

## КОМБИНИРОВАННАЯ ОЧИСТКА МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ СТОЧНЫХ ВОД: ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНАЯ ГИДРОТЕРМИЧЕСКАЯ ФЕРРИТИЗАЦИЯ ОСАДКОВ

Ольга КОВАЛЕВА

Научно-исследовательский центр прикладной и экологической химии

Este prezentată clasificarea metodelor de feritizare pentru tratarea apelor uzate multicomponente, fiind specificați și factorii tehnologici ce determină condițiile optime ale proceselor de tratare și formare a sedimentelor de tip spinel. A fost studiată distribuția particulelor disperse de sedimente în suspenzia formată, efectul pH-ului, al compoziției ionice și influența altor factori asupra magnetizării sedimentelor și gradului de purificare a apelor uzate. Pe baza cercetărilor roentgen au fost determinate structura și compoziția fazică a sedimentelor feritizate.

The classification of ferritization treatment methods of multi-component waste waters is presented, along with the technological factors determining the optimal treatment regimes and the conditions of ferromagnetic spinel structures formation. The distribution of disperse sediments' particles in forming suspension, the effect of temperature, pH, ionic composition and other factors on the sediments magnetibility and waste waters treatment degree is studied. Based on the Roentgen studies, the structure and phase composition of ferritized sediments have been identified.

### Введение

Ферритизационная обработка сточных вод от ионов тяжелых металлов в последние годы получает распространение благодаря ряду преимуществ по отношению к другим методам водоочистки, что связано с улучшенными характеристиками очистки и повышенной химической стойкостью образующихся осадков, обладающих ферромагнитными свойствами, которые легко обезвоживаются и находят пути утилизации. Ферритизационные методы обработки сточных вод обеспечивают более высокую степень их очистки, обусловленной формированием осадков более химически стойкой шпинельной структуры, которые легко отделяемы в гравитационном и магнитном полях и являются неопасными в окружающей среде. Благодаря ряду других положительных свойств, ферритизированные осадки находят ряд путей утилизации с получением продуктов коммерческого применения.

Хотя процессы ферритизации были известны давно, однако интерес к развитию ферритной технологии водоочистки обусловлен исследованиями по получению так наз. «магнитных жидкостей», которые оказались среди технических новинок американской лунной программы 1969 года «Аполлон», использованных для вакуумной герметизации движущихся частей скафандров астронавтов [1]. В основе этой технологии лежат процессы, аналогичные методам ферритной технологии очистки сточных вод, а именно:  $\text{Fe}^{2+} + 2\text{Fe}^{3+} + 8\text{OH}^- \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4 + 4\text{H}_2\text{O}$ . В присутствии смеси ионов тяжелых металлов протекает ряд электрохимических, окислительно-восстановительных и каталитических процессов и структурно-фазовых преобразований, результатом которых является образование ферритов общей формулы:  $(\text{Me}_2^{k+}\text{O}_k^{2-})_{m/2} (\text{Fe}_2^{3+}\text{O}_3^{2-})_n$ , где Me характеризует металл,  $k$  – его валентность,  $m$  и  $n$  – целые числа. Очистка водной среды обеспечивается за счет повышенной сорбционно-активной поверхности ферритных структур в момент их образования. Основными факторами для ферритной трансформации  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  и  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  в  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  являются температура, pH, концентрация и соотношение двух- и трехвалентных форм железосодержащих компонентов.

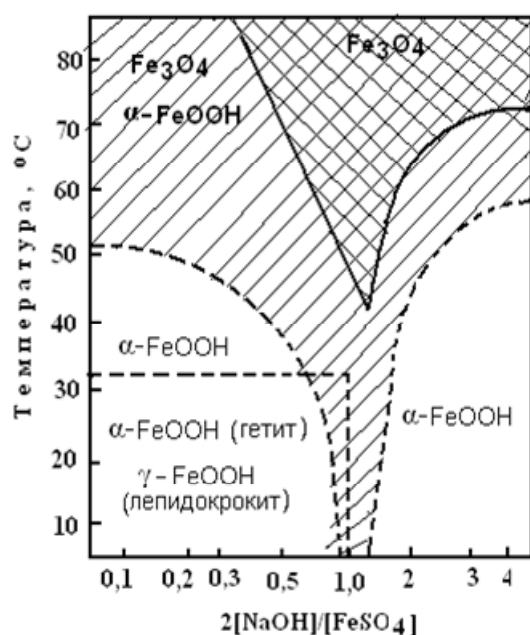


Рис.1. Диаграмма состояния и распределения фаз взаимодействия между окисленным состоянием и образованием  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  [2,4].

Ферритизационные процессы имеют несколько технологических направлений и могут осуществляться как реагентно-химическими методами, так и на основе электро- и гальванокоагуляционной и ряда других технологий. Реагентно-химическая технология основана на введении водорастворимых солей железа (II), а методы электро- и гальванокоагуляции включают первичное анодное растворение железа  $Fe^0 + 2e \rightarrow Fe^{2+}$  при наложении внешнего электрического тока или при протекании процессов внутреннего электролиза при контактировании гальванопар и их последующем частичном окислении до балансового соотношения в водной среде  $Fe^{3+} : Fe^{2+} = 2 : 1$ . Однако дозировка ионов  $Fe^{2+}$  составляет в 5-10 раз больше, чем содержание остальных ионов тяжелых металлов в обрабатываемой воде.

Необходимо отметить, что в Молдове впервые в бывшем СССР в 70-х годах прошлого века на Кишиневском тракторном заводе была освоена одна из разновидностей гидротермического метода ферритизации концентрированных осадков, полученных после электрокоагуляционной обработки многокомпонентных сточных вод [33]. Образующиеся осадки после отстаивания и слива осветленной воды подвергались нагреву до 65-70°C и ферритизации, после чего легко обезвоживались и утилизировались. В последние годы эти процессы непрерывно развиваются (рис.2). В реагентно-щелочном ферритизационном процессе водоочистки ионы тяжелых металлов (ИТМ) в водной среде соосаждаются с ионами железа, которые добавляются в реакционную среду, образуя труднорастворимые осадки.

