

ГАЛЬВАНОХИМИКО-ФЕРРИТИЗАЦИОННАЯ ОЧИСТКА МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ СТОЧНЫХ ВОД

Ольга КОВАЛЕВА

Молдавский, государственный университет

EPURAREA APELOR UZATE MULTICOMPONENTE PRIN METODA DE FERITIZARE GALVANOCHEMICĂ

Au fost studiate parametri tehnologici ai procesului galvanocoagular de tratare a apelor uzate ce conțin ioni de Cr(VI) și coloranți organici, care decurge datorită electrolizei interne. Sunt discutate particularitățile proceselor de dizolvare anodică a fierului din contul diferenței de potențiale ale elementelor ce formează perechile galvanice, precum și transformările de coagulare, sorbție, distrugere, oxidoreducere și cele fazo-disperse. Aceste transformări asigură formarea structurii cristaline a sedimentelor de tip spinel cu proprietăți fieromagnetice, care pot fi utilizate în mod diferit. Sunt marcate avantajele acestor procese de tratare a apelor uzate tehnogene, care pot fi realizate într-o singură instalație.

Civinte-cheie: galvanocoagulare, electroliză internă, cataliză, transformări fazo-disperse, feritizare.

GALVANOCHEMICAL-FERRITIZATION TREATMENT OF MULTI-COMPONENT WASTE WATERS

The technological parameters of galvano-coagulation treatment of waste water, containing Cr(VI) and organic colorants, which occur due to the internal electrolysis, are studied. The specifics of iron anodic dissolving, taking place due to the difference of the potentials of galvanic pairs' elements is discussed, as well as the coagulation, sorption, destructive reduction-oxidation processes. These transformations ensure the formation of spinel crystalline sediments with the ferromagnetic properties, which can be utilized in several ways. The advantages of these treatment processes, which can be realized in one and the same reactor, are highlighted.

Keywords: galvanocoagulation, internal electrolysis, catalysis, phase-disperse transformations, ferritization.

Введение

Гальванохимическая технология водоочистки заключается в использовании процессов внутреннего электролиза, исключая применение внешних источников тока. Данный процесс обеспечивает анодное растворение железа или алюминия за счет разности потенциалов гальванопар и ряда протекающих физико-химических процессов в присутствии кислорода воздуха как коррозионно активного компонента. Применение отходов и отсутствие использования химических реагентов удешевляют этот процесс и не приводят к повышению солесодержания обрабатываемых техногенных сточных вод. Эта технология характеризуется невысокими затратами реагентов и низким расходом электроэнергии.

Гальванохимические процессы получили развитие с конца 70-х – начала 80-х годов прошлого века благодаря работам Феофанова В.А. [12], Соложенкина П.М. [9] и других исследователей. Практическая реализация гальванохимической технологии в последние годы нашла отражение в работах Мальшева В.В. [1], посвященных очистке сточных вод не только от ионов и комплексных соединений тяжелых металлов (ТМ), но и от органических загрязнений различного состава, и позволяет обеспечить получение осадков оксидно-ферритной структуры. Проведенная нами классификация методов ферритизационной очистки сточных вод (СВ) и выявленные её преимущества перед другими методами показывают возможность более глубокой очистки воды благодаря повышенной химической стойкости образующихся осадков, обладающих также ферромагнитными свойствами [5,6]. В связи с этим, ферритизационные методы водоочистки характеризуются повышенной эффективностью и обладают перспективой развития.

Следует подчеркнуть, что теория и практика этой технологии в настоящее время находится в развитии. Об этом свидетельствует, в частности, неустоявшаяся терминология: метод обозначается как гальванокоагуляционный, гальванохимико-каталитический, либо как очистка СВ в поле гальваноэлемента, с использованием эффекта микрогальванопары при обработке воды. В развитие данного метода предложено направление по гальванохимическому получению коагулянтов [16,17], которые в дальнейшем могут применяться в технологии очистки природных и сточных вод. Использование

ферромагнитных свойств осадков упрощает технологию их отделения, обезвоживания, а также утилизацию. Применение этого метода наиболее эффективно для очистки вод с относительно низкой концентрацией загрязнений при постоянном контроле качества очищенной воды.

Гальванохимический процесс характеризуется рядом последовательных или одновременно протекающих физико-химических превращений [12]. Он основан на явлениях внутреннего электролиза, возникающих в объеме загрузки смеси материалов с различными электрохимическими потенциалами без наложения внешних источников тока, и включает фазово-дисперсные превращения, физико-химические процессы массопереноса и массообмена, катализа, сорбции и окклюзии, относящиеся к широкой области химической технологии. При обработке воды основными процессами являются:

1. Работа короткозамкнутого гальванического элемента при контакте полуэлементов гальванопары между собой, приводящая к электрохимическому растворению металлов, в основном железа или алюминия;
2. Процессы цементации цветных металлов, при которых происходит катодное восстановление металлов на микроучастках поверхности;
3. Окислительно-восстановительные процессы и комплексообразование, протекающие в объеме водных растворов;
4. Процессы гидратообразования, катализа и фазово-дисперсных превращений, приводящие к образованию рентгеноаморфных и кристаллических фаз осадка различной структуры и состава;
5. Процессы сорбции, сопровождающиеся окклюзией загрязняющих органических веществ из воды образующимися частицами оксигидратов железа или алюминия; при этом имеют место и процессы ионного обмена.
6. Процессы коагуляции и фазово-дисперсные превращения, приводящие к ферритизации с образованием осадков шпинельной структуры, что обеспечивает их улучшенные седиментационные свойства и возможность обезвоживания в магнитных полях.

Элементами гальванопары в этих процессах могут служить различные материалы: металлургический кокс (графит, уголь)–железо, кокс–алюминий, кокс–медь, кокс–сплав железа с марганцем (природный ферромарганец), железо–медь. Для этих целей обычно используют промышленные продукты или промышленные отходы (железорудные окатыши, скрап, металлическую стружку, высечку, опилки после механической обработки металлов (железные или алюминиевые). Обычно берут частицы крупностью 5-7 мм. Выбор гальванопары определяется конкретной задачей по очистке водных растворов. Для удаления токсичных металлов чаще всего применяют кокс–железо, для повышения эффективности удаления анионов из воды в качестве анодного материала загрузки используют алюминий, при этом сульфат-ионы удаляются в виде оксисульфатов алюминия. Для удаления благородных металлов в качестве гальванопары применяют железо–медь.

