработанных из компонентов воды путём её обработки при помощи физического и электрохимического воздействий, такого как ультрафиолетовое излучение, кавитационное и ультразвуковое воздействие, а также воздействие импульсных высоковольтных разрядов [2 – 7]. При использовании таких методов в водных растворах, содержащих примеси металлов, находящихся в низшей валентности, протекают окислительно-восстановительные реакции с образованием малорастворимых соединений металлов, которые легко удаляются фильтрованием, седиментацией или другими способами.

Таким образом, разработка безреагентных технологий извлечения ионов металлов из водных растворов является актуальной научной задачей.

Цель настоящей работы – окисление и извлечение ионов металлов переменной валентности из водных растворов с использованием безреагентных электрохимических и физических методов для решения технологических задач: водоподготовка, водоочистка и извлечение 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 электрофлотационного метода с последующим извлечением малорастворимых соединений фильтрованием или в процессе электрофлотационной обработки.

В качестве объектов исследования выбраны водные растворы, содержащие ионы металлов переменной валентности (Fe, Ni, Co, Ce). Окисление ионов металлов проводилось безреагентными методами: электрофлотация, электрохимическое окисление и кавитация. В основе исследуемых методов лежит перевод ионов металлов в форму малорастворимых соединений высшей валентности окислителями, вырабатываемыми в процессе физического или электрохимического воздействия на компоненты воды.

Основные направления исследований:

1. Установление влияния начальной концентрации ионов металлов (железа (II), никеля (II), кобальта (II)), продолжительности обработки растворов, концентрации хлорид-ионов на эффективность *окисления металлов переменной валентности в процессе электрофлотационной обработки* растворов с нейтральным и слабोकислым значением pH (pH 5 – 7).

2. Установление влияния начальной концентрации ионов металлов (железа (II), никеля (II), кобальта (II)), предварительной электрохимической проработки электродов, плотности тока на электродах, продолжительности процесса окисления, концентрации хлорид-ионов на *электрохимическое окисление примесей металлов переменной валентности в Red-Ox модуле.*

3. Установление влияния продолжительности процесса, концентрации ионов металлов (железа (II), никеля (II), кобальта (II)), дополнительного эжектирования кислорода воздуха на эффективность *окисления примесей металлов переменной валентности методом кавитационной волновой обработки воды.*

4. Установление влияния продолжительности обработки, pH среды, начальной концентрации церия в растворе, концентрации хлорид-ионов на *эффективность окисления церия (III) до церия (IV) с последующим извлечением*

малорастворимых соединений церия (IV) в процессе электрофлотационной обработки слабокислых растворов (рН 4 – 4,5).

5. Установление влияния параметров рН среды, объемной плотности тока, продолжительность процесса, флокулянтов, ПАВ, начальной концентрации церия в растворе на эффективность *электрофлотационного извлечения церия (III, IV)* из растворов с нейтральным и слабощелочным значением рН (рН 6,5 – 8,5).

Научная новизна. Впервые разработан и апробирован 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 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 (рН 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.

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 конференция Российского химического общества имени Д.И. Менделеева, Москва, 2015.

Публикации. По теме диссертационной работы опубликовано 12 печатных работ, 6 из которых в рецензируемых научных журналах, рекомендованных ВАК. Подана заявка на патент (рег. № 2015148877).

1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1. Основные источники загрязнения водоемов

В среднем на Земле каждый год на душу населения изымается из природной среды 499 м^3 воды, причем, согласно докладу ООН, темпы роста водопотребления в два раза превышают темпы роста численности населения [8]. Основными источниками водоснабжения являются пресные поверхностные и подземные воды.

Казалось бы, резерв неиспользуемых пресных вод велик, беспокойство об истощении водных ресурсов преждевременно. Однако объем чистых природных вод, загрязненных сточными водами, достигает 5500 км^3 [9].

Следует также отметить, что водные объекты, находящиеся в условиях природно-техногенного ландшафта (территория водосборов индустриальных городов и сельских поселений, интенсивного ведения сельскохозяйственного производства), в большей степени подвержены загрязнению по сравнению с водными объектами, находящимися в условиях ненарушенного ландшафта. Это объясняется тем, что все загрязняющие вещества происходят из отходов и при неудовлетворительной организации систем их удаления они мигрируют совместно с продуктами ветровой и водной эрозии в природной среде. Образующиеся в результате природопользования и поступающие на рельеф местности отходы производства и потребления, находясь в различном агрегатном состоянии и обладая различной степенью опасности, способны вызывать изменения в компонентах природной среды. В связи с этим можно отметить, что все загрязняющие вещества сточных вод, поступающие в водные объекты или продуцируемые ими, являются в конечном итоге следствием хозяйственной деятельности человека [10].

Любой водный объект связан с окружающей его внешней средой. На него могут оказывать влияние следующие факторы:

- индустрия;
- условия формирования поверхностного или подземного водного стока;

- природные явления;
- транспорт;
- хозяйственно-бытовая деятельность человека;
- промышленное и коммунальное строительство и др. [11].

В результате перечисленных воздействий водные объекты загрязняются примесями, ухудшающими качество воды.

Основным потребителем водных ресурсов, а, следовательно, и одним из главных источников загрязнения является промышленность и энергетика. Промышленность потребляет огромные объемы пресной воды, что заставляет специалистов искать разнообразные средства для решения проблем снижения применения чистой пресной воды в промышленных целях, повторное использование технической воды и промышленных стоков, использование промышленных сточных вод в замкнутом водооборотном цикле, а также очистки сточных вод.

Обзор литературных источников показал, что около 60% промышленных сточных вод сбрасывается без какой-либо очистки, о чем свидетельствует превышение норм ПДК. Причинами сброса сточных вод в водоемы без очистки являются: нарушения эксплуатации очистных сооружений из-за их физического и морального старения; отсутствие очистных сооружений; аварийные ситуации [12, 13, 14].

1.1.1. Источники образования жидких отходов, содержащих металлы группы железа

Железо, никель, кобальт относятся к группе тяжелых металлов, которые являются наиболее опасными загрязнителями воды.

Согласно шкале общих стресс-факторов воздействия на человеческий организм, тяжелые металлы выдвигаются на первое место в мире (135 баллов), оставляя позади другие факторы, такие как пестициды, кислые дожди, оксид углерода (30, 72 и 12 баллов соответственно) [15].

Основным источником загрязнения водных объектов ионами тяжелых металлов являются производственные сточные воды машиностроительных заводов, предприятий электронной, приборостроительной, и других отраслей промышленности [16].

К самым опасным с точки зрения загрязнения окружающей среды относится гальваническое производство, сточные воды которого содержат большое количество различных минеральных, поверхностно-активных веществ и нефтепродуктов, что объясняется разнообразием процессов и применяемых химических реагентов. В то же время, наиболее опасными загрязнителями являются соли тяжёлых и цветных металлов.

Источниками загрязнения окружающей среды в гальванотехнике являются не только промывные воды, но и отработанные концентрированные растворы, сбросы которых составляют по объему 0,2 – 0,3% от общего количества сточных вод, а по массе содержащихся в них загрязнений – 70%. Залповый характер таких сбросов нарушает режим работы очистных сооружений и приводит к безвозвратным потерям ценных материалов.

Одним из масштабных источников загрязнения водных объектов в отдельных регионах являются шахтные воды. Шахтные воды – это воды, образующиеся при добыче полезных ископаемых в результате притока подземных вод в горные выработки. Проходя горные выработки, вода подвергается различного рода загрязнению [18]. Физико-химический состав таких вод разнообразен и индивидуален для каждого добывающего бассейна, но общим для них являются повышенное содержание солей (сульфатов, хлоридов, карбонатов), а также ионов тяжелых металлов. По данным ряда литературных источников [18 - 24] наиболее распространенными загрязнителями шахтных вод являются хлористые соединения и свободная серная кислота, которой сопутствуют растворимые соли, главным образом сульфаты тяжелых металлов. Поэтому такая вода не может быть сброшена в водоемы без соответствующей обработки.

Шахтные воды разделяются на три характерных вида [17]:

- нейтральные пресные (рН – 6,5-8,5; минерализация до 1 г/л);
- солоноватые и соленые с повышенной минерализацией (рН – 6,5-8,8; минерализация свыше 1 г/л)
- кислые (рН менее 6,5).

Кислые шахтные воды имеют, как правило, повышенную минерализацию и являются основными поставщиками тяжелых металлов в окружающую среду.

Тяжелые металлы попадают в природные воды с дождевой водой, фильтрующейся через отвалы (подотвальная вода), а также при авариях различных установок и хранилищ. Для подземных вод большое значение имеет закачка отходов в скважины, шахты и шурфы. Через «окна» в водоупорном слое загрязненные воды могут стекать в открытый водоем и проникать в водоносный горизонт. Может протекать и обратный процесс, когда тяжелые металлы мигрируют с подземными водами и через такие же «окна» попадают в открытый водоем [25].

Таким образом, техногенные воды горных предприятий являются металлоносными, аккумулируются в отработанных карьерах, хвостохранилищах или сбрасываются после очистки на станциях нейтрализации в поверхностные водотоки. Стоки в результате очистки не доводятся по металлам до нормативных показателей и оказывают отрицательное воздействие на гидросферу повышая концентрации токсичных металлов в реках на порядок [26].

Значительные количества железа поступают с подземным стоком и со сточными водами предприятий металлургической, металлообрабатывающей, текстильной, лакокрасочной промышленности и с сельскохозяйственными стоками.

Железо используется в качестве катализатора, для изготовления магнитных лент, входит в состав большинства сплавов для конструкционных материалов. Оксиды железа – пигмент в составе красок и эмалей. В органическом синтезе, а также в процессе травления печатных плат используется хлорид железа (III). Сульфат железа (II) применяется в качестве

компонента электролита в гальванотехнике, в сельском хозяйстве для борьбы с вредителями.

Присутствие никеля в природных водах обусловлено составом пород, через которые проходит вода: он обнаруживается в местах месторождений сульфидных медно-никелевых руд и железо-никелевых руд. В воду попадает из почв и из растительных и животных организмов при их распаде. Соединения никеля в водные объекты поступают также со сточными водами цехов никелирования, заводов синтетического каучука, никелевых обогатительных фабрик [27].

В природные воды соединения кобальта попадают в результате процессов выщелачивания их из медноколчедановых и других руд, из почв при разложении организмов и растений, а также со сточными водами металлургических, металлообрабатывающих и химических заводов [27].

Для поверхностных вод наиболее характерны соединения двухвалентного кобальта, однако в присутствии окислителей возможно существование в заметных концентрациях трехвалентного кобальта [28]. Кобальт и никель применяются в качестве катализаторов, пигментов для керамики, красок, стекла и фарфора.

Ионы тяжелых металлов а также их соединения весьма токсичны и представляют опасность для здоровья людей. Степень токсичности и их кумулятивные свойства, т.е. способность накапливаться в организме, могут быть оценены по предельно допустимым концентрациям (ПДК) (таблица 1.1) [29].

Снижение отрицательного воздействия ионов тяжелых металлов на окружающую среду связано со многими факторами, но определяющим из них является эффективная очистка сточных вод.

Таблица 1.1. Значения предельно допустимых концентраций некоторых металлов и вредных веществ в воде различных категорий

Показатели качества воды, химические вещества	Допустимые значения показателей качества и ингредиентов по категориям:				
	Питьевая вода СанПиН 2.1.4.1074-01	2 кат. ГОСТ 9.314	3 кат. ГОСТ 9.314 (Дист. вода ГОСТ 6709)	ПДК рыбохоз. водоемов (РХ)	ПДК Европейского союза (ЕС)
рН	6,0-9,0	6,5-8,5	5,4-6,6	6,5-8,5	6,5-8,5
Мутность, мг/л	1,5	1,5	—	—	—
Железо (Fe суммарно), мг/л	0,3	0,1	0,05	0,1	2-20
Никель (Ni ²⁺), мг/л	0,1	1	—	0,01	0,5-3
Кобальт (Co суммарно), мг/л	0,1	-	-	0,01	-
Жесткость, мг-экв/л	7	6	—	—	—
Сульфаты (SO ₄ ²⁻), мг/л	500	50	0,5	—	—
Хлориды (Cl ⁻), мг/л	350	35	0,02	—	—
Нитраты (NO ₃ ⁻), мг/л	45	15	0,2	—	—

1.1.2 Источники образования жидких отходов, содержащих редкоземельные металлы

В настоящее время редкоземельные металлы применяются практически во всех отраслях промышленности.

Редкие земли играют ключевую роль в производстве материалов для высокотехнологичных сфер потребления, таких как электронная и электрооптическая отрасли, информационные технологии, биомедицина, охрана окружающей среды, энергосбережение. При этом они используются в производстве люминофоров, промышленной керамики, катализаторов для нефтеперерабатывающей и автомобильной промышленности, сверхпроводников, постоянных магнитов, высококачественного стекла,

волоконной оптики, кислородных сенсоров, лазеров, аккумуляторных батарей с длительным сроком эксплуатации для электромобилей, кино- и фотоаппаратуры. Кроме того, редкие земли находят широкое применение в традиционных сферах потребления, в частности металлургии [30 - 32].

Например, в стекольной промышленности используют оксиды лантана, церия, празеодима и неодима для повышения прозрачности стекла. С помощью металлов цериевой группы изготавливают термостойкие и невосприимчивые к воздействию кислоты стекла.

Редкоземельные элементы используются также в производстве катализаторов для химической промышленности, в частности в технологическом процессе преобразования метилбензола в стирол применяется церий. Развивается рынок многослойных керамических конденсаторов, которые в изолирующих керамических слоях, расположенных между проводящими электродными металлическими слоями, содержат неодим, лантан и, в меньших концентрациях, церий. Такие системы используются в целом ряде продуктов электронной промышленности, в том числе в сотовых телефонах, компьютерах, фото- и кинокамерах, автомобильном электронном оборудовании [30].

Перезаряжаемые аккумуляторные никель-металл-гидридные (NiMH) батареи, содержащие мишметалл, постепенно вытесняют из употребления никель-кадмиевые батареи.

Редкоземельные металлы также используются в металлургии. При очистке стали от свободного кислорода и серы (в форме устойчивых оксисульфидов), а также от примесей свинца и сурьмы используется мишметалл, который представляет собой «природный сплав» наиболее распространенных редкоземельных металлов. Его основным компонентом является церий. Мишметалл может содержать около 50% церия, 30% лантана, 15% неодима и 5% празеодима [30].

Таким образом, промывные воды большинства отраслей промышленности, в которых используются РЗМ, содержат достаточное количество этих металлов, что требует разработки новых способов их

извлечения и разделения. Церий является наиболее распространенным и часто используемым элементом во многих отраслях промышленности. Поэтому разработка способов извлечения церия из водных растворов, а также отделение его от наиболее ценных редкоземельных металлов является актуальной задачей.

1.2. Современные методы очистки воды, основанные на безреагентных технологиях

В настоящее время окислительные безреагентные технологии широко используются как в России, так и в зарубежной практике. Современные способы очистки воды основаны, как правило, на безреагентных технологиях или технологиях, в которых реагенты производятся непосредственно в процессе очистки воды [2].

Благодаря своей экологичности, безреагентные методы очистки воды в настоящее время достаточно перспективны. Такие методы весьма экономичны, не требуют реагентов, не загрязняют природную среду химическими веществами, достаточно просты в практическом использовании. Однако любая технология имеет свои преимущества и ограничения, зависящие от конкретного применения, качества воды и типов загрязняющих веществ.

Электрохимические методы основаны на процессе электролиза водных растворов, т.е. на пропускании через них постоянного электрического тока с помощью погруженных электродов (катод и анод). На катоде происходит восстановление молекул воды с выделением газообразного водорода, разряд катионов металлов с образованием катодных осадков, восстановление молекул органических веществ и их ионов. На аноде из инертных металлов происходит окисление воды с выделением кислорода, окисление анионов галогенводородных кислот с выделением газообразных галогенов, окисление органических и неорганических веществ. При электролизе может происходить перенос ионов через полупроницаемые мембраны, коагуляция коллоидных частиц, флотация твердых и эмульгированных частиц и ряд других явлений. Все эти процессы могут протекать одновременно с той или иной степенью

интенсивности [33]. Протекание одного из этих процессов зависит от материала анода. При этом для обеспечения одновременного окисления загрязняющих веществ и молекул воды и поддержания активности анода требуются высокие значения ЭДС [34].

В тоже время при наличии в сточных водах хлоридов происходит их окисление на аноде с образованием Cl_2 , HClO , ClO^- , участвующих в окислительных реакциях. Окислительные процессы, протекающие в системах с «активным хлором», являются достаточно сложными, зависящими от многих факторов (рН, температура, перемешивание, плотность тока). Возможно образование токсичных хлоросодержащих соединений (хлораминов), являющихся главной причиной, затрудняющей в настоящее время практическую реализацию данных процессов [34, 35].

Развитием методов электрохимического окисления является их совмещение с процессом Фентона или с ультрафиолетовым облучением. Однако на практике предложенные схемы не опробованы [34]. Сочетание данных технологий обеспечивает деградацию и минерализацию органических и неорганических соединений при взаимодействии с гидроксильными радикалами, озоном, кислородом, пероксидом водорода, ферратами в водных растворах. Гидроксильные радикалы играют основную роль в этих процессах. Высокореакционными промежуточными продуктами, помимо гидроксильных радикалов, являются и ряд других кислородных соединений.

Гидроксильные радикалы в водной среде образуются также и в ходе физических процессов воздействия ультрафиолетового облучения, ионизирующего излучения, ультразвуковой, гидроволновой, плазменной или микроволновой обработки. Помимо окисления органических и неорганических соединений данные окислительные технологии могут стать альтернативой или дополнением к традиционным процессам обезвреживания (с применением хлора и хлорсодержащих реагентов).

Далее будут рассмотрены некоторые безреагентные методы очистки воды, такие как электрокоагуляция, электрофлотация, электроокисление, кавитация, озонирование и плазменные процессы.

1.2.1. Электрофлотация

Электрофлотация является одним из перспективных и эффективных методов очистки сточных вод, обеспечивающий высокую степень очистки [36-39].

За последние 10 – 15 лет особенно интенсивно ведется разработка технологий очистки сточных вод с использованием электрофлотации. В настоящее время электрофлотационный процесс находит широкое применение в очистке сточных вод практически во всех областях хозяйственной деятельности [40, 41].

Сущность метода заключается в образовании при пропускании постоянного электрического тока через водный раствор мелкодисперсных пузырьков газа, равномерно распределяемых в объеме обрабатываемой жидкости. Обладая большой подъемной силой, пузырьки газа, поднимаясь вверх, сталкиваются с частицами, прилипают к ним и затем флотируют их на поверхность раствора, образуя устойчивый пенный слой. Сюда же выносятся отдельные растворимые загрязнения, физически адсорбирующиеся на частицах [42].

Электрофлотационный процесс можно представить как многостадийный процесс, состоящий из 5 основных стадий:

- 1 – электрохимическое формирование газового пузырька.
- 2 – формирование в сточной воде дисперсной фазы.
- 3 – формирование флотокомплекса «частица–пузырьки газа».
- 4 – переход флотокомплекса на границу раздела H_2O –воздух.
- 5 – концентрирование флотокомплекса на границе раздела H_2O –воздух

Для экспериментального протекания процесса наличие всех 5 стадий является обязательным условием. Наиболее важной стадией для всего процесса

в целом является стадия 3 – формирование флотокомплекса «частица–пузырьки газа» [42].

Стадия формирования флотокомплекса, т.е. закрепления на частицах необходимого количества газовых пузырьков, осуществляется в результате преодоления энергетического барьера гидратных оболочек, которыми окружены и пузырек, и частица.

Сближение частиц и пузырьков осуществляется под действием внешних гидродинамических сил. Когда расстояние между ними уменьшается до 10^{-6} мм, начинают действовать молекулярные силы. При этом, акт прилипания частиц к пузырькам сопровождается резким уменьшением поверхностной энергии пограничных слоев и возникновением сил, стремящихся уменьшить поверхность смачивания [42].

Основную роль в процессе электрофлотации выполняют пузырьки газа, выделяющиеся на электродах [43]. Размер и интенсивность выделения пузырьков газов при электролизе можно корректировать, изменяя следующие параметры:

- плотность тока,
- материал электродов, их форма и шероховатость,
- состав и температура обрабатываемой жидкости,
- поверхностное натяжение на границе раздела фаз «электрод-раствор»
- рН среды [44].

Плотность тока оказывает значительный эффект на процесс электрофлотации. Оптимальная плотность тока зависит от физико-химических свойств системы. Превышение оптимального значения плотности тока приводит к снижению эффективности процесса в связи с нарушением оптимального гидродинамического режима всплывания флотокомплексов при избытке газовых пузырьков и тем самым разрушением пенного слоя и образованием «вторичного загрязнения» очищенной воды [42- 45].

Правильный выбор материала электродов является существенным фактором для эффективности процесса.

В качестве катодных материалов при электрофлотационном извлечении соединений тяжелых и цветных металлов из водных растворов нашли применение сталь различных марок, медь, бориды кобальта и никеля, неметаллические углеродные материалы, в том числе графит, кокс и карбонеткалон [46]. Наибольшее распространение получили катоды из нержавеющей стали, обладающие высокой интенсивностью газовыделения, и характеризующиеся коррозионной стойкостью и невысокой стоимостью их изготовления [43].

В качестве анода идеальным материалом рассматривают допированный бором алмазный анод (ДБАА) (англ. boron-doped diamond, BDD). Электроды из этого материала характеризуются широким диапазоном рабочих условий, низким и стабильным значением фонового тока, высоким перенапряжением выделения кислорода и водорода в водных электролитах, стабильностью работы, эффективным использованием электроэнергии. Наносимая на подложку алмазная пленка обладает воспроизводимыми результатами работы в течение долгого времени даже в агрессивных средах [47]. На этом электроде при анодной поляризации удается достичь потенциалов образования гидроксил-радикалов ($\text{OH}\cdot$), обладающих высокой реакционной способностью в процессах окисления как органических, так и неорганических соединений [48].

Однако, наиболее доступным, менее затратным, достаточно надёжным и эффективным оказалось использование двухкомпонентной композиции активного покрытия на титане, состоящей из смешанных оксидов титана и рутения TiO_2 - RuO_2 (марка DSA за рубежом и ОРТА – оксидные рутениево-титановые аноды в России), разработанную голландским изобретателем Г.Б. Беером [49].

Несмотря на то, что ОРТА имеют низкое перенапряжение выделения кислорода и более длительный срок эксплуатации от 8 до 12 лет (по сравнению с графитовыми анодами) в системах с низкой концентрацией хлорид-ионов,

величиной рН, близкой к нейтральной или слабощелочной ресурс их эксплуатации уменьшается [50, 51].

Показатель рН среды, так же как и материал электродов, оказывает влияние на размер газовых пузырьков. В работе [52] определен оптимальный интервал рН 3 – 4, в котором размер пузырьков водорода не превышает 16 мкм. В тоже время, для осуществления эффективного захвата частицы пузырьком газа необходимо определенное соотношение их геометрических размеров. Существует критический размер частицы, меньше которого столкновения не происходит, т.е. очень мелкие частицы движутся по линиям потока жидкости, обтекающей всплывающий пузырек, и столкновение их с пузырьком возможно лишь только тогда, когда частица проходит вблизи пузырька на расстоянии не более одного радиуса частицы [42].

Установлено [42, 53, 54], что повышение эффективности электрофлотации возможно не только за счет регулирования режимов процесса, но и путем изменения размера и заряда частиц. Отмечено, что формирование флотокомплекса протекает наиболее эффективно, если частица и пузырек газа противоположно заряжены либо у одного из них нулевой заряд [42].

Введение в раствор органических добавок (поверхностно-активных веществ ПАВ и флокулянтов) также способствует интенсификации процесса [55 - 59].

Поверхностно-активные вещества, находящиеся в водном растворе, препятствуют коалесценции и позволяют получать достаточно мелкодисперсные пузырьки с большой поверхностью раздела фаз «газ-жидкость», которые всплывают с низкими скоростями, что позволяет при столкновении с частицами намного увеличить время их взаимного контакта, завершающегося образованием флотокомплексов [42].

Флокулянты представляют собой растворимые в воде линейные полимеры, состоящие из большого числа групп с длиной цепочки до 1 мкм. Молекулярная масса флокулянтов может достигать нескольких миллионов, степень полимеризации 500 – 5000 и более [60, 61]. Действие флокулянтов основано на соединении частиц в более крупные флокулы, что способствует их

эффективному захвату пузырьками электролитических газов.

Для повышения эффективности извлечения примесей используют технологии, сочетающие электрофлотацию с другими механическими и физико-химическими процессами: механическим перемешиванием воды, напорной или мембранной флотацией, электрокоррекцией pH, фильтрацией [43, 62, 63].

Научные исследования, а также промышленный опыт применения электрофлотации для извлечения соединений тяжелых и цветных металлов, а также нефтепродуктов из водных растворов выявили ряд преимуществ данного метода:

- высокая скорость (5–10 мин) и степень (до 99 %) очистки;
- образование мелкодисперсных газовых пузырьков, обладающих высокой адгезионной способностью к извлекаемым примесям, и возможность регулирования их расхода;
- одновременное выделение примесей, имеющих различный фазово-дисперсный состав;
- получение флотошлама с более низкой влажностью (90–95 %), чем влажность осадка, образующегося в отстойниках (95–99,8 %).
- обеззараживание воды за счёт протекания окислительно-восстановительных процессов на электродах и в объёме воды;
- мобильность аппаратов (объём электрофлотационных аппаратов в 10–20 раз меньше по сравнению с объёмом отстойников);
- сравнительно (с электрокоагуляцией) небольшой расход электроэнергии (от 0,1 до 0,5 кВт·ч/м³);

1.2.2. Электрокоагуляция

Метод электрокоагуляции основан на электролизе сточных вод с использованием стальных или алюминиевых анодов, подвергающихся электролитическому растворению. При растворении анода в воде образуются ионы алюминия или железа, которые в нейтральной или слабощелочной среде образуют гидроксиды [64].

В результате происходит коагуляция коллоидных растворов аналогично химической коагуляции с применением растворимых солей этих металлов. Однако при этом не происходит загрязнение воды сульфат- и хлорид-ионами, содержание которых в промышленных стоках также регламентируется. При электрокоагуляции протекают также другие химические и физико-химические процессы, такие как:

- электрохимическое окисление и восстановление органических примесей;
- катодное выделение металлов;
- химическое взаимодействие ионов железа и алюминия с фосфат- или сульфид-ионами с образованием нерастворимых в воде солей;
- адсорбция органических соединений на поверхности осадков гидроксидов, обладающих значительной сорбционной способностью, особенно в момент образования;
- электрофлотация зелей и эмульсий;
- электрофорез [33].

Сочетание этих процессов приводит к высокой степени очистки сточных вод.

Процесс растворения электродов при электрокоагуляционной очистке зависит от ряда факторов: рН и солевой состав среды, температура, химический состав железных (стальных) электродов, плотность тока, частота смены полярности, скорость движения воды в межэлектродном пространстве и др. В работах [65 - 68] установлено, что увеличение скорости растворения железных анодов связано со снижением величины рН и повышением содержания солей в обрабатываемой воде.

Электрокоагуляция может происходить и при использовании нерастворимых электродов в результате электрофоретических явлений и разряда заряженных частиц на электродах, образования в растворе веществ (хлор, кислород), разрушающих сольватные соли на поверхности частиц. Такой процесс возможен для очистки сточных вод с невысоким содержанием коллоидных частиц.

Выбор оптимальной плотности тока имеет существенное значение при очистке воды электрокоагуляцией. При высоких плотностях тока наиболее интенсивно используется емкость и рабочая поверхность электродов, однако с увеличением плотности тока происходит пассивация электродов, что ведет к возрастанию напряжения а, следовательно, и к потерям электроэнергии на побочные процессы. Для предотвращения образования на поверхности электрода окисной пленки предлагается менять полярность электродов.

В работах [69, 70] отмечено, что с увеличением скорости движения воды увеличивается количество растворенного анодного материала, предотвращается образование на нем окисных пленок и осадков, уменьшается поляризация и расход электроэнергии. Это объясняется тем фактом, что увеличивая скорость движения жидкости, происходит вынос хлопьев гидроокиси металлов, уменьшается толщина диффузионного приэлектродного слоя, а также сокращается газонакопление в жидкости.

Таким образом, установлено, что с повышением концентрации взвешенных веществ более 100 мг/л эффективность электрокоагуляции снижается; с уменьшением расстояния между электродами расход энергии на анодное растворение металла уменьшается. Электрокоагуляцию рекомендуют проводить в нейтральной или слабощелочной среде при плотности тока не более 10 А/м, расстоянии между электродами не более 20 мм и скорости движения воды не менее 0,5 м/с [71, 72].

Метод электрокоагуляции эффективен при выделении хрома [73]. При электрокоагуляционной обработке сточных вод с использованием растворимых стальных анодов можно осуществлять восстановление шестивалентного хрома, а также проводить соосаждения ионов тяжелых и цветных металлов на гидроксиде железа.

В работах [69, 70, 74] авторами были определены следующие основные параметры процесса электрокоагуляции по осаждению ионов тяжелых металлов из сточных вод: достижение величины рН начала гидратообразования ионов тяжелых металлов, находящихся в обрабатываемой воде; переходом в раствор

такого количества железа, которого было бы достаточно для соосаждения присутствующих в воде ионов тяжелых металлов. Удельные затраты железа в граммах на 1 г осаждаемого иона при электрокоагуляционной очистке составили: от меди 3 - 3,5, от цинка – 2 - 3, от никеля – 5 - 6, при рН 4 - 6 обрабатываемых сточных вод [29]. Также установлено, что при исходной величине $\text{pH} < 2$ электрокоагуляционная очистка сточных вод от ионов тяжелых металлов становится технически и экономически неоправданным процессом из-за большого расхода железа [74].

Извлечение ионов тяжелых металлов из сточных вод возможно не только за счет гидратации и сорбции на поверхности гидроксида железа, но и за счет образования труднорастворимых соединений тяжелых металлов с железом [75].

Метод электрокоагуляции применяется для очистки сточных вод от мелкодисперсных нерастворимых примесей, от масел, нефтепродуктов [76], соединений хрома, тяжелых и цветных металлов, а также метод находит применение в процессах осветления, умягчения и обеззараживания воды [77].

Можно отметить следующие достоинства метода:

- очистка до требований ПДК от соединений Cr (VI);
- высокая производительность;
- простота эксплуатации;
- малые занимаемые площади;
- малая чувствительность к изменениям параметров процесса;
- отсутствие потребности в реагентах
- получение шлама с хорошими структурно – механическими свойствами

[71, 72].

К недостаткам метода относятся:

- не достигается ПДК при сбросе в водоемы рыбохозяйственного назначения;
- высокий расход электроэнергии;
- значительный расход металлических растворимых анодов;
- пассивация анодов;

- невозможность извлечения из шлама тяжелых металлов из-за высокого содержания железа;
- невозможность возврата воды в оборотный цикл из-за повышенного солесодержания;
- необходимость предварительного разбавления стоков до суммарной концентрации ионов тяжелых металлов 100 мг/л [33, 71, 72].

1.2.3. Электрохимическое окисление

Основные преимущества электрохимического окисления это незначительное воздействие на окружающую среду, а также эффективность и селективность процесса, которые регулируются выбором типа электрода, конфигурацией электролизера, подбором рабочих параметров процесса (рН, температура, состав электролита, прилагаемое напряжение, сила тока).

Процесс электрохимического окисления протекает на положительном электроде – аноде; ионы отдают электроны, т.е. протекает реакция электрохимического окисления. На отрицательном электроде – катоде происходит присоединение электронов, т.е. протекает реакция восстановления.

Непосредственное окисление и восстановление загрязнений на электродах является сложным процессом и его возможность зависит от следующих факторов:

- материала и потенциала электродов;
- формы нахождения примесей в воде (ионной, молекулярно-растворенной или коллоидной);
- химический состав примесей;
- рН, интенсивности перемешивания, температуры обрабатываемых растворов;
- конструкции аппарата для электрохимической обработки воды [78].

Природные и сточные воды имеют сложный состав загрязнений: соли, различные минеральные и органические вещества, коллоиды, взвеси. Возможность очистки воды от загрязнений путем электрохимической

обработки устанавливается, как правило, экспериментально. При наличии в воде хлор-ионов на аноде возможно выделение хлора одновременно с кислородом. Соотношение выделяемого кислорода и хлора зависит от концентрации хлор-иона в воде, а также материала анода и величины напряжения электролиза. Чем выше концентрация хлор-иона и выше плотность тока (выше напряжение) тем больше выделяется хлора [78].

В качестве анодов используют электрохимически нерастворимые материалы: графит, магнетит, диоксиды свинца, марганца и рутения, которые наносят на титановую основу [79]. Из металлических анодов чаще всего применяются платина и ее сплавы. Основным недостатком – высокая стоимость. С целью экономии используют аноды, в которых платина наносится тонким слоем на основу, сохраняющую пассивное состояние за счет существования на ее поверхности оксидных пленок. Наибольшее распространение в качестве основы получил титан. Хорошие механические свойства позволяют изготавливать из титана аноды любой конструкции. Широкое применение находят композиционные аноды, их поверхность состоит из оксидов двух или более металлов. Самый известный анод этого типа – оксидный рутениево-титановый анод (товарный знак ОРТА). ОРТА состоит из титановой основы, на которую нанесен активный слой, состоящий из диоксида рутения RuO_2 и диоксида титана TiO_2 . Кроме высокой коррозионной стойкости, электрод характеризуется низким перенапряжением выделения хлора и кислорода (ниже, чем на платине) [80].

Катоды изготавливают из молибдена, сплава вольфрама с железом или никелем, из графита, нержавеющей стали и других металлов, покрытых молибденом, вольфрамом или их сплавами. Процесс проводят в электролизерах с диафрагмой и без нее [79]. В случае разделения анодного и катодного пространств эффект очистки возрастает.

Применение электрохимической очистки наиболее целесообразно при относительно высокой электропроводности растворов, обусловленной наличием в сточных водах кислот, щелочей или солей (при значениях рН

сточных вод, лежащих в нейтральной области, их общее солесодержание должно составлять не менее 0,3 г/л) [81].

Метод электрохимического окисления загрязнителей водных растворов имеет следующие преимущества перед реагентной обработкой и другими физико-химическими способами:

- позволяет извлекать ценные металлы;
- упрощает технологическую схему очистки;
- позволяет уменьшить производственные площади, необходимые для размещения очистных сооружений.

Электрохимические способы очистки сточных вод могут применяться на локальных установках при относительно небольших расходах воды. В нашей стране электрохимические способы применяют для очистки сточных вод от цианидов на предприятиях машиностроительного и металлообрабатывающего профиля, для удаления красителей и поверхностно-активных веществ из сточных вод предприятий легкой промышленности, а также для электрохимического извлечения меди и других металлов из высоко- и малоконцентрированных сточных вод [81].

1.2.4. Кавитация

Кавитация - образование в капельной жидкости полостей, заполненных газом, паром или их смесью (так называемых кавитационных пузырьков, или каверн). Кавитационные пузырьки образуются в местах понижения давления в жидкости ниже критического значения $P_{кр}$ ($P_{кр}$ приблизительно равно давлению насыщенного пара этой жидкости при данной температуре) [82, 83].

Природа кавитации может быть акустической, возникающей при прохождении через жидкость акустических колебаний, ультразвуковых волн и гидродинамической, возникающей за счет местного понижения давления в потоке жидкости при обтекании твердого тела, в момент разрыва сплошности жидкой среды [83 - 85].

Для получения акустической кавитации требуются дорогостоящие, мощные ультразвуковые генераторы. Кавитация в этом случае образуется только в непосредственной близости от источника звуковых волн и занимает в общей массе жидкости незначительный объем. Вдобавок возникновение и развитие кавитации в непосредственной близости от источника звуковых волн разрушительно действует на генератор, снижая его работоспособность [86].

При понижении давления в воде ниже давления насыщенного пара (например, при сужении канала и последующем его расширении), а также вследствие возникновения больших скоростей в потоке движущейся жидкости, происходит образование микроскопических кавитационных пузырьков.

Присутствующие в потоке жидкости пузырьки газа или пара, попадая с потоком в область давления меньше критического, начинают расти. В зоне пониженного давления рост прекращается, и пузырьки начинают уменьшаться. Если в пузырьках содержится достаточно много газа, то при достижении ими минимального радиуса, они восстанавливаются и совершают несколько циклов затухающих колебаний, а если мало, то пузырек схлопывается полностью в первом цикле [87, 88]. Чем меньше газа в пузырьке, тем быстрее происходит его сокращение и тем сильнее сопровождающий его звуковой импульс.

Внутри схлопывающихся кавитационных пузырьков возникают высокие значения давления и температуры, что приводит к протеканию реакции разложения воды с образованием H_2O_2 , $OH\cdot$ и $H\cdot$ радикалов, способных вызвать различные окислительно-восстановительные реакции [89, 90]. Образование $OH\cdot$ и $H\cdot$ радикалов так же происходит вследствие ударной волны, образовавшейся после схлопывания кавитационных пузырьков [91, 92].

При резком изменении температуры атомы водорода и гидроксильные радикалы рекомбинируют, образуя перекись водорода и молекулярный водород. Если при этом в воде имеются какие-либо примеси, то могут происходить различные химические реакции [7, 93, 94].

В настоящее время экспериментальное определение количества схлопывающихся микропузырьков и их размеров представляет трудную задачу,

и пока достоверно неизвестно, какие радикалы, в каком количестве, и с какой скоростью они генерируют. Можно предположить, что в отдельно взятом КМП, в газовой фазе, при быстро меняющемся давлении и температуре, могут одновременно протекать более 250 радикальных химических реакций, с участием различных частиц H_2O , O_2 , O_3 , H_2O_2 , N_2 , H_2 , $HO\cdot$, $HO_2\cdot$, $O_2\cdot$, $O\cdot$, $H\cdot$, NO , NO_2 и т.д., Таким образом, коллапсирующие микропузырьки можно рассматривать, как микрохимические реакторы, создающие экстремальные условия для активации различных физико-химических процессов и протекания множества окислительно-восстановительных реакций, не осуществимых при нормальных условиях [95].

Таким образом, основным параметром воздействия кавитации на обрабатываемую среду можно назвать количество пузырьков и их схлопывание. На процесс схлопывания пузырьков оказывают влияние многие факторы: конструкция аппарата, скоростной режим потока, стадия развития кавитации на момент схлопывания. Определение данных параметров возможно визуально и, как правило, закладывается в конструкцию генератора кавитации, а также режима его работы [83].