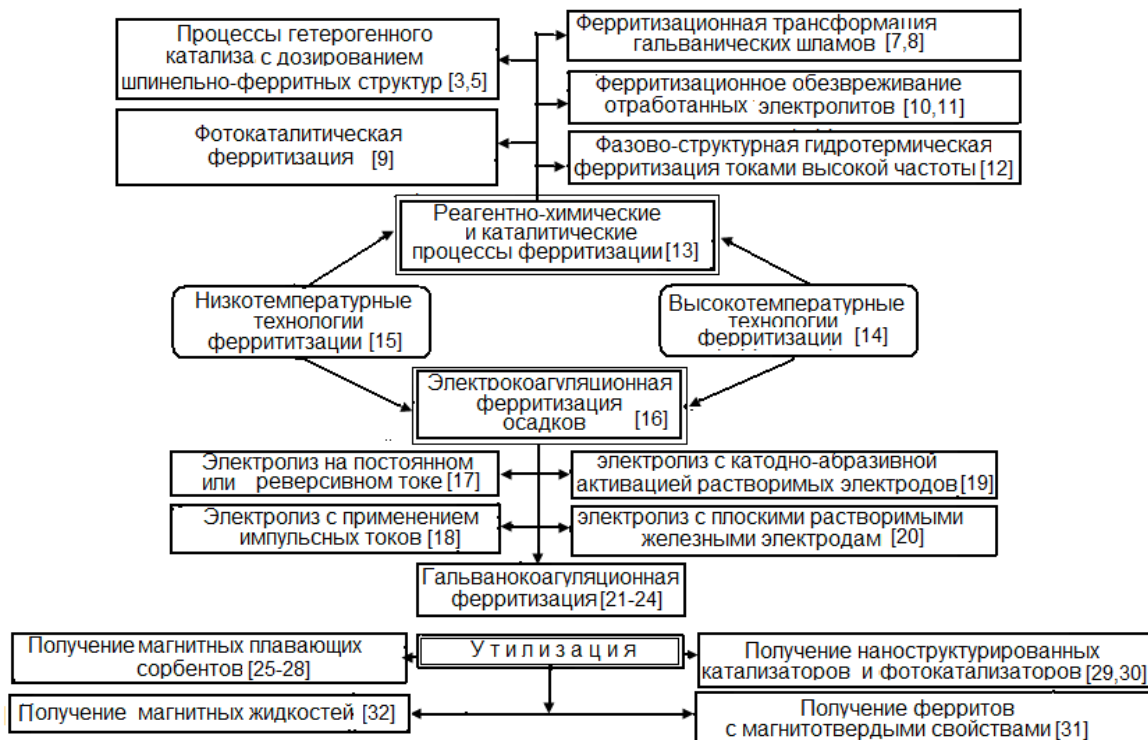
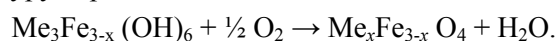


Рис.2. Классификация методов и источники информации по ферритной технологии очистки сточных вод.

Общими для всех указанных методов ферритизации, которые обычно протекают в щелочной среде при повышенной температуре в присутствии двух- и трехвалентных ионов тяжелых металлов (ИТМ) в обрабатываемой воде, являются следующие реакции общего вида:



Затем гидроксидная форма осадков окисляется кислородом воздуха, образуя шпинельную оксидную кристаллическую структуру черного цвета с магнитными свойствами:



В последнее время появился ряд других публикаций по применению этих технологий. Так, E. Borrado и др. [34] предложили механизм реакций ферритизации ИТМ, имеющих двух- и поливалентную форму, по реакции общего вида:



однако эта схема недостаточно раскрывает механизм протекающих при этом реакций. Вместе с тем, реализация этой технологии требует повышенных тепловых затрат на нагрев обрабатываемой воды, а также повышенного расхода солей железа на процесс ферритизации осадка.

Задачей настоящих исследований являлось изучение механизма и кинетики процессов высокотемпературной (при  $T = 65\text{-}70^\circ\text{C}$  и выше) очистки металлсодержащих сточных вод, состава и фазово-дисперсных превращений ферритизируемых осадков, чтобы найти пути низкотемпературной ферритизации осадков, протекающей при нормальных температурах, с целью снижения энергетических затрат. Кроме того, необходимым явилось повышение эффективности процессов очистки и кондиционирования воды, упрощение проблемы отделения и обезвоживания ферромагнитных осадков с использованием магнитных полей, обеспечение их утилизации, а также решение других смежных технологических проблем.

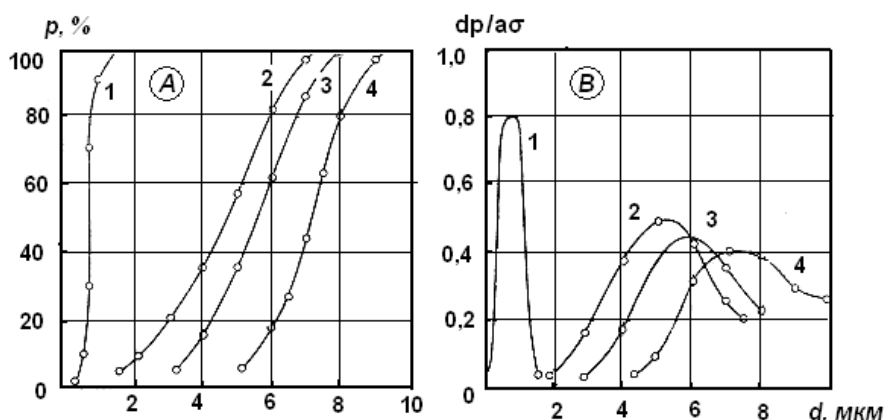
### Методика исследований

Дисперсный анализ проводили путем подсчета частиц данного размера с помощью микроскопа МБИ-1. Достаточно точная характеристика распределения частиц по размерам гарантирована большим числом измерений. Химический состав определяли по общепринятым методикам. Рентгенографические исследования проводились на дифрактометре ДРОН-3.