За счет разности электрохимических потенциалов железо (алюминий) поляризуется анодно и переходит в раствор без наложения тока от внешнего источника. Кокс (медь) в гальванопаре поляризуется катодно. Процессы, протекающие на поверхности углеродсодержащего материала и железа, приведены в табл. 1.

Основной катодной редокс-реакцией, протекающей в аэрируемых растворах преимущественно с кислородной поляризацией, является реакция восстановления кислорода воздуха, приводящая к генерированию гидроксильных ионов и пероксида водорода (реакции 1-4). В кислой среде потенциал железа смещается в коррозионно активную область, приводя к растворению металлического железа с образованием его ионных форм, которые, по мере накопления OH^- - ионов и защелачивания обрабатываемой среды, образуют соответствующие гидроксиды железа (II) и (III). Последние, будучи неустойчивыми в водной среде, разлагаются с образованием оксидных форм железа (реакции 5-9) и далее – переходных оксидно-гидроксидных форм железа (в кислой и нейтральной среде фазы: $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ – мегаммита и $\gamma\text{-FeOOH}$ – лепидокрокита; в щелочной среде фазы: $\sigma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ – гемматита $\sigma\text{-FeOOH}$ – гетита) с последующей ферритизацией (реакции 10-11). При этом интенсифицирующими факторами для протекания катодного гальвано-химического процесса очистки сточных вод является аэрация очищаемого раствора и увеличение удельной поверхности применяемого катодного материала.

Таблица 1

Уравнения основных реакций, протекающих при работе короткозамкнутого гальванического элемента при контакте гальванопары железо/углеродный материал [12]

№	Интервалы pH	Катодные процессы на поверхности углеродсодержащего материала	Равновесный потенциал реакции
1	pH=2÷6	$4\text{H}^+ + \text{O}_2 + 4\text{e} = 2\text{H}_2\text{O}$	$E=1,03-0,06\text{pH}$
2	pH=6÷10	$2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2 + 4\text{e} = 4\text{OH}^-$	
3		$\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e} = \text{OH}^- + \text{HO}_2^-$	
4		$2\text{OH}^- + \text{H}_2\text{O}_2 + 4\text{e} = 4\text{OH}^-$	
Анодные процессы на поверхности металлического железа			
5	pH=2÷7	$2\text{H}_3\text{O}^+ + 2\text{e} = \text{H}_2\text{O} + \text{H}^+$	
6		$\text{Fe} = \text{Fe}^{2+} + 2\text{e}$	
7		$\text{Fe} = \text{Fe}^{3+} + 3\text{e}$	
8	pH=7÷10	$\text{Fe}(\text{OH})_2 = \text{FeO} + \text{H}_2\text{O}$	
9		$2\text{Fe} + \text{Fe}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$	
Процессы, протекающие в водной среде			
10	$4\text{Fe}(\text{OH})_2 + \text{O}_2 = 4\text{FeOOH} + 2\text{H}_2\text{O}$.		
11	$\text{Fe}^{2+} + 2\text{Fe}^{3+} + 8\text{OH}^- = \text{Fe}_3\text{O}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$.		
12	$\text{Fe} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{Fe}(\text{OH})_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}$;		$(E = -0,26 - 0,06\text{pH})$
13	$\text{Fe} + 3\text{H}_2\text{O} = \text{Fe}(\text{OH})_3 + 3\text{H}^+ + 3\text{e}$		$(E = -0,15 - 0,06\text{pH})$.
14	$\text{Fe}(\text{OH})_2 = \text{FeO} + \text{H}_2\text{O}$,		
15	$2\text{Fe}(\text{OH})_3 = \text{Fe}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$.		
16	$3\text{Fe}_2\text{O}_3 + 2\text{H}^+ + 2\text{e} = 3\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{H}_2\text{O}$		$(E = +0,01 - 0,06\text{pH})$
17	$\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{H}_2\text{O} + \text{OH}^- = 3\text{FeOOH} + \text{e}$		$(E = +0,02 - 0,06\text{pH})$.

По мнению авторов [3,9], извлечение примесных металлов из сточных вод осуществляется в основном в виде ферритов, а оксигидратная фаза FeOOH под действием растворенного в воде кислорода лишь частично трансформируется в магнетит.

Следует при этом отметить, что с увеличением температуры обрабатываемой воды до 65-70°C вероятность протекания процессов ферритизации осадков возрастает. По-видимому, это связано с тем, что гидратированные оболочки коллоидов гидроксидов металлов в этих условиях разрыхляются, что облегчает протекание реакции их взаимодействия между собой. Механизм ферритизации носит автокаталитический характер [5,14]; катализатором являются частицы магнетита (Fe₃O₄), первоначально образующиеся в гальванохимическом процессе водоочистки, развивающемся во всем объеме обрабатываемой воды. Показано [6], что этот процесс может протекать и при обработке холодных сточных вод с предварительным введением частиц магнетита.

Образующиеся на поверхности железного полуэлемента рыхлые коагуляционные структуры гидроксидов и оксидов железа легко удаляются в устройствах вращательного или вибрационного действия, освобождая таким образом поверхность для образования нового количества таких фаз. Вместе с тем в ряде случаев протекает конкурирующий процесс, приводящий к пассивации анодно поляризуемой поверхности железа. Одновременно возможно протекание и адсорбционных процессов, развивающихся вследствие наличия в обрабатываемой воде веществ с поверхностно-активными свойствами. Для усиления активации поверхности возможно добавление в систему инертных механических частиц, что обеспечивает абразивно-механическую активацию поверхности растворяющегося металла, стабилизируя процесс в целом.

Как известно, соединения шестивалентного хрома используются на многих металлообрабатывающих производствах, в процессах пассивации защитных цинковых или кадмиевых покрытий, при анодировании алюминиевых сплавов, на кожевенных, текстильных предприятиях и др. При промывке изделий они отводятся со сточными водами либо сбрасываются в виде концентрированных отработанных растворов. По степени вредности ионы шестивалентного хрома относятся к наиболее токсичным из-за высоких окислительных свойств, поэтому очистка хромсодержащих сточных вод возможна только путем их перевода до трехвалентного состояния.