Состояние среды, в которой генерируется кавитация, согласно работе [96] неоднозначно влияет на процесс. Присутствие примесей в системе может как ослабить, так и интенсифицировать процесс кавитации. Присутствие твердых частиц способствует образованию дополнительных центров для зарождения кавитации, увеличивая кавитационную активность, а, следовательно, и химические эффекты. В работе [97] отмечено, что солевой состав среды также оказывает значительное воздействие на химические процессы, протекающие при кавитации. Присутствие солей увеличивает давление насыщенных паров среды и увеличивает поверхностное натяжение, что приводит к увеличению интенсивности схлопывания кавитационных пузырьков [98, 99]. На скорость химических реакций, протекающих в условиях кавитации в растворах, влияет рН среды.

Исследования по изучению гидродинамической кавитации показывают, что такой параметр как входное давление является легко измеряемым, но не определяющим, т.к. различные устройства позволяют проводить обработку потока жидкости при давлениях выше 130 атмосфер [97]. Для процессов водоочистки наиболее энергетически выгодно применение низконапорной гидродинамической кавитации ($P \leq 10$ атм), однако необходимость длительной обработки сохраняется. Новые возможности для интенсификации процессов окисления открываются при комбинированном использовании кавитационного воздействия и других окислительных процессов [100].

Таким образом, кавитационная обработка водных растворов приводит к интенсификации процесса окисления органических и неорганических соединений, а также к механическому разрушению микроорганизмов [101].

Для данной технологии не требуется применения реагентов и других расходных материалов, возможна быстрая обработка воды при высоком расходе. Также возможна очистка и опреснение морской воды с получением воды питьевого назначения [102].

1.2.5. Озонирование

Одной из «экологически чистых» технологий является технология очистки с помощью озона. К озонированию относят как процессы окисления органических и неорганических соединений или обезвреживания растворенным в воде озоном, так и окислительные процессы, протекающие при участии гидроксильных радикалов, образующихся в результате химических трансформаций озона.

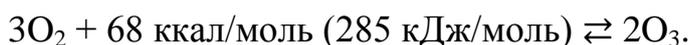
Озон является одним из самых сильных природных окислителей. Его окислительно-восстановительный потенциал (2,07 В) уступает лишь потенциалу фтора (2,8 В) и ОН-радикалов (2,38 В). Также он является сильнейшим дезинфицирующим агентом [2, 103].

Образование гидроксильных радикалов в результате трансформации озона в водной среде увеличивается в присутствии пероксида водорода,

катализаторов, активированного угля, при совмещении озонирования с ультрафиолетовым облучением и ультразвуковой обработкой [104].

Для генерации озона наиболее эффективным является барьерный разряд, когда в промежутке между электродами расположен диэлектрик с диэлектрической постоянной 2 – 10 [2].

Образование озона проходит по следующей реакции:

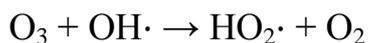
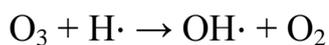


Молекула O_3 неустойчива и в воздухе самопроизвольно за несколько десятков минут превращается в O_2 с выделением тепла. В водных растворах он разлагается значительно быстрее, чем в газовой фазе. Период полураспада молекулярного озона варьируется от нескольких секунд до нескольких минут [105, 106]. Озон обладает большим запасом энергии и сравнительно легко отдает атом кислорода [107]. В результате своей высокой реакционной способности озон нестабилен в воде. Скорость превращения озона в кислород существенно зависит от температуры.

Устойчивость озона в воде играет важную роль для его эффективного использования. В работе [108] была изучена кинетика распада и стабилизации озона в воде и водных растворах, а также влияние качества воды (деионизованная, дистиллированная и водопроводная) на устойчивость озона. Было установлено, что константа скорости распада озона падает в ряду: водопроводная вода > дистиллированная вода > деионизованная вода суммарно в 9 раз. Выявленная закономерность говорит об участии примесей на процесс разложения озона при слабой очистке водных растворов.

Для получения озона используют воздух или кислород. При получении озона из воздуха параллельно реакциям образования озона, идут реакции образования окислов азота, которые, попадая в воду, ухудшают её качество [2]. Эффективность образования озона снижается, когда в воздухе или кислороде присутствуют пары воды. Протекают побочные реакции озона и Н и ОН радикалов, образованных вследствие разряда молекулы воды [2].



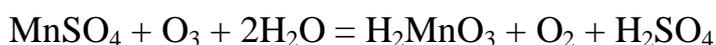
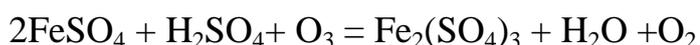


В генераторах озона достигнута концентрация озона до 12–15% по объёму в кислороде, и до 2% в воздухе. Выделяют два основных механизма химических реакций в воде с участием озона: непосредственное окисление озоном (медленный процесс, имеющий место при низких рН) и радикальный механизм с участием радикалов и активных частиц, образующихся при разложении и взаимодействии озона с водой (этот механизм начинает играть роль при нейтральных и щелочных рН). Радикалы и активные частицы реагируют с более широким спектром веществ, способствуя более полному их окислению [2].

Озон окисляет как органические, так и неорганические вещества, растворенные в воде. Дозы озона, в зависимости от состава обрабатываемой воды, составляют от 0,5 до 5 мг/л, время реакции озono-воздушной смеси с водой для эффективного окисления примесей — от 1–2 до 10–15 мин [109].

Взаимодействие органических соединений с озоном характеризуется многостадийными превращениями с образованием промежуточных продуктов, имеющих различную реакционную способность по отношению к участвующим в процессе окислителям. На практике не удается, как правило, завершить окисление полной минерализацией имеющихся в растворе органических соединений. Отсюда возникает необходимость контроля качества воды после озонирования по ряду химических и санитарно-гигиенических показателей [2].

Соединения металлов окисляются озоном до соединений высшей валентности. Например, реакция с соединениями железа и марганца протекает по следующей схеме [110]:



Эффективность удаления железа при озонировании зависит от дозы озона: чем выше доза озона, тем меньше остаточная концентрация железа в

очищенной воде. Во многих случаях даже при небольших дозах озона достигается практически полное удаление железа. Эффективность удаления марганца из воды различных водоисточников существенно отличается. При невысоких концентрациях марганца в воде отчетливо выделяется область оптимальных значений доз озона в интервале 0,5 – 2 мг/л. Концентрация марганца в воде в этих условиях уменьшается на 50 – 80%. При увеличении дозы озона эффективность удаления марганца снижается, наблюдается повышение его концентрации. Это объясняется тем, что при оптимальной дозе озона степень окисления марганца такова, что он присутствует в воде в виде нерастворимых соединений гидроксида и диоксида (Mn^{4+}), которые легко удаляются при фильтровании. При повышении степени окисления марганец из нерастворимой формы вновь переходит в растворимую (Mn^{7+} перманганат). $Mn^{4+} + 3e^- = Mn^{7+}$ Растворенный в воде озон может образовывать ряд активных частиц, из которых наиболее важными являются гидроксильный ($OH\cdot$) и озонидный ($O_3\cdot$) радикалы. В водных растворах возможно также образование других активных частиц (O_2 , O , $HO_2\cdot$, H_2O_2). Однако, не смотря на образование большого набора различных активных частиц с высокой окислительной способностью, повлиять на эффективность очистки воды эти частицы не могут из-за малого времени жизни и низкой концентрации [2].

Таким образом, можно отметить основные достоинства озонирования. Озон убивает все известные микроорганизмы в 300-3000 раз быстрее, чем любые другие дезинфекторы, действует очень быстро - в течение нескольких секунд, удаляет неприятные запахи и привкус, вырабатывается на месте, не требуя хранения и перевозки, не меняет pH воды [111].

К недостаткам озонирования можно отнести: дороговизна озонатора, стоимость растет в геометрической прогрессии в зависимости от производительности; необходимость специальной подготовки воздуха (осушка) или работа на кислороде; недостаточная способность озона к разрушению фенольных соединений; необходимость длительного контакта озона с загрязнителем в случае комплексных соединений; озон – токсичный газ,

поэтому любое его использование требует тщательного контроля техники безопасности; из-за насыщения воды озono-воздушной смесью она приобретает высокую окислительную способность и становится коррозионно-активной, что требует использования специального оборудования и материалов; непродолжительность воздействия, связанное с тем, что озон быстро разлагается в воде [111].

Следует также отметить, что при относительно высокой стоимости первичных капитальных затрат эксплуатационные затраты связаны только с потреблением электроэнергии (в среднем 0,05– 0,07 кВт на 1 г озона). Таким образом, проведенный литературный обзор, показывает, что использование озонирования для очистки воды весьма перспективный метод.

1.2.6. Плазменные процессы

Плазма в системе с конденсированной фазой может быть реализована следующими способами: 1) плазма в объёме над поверхностью раствора; 2) плазма разряда, замыкающегося на проводящий раствор; 3) плазма разряда, возникающего в парогазовом промежутке вблизи электродов, погружённых в раствор электролита, или в сужении электролитической ячейки. Наиболее легко реализуемы коронный, тлеющий и барьерный разряды атмосферного давления. Большинство исследований процессов очистки сточных от органических соединений (чаще всего фенолов, СПАВ и углеводородов нефти) выполнено или диэлектрическом барьерном разряде (ДБР), или в тлеющем разряде атмосферного давления [112].

Под воздействием плазмы образуются заряженные частицы, элементы в возбужденном состоянии, ударные волны, ультразвуковые колебания, радикалы, пероксиды, ультрафиолетовое излучение и вода в суперкритическом состоянии (вследствие локального нагрева жидкости). При использовании воздуха или паров воды для производства плазменного разряда образуется озон, а в результате его трансформации - гидроксильные радикалы [113]. Последние также образуются при непосредственной бомбардировке

электронами молекул воды. При наличии такого количества факторов, обуславливающих воздействие на загрязняющие вещества, плазма оказывается весьма эффективным инструментом их устранения [114].

При использовании импульсных электрических разрядов в газе возникает особый вид плазмы – холодная плазма, которая имеет ряд особенностей, отличающих ее от других. Емкость с такой плазмой может не быть нагретой «на ощупь» по сравнению с температурой окружающей среды. Поэтому газоразрядную плазму называют низкотемпературной или холодной [115].

Применение низкотемпературной плазмы менее энергозатратно (удельные энергозатраты составляют 10 - 20 кВт на кубический сантиметр разрядного промежутка) и при малом объеме разрядной камеры плазмохимического реактора затраты электроэнергии относительно небольшие [115].

Метод очистки, обеззараживания и доочистки сточных вод различного происхождения плазмой газового разряда заключается в одновременном воздействии на воду или водный раствор электромагнитного излучения (в инфракрасной, ультрафиолетовой и видимой областях спектра), ударных акустических волн, потоков заряженных частиц, а также переменного электрического и магнитного поля [115]. Плазменная технология позволяет очищать промышленные сточные воды с исходной концентрацией загрязняющих веществ до нескольких грамм на литр и осуществлять сброс очищенной воды в открытые водоемы [116].

При обработке технологических вод плазменным методом также могут быть использованы мобильные передвижные установки, в которых с помощью плазменного метода поверхностные или грунтовые воды очищаются от химических загрязнителей и обеззараживаются до ПДК воды питьевого качества [117]. Исследований в этой области достаточно много.

В работе [118] исследованы процессы очистки реальных поверхностных вод от органических загрязнителей в плазме барьерного разряда. Отмечено, что потенциальная токсичность талых и дождевых сточных вод, содержащих ионы

аммония, хлориды, нефтепродукты, фенолы и карбоновые кислоты (в пересчете на CH_3COOH), после плазменной обработки уменьшается.

Показана эффективность плазмы для очистки сточных вод текстильной промышленности от красителей. Методами моделирования показана конкурентоспособность схемы очистки воды с использованием плазмы в комбинации с традиционными методами [114].

Качественно новым направлением является совмещение эффектов плазмы барьерного разряда и свойств соединений, проявляющих каталитические свойства. Катализатор в этом случае вводится или непосредственно в обрабатываемый раствор (например, реактив Фентона, что не всегда играет положительную роль, так возможно вторичное загрязнение воды, в частности, солями железа). В другом подходе катализатор наносится на гидрофильный материал, располагаемый на одном из электродов. В качестве катализаторов используются оксиды Ni, Ti, Ag и т.д. Причём катализатор должен быть устойчив к воздействию не только активных частиц плазмы, но и к продуктам разложения тех или иных соединений растворённых в воде. Таким образом, в совмещенных плазменно-каталитических процессах, как скорость разложения, так и выходы продуктов разложения увеличиваются. Такие процессы целесообразно использовать для очистки воды от устойчивых к плазменному воздействию соединений, например от лаурилсульфата натрия, или при очистке сточных вод с высоким содержанием органических соединений [119].

В работе [116] отмечены преимущества плазменной очистки промышленных сточных вод перед используемыми технологиями, среди них: конструктивными: модульная структура; мобильность; адаптивность по производительности; адаптивность к максимальным нагрузкам; небольшой физический объем оборудования, отсутствие больших емкостей; легкая интегрируемость в действующую инфраструктуру; эксплуатационными: высокая степень автоматизации; отсутствие химических реагентов; техническими: универсальность по видам и комбинациям загрязнителей; эффективность в широком диапазоне исходных концентраций загрязнителей;

высокая эффективность очистки; экономическими: минимальные капитальные затраты; высокие показатели по критерию «эффективность-стоимость»; низкие эксплуатационные расходы.

1.3. Выводы из литературного обзора и выбор направлений исследований

Проведён анализ современных методов безреагентной очистки водных растворов. Достоинства и недостатки рассмотренных методов представлены в таблице 1.2.

Таблица 1.2. Сравнительные характеристики методов очистки сточных вод

<i>Метод</i>	<i>Достоинства</i>	<i>Недостатки</i>
1. Электрофлотация	1.Очистка до требований ПДК. 2.Незначительный расход реагентов. 3.Простота эксплуатации. 4.Малые площади, занимаемые оборудованием. 5.Возможность возврата ИТМ до 96%. Возможность очистки от жиров, масел и взвешенных частиц. 6. Высокая скорость (5 – 10 мин) и степень (до 99 %) очистки. 7.Высокая сочетаемость с другими методами. 8.Отсутствие вторичного загрязнения.	1.Незначительное (до 30%) снижение солесодержания очищаемых стоков. 2.Аноды из дефицитного материала. 3.Необходимость разбавления концентрированных вод.
2. Электрокоагуляция	1.Очистка до требований ПДК 2.Высокая производительность. 3. Простота эксплуатации. 4. Малые площади, занимаемые оборудованием. 5. Малый расход реагентов.	1. Не достигается ПДК при сбросе в водоемы рыбохозяйственного назначения. 2. Значительный расход электроэнергии. 3. Значительный расход

<i>Метод</i>	<i>Достоинства</i>	<i>Недостатки</i>
	6. Малая чувствительность к изменениям параметров процесса.	металлических растворимых анодов. 4. Невозможность возврата воды в оборотный цикл из-за повышенного солесодержания. 5. Затруднения при извлечении из шлама ценных металлов из-за высокого содержания железа. 6. Потребность в значительных площадях для шламоотвалов. 7. Необходимость предварительного разбавления стоков до суммарной концентрации по ионам тяжелых металлов 100 мг/л.
3. Электрохимическое окисление	1. Отсутствие шлама. 2. Простота эксплуатации 3. Малые площади, занимаемые оборудованием. 4. Возможность извлечения металлов из концентрированных стоков. 5. Отсутствие расхода реагентов.	1. Не обеспечивает достижение ПДК при сбросе в водоемы рыбохозяйственного назначения. 2. Аноды из дефицитного материала. 3. Неэкономичность очистки разбавленных стоков.
4. Кавитация	1. Возможность обеззараживания стоков 2. Возможность совместного удаления различных по природе примесей. 3. Возможность разрушения органических загрязнений. 3. Отсутствие вторичного загрязнения очищаемых вод. 4. Малые площади, занимаемые оборудованием. 5. Отсутствие расхода	1. Дороговизна и специфичность оборудования. 2. Область применения ограничена металлами переменной валентности, окисляющимися органическими соединениями и микроорганизмами. 3. Малая производительность.

<i>Метод</i>	<i>Достоинства</i>	<i>Недостатки</i>
	реагентов.	
5. Озонирование	1. Возможность быстрого обеззараживания стоков 2. Не меняет рН воды. 3. Отсутствие вторичного загрязнения очищаемых вод. 4. Малые площади, занимаемые оборудованием. 5. Отсутствие расхода реагентов.	1. Дороговизна оборудования для очистки большого объёма стоков. 2. Необходимость специальной подготовки воздуха (осушка) или работа на кислороде. 3. Необходимость длительного контакта озона с загрязнителем в случае комплексных соединений. 4. Озон – токсичный газ; контроль техники безопасности. 5. Непродолжительность воздействия.
6. Плазменный метод	1. Возможность обеззараживания стоков 2. Возможность совместного удаления различных по природе примесей. 3. Возможность разрушения органических загрязнений. 3. Отсутствие вторичного загрязнения очищаемых вод. 4. Малые площади, занимаемые оборудованием 5. Отсутствие расхода реагентов.	1. Дороговизна и специфичность оборудования. 2. Высокие энергозатраты. 3. Область применения ограничена металлами переменной валентности, окисляющимися органическими соединениями и микроорганизмами. 4. Малая производительность.

Из рассмотренных электрохимических методов можно выделить электрофлотационный и метод электрохимического окисления. Важными показателями данных методов является отсутствие вторичного загрязнения и отсутствие расхода реагентов. Однако для них требуются дорогостоящие анодные материалы.

Метод электрокоагуляции характеризуется значительным расходом электроэнергии и растворимых металлических анодов.

В то же время, анализ литературных источников и опыт промышленной эксплуатации электрофлотационных установок показали несомненное преимущество метода электрофлотации перед электрокоагуляцией (табл. 1.3) [53].

Из физико-химических методов следует выделить кавитационную обработку водных растворов. Для данной технологии не требуется применения реагентов и других расходных материалов, возможна быстрая обработка воды при высоком расходе. Также возможна очистка и опреснение морской воды с получением воды питьевого назначения [102].

По природе воздействия на очищаемую воду плазменный метод близок к кавитации, но, в отличие от неё, характеризуется очень высокими энергозатратами.

Таблица 1.3. Сравнительная оценка электрофлотационного и электрокоагуляционного методов очистки сточных вод

<i>Параметр</i>	<i>Метод очистки</i>	
	<i>Электрокоагуляция</i>	<i>Электрофлотация</i>
Энергозатраты, кВт ч/м ³	1-1,5	0,03 – 0,1
Степень очистки, %	80 – 95	95 – 99
Вторичное загрязнения воды	Fe 1 мг/л	Отсутствует
Вторичное загрязнение твёрдых отходов (ИТМ)	30% (Cu, Ni, Zn, Cr)	Отсутствует
Режим эксплуатации	Периодический	Непрерывный.
Расход материалов и реагентов	Fe – анод (5 – 10 дней)	Ti – анод (до 10 лет)
Производительность, м ³ /ч	До 5	5 – 50
Осадок гальванического шлама	Пульпа 98 – 99,9 % влажности	Пенный продукт 92,5 – 96,5% влажности

Для проведения озонирования необходимы специальная подготовка воздуха, длительный контакт озона с примесями, а также непродолжительность его воздействия в связи с тем, что озон быстро разлагается в воде [111].

Таким образом, в качестве наиболее перспективных методов для извлечения из водных растворов металлов переменной валентности можно выделить следующие методы: электрофлотация, электрохимическое окисление и кавитация. Отмечено, что такие методы весьма эффективны, не загрязняют окружающую среду химическими веществами, достаточно просты в использовании.

На рисунке 1.1 представлены варианты очистки водных растворов, сочетающие методы окисления и извлечения металлов переменной валентности.

Целесообразность выбора того или иного метода и схем очистки водных растворов зависит от таких параметров как концентрация загрязняющих веществ, состав и объём стоков, технологические требования к очищенной воде, экономические показатели.

В связи с этим исследование выбранных методов с целью определения основных параметров, позволяющих повысить эффективность извлечения ионов металлов переменной валентности из водных растворов, а также предложить возможные технологические схемы, сочетающие выбранные методы очистки воды, является актуальной задачей.

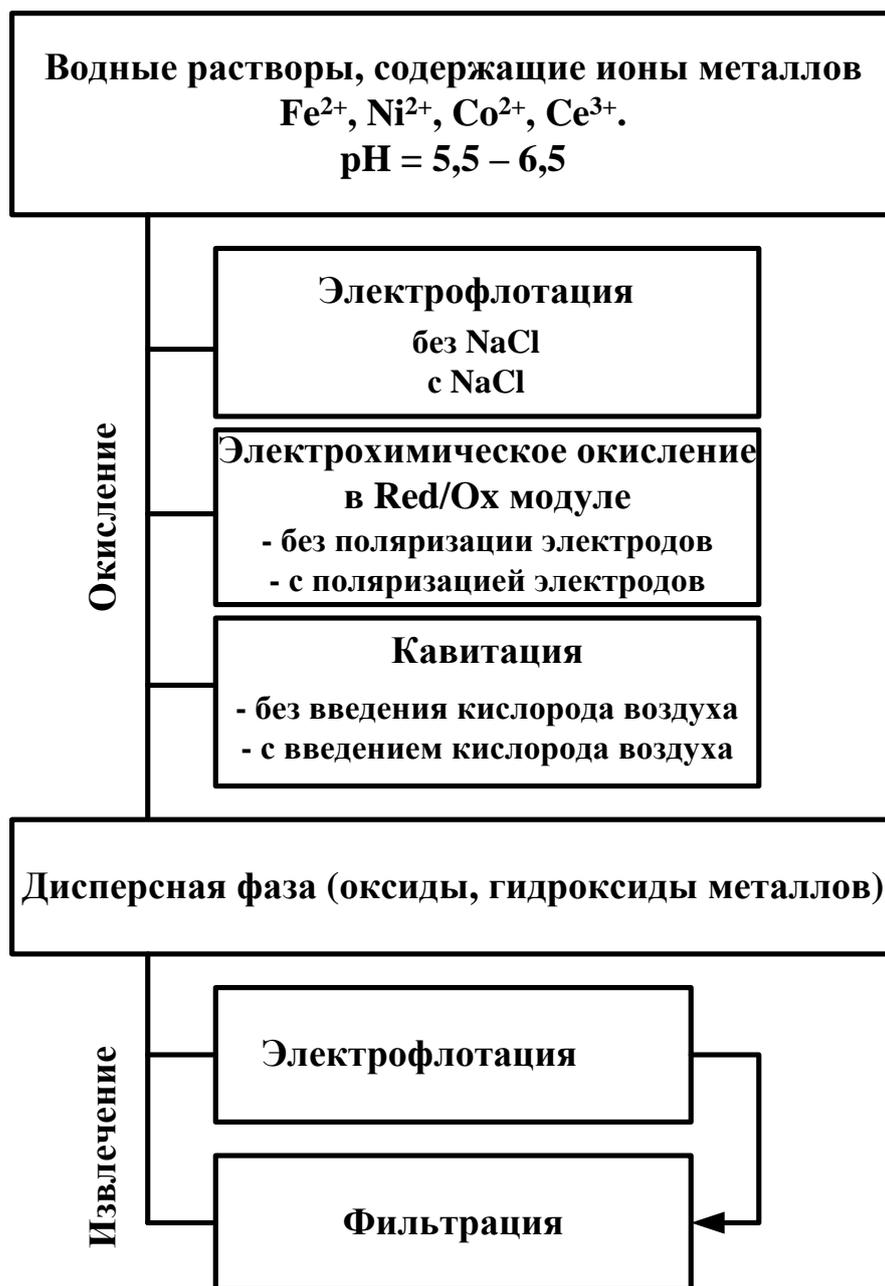


Рисунок 1.1. Схема очистки водных растворов от металлов переменной валентности

2. МЕТОДИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

2.1. Методика приготовления рабочих растворов

Целью проведения экспериментов является определение основных параметров для исследуемых методов очистки водных растворов: электрофлотации, кавитации и электрохимического окисления в Red/Ox модуле примесей металлов.

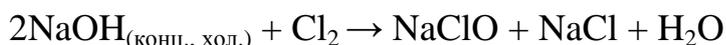
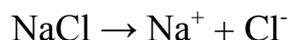
Перед началом каждого эксперимента готовили рабочие растворы. Для этого в дистиллированную воду вводили расчётное количество стандартных концентрированных растворов NiSO₄, FeSO₄, CoCl₂, Ce(NO₃)₃ и Ce(SO₄)₂, а также NaCl (с концентрацией от 1 до 10 г/л) и Na₂SO₄ (1 г/л) до достижения концентрации по ионам металлов 5 – 1800 мг/л (индивидуально).

Эффективность извлечения ионов металлов из водных растворов оценивается степенью извлечения α , которая рассчитывается по формуле:

$$\alpha = \frac{C_{\text{исх}} - C_{\text{кон}}}{C_{\text{кон}}} \cdot 100\% ,$$

где $C_{\text{исх}}$, $C_{\text{кон}}$ исходная и конечная концентрации металла в растворе до и после извлечения металлов, мг/л.

С целью повышения эффективности окисления исследуемых металлов при электрофлотационной очистке и очистке с использованием электрохимического модуля вводили 1 – 10 г/л NaCl, для образования в растворе дополнительного окислителя:



Образующийся гипохлорит натрия является сильным окислителем.

Для приготовления исследуемых растворов использовали реактивы марки «ч» и «хч».

2.2. Методика проведения лабораторного эксперимента электрофлотационной очистки водных растворов

Лабораторные исследования по электрофлотационной очистке водных растворов проводили в непроточном электрофлотаторе с нерастворимым анодом (рис. 2.1).

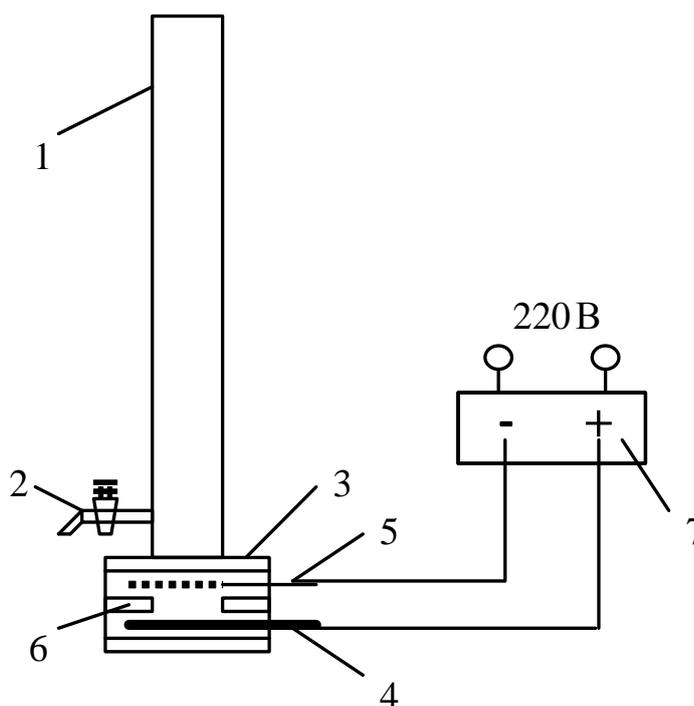


Рисунок 2.1. Схема лабораторной электрофлотационной установки периодического действия: 1 – колонна электрофлотатора, 2 – вентиль; 3 – электродный блок; 4 – анод; 5 – катод; 6 – резиновая прокладка; 7 – источник постоянного тока

Колонна электрофлотатора (1) с площадью поперечного сечения – 10 см^2 , выполнена из стекла. Объем обрабатываемого раствора – 500 мл. Вентиль отбора проб (2) располагается на высоте 40 мм от электродного блока (3). Электродный блок состоит из нерастворимого анода (4), выполненного из ОРТА (титановая основа с нанесенным слоем оксидов рутения и титана) и катода (5), выполненного из сетки нержавеющей стали с размером ячеек

0,5×0,4 мм. Электроды разделены резиновой прокладкой (6). Питание аппарата осуществляется с помощью источника постоянного тока НУ3010.

Основные электродные реакции. В нейтральной и кислой средах на аноде происходит разряд молекул воды с выделением кислорода и образованием ионов гидроксония H_3O^+ :



на катоде протекает электрохимическая реакция восстановления иона гидроксония с выделением водорода и образованием молекул воды:



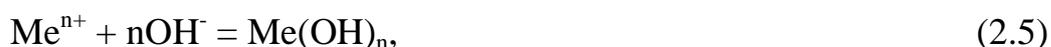
В щелочной среде на аноде в результате разряда гидроксид-ионов OH^- происходит образование молекул воды и выделение кислорода:



на катоде в результате разряда молекул воды выделяется водород и образуются гидроксид-ионы [42]:



В тоже время, наряду с процессами электрохимического разложения воды могут протекать реакции окисления металлов, находящихся в низших степенях окисления, кислородом, выделяющимся на аноде. При нейтральных и щелочных значениях pH возможно образование дисперсной фазы в виде гидроксидов окисленных форм металлов:



Образующиеся пузырьки водорода и кислорода, поднимаясь к поверхности обрабатываемого раствора, взаимодействуют с дисперсными

частицами загрязнений с образованием флотокомплексов «частица – пузырьёк электролитического газа». Плотность флотокомплексов меньше плотности воды, что обуславливает их подъем на поверхность обрабатываемого раствора и последующее образование пенного слоя (флотошлама), состоящего из газовых пузырьков, воды и дисперсных частиц труднорастворимых соединений металлов [42].

По окончании процесса через вентиль 2 осуществлялся отбор проб для определения остаточной концентрации ионов металлов в обрабатываемом растворе. В части экспериментов после проведения электрофлотационного процесса раствор фильтровали, удаляя из раствора малорастворимые соединения. Далее из фильтрата отбирали пробу раствора для определения содержания металла в нем.

Эффективность электрофлотационной очистки сточных вод оценивается степенью извлечения $\alpha_{эф}$, эффективность электрофлотационной очистки с последующей фильтрацией раствора - $\alpha_{эф+ф}$.

2.3. Методика проведения лабораторного эксперимента по очистке водных растворов в электрохимическом модуле с оксидными рутениево-титановыми электродами ОРТА

Модуль окисления примесей металлов имеет достаточно простую конструкцию, состоящую из корпуса и двух электродов – анода и катода (2), выполненных из титана с нанесенным слоем оксидов титана и рутения (ОРТА) (рис. 2.2).

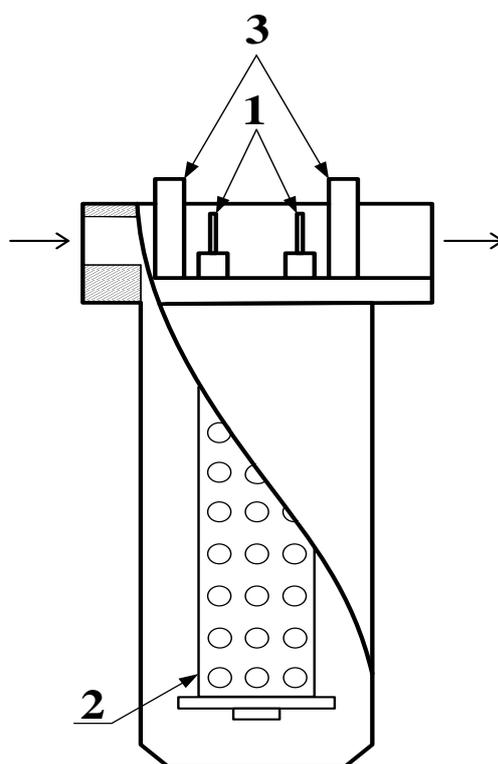


Рисунок 2.2. Электрохимический модуль окисления примесей металлов: 1 – токоподводы; 2 – цилиндрические перфорированные электроды; 3 – воздушные клапаны для отвода газов.

Электрохимический модуль для окисления примесей металлов имеет следующие параметры:

- материал электродов – ОРТА;
- тип электродов – соосно-цилиндрические ($d_1 = 60$, $d_2 = 70$ мм);
- рабочая поверхность электродов: $S = 2,2$ дм²;
- критическая плотность тока: $i_{кр.} = 1$ А/дм².

Окислительно-восстановительные процессы в электрохимическом модуле протекают на межфазной границе: поверхность электрода - раствор электролита. Оксиды металлов поверхности электрода должны обладать рядом физических и химических свойств: хорошей электронной проводимостью, коррозионной стойкостью, высокой каталитической активностью, селективностью, а также возможностью возвращения в исходное валентное состояние после проведения процесса (регенерация поверхности).

Режимы работы электрохимического модуля:

1) режим без наложения внешней поляризации во время процесса окисления металла, с предварительной обработкой поверхности электрода;

2) режим с наложением внешней поляризации, т.е. процесс окисления металлов протекал при постоянном токе.

В первом случае для перевода анода в окисленное состояние, электроды погружали в раствор, содержащий 1 г/л Na_2SO_4 в качестве электропроводящей добавки, и пропускали ток. Затем ток отключали, электроды переносили в раствор, содержащий ионы исследуемых металлов. Таким образом, в этом режиме работы модуля окисление ионов металлов происходит лишь в результате ОВР на границе оксидный электрод – раствор. Процесс окисления металлов протекал при постоянном перемешивании раствора и в отсутствии тока в системе [120].

Во втором случае процесс протекал непосредственно при прохождении тока через раствор электролита, содержащий ионы исследуемых металлов, а, следовательно, окисление ионов металлов возможно не только за счет кислорода, выделяющегося на аноде, но и при протекания ОВР на границе раздела фаз поверхность электрода – раствор.

Сила тока варьировалась от 0,1 до 0,5 А. Продолжительность обработки растворов – до 30 минут.

После проведения процесса окисления для разных режимов работы электрохимического модуля раствор фильтровали, удаляя из раствора малорастворимые соединения, преимущественно в виде $\text{Me}(\text{OH})_{(n+1)}$.

Эффективность процесса очистки водных растворов с использованием электрохимического модуля с последующим фильтрованием оценивали по степени извлечения α .

2.4. Методика проведения лабораторного эксперимента кавитационной очистки водных растворов

Схема лабораторной установки кавитационной обработки водных растворов представлена на рисунке 2.3.

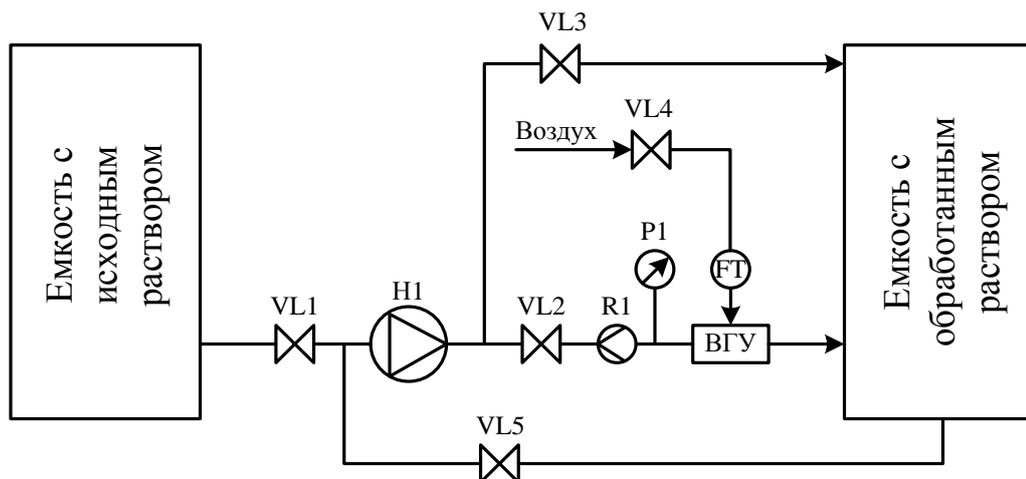


Рисунок 2.3. Схема лабораторной установки кавитационной обработки водных растворов: Н1 – насос, P1 – манометр, VL1 – VL5 – вентили, FT – ротаметр, R- расходомер, ВГУ – волновое гидродинамическое устройство.

При прохождении жидкости через волновое гидродинамическое устройство в обрабатываемой среде возникают пульсации давления с определенной частотой и амплитудой. Благодаря разрежению, создаваемому по оси потока жидкости в рабочей камере ВГУ в процессе волновой обработки имеется возможность эжектировать атмосферный воздух непосредственно в ВГУ [121].

При прохождении через ВГУ в жидкости реализуются как кавитационные, так и волновые эффекты. Так же в результате волновой обработки происходит максимальное насыщение воды кислородом воздуха. Все это приводит к интенсификации процесса окисления ионов металлов, содержащихся в воде. [121].

Далее вода из емкости с обработанным раствором поступает на фильтрование. Из фильтрата берется проба для анализа на содержание ионов металлов в растворе после обработки. Продолжительность кавитационной обработки растворов – до 15 минут.

Эффективность процесса очистки водных растворов с использованием кавитации с последующим фильтрованием оценивали по степени извлечения α .

2.5. Количественный анализ содержания металлов в водных растворах

2.5.1. Количественный анализ содержания металлов в водных растворах на атомно-абсорбционном спектрометре КВАНТ-АФА.

Определение концентрации металлов в растворах проводилось на атомно-абсорбционном спектрометре КВАНТ-АФА по стандартизированной методике.

Методом атомно-абсорбционного спектрального анализа возможно определение в растворах около восьмидесяти элементов в малых концентрациях с большой точностью, поэтому он широко применяется во многих областях науки. Метод предназначен для измерения массовых концентраций металлов в водных растворах с общей минерализацией не более 5 г/дм³ в одной пробе. Предел обнаружения большинства элементов в растворах при пламенной атомизации составляет 1 - 100 мкг/л, относительное стандартное отклонение достигает 0,2 - 0,5 %.

Принцип действия метода основан на переводе анализируемой пробы в атомарное состояние с помощью газовой горелки и распылителя и последующем измерении оптической плотности атомарных паров определяемого элемента в определенном спектральном диапазоне. По интенсивности поглощения света с характерной длиной волны атомным паром элемента определяется его концентрация. Источник света - лампа с полым катодом. Концентрации металлов определяются по градуировочным кривым, полученным по данным распыления в пламени стандартных градуировочных растворов. В таблице 2.1 указаны значения рабочего тока лампы и длин волн для определения концентраций основных металлов, изученных в работе.

Диапазоны определяемых концентраций исследуемых металлов представлены в таблице 2.2.