### Результаты исследований и их обсуждение

**1. Влияние температуры и состава сточных вод на процесс ферритизации.** Процессы реагентно-ферритной обработки сточных вод, основанные на введении сульфата железа (II) и щелочного компонента, могут проводиться либо путем нагрева обрабатываемой воды до температуры  $65\text{-}70^\circ\text{C}$ , либо в холодном состоянии с последующим отделением осадка и его тепловой (гидротермической) ферритизацией. В обоих случаях образуются ферромагнитные осадки, однако первый путь обеспечивает не только улучшенные характеристики осадков, отличающихся повышенной химической стойкостью от вымывания при хранении, но и улучшенную почти на порядок степень очистки сточных вод. Второй путь менее энергоемок и связан с гидротермическим нагревом только сгущенных после отстаивания осадков. Для более глубокого обоснования этих процессов представляло интерес изучение характеристик и свойств образующихся осадков.

Как следует из рис.3, по мере повышения температуры реагентно-химического процесса ферритизации размер частиц осадков возрастает. Нагрев суспензии до  $65^\circ\text{C}$  и выше при  $\text{pH} \geq 6,5$  обеспечивает образование структур осадка черного цвета, основу которого составил магнетит.



**Рис.3.** Интегральные (А) и дифференциальные (Б) функции распределения частиц осадка, полученных реагентным методом, по размерам в зависимости от температуры процесса, в  $^\circ\text{C}$ : 1 – 20; 2 – 70; 3 – 85; 4 – 95.

Для оценки влияния условий ферритизации, изучение магнитных характеристик проводили путем измерения намагничиваемости суспензий по методике [35], основанной на интегрировании изменения магнитного потока в измеряемой среде при изменении магнитного поля. С повышением pH с 4,5 до 7,5-8,0 эффективность ферритизации осадка возрастала, затем снижалась, что, по-видимому, связано с амфотерностью железа. При  $\text{pH} \leq 4-5$  магнетит не образуется. Таким образом, в гидротермических условиях процесса основным фактором, который приводит к увеличению размеров частиц осадков, по-видимому, является температурный фактор и pH обрабатываемой воды. Это коррелирует с данными магнитных характеристик обработанных осадков при протекании процессов их ферритизации (рис.4). При введении в состав железосодержащего модельного раствора солей других тяжелых металлов (сульфатов никеля, цинка, меди) отмеченные закономерности не изменились.

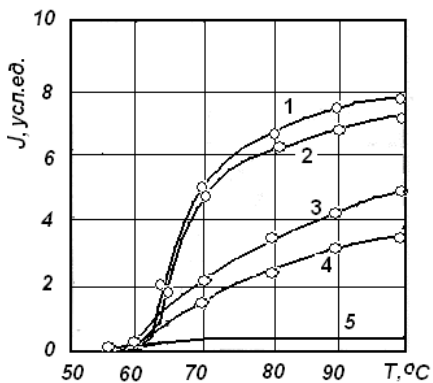
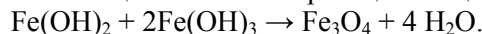


Рис.4. Влияние температуры процесса на степень намагничиваемости образующегося осадка в зависимости от pH обрабатываемой воды: 1 – 7,5; 2 – 7,0; 3 – 6,5; 4 – 6,3; 5 – 4,5.

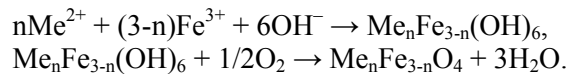
Это может быть объяснено особенностями строения и свойствами коллоидной структуры частиц гидроксидных соединений железа, которые всегда несут электрический заряд [36], обусловленный адсорбированными на их поверхности ионами водорода и молекулами воды, которые образуют устойчивую гидратную оболочку, центральным ядром которой является молекула гидроксида железа. При этом гидроокиси металлов, находящиеся в коллоидном состоянии, обычно адсорбируют на своей поверхности ионы  $\text{H}^+$  и заряжены положительно. Наличие электрического заряда коллоидных частиц связано с природой явлений, в связи с чем частицы, сталкиваясь в результате броуновского движения, не слипаются и вновь расходятся.

При смещении pH коллоидного раствора в щелочную сторону, заряды коллоидных частиц нейтрализуются группами  $\text{OH}^-$ , меняя свой заряд на отрицательный. В случае, если заряд частиц исчезает, то частицы под влиянием сил поверхностного притяжения стремятся уменьшить свою поверхность. В результате они слипаются, могут взаимодействовать между собой и претерпевать структурно-фазовые превращения.

Другим фактором, приводящим к разрушению гидратных оболочек гидроксидов железа (II) и (III), является температура, повышение которой, в частности, до  $65-70^\circ\text{C}$  создает условия для взаимодействия между ними с образованием частиц магнетита по реакции общего вида:



В присутствии других ионов тяжелых металлов образуются сложные шпинельные структуры по реакциям:



**2. Особенности электрохимической ферритизации техногенных вод.** Для кондиционирования электрокоагуляционных железосодержащих осадков, содержащих ионы тяжелых металлов, и возможности их ферритизации, был испытан процесс их обработки токами высокой частоты, который проводился в проточном режиме на установке, схема которой представлена на рис.5.