Сточные воды красильно-отделочных производств на текстильных предприятиях имеют сложный химический и фазово-дисперсный состав, что обуславливает трудности выбора технологии и режимов очистки [2,11]. Известные методы их обработки обладают существенными недостатками: наличие трудноокисляемых красителей и ПАВ полифенольной структуры делает практически невозможным применение биохимических технологий очистки; использование деструктивных методов может привести к образованию полупродуктов с более высокой токсичностью, чем исходные; реагентные сорбционно-коагуляционные методы требуют большого расхода реагентов и создания реагентного хозяйства. Проблема их очистки до последнего времени не имеет однозначного решения. В связи с этим представляет практический интерес применение гальванохимической технологии. В частности, она весьма актуальна для Тираспольского текстильного комбината ЗАО «Тиротекс».

Целью настоящей работы является изучение динамики и условий гальванохимических процессов ферритообразования при очистке модельных растворов сточных вод, содержащих соединения Cr(VI) и органические красители.

Методика исследований

Исследовались модельные растворы сточных вод с различным исходным содержанием ионов Cr(VI) и при различной температуре. В отдельных экспериментах вводили синтетический органический краситель голубой марки КС-2К, а также хлорид натрия и пероксид водорода. Технологические исследования проводились в лабораторном гальванохимическом реакторе проточного типа (рис.1) с внутренним объемом 3 дм³, со скоростью вращения 10 об/мин, обеспечивающей ворошение загрузки железной стружки, кокса или сульфогля. Дополнительно вводились диспергированные частицы магнетита величиной 3-5 мм. При этом в качестве магнетита использовались отходы чешуйчатой окалины Рыбницкого металлургического завода. Диспергирование проводилось на шаровой мельнице.

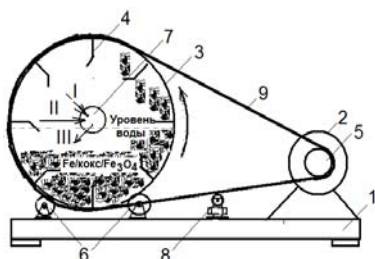


Рис.1. Схема и общий вид лабораторного реактора для гальванохимической обработки сточных вод: 1 – основание; 2 – электропривод; 3 – гальванокоагулятор; 4 – полки ворошителя; 5 – шкив; 6 – ролики; 7 – центральное отверстие; 8 – натяжитель; 9 – передаточный ремень; I – ввод сточных вод; II – ввод загрузки;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

Анализ содержания ионов Cr(VI) проводили в кислом растворе с *S*-дифенилкарбазид (1,5-дифенилкарбоксидазид) фотокolorиметрическим методом при $\lambda = 540$ нм, с молярным коэффициентом светопоглощения $\epsilon = 3 \cdot 10^4$ л/моль·см по калибровочному графику. Остаточные концентрации красителя в обрабатываемой воде оценивали по изменению ХПК и цветности.

С целью выявления наиболее эффективных режимов ферритизации осадка производились измерения магнитных параметров осадков на разработанной в Кишиневском НПО «Технология» измерительной установке с использованием ячейки (рис.2), электрическая схема которой описана в [8]. Определение магнитной проницаемости образцов осадка производили по изменению магнитного потока.

Зонд с преобразователем Холла подводится непосредственно к картонной прокладке,

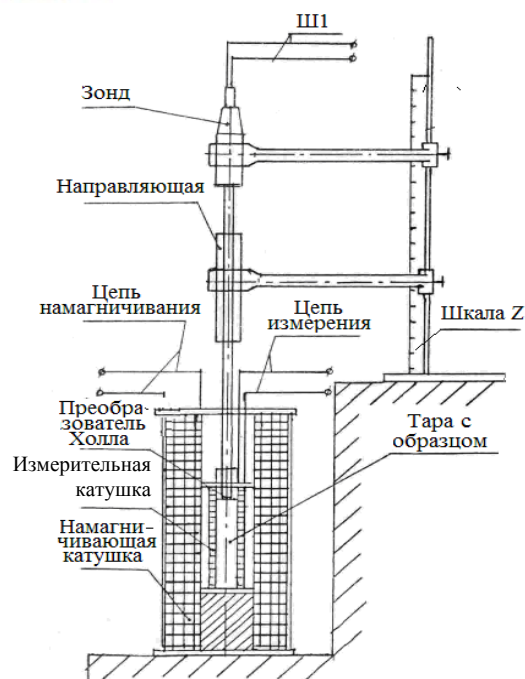


Рис.2. Схема измерительной ячейки для определения магнитных характеристик ферритизированных осадков сточных вод.

закрывающей образец. Магнитная проницаемость i -го образца оценивалась по соотношению:

$$\mu_i = \frac{\Phi_i}{\Phi_0}, \text{ где } \Phi_i \text{ – магнитный поток в } i\text{-ом образце; } \Phi_0 \text{ – магнитный поток в пустой измерительной}$$

ячейке.

Результаты исследований и их обсуждение

Гальванохимическая обработка хромосодержащих водных растворов. Представленные на рис.3 кинетические кривые изменения концентрации шестивалентного хрома в водопроводной воде свидетельствуют о том, что определяющим фактором интенсификации гальванокоагуляции является скорость растворения ионов железа.

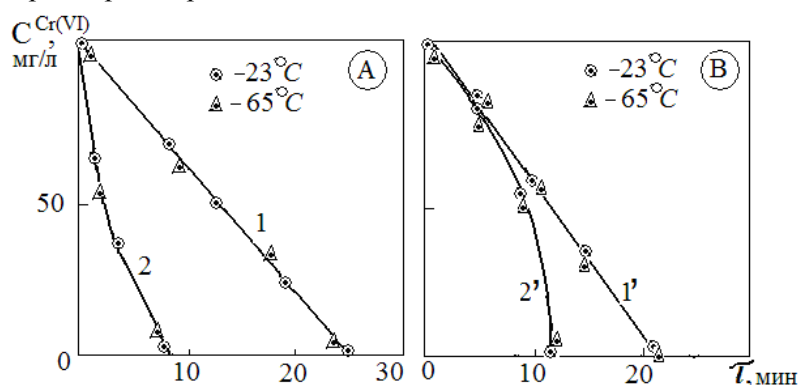


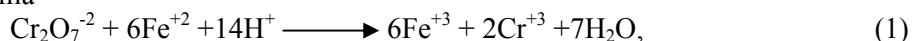
Рис.3. Влияние температуры процесса (А) и присадки частиц магнетита (В) на кинетику гальванохимического удаления ионов Cr(VI) из модельных растворов.