Таблица 2.1. Параметры процесса при определении концентраций основных металлов, изученных в работе, методом атомной абсорбции

Металл	Аналитическая линия, нм	Рабочий ток лампы, мА
Ni	232,0	4,3 – 4,7
Fe	248,3	4,4 – 4,8
Co	240,7	4,3 – 4,7

Таблица 2.2. Диапазоны определяемых концентраций основных металлов, изученных в работе, методом атомной абсорбции

Металл	Диапазон определяемых концентраций, мг/дм ³	Предел возможных значений погрешности результатов анализа, Δ , мг/дм ³	Допускаемое расхождение двух параллельных определений, D ₂ , мг/дм ³	Допускаемое расхождение двух результатов анализа, D ₂ , мг/дм ³
Ni	0,02+5,0	0,08 C + 0,008	0,10 C + 0,010	0,13 C + 0,012
Fe	0,02+0,5	0,06 C + 0,007	0,07 C + 0,010	0,08 C + 0,012
Co	0,02+5,0	0,08 C + 0,006	0,11 C + 0,008	0,13 C + 0,010

C – среднее арифметическое двух результатов анализа

Диапазон рН анализируемых растворов равен рН 1 – 2. Во избежание засорения капилляра распыляемые растворы не должны содержать взвешенных частиц. После каждого измерения следует распылять дистиллированную воду.

Если концентрация измеряемых металлов превышает верхнюю границу диапазона, то необходимо разбавление анализируемой пробы. регламентированному диапазону. Если концентрация измеряемых металлов в пробе меньше нижней границы диапазона, то допускается концентрирование пробы упариванием.

Содержание металлов в пробе (c , мг/л) рассчитывают следующим образом: $c = c_x - c_{\text{хол}}$, где c_x – результат фотометрирования пробы с неизвестной концентрацией (мг/л), полученной прямым отсчётом с табло прибора; $c_{\text{хол}}$ – результат фотометрирования в «холостом опыте», мг/л. Для двух параллельных определений получают два значения концентраций c_1 и c_2 и рассчитывают их среднее арифметическое. Допускаемые расхождения между параллельными определениями D_2 , вычисляются, подставляя среднее арифметическое в соответствующее выражение в **таблице 2.2**. Если расхождение между параллельными определениями не превышает допускаемого $(c_1 - c_2) < D_2$, то среднее арифметическое значение принимают за результат анализа. В противном случае анализ повторяют, используя резервную пробу. По среднему арифметическому значению концентрации рассчитывают абсолютную погрешность. Окончательный результат анализа представляют в виде $c \pm \Delta$ (мг/л) при $P = 0,95$ (доверительная вероятность) [53].

2.5.2. Количественный анализ содержания металлов в водных растворах на масс-спектрометре с индуктивно-связанной плазмой ИСП-МС

Масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой (ИСП-МС или ICP-MS – inductively coupled plasma mass spectrometry) на сегодняшний день считается одним из наиболее универсальных методов анализа элементного состава вещества. Метод ИСП-МС чрезвычайно быстрый, эффективный и высокочувствительный метод количественного одновременного определения большинства элементов в широком диапазоне концентраций. Метод предназначен для анализа жидких, твердых и газообразных проб с обширным спектром применений. Также с помощью данного метода возможно измерение с высокой точностью соотношений концентраций изотопов различных элементов. Масс-спектрометр с индуктивно связанной плазмой измеряет содержание большинства элементов периодической системы, однако этим

методом обычно не определяются такие элементы как H, He, C, N, O, F, Ne, Cl, Ar, Kr, Xe [122].

Определение концентрации металлов в растворах проводилось на масс-спектрометре с индуктивно связанной плазмой XSeries 2. Объекты анализа – водные растворы. Подходящая среда для анализа - разбавленная азотная кислота (2 – 5%). Сущность метода заключается в следующем. С помощью перистальтического насоса анализируемый раствор подается в распылитель, в котором потоком аргона превращается в аэрозоль. Аэрозоль через центральный канал плазменной горелки попадает в плазму, где под воздействием высокой температуры (7000 – 8000 К) вещества, содержащиеся в пробе, диссоциируют на атомы, которые затем ионизируются. Образовавшиеся положительно заряженные ионы проходят через систему ионной оптики в анализатор, где происходит фильтрация ионов по массе и детектирование интенсивности ионного потока. Полученный сигнал трансформируется в зависимость интенсивности от величины m/z [123].

Принципиальная схема квадрупольного масс-спектрометра с индуктивно связанной плазмой представлена на рисунке 2.4.

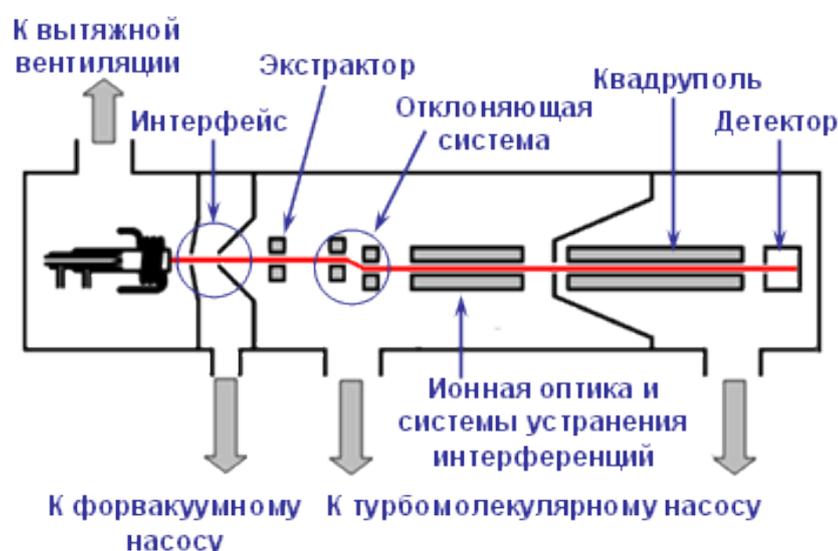


Рисунок 2.4. Принципиальная схема квадрупольного масс-спектрометра с индуктивно связанной плазмой.

Типичный квадрупольный ИСП-МС состоит из: системы ввода пробы, состоящей из перистальтического насоса и распылительной камеры, снабженной пневматическим распылителем; блока плазменной горелки, который подключается к вытяжной вентиляции для удаления озона, образующегося из кислорода воздуха под действием ультрафиолета, продуктов разложения образца и выделяющегося тепла; интерфейсной части, служащей для отбора ионов из плазмы и их транспорта в высоковакуумную часть масс-спектрометра; системы ионной оптики; квадрупольного масс-фильтра; детектора ионов [123].

Основные характеристики масс-спектрометра с индуктивно связанной плазмой XSeries 2 в стандартном режиме представлены ниже.

Чувствительность – отклик, который обеспечивает прибор в ответ на введение образца с определенной концентрацией аналита. Чувствительность выражается в имп/(сек·ppm) как интенсивность сигнала (имп/сек), генерируемого детектором при анализе образца с содержанием аналита 1 ppm (мг/л). Как правило, чувствительность указывают для трех диапазонов масс – легких, средних и тяжелых [123]. Чувствительность (Мимп•ppm/сек) на легких массах, определяемая по ${}^7\text{Li}$, – не менее 6, на средних по ${}^{59}\text{Co}$ – не менее 15 и на тяжелых по ${}^{115}\text{In}$ – 49, по ${}^{238}\text{U}$ – 80.

Фоновый сигнал характеризует эффективность работы интерфейса, ионной оптики и влияет на пределы обнаружения. Чем меньше значение фона, тем лучше. Фон определяет *эквивалентные фоновые концентрации (blank equivalent concentrations)*, которые непосредственно влияют на пределы обнаружения прибора [123]. Фон на массах 5, 110 и 220 а.е.м. менее 0,5 имп/сек для данного прибора.

Уровень оксидных ионов определяется по отношению интенсивностей сигналов CeO^+ к Ce^+ в ходе анализа настроечного раствора, содержащего ионы церия. Уровень оксидов не должен превышать 3 %. Двухзарядные ионы определяются по отношению $\text{Ba}^{++}/\text{Ba}^+$. Содержание двухзарядных ионов должно быть меньше 3% [123].

Стабильность выражается в виде стандартного отклонения результатов нескольких измерений в течение определенного промежутка времени [123]. Различают кратковременную стабильность (2 %) и долговременную стабильность (3 %).

Приборный предел обнаружения (ПО) определяют как минимально обнаруживаемую концентрацию, которой соответствует интенсивность аналитического сигнала, в три раза превышающая стандартное отклонение фонового сигнала (s_{ϕ}).

$$\text{ПО} = 3 \cdot s_{\phi} / S$$

где: S – чувствительность, т.е. угол наклона калибровочного графика.

Приведенное отношение часто используют в следующем виде:

$$\text{ПО} = 3 s_{\phi} c / (I_c / I_{\phi})$$

где: c – концентрация стандарта; I_c – интенсивность сигнала стандарта; I_{ϕ} – интенсивность сигнала фона.

Очевидно, что с возрастанием чувствительности прибора и уменьшением величины фонового сигнала и его флуктуации ПО понижается. Следует учитывать, что заявляемые ПО могут быть получены в идеализированных условиях – чистых комнатах с применением специально подготовленных реактивов и т.д. На практике такие пределы могут быть труднодостижимы, особенно для широко распространенных элементов, таких как натрий, кальций, кремний и т.д. По мере эксплуатации прибора ПО может расти, вследствие загрязнения прибора [123].

Изотопическая чувствительность характеризует величину вклада пика с массой m в интенсивность пиков с массами $(m + 1)$ и $(m - 1)$, который имеет место в силу неоднородности распределения ионов по энергиям, и составляет $10^{-6} (m-1)$, $5 \times 10^{-7} (m+1)$.

Динамический диапазон детектора – это отношение наибольшего сигнала, который может выдать детектор в линейном диапазоне к наименьшему полезному сигналу. Динамический диапазон: более 9 порядков.

2.6. Определение дисперсных характеристик частиц извлекаемых соединений металлов

Определение распределения частиц по размерам проводили с помощью лазерного анализатора частиц «Analysette NanoTec/MikroTec/XT» («Анализетте 22 НаноТек») посредством лазерной дифракции, который использует физический принцип рассеяния электромагнитных волн. Частицы в параллельном лазерном луче рассеивают свет на постоянный телесный угол, величина которого зависит от диаметра частиц. Линза собирает рассеянный свет кольцеобразно на детекторе, который установлен в фокальной плоскости линзы. Не рассеянный свет всегда сходится в фокальной точке на оптической оси. С помощью комплексной математики, из распределения интенсивности рассеянного света рассчитывается распределение частиц по размерам в коллективе рассеивающихся частиц. В результате лазерной дифракции получают диаметр частицы, которой эквивалентен шару с аналогичным распределением рассеянного света. Измеряются средние объемные диаметры, получающееся распределение частиц по размерам является распределением по объему [53].

Физический принцип. Луч лазера, попадая на частицы (порошок, суспензия и др.), отклоняется от его первоначального направления из-за рассеивания. Угловое распределение рассеянного света главным образом зависит от размера частиц, а также от длины волны лазера и коэффициента рефракции. Для частиц, размер которых меньше, чем приблизительно 1 мкм, также играет существенную роль поляризация лазера: в наибольшей степени это заметно в зависимости от того, как мы наблюдаем интенсивность света – перпендикулярно или параллельно плоскости поляризации лазера, что ясно видно из «диаграммы поляризации», рисунок 2.5.

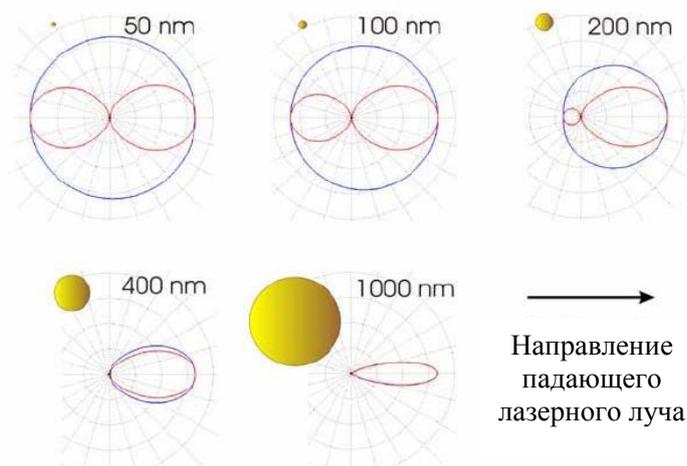


Рисунок 2.5. Угловое распределение рассеянного света для маленьких частиц (кривая линия показывает интенсивность света перпендикулярно (параллельно) направлению плоскости поляризации лазера)

Лазерные дифракционные устройства измеряют угловое распределение рассеянного света, испускаемого испытываемой частицей, на основании чего по специальному алгоритму рассчитывается распределение частиц по размерам.

Дифракционную картину в фокальной плоскости можно математически описать с помощью оптики Фурье. Принцип измерения основывается при этом на уникальном свойстве фокусирующей линзы, позволяющем осуществлять двухмерное Фурье-преобразование проекционной поверхности.

Пространственные частоты Фурье-компонентов прямо пропорциональны фокусному расстоянию фокусирующей линзы. Смена области измерения всегда требует, таким образом, замены линзы и, тем самым, перестройки измерительного прибора (**рисунок 2.6 а**).

При использовании принципа, основанного на обратной оптике Фурье, измерительная ячейка с испытуемой частицей помещается в сходящийся луч лазера, сфокусированный на детектор. Расстояние между измерительной ячейкой и детектором эквивалентно фокусному расстоянию фокусирующей линзы, что позволяет получить такую же дифракционную картину, как с помощью обычной конструкции. Метод, основанный на обратной оптике

Фурье, позволяет избавиться от недостатка, связанного с перестройкой линз при смене области измерения [53].

Диапазон измерения может быть изменён простым перемещением ячейки вдоль оси лазера. Диапазон измерения на отдельной позиции скомпилирован так, чтобы захватить максимальный динамический диапазон частиц. Для точного измерения (размер частиц от 10 нм – до менее 1 мкм.) измерительная ячейка устанавливается в нескольких миллиметрах от детектора. Принцип измерения размеров частиц, основанный на обратной оптике Фурье показан на рисунке 2.6 б.

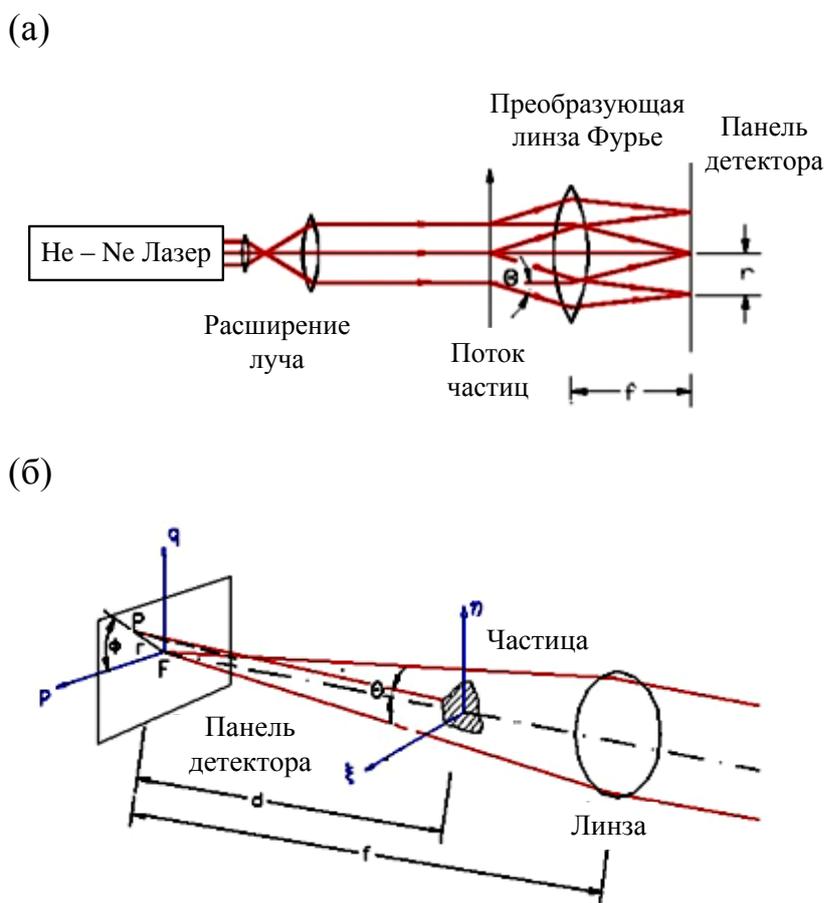


Рисунок 2.6. Принципы измерения размеров частиц, основанные на «нормальной» и «обратной» оптике Фурье: а) – «нормальное» измерение параллельным лазерным лучом; б) – «обратное» измерение со сходящимся лазерным лучом

Сначала, измеряемая частица освещается лазером. Его свет не отклоняется за пределы чувствительной области детектора и регистрируется обычными светочувствительными сенсорами. Призма направляет свет, который рассеян под большими углами, на дополнительный датчик. На втором шаге измерения, свет падает на частицу таким образом, чтобы можно было измерить свет, рассеянный в обратном направлении. Используя вторую призму и другой дополнительный датчик (не показан на рисунке), можно регистрировать свет рассеянный перпендикулярно и параллельно направлению поляризации лазера. Таким образом, мы можем регистрировать все характеристики углового распределения рассеянного света. На первом шаге измерения, показанном на **рисунке 2.6**, «Анализетте 22 НаноТек» сначала производит измерение в диапазоне 100 нм – 1000 мкм. На втором шаге измерения нижний предел измерительного диапазона снижается до 10 нм. Распределение по размерам производится по специально разработанному, высокоэффективному алгоритму, который основан на интегральном уравнении Фредгольма [53].

2.7. Определение электрокинетического потенциала частиц извлекаемых соединений металлов

Определение электрокинетического потенциала частиц проводилось с помощью современного лазерного анализатора Malvern Zetasizer Nano, принцип действия которого основан на рассеянии света, позволяет определять размер, дзета-потенциал и молекулярный вес частиц или молекул, помещенных в жидкую среду.

Рабочий диапазон определения размеров частиц: от 0,6 нм до 6 мкм.
Рабочий диапазон определения размеров частиц для ζ -потенциала: от 5 нм до 10 мкм.

Измерение ζ -потенциала основано на измерении электрофоретической подвижности частиц в жидкости под действием приложенного электрического поля в соответствии с уравнением Генри. Измерение электрофоретической подвижности частиц основано на определении скорости движения частиц

методом Допплера (метод LDV - Laser Doppler Velocimetry). Для ускорения проведения измерений ζ -потенциала в любой точке измерительного объема в анализаторе применен запатентованный метод M3-PALS (Phase Analysis Light Scattering) заключающийся в том, что помимо регистрации изменения частоты падающего света от частиц, движущихся в быстро- и медленно-переменном электрическом поле (метод M3), применен фазовый анализ рассеянного света. При этом регистрируется сдвиг фаз между рассеянным светом и светом опорного луча, что повышает точность измерения частиц с малой подвижностью. Применение M3-PALS позволяет измерять образцы с высокой проводимостью и применять пониженное напряжение, избегая теплового перегрева образца [53].

Исследования выполнялись с использованием аналитического оборудования центра коллективного пользования РХТУ им. Д.И.Менделеева.

3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

3.1 Окисление ионов металлов группы железа (Fe^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+}) в процессе электрофлотационной обработки воды

Определяющей стадией процесса электрофлотационного извлечение ионов металлов из сточных вод является формирование дисперсной фазы. Перевод ионов в дисперсную фазу заключается во введении в раствор неорганических реагентов, например, щёлочи, фосфатов или карбонатов, способных реагировать с ионами металлов с образованием малорастворимых соединений.

Экспериментальные данные, проведенные ранее на кафедре технологии электрохимических процессов РХТУ им. Д.И. Менделеева, позволили установить диапазон оптимальных значений pH, в котором наблюдается максимальная степень извлечения исследуемых ионов (Fe^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+}).

Установлено, что минимальной растворимостью обладают частицы дисперсной фазы железа (II) в интервале pH 9 – 11, частицы дисперсной фазы железа (III) - pH 5 – 11. Для малорастворимых соединений никеля оптимальное значение pH 10,5 – 11,5. Так, при pH 11, более 99,9% никеля переходит в дисперсную форму [53].

В работе [124] отмечено, что наиболее низкая растворимость гидроокиси кобальта $\text{Co}(\text{OH})_2$ наблюдается при pH = 10, при котором равновесная концентрация ионов кобальта, находящихся в растворе наряду с дисперсной фазой, составляет 0,9 мг/л.

Однако использование реагентов для образования дисперсной фазы может привести к вторичному загрязнению водных растворов, а также к дополнительным материальным затратам. В тоже время дисперсная фаза может образовываться в процессе электрофлотационной обработки.

Наряду с процессами электрохимического разложения воды могут протекать реакции окисления металлов, находящихся в низших степенях окисления, кислородом, выделяющимся на аноде, а также объемные химические реакции. Согласно диаграмме Пурбе для исследуемых металлов

дисперсная фаза в виде $Me(OH)_3$ может образовываться при нейтральных и щелочных значениях pH.

Поэтому представляется актуальным исследовать возможность окисления металлов переменной валентности, и образование дисперсной фазы в процессе электрофлотации и определить оптимальные параметры процесса (продолжительность процесса, влияние начальной концентрации металлов, введение в систему дополнительного окислителя).

В качестве объектов исследований были выбраны растворы, содержащие ионы Fe^{2+} , Ni^{2+} и Co^{2+} . Эксперименты проводили без корректировки pH среды в интервале pH 5,5 – 6,5. Исследование электрофлотационного процесса окисления и извлечения малорастворимых соединений железа, никеля и кобальта проводили при постоянной объемной плотности тока, составлявшей 0,4 А/л, оптимальной для электрофлотационного процесса.

3.1.1 Влияние продолжительности электрофлотационного процесса на эффективность окисления и извлечения ионов металлов группы железа

Получены кинетические зависимости степени извлечения окисленной формы исследуемых металлов от продолжительности процесса без последующего фильтрования обработанного раствора и с фильтрованием (рис. 3.1, табл. 3.1).

Таблица 3.1. Зависимость степени извлечения малорастворимых соединений металлов от продолжительности процесса без последующего фильтрования обработанного раствора и с последующим фильтрованием

τ, мин	Степень извлечения α, %					
	без последующего фильтрования			с последующим фильтрованием		
	Fe	Co	Ni	Fe	Co	Ni
5	20	1	2	69	33	30
10	26	3	4	83	35	34
20	42	3	6	95	36	35
30	56	3	8	97	36	35

$c_0(Me^{2+}) = 20$ мг/л; $i = 0,4$ А/л; pH₀ 5,5 – 6,5

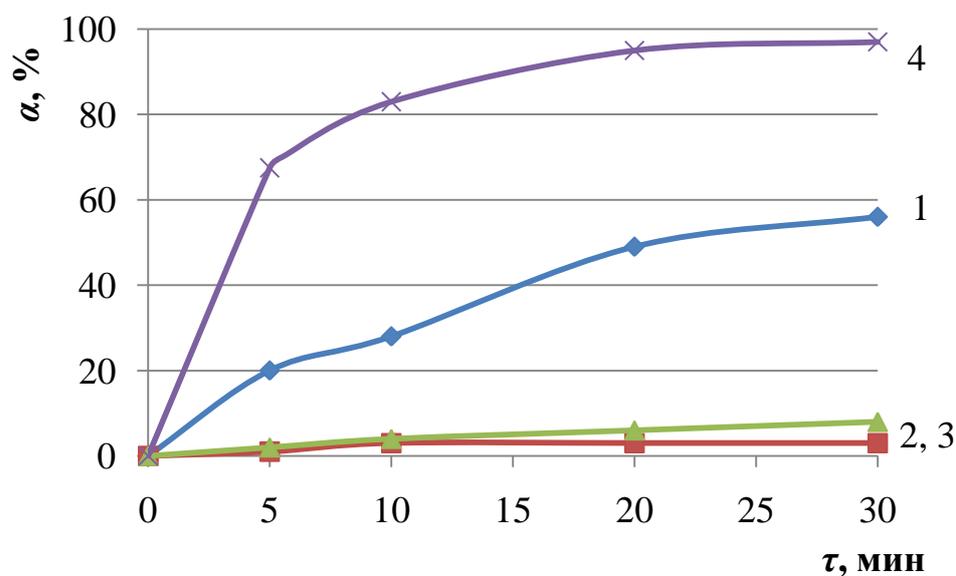


Рисунок 3.1. Зависимость степени извлечения окисленной формы металла от продолжительности электрофлотационного процесса без последующего фильтрования обработанного раствора: 1 – Fe²⁺, 2 – Ni²⁺, 3 – Co²⁺ и с фильтрованием обработанного раствора: 4 - Fe²⁺. $c_0(\text{Me}^{2+}) = 20 \text{ мг/л}$; $i = 0,4 \text{ А/л}$; $\text{pH}_0 5,5 - 6,5$.

Экспериментально установлено, что электрофлотационным методом без корректировки pH извлекаются лишь ионы железа, но степень извлечения не превышает 60 % после 30 минут обработки. Следует отметить, что ионы Ni²⁺ и Co²⁺ данным методом не извлекаются (степень извлечения окисленной формы металлов не более 10 %).

Отметим, что в системах с последующим фильтрованием обработанного раствора степень извлечения 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».

Из литературных данных известно, что на эффективность образования флотокомплекса влияют флокулянты, введение которых приводит к значительному укрупнению флотокомплексов, а также поверхностно-активные вещества, оказывающие влияние на газовые пузырьки.

Было изучено влияние ПАВ и флокулянтов различной природы на процесс электрофлотационного извлечения малорастворимых соединений металлов в окисленной форме. Установлено, что присутствие анионного ПАВ (5 мг/л NaDDS) позволяет повысить степень извлечения малорастворимых соединений железа (III) до 75 % без использования последующей фильтрации обработанного раствора. Введение в раствор флокулянтов анионного и катионного типов повышает степень извлечения малорастворимых соединений никеля в два раза, но α не превышает 35% (электрофлотация с последующим фильтрованием обработанного раствора). На эффективность совместного процесса электрофлотационного окисления ионов кобальта с последующим извлечением малорастворимых соединений введение флокулянтов и ПАВ различной природы не оказывает влияния.

Известно, что для осуществления эффективного захвата частицы пузырьком газа необходимо определенное соотношение их геометрических размеров. Для каждого размера пузырька существует критический размер частицы; столкновение частиц меньшего размера не происходит. Очень мелкие частицы движутся точно по линиям потока жидкости, обтекающей всплывающий пузырек. Столкновение частицы с пузырьком может произойти только тогда, когда частица проходит вблизи пузырька на расстоянии не более одного радиуса частицы [42].

Поэтому далее были изучены размеры частиц, образованных в процессе электрофлотационной обработки раствора.

На рисунках 3.2, 3.3 представлены дифференциальное и интегральное распределения частиц по размерам в зависимости от продолжительности электрофлотационного процесса на примере дисперсных частиц железа.

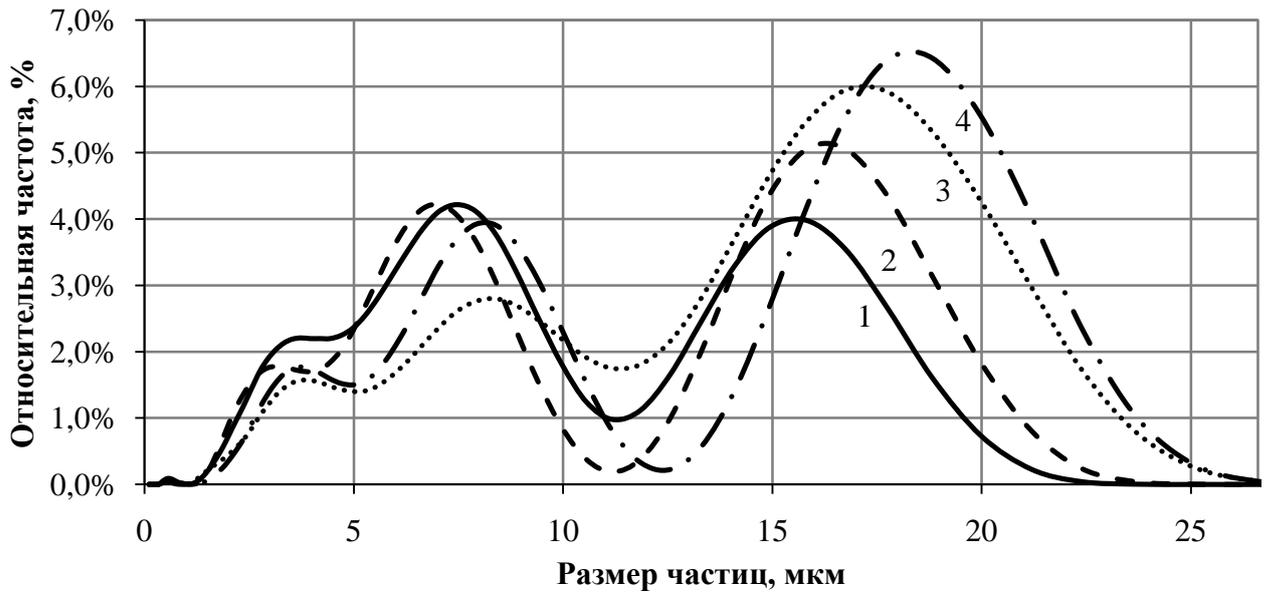


Рисунок 3.2. Дифференциальные кривые распределения частиц дисперсной фазы железа по размерам в зависимости от продолжительности процесса, мин: 1 – 5; 2 – 10; 3 – 20, 4 – 30; $c_0(\text{Fe}^{2+}) = 50$ мг/л; $c(\text{Na}_2\text{SO}_4) = 1$ г/л; pH 5,5 – 6,5;

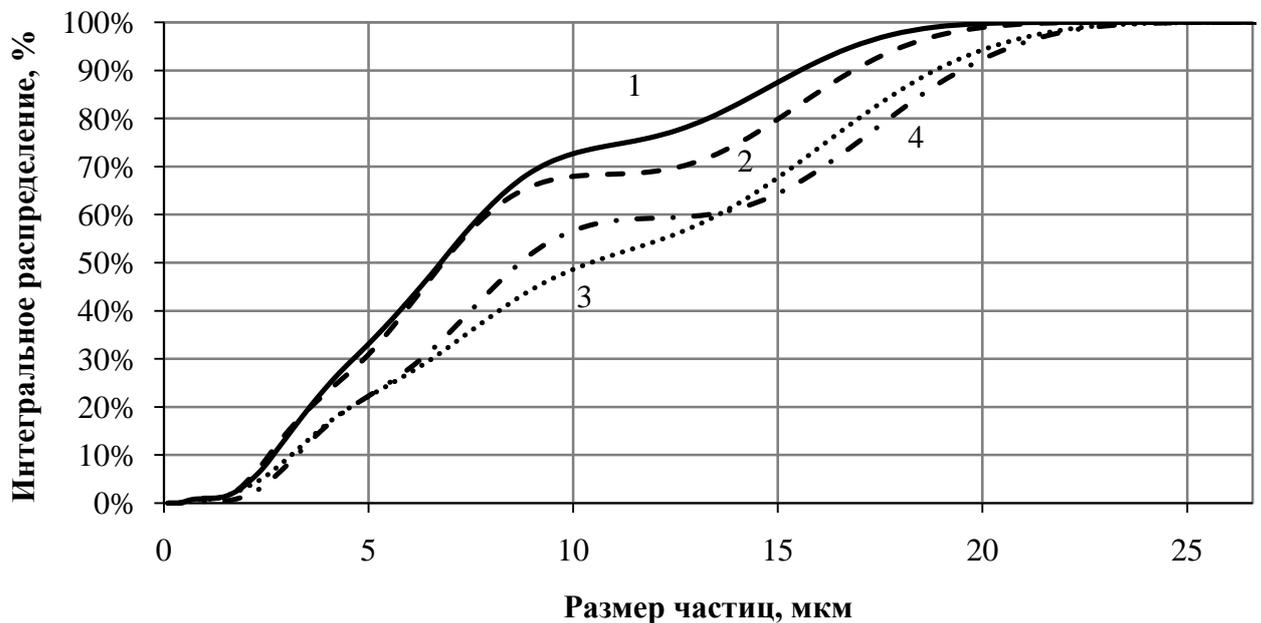


Рисунок 3.3. Интегральные кривые распределения частиц дисперсной фазы железа по размерам в зависимости от продолжительности процесса, мин: 1 – 5; 2 – 10; 3 – 20; 4 – 30; $c_0(\text{Fe}^{2+}) = 50$ мг/л; $c(\text{Na}_2\text{SO}_4) = 1$ г/л, pH 5,5 – 6,5.

Анализ дисперсных характеристик труднорастворимых соединений железа (рис. 3.2, 3.3) позволил установить, что в растворе в процессе электрофлотации образуются частицы с размерами до 5, от 5 до 10 и от 15 до 20 мкм. Следует отметить, что с увеличением продолжительности процесса до 30 мин возрастает доля более крупных частиц со средним гидродинамическим диаметром от 15 до 20 мкм, т.е. возможно меняется природа частиц, соединения железа (II) окисляются до соединений железа (III) под действием кислорода, образующегося в процессе реакции разложения воды на аноде. Формирование флококомплекса протекает эффективнее и достигается максимальная степень электрофлотационного извлечения.

3.1.2 Влияние начальной концентрации металлов группы железа и хлорид-ионов на эффективность их электрофлотационного извлечения

Зависимость степени извлечения малорастворимых соединений исследуемых металлов от их начальной концентрации в растворе без фильтрования и с фильтрованием обработанных растворов представлена на рисунке 3.4 и в таблице 3.2.

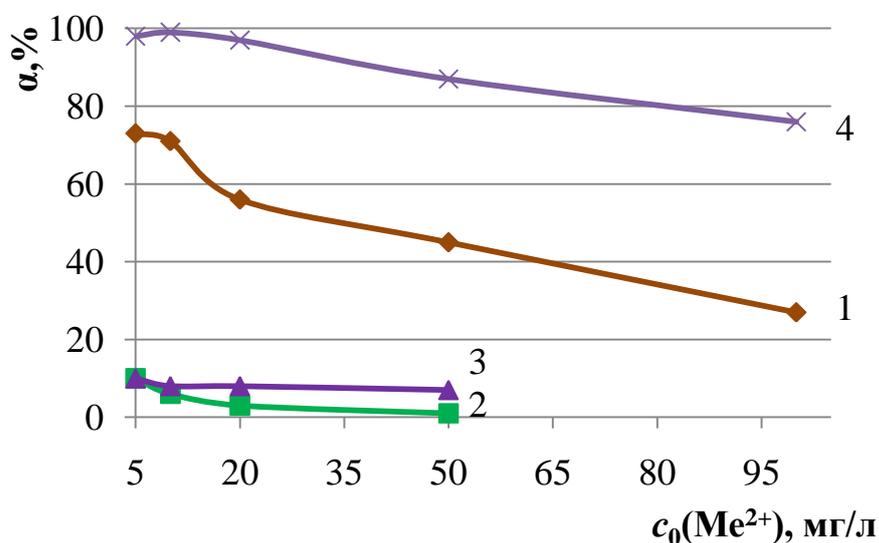


Рисунок 3.4. Зависимость степени электрофлотационного извлечения малорастворимых соединений металла в окисленной форме от начальной концентрации ионов Me^{2+} в растворе: 1 – Fe^{2+} , 2 – Ni^{2+} , 3 – Co^{2+} ; с последующим фильтрованием обработанного раствора: 4 - Fe^{2+} ; $\tau = 30$ мин; $i = 0,4$ А/л; $c(Na_2SO_4) = 1$ г/л; $pH_0 = 5,5 - 6,5$

Следует отметить, что процесс совместного электрофлотационного окисления и извлечения малорастворимых соединений металла в окисленной форме протекает наиболее эффективно для ионов железа. Степень извлечения малорастворимых соединений железа достигает 73% лишь при малых концентрациях ионов Fe^{2+} в растворе ($c_0(Fe^{2+}) = 10$ мг/л). Однако в системах с фильтрованием обработанных растворов в аналогичных условиях α стремится к 100 %.

Из экспериментальных данных можно отметить, что электрофлотационный способ не эффективен для удаления из водных растворов ионов никеля и кобальта при pH 5,5 – 6,5, степень извлечения окисленной формы соединений данных металлов, находящихся в малых концентрациях, не превышает 10 % в системах без фильтрования обработанного раствора и 60 % в системах с фильтрованием. Можно предположить, что выделяющегося в процессе электролиза воды кислорода недостаточно, чтобы окислить наиболее устойчивые к окислению ионы Ni^{2+} и Co^{2+} для образования дисперсной фазы в виде малорастворимых соединений трехвалентных металлов.

Таблица 3.2. Зависимость степени извлечения малорастворимых соединений металлов от их начальной концентрации в растворе без последующего фильтрования и с последующим фильтрованием раствора

$c_0(Me^{2+})$, мг/л	Степень извлечения α , %					
	без последующего фильтрования раствора			с последующим фильтрованием раствора		
	Fe	Co	Ni	Fe	Co	Ni
5	73	10	10	99	54	54
10	71	6	8	99	42	56
20	56	3	8	97	36	35
50	42	3	7	83	11	15
100	27	-	-	76	-	-

$\tau = 30$ мин; $i = 0,4$ А/л; $c(Na_2SO_4) = 1$ г/л; $pH_0 = 5,5 - 6,5$

В литературном обзоре отмечено, что в некоторых видах промышленных стоков, в частности шахтных и карьерных водах, помимо ионов тяжёлых металлов содержится большое количество сульфатов, солей жёсткости и хлоридов. Так, содержание хлорида натрия в шахтных и карьерных водах достигает 10 г/л [17]. Поэтому изучено влияние концентрации хлорид-ионов на эффективность электрофлотационного извлечения металлов.

Известно, что при пропускании электрического тока через раствор электролита NaCl, на аноде выделяется газообразный хлор, который затем растворяется с образованием хлорноватистой кислоты, реагирующей с присутствующими в растворе ионами OH^- с образованием гипохлорит-иона ClO^- , являющегося сильным окислителем.

Поэтому введение в раствор NaCl с целью наработки в объёме раствора дополнительного окислителя – гипохлорит-иона оказывает положительное влияние на скорость окисления ионов металла (II).

На рисунках 3.5 – 3.7 представлены зависимости степени извлечения малорастворимых соединений металла от продолжительности процесса в зависимости от концентрации хлорида натрия.

