

КОМБИНИРОВАННАЯ ОЧИСТКА МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ СТОЧНЫХ ВОД: НИЗКОТЕМПЕРАТУРНАЯ КАТАЛИТИЧЕСКАЯ ФЕРРИТИЗАЦИЯ

Ольга КОВАЛЕВА

Научно-исследовательский центр прикладной и экологической химии

Sunt prezentate metode de tratare a apelor uzate cu conținut de metale grele prin metoda de feritizare, precum și avantajele acestei tehnologii față de alte metode fizico-chimice. Este arătat rolul potențialului ζ al microparticulelor Fe_3O_4 în formarea structurilor de tip spinel. Valorile lui se schimbă de la 6-8 mV până la valori electronegative cu indice izoelectric la pH=6,5, odată cu schimbarea pH-ului din zona acidă în cea alcalină. Această valoare a indicelui izoelectric este corelată cu începutul procesului de dezvoltare. Mecanismul reacțiilor de feritizare este legat cu natura catalitică a proceselor și cu probabilitatea formării radicalilor activi.

Methods related to the ferritization treatment of waste water containing the heavy metal ions are presented, and their advantages with regard to the other physical-chemical technologies. A role of ζ -potential of micro particles Fe_3O_4 in the formation of spinel structures is discussed. Its values are shifted from 6-8 mV to electronegative zone, along with the pH shift from the acid to alkaline zone. The isoelectric point is reached at pH=6,5, which corresponds to the beginning of ferritization process. The mechanism of ferritization reactions is connected with the catalytic nature of the processes and probability of the intermediate active radicals formation.

Введение

Применение ферритизационных методов очистки сточных вод является перспективным, поскольку они позволяют решать ряд важных технологических, экологических и социально-экономических проблем. Одной из главных из них является возможность удаления из техногенных сточных вод ионов тяжелых металлов (ИТМ), находящихся в виде водорастворимых во всех пределах pH комплексных соединений, например – аммиачных комплексов [1]. Другой проблемой, решаемой ферритизационной технологией, является возможность легкого удаления из обработанных сточных вод образующихся осадков как в гравитационном, так и в магнитном поле благодаря кристаллической структуре частиц осадков и их ферромагнитным свойствам. Известно [2], что в реальных системах очистных сооружений затраты на осветление отработанной воды, обработки ее коагулянтами для отстаивания осадков в отстойниках и их последующего обезвоживания составляют до 60% капитальных и эксплуатационных затрат. Третьей важной решаемой проблемой технологии водоочистки является возможность получения химически стойких против вымывания оксидных структур металлов по сравнению с их гидроксидами [3]. С одной стороны, благодаря этой характеристике свойств осадка обеспечивается на 1-1,5 порядка повышение степени очистки сточных вод от ИТМ, а с другой стороны – решается важная экологическая проблема предотвращения вымываемости осадков при их хранении. Кроме того, ферритизационная технология открывает новые пути утилизации осадков с оксидно-шпинельной структурой, поскольку, например, для гидроксидных соединений тяжелых металлов, выделяемых из сточных вод традиционными технологиями, несмотря на большие усилия исследователей, не существует реальных путей их утилизации.

Бибик Е.Е., Лавров И.С. и др. [4]., исследуя кинетику ферритизации коллоидных частиц гидроксидов железа (II) и (III) в процессах реагентно-химического получения магнитных жидкостей, отмечают наличие инкубационного периода кристаллизации ферритизированных частиц, обычно характерного для индукционного процесса автокаталитических реакций. Так, Семенов В.В. [5] в разработках технологии стабилизации долго хранящихся гидроксидных осадков тяжелых металлов, с целью снижения их «вымываемости» при хранении, предложил перевод их в более химически устойчивую оксидную (ферритную) форму. Для этого гидроксидные осадки подвергались предварительному растворению в серной кислоте с последующим вводом щелочных реагентов, сульфата железа (II) и ранее полученного магнетитсодержащего осадка с нагревом смеси до 70-90°C, что обеспечивало ферритизацию всей массы осадка. Положительное воздействие на процесс добавок ферритизированного осадка объяснялось только с позиций улучшения его технологических свойств, не затрагивая механизма ферритизации.