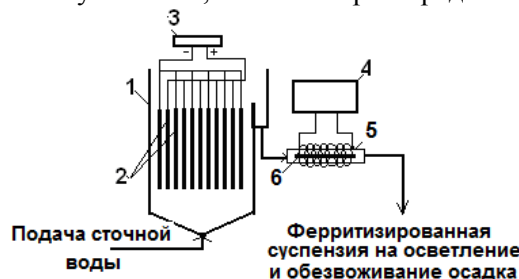


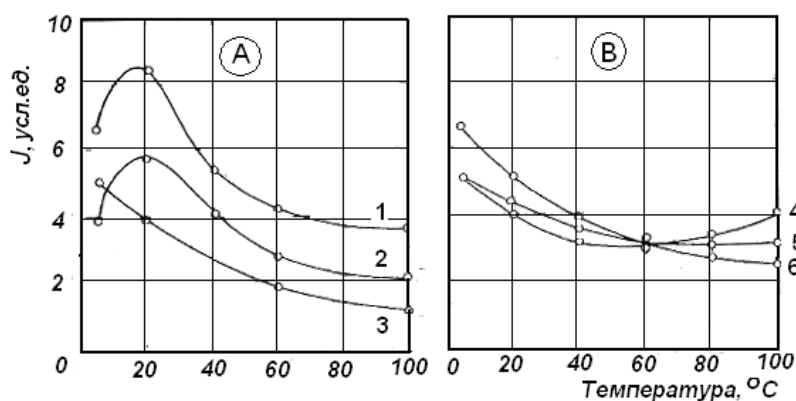
Рис.5. Схема установки для кондиционирования электрокоагуляционных сточных вод, содержащих гидроксиды тяжелых металлов, в поле токов высокой частоты (т.в.ч.) [12]:

1 – электрокоагулятор; 2 – электродный блок; 3 – выпрямитель; 4 – генератор ТВЧ; 5 – проточная труба из диэлектрического материала; 6 – металлический стержень.

В качестве источника токов высокой частоты использовали стандартный генератор ВЧК-2-100/0,066. В процессе электрокоагуляционной обработки многокомпонентных сточных вод, вследствие электрохимического растворения железных электродов и протекающих редокс-процессов, образуется суспензия гидроксидов металлов, которая отводится в проточную трубу с обеспечением скорости потока 0,2-0,5 м/мин. При наложении токов высокой частоты в 60-74 кГц происходит их воздействие на суспензию, которое усиливается за счет внутреннего разогрева металлического стержня в ней.

В результате такой обработки происходит быстрая ферритизация осадка с образованием суспензии черного цвета с ферромагнитными свойствами, при этом величина магнитной восприимчивости составила 2000-2200 Эрстед, а показатель гидравлической крупности частиц осадка возрос с 0,3 до 0,86 мм/с. Однако, несмотря на хорошие результаты, этот способ не нашел дальнейшего развития ввиду его повышенной энергоемкости.

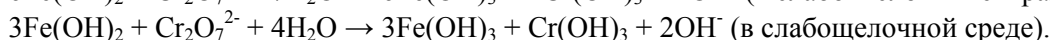
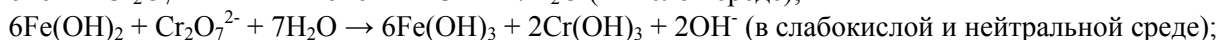
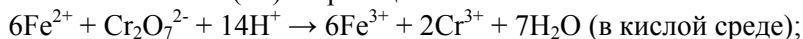
В связи с тем, что в условиях производства часты процессы со сбросами горячих сточных вод, были испытаны условия их электрокоагуляционной обработки. Представляло интерес исследовать влияние ионного состава сточных вод на характеристики образующихся осадков в условиях такой обработки (рис.6). Очевидно, что это влияние должно сказываться прежде всего на магнитных характеристиках суспензий.



**Рис.6.** Зависимость магнитных свойств в процессе ЭМО от концентрации примесей катионов (А) и анионов (Б) в растворах сточных вод, мг/л: 1 – Ni<sup>2+</sup>; 2 – Zn<sup>2+</sup>; 3 – Cu<sup>2+</sup>; 4 – PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>; 5 – CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>; 6 – NO<sub>3</sub><sup>-</sup>.  
Напряженность магнитного поля – 2200 Эрстед.

В связи с этим, изучалось влияние добавок ряда анионов: PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>, CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, а также катионов Ni<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, вводимых в модельный раствор, содержащий, в мг/л: Cl<sup>-</sup> – 100, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> – 100, Cr(VI) – 50. При этом выбор анионного и катионного состава основан на характерном их содержании в составе сточных вод гальванического производства.

Как следует из приведенных данных, с ростом температуры и величины плотности тока магнитные свойства образцов суспензий, получаемых электрохимической обработкой модельного раствора указанного состава, возрастают. Исходя из этого следует, что для получения суспензий магнетита с достаточно высокими магнитными свойствами необходимо проводить процесс ЭМО сточных вод при повышенных значениях плотности тока и температуры для обеспечения балансового количества ионов железа в растворе с целью обеспечения процесса ферритизации осадка. Важным в этом процессе является также соотношение ионов железа (II) и (III), которое достигается вследствие окисления ионов Fe<sup>2+</sup> ионами Cr(VI) по реакциям:



Оптимальными условиями для протекания процесса ферритизации осадка следует считать pH ≥ 6,5÷7,0; D<sub>a</sub> – до 2,5-3 А/дм<sup>2</sup>; температура – 65-70°C.

Влияние ионов никеля и цинка на магнитные свойства суспензий, образующихся в процессе ЭМО, имеет экстремальный характер (см. рис.6А). При увеличении концентрации этих ионов в обрабатываемой воде до 20-40 мг/л намагничиваемость осадков возрастает, достигая максимума, а затем снижается.

Такой характер изменения намагничиваемости может быть связан с образованием частиц шпинелей или твердых растворов. Известно, например, что введение небольших количеств включений инородных металлов в кристаллическую решетку магнетита используют в технологии изготовления ферритов для повышения их магнитных свойств.