Условия: 1, 1' - Cr(VI) 100 мг/л; 2, 2' - Cr(VI) 100 + 1000 СГ - ионов, мг/л (символы на кривых соответствуют различным температурам), pH = 7,5. Гальванопара, масс. %.: (А) Fe – стружка : кокс = 1 : 1; (В) То же + присадка магнетита = 1:1:0,1.

В то же время, изменение температуры раствора практически не сказывается на скорости удаления хрома (кинетические кривые практически совпадают при увеличении температуры раствора от 20 до 65°C).

При гальванохимической очистке хромосодержащих сточных вод лимитирующей стадией суммарного процесса является анодное растворение железа. Все остальные стадии, включая окислительно-восстановительную реакцию восстановления Cr(VI) продуктами анодного растворения Fe(II), а также адсорбцию примесей на соответствующей гидроокиси или на ферритизированных частицах осадка, являются, как правило, равновесными. В этом процессе очистки возможны два механизма удаления примеси:

1. Окислительно-восстановительный (перевод в нерастворимую форму), осуществляемый за счет протекания редокс-реакции типа



в результате которой при достижении соответствующих значений pH гидратообразования ионов металлов



происходит удаление и железа и хрома в виде твердой фазы.

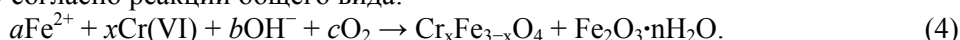
2. Адсорбционный, при котором удаление примеси осуществляется за счет адсорбции на гидроксидах железа или ферритизированных частицах оксидной структуры железа и других металлов.

Возможно и сочетание окислительно-восстановительного и адсорбционного механизмов удаления примесей в одном процессе.

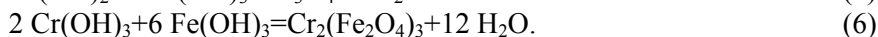
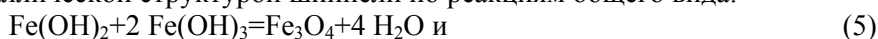
Эффективность гальвано-химического метода определяется двумя конкурирующими условиями: активационными процессами, создающими возможность ускоренного растворения железа, и пассивационными явлениями, тормозящими этот процесс. В свою очередь, пассивационные процессы объясняются тремя основными факторами: 1 – окислительными свойствами водорастворимых хроматных соединений ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ и CrO_4^{2-}), нитрат-ионов и др.; 2 – образованием оксидно-гидроксидных поверхностных пленок на анодной поверхности железа, происходящим за счет коррозионных процессов при кислородной поляризации в условиях попеременного перехода железной загрузки из водной в воздушную среду в процессе вращения барабана; 3 – адсорбцией поверхностно-активных и других органических веществ на поверхности, что препятствует растворению металла.

Процессы активации поверхности, способствующие ускорению растворения железа, могут обеспечиваться как введением ионов-активаторов (напр., хлорид-ионов), так и механическим воздействием при введении в раствор инертных абразивных частиц. Такое ускорение может быть достигнуто также снижением pH обрабатываемой среды и переводом гальванохимического процесса в кислую область, когда наряду с электрохимическим растворением железа происходит его химическое растворение. Однако механизм ферритизации [5,10] свидетельствует о том, что необходимым условием процесса является поддержание значений pH, близких к нейтральным или слабощелочным: в кислой среде процессы ферритизации не протекают.

Механизм ферритизации при гальванохимической обработке хромсодержащих техногенных вод включает ряд стадий с участием гидратированных ионов железа (II), образующихся при анодном растворении металлического железа [13]. Он включает прежде всего первичное химическое восстановление бихромат- или хромат-ионов ионами Fe^{2+} , а также и редокс-процессы, протекающие в слабощелочной среде при $pH \geq 6,5$ согласно реакции общего вида:



Вторичный процесс включает гидрофазное взаимодействие гидроксидных соединений металлов с образованием ферритов с кристаллической структурой шпинели по реакциям общего вида:



Показано [5,6], что процессы взаимодействия гидроксидов металлов и, соответственно, ферритизация осадка ускоряются и протекают более полно при добавлении к загрузке железо/кокс частиц магнетита в качестве каталитической «затравки».

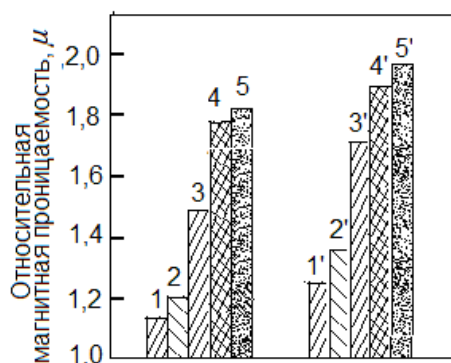


Рис.4. Влияние условий гальванохимической обработки хромсодержащих сточных вод на магнитные характеристики образующихся осадков в зависимости от $pH = 6,5$ (1,2,3,4,5) и $pH = 8,0$ (1', 2', 3', 4', 5'), состава и температуры раствора:

- 1, 1' – 100 мг/л Cr(VI), t 20°C;
- 2, 2' – 100 мг/л Cr(VI) + 100 мг/л Cl⁻, t 20°C;
- 3, 3' – 100 мг/л Cr(VI) + 100 мг/л Cl⁻, t 65°C;
- 4, 4' – 100 мг/л Cr(VI) + 100 мг/л Cl⁻ + присадка Fe_3O_4 , t 20°C;
- 5, 5' – 100 мг/л Cr(VI) + 100 мг/л Cl⁻ + присадка Fe_3O_4 , t 65°C;

Как следует из данных, приведенных на рис.4, на скорость удаления ионов Cr(VI) оказывают влияние хлорид-ионы, вводимые как коррозионно-активный компонент [8], который активизирует поверхность анодно растворяющегося железа.