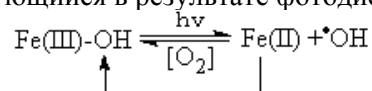
Анализируя состояние развития ферритизационной технологии, авторы [6] считают ее наиболее универсальной и прогрессивной. Она включает множество аспектов и группу одновременно протекающих электрохимических и редокс-процессов, а также фазово-дисперсные превращения и другие. Вместе с тем отмечается недостаток исследований и теоретических обоснований, что сдерживает ее развитие. В частности, большинство процессов ферритизации являются высокотемпературными и энергоемкими, протекающими при нагреве сточных вод или сгущенных осадков начиная с 65-70 °С и выше.

Авторы [7] выдвинули предположение о радикальном характере механизма химических взаимодействий продуктов реакции. Предполагалось, что гидроксиды железа (II) и (III) в первоначальный период своего образования образуют промежуточные радикал-ионы $\cdot\text{FeOH}^+$ и $\cdot\text{FeOH}^{2+}$, которые в результате своего взаимодействия при нагреве суспензии образуют магнетит: $\cdot\text{FeOH}^+ + 2\cdot\text{FeOH}^{2+} + \text{O}^{2-} \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4 + 3\text{H}^+$. Однако без учета значений электрокинетического потенциала частиц в этом процессе трудно объяснить механизм взаимодействия двух положительно заряженных радикал-ионов между собой.

Вероятность образования радикал-ионов достаточно обоснована на базе развития Фентоновского механизма редокс-процессов с участием соединений железа [8]. В последнее время поведение различных водных комплексов железа (III) стало объектом многочисленных исследований для фотокаталитической деградации стойких органических соединений. С другой стороны, показано также, что образование гидроксил-радикалов зависит не только от присутствия в водном растворе частиц железа (III) и железосодержащих комплексов, но и от длины волны УФ-облучения и от pH.

В присутствии кислорода двухвалентное железо окисляется до трёхвалентного состояния, и этот процесс сильно зависит от pH. Повышение скорости окисления Fe(II) с изменением pH приписывается более высокой реакционной способности кислорода по отношению к формам $\text{Fe}(\text{OH})^+$ и $\text{Fe}(\text{OH})_2$, чем по отношению к форме Fe^{2+} . Этот процесс приводит к образованию супероксид-радикала ($\text{O}_2^{\cdot-}$), который является более реакционноспособной восстановленной формой кислорода. Этот радикал, в свою очередь, может взаимодействовать с двухвалентным железом, приводя к образованию H_2O_2 , который вследствие фентоновской реакции позволяет получить радикалы $\cdot\text{OH}$, которые более активны в реакциях окисления.

В этих условиях начинает работать фотокаталитический механизм реакции, связанный с образованием гидроксил-радикала, формирующегося в результате фотодиссоциации $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$ за счет гидроксильной группы OH в составе аквакомплексов железа. Агентом, ответственным за эту реакцию, как предполагалось, является гидроксил-радикал, образующийся в результате фотодиссоциации $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$.



Радикал $\cdot\text{OH}$ обладает повышенным значением свободной отрицательной энергии (263 кДж/моль), вследствие этого термодинамически проявляет высокие реакционные окислительные свойства по отношению к органическим веществам, окисляя их молекулы по механизму отщепления атома водорода с образованием молекулы воды по реакции общего вида: $\text{RH} + \cdot\text{OH} \rightarrow \cdot\text{R} + \text{H}_2\text{O}$ [9].