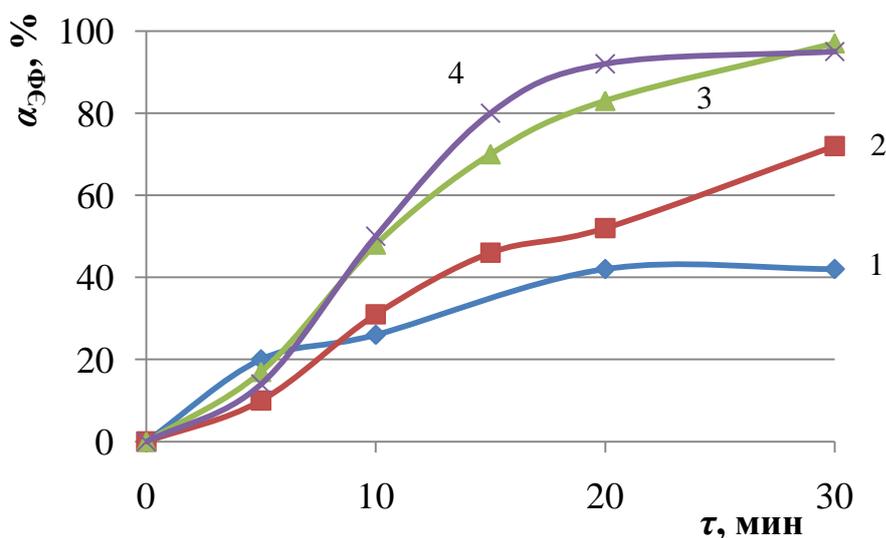


Рисунок 3.5. Зависимость степени извлечения малорастворимых соединений железа от продолжительности процесса и концентрации NaCl в растворе, г/л: 1 – 0; 2 – 1; 3 – 5; 4 – 10. Система без фильтрования обработанного раствора. $c_0(\text{Fe}^{2+}) = 50$ мг/л; $i = 0,4$ А/л; $\text{pH}_0 = 5,5 - 6,5$

Из экспериментальных данных видно, что с ростом концентрации хлорид иона в растворе степень извлечения малорастворимых соединений железа возрастает. Однако, увеличение концентрации NaCl с 5 до 10 г/л не целесообразно, т.к. не происходит существенного увеличения степени извлечения.

Аналогичные результаты были получены в системе, содержащей ионы кобальта (рис.3.6). Следует отметить, что после 30 мин обработки степень извлечения, образованных в процессе электрофлотации, дисперсных частиц кобальта возрастает с 6 до 92 % при начальной концентрации хлорида натрия 5 г/л. Таким образом, можно предположить, что 5 г/л NaCl достаточно для наиболее полного окисления ионов кобальта (II).

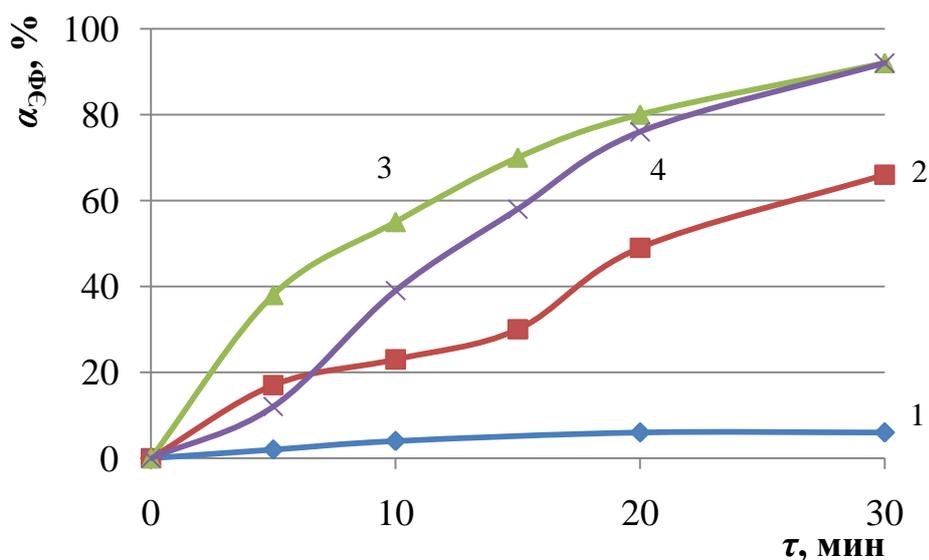


Рисунок 3.6. Зависимость степени извлечения малорастворимых соединений кобальта от продолжительности процесса и концентрации NaCl в растворе, г/л: 1 – 0; 2 – 1; 3 – 5; 4 - 10. Система без фильтрования обработанного раствора; $c_0(\text{Co}^{2+}) = 50$ мг/л; $i = 0,4$ А/л; pH_0 5,5 – 6,5

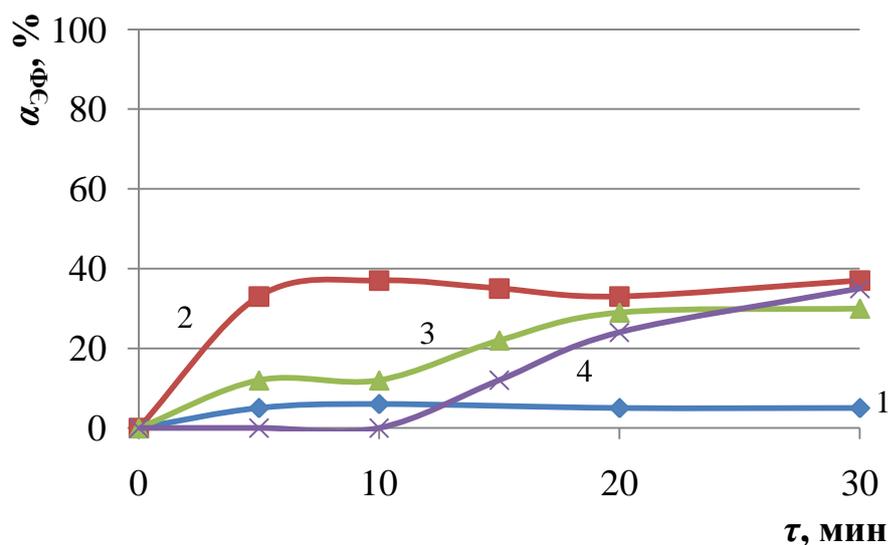


Рисунок 3.7. Зависимость степени извлечения малорастворимых соединений никеля от продолжительности процесса и концентрации NaCl в растворе, г/л: 1 – 0; 2 – 1; 3 – 5; 4 - 10. Система без фильтрования обработанного раствора; $c_0(\text{Ni}^{2+}) = 50$ мг/л; $i = 0,4$ А/л; pH_0 5,5 – 6,5.

Следует отметить, что на эффективность электрофлотационного извлечения малорастворимых соединений никеля оказывает влияние хлорид ионы лишь в малых концентрациях до 1 г/л (рис.3.7). Увеличение концентрации NaCl в растворе до 10 г/л снижает степень извлечения примерно на 20 % в начальный период электрофлотационной обработки (до 10 мин). Показано, что в присутствии Cl⁻ ионов, происходит образование частиц дисперсной фазы черного цвета. По-видимому, образуются гидроксид или гидратированный оксид Ni (III) – Ni(OH)₃ или Ni₂O₃·nH₂O.

Также можно предположить, что в присутствии Cl⁻ иона на аноде электрофлотационного аппарата идут две конкурирующие реакции: электрохимическое выделение Cl₂ с последующим образованием гипохлорит иона и реакция выделения кислорода. С увеличением концентрации хлорида натрия доля тока, затрачиваемая на протекание реакции выделения Cl₂ повышается, что приводит к снижению выхода по току реакции выделения кислорода и таким образом к уменьшению газонасыщения раствора. В

результате эффективность электрофлотационного процесса с повышением концентрации Cl^- в растворе падает.

Таблица 3.3. Влияние концентрации NaCl на степень извлечения малорастворимых соединений исследуемых металлов в процессе электрофлотации

Система	Без NaCl	Концентрация NaCl , г/л		
		1	5	10
Fe	42	72	95	96
Ni	7	37	30	36
Co	3	66	91	92

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

На основе экспериментальных данных (таблица 3.3) установлено, что концентрации 5 г/л NaCl достаточно для проведения процесса окисления с последующим извлечением образованных малорастворимых соединений железа (III) и кобальта (III) в процессе электрофлотации. Увеличение концентрации хлорид иона до 10 г/л позволяет увеличить степень извлечения малорастворимых соединений никеля только до 36 %.

Таким образом, как и ожидалось, увеличение концентрации хлорид ионов приводит к увеличению эффективности электрофлотационного процесса извлечения железа из водных растворов. Это связано с тем, что в присутствии окислителя соединения железа (II) переходят в форму соединений железа (III), которые эффективнее извлекаются методом электрофлотации в исследованном диапазоне pH [42]. Аналогичным образом объясняется электрофлотационное поведение кобальта в присутствии хлорид ионов. В тоже время известно, что в присутствии окислителей соединения никеля (II) переходят в соединения никеля (III), представленные в виде оксидов Ni_2O_3 и Ni_3O_4 . Данные оксиды окрашены в характерный черно-коричневый цвет и имеют кристаллическую структуру, что затрудняет их коагуляцию и соответственно, электрофлотационное извлечение [125].

Определена эффективность процесса электрофлотационного извлечения малорастворимых соединений исследуемых металлов от их начальной концентрации в присутствии 1 г/л NaCl (рис.3.8).

Показано, что при образовании в растворе дополнительного окислителя, степень извлечения малорастворимых соединений железа и кобальта возрастает в среднем на 35 и 70% соответственно (рис. 3.8, крив. 1, 3). В то же время, степень извлечения малорастворимых соединений никеля не превышает 40% при $c_0(\text{Ni}^{2+}) = 5$ мг/л и снижается с повышением исходной концентрации никеля в растворе (рис. 3.8, крив. 2).

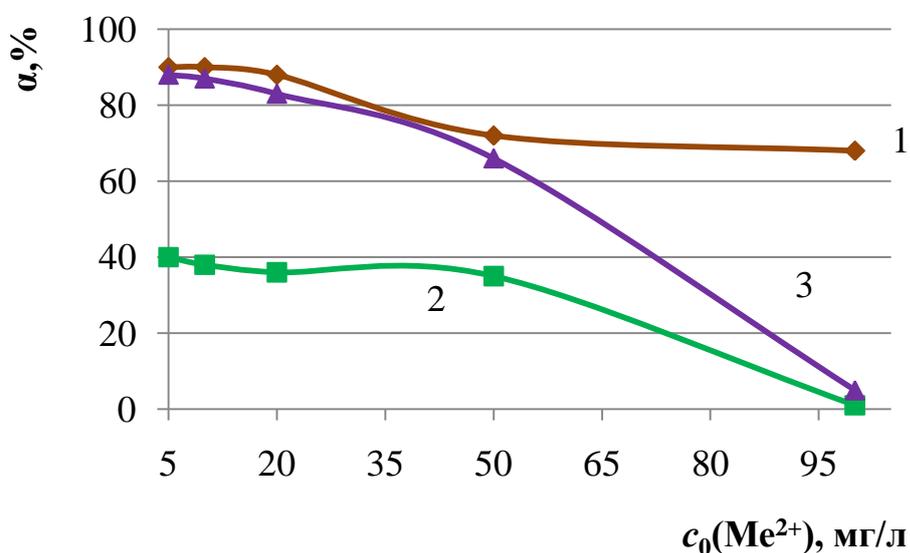


Рисунок 3.8. Зависимость степени извлечения малорастворимых соединений металлов от начальной концентрации ионов Me^{2+} в растворе при добавлении 1 г/л NaCl: 1 – Fe^{2+} , 2 – Ni^{2+} , 3 – Co^{2+} ; $i = 0,4$ А/л; $\tau = 30$ мин, $\text{pH}_0 = 5,5 - 6,5$

Исследованы дисперсные характеристики соединений железа, никеля и кобальта в присутствии хлорид ионов (1 – 10 г/л NaCl) после 30 мин электрофлотационной обработки (таблица 3.4).

Таблица 3.4. Влияние концентрации NaCl на размер и степень извлечения дисперсной фазы металлов

$c(\text{NaCl}),$ 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	37	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

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

Установлено, что с ростом концентрации NaCl в растворе размер частиц дисперсной фазы железа и степень извлечения увеличивается. В тоже время повышение концентрации хлорида не приводит к существенному изменению среднего гидродинамического диаметра соединений никеля. Так размер соединений никеля составляет 8 – 10 мкм. В тоже время средний гидродинамический диаметр соединений кобальта с повышением концентрации хлорид иона падает с 23,8 до 11,8 мкм, что может быть связано с изменением природы дисперсной фазы, однако степень извлечения дисперсной фазы возрастает до 92 % при $c(\text{NaCl}) = 10 \text{ г/л}$.

Таким образом, на основании полученных экспериментальных данных можно сделать следующие выводы.

В процессе электрофлотационной обработки водных растворов без предварительной 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 ($\alpha = 83 \%$).

С ростом начальной концентрации металлов, степень извлечения их малорастворимых соединений падает. Так, достаточно эффективно процесс совместного электрофлотационного окисления и извлечения малорастворимых соединений железа протекает при начальных концентрациях иона металла в растворе не более 20 мг/л и с последующим фильтрованием раствора ($\alpha_{\text{эф+ф}} > 95\%$, $\tau = 30$ мин).

Увеличение концентрации хлорид ионов приводит к увеличению эффективности электрофлотационного процесса извлечения малорастворимых соединений железа и кобальта из водных растворов. При $c(\text{NaCl}) = 10$ г/л степень извлечения малорастворимых соединений железа возрастает с 35 % (без NaCl) до 96 %, а степень извлечения малорастворимых соединений кобальта – с 5% (без NaCl) до 92% (начальная концентрация $c_0(\text{Me}^{2+}) = 50$ мг/л). Присутствие в растворе 1 г/л NaCl позволяет повысить степень извлечения малорастворимых соединений никеля до 37%. Известно, что в присутствии окислителей соединения никеля (II) переходят в соединения никеля (III), представленные в виде оксидов Ni_2O_3 и Ni_3O_4 . Данные оксиды имеют кристаллическую структуру, что затрудняет их коагуляцию и соответственно, электрофлотационное извлечение [42, 43, 125].

3.2 Механизм окисления ионов металлов группы железа (Fe^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+}) в электрохимическом окислительно-восстановительном модуле

Исследование окисления примесей металлов проводилось с использованием электрохимического модуля, основным элементом которого являются оксидные рутениево-титановые электроды.

Предложен механизм процесса окисления исследуемых металлов (Fe^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Ce^{3+}) на межфазной границе оксидный электрод – раствор электролита (рисунок 3.9).

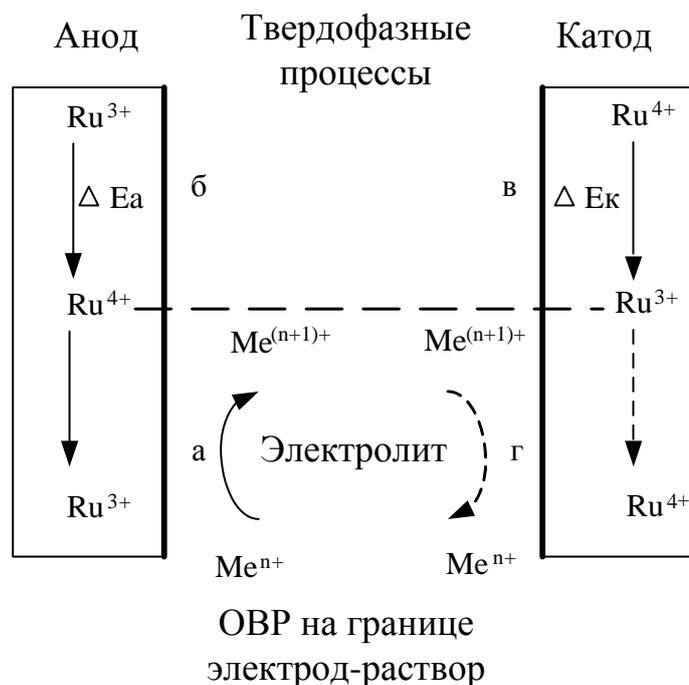


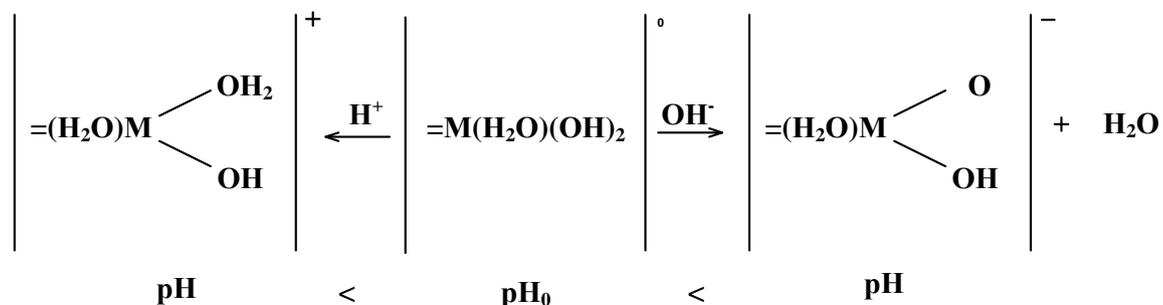
Рисунок 3.9. Механизм протекания окислительно-восстановительных процессов на межфазной границе ОРТА – раствор электролита, содержащий ионы металлов переменной валентности

В результате контакта поверхности электрода ОРТА, состоящей из оксидов титана и рутения (IV) с электролитом, содержащим ионы Me^{n+} , протекают два окислительно-восстановительных процесса:

$Me^{n+} \rightarrow Me^{(n+1)+} + e^-$ и $Ru^{4+} + e^- \rightarrow Ru^{3+}$ (рис. 3.9, а). При наложении на электрод анодной поляризации, образовавшийся оксид рутения (III) в результате протекания твердофазной реакции переходит в исходное состояние – оксид рутения (IV): $Ru^{3+} \rightarrow Ru^{4+} + e^-$ (рис. 3.9, б). Одновременно происходит наложение катодной поляризации на противоэлектрод, так же выполненный из ОРТА (рис. 3.9, в). Протекает твердофазная реакция $Ru^{4+} + e^- \rightarrow Ru^{3+}$. Соответственно, на поверхности электрода могут протекать ОВР: $Me^{(n+1)+} + e^- \rightarrow Me^{n+}$ и $Ru^{3+} \rightarrow Ru^{4+} + e^-$ (рис. 3.9, г) [5]. В то же время, в прикатодном пространстве, в результате электрохимического разложения воды, происходит образование и накопление гидроксид-ионов OH^- , которые реагируют с ионами $Me^{(n+1)+}$ с образованием малорастворимых гидроксидов $Me(OH)_{(n+1)}$. Таким

образом, осуществляется вывод ионов металла из реакционного процесса. После завершения обработки электролита производится смена полярности электродов с целью возвращения оксидов рутения в исходное валентное состояние. Для наиболее полного протекания Red/Ox процессов оксидный слой должен иметь большую удельную поверхность, чтобы обеспечивать необходимую площадь контакта с раствором [120].

В тоже время оксидный электрод при погружении в водный раствор первично приобретает заряд, эквивалентный количеству десорбированных (адсорбированных) ионов кислорода твердой фазой оксида при участии ионов гидроксония раствора. Свободный заряд твердой фазы может компенсироваться соответствующими противоионами со стороны раствора, образуя ДЭС, а также адсорбцией ионов электролита с частичным переносом заряда, внедрением ионов или включением анодно выделяющегося кислорода в поверхностный слой оксида. В результате протекания вышеуказанных процессов изменяется химический состав поверхностного слоя оксида. Формирование заряда поверхности оксида в результате сорбции ионов $\text{H}_3\text{O}^+/\text{OH}^-$ водной фазы может быть представлено следующим образом [126]:



pH_0 соответствует pH раствора, при котором существует незаряженный поверхностный комплекс типа $[\text{M}(\text{H}_2\text{O})(\text{OH})_2]^0$. Так для ОРТА $\text{pH}_0 = 5,5$ в $1 \div 1 \cdot 10^{-3}$ М NaNO_3 .

Из изученного в работе [126] механизма заряжения поверхности оксида следует, что адсорбция ионов определяется в основном величиной pH электролита, причем в области $\text{pH} < \text{pH}_0$ адсорбируются анионы, а в области $\text{pH} > \text{pH}_0$ – катионы. Адсорбированные ионы, как правило, прочно связаны с

поверхностью оксида, однако способны вступать в обмен с одноименными ионами раствора.

Экспериментальные исследования были проведены в интервале pH 5,5 ÷ 6,5, что соответствует pH_0 для ОРТА. Таким образом, исключалась возможность сорбции на поверхности электрода катионов и анионов из раствора.

3.2.1 Определение рабочего диапазона значений плотности тока и потенциала для оксидных рутениево-титановых электродов

Поверхность электрода состоит из смеси оксидов титана и рутения (IV), которые существенно различаются по электрофизическим свойствам. TiO_2 – полупроводник n-типа, с низкой электропроводностью, в то время как RuO_2 обладает металлической электропроводностью. Поэтому поверхностные, электрохимические свойства электрода зависят от химического состава смеси. Из литературных данных [51] известно, что при содержании в активной массе RuO_2 от 20 до 100 % (мол.) на поляризационной кривой соблюдается Тафельская зависимость с углом наклона около 30 мВ, а при содержании RuO_2 менее 20% наблюдается увеличение угла наклона кривой и отклонение от линейной зависимости. При малых концентрациях RuO_2 потенциал анода снижается [51].

Для определения критического потенциала и плотности тока сняли поляризационную кривую в растворе сульфата натрия с концентрацией 1 г/л (рисунок 3.10).

Отметим, что кривая отклоняется от линейной зависимости, следовательно, содержание RuO_2 менее 20% (мол.). Отклонение экспериментальных данных от данной зависимости авторы [127] связывают с увеличением содержания в активном слое диоксида титана в форме анатаза. В этой структуре диоксид титана не дает с диоксидом рутения смешанных кристаллов, которые обуславливают электрохимическую активность ОРТА, в значительной степени зависящей от морфологии поверхности активного слоя.

Потенциал 1,45 – 1,50 В (н.в.э.) для ОРТА является критическим, при увеличении данного значения выделение кислорода идет с участием диоксида рутения активного слоя; диоксид при этом окисляется до газообразного высшего оксида рутения RuO_4 . При больших плотностях тока потенциал ОРТА возрастает не только из-за окисления активного компонента композиции, но и вследствие окисления металла подложки. На границе с активным слоем титан покрывается смесью оксидов, которые, обладая запорными свойствами, снижают анодный ток до очень малых значений [127].

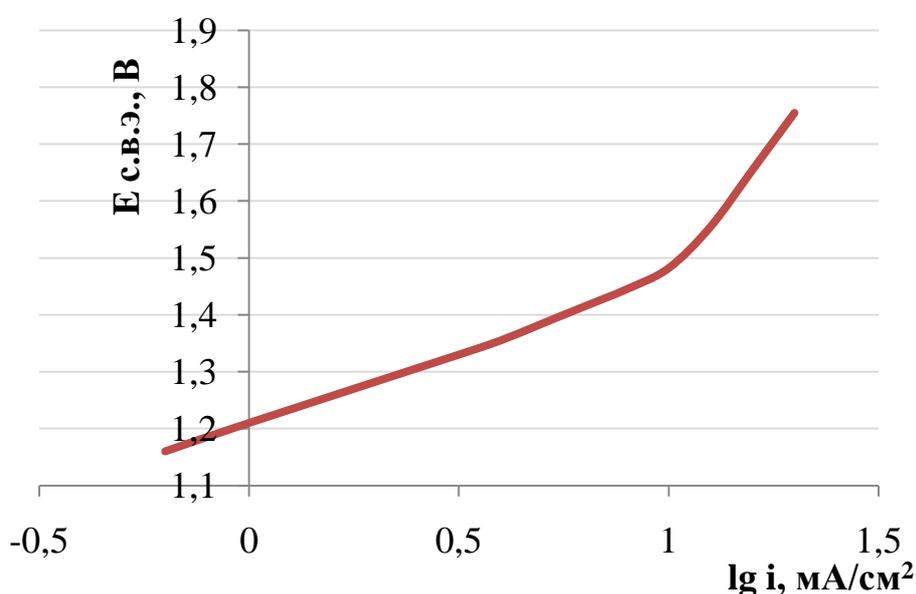


Рисунок 3.10. Поляризационная кривая ОРТА в растворе 1 г/л Na_2SO_4 .

Таким образом, точке перегиба на поляризационной кривой соответствуют критические значения потенциала и плотности тока ($E_{\text{кр.}} = 1,45$ В, $i_{\text{кр.}} = 1 \text{ A/дм}^2$), выше которых наблюдается снижение стойкости и ухудшение электрохимических показателей ОРТА в связи с окислением диоксида рутения до газообразного RuO_4 и образованием пассивной пленки TiO_2 . Такой механизм аналогичен анодированию титана.

3.2.2 Окисление ионов металлов группы железа без наложения внешней поляризации на ОРТА

В основе процесса окисления металлов на оксидных рутениево-титановых электродах в режиме без наложения внешней поляризации лежит окислительно-восстановительная реакция между оксидами рутения (IV) и ионами окисляемых металлов. По завершению окислительно-восстановительных реакций рутений на поверхности электрода переходит в форму рутений (III), металл окисляется.

Для дальнейшей работы в данном режиме необходим перевод рутения (III) в исходное валентное состояние, который возможен при наложении на электрод анодной поляризации. Для этого электроды погружали в раствор, содержащий 1 г/л Na_2SO_4 в качестве электропроводящей добавки, и пропускали ток. Затем ток отключали, электроды снова переносили в раствор, содержащий ионы исследуемых металлов. В этом режиме работы модуля окисление ионов металлов происходит лишь в результате ОВР на границе оксидный электрод – раствор. Таким образом, процессу окисления металлов в данном режиме обязательно предшествует предварительная обработка поверхности электрода, а именно возвращение рутения в исходное валентное состояние.

3.2.2.1 Предварительная обработка поверхности электрода. Определение продолжительности процесса и количества электричества, необходимого для полного окисления рутения

Определим количество электричества ($Q_{\text{предв.обр.}}$) и продолжительность ($\tau_{\text{предв.обр.}}$) предварительной обработки, необходимой для полного окисления рутения (III), находящегося на поверхности электрода площадью 2,2 дм^2 , в рутений (IV).

На рисунке 3.11 представлен график зависимости степени извлечения малорастворимых соединений металлов в окисленной форме от количества прошедшего электричества, необходимого на предварительную обработку электрода.

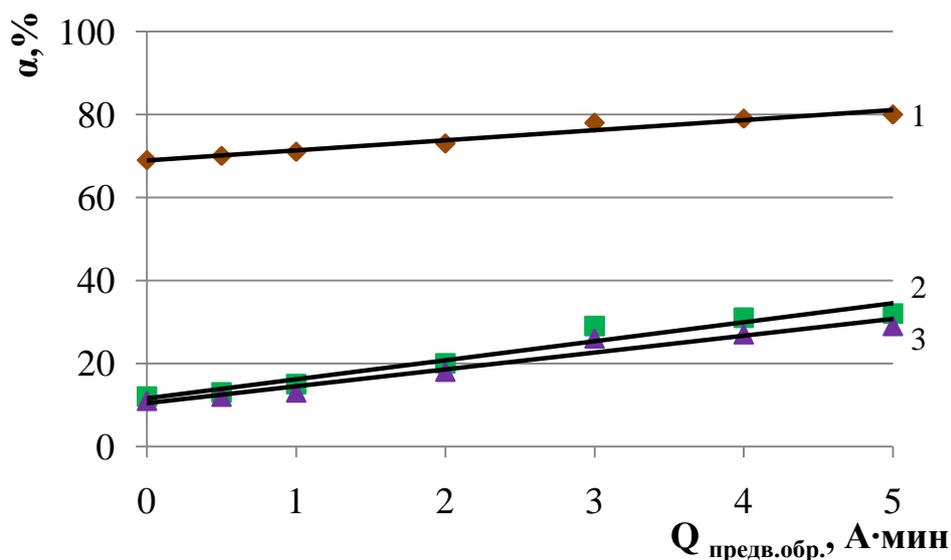


Рисунок 3.11. Зависимость степени извлечения малорастворимых соединений металлов в окисленной форме от количества прошедшего электричества, затрачиваемого на предварительную обработку поверхности электрода: 1 - Fe²⁺, 2 - Ni²⁺, 3 - Co²⁺; $c_0(\text{Me}^{2+}) = 25 \text{ мг/л}$, $\tau = 10 \text{ мин}$, $\text{pH}_0 = 5,5 - 6,5$

Следует отметить, что с ростом значений $Q_{\text{предв.обр.}}$ увеличивается степень извлечения малорастворимых соединений металлов (рисунок 3.11), а, следовательно, чем больше $Q_{\text{предв.обр.}}$, тем большее количество рутения переходит в окисленное состояние. Но с увеличением значения силы тока возможно разрушение поверхности электрода в условиях катодной поляризации [51], поэтому было принято решение дальнейшие эксперименты проводить при значениях $Q_{\text{предв.обр.}}$ не более 3 А·мин, $I_{\text{предв.обр.}} = 0,3 \text{ А}$.

Была изучена зависимость степени извлечения малорастворимых соединений металлов, находящихся в окисленной форме α от продолжительности окисления Ru₂O₃ на поверхности электрода ($\tau_{\text{предв.обр.}}$) (рисунок 3.12). Установлено, что весь рутений, находящийся на электроде площадью 2,2 дм² переходит в исходное валентное состояние (Ru⁴⁺) после 10 минут пропускания тока 0,3 А.

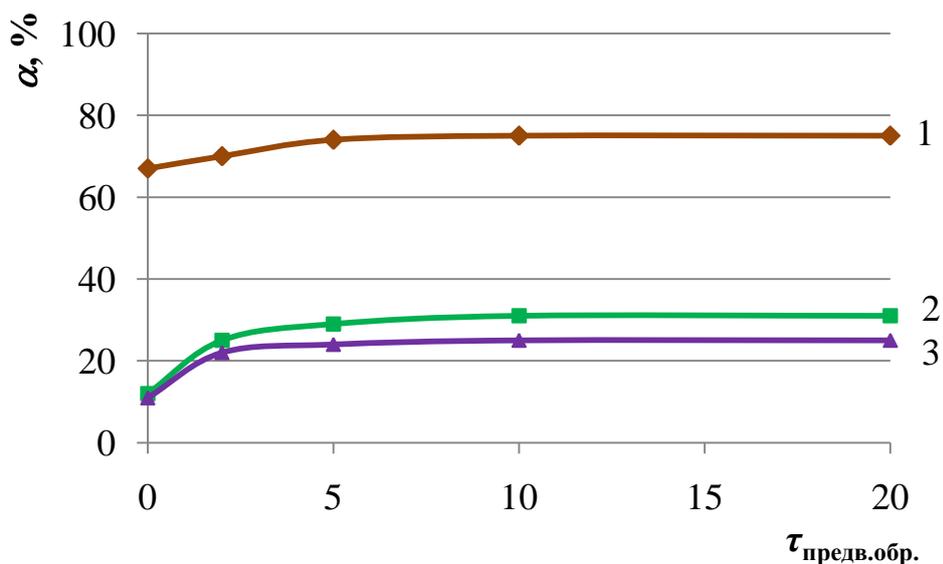


Рисунок 3.12. Зависимость степени извлечения малорастворимых соединений металла в окисленной форме α от продолжительности предварительной обработки поверхности электрода $\tau_{\text{предв.обр.}}$: 1 – Fe²⁺, 2 – Ni²⁺, 3 – Co²⁺; $c_0(\text{Me}^{2+}) = 25$ мг/л; $I_{\text{предв.обр.}} = 0,3$ А; $\tau_{\text{ок}} = 10$ мин; $\text{pH}_0 = 5,5 - 6,5$.

3.2.2.2 Влияние продолжительности процесса и начальной концентрации исследуемых металлов группы железа на их окисление

Анализируя график зависимости степени извлечения малорастворимых соединений металлов (α) от времени протекания процесса окисления (рисунок 3.13), можно отметить, что оптимальное время процесса составляет 10 мин, дальнейшее увеличение $\tau_{\text{ок}}$ не приводит к существенному изменению α .

Для установления природы образующихся соединений, которая определяется валентным состоянием металла, был измерен электродный потенциал водных систем для исследуемых металлов. Согласно диаграмме Пурбе [128] для исследуемых систем, а также по полученным экспериментальным данным после проведения процесса окисления в режиме без наложения внешней поляризации в растворе присутствуют следующие соединения для системы Fe – H₂O: Fe(OH)₃ и ионы Fe²⁺; для системы Ni – H₂O: Ni(OH)₂, Ni²⁺; для системы Co – H₂O: Co(OH)₃, Co²⁺. Таким образом, ионы никеля в режиме без наложения внешней поляризации на электроды не могут

окисляться до трехвалентного состояния, а извлекаются в виде гидроксида $\text{Ni}(\text{OH})_2$. В тоже время из литературных источников [129] известно, что гидроксид никеля (III) образуется только при окислении гидроксида никеля (II) сильным окислителем в щелочной среде.

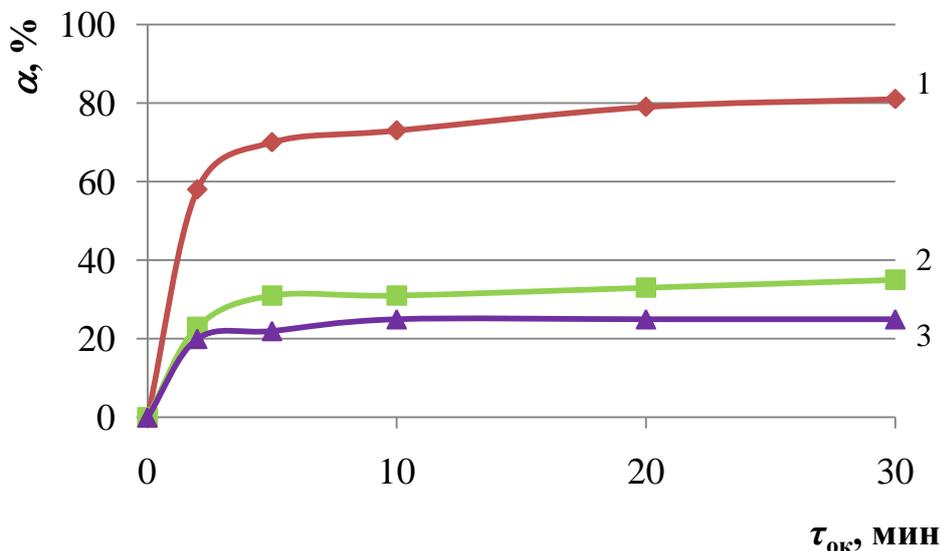


Рисунок 3.13. Зависимость степени извлечения малорастворимых соединений металлов (α) от продолжительности процесса окисления Me^{n+} : 1 – Fe^{2+} , 2 – Ni^{2+} , 3 – Co^{2+} ; $c_0(\text{Me}^{2+}) = 25$ мг/л; $Q_{\text{предв.обр.}} = 3$ А·мин; $\tau_{\text{предв.обр.}} = 10$ мин, $\text{pH}_0 = 5,5 - 6,5$

Для определения области использования изучаемого электрохимического модуля представляет практический интерес влияние исходной концентрации извлекаемого металла на степень его извлечения. Полученные данные представлены на рис. 3.14 и в табл. 3.5.

Отметим, что наиболее эффективно окисляются ионы железа (II), 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 наиболее устойчивы к окислению, по сравнению с ионами Fe^{2+} .

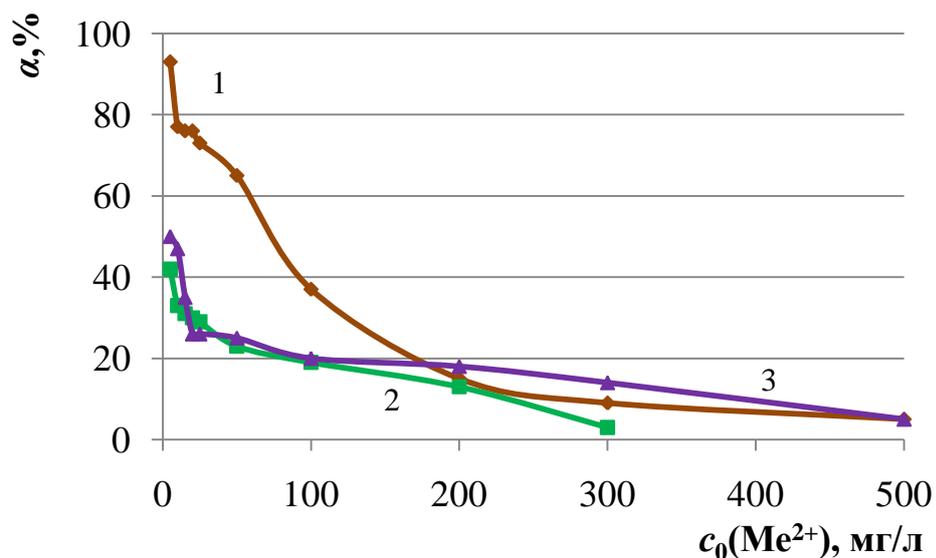


Рисунок 3.14. Зависимость степени извлечения окисленной формы малорастворимых соединений металла от начальной концентрации ионов Me^{2+} в растворе: 1 – Fe^{2+} , 2 – Ni^{2+} , 3 – Co^{2+} ; $\tau_{\text{ок}}=10$ мин; $Q_{\text{предв.обр.}} = 3 \text{ А}\cdot\text{мин}$; $\tau_{\text{предв.обр.}} = 10$ мин; $\text{pH}_0 = 5,5 - 6,5$.

Таблица 3.5. Зависимость степени извлечения малорастворимых соединений металла в окисленной форме от начальной концентрации металла (II) в растворе

$c_0(\text{Me}^{n+}), \text{мг/л}$	Степень извлечения малорастворимых соединений $\alpha, \%$		
	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
100	37	19	20
200	15	13	18
300	9	3	14
500	5	-	5

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

3.2.3 Окисление ионов металлов группы железа с наложением внешней поляризации на ОРТА

В режиме наложения внешней поляризации на электроды процесс окисления ионов исследуемых металлов протекал 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.

3.2.3.1 Определение оптимальной величины плотности тока для окисления ионов металлов группы железа

На рисунке 3.15 представлена зависимость степени извлечения малорастворимых соединений металла в окисленной форме от плотности тока.