Магнитные свойства осадков, в зависимости от концентрации ионов меди в обрабатываемой воде, проявляют тенденцию к снижению. По-видимому, в условиях процесса ЭМО не происходит включения этих ионов в кристаллическую решетку магнетита вследствие большого радиуса ионов меди (0,96 Å) по сравнению с ионами никеля и цинка (0,69 и 0,74 Å соответственно), а эффект очистки меди можно связать лишь с сорбцией или окклюзией частиц гидроксида меди, образующегося при защелачивании прикатодного пространства. Можно также предположить, что влияние катионов  $Ni^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$  на процесс образования магнетита проявляется и по механизму каталитического действия. При этом ионы никеля и цинка при определенной концентрации в воде промотируют реакцию благодаря наличию d-конфигурации электронов в их атомах, а при дальнейшем ее увеличении – ингибируют некоторые стадии процесса образования магнетита. Ионы меди в этих условиях оказывают лишь ингибирующее действие. Следует также отметить, что в литературе описывается возможность воздействия на образование магнетита катионов путем регулирования скорости окисления посредством изменения степени упорядочения структуры воды.

Влияние ионов  $PO_4^{3-}$  и  $CO_3^{2-}$  на формирование ферромагнитных свойств суспензий может быть объяснено затратой в процессе ЭМО части ионов  $Fe^{3+}$  на первоочередное образование нерастворимых фосфатов и карбонатов, которые блокируют активную поверхность частиц гидроксидов железа, участвующих в образовании магнетита. Благодаря этому уменьшается степень превращения гидроксидов в магнетит и, соответственно, уменьшается доля ферромагнитной твердой фазы. Следует отметить некоторое возрастание намагничиваемости суспензий с увеличением в обрабатываемой воде концентрации ионов  $NO_3^-$ , что, вероятно, связано с их окислительным действием на ионы  $Fe^{2+}$ , благоприятствующим акциям превращения гидроксидов в магнетит.

Анализируя влияние примесных ионов на формирование ферромагнитных свойств суспензии, следует подчеркнуть, что, несмотря на снижение их намагничиваемости, магнитные свойства могут регулироваться увеличением общего количества железа в растворе и подбором соответствующих значений параметров процесса ЭМО.

Для проведения электролиза при преобразовании гидроксида железа (III) в магнетит необходим оптимальный расход электроэнергии в 3-5 кулон на 1 мг железа (III), содержащегося в осадке.

Исследования магнитных характеристик данных суспензий показали, что их намагничиваемость, так же как и суспензий, образующихся при электрохимической обработке горячих сточных вод, возрастает при увеличении напряженности магнитного поля, достигая насыщения при 1300-1500 Эрстед. Величина удельной восприимчивости осадка в сухом состоянии составляет 2,0 - 3 см<sup>3</sup>/г.

Как показали наши дальнейшие исследования процесса, магнитные свойства образующейся при этом суспензии магнетита некоторое время после электролиза продолжают усиливаться и стабилизируются через 0,3-0,5 часа.

**3. Изучение фазового состава ферритизированных осадков.** Исходя из имеющихся данных о механизме процесса ферритизации, следует ожидать довольно сложный фазовый состав осадков, поскольку могут присутствовать различные модификации окислов и оксигидратов железа, а также так называемые суперпарамагнитные частицы, являющиеся по своей природе ферромагнитными, но благодаря малым размерам проявляющиеся как парамагнетики. В связи с этим, был проведен комплексный анализ фазово-дисперсного состояния осадков сточных вод с содержанием магнетита  $Fe_3O_4$ , полученных как в условиях электрохимической ферритизации, так и при отдельной ферритизации осадков.

На дифрактограммах образцов осадков (табл.), полученных при проведении электрохимической обработки при температуре  $\leq 65^\circ C$  и плотности тока до 1,5 А/дм<sup>2</sup>, т. е. в режиме электрокоагуляционной очистки, обнаруживается только «галло», характерное для высокодисперсных или аморфных частиц. С возрастанием температуры и плотности анодного тока на рентгенограммах однозначно обнаруживаются пики, соответствующие межплоскостным расстояниям кристаллических частиц кислородных соединений железа.

На рентгенограммах образцов осадков наиболее четко идентифицируются фазы магнетита  $Fe_3O_4$  кубической структуры с параметром решетки  $a = 8,396 \text{ \AA}$  и ферромагнитного окисла  $\gamma-Fe_2O_3$  также кубической структуры ( $a = 8,339 \text{ \AA}$ ). Кроме того, имеются отдельные пики, которые можно отнести к фазам оксигидрата железа  $\gamma-FeOOH$  и  $\beta-Fe_2O_3 \cdot H_2O$ . При этом можно предположить, что в условиях ЭМО возможно образование шпинели типа ферритов, например  $FeCr_2O_4$ , однако пики этого соединения, получаемого в присутствии только ионов  $Cr(VI)$ , на рентгенограммах образца I не обнаруживаются.

Интересным оказалось рентгенографическое изучение фазового состава осадков, получаемых при одновременном присутствии в исходном растворе ионов хрома и никеля (образец II). Расшифровка межплоскостных расстояний линий отражения и их интенсивностей позволила предположить возможность образования в условиях эксперимента, наряду с другими отмеченными фазами, также соединения  $NiFe_2O_4$  со структурой обращенной шпинели, имеющей кубическую решетку с  $a = 8,339 \text{ \AA}$  [37].