Радикал $\cdot\text{OH}$ может реагировать с Fe(II) с образованием Fe(III). Полученное трёхвалентное железо далее может участвовать в различных реакциях и в первую очередь подвергается гидролизу с осаждением в форме тригидроксида железа $\text{Fe}(\text{OH})_{3(s)}$. Процесс образования активных радикалов существенно ускоряется при введении в обрабатываемую водную среду пероксида водорода. При этом его расход в редокс-процессах может быть значительно ниже стехиометрического.

В [10] описаны возможности сочетания процессов ферритизации и фотокаталитических процессов, однако объяснение механизма протекания при этом процессов в условиях нормальных температур неоднозначно. Несмотря на имеющиеся экспериментальные данные и практическую важность проблемы, теоретические её аспекты не нашли достаточно обоснованного объяснения. В связи с этим, понимая сложность задач, нами предпринята попытка дать объяснение механизму каталитических процессов, протекающих в условиях ферритизационной обработки сточных вод, и на этой основе предложить технологические и аппаратные решения этих проблем для снижения энергоёмкости технологии низкотемпературных процессов ферритизации.

Методика исследований

Объектом исследований были взяты гидроксидные суспензии осадков, образующиеся при электрокоагуляционной обработке сточных вод гальванического производства, содержащие аморфные продукты гидроксидов металлов со следующими характеристиками:

Содержание твердой фазы, %	3,1-3,25
pH	7,1-7,5
Содержание ионов в исходных сточных водах, мг/л:	
Fe ³⁺ /Fe ²⁺	45,3-51,5; Ni ²⁺
Zn ²⁺	6,2-6,7; Cr(VI)
	8,8-9,5.

Электрокинетические свойства частиц осадка измеряли методом электроосмоса по методике [11] с учетом скорости электроосмоса, вязкости жидкости, расстояния между электродами и приложенной разности потенциалов. ζ -потенциал вычисляли по формуле Гельмгольца-Смолуховского, в вольтах:

$$\zeta = 4\pi\eta v/H\varepsilon,$$

где η – коэффициент вязкости; v – градиент скорости электроосмоса; H – градиент потенциала внешнего поля, выражающий падение потенциала U на 1 см длины l трубки, т.е $H= U/l$; ε – диэлектрическая постоянная. При этом измеренная величина вязкости исследуемой дисперсионной среды составляла $(1,03-1,035)\cdot 10^{-3}$ Н·с/м².

Магнитометрические исследования диспергированных ферритизированных осадков производили на лабораторной установке в Санкт-Петербургском технологическом университете на кафедре коллоидной химии [12] и на специально разработанной в Кишиневском НПО «Технология» установке для измерения магнитных параметров с использованием измерительной ячейки, описанной нами в [13].

Результаты исследований и их обсуждение

Образование гидроксидных соединений ИТМ в составе суспензий происходило согласно известным электрохимическим и редокс-процессам таким образом, чтобы обеспечить примерное молярное соотношение гидроксидов Fe(II) и Fe(III) в пределах 1 : 2. На аноде протекали процессы растворения железных электродов и образования ионов Fe²⁺, а на катоде происходил электролиз молекул воды с выделением H₂ и образованием свободных ионов OH⁻, которые, в свою очередь, способствовали защелачиванию и формированию гидроксидов металлов в обрабатываемой среде. Образование Fe(OH)₃ в этих условиях обеспечивается благодаря окислительно-восстановительными гидролизным процессам в присутствии ионов Cr(VI) и за счет кислорода воздуха.

В исходном состоянии электрокоагуляционные осадки не обладают намагничиваемостью, которая практически не увеличивается во времени (рис.1, крив.1). Образование высокодисперсных кристаллических шпинельных частиц магнетита обеспечивалось ферритизацией исходных аморфных продуктов по двум вариантам: термическим нагревом осадка до 70°C и дозированием предварительно полученной суспензии магнетита в электрокоагуляционный процесс, протекающий в нормальных температурных условиях при 20 °С. В обоих случаях формирование ферромагнитных шпинельных структур протекало по реакциям общего вида:

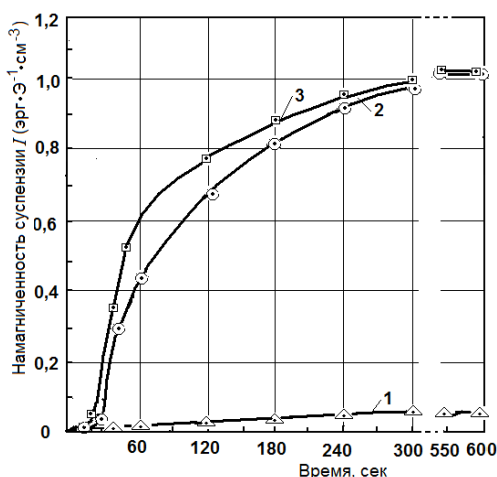
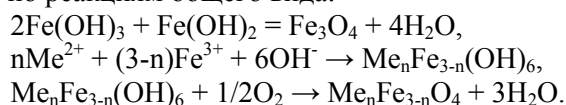


Рис.1. Изменение намагниченности суспензии в зависимости от времени ферритизации аморфных продуктов, полученных в условиях электрокоагуляционной очистки сточных вод:

- 1 – исходные осадки;
- 2 – при нагреве исходных осадков до 70°C;
- 3 – при дозировании магнетитсодержащего шлама в суспензию образующихся гидроксидов.

Как свидетельствуют полученные данные (рис. 1), образование частиц ферритов, регистрируемых путем магнитных измерений суспензии, происходит с некоторой задержкой во времени, определяемой индукционным периодом зарождения частиц в течение 20-40 секунд, после чего процесс ферритизации ускоряется и практически завершается в течение 5-10 минут. При этом индукционный период процесса с дозированием магнетитсодержащего шлама, как и характер ферритизации (крив.3), протекает заметно быстрее, чем в условиях нагрева гидроксидной суспензии (крив.2). Это дает основание предположить, что индукционный период связан с автокаталитической природой протекающих при этом процессов, поскольку после его завершения начинается интенсивный рост скорости ферритизации суспензии, которая практически завершается через 3-4 минуты.

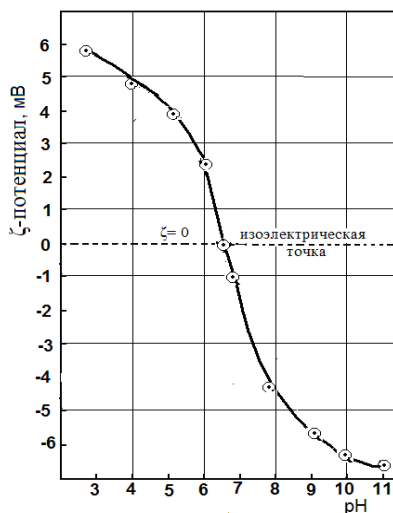


Рис.2. Зависимость изменения электрокинетического потенциала ζ частиц Fe_3O_4 в суспензии от величины pH.

Чтобы объяснить механизм взаимодействия коллоидных гидроксидных структур и связать электрокинетические свойства изучаемой дисперсной системы с процессами ферритизации осадка, была снята зависимость электрокинетического потенциала от pH среды для синтезированных нами частиц магнетита. Как видно из рис.2, ζ -потенциал в кислой области pH является положительным и по мере повышения его значений переходит в отрицательную область. При этом изоэлектрическая точка раздела находится в пределах $\text{pH} \approx 6,5$. Это объясняется природой дисперсной фазы и дисперсионной среды и связано с адсорбцией молекул адсорбента и избыточной адсорбцией ионов электролита.