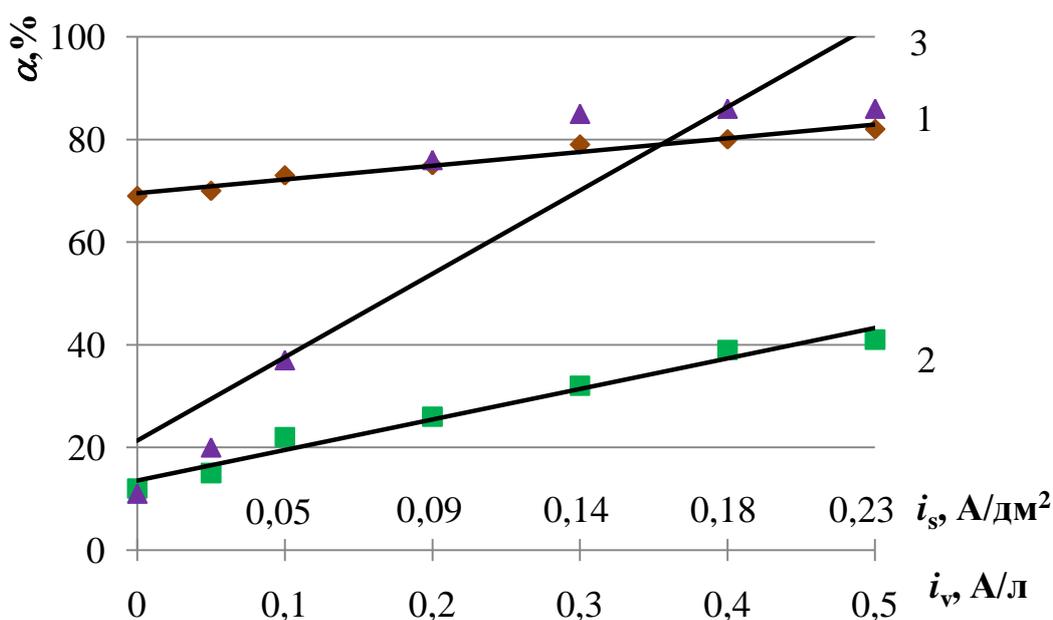


Рисунок 3.15. Зависимость степени извлечения малорастворимых соединений металла от плотности тока: 1 - Fe²⁺, 2 - Ni²⁺, 3 - Co²⁺. $c_0(\text{Me}^{2+}) = 25$ мг/л; $\tau_{\text{ок}} = 10$ мин; $c(\text{Na}_2\text{SO}_4) = 1$ г/л; $\text{pH}_0 = 5,5 - 6,5$

Отметим, что с увеличением плотности тока степень извлечения малорастворимых соединений металлов возрастает. Дальнейшие

экспериментальные исследования проводились при $i = 0,3 \text{ А/л}$ ($0,14 \text{ А/дм}^2$), что намного меньше критического значения равного 1 А/дм^2 , с целью продления срока службы электрода. Как было отмечено выше, при больших плотностях тока потенциал ОРТА возрастает не только из-за окисления активного компонента композиции, но и вследствие окисления металла подложки. На границе с активным слоем титан покрывается смесью оксидов, которые, обладая запорными свойствами, снижают анодный ток до очень малых значений [127]. Такой механизм аналогичен анодированию титана.

3.2.3.2 Влияние продолжительности процесса и начальной концентрации исследуемых ионов металлов группы железа в растворе на их окисление

Исследовано влияние продолжительности процесса на степень извлечения малорастворимых соединений металлов группы железа (рис. 3.16).

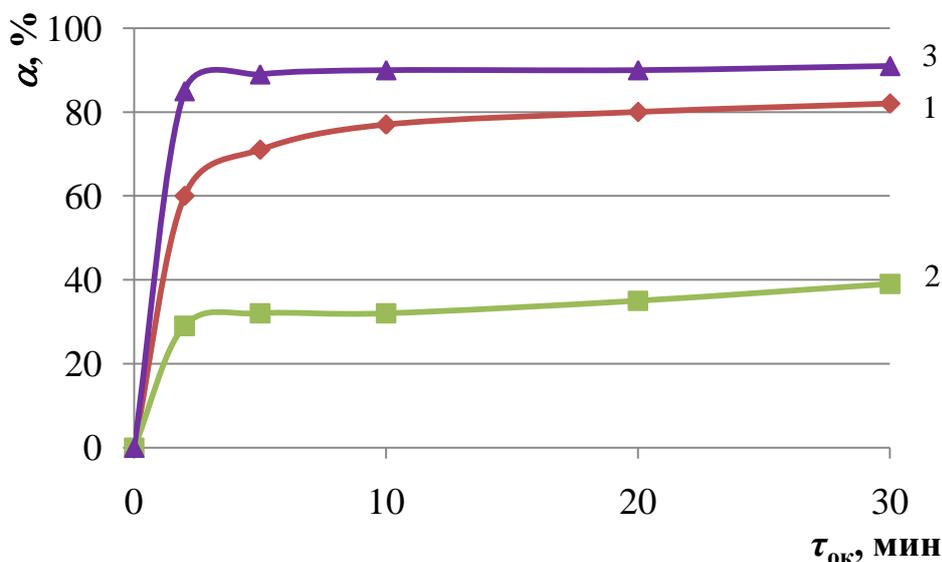


Рисунок 3.16. Зависимость степени извлечения малорастворимых соединений металла α от продолжительности процесса окисления: 1 – Fe, 2 – Ni, 3 – Co. $c_0(\text{Me}^{2+}) = 25 \text{ мг/л}$; $c(\text{Na}_2\text{SO}_4) = 1 \text{ г/л}$; $\text{pH}_0 = 5,5 - 6,5$

Из рисунка 3.16 видно, что степень извлечения достигает максимального значения уже после 10 мин обработки, дальнейшее увеличение $\tau_{\text{ок}}$ не приводит к существенному изменению α .

Также было изучено влияние начальной концентрации исследуемых ионов металлов на степень извлечения их малорастворимых соединений, находящихся в окисленной форме (рис. 3.17, табл. 3.6).

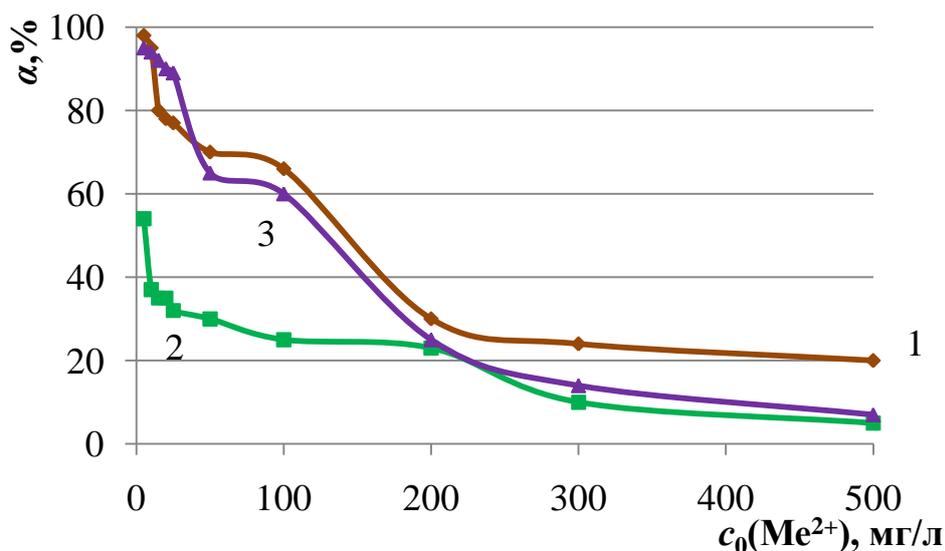


Рисунок 3.17. Зависимость степени извлечения малорастворимых соединений металла α от начальной концентрации ионов Me^{2+} в растворе: 1 – Fe^{2+} , 2 – Ni^{2+} , 3 – Co^{2+} . $\tau_{\text{ок}}=10$ мин; $i = 0,14$ А/дм²; $c(\text{Na}_2\text{SO}_4) = 1$ г/л; $\text{pH}_0 = 5,5 - 6,5$

Следует отметить, что в условиях наложения внешней поляризации на электроды диапазон извлекаемых концентраций расширяется до 50 мг/л для ионов Fe^{2+} и Co^{2+} , степень извлечения малорастворимых соединений этих металлов не менее 60 %. В тоже время на окисление ионов Ni^{2+} режим работы окислительно-восстановительного модуля не влияет, максимальное значение извлекаемых концентраций по ионам Ni^{2+} не превышает 5 мг/л.

Таблица 3.6. Зависимость степени извлечения малорастворимых соединений металла от начальной концентрации ионов Me^{2+} в растворе

$c_0(Me^{2+})$, мг/л	Степень извлечения α , %		
	Fe^{3+}	Ni^{3+}	Co^{3+}
5	98	54	95
10	95	37	94
15	80	35	90
20	78	35	89
25	77	32	85
50	70	30	65
100	66	25	60
200	30	23	25
300	24	10	14
500	20	5	7

* $\tau_{ок} = 10$ мин; $i = 0,14$ А/дм²; $c(Na_2SO_4) = 1$ г/л; $pH_0 = 5,5 - 6,5$

3.2.3.3 Влияние хлорид-ионов на эффективность окисления ионов металлов группы железа в окислительно-восстановительном модуле

Для интенсификации процесса окисления металла (II) при наложении внешней поляризации в раствор добавляли 1г/л NaCl, что позволяло получить в растворе дополнительный окислитель – NaClO.

При электролизе растворов, содержащих хлорид-ионы, на аноде в результате разряда Cl^- происходит выделение газообразного хлора: $2Cl^- = Cl_2 + 2e^-$, который, растворяясь в прикатодной области, образует сильный окислитель – гипохлорит натрия NaClO. Экспериментальные данные представлены на рисунке 3.18.

Из экспериментальных данных видно, что при образовании в растворе дополнительного окислителя (ClO^-) эффективность процесса окисления возрастает (увеличивается степень извлечения малорастворимых соединений металлов), однако диапазон эффективно извлекаемых концентраций по ионам металлов не изменяется: по ионам Fe^{2+} и Co^{2+} не превышает 50 мг/л, а по ионам Ni^{2+} – 5 мг/л.

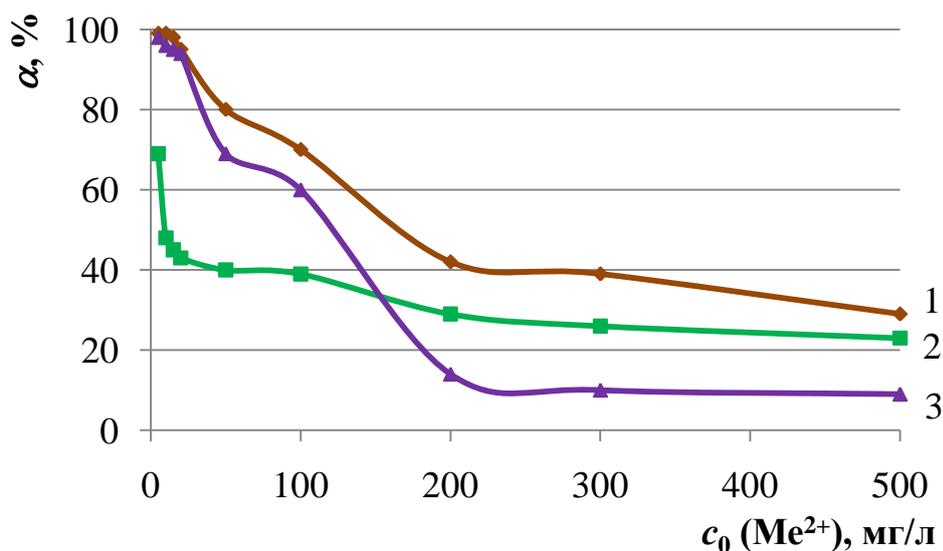


Рисунок 3.18. Зависимость степени извлечения малорастворимых соединений металла в окисленной форме α от начальной концентрации ионов Me^{2+} в растворе в присутствии 1г/л NaCl: 1 – Fe^{2+} , 2 – Ni^{2+} , 3 – Co^{2+} . $\tau_{ок} = 10$ мин; $i = 0,14$ А/дм²; $pH_0 = 5,5 - 6,5$

Таблица 3.7. Зависимость степени извлечения малорастворимых соединений металла α от начальной концентрации ионов Me^{2+} в растворе в присутствии 1г/л NaCl

$c_0(Me^{2+}),$ мг/л	Степень извлечения $\alpha,$ %		
	Fe^{3+}	Ni^{3+}	Co^{3+}
5	99	69	98
10	99	48	96
15	98	45	95
20	95	43	94
50	80	40	69
100	70	39	60
200	42	29	14
300	39	26	10
500	29	23	9

* $\tau_{ок} = 10$ мин; $i = 0,14$ А/дм²; $pH_0 = 5,5 - 6,5$

Таким образом, на основании полученных экспериментальных данных можно сделать следующие выводы.

Предложен механизм и определены режимы работы электрохимического окислительно-восстановительного модуля для окисления металлов переменной валентности.

Определены максимально возможные значения потенциала и плотности тока ($E_{кр.} = 1,45 \text{ В}$, $i_{кр.} = 1 \text{ А/дм}^2$), выше которых наблюдается снижение стойкости и ухудшение электрохимических показателей ОРТА.

Для режима без наложения поляризации на электроды определены количество электричества и продолжительность предварительной обработки ($Q_{предв.обр.} = 3 \text{ А}\cdot\text{мин}$, $\tau_{предв.обр.} = 10 \text{ мин}$), необходимой для полного окисления рутения (III), находящегося на поверхности электрода площадью $2,2 \text{ дм}^2$, в рутений (IV).

Отмечено, что в режиме без наложения внешней поляризации на электроды наиболее эффективно окисляются ионы железа, интервал начальных концентраций по иону Fe^{2+} составляет до 20 мг/л ($\alpha(\text{Fe}^{3+}) = 76\%$). Диапазон извлекаемых концентраций по ионам Ni^{2+} и Co^{2+} не превышает 5 мг/л .

Для режима работы электрохимического модуля с поляризацией электродов, определена оптимальная величина плотности тока достаточная для окисления металлов группы железа $i = 0,3 \text{ А/л}$ ($0,14 \text{ А/дм}^2$). Это значение намного меньше критического значения равного 1 А/дм^2 , что положительно сказывается на сроке службы электрода.

Установлено оптимальное время протекания процесса окисления металлов группы железа ($\tau_{ок} = 10 \text{ мин}$) для двух режимов работы электрохимического модуля.

Отмечено, что в условиях наложения внешней поляризации на электроды, диапазон концентраций ионов Fe^{2+} и Co^{2+} , при котором возможно эффективное извлечение металлов, расширяется до 50 мг/л . Степень извлечения малорастворимых соединений этих металлов не менее 60% . В тоже время на окисление ионов Ni^{2+} режим работы окислительно-восстановительного модуля не влияет, максимальное значение извлекаемых концентраций по ионам Ni^{2+} не превышает 5 мг/л .

Введение в раствор 1г/л NaCl позволяет интенсифицировать процесс окисления ионов железа и кобальта с начальной концентрацией до 20 мг/л, а также повысить степень извлечения малорастворимых соединений этих металлов, находящихся в окисленной форме ($\alpha > 95 \%$). Степень извлечения малорастворимых соединений никеля возрастает лишь на 5 % в присутствии 1г/л NaCl ($c_0(\text{Ni}^{2+}) = 5\text{мг/л}$).

3.2.4. Проточный режим работы электрохимического окислительно-восстановительного модуля

Часть экспериментов по извлечению ионов металлов переменной валентности (на примере ионов Fe^{2+}) проводилось с использованием установки проточного типа, приведенной на рисунке 3.19.

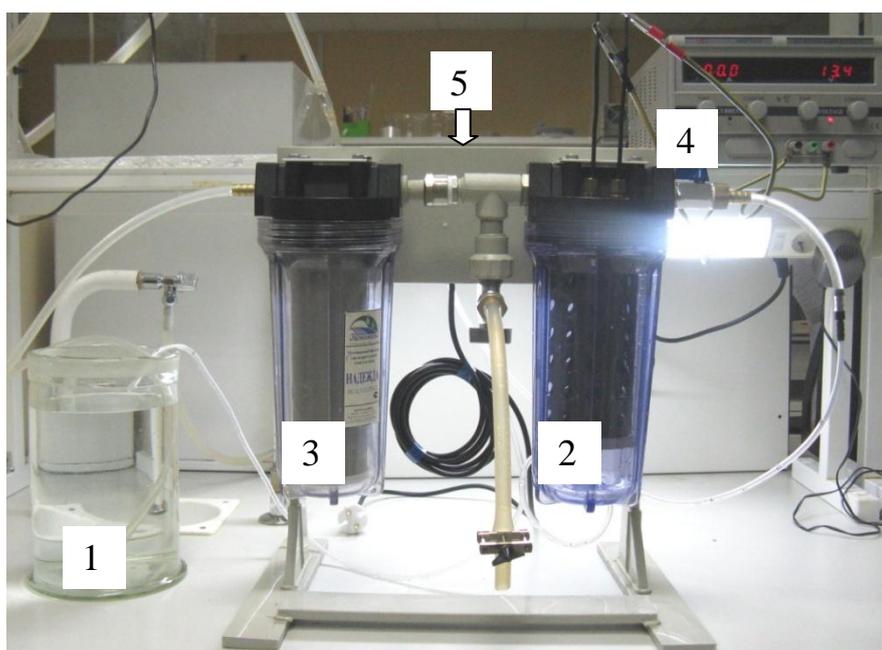


Рисунок 3.19. Установка проточного типа для извлечения ионов металлов переменной валентности: 1 – накопительная емкость; 2 – электрохимический модуль; 3 – фильтр; 4 – источник тока; 5 – перистальтический насос (на обратной стороне).

Установка состоит из электрохимического модуля, фильтра и источника тока. Загрязненная вода из накопительной емкости 1 с помощью

перистальтического насоса 5 поступает в электрохимический модуль 2, где протекает процесс окисления ионов металла и образование малорастворимых соединений металла в окисленной форме. Электрохимический модуль работает в режиме с наложением внешней поляризации на электроды. Смена полярности электродов производится через каждые 10 мин. При прохождении раствора через фильтр 3 малорастворимые соединения металлов задерживаются, а очищенная вода возвращается в накопительную емкость 1, откуда осуществляется отбор проб с целью установления изменения концентрации железа (II) во времени в зависимости от скорости протока жидкости.

Объём обрабатываемого раствора, необходимый для заполнения экспериментальной проточной установки, составлял 3 л. За 1 цикл обработки жидкости в установке принималось время, необходимое для покачивания через установку 3 л обрабатываемого раствора.

На рисунке 3.20 показано изменение конечной концентрации ионов железа (II) в зависимости от времени процесса (количества циклов обработки раствора). $\Delta c = c_{исх} - c_{т}$. 1 цикл обработки для скорости протока жидкости 18 л/ч соответствует 10 минутам пребывания жидкости в установке, для скорости протока жидкости 9 л/ч – 20 минутам пребывания жидкости в установке.

Установлено, что с ростом продолжительности процесса (количества циклов обработки) остаточная концентрация по ионам Fe^{2+} снижается.

Отмечено, что скорость протока жидкости не оказывает существенного влияния на эффективность процесса.

Таким образом, полученные данные позволяют предположить необходимое количество циклов обработки (количество последовательных модулей или размер электродных блоков) необходимых для наиболее полного окисления ионов железа (II).

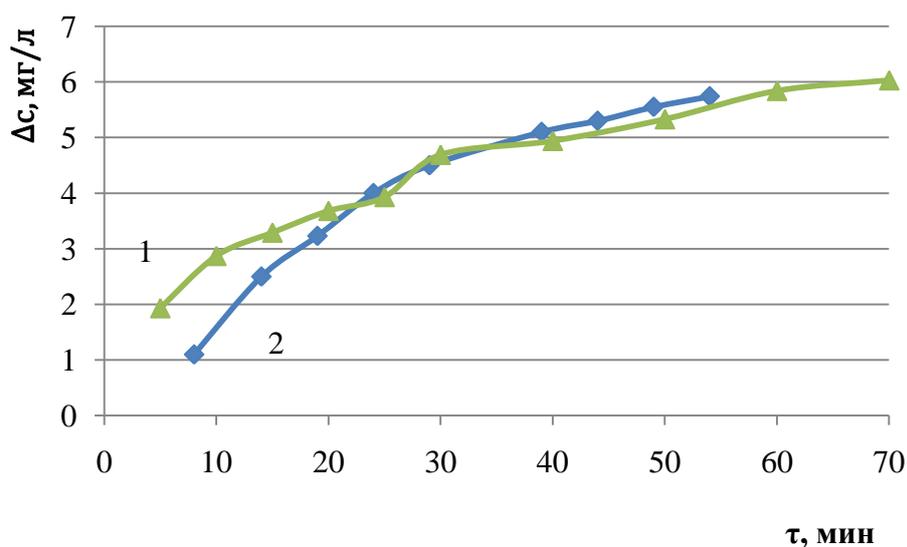


Рисунок 3.20. Изменение концентрации ионов Fe^{2+} от продолжительности обработки раствора в установке проточного типа со скоростью протока 9 л/ч (кривая 1) и 18 л/ч (кривая 2). $c_0(Fe^{2+}) = 7$ мг/л; $i = 0,14$ А/дм²; рН₀ = 5,5 – 6,5

3.3 Окисление ионов металлов группы железа (Fe^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+}) методом кавитационной волновой обработки воды

Одним из способов интенсификации окислительно-восстановительных (Red/Ox) процессов, помимо дополнительного введения в раствор окислителя или восстановителя, является создание в растворе таких условий (высокие значения давления и температуры), при которых происходит образование свободных радикалов, способных вызвать окислительно-восстановительные реакции. К таким процессам относится кавитационная обработка воды.

Влияние кавитации на водные растворы, содержащие ионы металла (II), исследовали при давлении жидкости на входе в волновое кавитационное устройство 13,6 атм. Время обработки раствора до 15 мин. Один проход жидкости через волновое устройство – 1,5 минуты. После обработки раствор фильтровали. Эффективность кавитационной обработки оценивалась по степени извлечения малорастворимых соединений металлов, находящихся в

окисленной форме. Схема установки кавитационной обработки водных растворов приведена в п.п. 2.4 методической части.

Кавитационную обработку проводили двумя способами: без дополнительного введения в систему окислителя (кислорода воздуха); с введением кислорода воздуха.

3.3.1 Влияние продолжительности процесса на эффективность кавитационного окисления металлов группы железа

Для изучения эффективности процесса окисления изучаемых ионов металлов было исследовано влияние кислорода воздуха вводимого непосредственно в ВГУ. Ранее на кафедре «Инновационных материалов и защиты от коррозии» РХТУ им. Д.И. Менделеева были проведены экспериментальные исследования по определению оптимального удельного расхода воздуха, вводимого в ВГУ. Установлено, что оптимальным объемным соотношением воздуха к воде является 1:20 (т.е. 5% объема воздуха от объема жидкости); при дальнейшем увеличении объемного соотношения воздуха к воде кавитационные эффекты исчезают в связи с увеличением демпфирующих свойств обрабатываемой многофазной среды [121]. Дальнейшие исследования проводились при оптимальном объемном соотношении ($G:Ж = 1:20$).

Из экспериментальных данных, представленных на рисунке 3.21, видно, что дополнительное введение кислорода в раствор незначительно понижает степень извлечения металлов. Объяснить это можно следующим образом. Кавитационные пузырьки образуются в тех местах, где давление жидкости становится ниже некоторого критического значения $P_{кр}$. При переходе в зону с более высоким давлением рост пузырька останавливается, и он начинает сокращаться. Если газа в пузырьке мало, он схлопывается полностью в первом же цикле. Однако введение кислорода в раствор повышает содержание газа в пузырьке и тем самым после достижения им минимального радиуса он восстанавливается и совершает несколько циклов затухающих колебаний. [87].

Следовательно, процесс образования радикалов для окисления металлов замедляется.

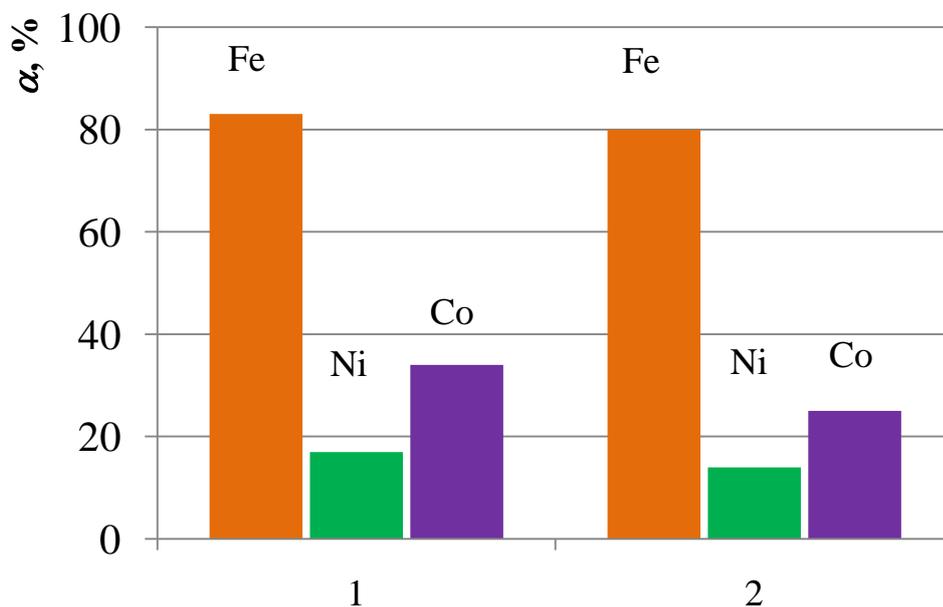


Рисунок 3.21. Степень извлечения малорастворимых соединений металла в окисленной форме 1 – без дополнительного введения кислорода воздуха; 2 – с введением кислорода воздуха в систему; $c_0(\text{Me}^{2+}) = 20$ мг/л; $\tau = 5$ мин; $\text{pH}_0 = 5,5 - 6,5$

Также была изучена зависимость степени извлечения малорастворимых соединений металлов от продолжительности кавитационной обработки водных растворов, содержащих ионы металлов переменной валентности (рисунок 3.22, 3.23).

С увеличением продолжительности кавитационной обработки степень извлечения малорастворимых соединений металла (III) возрастает как с введением кислорода в раствор, так и без него. Однако важно отметить, что процесс окисления металла (II) протекает в основном в первые минуты кавитации (за 1 проход жидкости через волновое устройство).

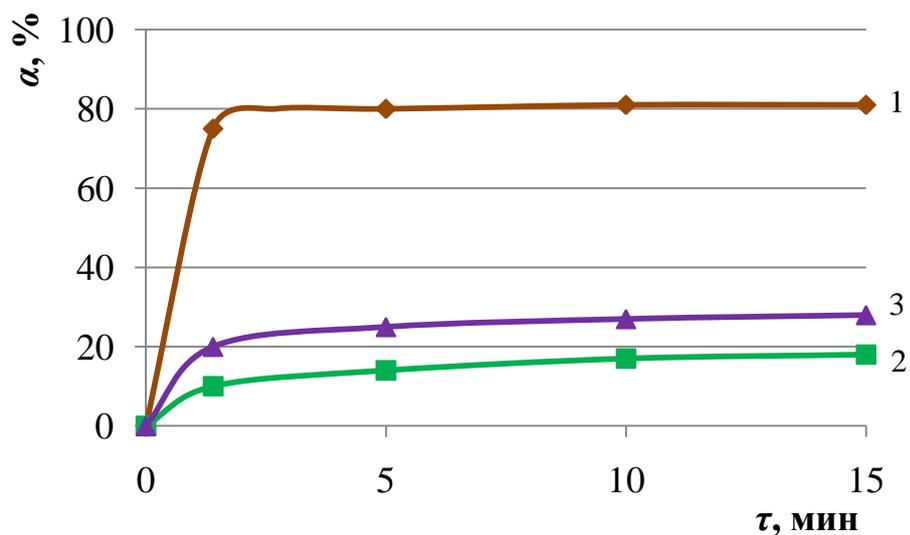


Рисунок 3.22. Зависимость степени извлечения малорастворимых соединений металлов от продолжительности процесса: 1 – Fe, 2 – Ni, 3 – Co. Процесс с введением кислорода воздуха; $c_0(\text{Me}^{2+}) = 20$ мг/л, $\text{pH}_0 = 5,5 - 6,5$

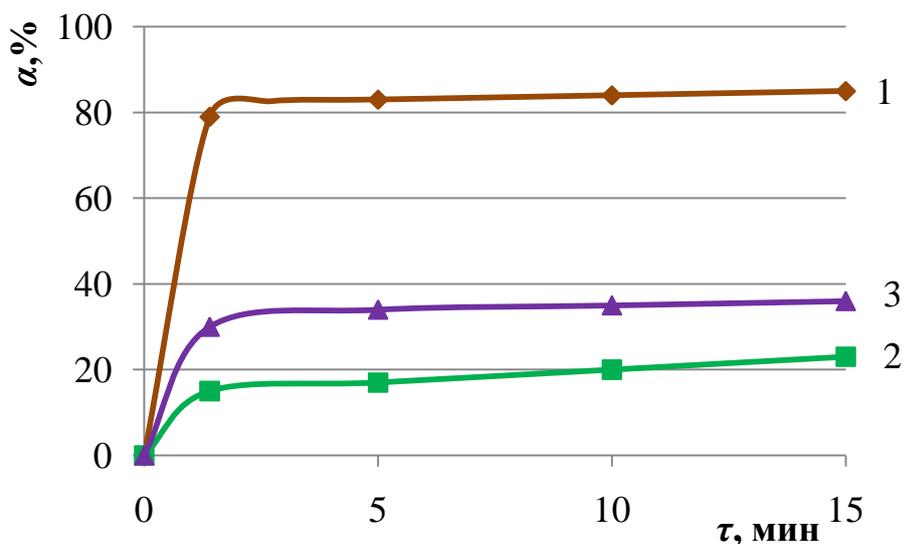


Рисунок 3.23. Зависимость степени извлечения малорастворимых соединений металлов от продолжительности процесса: 1 – Fe, 2 – Ni, 3 – Co. Процесс без дополнительного введения кислорода воздуха; $c_0(\text{Me}^{2+}) = 20$ мг/л, $\text{pH}_0 = 5,5 - 6,5$

3.3.2 Влияние начальной концентрации ионов металлов группы железа на эффективность их кавитационного окисления

Для определения области использования кавитационной технологии необходимо изучить зависимость исходной концентрации извлекаемого компонента на степень извлечения его окисленной формы. В таблице 3.8 представлены экспериментальные результаты зависимости степени извлечения малорастворимых соединений металла в окисленной форме от его начальной концентрации в растворе без добавления кислорода и с введением кислорода воздуха.

Следует отметить, что данной технологией возможно окисление ионов железа с начальной концентрацией до 20 мг/л, а наиболее трудных к окислению ионов никеля и кобальта до 5 мг/л.

Таблица 3.8. Зависимость степени извлечения малорастворимых соединений металла α от начальной концентрации в растворе без добавления 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
100	52	7	13	34	5	12

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

На основании полученных экспериментальных данных можно сделать следующие выводы.

Изучено влияние эжектируемого кислорода воздуха в ВГУ на процесс окисления ионов металлов группы железа. Установлено, что дополнительное

введение кислорода в раствор незначительно понижает степень извлечения металлов.

Отмечено, что с увеличением продолжительности кавитационной обработки степень извлечения малорастворимых соединений металла (III) возрастает как с введением кислорода в раствор, так и без него. Однако процесс окисления металла (II) протекает в основном в первые минуты кавитации (за 1 проход жидкости через волновое устройство).

Отмечено, что данной технологией возможно эффективное окисление ионов железа с начальной концентрацией до 20 мг/л, а наиболее трудных к окислению ионов никеля и кобальта до 5 мг/л.

3.4 Окисление и извлечение ионов церия (III) с использованием электрохимических методов

Во многих минералах РЗМ церий – преобладающий элемент, поэтому в технологических схемах предусматривается его отделение на ранних стадиях.

Из литературных источников [130, 131] известно, что отделение церия от остальных редкоземельных элементов основано на использовании перехода его в соединения высшей валентности с последующей обработкой смеси разбавленной азотной кислотой, при этом в осадке остается только гидроксид церия (IV).

Окислительно-восстановительный потенциал системы $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$ непостоянен и зависит от природы минеральной кислоты и ее концентрации. Так в кислых растворах он составляет 1,3 – 1,8 В. Измерение окислительно-восстановительного потенциала в различных кислотах определяется комплексообразованием Ce (IV). В слабокислых ($\text{pH} > 5$) и щелочных растворах потенциал системы уменьшается до 0,068 В, что позволяет использовать для окисления церия такой слабый окислитель, как кислород воздуха [16].

При пропускании кислорода через щелочные растворы образуется смесь гидроксида церия (IV) и гидроксидов всех остальных Ln(III). Дальнейшее их

разделение основано на различии в рН гидратообразования. Таким образом, при обработке смеси разбавленной азотной кислотой в осадке оказывается только гидроксид церия [27].

В настоящее время широкое распространение получили электрохимические процессы выделения редкоземельных металлов с переменной валентностью. Поэтому изучение процесса окисления церия для последующего отделения его из смеси РЗМ является актуальной задачей.

3.4.1 Окисление ионов церия (III) в процессе электрофлотационной обработки воды

Изучено окисление ионов церия (III) в процессе электрофлотационной обработки воды.

3.4.1.1 Влияние рН среды на образование дисперсной фазы церия (III, IV)

Образование дисперсной фазы является предшествующей стадией электрофлотационного процесса извлечения частиц. На формирование частицы дисперсной фазы оказывает влияние рН среды. В связи с этим определено влияние рН среды на растворимость образующейся дисперсной фазы церия (III), (IV) (рис. 3.24).

Для совместного процесса окисления ионов церия (III) и электрофлотационного извлечения малорастворимых соединений церия (IV) из водных растворов установлено оптимальное значение рН раствора равное 4. Начиная с рН 4 около 99 % церия (IV) находится в труднорастворимом виде, а 88 % церия (III) - в ионном, что позволяет разделить ионы церия (рис. 3.24).

При окислении церия (III) кислородом, выделяющимся на аноде в результате электрохимического разложения воды, при рН = 4 образуются ионы церия (IV), которые, взаимодействуя с гидроксид-ионами, образуют малорастворимые соединения, которые затем выносятся на поверхность раствора в виде флотошлама.

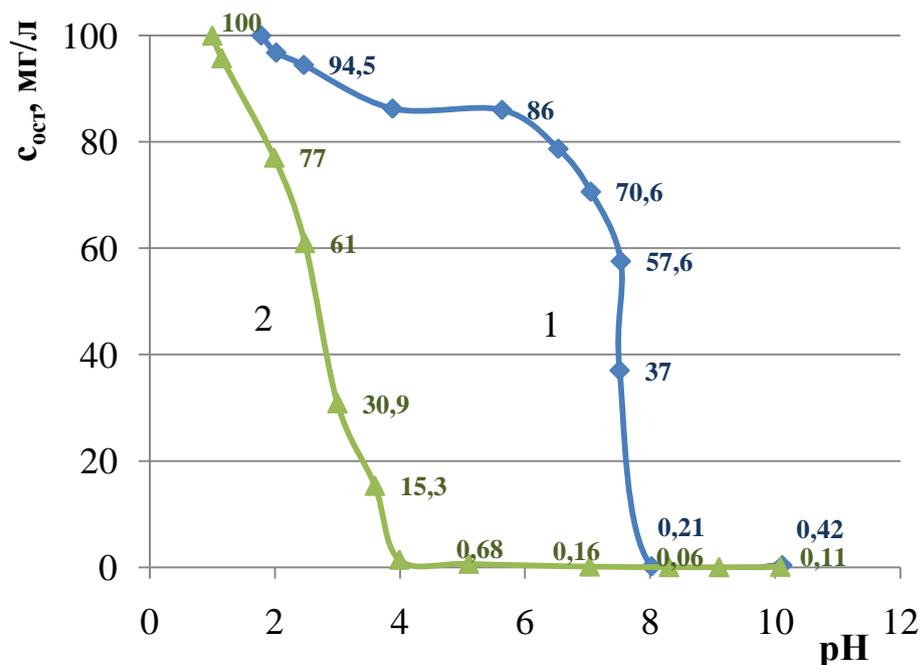


Рисунок 3.24. Зависимость остаточной концентрации церия (III, IV) в фильтрате от pH среды: 1 – Ce (III); 2 – Ce (IV); $c_0(\text{Ce}^{3+}, \text{Ce}^{4+}) = 100$ мг/л

В то же время, можно увидеть, что минимальной растворимостью обладают частицы дисперсной фазы церия (III) при значениях pH от 8.

Повышение pH раствора до 10 приводит к незначительному повышению остаточной концентрации $c_{ост}$ церия (III, IV) в фильтрате, что может быть связано с растворением частиц дисперсной фазы.

3.4.1.2 Влияние продолжительности электрофлотационного процесса и начальной концентрации ионов церия (III) на эффективность их окисления

В работе была изучена зависимость степени извлечения малорастворимых соединений церия (IV) от продолжительности электрофлотационного процесса (рис. 3.25).

Следует отметить, что с ростом продолжительности процесса степень извлечения возрастает и достигает своего максимального значения после 20 мин обработки. С ростом начальной концентрации церия (III) в растворе степень извлечения его окисленной формы снижается (таблица 3.9). Таким

образом, при малых концентрациях церия (III) в растворе процесс его окисления протекает наиболее полно (при $c_0(\text{Ce}^{3+}) = 5 \text{ мг/л}$ степень извлечения церия (IV) $\alpha = 96 \%$ за 20 мин обработки раствора).

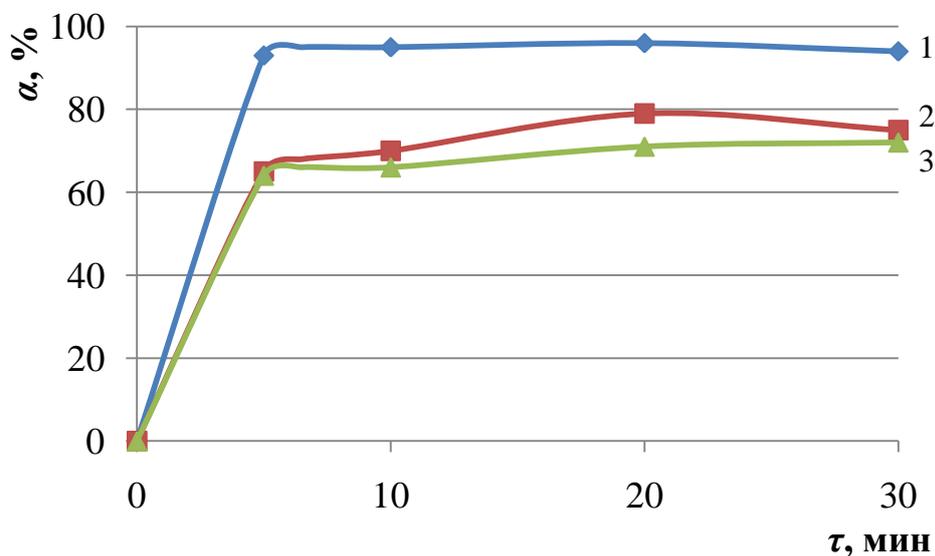


Рисунок 3.25. Зависимость степени извлечения малорастворимых соединений церия (IV) $\alpha(\text{Ce}^{4+})$ от продолжительности процесса при начальной концентрации $c_0(\text{Ce}^{3+})$, мг/л: 1 – 5; 2 – 50; 3 – 100; $c(\text{Na}_2\text{SO}_4) = 1 \text{ г/л}$; $\text{pH}_0 = 4 - 4,5$

Таблица 3.9. Зависимость степени извлечения малорастворимых соединений церия (IV) $\alpha(\text{Ce}^{4+})$ от начальной концентрации ионов церия (III) в растворе 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	79	71
30	95	92	89	75	72

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

3.4.1.3 Влияние хлорид-ионов на эффективность электрофлотационного окисления церия (III)

Для интенсификации процесса окисления церия (III) в раствор вводили NaCl с целью образования в растворе дополнительного окислителя в виде гипохлорита натрия. Экспериментальные данные представлены в таблице 3.10.