Окисление ионов Fe^{2+} до Fe^{3+} до стехиометрического соотношения 1:2, необходимого для протекания ферритизации осадка, происходит как за счет кислорода воздуха в процессе вращения гальванокоагуляционного барабана, так и благодаря наличию в обрабатываемой воде ионов Cr(VI), обладающих высокими окислительными свойствами.

Осадки, образующиеся в суспензированном виде в результате гальванохимической очистки, проводимой при комнатной температуре, обладали слабой намагничиваемостью и состояли, в основном, из гидроксидов металлов. В то же время при проведении процесса с введением частиц магнетита образующаяся суспензия приобретала черный цвет, характерный для частиц магнетитной структуры.

При этом введение чешуйчатых частиц магнетита в гальванохимический процесс обеспечивает увеличение скорости анодного растворения железа как за счет абразивно-механической активации растворяющейся поверхности железного противоиэлектрода, так и за счет каталитического воздействия на протекание процесса ферритизации осадка. Влияние активирующего воздействия при совмещенном абразивно-механическом и химическом воздействии на анодное растворение железа в гальванопаре с коксом заключается в развитии коррозионных процессов на поверхности железного противоиэлектрода. Это способствует формированию легко отслаивающихся от поверхности металла оксидно-гидроксидных структур и образованию суспензированных магнитовосприимчивых осадков.

Сопоставление данных, приведенных на рис. 3 и 4, свидетельствует о том, что повышение температуры обрабатываемого раствора до 65°C не приводит к увеличению скорости очистки от ионов хрома (VI), но способствует возрастанию степени магнитной проницаемости осадка, характеризующего степень ферритизации.

Особенности гальванохимической обработки водных растворов, содержащих органические красители. Учитывая характер гальванохимических процессов очистки сточных вод красильно-отделочных производств, изучение возможности совмещения гальванокоагуляционных процессов с деструкционными представляет практический интерес [3].

Исследование этих процессов, основанных на самопроизвольном окислении Fe^{2+} в присутствии H_2O_2 при барботировании через систему кислорода воздуха, ранее было проведено Жалсановой Д.Б. [2]. Отмечено, что в этих условиях происходит формирование реагента Фентона ($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$) и образование активных радикалов, благодаря чему достигнуто повышение эффективности процесса очистки сточных вод от красителей с одновременной сорбцией продуктов неполного окисления субстратов гидроксосоединениями железа. Однако высокие окислительные свойства пероксида водорода приводят к пассивации поверхности растворяющейся железной загрузки в составе гальванопары с коксом, что снижает скорость ее анодного растворения. Это, соответственно, уменьшает общую эффективность гальванохимического процесса.

Для устранения этого недостатка и обеспечения абразивно-механической активации поверхности железной стружечной загрузки нами было предложено дополнительное введение в состав гальванопары диспергированных частиц магнетита (Fe_3O_4) [18]. Для интенсификации деструкционной обработки процесс проводят при одновременном ультрафиолетовом облучении обрабатываемой водной среды в пределах длин волн 180-400 нм и интенсивностью 20-25 Дж/см²·мин.

Полученные сравнительные данные показывают (рис.5), что совмещение с каталитическим Фентоновским окислением органического красителя почти в 2 раза повышает общую эффективность обесцвечивания сточных вод по сравнению со стандартными условиями гальванокоагуляционной обработки.

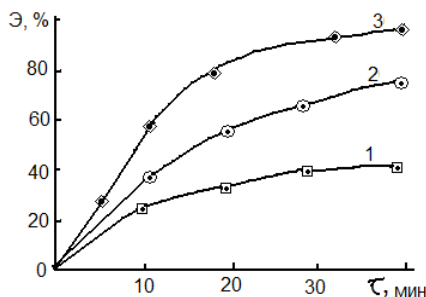
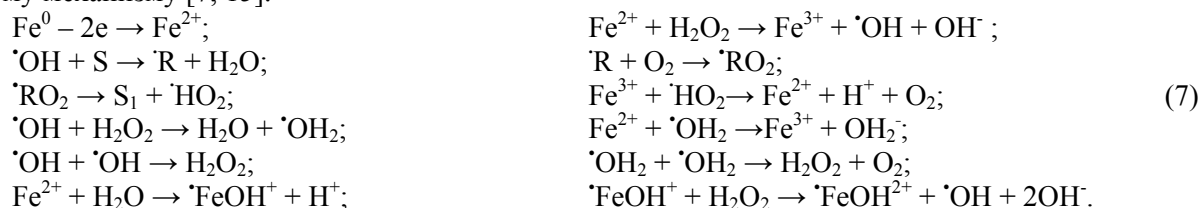


Рис.5. Сравнительная эффективность гальванокоагуляционной очистки модельных растворов сточных вод, содержащих краситель КС-2К с исходной концентрацией 250 мг/л в зависимости от условий: 1 – в стандартных условиях; 2 – фотокатализ в присутствии H_2O_2 - 50 мг/л; 3 – то же в присутствии H_2O_2 - 50 мг/л и 1000 мг/л Fe_3O_4 .

Если в стандартных гальванохимических условиях обработки сточных вод процесс очистки обеспечивается в основном только адсорбцией на гидроксидных соединениях железа, то при введении пероксида водорода на этот процесс накладываются окисление ионов Fe^{2+} до Fe^{3+} , имеющих рН начала гидратообразования 2,8-3,5.

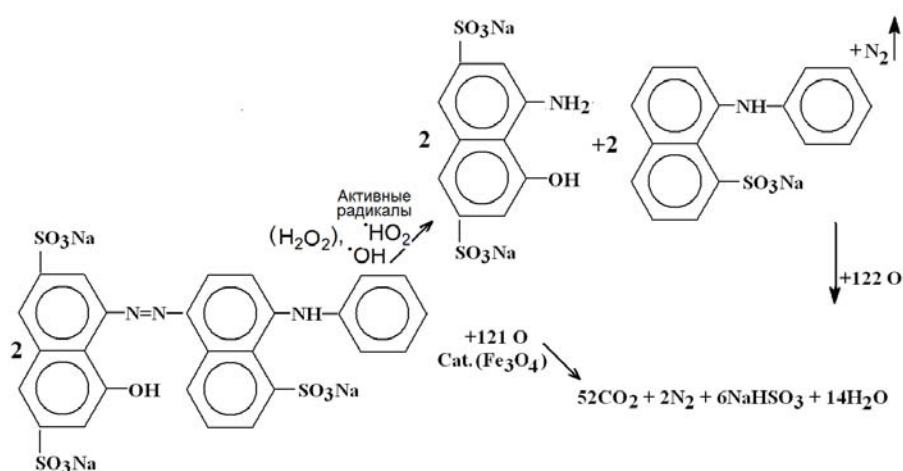
Это повышает вероятность адсорбции при одновременном протекании деструкционных процессов. В присутствии ионов Fe^{2+} и Fe^{3+} и их гидроксидных соединений деструкционное обесцвечивание органического субстрата (S) может быть связано с образованием промежуточных радикалов по Фентоновскому механизму [7, 15]:



При этом степень очистки от органических соединений в этих условиях повышается за счет воздействия активных радикалов, которые способствуют деструкции их молекул и повышению сорбционных свойств. Вследствие этого очистка сточных вод от органических красителей обеспечивается

за счет протекания двух процессов: химической окислительно-восстановительной деструкции молекул красителей в гомогенных условиях и гетерогенного процесса редокс-катализа, развивающегося на поверхности частиц магнетита. В гомогенных условиях редокс-процесса происходит обесцвечивание обрабатываемого раствора красителя, что связывается с разрушением хромофорной группы и образованием продуктов неполной деструкции. По механизму фото-редокс-катализа процесс деструкции протекает до полной минерализации молекул красителя.

Генерирование ионов Fe^{2+}/Fe^{3+} для развития фотокаталитической деструкции красителей по Фентоновскому радикально-каталитическому механизму обеспечивается за счет анодного растворения металлического железа в его гальванопаре с коксом и протекающих при этом окислительно-восстановительных процессов в присутствии вводимого пероксида водорода [19]. Деструкция красителя КС-2К может протекать как ступенчато, так и одностадийно, согласно следующей схеме, предложенной ранее на основе изучения хроматной окисляемости (ХПК) красителя в зависимости от его концентрации и спектров парамагнитного резонанса (ПМР) [8]:



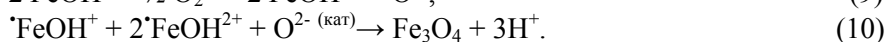
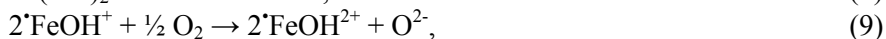
Радикал $\cdot OH$ характеризуется повышенным значением свободной энергии (263 кДж/моль), вследствие этого термодинамически проявляет высокие окислительные свойства по отношению к органическим веществам. Он может окислять их молекулы, например, по механизму отщепления атома водорода с образованием молекулы воды по реакции общего вида: $RH + \cdot OH \rightarrow \cdot R + H_2O$. Радикал $\cdot O^2$ обладает как окислительными, так и восстановительными свойствами, поэтому также активно способствует протеканию фотодеструкции органических веществ, например, в сточных водах.

На первичной стадии, которая может продолжаться 10-30 минут, идет разрыв связи $N=N$, что приводит к быстрому изменению цвета обрабатываемого раствора, с образованием промежуточных соединений деструкции, содержащих динатриевую соль 1-гидрокси-8-амино-3,6-нафталин-сульфокислоты и N-фенилпроизводное (8-амино-1-сульфокислота натриевой соли). В результате этого синяя окраска раствора красителя исчезает и происходит обесцвечивание обрабатываемой воды. При более длительном фотокаталитическом воздействии конечными продуктами являются молекулы с отдельными ароматическими кольцами и простые неорганические и газообразные вещества. Однако длительность второй стадии, приводящей к минерализации продуктов фотокаталитической деструкции, зависящей от молекулярной структуры и химической стойкости красителей, может составлять 1-2 часа и более [12].

Исследование магнитных характеристик суспензий, получаемых гальванохимическим способом, показало, 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 см³/г.

Установлено, что величина намагничиваемости суспензии осадка имеет оптимум в слабощелочной области, равной 7,0-8,5. С увеличением количества присадки магнетита эффект намагничиваемости суспензий возрастает. По-видимому, частицы магнетита играют роль активных каталитических

центров при взаимодействии радикал-ионов Fe^{2+} и Fe^{3+} или их гидроксидов. В [14] этот процесс связывают со следующими стадиями реакций образования магнетита:



В соответствии с реакцией 11, для взаимодействия двух положительно заряженных частиц необходимы определенные условия. Согласно нашим данным [5], заряд частиц магнетита при pH 6,5 отрицательный, что благоприятствует взаимодействию положительно заряженных частиц гидроксидов двух- и трехвалентного железа с образованием магнетита. В этом процессе частицы магнетита Fe_3O_4 играют роль активных каталитических центров при взаимодействии радикал-ионов гидроксидов железа (II) и железа (III) с формированием осадка шпинельной кристаллической структуры с устойчивыми ферромагнитными свойствами. Этот процесс является автокаталитическим, в котором образующиеся частицы магнетита могут являться катализатором для новых межфазовых взаимодействий в объеме обрабатываемой воды.

Таким образом, дополнительное введение чешуйчатых частиц магнетита в состав гальванохимической загрузки оказывает тройное воздействие: 1) абразивное, способствующее удалению рыхлой шламовой пленки с поверхности железной стружки; 2) активирующее, снижающее пассивацию и обеспечивающее более активное анодное растворение металлического железа, что повышает эффективность процесса водоочистки; 3) инициирующее каталитический процесс ферритизации осадка и формирования его ферромагнитных характеристик. Это, в свою очередь, позволяет интенсифицировать процессы осветления обрабатываемой воды и ускорить отделение и обезвоживание осадков, образующихся в металлургическом производстве в качестве трудноутилизируемого отхода. Для осуществления этого процесса может быть применена комбинированная установка, описанная в [5, 20], сочетающая гальванокоагулятор барабанного типа с системой непрерывного вывода ферритизированного осадка в электромагнитном [18] или в постоянном магнитном поле [4], например, при использовании сферических частиц гексаферрита бария либо магнитомягких ниодимовых магнитов.