Каталитическая активность частиц магнетита может быть объяснена, исходя из строения его кристаллической решетки, которую можно передать формулой $\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}[\text{Fe}^{\text{III}}\text{O}_4]$, в которой ионы Fe^{2+} и Fe^{3+} , расположенные вне $[\text{FeO}_4]$ -структурных групп, легко обмениваются зарядами и имеют подвижный электрон. Этим, в частности, объясняют хорошую электропроводимость магнетита. Положительный заряд частиц магнетита в кислой области pH обусловлен адсорбцией на их поверхности ионов H^+ , а отрицательный заряд осадков гидроксидов при большем значении pH среды, вероятно, обусловлен как гидроксильными ионами (OH^-), которые участвуют в достройке кристаллической решетки магнетита и других шпинельных структур, так и подвижными свободными электронами. Это позволяет дать объяснение механизму гетерогенного взаимодействия аморфных коллоидных частиц гидроксидов металлов, которые, по-видимому, характеризуются положительным зарядом в силу природы заряда молекул гидроксидов железа.

Помимо коллоидных структур, ионы Fe^{3+} с молекулами воды формируют ряд водорастворимых гидратированных комплексов, обуславливающих их положительный заряд, среди которых мономер $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, включающий 6 молекул воды, а также другие комплексы, изученные [14] на основе спектрофотометрических исследований:

- мономеры: $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})]^{2+}$, или $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$; $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2]^{2+}$, или $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$;
- димер $[(\text{Fe})_2(\text{H}_2\text{O})_8(\text{OH})_2]^{4+}$, или $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$;
- тримеры $[(\text{Fe})_3(\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O})_{12}]^{6+}$, или $[(\text{Fe})_3(\text{OH})_3]^{6+}$; $[(\text{Fe})_3(\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O})_{14}]^{5+}$, $[(\text{Fe})_3(\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O})_{12}]^6$;
- другие полимерные гидрокомплексы с общей формулой $[\text{Fe}_n(\text{H}_2\text{O})_x(\text{OH})_m]^{(3n-m)+}$. Таким образом,

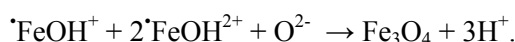
все многообразие гидрокомплексов железа (III) несет положительный заряд. Аналогичный положительный заряд несут молекулы гидроксида железа (II) и его гидрокомплексы. В силу ряда причин, в частности, в присутствии окислителей (O_2 , H_2O_2) или УФ-светового воздействия, соединения железа в водной среде могут образовывать соответствующие ион-радикалы с тем же положительным зарядом.

Согласно теории взаимодействия коллоидных систем Дерягина-Ландау, две одновременно заряженные коллоидные частицы, сближаясь, испытывают одновременное действие двух противоположных сил: молекулярных сил притяжения и электростатических сил отталкивания. Энергия межмолекулярного притяжения Q проявляется на расстоянии, соизмеримом с радиусом самих частиц. На больших

расстояниях, определяемых размером коллоидных структур (мицелл), энергия межмолекулярного притяжения резко снижается, возрастают и превалируют силы электростатического отталкивания P частиц друг от друга. При этом появляется т. наз. «расклинивающее давление» и возникает тонкий слой жидкости между частицами, стремящейся раздвинуть их и оттолкнуть друг от друга. Поэтому у сблизившихся частиц гидроксидов железа (II) и (III), а также их радикалов, имеющих положительный заряд, возникают силы отталкивания, препятствующие их фазово-дисперсному взаимодействию и образованию ферритизированных частиц шпинельной структуры.

В этих условиях возможны, по крайней мере, два варианта снижения электростатических сил отталкивания: 1) повышение температуры, разрыхляющей гидратную оболочку мицелл гидроксидов железа, либо 2) создание микрогетерогенных систем посредством введения микрочастиц, в частности – отрицательно заряженных частиц магнетита, имеющего противоположный поверхностный ξ -потенциал, способствующих перезарядке золь и приводящих к изменению заряда коллоидных структур.