Таблица

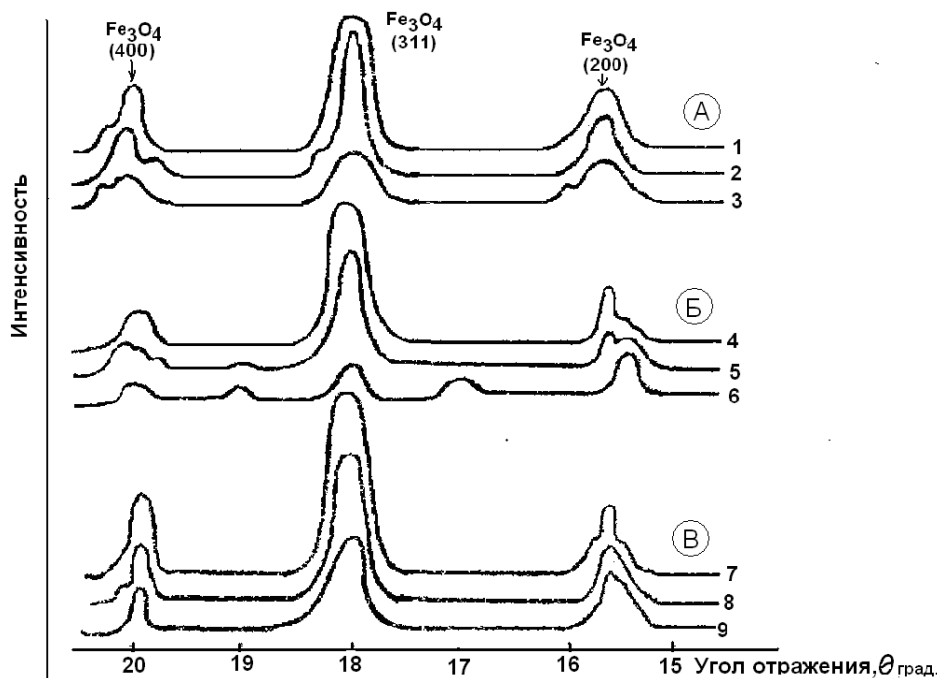
Межплоскостные расстояния и интенсивности линий на рентгенограммах осадков

Интенсивность линий		Межплоскостные расстояния, $\text{\AA}$		hkl	Идентификация	
образец I	образец II	экспериментальное значение				литературное значение
		образец I	образец II			
13		7,91			Не идентифицировано	
9		7,14			То же	
	17		6,81		То же	
8		4,82		4,85	111 $Fe_3O_4$	
9	12	3,37	3,77	3,33	220 $\beta-Fe_2O_3 \cdot H_2O$	
8	6	3,015	3,008		Не идентифицировано	
34		2,95		$\left\{ \begin{array}{l} 2,95 \\ 2,967 \end{array} \right.$	220 $\gamma-Fe_2O_3$	
					220 $Fe_3O_4$	
8		2,770		2,78	221 $\gamma-Fe_2O_3$	
5		2,68		2,64	$\beta-Fe_2O_3 \cdot H_2O$	
5		2,568		2,55	$\beta-Fe_2O_3 \cdot H_2O$	
100	100	2,514	2,501	$\left\{ \begin{array}{l} 2,513 \\ 2,51 \\ 2,532 \end{array} \right.$	331 $NiFe_2O_4$	
					331 $\gamma-Fe_2O_3$	
					331 $Fe_3O_4$	
6	24	2,36	2,404	$\left\{ \begin{array}{l} 2,361 \\ 2,408 \end{array} \right.$	0,31 $\gamma-FeOOH$	
					221 $NiFe_2O_4$	

*Примечание.*  
 Условия проведения электрохимического процесса ферритизации: образец I –  $D_a = 2 \text{ A/дм}^2$ ;  $T = 80^\circ\text{C}$ ;  $pH \div 6,0$ ;  $C_{Cr(VI)} = 50 \text{ мг/л}$ ; образец II – то же +  $C_{Ni^{2+}} = 25 \text{ мг/л}$ .

При рентгенографическом исследовании осадков, полученных при режимах ЭМО в присутствии других ионов тяжелых металлов в модельных растворах сточных вод, таких как  $Zn^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$  и  $Sn^{2+}$ , не обнаружено присутствие других шпинелей типа  $MeFe_2O_4$ . В то же время наблюдается искажение параметров решетки фазы магнетита, что может быть следствием образования твердых растворов внедрения или замещения.

За характером изменения относительной величины кристаллитов соединений, входящих в состав осадков, и количественного содержания фаз можно проследить по степени уширения и интенсивности наиболее характерных линий в пределах углов отражений  $15-22^\circ$  (рис.7).



**Рис.7.** Изменение интенсивности линий отражения (400), (311) и (200)  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  в осадках сточных вод в зависимости от условий их образования:  
 А – влияние рН: 1 – 8,65; 2 – 4,45; 3 – 3,2 (при  $T = 75^\circ\text{C}$ ,  $D_a = 2 \text{ A/дм}^2$ );  
 Б – влияние анодной плотности тока,  $\text{A/дм}^2$ : 4 – 4,2; 5 – 2,4; 6 – 0,96 (при  $T = 75^\circ\text{C}$ , рН = 6,0);  
 В – влияние температуры,  $^\circ\text{C}$ : 1 – 90; 2 – 80; 3 – 70 (при рН 6,0,  $D_a = 2 \text{ A/дм}^2$ ).

Как видно из приведенных данных, рентгенограммы осадков, полученных при температуре процесса  $70^\circ\text{C}$ , характеризуются уширением линий, обусловленным дисперсностью кристаллитов  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . С ростом температуры до 80 и  $90^\circ\text{C}$  степень уширения линий снижается и существенно увеличивается их высота, что характеризует возрастание размеров кристаллитов этой фазы. Одновременно наблюдается резкое снижение высоты пиков, относящихся к неидентифицированной фазе, которая, по-видимому, является парамагнитной. Полученные результаты коррелируют с ранее описанными измерениями влияния температуры на магнитные характеристики осадков.

Увеличение плотности тока приводит к возрастанию количества ионов  $\text{Fe}^{2+}$ , поступающих в раствор при анодном растворении электродов. При  $D_a = 1 \text{ A/дм}^2$  пики на рентгенограммах выражены слабо, что является следствием незначительного содержания кристаллических фаз в составе осадков. Это может быть связано с недостаточным содержанием ионов железа для протекания реакции образования магнетита ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ).