Суммарным результатом этих гальвано-ферритизационных фазово-дисперсных превращений, имеющих электрохимический характер, гомогенных и гетерогенных фотокаталитических окислительно-восстановительных и адсорбционных процессов, способствующих ускорению седиментационных процессов отделения осадков и осветлению очищенных вод в гравитационном или магнитном полях, является эффективная очистка сточных вод не только от ионов тяжелых металлов, но и от синтетических красителей.

Благодаря ферритно-оксидной структуре осадков и их повышенной химической стойкости по сравнению с гидроксидными осадками, образующимися при реагентной технологии водоочистки, степень очистки воды от ионов тяжелых металлов и органических загрязнений возрастает в несколько раз [10,13]. Они имеют высокую гидравлическую крупность, поэтому легко отделяются при осветлении воды в гравитационном и магнитных полях. В связи с этим, они предоставляют ряд возможностей для утилизации в качестве пигментов в стекольной промышленности [23,24], для изготовления магнитовосприимчивых сорбентов [25,29] и сбора разливов нефтепродуктов на водной поверхности [25,26], получения ферритов [21,22,27] и магнитной жидкости [28], а также для использования их в производстве строительных материалов [30] и других смежных областях промышленности.

Заключение

Проведенные исследования позволяют рекомендовать для очистки промышленных стоков применение гальванохимической технологии, основанной на процессах внутреннего электролиза, без использования внешних источников тока. Они включают первичное электрохимическое растворение железа в гальванопаре с коксом или другими материалами загрузки, редокс-процессы за счет окисления кислородом воздуха, гидратообразование и развитие коагуляционного объемного процесса. Это позволяет обеспечить очистку техногенных промышленных сточных вод, содержащих одновременно ионы тяжелых металлов и органические загрязнения. Изучена роль химической и абразивно-механической активации анодно растворяющегося железа в присутствии хлорид-ионов.

Общая эффективность этой технологии определяется одновременным протеканием в одном аппарате следующих физико-химических процессов: электрохимического коагуляционного, сорбционного, каталитического и деструкционного, а также фазово-дисперсных превращений, обуславливающих образование оксидно-ферритной структуры осадков.

Введением добавок пероксида водорода обеспечивается деструкция молекул органических красителей, протекающая по Фентоновскому механизму, их адсорбция на поверхности и окклюзия на частицах гидроксидов и ферритов. Особо важную роль играют процессы, протекающие при дополнительном введении механических частиц магнетита, способствующих активации поверхности металлической загрузки, а также ускорению фазово-дисперсных каталитических превращений осадков. В результате развивается процесс ферритизации во всем обрабатываемом объеме воды с образованием кристаллической структуры осадков, которые приобретают черную окраску, характерную для магнетита, и обладают магнитной восприимчивостью. Благодаря этому повышается степень очистки воды от загрязнений, улучшаются условия процесса и снижаются затраты на обезвреживание осадков. Появляется возможность их утилизации в смежных производствах.

Описанный процесс может быть рекомендован для очистки сточных вод как от ионов тяжелых металлов, так и от органических красителей в текстильной промышленности.

Библиография:

1. АКВАЭКОПРОМ. *Способ комплексной очистки промышленных сточных вод и устройство для его реализации*. Патент на изобретение № 2318737. Изобретатель: МАЛЫШЕВ В.В. С02F9/06, С02F1/463 Оpubл. 10.03.2008.
2. ЖАЛСАНОВА, Д. *Исследование и разработка технологии гальванокоагуляционной очистки сточных вод от органических загрязнителей* / Автореферат дисс. канд. техн. наук. Новосибирск, 2000.
3. ЗОЗУЛЯ, В., ПРОКОПЕНКО, В., ЛАВРИНЕНКО, Е. и др. О механизме процессов в гальванопаре железо-углерод (кокс) в аэрируемом растворе, содержащем ионы тяжелых металлов. *Украинский химический журнал*. 2002, т.66, №7, с.48-50.
4. ИНСТИТУТ ОБОГАЩЕНИЯ МИНЕРАЛЬНОГО СЫРЬЯ РАН. *Способ гальванохимической очистки сточных вод и установка для его осуществления*. Патент RU пг. 2297391. Изобретатели: ТРУБЕЦКОЙ, К.Н., ЧАНТУРИЯ, К.Н., СОЛОЖЕНКИН, П.М., КОВАЛЕВА, О.В. и др. С02F1/463. Оpubл. 2007.04.20.
5. КОВАЛЕВА, О. Комбинированная очистка многокомпонентных сточных вод: высокотемпературная гидротермическая верритизация осадков. В: *Studia Universitatis, Seria Științe reale și ale naturii*. 2012, Nr.6(56), p. 55-64. ISSN 1814-3237.
6. КОВАЛЕВА, О. Комбинированная очистка многокомпонентных сточных вод: низкотемпературная каталитическая ферритизация осадков. В: *Studia Universitatis, Seria Științe reale și ale naturii*. 2012, Nr.6(56), p. 65-76. ISSN 1814-3237.
7. КОВАЛЕВА, О. *Технология и экологическая безопасность гальванотехники*. Учебно-методическое и справочное пособие. Chișinău: CEP USM, 2008. 373 p. ISBN 978-9975-70-758-9.
8. КОВАЛЕВ, В., КОВАЛЕВА, О. *Теоретические и практические аспекты электрохимической обработки воды*. Монография. Кишинев: Изд.-полиграф. Центр МолдГУ, 2003. 415 с. ISBN 9975-70-375.5.
9. РЯЗАНЦЕВ, А., БАТОНОВА, А., БАТОНОВ, В. и др. Гальванокоагуляционная очистка сточных вод. В: *Химия в интересах устойчивого развития*. 1996. т.4, №3. с.233-241.
10. СОЛОЖЕНКИН, П. Состояние и проблемы очистки сточных вод с применением эффекта микрогальванопары. В: *Научные и технические аспекты охраны окружающей среды: Обзорная информация*. Москва: ВИНТИ, 2002. Вып.2. с.51-107. УДК 504.064.4.
11. *Способ очистки сточной воды от органических красителей*: Патент RU № 2045479. Изобретатели: ХАРЗЕЕВА, С.Э., ГЕЛЬ, Л.И. С02F 1/46, Оpubл. БИ, №28, 1995.
12. ЧАНТУРИЯ, В., СОЛОЖЕНКИН, П. *Гальванохимические методы очистки техногенных вод*. Москва: ИКЦ «Академкнига», 2005. 204 с. ISBN 5-94628-196-8.
13. ФЕОФАНОВ, В., ДАВЫДОВ, Г., ЧИЛЯЕВА, Л. *Очистка сточных вод методом гальванокоагуляции*. Алма-Ата: «Казмеханобр», 1991. 53с.
14. DE SATOUR, C. Magnetic Separation in Water Pollution Control. *Transactions on Magnetics*. 1973. vol.9, p.314-316. ISSN:0018-9464.
15. DUCA, Gh. *Homogeneous Catalysis with Metal Complexes. Fundamentals and Applications*. New-York – London: Springer Series in Chemical Physics. 2012. p.478. ISSN 0172-6218.
16. UNIVERSITATEA DE STAT DIN MOLDOVA. *Metoda de obținere a coagulantului care conține aluminiu*. Brevet de invenție MD nr. 1232. Inventatori: COVALIOV, V., DUCA, Gh., BRIJATII, P. С02F 1/52, 1/463. Publ. 31.05.1999, BOPI, nr.5/1999.