Низкотемпературная ферритизация протекает по второму из этих вариантов, по которому вводимые частицы магнетита (Fe_3O_4), благодаря отрицательному значению электрокинетического потенциала в низкощелочной области pH, начиная с $pH \approx 6,5$ и выше, проявляют каталитическое действие в ферритизационном процессе [15]. Этот процесс имеет характерный для автокаталитических реакций индукционный период, развивающийся в течение 15-20 секунд и в дальнейшем протекающий по цепному механизму достаточно быстро при нормальных температурных условиях, охватывая весь реакционный объем:



Таким образом, обеспечиваются условия очистки многокомпонентных сточных вод по схеме низкотемпературной технологической ферритизации, которая может осуществляться рядом предложенных нами технических решений, описание которых приводится ниже.

Электрохимико-каталитическая ферритизационная очистка сточных вод. На рис.3 приведена схема комплексной очистки многокомпонентных сточных вод на базе электрокоагулятора с пластинчатыми растворимыми железными электродами. В протоке сточных вод при воздействии постоянного тока происходит анодное растворение железа и протекают редокс-процессы по реакциям общего вида: $Fe^0 + 2e \rightarrow Fe^{2+}$ (на аноде), и далее: $Cr_2O_7^{2-} + 6Fe^{2+} + 14H^+ \rightarrow 6Fe^{3+} + 2Cr^{3+} + 7H_2O$. При электролизе воды на катоде $H_2O \rightarrow \frac{1}{2} H_2 \uparrow + OH^-$ происходит защелачивания обрабатываемой воды и протекает процесс гидратообразования – образование суспензии гидроксидов ИТМ.

Благодаря дозированию в электрокоагуляционный процесс суспензии магнетита (Fe_3O_4), начинает развиваться автокаталитическая реакция ферритизации всего объема осадка согласно ранее описанной реакции общего вида: $2Fe(OH)_3 + Fe(OH)_2 = Fe_3O_4 + 4H_2O$. В присутствии ряда ионов цветных металлов в этих условиях происходит формирование более сложных кристаллических структур типа шпинелей $Me_nFe_{3-n}O_4$, где Me – ионы железа (Fe^{2+}), меди (Cu^{2+}), цинка (Zn^{2+}), никеля (Ni^{2+}), хрома (Cr^{3+}) и другие. В момент образования такие оксиды обладают повышенными сорбционными свойствами, благодаря чему одновременно обеспечивается очистка воды и от органических соединения в ней, а также снижается минерализация воды и показатель ее жесткости.

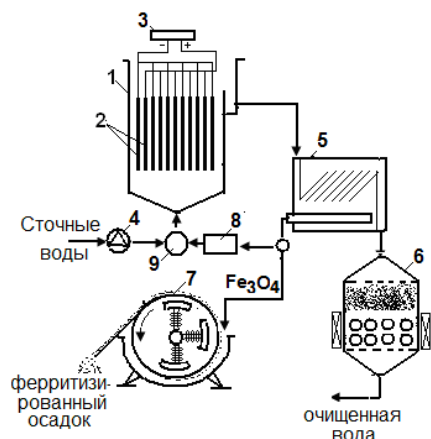


Рис.3. Принципиальная схема электрокоагуляционно-ферритизационной обработки многокомпонентных сточных вод, содержащих ионы хрома: 1 – электрокоагулятор; 2 – блок растворимых железных электродов; 3 - выпрямитель; 4 – насос; 5 – тонкослойный отстойник-концентратор; 6 – магнитный фильтр; 7 – магнитный сепаратор осадка; 8 – насос-дозатор; 9 - смеситель.

Процесс очистки сточных вод по представленной схеме протекает в электрокоагуляторе 1 проточного типа, куда насосом 4 подаются многокомпонентные сточные воды. В результате электродных, окислительно-восстановительных процессов и фазово-дисперсных превращений образующаяся ферритизированная суспензия отводится в тонкослойный отстойник 5, где осветляется в гравитационном поле. Осветленная вода отводится на магнитный фильтр [16] для доочистки и повторного использования.