В этих условиях проявляются слабые линии высокодисперсных частиц с межплоскостными расстояниями, близкими к фазе лепидокроцита  $\gamma\text{-FeOOH}$  [38] или  $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$  [39], являющихся парамагнетиками. Однако наблюдаются некоторые отклонения величин межплоскостных расстояний от литературных значений для указанных соединений, а также от значений этих величин специально синтезированных нами образцов. Можно предположить, что это является следствием образования сложных кристаллических фаз внедрения с участием гидроокиси хрома (III), искажающих кристаллическую решетку. С возрастанием анодной плотности тока наблюдается уменьшение (кривая 5) и затем исчезновение (кривая 6) линий отражения указанных выше парамагнитных фаз с одновременным ростом высоты пиков, относящихся к ферромагнитным окислам ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  и  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ).

Таким образом, данные рентгенофазового анализа дают общее представление о составе осадков, образующихся в процессе ЭМО, которые коррелируют с результатами измерений магнитных характеристик осадков. Благодаря их оксидно-ферритной структуре, такие осадки обладают более высокой химической стойкостью от вымывания [40] и имеют реальные пути утилизации.



**Выводы**

1. Приведены основы ферритизационной технологии очистки многокомпонентных сточных вод, содержащих ионы тяжелых металлов. Классификация методов ее применения свидетельствует о преимуществах и перспективах ее более широкого использования в промышленных условиях.

2. Рассмотрено влияние коллоидной структуры гидроксидов и факторы, обуславливающие их взаимодействие при формировании кристаллических структур осадков в процессах их ферритизации.

3. На основе рентгенографических исследований изучены условия образования кристаллических шпинельных структур ферритизированных осадков и их фазово-дисперсный состав, влияющий на технологические характеристики их обработки и утилизации.

**Литература:**

1. Такетоми С., Тикадзуми С. Магнитные жидкости / Пер. с японск. - Москва: Мир, 1993. - 272 с.
2. Kim S.J., Arai M., Tamura M., Suzuki Y. A study on antimony-bearing ferrite // J. Hazard. Mater., 57 (1998).
3. Способ электрохимической очистки сточных вод и устройство для его осуществления // В.В.Ковалев, А.И.Дикусар, В.И.Петренко, О.В.Ковалева. Пат. № 1583362 РФ, А1 С02F 1/46. Оpubл. Б.И. 1990, № 29.
4. Vidales J.L.M., Delgado A.L., Vila E., Lopez F.A., The effect of the starting solution on the physico-chemical properties of zinc ferrite synthesized at low temperature // J. Alloys Compd., 287 (1999) 276.
5. Аппарат для глубокой очистки сточных вод «Элемаг» // В.В. Ковалев, М.Г. Журба. О.В. Ковалева. Пат. № 1554928 РФ, А1 В01D 21/00 35/06. Оpubл. 07.04.1990, Б.И. 1990, № 13.
6. Instalația pentru purificarea electrochimică a apelor reziduale / Olga Covaliova, Victor Covaliov // Brevet de invenție № 2144 MD, B2, C02F 1/46. Cerere depusa 2001.03.30. Publ. BOPI, 2003, nr.4.
7. Семенов В.В. Обезвреживание шламов гальванических производств методом ферритизации / В.В. Семенов, С.И. Варламова, Е.С. Климов // ЭКиП: Экология и промышленность России, 2005, № 1, с.34-36.
8. Семенов В.В. Утилизация шламов гальванического производства методом ферритизации / В.В. Семенов, С.И. Варламова, Е.С. Климов // Известия вузов. Химия и химическая технология, 2005, т.48, №2, с.111-112.
9. Procedeu de epurare electrochimică a apelor reziduale de ionii metalelor grele // Olga Covaliova. Brevet de invenție Nr.3912 MD, C2 C02F 1/461. Cerere depusă 2008.09.18. BOPI, 2009, nr.5.
10. Procedeu de regenerare a electroliților uzați de nichelarea galvanică // Olga Covaliova. Brevet de invenție Nr 3954 MD, C25D 21/18 C25F 7/02 C01G 23/047 Cerere depusă 2008.06.16, BOPI, 2009, nr.8.
11. Вайнштейн И.А., Конвисар В.И., Кленьшева Л.Д. и др. Влияние солевого состава на кинетику образования магнетита, его магнитную восприимчивость и механическое обезвоживание // Ж. прикл. химии, 1982, том IV, вып. I, с.133-138.
12. Способ кондиционирования осадков сточных вод // В.В. Ковалев, О.П. Лаврикова, И.Я. Габова, О.В. Ковалева. Пат.№ 1673528 РФ, А1 С02F 1/48 от 30.08.1991. Оpubл. БИ, 1991, №32.
13. Teizo Tsuchiya, Yoshikazu Miyake, Takanori Shigehisa / Kinetics of Magnetite Formation in Three-Phase System // Chem. Eng. of Japan, 2005, vol.38, no7, p.509-515.
14. Metoda de condiționare a precipitațiilor apelor reziduale // V.Covaliov, O.Covaliova. Brevet de invenție Nr.1024 MD, G2 B 01 J, 20/06, 20/12, 20/20. Cerere depusă 1997. 03.27. Publ. BOPI, 1998, no.9.
15. Covaliova O., Covaliov V. Bazele teoretice de intensificare a proceselor electrochimice de purificare a apelor uzate și feritizarea deșeurilor în galvanotehnică // Ecologie-Acoperiri Metalice, nr.36, București, ICTCM, 2006, p.329-333.
16. Covaliov V., Covaliova O. Autocatalizarea în procesele de epurare a apelor reziduale // Intellectus, 2000, no.4, p.55-60.
17. El-Gayar D.A., El-Shzly A/H/, Al-Tawell Y.A., Sedahmed G.H. Effect of electrode pulsat on the rate of simultaneous electrochemical recovery of copper and regeneration of ferric salts from dilute solutions // Chem. Eng. J. 162 (2010), p.877-882.
18. Ковалев В.В. Исследование условий стабилизации процессов электрохимической очистки нагретых сточных вод с использованием периодического тока // Ж. прикл. химии, 1984, №5, с.1038-1041.
19. Масса для изготовления абразивных катодов электрореакторов / В.В. Ковалев, А.П. Ткач, О.В. Ковалева, Судварг М.И., Габова И.Я. И.Дикусар. В.И.Петренко. Пат.№ 1673644 РФ, Оpubл. 30.08.1991 БИ, 1991, № 32.
20. Гироль Н.Н., Журба М.Г., Ковалев В.В. и др. Электрокоагулятор для очистки жидкости. Аппарат для очистки сточных вод «Элемаг» Заявитель – Кишиневское НПО «Технология». Пат.№ 1810305 РФ, БИ, 1993, № 25.
21. Способ гальванохимической очистки сточных вод и установка для его осуществления / К.Н. Трубецкой, К.Н. Чантурия, П.М. Соложенкин, В.В. Ковалев. Пат. № 2297391 РФ. Оpubл., 2007.04.20.