17. UNIVERSITATEA DE STAT DIN MOLDOVA. *Dispozitiv pentru obținere a coagulantului*. Brevet de invenție MD nr.1479. Inventatori: COVALIOVA, O., COVALIOV, V., DUCA, Gh. C02F 1/463. Publ. 31.05.2000. BOPI, nr.5/2000.
18. UNIVERSITATEA DE STAT DIN MOLDOVA. *Procedeu de epurare galvanochimică a apelor reziduale și instalație galvanocoagulantă pentru realizarea acestuia*. Brevet de invenție MD nr.2724. Inventatori: COVALIOVA, O., COVALIOV, V., DUCA, Gh., SOLOJENKIN, P. C02F 1/463. Publ. 31.03.2005, BOPI, nr.3/2005.
19. UNIVERSITATEA DE STAT DIN MOLDOVA. *Instalație pentru epurarea combinată a apei de substanțe organice greu degradabile*. Brevet de invenție MD nr. 210z. Inventator: COVALIOVA, O. C02F 1/32 1/48. Publ. 04.09.2009, BOPI, nr.5/2010.
20. UNIVERSITATEA DE STAT DIN MOLDOVA. *Procedeu de epurare electrochimică a apelor reziduale cu conținutul ionii metalelor grele*. Brevet de invenție MD Nr.3912. Inventator: COVALIOVA, O. C02F 1/461, Publ. 31.05.2009, BOPI, № 5/2009.
21. 21 UNIVERSITATEA DE STAT DIN MOLDOVA. *Procedeu de obținere a getitului nanodispers pentru procese fotocatalitice* Brevet de invenție MD nr. 4148. Inventatori: COVALIOVA, O., COVALIOV, V., DELORT, A.-M. ș.a. C01G 49/02. Publ. 27.09.2010, BOPI, №12/2012.
22. UNIVERSITATEA DE STAT DIN MOLDOVA. *Instalația pentru obținerea galvanochimică a sedimentelor dispersate de ferită*. Brevet de invenție MD Nr.2406. Inventatori: COVALIOV, V., BÎRSAN, V., COVALIOVA, O. ș.a. C02F 1/463. Publ. 31/03.2004, BOPI, nr.3/2004.
23. UNIVERSITATEA DE STAT DIN MOLDOVA. *Procedeu de obținere galvanochimică a pigmentului pentru fierberea sticlei*. Brevet de invenție MD Nr. 2586. Inventatori: COVALIOV, V., BÎRSAN, V., COVALIOVA, O., BABAN, O., GAMATOV, N. C03C 1/04 1/10; C09C 1/24, Publ. 30.10.2004, BOPI, Nr.10/2004.
24. UNIVERSITATEA DE STAT DIN MOLDOVA. *Compoziție pentru confecționarea sticlei*. Brevet de invenție MD Nr. 2587. Inventatori: BÎRSAN, V., COVALIOV, V., COVALIOVA, O. ș.a. C03C 1/04, Publ. 31.10.2004, BOPI, Nr.10/2004.
25. UNIVERSITATEA DE STAT DIN MOLDOVA. *Procedeu de obținere a sorbentului magnetic plutitor*. Brevet de invenție Nr.1021 MD. Inventatori: COVALIOV, V., COVALIOVA, O., DUCA, Gh. ș.a. B01J 20/06. Publ. 30/06.1999, BOPI, Nr.9/1998.
26. UNIVERSITATEA DE STAT DIN MOLDOVA. *Dispozitiv pentru epurare superficială a apelor reziduale contaminate cu produse petroliere magnetizate*. Brevet de invenție MD Nr.1416. Inventatori: COVALIOV, V., DUCA, Gh., COVALIOVA, O. ș.a. , CO2F 1/40 1/48. Publ. 29.02.2000, BOPI, Nr.2/2000.
27. UNIVERSITATEA DE STAT DIN MOLDOVA. *Procedeu de obținere a feritelor*. Brevet de invenție MD Nr. 4140. Inventatori: COVALIOVA, O., COVALIOV, V. B22F 1/00. Publ. 21.06.2010, BOPI, Nr.11/2011.
28. UNIVERSITATEA DE STAT DIN MOLDOVA. *Procedeu de obținerea a lichidului magnetic* Brevet de invenție MD Nr. 2560. Inventatori: COVALIOV, V., DUCA, Gh., COVALIOVA, O. C05B 1/46. Publ. 24.04.2002, BOPI, Nr.9/2004.
29. UNIVERSITATEA DE STAT DIN MOLDOVA. *Instalația pentru epurarea magnetică a lichidelor* Brevet de invenție MD Nr. 2427. Inventatori: COVALIOV, V., COVALIOVA, O. C02F 1/48. Publ. 30.04.2004, BOPI nr. 4/2004.
30. UNIVERSITATEA DE STAT DIN MOLDOVA. *Amestec de materie primă pentru obținerea cheramzitului*. Brevet de invenție MD Nr. 2360. Inventatori: COVALIOV, V., COVALIOVA, O. C04B 14/10 14/12 Publ. 31.01.2004, BOPI, Nr.1/2003.

Примечание: Работа выполнена в рамках Институционального проекта № 11.817.008.46А при финансовой поддержке СȘȘDT.

Prezentat la 03.05.2013.