Отметим, что образование в растворе дополнительного окислителя позволяет достаточно эффективно окислять ионы церия (III) в процессе электрофлотационной обработки. После 30 мин обработки степень извлечения малорастворимых соединений церия (IV) превышает 90 % в исследуемом диапазоне начальных концентраций по ионам Ce^{3+} .

Таблица 3.10. Зависимость степени извлечения малорастворимых соединений церия (IV) $\alpha(Ce^{4+})$ от начальной концентрации ионов церия (III) в растворе и продолжительности процесса в присутствии 1 г/л NaCl

τ , мин	Степень извлечения α , %				
	5 мг/л	10 мг/л	20 мг/л	50 мг/л	100 мг/л
5	96	94	92	89	69
10	96	97	98	93	85
20	98	99	99	97	93
30	98	99	99	98	95

$c(NaCl) = 1$ г/л $i = 0,4$ А/л; $pH_0 = 4 - 4,5$

На основании полученных экспериментальных данных можно сделать следующие выводы.

Изучено окисление ионов церия (III) в процессе электрофлотационной обработки воды.

Определены значения рН гидратообразования церия (III), (IV). Установлено, что начиная с рН 4 около 99 % церия (IV) находится в труднорастворимом виде, а 88 % церия (III) - в ионном, что позволяет разделить

ионы церия, а также определить возможность окисления церия (III) в процессе электрофлотационной обработки.

Отмечено, что с ростом продолжительности процесса степень извлечения возрастает и достигает своего максимального значения после 20 мин обработки. С ростом начальной концентрации церия (III) в растворе степень извлечения малорастворимых соединений церия (IV) снижается (таблица 3.9). Таким образом, при малых концентрациях церия (III) в растворе процесс его окисления протекает наиболее полно (при $c_0(\text{Ce}^{3+}) = 5$ мг/л степень извлечения церия (IV) $\alpha = 96$ % за 20 мин обработки раствора).

Установлено, что образование в растворе дополнительного окислителя позволяет достаточно эффективно окислять ионы церия (III) в процессе электрофлотационной обработки. После 30 мин обработки степень извлечения малорастворимых соединений церия (IV) превышает 90 % в интервале начальных концентраций ионов Ce^{3+} в растворе до 100 мг/л.

3.4.2 Извлечение соединений церия (III, IV) в процессе электрофлотационной обработки воды (системы с корректировкой pH среды)

Сокращение запасов редкоземельных металлов, а также увеличение их потребления приводит к необходимости переработки вторичного и техногенного сырья. Инновационным способом извлечения редкоземельных элементов из низкоконцентрированного сырья и промышленных продуктов его переработки является ионная флотация [28]. Однако, электрофлотационная технология обладает рядом преимуществ, по сравнению с другими методами, поэтому разработка данной технологии по извлечению индивидуальных редкоземельных элементов является актуальной научной задачей.

Было исследовано электрофлотационное извлечение ионов церия (III), (IV) из водных растворов, определены основные параметры (pH, продолжительность процесса (τ), объемная плотность тока(i)), при которых

процесс электрофлотационного извлечения индивидуальных редкоземельных элементов протекает наиболее эффективно.

3.4.2.1 Влияние pH среды на дисперсность, заряд и степень извлечения малорастворимых соединений церия (III, IV)

Величина pH среды оказывает влияние на электрофлотационный процесс через два основных фактора [42]:

- 1) перевод ионов в дисперсную фазу и ее растворение;
- 2) формирование заряда частиц дисперсной фазы и их флотационную активность, т.е. на эффективность взаимодействия с пузырьками газа.

Перевод ионов в дисперсную фазу осуществлялся путем корректировки pH среды. Из экспериментальных данных, представленных на рисунке 3.22, было установлено, что ионы церия (IV) полностью переходят в форму малорастворимого гидроксида при $\text{pH} = 4$, а ионы церия 3 - при $\text{pH} = 8$. Однако, при изучении зависимости степени электрофлотационного извлечения малорастворимых соединений церия (III, IV) от pH среды (рисунок 3.26), значения pH, при которых степень извлечения составляла 99% , несколько отличались от значений pH гидратообразования.

На основе полученных результатов были выбраны оптимальные значения pH среды, при которых степень извлечения соединений церия (III, IV) превышала 95 %. Для эффективного электрофлотационного извлечения малорастворимых соединений церия (III, IV) значение pH водных растворов, содержащих ионы Ce^{3+} составляло 8, а для растворов, содержащих ионы Ce^{4+} . – интервал pH составлял 6,5 – 7.

Была изучена зависимость среднего гидродинамического диаметра частиц церия (III, IV) от pH среды (рис.3.27).

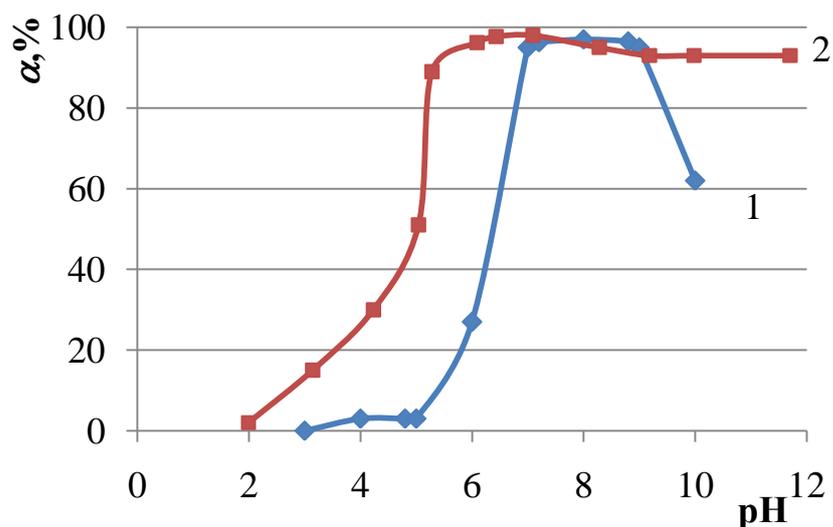


Рисунок 3.26. Зависимость степени извлечения (α) малорастворимых соединений церия (III), (IV) от pH раствора: 1 – $\alpha(\text{Ce}^{3+}) = f(\text{pH})$; 2 – $\alpha(\text{Ce}^{4+}) = f(\text{pH})$; $c_0(\text{Ce}^{3+}) = c_0(\text{Ce}^{4+}) = 100$ мг/л; $i=0,4$ А/л; $\tau = 10$ мин

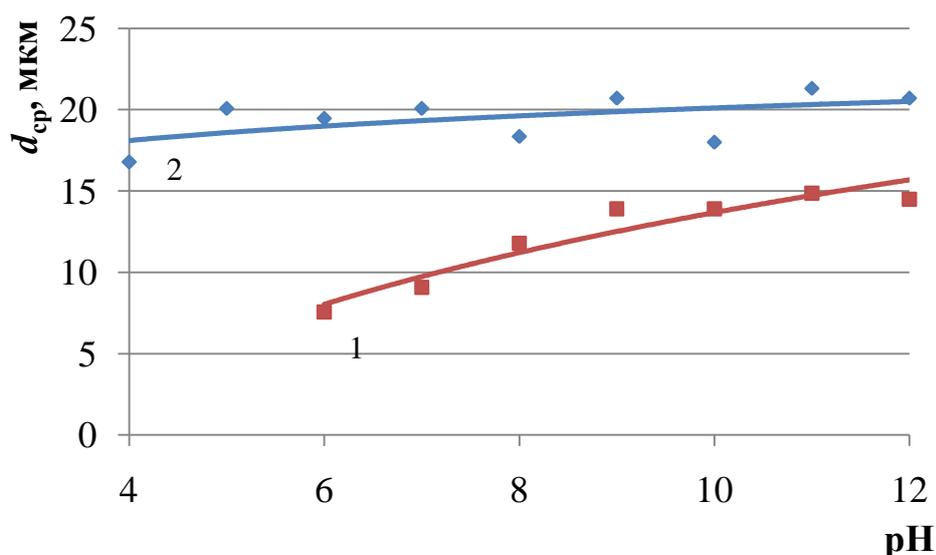


Рисунок 3.27. Зависимость среднего гидродинамического диаметра d_{cp} малорастворимых частиц церия от pH раствора. 1 – для частиц церия (III); 2 – для частиц церия (IV)

Из представленных данных видно, что с увеличением pH, средний гидродинамический диаметр частиц церия (III) возрастает, а средний гидродинамический диаметр частиц церия (IV) практически не изменяется.

Наибольший диаметр дисперсных частиц церия (III) наблюдается при значениях pH более 8, при этом степень извлечения ионов церия (III) стремится к 100% (рис.3.26).

Из литературных данных [42] известно, что чем больше размер частиц, тем выше степень извлечения и эффективность очистки. Это связано с тем, что к малой поверхности частицы может присоединиться небольшое количество пузырьков газа, имеющих низкую суммарную подъемную силу. Кроме того, мелкие флотокомплексы сильнее вовлекаются в турбулентные потоки, что увеличивает вероятность их самопроизвольного распада.

Изучено влияние pH среды на значения зарядов частиц дисперсной фазы церия (III), (IV) (рис. 3.28).

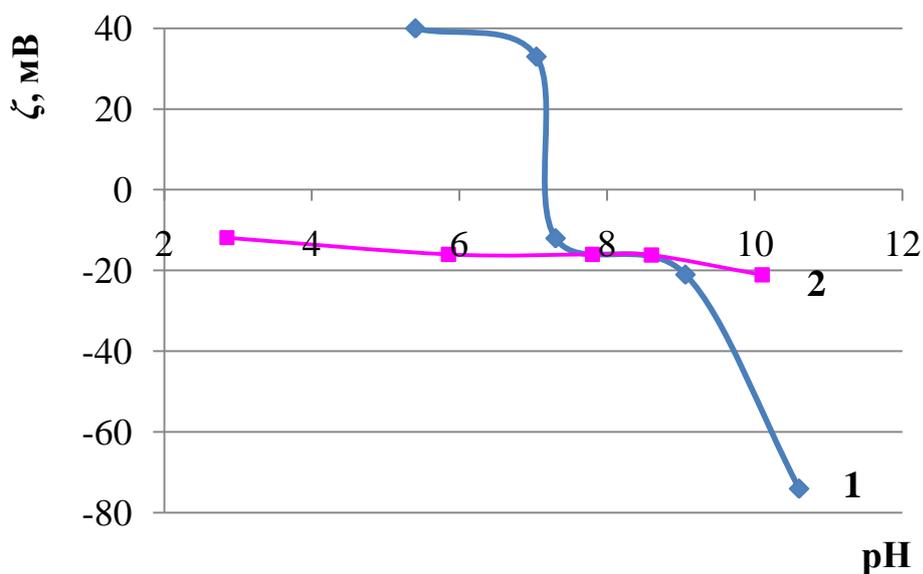


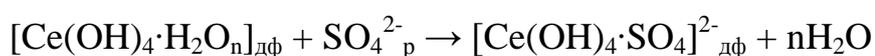
Рисунок 3.28. Зависимость заряда (ζ -потенциала) частиц дисперсной фазы церия от pH раствора: 1 – для частиц дисперсной фазы церия (III); 2 - для частиц дисперсной фазы церия (IV); $c_0(\text{Ce}^{3+}) = 100 \text{ мг/л}$; $c_0(\text{Ce}^{4+}) = 100 \text{ мг/л}$

Следует отметить, что в растворе, содержащем дисперсные частицы церия (III), кривая зависимости $\zeta = f(\text{pH})$ пересекает ось абсцисс при $\text{pH} \sim 7,2$ (изоэлектрическая точка ИЭТ), далее происходит перезарядка поверхности частиц, знак заряда меняется с положительного на отрицательный (рис. 3.28, крив. 1). Наблюдается резкое снижение значений электрокинетических

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

Механизм формирования заряда дисперсной фазы может быть представлен следующим образом. В кислых растворах в механизме формирования заряда участвуют в первую очередь ионы Ce^{3+} и $\text{Ce}(\text{OH})^{2+}$, находящиеся в избытке по отношению к гидроксил-ионам. Таким образом, дисперсная частица имеет положительный заряд, что подтверждают результаты электрокинетических измерений. В этом случае дисперсная фаза может быть схематично представлена в виде: $\{\text{Ce}(\text{OH})_3 \cdot \text{CeOH}\}^{2+}_{\text{д.ф.}}$. При повышении pH гидроксид металла вследствие сорбции продуктов гидролиза перезарядается (часть $\text{Ce}(\text{OH})_3$ переходит в $\text{Ce}(\text{OH})_4^-$) и частица может быть представлена в виде $\{\text{Ce}(\text{OH})_3 \cdot \text{Ce}(\text{OH})_4\}^-_{\text{д.ф.}}$. Экспериментальные измерения подтверждают смену знака заряда с ростом pH среды.

Напротив, дисперсные частицы церия (IV) заряжены отрицательно во всём интервале pH (рис. 3.28, крив. 2), что связано с высокой сорбционной активностью SO_4^{2-} ионов на свежееобразованных частицах дисперсной фазы:



В то же время, в соответствии с данными, приведёнными на рисунке 3.28, в водном растворе $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$, с ростом pH наблюдается незначительное изменение значений электрокинетического потенциала частиц, что может быть связано с конкуренцией адсорбированных на поверхности частиц SO_4^{2-} и OH^- ионов, содержание которых в растворе повышается с ростом pH, что, в итоге, приводит к снижению значений ζ -потенциала в интервале pH 8,5 – 10.

С повышением pH, значения ζ -потенциала частиц снижаются, но не столь существенно, как в растворе с дисперсными частицами церия (III).

Резкое снижение ζ -потенциала частиц церия (III) при значениях pH > 9 приводит к снижению их степени извлечения (рис. 3.26).

3.4.2.2 Влияние объемной плотности тока на степень извлечения соединений церия (III, IV)

Основное влияние плотности тока связано с пропорциональным изменением удельного расхода газа и, соответственно, скорости флотационного процесса.

Зависимость степени извлечения (α) соединений Ce^{3+} и Ce^{4+} от объемной плотности тока представлены на рисунке 3.29.

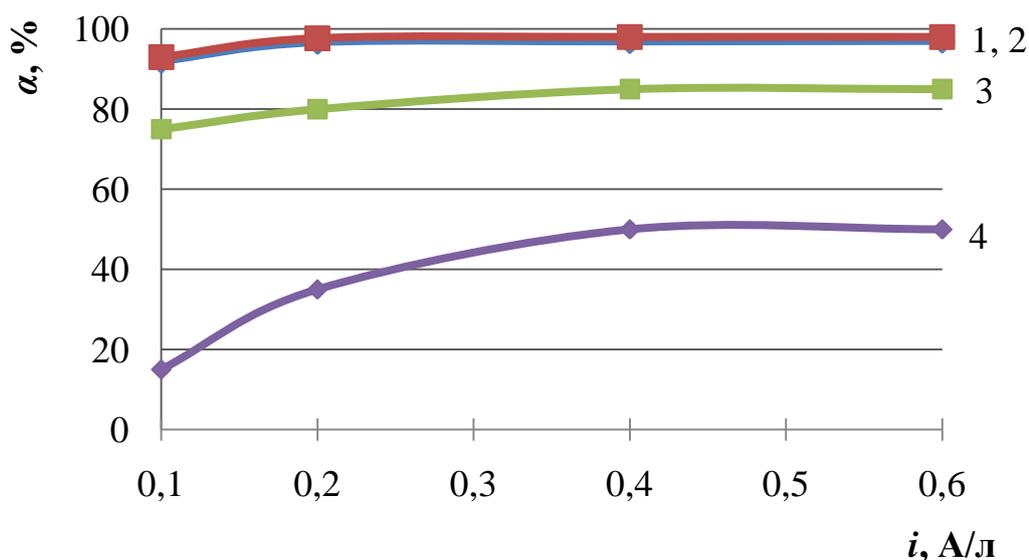


Рисунок 3.29. Зависимость степени извлечения (α) малорастворимых соединений Ce^{3+} и Ce^{4+} от объемной плотности тока (А/л) при разных начальных концентрациях; $\tau = 10$ мин;

$$c_0(\text{Ce}^{3+}) = c_0(\text{Ce}^{4+}) = 100 \text{ мг/л: } 1 - \alpha(\text{Ce}^{3+}) = f(i); 2 - \alpha(\text{Ce}^{4+}) = f(i);$$

$$c_0(\text{Ce}^{3+}) = c_0(\text{Ce}^{4+}) = 300 \text{ мг/л: } 3 - \alpha(\text{Ce}^{3+}) = f(i); 4 - \alpha(\text{Ce}^{4+}) = f(i).$$

Из экспериментальных данных, представленных на рисунке 3.29 видно, что с ростом плотности тока степень извлечения малорастворимых соединений церия (III), (IV) незначительно возрастает. Так же следует отметить, что с ростом начальной концентрации ионов церия (III, IV) степень извлечения их малорастворимых соединений падает в среднем на 20 и 50 % для соединений церия (III) и церия (IV) соответственно.

Для более точного выбора объемной плотности тока дополнительно изучена зависимость степени извлечения труднорастворимых соединений церия (III) от продолжительности процесса (таблица 3.11).

Отметим, что максимальная степень извлечения церия (III) наблюдается при плотности тока 0,4 и 0,6 А/л, однако проведение эксперимента при высокой плотности тока приводит не только к повышенным энергозатратам, но и к увеличению скорости газовых потоков, а, следовательно, и к возможному разрушению пенного слоя.

Таблица 3.11 Зависимость степени извлечения малорастворимых соединений Ce^{3+} от продолжительности процесса при разных плотностях тока

τ , мин	Объемная плотность тока i , А/л			
	0,1	0,2	0,4	0,6
2	85	88	92	94
5	92	93	96	96
10	93	95	97	97

$c_0(Ce^{3+}) = 100$ мг/л

Аналогичные результаты были получены при исследовании влияния объемной плотности тока на степень извлечения соединений церия (IV). Дальнейшие исследования электрофлотационного извлечения малорастворимых соединений церия (III, IV) проводились при $i = 0,4$ А/л.

3.4.2.3 Влияние продолжительности электрофлотационного процесса на эффективность извлечения церия (III, IV)

Зависимость степени извлечения малорастворимых соединений церия (III, IV) от продолжительности процесса и начальной концентрации представлена в таблице 3.12 и на рис. 3.30, 3.31.

Таблица 3.12 Зависимость степени извлечения соединений церия (III, IV) от продолжительности процесса и начальной концентрации

τ , мин	Степень извлечения малорастворимых соединений церия (III)			Степень извлечения малорастворимых соединений церия (IV)		
	50 мг/л	150 мг/л	300 мг/л	10 мг/л	100 мг/л	150 мг/л
2	75	85	75	78	86	92
5	86	94	95	86	98	93
10	88	96	97	87	99	98
15	90	96	97	88	99	99
20	92	97	98	89	99	99

$i=0,4$ А/л

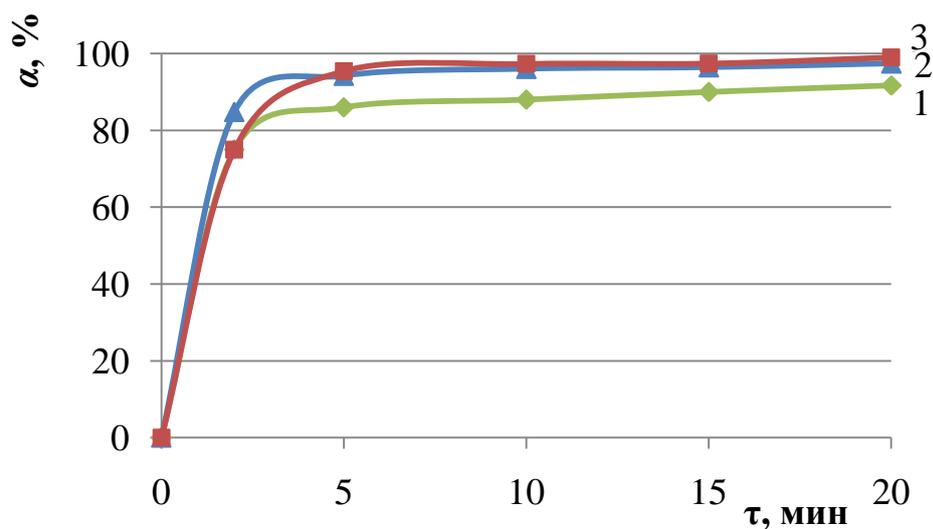


Рисунок 3.30. Зависимость степени извлечения малорастворимых соединений Ce^{3+} от продолжительности процесса при начальной концентрации ионов церия (III), мг/л: 1 – 50; 2 – 150; 3 – 300; $i=0,4$ А/л.

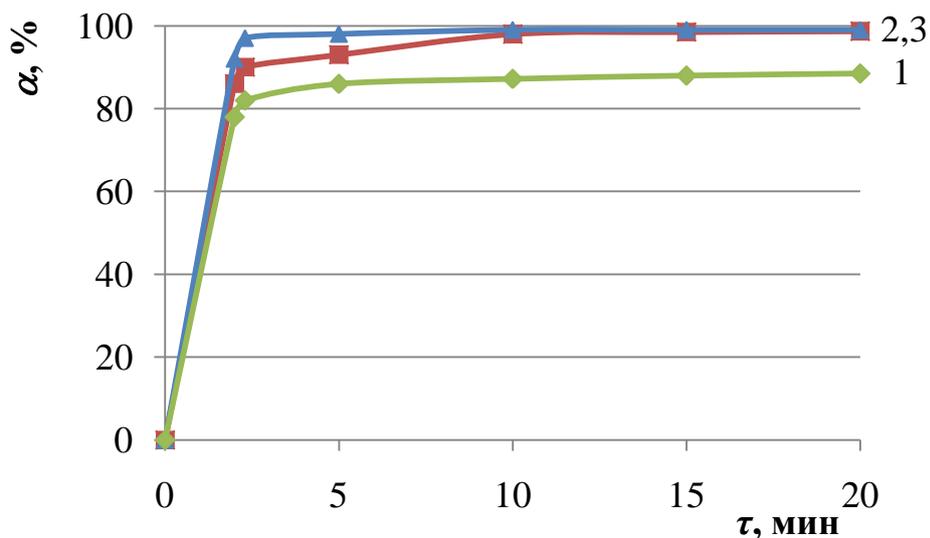


Рисунок 3.31. Зависимость степени извлечения малорастворимых соединений Ce^{4+} от продолжительности процесса при начальной концентрации ионов церия (IV), мг/л: 1 – 10; 2 – 100; 3 – 150; $i=0,4$ А/л

Экспериментальные данные, представленные в таблице 3.12 и на рисунках 3.30, 3.31, показывают, что с ростом продолжительности процесса степень извлечения малорастворимых соединений церия (III, IV) растет и достигает максимального значения уже при 10 минутах, дальнейшее увеличение продолжительности процесса не целесообразно, так как не приводит к существенному увеличению α .

3.4.2.4 Влияние флокулянта на степень извлечения соединений церия

Известно, что введение в растворы полиэлектролитов (флокулянтов) позволяет значительно интенсифицировать процесс электрофлотационной очистки сточных вод.

Действие органических флокулянтов связано со следующими эффектами [42]:

1. Адсорбция органических веществ на гидрофильной поверхности труднорастворимых соединений металлов модифицирует поверхность, делая её более гидрофобной, что облегчает процесс закрепления пузырька на частице.

При этом возможно образование флокул большого размера с рыхлой структурой и, соответственно, малой плотностью. Увеличение размера флокул приводит к увеличению скорости флотационного процесса.

2. Присутствие флокулянтов обеспечивает условия для формирования устойчивых конгломератов с хлопьевидной структурой, выступая при этом в качестве связующего.

3. Наличие органических флокулянтов и увеличение их концентрации приводит к возрастанию их адсорбции на поверхности пузырьков, что значительно уменьшает эффективность коалесценции пузырьков, вызывает уменьшение среднего диаметра пузырьков и увеличение скорости флотации.

В связи с этим представляется целесообразным изучить влияние флокулянтов анионного, катионного и неионогенного типов на эффективность электрофлотационного извлечения труднорастворимых соединений церия.

Таблица 3.13. Влияние флокулянтов катионного, анионного и неионогенного типов на степень извлечения малорастворимых соединений церия (III)

τ , мин	Степень извлечения малорастворимых соединений церия (III), %			
	Без флокулянта	C-496 (к)	A-137 (а)	N-300 (н);
2	85	96	94	94
5	94	99	96	95
10	96	99	97	96
15	96	99	97	96

$c_0(\text{Ce}^{3+}) = 200 \text{ мг/л}$, $c_{\text{флок}} = 1 \text{ мг/л}$; $i = 0,4 \text{ А/л}$.

Как видно из экспериментальных данных (рис. 3.32, таблица 3.13), при добавлении флокулянтов степень извлечения малорастворимых соединений церия (III) незначительно возрастает; степень извлечения дисперсной фазы церия (III) достигает максимального значения при использовании катионного флокулянта C-496.

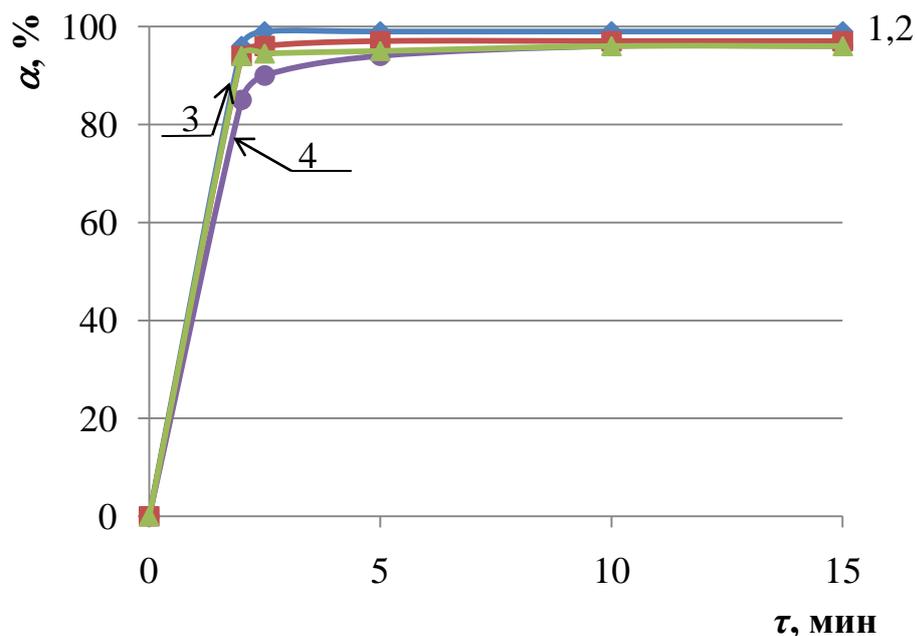


Рисунок 3.32. Зависимость степени извлечения малорастворимых соединений Ce^{3+} от продолжительности процесса в присутствии флокулянтов катионного, анионного и неионогенного типов: 1 – С-496 (к); 2 – А-137(а); 3 – N-300 (н); 4 – без флокулянта; $c_0(\text{Ce}^{3+}) = 200$ мг/л, $c_{\text{флок}} = 1$ мг/л; $i = 0,4$ А/л

Таблица 3.14. Влияние флокулянтов катионного, анионного и неионогенного типов на степень извлечения малорастворимых соединений церия (IV)

τ, мин	Степень извлечения малорастворимых соединений церия (IV), %			
	Без флокулянта	С-496 (к)	А-137 (а)	Н-300 (н)
2	2	95	10	2
5	15	99	67	9
10	30	99	98	9
15	30	99	98	9

$c_0(\text{Ce}^{4+}) = 400$ мг/л, $c_{\text{флок}} = 1$ мг/л; $i = 0,4$ А/л

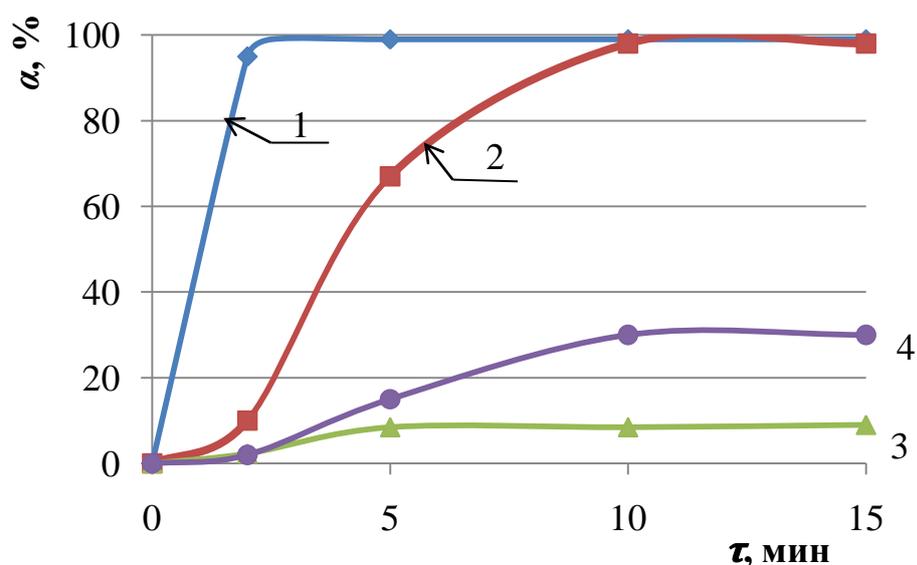


Рисунок 3.33. Зависимость степени извлечения малорастворимых соединений Ce^{4+} от продолжительности процесса в присутствии флокулянтов катионного, анионного и неионогенного типов: 1 – С-496 (к); 2 – А-137(а); 3 – N-300 (н); 4 – без флокулянта; $c_0(\text{Ce}^{4+}) = 400$ мг/л, $c_{\text{флок}} = 1$ мг/л; $i = 0,4$ А/л.

Из представленных данных видно, что максимальная степень извлечения малорастворимых соединений Ce^{4+} наблюдается при добавлении катионного флокулянта С-496 и составляет 98% уже после 2 мин электрофлотации. Следует отметить, что добавление анионного флокулянта также повышает степень извлечения церия (IV), но только после 10 минут процесса α стремится к 100%. Неионогенный флокулянт не оказывает положительного воздействия на извлечение ионов Ce^{4+} .

Объяснить данные результаты, можно тем фактом, что катионный флокулянт, взаимодействуя с отрицательно заряженными частицами, нейтрализует их, облегчая тем самым формирование флотокомплекса «частица-пузырек газа». Т.к. доказано, что если заряды частицы и пузырька газа противоположны, либо у одного из них нулевой заряд, формирование флотокомплексов протекает эффективно [42].

3.4.2.5. Влияние поверхностно-активных веществ (ПАВ) на степень извлечения малорастворимых соединений церия

Как известно, введение в раствор ПАВ препятствует коалесценции и позволяет получать достаточно мелкодисперсные газовые пузырьки с большой поверхностью раздела фаз «газ - жидкость», которые всплывают с очень низкими скоростями, что позволяет при столкновении с частицами намного увеличить время их взаимного контакта, повышающее вероятность разрыва разделяющей их гидратной прослойки, завершающегося образованием флотокомплексов, что ведет к повышению эффективности флотации [42].

Влияние ПАВ различной природы на степень извлечения малорастворимых соединений церия (III) представлено в таблице 3.15 и на рисунке 3.32.

Из полученных экспериментальных данных можно отметить, что добавление Катинола и ПЭО оказывает отрицательное воздействие на извлечение ионов церия (III). Влияние NaDBS заметно уже после 2 минут электрофлотации, α достигает 94% .

Таблица 3.15. Влияние поверхностно-активных веществ анионного, неионогенного и катионного типов на эффективность извлечения малорастворимых соединений церия (III)

τ , мин	Степень извлечения малорастворимых соединений церия (III), %			
	Без ПАВ	Катинол (к)	NaDBS (а)	ПЭО (н)
2	85	70	94	85
5	94	75	96	91
10	96	75	96	93
15	96	75	96	93

$c_0(\text{Ce}^{3+}) = 200$ мг/л, $c_{\text{ПАВ}} = 10$ мг/л; $i = 0,4$ А/л

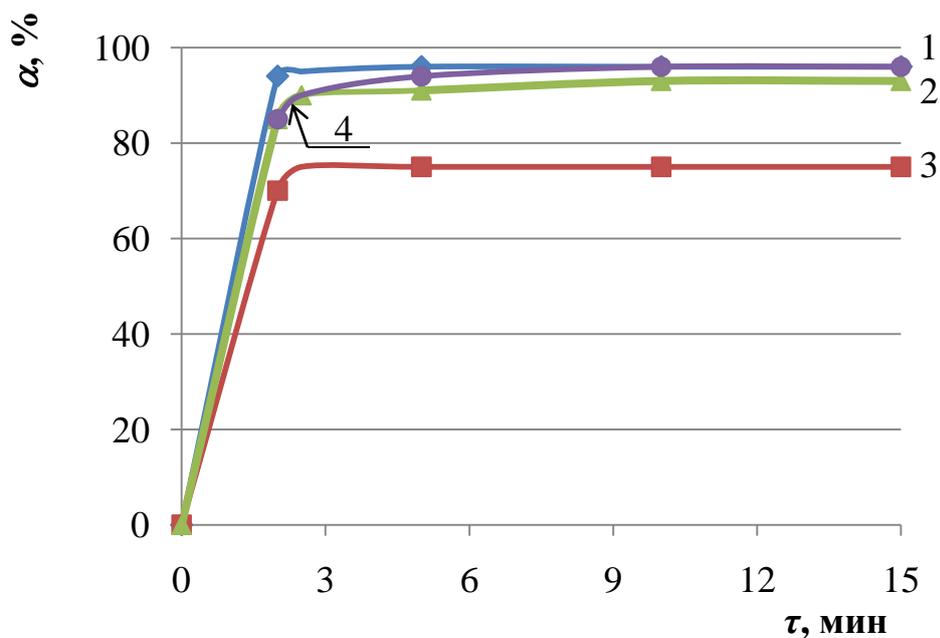


Рисунок 3.34. Зависимость степени извлечения малорастворимых соединений церия (III) от продолжительности процесса в присутствии ПАВ анионного, неионогенного и катионного типов: 1 – NaDBS (а); 2 – ПЭО (н); 3 – Катинол (к); 4 – без ПАВ; $c_0(\text{Ce}^{3+}) = 200$ мг/л, $c_{\text{ПАВ}} = 10$ мг/л; $i = 0,4$ А/л.

Влияние ПАВ различной природы на степень извлечения малорастворимых соединений церия (IV) представлено в таблице 3.16 и на рисунке 3.35.

Таблица 3.16. Влияние поверхностно-активных веществ анионного, неионогенного и катионного типов на эффективность извлечения малорастворимых соединений церия (IV)

τ, мин	Степень извлечения малорастворимых соединений церия (III), %			
	Без ПАВ	Катинол (к)	NaDBS (а)	ПЭО (н)
2	2	49	51	1
5	15	53	55	1
10	30	53	58	2
15	30	53	58	13

$c_0(\text{Ce}^{4+}) = 400$ мг/л, $c_{\text{ПАВ}} = 10$ мг/л; $i = 0,4$ А/л

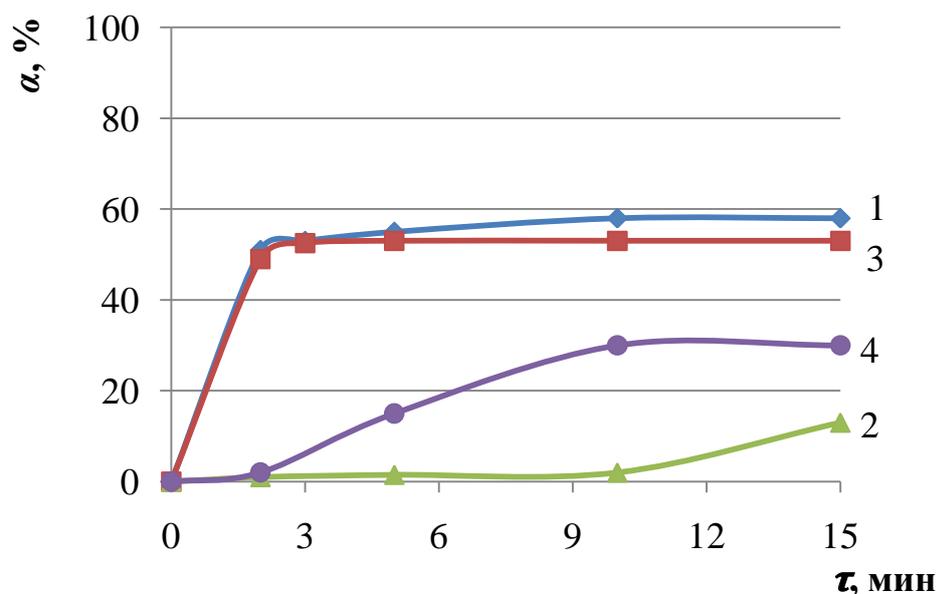


Рисунок 3.35. Зависимость степени извлечения малорастворимых соединений Ce^{4+} от продолжительности процесса в присутствии ПАВ анионного, неионогенного и катионного типов: 1 – NaDBS (а); 2 – ПЭО (н); 3 – катинол (к); 4 – без ПАВ; $c_0(Ce^{4+}) = 400$ мг/л, $c_{ПАВ} = 10$ мг/л; $i = 0,4$ А/л

Отметим, что добавление катионного и анионного ПАВ незначительно повышает степень извлечения малорастворимых соединений Ce^{4+} , но α не превышает 60%. Неионогенный ПАВ понижает степень электрофлотационного извлечения ионов церия (IV).