22. Procedeu de epurarea a apelor reziduale și instalație galvanocoagulară pentru realizarea acestuia // O.Covaliova, V.Covaliov, Gh.Duca, P.Solojenkin (RF). Brevet de invenție 2724 MD G2 C02F 1/463. Cerere depusă 29.12.2003. Publ. BOPI, 2005, nr.3.
23. Instalația pentru obținerea galvanochimică a sedimentelor dispersabile de ferite // V.Covaliov, V.Birsan, O.Covaliova. Brevet de invenție nr.2406 MD, G2 C02F 1/463. Cerere depusă 2003.01.10 Publ. BOPI, 2004, nr.3.
24. Instalație pentru epurarea complexă a apelor reziduale industriale // V. Covaliov, P.Solojenkin (RF), O.Covaliova. Brevet de invenție 3345 MD G2 C02F 1/461. Cerere depusă 2006.09.08. Publ. BOPI, 2007, nr.6.
25. Способ получения адсорбента // В.В. Ковалев, О.П. Лаврикова, О.В. Ковалева. Пат. № 1667921 РФ, А1 В 01 J 20/12, 20/20. Оpubл. БИ, 1991, № 29.
26. Procedeu de obținere a sorbentului magnetic plutitor // Covaliov V., Covaliova O., Duca Gh. și alții. Brevet de invenție Nr. 1021, MD, G2, B1 J 20/06, 20/12. Cerere depusă 1977.06.30. Publ. BOPI, 1998, nr.9.
27. Aparat pentru epurarea superficială a apelor reziduale contaminate cu produse petroliere magnetizate / V.Covaliov, A.Crăciun, Gh.Duca, O.Covaliova. Brevet de invenție Nr 1416 MD, G2, C02F 1/40, 1/48; E02B 15/04. Cerere depusă 1998.11.11. Publ. BOPI, 2000, nr.2.
28. Aparat pentru epurarea superficială a apelor reziduale contaminate cu produse petroliere magnetizate // V.Covaliov, Gh.Duca, O.Covaliova. Brevet de invenție Nr 1969 MD, G2, C02F 1/40, 1/48; E02B 15/04. Publ. BOPI, 2000, nr.2.
29. Procedeu de obținerea galvanochimică a pigmentului pentru fierberea sticlei // V.Covaliov, V.Birsan, O.Covaliova și alții. Brevet de invenție Nr.2586 MD, G2 C03C 1/04; C09C 1/24; C02F 1/62, 1/70. Cerere depusă 2004.08.03. Publ. BOPI, 2004, nr.10.
30. Procedeu de obținere a geotitului stabilizat // O.Covaliova, V.Covaliov, Besse Pascale (Fr.), Gilles Mailhot (Fr.), A.-M. Delort (Fr.). Brevet de invenție nr. 4148 MD. Cerere depusă 2010.09.27. Publ. BOPI, 2012, nr.12.
31. Procedeu de obținere a feriților // O.Covaliova. Brevet de invenție Nr 4140 MD, B22F 1/00; H01F 1/10, 1/ 34. Cerere depusă 2010.06.21. Publ. BOPI, 2011, nr.12.
32. Procedeu de obținere a lichidului magnetic // Victor Covaliov, Gheorghe Duca, Olga Covaliova. Brevet de invenție nr. 2560 MD, F1, G2, MD. C25B 3/12. Cerere depusă 2002.04.24. BOPI, 2004, nr.9.
33. Интенсификация процесса электрокоагуляционной очистки сточных вод (электромагнитный метод водоочистки) / В.В. Ковалев, В.Г. Карагяур // Информ. листок о научном достижении № 85-18. Кишинев: МолдНИИНТИ, 1985.
34. E.Barrado, F.Prieto, M.Vega, F.Fernandez-Polanco. Optimization of the operational variables of a medium-scale reactor for metal-containing wastewater purification by ferrite formation // *Water Res.*, 32 (1998), 3055.
35. Ковалев В.В., Ковалева О.В. Теоретические и практические аспекты электрохимической обработки воды (монография). - Кишинэу: ИПЦ Молд. гос. ун-та, 2003. - 415 с.
36. Писаренко А.П., Поспелова К.А., Яковлев А.Г. Курс коллоидной химии. - Москва: Высш. школа, 1964. - 247 с.
37. Tamura Yutaka, Chyo Gyong, Katsura Takashi. The Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> formation by the Ferrite Processes // *Water Research*, 1979, vol.13. p.21-31.
38. Китайгородский А.И. Рентгеноструктурный анализ мелкокристаллических и аморфных тел. - М.; Л., 1952. - 270 с.
39. Михеев В.И. Рентгенометрический определитель минералов. Т.2. - Москва: Госгеотехиздат, 1957.
40. Пинаев А.В. Исследование вымываемости ионов тяжелых металлов из ферритизированных гальваношламов в полевых условиях // *Известия вузов Северо-Кавказского региона. Технические науки. Приложение.* 2006, №4, с.46-48.

**Notă:** *Lucrarea a fost elaborată în cadrul Proiectului instituțional 11.817.08.46A cu suportul financiar al CSȘDT.*

*Prezentat la 10.09.2012*