3.4.2.6 Влияние начальной концентрации церия (III, IV) на эффективность его электрофлотационного извлечения

Было изучено влияние начальной концентрации церия (III, IV) на эффективность его электрофлотационного извлечения (рис. 3.36, 3.37).

Как проказано на рисунке 3.36, максимальная степень извлечения малорастворимых соединений церия (III) без добавления катионного флокулянта наблюдается в диапазоне начальных концентраций по иону Ce^{3+} до 300 мг/л, а присутствие флокулянта С-496 значительно расширяет диапазон исходных концентраций до 1500 мг/л. При дальнейшем увеличении концентрации церия (III) начинаются коагуляционные процессы и седиментация осадка.

Зависимость степени извлечения церия (IV) от его начальной концентрации в растворе показана на рисунке 3.37.

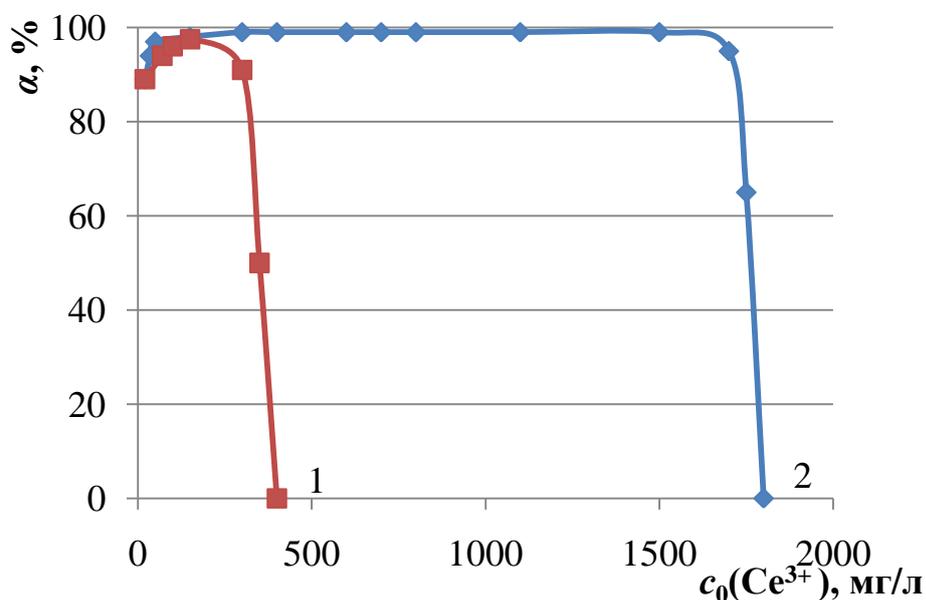


Рисунок 3.36. Зависимость степени извлечения соединений церия(III) от его начальной концентрации: 1 - без добавления флокулянта; 2 - с добавлением 1 мг/л катионного флокулянта С-496; $i = 0,4$ А/л; $\tau = 10$ мин

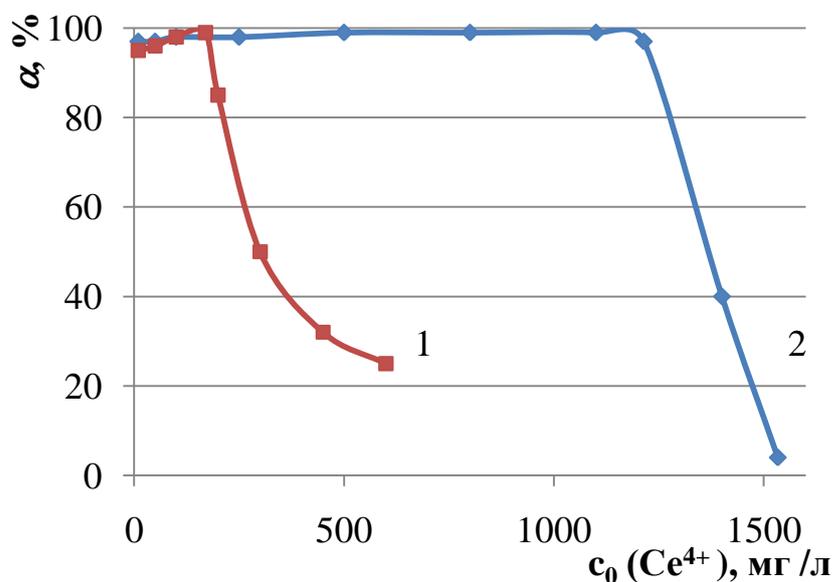


Рисунок 3.37. Зависимость степени извлечения соединений церия(IV) от его начальной концентрации: 1 – без добавления флокулянта; 2 – с добавлением 1 мг/л катионного флокулянта С-496; $i = 0,4$ А/л; $\tau = 10$ мин

Следует также отметить, что, как и в предыдущем случае, добавление катионного флокулянта значительно расширяет диапазон использования начальных концентраций по иону Ce^{4+} до 1100 мг/л.

На основании полученных экспериментальных данных можно сделать следующие выводы.

Показана возможность электрофлотационного извлечения малорастворимых соединений церия (III), (IV) при следующих условиях:

- для электрофлотационного извлечения соединений церия (III): $\text{pH} = 8$, $i = 0,4$ А/л, $\tau = 10$ мин, $\alpha = 98\%$;
- для электрофлотационного извлечения соединений церия (IV): $\text{pH} = 6,5$, $i = 0,4$ А/л, $\tau = 10$ мин, $\alpha = 98\%$.

Определен диапазон начальных концентраций ионов церия (III), (IV), в котором наблюдается эффективное извлечение малорастворимых соединений Ce^{3+} , Ce^{4+} : $c_{\text{max}}(\text{Ce}^{3+}) = 300$ мг/л; $c_{\text{max}}(\text{Ce}^{4+}) = 200$ мг/л.

Показано влияние флокулянтов серии Superfloc (А-137 – анионный, С-496 – катионный, N-300 - неионогенный) на эффективность электрофлотационного процесса извлечения соединений церия. Введение катионного флокулянта приводит к ускорению процесса, сокращению времени обработки до 2 минут и увеличению степени извлечения соединений церия (III) на 5%, соединений церия (IV) на 30 % ($c_0(\text{Ce}^{3+}) = c_0(\text{Ce}^{4+}) = 300$ мг/л), а также расширяет диапазон извлекаемых концентраций для соединений церия (III) до 1500 мг/л, для соединений церия (IV) до 1000 мг/л.

Показано влияние ПАВ (анионный – NaDBS, катионный – катинол, неионогенный - ПЭО) на эффективность электрофлотационного процесса извлечения церия (III), (IV). Установлено, что введение анионного ПАВ в систему, содержащую малорастворимые соединения церия (III), (IV), приводит к увеличению степени извлечения соединений церия (III) до 95% , - соединений церия (IV) до 58%.

3.4.3 Окисление ионов церия (III) в электрохимическом модуле

Изучение процесса окисления ионов церия (III) проводилось с использованием электрохимического модуля, основным элементом которого являются оксидные рутениево-титановые электроды. Устройство модуля приведено в п.п. 2.3 методической части, принцип действия и механизм работы - в п.п. 3.2 экспериментальной части.

3.4.3.1 Окисление ионов церия (III) без наложения внешней поляризации на ОРТА

Механизм процесса окисления ионов металлов на оксидных рутениево-титановых электродах в электрохимическом модуле в режиме без наложения на электроды внешней поляризации описан в п. 3.2.2 экспериментальной части.

В экспериментальных исследованиях по окислению ионов церия (III) использовали ранее определенные значения количества электричества ($Q_{\text{предв.обр.}}$) и продолжительности ($\tau_{\text{предв.обр.}}$) предварительной обработки электрода, необходимой для полного окисления рутения (III), находящегося на поверхности электрода площадью $2,2 \text{ дм}^2$, в рутений (IV), ($Q_{\text{предв.обр.}}$ не более $3 \text{ А}\cdot\text{мин}$, $I_{\text{предв.обр.}} = 0,3 \text{ А}$, $\tau_{\text{предв.обр.}} = 10 \text{ мин}$).

Из экспериментальных данных, приведенных на рисунке 3.24, установлено, что при значении рН 4 около 99% церия (IV) находится в малорастворимом виде, а 88% церия (III) - в ионном. Таким образом, при данном значении рН возможно разделение ионов церия. При проведении процесса окисления трехвалентного церия при рН 4, образовавшийся церий (IV) выпадает в осадок, который далее легко отделить от раствора фильтрованием. Исследование процесса окисления ионов церия (III) проводилось при значении $\text{pH}_0 = 4 - 4,5$.

Изучено влияние продолжительности процесса на степень извлечения малорастворимых соединений церия (IV) (рис. 3.38).

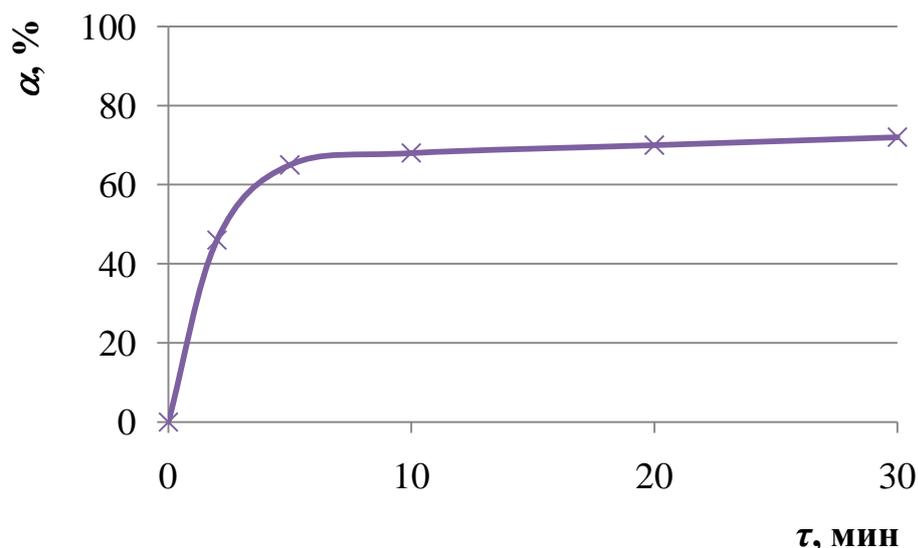


Рисунок 3.38. Зависимость степени извлечения малорастворимых соединений церия (IV) α от продолжительности процесса окисления церия (III); $c_0(\text{Ce}^{3+}) = 25$ мг/л; $Q_{\text{предв.обр.}} = 3$ А·мин; $\tau_{\text{предв.обр.}} = 10$ мин; $\text{pH}_0 = 4 - 4,5$

Установлено, что оптимальное время процесса окисления ионов церия (III) составляет 10 мин, дальнейшее увеличение τ не приводит к существенному изменению степени извлечения малорастворимых соединений церия (IV).

Изучена зависимость степени извлечения малорастворимых соединений церия (IV) от начальной концентрации церия (III) в растворе (рис. 3.39).

Отметим, что с увеличением начальной концентрации ионов церия (III) в растворе, эффективность окисления снижается, что свидетельствует о понижении степени извлечения малорастворимых соединений его окисленной формы. Наиболее полно процесс окисления ионов церия (III) протекает в растворе с начальной концентрацией по ионам Ce^{3+} до 25 мг/л (степень извлечения церия (IV) более 60 %).

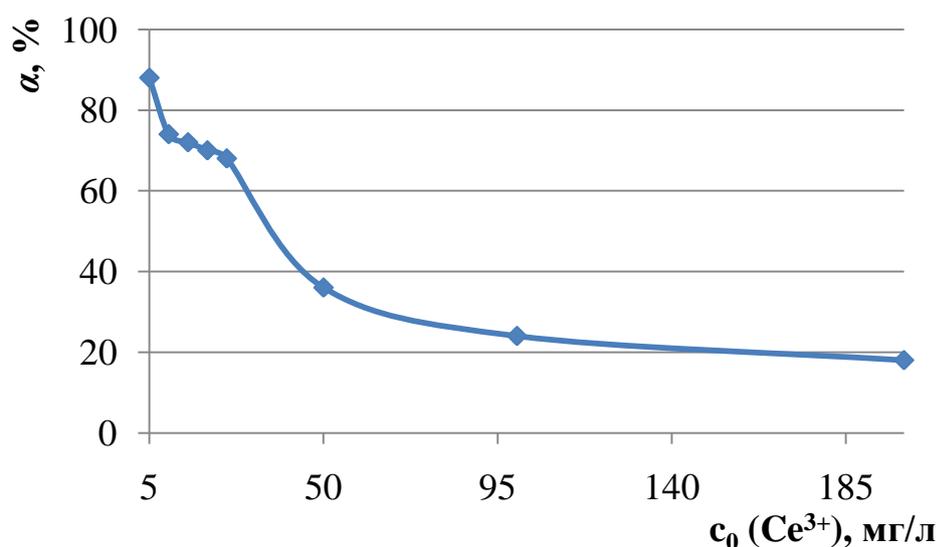


Рисунок 3.39. Зависимость степени извлечения малорастворимых соединений церия (IV) α от начальной концентрации церия (III) в растворе; $\tau_{\text{ок}} = 10$ мин; $Q_{\text{предв.обр.}} = 3$ А·мин; $\tau_{\text{предв.обр.}} = 10$ мин; $\text{pH}_0 = 4 - 4,5$

3.4.3.2 Окисление ионов церия (III) с наложением внешней поляризации на ОРТА

Механизм процесса окисления ионов металлов на оксидных рутениево-титановых электродах в режиме с наложением на электроды внешней поляризации описан в п. 3.2.3 экспериментальной части.

В экспериментальных исследованиях по окислению ионов церия (III) использовали ранее определенное оптимальное значение плотности тока ($i = 0,3$ А/л ($0,14$ А/дм²)) п. 3.2.3.1.

Исследовано влияние продолжительности процесса на степень извлечения малорастворимых соединений церия (IV) (рис. 3.40).

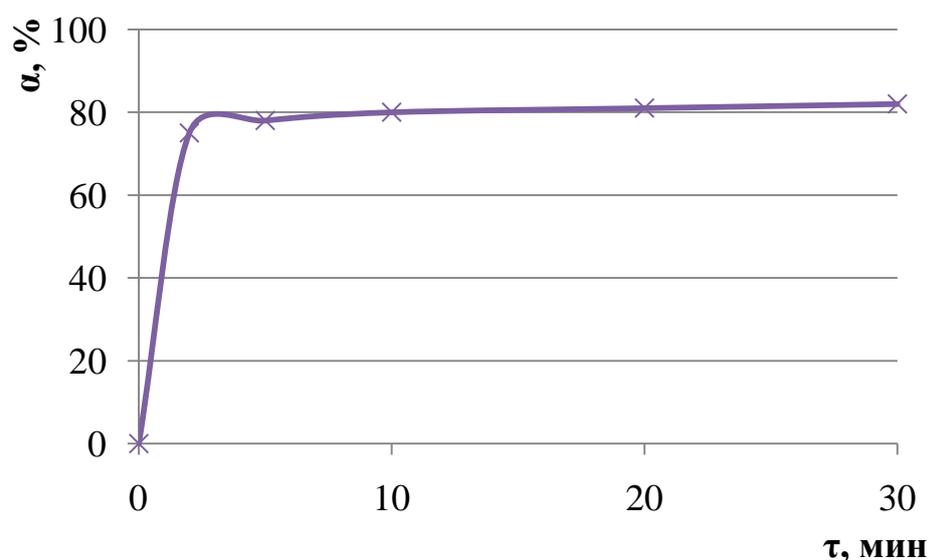


Рисунок 3.40. Зависимость степени извлечения малорастворимых соединений церия (IV) α от продолжительности процесса окисления церия (III); $c_0(\text{Ce}^{3+}) = 25$ мг/л; $i = 0,14$ А/дм²; $\text{pH}_0 = 4 - 4,5$

Из рисунка 3.40 видно, что степень извлечения малорастворимых соединений церия (IV) достигает максимального значения уже после 10 мин обработки, дальнейшее увеличение $\tau_{\text{ок}}$ не приводит к существенному изменению степени извлечения. Следует отметить, что процесс окисления церия (III) в режиме с наложением внешней поляризации на электроды протекает эффективнее, степень извлечения малорастворимых соединений церия (IV) достигает 80 % после 10 мин обработки.

Так же было изучено влияние начальной концентрации ионов церия (III) на степень извлечения малорастворимых соединений церия (IV) (рис. 3.41).

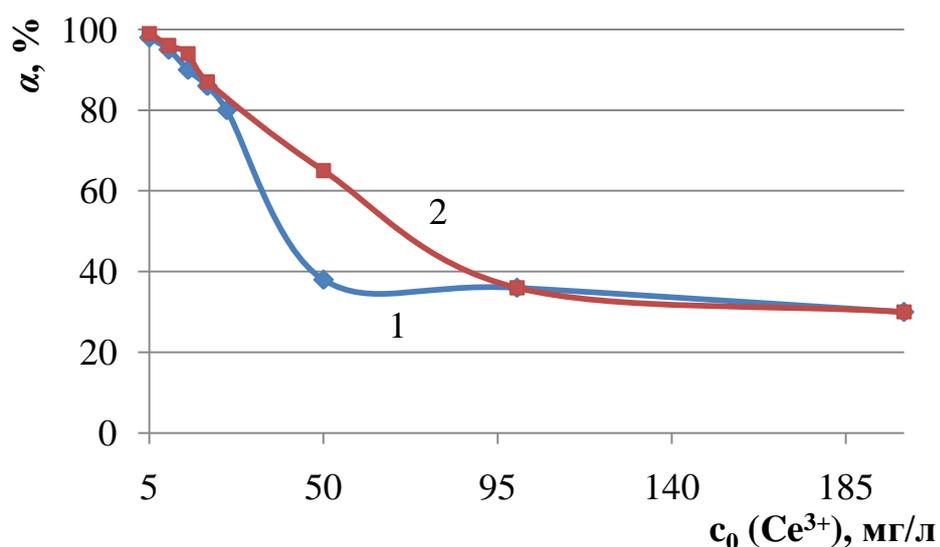


Рисунок 3.41. Зависимость степени извлечения малорастворимых соединений церия (IV) α от начальной концентрации церия (III) в растворе (кривая 1) и при добавлении 1 г/л NaCl (кривая 2); $\tau_{ок} = 10$ мин; $i = 0,14$ А/дм²; рН₀ = 4 - 4,5

Следует отметить, что в условиях наложения внешней поляризации на электроды степень извлечения малорастворимых соединений церия (IV) в среднем на 20 % выше, чем при использовании режима без наложения внешней поляризации. С увеличением начальной концентрации ионов церия (III) в растворе, эффективность их окисления падает, а, следовательно, степень извлечения малорастворимых соединений церия (IV) снижается. Однако, α церия (IV) при начальной концентрации церия (III) в растворе 25 мг/л составляет 80 %.

Для интенсификации процесса окисления церия (III) в режиме с наложением внешней поляризации в раствор добавляли 1г/л NaCl, что позволяло нарабатывать в растворе дополнительный окислитель – NaClO.

Экспериментальные данные зависимости степени извлечения малорастворимых соединений церия (IV) от начальной концентрации церия (III) в присутствии 1 г/л NaCl представлены на рисунке 3.41 (кривая 2).

Отметим, что образование в растворе дополнительного окислителя при введении в раствор 1 г/л хлорида натрия повышает степень окисления ионов церия (III) на 1 – 2 %. Таким образом, добавление 1 г/л NaCl нецелесообразно.

На основании полученных экспериментальных данных можно сделать следующие выводы.

Изучено влияние режима работы электрохимического модуля на окисление ионов церия (III). Оптимальное время процесса окисления ионов церия (III) для двух режимов работы электрохимического модуля составляет 10 мин.

Отмечено, что в условиях наложения внешней поляризации на электроды степень извлечения малорастворимых соединений церия (IV) в среднем на 20 % выше, чем при использовании режима без наложения внешней поляризации. С увеличением начальной концентрации ионов церия (III) в растворе, эффективность их окисления падает, а, следовательно, степень извлечения малорастворимых соединений церия (IV) снижается. Однако, α церия (IV) при начальной концентрации церия (III) в растворе 25 мг/л составляет 80 % при использовании режима с наложением поляризации на электроды.

Установлено, что образование в растворе дополнительного окислителя при введении в раствор 1 г/л хлорида натрия повышает степень окисления ионов церия (III) на 1 – 2 %. Таким образом, добавление 1 г/л NaCl нецелесообразно.

3.5. Заключение

Представленные в главе 3 экспериментальные данные позволяют сравнить и выбрать наиболее подходящий метод для извлечения ионов металлов группы железа и церия (III), (IV) из водных растворов.

Эффективность окисления ионов Me^{2+} можно оценить по степени извлечения малорастворимых соединений металла, находящихся в окисленной форме. В таблице 3.17 приведены значения степеней извлечения малорастворимых соединений Fe(III), Ni(III), Co(III) в растворе с исходной концентрацией по ионам Me^{2+} 5 и 50 мг/л с последующим фильтрованием обработанного раствора.

Таблица 3.17. Сравнение эффективности окисления ионов металлов группы железа исследуемыми методами с последующим извлечением их малорастворимых соединений фильтрованием

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

Отметим, что процесс окисления ионов железа (II), находящихся в растворе в малых концентрациях, протекает достаточно эффективно при использовании всех исследуемых методов.

Процесс окисления ионов никеля затруднен даже при небольшом содержании Ni^{2+} в растворе. Максимальная степень извлечения малорастворимых соединений никеля составляет 69 % при проведении процесса в электрохимическом модуле в режиме с наложением поляризации на электроды и с добавлением 1 г/л NaCl.

Для окисления и извлечения ионов кобальта в небольших концентрациях можно использовать электрофлотационный метод с добавлением NaCl, а так же электрохимическое окисление в Red/Ox модуле в режиме с поляризацией электродов.

Следует отметить, что окисление исследуемых металлов группы железа, находящихся в растворе в малых концентрациях (до 5 мг/л), протекает достаточно эффективно в электрохимическом модуле при использовании режима с наложением внешней поляризации (табл. 3.17).

При увеличении начальной концентрации исследуемых металлов до 50 мг/л степень извлечения их малорастворимых соединений падает. В данном случае наиболее эффективными методами для окисления металлов группы железа можно отметить 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.

В работе были изучены процесс окисления ионов церия (III) и процесс извлечения малорастворимых соединений церия (III), (IV).

Для окисления ионов церия (III) в работе использовали два метода: электрофлотация и электрохимическое окисление в Red/Ox модуле. Эффективность окисления ионов церия (III) исследуемыми способами оценивали по степени извлечения малорастворимых соединений церия (IV) (табл. 3.18.).

Таблица 3.18. Сравнение методов окисления ионов церия (III) по степени извлечения малорастворимых соединений церия (IV)

Метод	Условия протекания процесса	Степень извлечения малорастворимых соединений церия(III), α , %	
		$c_0(\text{Ce}^{3+})$, мг/л	
		5	100
1. Электрофлотация	$i = 0,4$ А/л; $\tau = 20$ мин;	96	71
	$i = 0,4$ А/л; $\tau = 20$ мин; $c(\text{NaCl}) = 1$ г/л	98	93
2. Электрохимическое окисление с использованием Red/Ох модуля	Без поляризации электродов $Q_{\text{предв.обр.}} = 3$ А·мин; $\tau_{\text{предв.обр.}} = 10$ мин; $\tau_{\text{ок}} = 10$ мин	88	24
	С поляризацией электродов $i = 0,14$ А/дм ² ; $\tau_{\text{ок}} = 10$ мин	98	36
	С поляризацией электродов $i = 0,14$ А/дм ² ; $\tau_{\text{ок}} = 10$ мин; $c(\text{NaCl}) = 1$ г/л	99	36

Следует отметить, что для окисления церия (III), находящегося в растворе в малых концентрациях (до 5 мг/л), можно использовать два исследуемых метода. Однако, при увеличении концентрации церия (III) до 100 мг/л для эффективного окисления церия (III) подходит только электрофлотационный способ с добавлением 1 г/л NaCl, при этом степень извлечения малорастворимых соединений церия (IV) составляет 93 %.

Также в работе показана возможность электрофлотационного извлечения малорастворимых соединений церия (III), (IV). При значениях плотности тока $i = 0,4$ А/л, продолжительности электрофлотационного процесса $\tau = 10$ мин, pH = 8 раствора, содержащего ионы Ce^{3+} , и pH = 6,5 раствора, содержащего ионы Ce^{4+} , степень извлечения малорастворимых соединений церия (III) и церия (IV) составляет 98%.

Определен диапазон начальных концентраций по ионам церия (III), (IV), в котором наблюдается эффективное извлечение малорастворимых соединений Ce^{3+} , Ce^{4+} : $c_{max}(Ce^{3+}) = 300$ мг/л; $c_{max}(Ce^{4+}) = 200$ мг/л. Отмечено, что введение катионного флокулянта приводит к ускорению процесса, сокращению времени обработки до 2 минут и увеличению степени извлечения соединений церия (III) на 5%, соединений церия (IV) на 30 % ($c_0(Ce^{3+}) = c_0(Ce^{4+}) = 300$ мг/л), а также расширяет диапазон извлекаемых концентраций для соединений церия (III) до 1500 мг/л, для соединений церия (IV) до 1000 мг/л.

Полученные данные позволяют предложить оптимальные технологические решения для извлечения ионов металлов переменной валентности на основе изученных электрохимических и физических методов и их сочетания.

4. Технологическая часть

На основании проведенных исследований предложены принципиальные схемы (рис. 4.1 – 4.3) для осуществления процессов водоподготовки, водоочистки и извлечения ценных элементов из водных растворов.

На рисунке 4.1 представлена схема процесса очистки водных растворов от ионов металлов переменной валентности с концентрацией до 10 мг/л по иону металла. Процесс очистки воды проводится следующим образом. Из накопительной емкости 1 загрязненная вода поступает в электрохимический модуль, где в режиме с наложением внешней поляризации на электроды эффективно окисляются ионы Fe^{2+} и Co^{2+} (α более 90% с $c_0(Fe^{2+}, Co^{2+})$ до 10 мг/л) и происходит образование малорастворимых соединений металлов в окисленной форме. Образованные малорастворимые соединения далее задерживаются в напорном фильтре 5.

Для эффективного окисления ионов металлов (Fe^{2+} , Co^{2+}), находящихся в водных растворах в больших концентрациях необходимо увеличить площадь электродов электрохимического модуля. Так для эффективного окисления

ионов металлов с начальной концентрацией 20 мг/л рекомендуемая площадь электродов составит 4,4 дм² каждый.

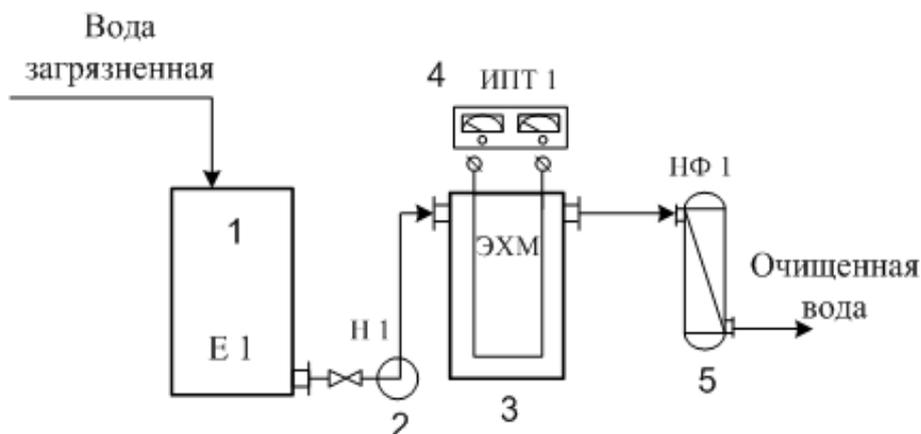


Рисунок 4.1. Схема процесса очистки водных растворов от ионов металлов переменной валентности: 1 – накопительная емкость; 2 – насос; 3 – электрохимический модуль (ЭХМ); 4 – источник постоянного тока; 5 – напорный фильтр.

На рисунке 4.2 показана схема очистки водных растворов от ионов металлов переменной валентности с начальной концентрацией по ионам металла до 100 мг/л.

Согласно представленной на рисунке 4.2 схеме загрязненная вода из накопительной емкости 1 поступает в электрохимический модуль 3, где в режиме с наложением внешней поляризации на электроды и в присутствии хлорид-ионов возможно достаточно эффективное окисление ионов Fe^{2+} и Co^{2+} . Для дальнейшего окисления ионов и извлечения малорастворимых соединений металлов, находящихся в окисленной форме, раствор поступает в электрофлотатор. Доочистка водных растворов от малорастворимых соединений металлов проводилась фильтрованием в напорном фильтре 5.

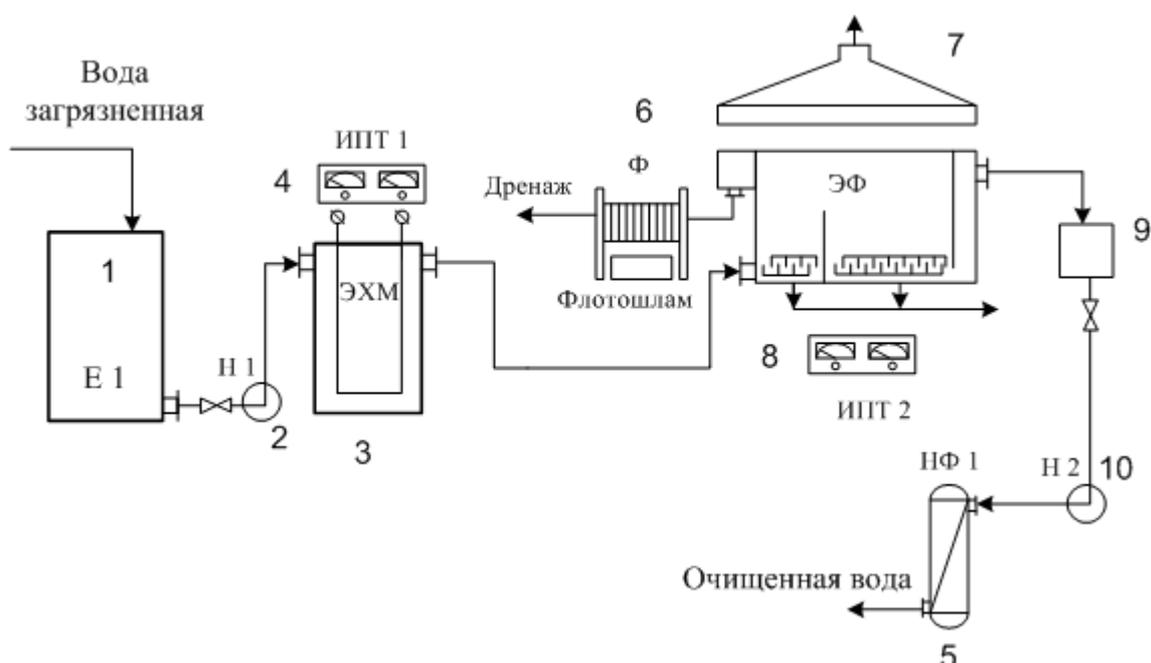


Рисунок 4.2. Схема процесса очистки водных растворов от ионов металлов переменной валентности: 1, 9 – накопительная емкость; 2, 10 – насос; 3 – электрохимический модуль; 4, 8 – источник постоянного тока; 5 – напорный фильтр; 6 – фильтр-пресс; 7 – электрофлотатор; $c_0(\text{Fe}^{2+}, \text{Co}^{2+})$ до 100 мг/л; $c_0(\text{Ce}^{3+})$ до 50 мг/л;

Остаточные концентрации ионов металлов переменной валентности после очистки с использованием технологической схемы, представленной на рисунке 4.2 показаны в таблице 4.1.

Таблица 4.1. Остаточная концентрация ионов металлов переменной валентности после очистки

Метод	Остаточная концентрация после 1 цикла / после 2 циклов очистки			
	Fe	Ni	Co	Ce
очистка в ЭХМ (режим работы с наложением поляризации на электроды)	2,5	30/4,7	3	2
очистка в ЭФ с последующим фильтрованием	0,01	11/1,7	0,01	0,02

$c_0(\text{Fe}^{2+}, \text{Ni}^{2+}, \text{Co}^{2+})$ до 50 мг/л; $c_0(\text{Ce}^{3+})$ до 50 мг/л

Следует отметить, что для окисления ионов никеля (II) с начальной концентрацией 50 мг/л по ионам металла необходимо два цикла обработки. Остаточная концентрация по ионам кобальта и железа не превышает ПДК_{рх}. При этом площадь электродов электрохимического модуля должна составлять 11 дм² каждый.

Представленная технологическая схема (рис. 4.2) подходит для эффективного окисления ионов церия (III) с начальной концентрацией по иону металла не более 50 мг/л, с последующим извлечением малорастворимых соединений церия (IV) в процессе электрофлотации.

Для извлечения из водных растворов ценных элементов (на примере церия (III, IV)) предложена схема, изображенная на рисунке 4.3.

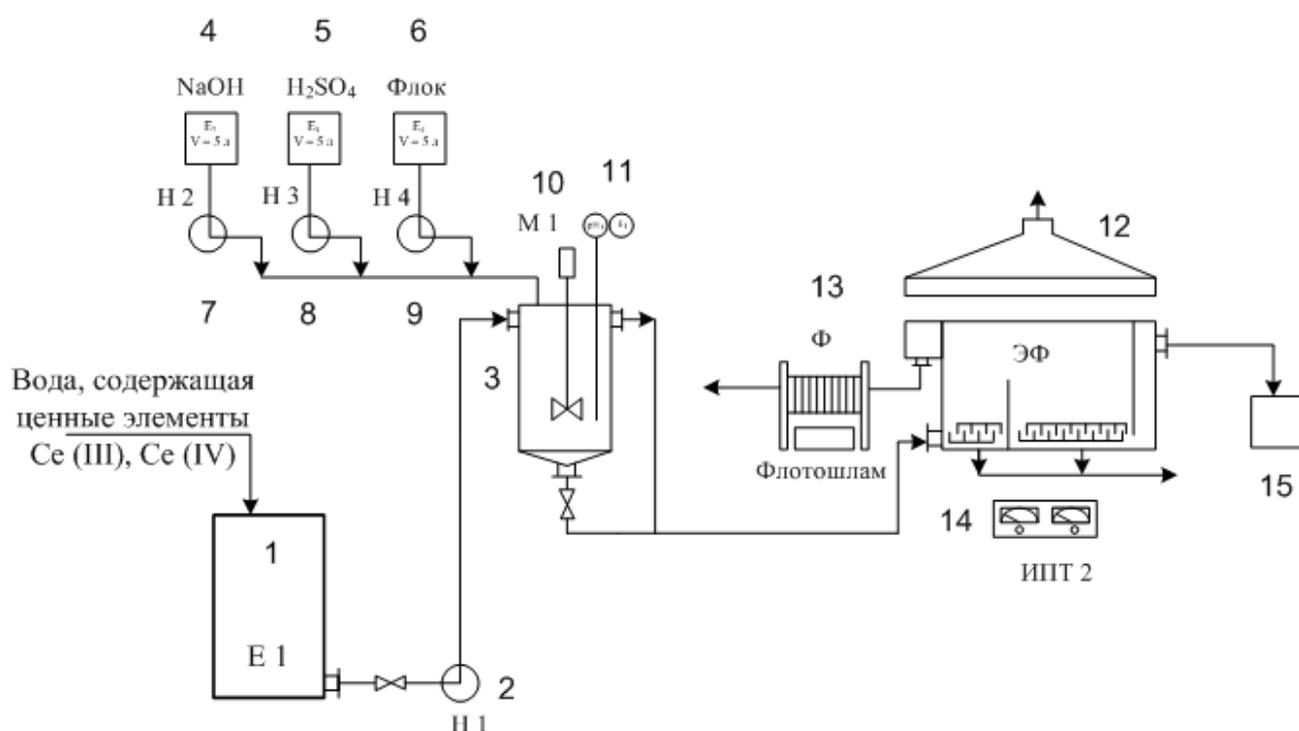


Рисунок 4.3. Схема процесса извлечения из водных растворов ионов церия (III, IV): 1, 15 – накопительная емкость; 2 – насос; 3 – реактор; 4, 5, 6, – расходные баки рабочих растворов реагентов; 7, 8, 9 – насос-дозаторы; 10 – перемешивающее устройство; 11 – рН-метр (иономер); 12 – электрофлотатор; 13 – фильтр-пресс; 14 – источник постоянного тока; c_0 до 1500 мг/л.

Процесс извлечения церия (III, IV) из водных растворов согласно предложенной схеме на рисунке 4.3 протекает следующим образом. Из накопительной емкости 1 насосом 2 вода подается в реактор 3. В реакторе 3 осуществляется предварительная обработка водных растворов реагентами: раствор щелочи, кислоты и флокулянта с целью образования малорастворимых соединений металла. Из реактора раствор поступает в электрофлотатор 12, где осуществляется извлечение малорастворимых соединений церия (в виде гидроксидов). Из электрофлотатора очищенная вода поступает в сборную емкость ЕЗ.

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 (pH 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 воздуха.

4. Определены оптимальные условия окисления и электрофлотационного извлечения металлов переменной валентности (Fe^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+}) в окисленной форме (оксид, гидроксид металла (III)) при pH 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) - $\text{pH} = 8$, $i = 0,4 \text{ А/л}$, $\tau = 10 \text{ мин}$, $\alpha = 98\%$; для электрофлотационного извлечения соединений церия (IV) - $\text{pH} = 6,5$, $i = 0,4 \text{ А/л}$, $\tau = 10 \text{ мин}$, $\alpha = 98\%$; $c_{\text{исх}} (\text{Ce}^{3+}, \text{Ce}^{4+}) = 200 \text{ мг/л}$. 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.

Подан патент РФ на способ извлечения ионов церия (IV) из водных растворов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРНЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Порядин А.Ф. Развитие водоснабжения в России XX век. [Текст] / А.Ф. Порядин. - М.: Издательский дом НП, 2003. – 96 с.
2. Шиян Л.Н. Химия воды. Водоподготовка: Учебное пособие [Текст] / Л.Н. Шиян. - Томск: Изд-во ТПУ, 2004. - 72 с.
3. Боголюбский Г.П., Стариков М.А. Описание комплекса очистных сооружений с применением электроимпульсной технологии в очистке хозяйственных и промышленных стоков с получением горючего газа [Текст] / Г.П. Боголюбский, М.А. Стариков // Водочистка. Водоподготовка. Водоснабжение. – 2012. – Т. 54, №6. - С. 16 – 21.
4. Fenglian Fu, Qi Wang Removal of heavy metal ions from wastewaters: A review // Journal of Environmental Management 92 (2011) 407 - 418
5. Кульский Л.А. Химия воды: Физико-химические процессы обработки природных и сточных вод / Л.А. Кульский, В.Ф. Накорчевская. - Киев: Вища школа. Головное изд-во, 1983. - 240 с.
6. Сериков Л.В. Деструкция органических веществ в растворах под действием импульсных электрических разрядов [Текст] / Л.В. Сериков. - Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2008. - 59 с.
7. Багров В.В. Возможность интенсификации окислительно-восстановительных процессов при очистке воды за счет использования эффекта кавитации [Текст] / Багров В.В., Графов Д.Ю., Десятов А.В., Кручинина Н.Е., Кутербеков К.А., Нурахметов Т.Н., Якушин Р.В. // Вода: химия и экология. 2013. Т. 12. №65. С. 35-37.
8. Потребление воды в мире [Электронный ресурс] / URL: <http://www.priroda.su/item/1323> (дата обращения 15.04.2013).
9. Василенко Л.В., Никифоров А.Ф., Лобухина Т.В. Методы очистки промышленных сточных вод : Учебное пособие [Текст] / Л.В. Василенко, А.Ф. Никифоров, Т.В. Лобухина. - Екатеринбург: Урал. гос. лесотехн. университет, 2009. – 174 с.

10. Сметанин В.И. Восстановление и очистка водных объектов [Текст] / В.И. Сметанин. – М.: КолосС, 2003. – 157с.
11. Ветошкин А.Г. Процессы и аппараты защиты гидросферы. Учебное пособие [Текст] / А.Г. Ветошкин. – Пенза: Изд-во Пенз. гос. ун-та, 2004. – 188 с.
12. Марфенин Н.Н. Россия в окружающем мире – 2008. Устойчивое развитие: экология, политика, экономика: Аналитический ежегодник [Текст] / Н.Н. Марфенин, С.А. Степанов. – М.: Изд-во МНЭПУ, 2008. – 328с.
13. Виноградов С.С. Экологически безопасное гальваническое производство [Текст] / С.С. Виноградов; под ред. В.Н. Кудрявцева. – Изд. 2-е, перераб. и доп. – М.: «Глобус», 2002. – 352 с. (Приложение к журналу «Гальванотехника и обработка поверхности»).
14. Ильин В.И., Колесников В.А., Губин А.Ф., Кисиленко П.Н. Разработка мероприятий по предотвращению и минимизации образования химически опасных отходов гальванических производств [Текст] // Химическая и биологическая безопасность. – М., 2010. – № 5-6 (53-54). С. 53–57.
15. Сосновская Н.Г. Экологические проблемы электрохимических производств. Учебное пособие [Текст] / Н.Г. Сосновская. – Ангарск: АГТА, 2007. – 95 с.
16. Ресурсосберегающие технологии очистки сточных вод: монография [Текст] / С.С. Душкин, А.Н. Коваленко, М.В. Дегтярь, Т.А. Шевченко; Харьк. нац. акад. гор. хоз-ва. – Х. : ХНАГХ, 2011.– 146 с.
17. Долина Л.Ф. Сточные воды предприятий горной промышленности и методы их очистки. Справочное пособие. [Текст] / Л.Ф. Долина. – Днепропетровск: Молодежная экологическая лига Приднепровья, 2000. – 61с.
18. Олизаренко В.В., Мингажев М.М. Рудничный водоотлив при обработке медно–колчеданных месторождений Южного Урала [Текст] / В.В. Олизаренко, М.М. Мингажев. - Магнитогорск: ГОУ ВПО «МГТУ», 2010. - 252с.
19. Шадрунова И.В., Самойлова А.С., Глухова А.Ю. Гидроминеральные медьсодержащие георесурсы Урала [Текст] / И.В. Шадрунова, А.С. Самойлова, А.Ю. Глухова. - Магнитогорск: Минитип, 2006. – 156 с.

20. Малышев Ю.Н., Айруни А.Т., Куликова Е.Ю. Физико–химические процессы при добыче полезных ископаемых и их влияние на состояние окружающей среды [Текст] / Ю.Н. Малышев, А.Т. Айруни, Е.Ю. Куликова. Москва: Издательство Академии Горных Наук, 2002. – 270с.
21. Абдрахманов Р.Ф. Гидрогеоэкология Башкортостана [Текст] / Р.Ф. Абдрахманов. - Уфа: Информреклама, 2005. –344 с.
22. Комащенко В.И., Голик В.И., Леонов И.В. Горное дело и окружающая среда: Учебное пособие для вузов [Текст] / В.И. Комащенко, В.И. Голик, И.В. Леонов. – Москва: Культура, 2011. –210 с.
23. Певзнер М.Е. Горная экология: Учебное пособие для вузов. [Текст] / М.Е. Певзнер. М.: Издательство Московского государственного университета, 2003. – 395 с.
24. Абдрахманов Р. Ф., Ахметов Р. М. Влияние техногенеза на поверхностные и подземные воды башкирского зауралья и их охрана от загрязнения и истощения. [Текст] / Р.Ф. Абдрахманов, Р.М. Ахметов // Геологический сборник. - 2007.– № 6. – С. 266–269.
25. Богдановский Г.А. Химическая экология: Учебное пособие. [Текст] / Г.А. Богдановский. - Москва: Изд–во МГУ, 1994. – 237 с.
26. Орехова Н.Н. Научное обоснование и разработка технологии комплексной переработки и утилизации техногенных медно-цинковых вод горных предприятий [Текст]: дис. ... докт. техн. наук / Н.Н. Орехова. – Магнитогарск., 2014. – 406 с.
27. Тяжелые металлы [Электронный ресурс] / URL: <http://biology.krc.karelia.ru/misc/hydro/mon5.html> (дата обращения 15.04.2013).
28. Руководство по химическому анализу поверхностных вод суши./ Под ред. А.Д. Семенова. — Л.: Гидрометеиздат, 1977.
29. Предельно допустимые концентрации (ПДК) химических веществ в воде водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования ГН 2.1.5.1315-03 [Текст]: гигиен. нормативы. – М.: Минздрав России, 2003.

30. Мировой рынок РЗМ: применение и потребление. Часть II [Электронный ресурс] / URL: <http://www.metaltorg.ru/analytics/publication/index.php?id=2743> (дата обращения 03.04.2013).

31. Крюков В.А., Толстов А.В., Самсонов Н.Ю. Стратегическое значение редкоземельных металлов в мире и в России [Текст] // ЭКО. - 2012. - № 11. - С. 5-16.

32. Самсонов Н.Ю., Семягин И.Н. Обзор мирового и российского рынка редкоземельных металлов // ЭКО. 2014. № 2. С. 45-54.

33. Новиков А.В. Улучшение качества природных и очистка сточных вод [Текст]: учебное пособие / А.В. Новиков, Ю.Н. Женихов. Ч. 1. 1-е изд. Тверь: ТГТУ, 2006. 112 с.

34. Benotti M.J., Stanford B.D., Wert E.C., Snyder S.A. Evaluation of a photocatalytic reactor membrane pilot system of pharmaceuticals and endocrine disrupting compounds removing from water [Текст] / M.J. Benotti, B.D. Stanford, E.C. Wert, S.A. Snyder // Water Research. – 2009. - № 43. – P. 1513-1522.

35. Chen L., Ma J., Li X., Zhang J., Fang J., Guan Y., Xie P. Strong enhancement on Fenton oxidation by addition of hydroxylamine to accelerate the ferric and ferrous iron cycles // Environmental Science and Technology. 2011. 45 (9). 3925-3930

36. Бондарева Г.М. Разработка электрофлотационного процесса извлечения поверхностно-активных веществ и моторных топлив из водных стоков [Текст]: автореф. дис. ... канд. хим. наук / Г.М. Бондарева. – М., 2010. – 16 с.

37. Воробьева О.И. Электрофлотационный процесс извлечения ПАВ из жидких техногенных отходов [Текст] / О.И. Воробьева, А.В. Колесников, Г.М. Бондарева // Тезисы докладов Всероссийская конференция «Актуальные научно-технические проблемы химической безопасности», Москва, 18-19 мая, 2011. – М. 2011. - С. 88.

38. Колесников А.В. Влияние поверхностно-активных веществ на электрофлотационное извлечение трудно растворимых соединений меди,

никеля, цинка в процессах очистки сточных вод [Текст]: дис. ... канд. техн. наук / А.В. Колесников. – М., 2012. – 175 с.

39. Марченко О.В. Разработка электрофлотационной технологии извлечения соединений кальция и магния из воды с высоким содержанием солей жесткости и минеральных солей вод [Текст]: дис. ... канд. техн. наук / О.В. Марченко. – М., 2010. – 165 с.

40. Ильин В.И. Электрофлотация. Пути развития [Текст] / В.И. Ильин // Гальванотехника и обработка поверхности. – 2014. – Т. XXII. № 4. – С. 49-52.

41. Ильин В.И. Электрофлотация за прошедшие сто лет [Текст] / В.И. Ильин // Химическая наука: современные достижения и историческая перспектива: Сборник тезисов докладов II Всероссийской научной Интернет-конференции с международным участием, Казань, 09 апреля, 2014. – Казань: ИП Синяев Д.Н., 2014. – С. 51-52.

42. Электрофлотационная технология очистки сточных вод промышленных предприятий [Текст] / В.А. Колесников, В.И. Ильин, Ю.И. Капустин и др.: Под ред. В.А. Колесникова. – М.: Химия, 2007. – 304 с.

43. Jimenez C. Study of the production of hydrogen bubbles at low current densities for electroflotation processes = Исследование получения при низких плотностях тока пузырей водорода для электрофлотационного процесса [Текст] / C. Jimenez, B. Talavera, C. Saez, P. Canizares, A. Rodrigo Manuel // Journal of Chemical Technology and Biotechnology. – 2010. – 85, № 10. – P. 1368–1373.

44. Сосновская Н.Г. Экологические проблемы электрохимических производств: Учебное пособие [Текст] / Н.Г. Сосновская – Ангарск: АГТА. - 2007. – 95С.

45. Khelifa A., Moulay S., Naceur A.W. Treatment of metal finishing effluents by the electroflotation technique [Текст] / A. Khelifa, S. Moulay, A.W. Naceur // Desalination. – 2005. – 181. – P. 27-33.

46. Электрофлотация в процессах водоподготовки, очистки, обеззараживания сточных вод и обработки осадков. 1988–2007 [Текст] / Сост. В.И. Ильин. – М.: Издательство РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2008. – 84 с.

47. Fernandes A., Pacheco M. J., Ciriaco L., Lopes A. Anodic oxidation of a biological treated leachate on a boron-doped diamond / A. Fernandes, M. J. Pacheco, L. Ciriaco, A. Lopes // *Journal of Hazardous Materials*. – 2012. 199-200, - P. 82-87.

48. Веденяпина М.Д., Борисова Д.А., Веденяпин А.А. Электрохимическое поведение натрия диклофенака на алмазном электроде, допированном бором, на ниобиевой подложке [Текст] / М.Д. Веденяпина, Д.А. Борисова, А.А. Веденяпин // *Конденсированные среды и межфазные границы*. – 2012. Т. 14, №4. - С. 418-421.

49. Beer H.V. The Invention and Industrial Devel of Anodes [Текст] / H.V. Beer // *Journal of the Electrochemical Society*. – 1980. – 127, № 8. – P. 303–307.

50. Эбериль В.И. Металлооксидные аноды нового поколения: результаты промышленных испытаний в хлорных Электролизёрах с ртутным катодом [Текст] / В.И. Эбериль, О.П. Ромашин, Ю.К. Дмитриев // *Химическая промышленность сегодня*. – 2005. – № 12. – С. 6–8.

51. Якименко Л.М. Электродные материалы в прикладной электрохимии [Текст] / Л.М. Якименко. – Москва: «Химия», 1977. – 264 с.

52. Llerena C., Ho J.C.K., Piron D.L. Effect of pH on electroflotation of sphalerite / C. Llerena, J.C.K. Ho, D.L. Piron // *Chem. Eng. Commun.* – 1996. 155. – P. 217–228.

53. Бродский В.А. Роль поверхностных характеристик дисперсной фазы и состава среды в интенсификации и повышении эффективности электрофлотационного процесса очистки сточных вод [Текст]: дис. ... канд. техн. наук / В.А. Бродский. – М., 2012. – 195 с.

54. Бродский В.А., Колесников В.А., Ильин В.И., Губин А.Ф. Способы интенсификации и повышения эффективности электрофлотационного процесса [Текст] / 19 Менделеевский съезд по общей и прикладной химии, Волгоград, 25-30 сент., 2011: Тезисы докладов. Т. 3. Химия и технология материалов, включая наноматериалы. Физико-химические основы металлургических процессов. Актуальные вопросы химического производства, оценка технических рисков. - Волгоград: ВолгГТУ. – 2011. - С. 446.

55. Горобец Е.В., Яхова Е.А., Магурян И.И., Филипенко С.И. Флотационный метод очистки воды гальванических стоков от катионов тяжелых металлов на примере ионов никеля [Текст] / Е.В. Горобец, Е.А. Яхова, И.И. Магурян, С.И. Филипенко // Геоэкологические и биоэкологические проблемы Северного Причерноморья: Материалы 3 Международной научно-практической конференции, Тирасполь, 22-23 окт., 2009. - Тирасполь: ПГУ, 2009. - С. 31-32.

56. Гречина М.С., Ильин В.И. Повышение эффективности электрофлотационного процесса извлечения дисперсной фазы кобальта из сточных вод предприятий цветной металлургии [Текст] / М.С. Гречина, В.И. Ильин // Успехи в химии и хим. технол.. - 2012. – 26, N 7. - С. 102-104.

57. Кузнецова Е.А. Применение новых высокомолекулярных флокулянтов для интенсификации электрофлотационного процесса извлечения загрязняющих веществ из сточных вод [Текст] / Е.А. Кузнецова, В.А. Колесников, В.И. Ильин, Г.И. Канделаки // Химическая промышленность сегодня. – 2006. – № 6. – С. 25–27.

58. Гречина М.С., Ильин В.И. Интенсификация электрофлотационного процесса извлечения дисперсной фазы металлов (Cu, Ni, Co, Fe) из сточных вод предприятий цветной металлургии [Текст] / М.С. Гречина, В.И. Ильин // Успехи в химии и хим. технол.. - 2011. - 25, N 9. - С. 64-66.

59. Зосин А.П., Приймак Т.И., Маслобоев В.А., Сулименко Л.П., Алеев Н.Г. Разработка режимов очистки технологических стоков от катионов цветных и тяжелых металлов методом ионной флотации с применением флокулянта ВПК-402 [Текст] / А.П. Зосин, Т.И. Приймак, В.А. Маслобоев, Л.П. Сулименко, Н.Г. Алеев // Экол. пром. пр-ва. – 2007. - N 3. - С. 24-28.

60. Гетманцев С.В. Очистка промышленных сточных вод коагулянтами и флокулянтами [Текст] / С.В. Гетманцев, И.А. Нечаев, Л.В. Гандурина. – М.: Издательство Ассоциации Строительных Вузов, 2008. – 272 с.

61. Вейцер Ю.И. Высокомолекулярные флокулянты в процессах очистки воды [Текст] / Ю. И. Вейцер, Д.М. Минц. – М.: Стройиздат, 1975. – 190 с.

62. Павлов Д.В. Интенсификация очистки сточных вод мембранной и электрофлотацией [Текст] / Д.В. Павлов, В.А. Колесников, В.И. Ильин // Химическая промышленность сегодня. – 2007. – № 11. – С. 40–43.

63. Каграманов Г. Г., Комбинированная система очистки сточных вод от тяжелых металлов [Текст] / Г.Г. Каграманов, Е.Н. Фарносова, Г.И. Канделаки // Тезисы докладов 11 Всероссийской научной конференции "Мембраны - 2010", Москва, 4-8 окт., 2010. - М.: Программа. Ч. 1, 2010. - С. 62-63.

64. Harif T., Khai M., Adin A. Electrocoagulation versus chemical coagulation: Coagulation/flocculation mechanisms and resulting floc characteristics. [Текст] / Т. Harif, М. Khai, А. Adin // Water Research. – 2012. - 46 (10). – P. 3177-3188.

65. Селицкий Г.А. Очистка сточных вод от хрома методом электрокоагуляционного восстановления [Текст] / Г.А. Селицкий, В.С. Генкин, Н.С. Рогозина. – М. : [б. и.], 1988. – 225 с.

66. Селицкий Г.А. Применение метода электрокоагуляционного восстановления для обезвреживания хромсодержащих сточных вод [Текст] / Г.А. Селицкий // Очистка и повторное использование сточных вод на Урале: сб. – Свердловск, 1968. – С. 22–41.

67. Арчанова Г.А. Применение электрокоагуляции для очистки хромсодержащих стоков [Текст] / Г.А. Арчанова // Проблемы использования и охраны водных ресурсов. – Минск : Наука и техника, 1972. – С. 93–97.

68. Сметанич А.Д. Электрохимическая обработка разбавленных хромсодержащих сточных вод [Текст] / А.Д. Сметанич, В.Ф. Андрианов // Очистка сточных вод предприятий машиностроительной промышленности: сб. М., 1977. – Вып. 70. – С. 80–85.

69. Гнусин Н.П. Влияние некоторых факторов на процесс электрокоагуляции цинксодержащих растворов [Текст] / Н.П. Гнусин, Н.В. Витульская, Л.И. Заболоцкая // Рациональное водопользование и современные методы очистки сточных вод гальванических цехов: сб. – К, 1978. – С. 20–21.

70. Применение процесса электрокоагуляции в технологии очистки металлосодержащих промышленных стоков [Текст] / А.Ш. Мамаков, А.И. Кушнир, Р.В. Дронин [и др.] // Электронная обработка материалов: сб. / ВОДГЕО. – М.: Стройиздат, 1977. – С. 4.

71. Бочкарев В.В. Теоретические основы технологических процессов охраны окружающей среды [Текст] / В.В. Бочкарев. – Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2012. – 320 с.

72. Сидорова Л.П. Методы очистки промышленных и сточных вод [Текст] / Л.П. Сидорова. – Екатеринбург: ФГАОУ ВПО УрФУ, 2015. – 113 с.

73. Селицкий Г.А. Электрокоагуляционный способ очистки хромсодержащих сточных вод [Текст] // Водоснабжение и канализация. – 2014. - № 1-2. – С. 50 - 54.

74. Кобякова Н.И. О возможности электрохимической очистки производственных сточных вод, содержащих одновременно соединения шестивалентного хрома и соли тяжелых металлов [Текст] / Н.И. Кобякова, В.Е. Генкин, В.Н. Жаворонкова // Труды института ВОДГЕО. – 1978. – Вып. 71. – С. 28.

75. Сучано Идзуру. Извлечение тяжелых металлов их сточных вод ферридами [Текст] / Идзуру Сучано, Сабуро Хаяси // РРМ. – 1976. – № 2. – С. 61–72.

76. Максимович В.Г. Электрокоагуляционный метод очистки нефтевод и нефтешламов [Текст] / В.Г. Максимович, Н.Н. Буков // Научно-технический вестник Поволжья. – 2010. – №2. – С. 130-134.

77. Жабин Д.В. Электрохимические методы очистки [Текст] / Д.В. Жабин // Научный вестник технологического института – филиала ФГБОУ ВПО Ульяновская СХА им. П.А. Столыпина. – 2014. – № 13. – С.245-248.

78. Куликов Н.И. Теоретические основы очистки воды: учебное пособие [Текст] / Н.И. Куликов, А.Я. Найманов, Н.П. Омельченко, В.Н. Чернышев. – Донецк: «Ноулидж», 2009. – 298с.

79. Ветошкин А.Г., Таранцева К.Р. Технология защиты окружающей среды (теоретические основы). Учебное пособие [Текст] / Пенза: Изд-во Пенз. технол. ин-та, 2004. – 249с.

80. Беликов С.Е. Водоподготовка: Справочник [Текст] / С.Е. Беликов. – М.: Аква-Терм, 2007. – 240 с.

81. Электрохимическая очистка производственных сточных вод [Электронный ресурс] / URL: <http://www.bibliotekar.ru/spravochnik-144-4/145.htm> (дата обращения 10.04.2013).

82. Прохасько Л. С. Применение гидродинамических кавитационных устройств для процессов водоочистки [Текст] / Л. С. Прохасько // Тезисы докладов Международной научно-практической конференции «Чистая вода — 2009», Кемерово, 2009. - Кемерово: КТИПП, 2009. - С. 460–464.

83. Васильева Н.Б. Очистка сточных вод с использованием гидродинамической кавитации: дис. ... канд. техн. наук. // Н.Б. Васильева. - Новосибирск. СГУПС, 2008. – 143 с.

84. Ли Чжицзя Интенсификации массообменных процессов с использованием импульсных энергетических воздействий (на примере кавитации) [Текст] / Чжицзя Ли, М.А. Промтов // Сборник статей магистрантов. Тамбов, Издательство ТГТУ, 2005. Вып. 2. - С. 74 - 78.

85. Медведев Ю.А. Возникновение нелинейного явления «Кавитация» [Текст] / Ю.А. Медведев // Вестник машиностроения. – 2012. - №11. – С. 10-12.

86. Тарасенков Н.В. Глубокая очистка сточных вод от органических загрязнителей флотационно-кавитационным методом: дис. ... канд. хим. наук // Н.В. Тарасенков. – СПб, 2006. - 158с.

87. Лукашевич О.Д. Очистка воды от соединений железа и марганца: проблемы и перспективы [Текст] / О.Д. Лукашевич, Е.И. Патрушев // Химия и химическая технология. – 2004. –47, №1 – С. 66-70.

88. Мануйлова О.В., Кривошеева Л.Д., Юренков В.Н. О схлопывании кавитационных пузырьков на ранних стадиях развития кавитации в

гидромашинах [Электронный ресурс] / URL:
http://edu.secna.ru/media/f/tgivv_tez_2013.pdf (дата обращения 10.04.2013)

89. Martynyuk A. Dynamic of development of cavitation bubble in restricted space // Fifth International Symposium on Cavitation (CAV2003), Osaka, Japan, November 1-4, 2003. – P.48.

90. Промтов М.А. Перспективы применения кавитационных технологий для интенсификации химико-технологических процессов [Текст] / М.А. Промтов // Вестник ТГТУ. - 2008. – 14, №4. – С.861-869.

91. Смородов Е.А. Физика и химия кавитации [Текст] / Е.А. Смородов, Р.Н. Галиахметов, М.А. Ильгамов – Москва: Наука, 2008. – 226с.

92. Кавитация: теория и применение [Текст] / Н. С. Ламекин - М.: РУСАКИ, 2000. - 246 с.

93. Suslick K. S., Liquid oxidation: hydrodynamic cavitation for effective oxidation/ Technology revive – November, 2007. - P. 16-18.

94. Didenko Y. T., Suslick K. S., The energy efficiency of formation of photons, radicals and ions during single-bubble cavitation// Nature.- 2002. – Vol. 418.- P.394-396.

95. Асеев Д.Г. Перспективные методы интенсификации окислительных процессов с применением гидродинамической и акустической кавитации. [Текст] / Д.Г. Асеев // Ресурсо- и энергосберегающие технологии в химической и нефтехимической промышленности. Тезисы докладов V Международной конференции Российского химического общества им. Д. И. Менделеева, Москва, 2013. – М.: РХО им. Д. И. Менделеева:РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2013. – С.10-12.

96. Treatment of wastewater streams containing phenolic compounds using hybrid techniques based on cavitation: A review of the current status and the way forward // Ultrasonics Sonochemistry (2007) P.100-115.

97. Arrojo S. Benito Y. A theoretical study of hydrodynamic cavitation // Ultrasonics Sonochemistry 15 (2008) – P.203-211.

98. P.R. Gorate, S. Mujumdar, J. Thampi, A.M. Wilhem, A.B. Pandit, Sep. Purif. Technol. 34, 2004. P.25.
99. N.N. Mahamuni, A.B. Pandit, Ultrason Sonochem. 13, 2006, P.165.
100. Хандархаева М.С. Применение эффектов кавитации для повышения эффективности процессов водоочистки [Текст] / М.С. Хандархаева, М.Р. Сизых, Д.Г. Асеев // Ресурсо- и энергосберегающие технологии в химической и нефтехимической промышленности. Тезисы докладов V Международной конференции Российского химического общества им. Д. И. Менделеева, Москва, 2013. – М.: РХО им. Д. И. Менделеева:РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2013. – С. 185-187.
101. Иванников В.И. Кавитация и перспективы ее использования в нефтегазовой отрасли [Текст] / В.И. Иванников // Строительство нефтяных и газовых скважин на суше и на море. – 2010. – №3. – С.14-19.
102. Цхе А.А. Интенсификация процессов очистки воды и аппараты для их реализации: дис. ... канд. техн. наук // А.А. Цхе. – Томск, 2013. - 169с.
103. Семенов М.А., Кузьминкин А.Л. Применение озона для обработки воды. Передовые технологий безреагентной и экологически безопасной обработки питьевой воды, сточных вод и обработки вод для процессов (ИТТ WEDECO (Германия), ООО «ВЕДЕКО Центр») [Текст] /. М.А. Семенов, А.Л. Кузьминкин // Межотраслевая научно-практическая конференция «ВОДА В ПРОМЫШЛЕННОСТИ-2010». Сборник докладов, Москва, 2010. – С. 7-11.
104. Trapido M. Ozone-based advanced oxidation processes. Encyclopedia of Life Support Systems [Электронный ресурс] / URL: www.eols.net/Eols-sampleAllChapter.aspx (дата обращения 10.05.2013).
105. Wu J., Wu Ch., Ma H., Chang Ch. Treatment of landfill leachate by ozone-based advanced oxidation processes // Chemosphere. 2004. Vol. 54. 998 p.
106. Ershov B.G., Morozov P.A. Decomposition of Ozone in Water at pH 4–8 // Zhurnal Prikladnoi Khimii. - 2008. - Vol. 81, № 11. - P. 1777–1780.

107. Лунин В.В., Попович М.П., Ткаченко С.Н. Физическая химия озона [Текст] / В.В. Лунин, М.П. Попович, С.Н. Ткаченко - М. : Изд-во Моск. ун-та, 1998. - 480 с.

108. Лань Ань В.Т. Особенности кинетики распада и стабилизации озона в воде и в водных растворах: автореф. дис. ... канд. хим. наук. // В.Т. Лань Ань. - М. : РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2011. – 16с.

109. Можаяев Л.В., Помозов И.М., Романов В.К. Озонирование в водоподготовке. История и практика применения [Текст] / Л.В. Можаяев, И.М. Помозов, В.К. Романов // [Водоочистка](#). - 2005. – №6. – С.54 - 59.

110. Чичирова Н.Д., Евгеньев И.В. Технология озонирования воды и фильтрующих материалов в теплоэнергетике [Текст] / Н.Д. Чичирова, И.В.Евгеньев // Химия и компьютерное моделирование. Бутлеровские сообщения. - 1999. - № 2. – С. 27-31.

111. Карпеева В.И., Мелинг Е.Д., Лазуткина Ю.С. Изучение озонирования с целью очистки воды [Электронный ресурс] / URL: <http://edu.secna.ru/media/f/htie.pdf> (дата обращения 5.05.2013).

112. Гриневич В.И., Бубнов А.Г. Плазмохимические процессы в защите окружающей среды [Текст] / В.И. Гриневич, А.Г. Бубнов // V Международный симпозиум по теоретической и прикладной плазмохимии. (3 – 8 сентября 2008 г., Иваново, Россия): Сборник трудов/ Ивановский гос. хим-технол. университет. Иваново, 2008. – Т. 1. – С. 63 - 66.

113. Бахтурова Л.Ф., Поляков О.В., Бадалян А.М. Закономерности образования пероксида водорода при электрорадиолизе водных растворов [Текст] / Л.Ф. Бахтурова, О.В. Поляков, А.М. Бадалян // V Международный симпозиум по теоретической и прикладной плазмохимии. (3 – 8 сентября 2008 г., Иваново, Россия): Сборник трудов/ Ивановский гос. хим-технол. университет. Иваново, 2008. – Т. 1. – С. 79 - 82.

114. Кофман В.Я. Новые окислительные технологии очистки воды и сточных вод (часть 2) [Текст] / В.Я. Кофман // Водоснабжение и санитарная техника. – 2013. - № 11 – С. 70 -80.

115. Маслова О.Н., Гриневич В.И., Бубнов А.Г. Взаимосвязь содержания активных частиц и параметров разрядной зоны при плазменной обработке воды [Текст] / О.Н. Маслова, В.И. Гриневич, А.Г. Бубнов // Прикладные аспекты химии высоких энергий. II Всероссийская конференция (с приглашением специалистов стран СНГ). – М.: Изд.-во РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2004. – С. 71.

116. Berkova M.D. et al Plasma technologies in ecological problems / M.D. Berkova, A.A. Bykov, V.Yu. Velikodny, V.P. Vorotilin, V.G. Grishin, Yu.V. Dobrynetc, O.V. Krychenko, L.K. Nikitenko, V.V. Popov, E.N. Rychagov, B.N. Tolkunov // 13 Intern. Conf. on condensed matters, nuclear science, abstracts, Sochi, June 25-July 1, 2007. – Moscow. – 2008 - P. 398 – 408.

117. Одарюк В.А., Тронин С.Я. Плазмохимические технологии очистки промышленных сточных вод, газовых выбросов, переработки нефти, твердых бытовых отходов (ТБО) и промышленных отходов [Текст] / В.А. Одарюк, С.Я. Тронин // Технологии гражданской безопасности. – 2014. – Т. 11, № 3(41) – С. 46 - 51.

118. Бубнов А.Г., Гриневич В.И., Маслова О.Н. Очистка поверхностных вод от органических соединений в плазме барьерного разряда [Текст] / А.Г. Бубнов, В.И. Гриневич, О.Н. Маслова // Журнал прикладной химии. – 2006. – Т. 79, №6. – С. 944 – 950.

119. Пластинина Н.А., Гриневич В.И. Плазменно-каталитическая очистка сточных вод от органических соединений [Текст] / Н.А. Пластинина, В.И. Гриневич // V Международный симпозиум по теоретической и прикладной плазмохимии. (3 – 8 сентября 2008 г., Иваново, Россия): Сборник трудов/ Ивановский гос. хим-технол. университет. Иваново, 2008. – Т. 1. –с.95-98.

120. Гайдукова А.М., Бродский В.А., Колесников В.А. Очистка водных растворов от металлов переменной валентности с использованием оксидных рутениево-титановых электродов [Текст] / А.М. Гайдукова, В.А. Бродский, В.А. Колесников // Журнал прикладной химии. – 2014. – Т. 87, №9. – С. 1221 – 1226.

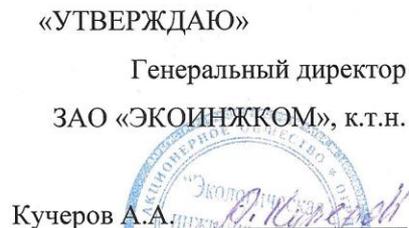
121. Курбатов А.Ю. Интенсификация процесса очистки воды от железа с применением волновых гидродинамических устройств: дис. ...канд. техн. наук // А.Ю. Курбатов. – Москва, 2014. – 119 с.
122. Теория ИСП-МС [Электронный ресурс] / URL: <http://vlr.mephi.ru/labs/theory/lr-15.pdf> (дата обращения 5.05.2013).
123. Масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой [Электронный ресурс] / URL: <http://www.icp-ms.ru/basics.html> (дата обращения 5.05.2013).
124. Гречина М.С., Колесников В.А., Ильин В.И., Канделаки Г.И. Исследование электрофлотационного процесса извлечения дисперсной фазы кобальта из сточных вод [Текст] / М.С. Гречина, В.А. Колесников, В.И. Ильин, Г.И. Канделаки // Химия и химическое производство. – 2010. - №4. – С.65-67.
125. Физико-химические свойства окислов. Справочник [Текст] / Под ред. Г.В. Самсонова. – М.: Металлургия, 1978. – 472 с.
126. Кокарев Г.А., Колесников В.А., Капустин Ю.И. Межфазные явления на границе раздела оксид/раствор электролита: Учебное пособие [Текст] / Г.А. Кокарев, В.А. Колесников, Ю.И. Капустин. – Москва: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2004. – 72с.
127. Фиошин М.Я., Смирнова М.Г. Электросинтез окислителей и восстановителей [Текст] / М.Я. Фиошин, М.Г. Смирнова – Л.: Химия, 1981. – 212 с.
128. Справочник химика. Химическое равновесие и кинетика, свойства растворов, электродные процессы [Текст] / Под. ред. Б.П.Никольского. – Л.: Химия, 1965. – Т3. 1008 с.
129. Пешков В.М., Савостина В.М. Аналитическая химия никеля [Текст] / В.М. Пешков, В.М. Савостина. - М.: «Наука», 1966. – 205 с.
130. Спеддинг Ф.Х., Даан А.Х. Редкоземельные металлы // М.: Металлургия, 1965. - 610 с.
131. Серебрянников В.В. Химия редкоземельных металлов в 2 т. [Текст] / под ред. Алексеенко Л.А. // Томского университета. 1961. – 801 с.

Приложение

«УТВЕРЖДАЮ»
И.о. проректора по научной и
инновационной деятельности
РХТУ им. Д.И. Менделеева, проф.
Панфилов В.И.



«УТВЕРЖДАЮ»
Генеральный директор
ЗАО «ЭКОИНЖКОМ», к.т.н.
Кучеров А.А.



АКТ

о проведении опытно-промышленных испытаний экспериментального устройства
для осуществления процессов водоподготовки

Настоящий акт составлен о том, что проведены промышленные испытания установки для осуществления процессов водоподготовки, состоящей из электрохимического окислительно-восстановительного модуля для окисления ионов металлов с последующим образованием дисперсной фазы и фильтра для отделения дисперсной фазы.

Испытания проводились специалистами ЗАО «ЭКОИНЖКОМ» с целью определения эффективности применения установки для очистки воды артезианских скважин от микропримесей ионов железа (II) и кобальта (II) с целью последующего использования воды для питьевых нужд. Диапазон извлекаемых концентраций по ионам металла составил 0,1 – 5 мг/л; степень извлечения 99 – 98 %.

Результаты испытаний подтвердили технологическую возможность и экономическую целесообразность подготовки артезианской воды с использованием предлагаемой установки до норм СанПиН 2.1.4.1074-01.

При разработке технологического процесса очистки воды были использованы результаты диссертационной работы на соискание ученой степени кандидата технических наук ведущего инженера РХТУ им. Д.И.Менделеева Гайдуковой Анастасии Михайловны.

От РХТУ им. Д.И. Менделеева
Научный сотрудник кафедры ТНВиЭП
Бродский В.А.
Главный специалист технопарк
«Экохимбизнес 2000+»

Кисиленко П.Н.
Ведущий инженер кафедры ТНВиЭП
Гайдукова А.М.

От ЗАО «ЭКОИНЖКОМ»
Генеральный директор
Кучеров А.А.

«УТВЕРЖДАЮ»

И.о. проректора по научной и
инновационной деятельности
РХТУ им. Д.И. Менделеева, проф.
Панфилов В.И.



«УТВЕРЖДАЮ»

Генеральный директор
ЗАО «ЭКОИНЖКОМ», к.т.н.
Кучеров А.А.



АКТ

о проведении опытно-промышленных испытаний экспериментального устройства для осуществления процессов водоочистки

Настоящий акт составлен о том, что проведены промышленные испытания установки для осуществления процессов очистки сточных вод от ионов металлов переменной валентности (железо (II), кобальт (II)), состоящей из электрохимического окислительно-восстановительного модуля для окисления ионов металлов с последующим образованием дисперсной фазы и модуля электрофлотационной очистки для доокисления ионов и извлечения дисперсной фазы.

Испытания проводились специалистами ЗАО «ЭКОИНЖКОМ» с целью определения эффективности применения установки для очистки сточных вод промышленных предприятий от ионов металлов переменной валентности (железо (II), кобальт (II)). Диапазон извлекаемых концентраций по ионам металла составил 1 – 50 мг/л; степень извлечения 97 – 99 %.

Результаты испытаний подтвердили технологическую возможность и экономическую целесообразность применения разработанного экспериментального устройства в системах водоочистки промышленных предприятий. Устройство может быть использовано для проведения предварительной очистки комплексных стоков от ионов металлов переменной валентности (железо, кобальт) без добавления реагентов, что снижает нагрузку на устройства тонкой очистки сточных вод.

При разработке технологического процесса очистки воды были использованы результаты диссертационной работы на соискание ученой степени кандидата технических наук ведущего инженера РХТУ им. Д.И.Менделеева Гайдуковой Анастасии Михайловны.

От РХТУ им. Д.И. Менделеева
Научный сотрудник каф. ТНВиЭП

Ильин Ильин В.И.

Главный специалист технопарк
«Экоимбизнес 2000+»

Кисил Кисилко П.Н.

Ведущий инженер каф. ТНВиЭП

Гайдукова Гайдукова А.М.

От ЗАО «ЭКОИНЖКОМ»

Генеральный директор

Кучеров Кучеров А.А.

АКЦИОНЕРНОЕ ОБЩЕСТВО

«ЕВРОЭКОПЛАСТ»

125009 г.Москва, ул. Тверская, д.20, стр. 1, пом.1, ком. 28

Тел. +8(499) 978-73-28, факс +8(499) 978-61-95, e-mail: galvanogroup@gmail.com

АКТ

об использовании материалов диссертационной работы Гайдуковой А.М. на тему:
«Извлечение металлов переменной валентности из водных растворов с
использованием электрохимических и физических методов»

Настоящим актом подтверждается, что материалы и результаты диссертационной работы «Извлечение металлов переменной валентности из водных растворов с использованием электрохимических и физических методов» использованы на предприятии АО «ЕВРОЭКОПЛАСТ» для испытания разработанной в РХТУ им. Д.И. Менделеева установки очистки сточных вод от ионов металлов переменной валентности (железо, кобальт), состоящей из электрохимического окислительно-восстановительного модуля и модуля электрофлотационной очистки.

В ходе проведения опытно-промышленных испытаний установлено, что разработанная технология и экспериментальный образец установки позволяют проводить достаточно эффективную очистку сточных вод от ионов металлов переменной валентности с концентрацией по иону металла до 50 мг/л без введения в воду дополнительных реагентов, что приводит к снижению вторичного загрязнения воды и расходов на закупку реагентов.

Разработанная технология может быть применена для очистки сточных вод гальванических производств, а также горно-металлургических предприятий.

Генеральный директор АО «ЕВРОЭКОПЛАСТ»

Непечатов В.М.