Сгущенный концентрат ферритизированного осадка, накапливающийся в тонкослойном отстойнике, с помощью делителя разделяется на две части, меньшая часть которого подается на насос-дозатор для вторичного ввода в надэлектродное пространство, а большая часть периодически отводится на магнитный сепаратор 7 для обезвоживания и утилизации. В верхней зоне этого сепаратора установлен полый вращающийся барабан из диамагнитного материала, огибающий блок магнитопроводов с катушками намагничивания, размещенными в нем на 1/2-2/3 от величины окружности барабана. Благодаря возникающему электромагнитному полю ферромагнитные частицы притягиваются к его внешней поверхности и переносятся в верхнюю зону этого барабана. Затем, пройдя верхнюю зону, где снимается магнитное поле из-за отсутствия в ней магнитопровода, с помощью скребкового устройства происходит съем обезвоженного осадка с барабана.

Предварительно ферритизированный магнетитсодержащий шламный осадок с помощью насоса-дозатора 8 дозируется в смеситель 9 для смешения с исходными сточными водами, обеспечивая иницирование автокаталитического процесса ферритизации за счет взаимодействия свежесформированных гидроксильных соединений металлов и ИТМ во всем объеме электрокоагулятора.

Высокая химическая стойкость образующихся оксидов в составе ферритизированных осадков по сравнению с гидроксидами тяжелых металлов способствует улучшению степени очистки сточных вод от них. После доочистки на магнитном фильтре очищенную воду можно использовать повторно для технологических нужд.

В случае отсутствия в сточных водах ионов Cr(VI) как окислителя электрохимически растворенных ионов двухвалентного железа, возникает проблема, связанная с необходимостью достаточно быстрого окисления их до трехвалентного состояния и реализации соответствующих ферритизационных процессов водоочистки. Для обеспечения эффективности очистки таких сточных вод, содержащих ИТМ и органические загрязнители, нами предложен процесс [17], предусматривающий возможность окисления ионов Fe^{2+} до Fe^{3+} путем введения в электрохимически обработанную воду наряду с диспергированным магнетитом также пероксида водорода в их следующих количествах:

пероксид водорода (H_2O_2 , 33 %-ный), мл/л	0,5-1,0
диспергированный магнетит (Fe_3O_4), г/л	0,5-2,0,

Этот процесс может также проводиться по вышеприведенной схеме, с возможностью дополнительной фотокаталитической обработкой суспензии, которая ускоряет окислительные процессы при ферритизации осадка и одновременно обеспечивает деструкцию органических соединений за счет образования активных радикалов в обрабатываемой воде. Для этого фотокаталитическую обработку проводят при ультрафиолетовом облучением обрабатываемой водной среды в пределах длин волн 180-400 нм и с интенсивностью 20-25 Дж/см²·мин.

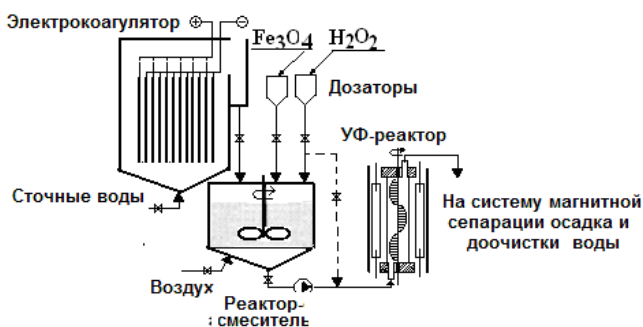


Рис.4. Схема комбинированной очистки многокомпонентных сточных вод

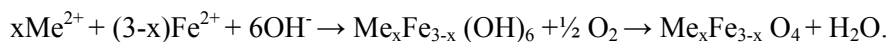
На рис.4 приведена схема осуществления предлагаемого способа. Многокомпонентные сточные воды, содержащие ионы тяжелых металлов и органические вещества, вводятся в электрокоагулятор с растворимыми железными электродами. При подаче на электроды постоянного тока происходит растворение железных анодов с формированием суспензии гидроксидов железа и других тяжелых металлов, которая самотеком отводится в реактор-смеситель, снабженный мешалкой. Затем в него дозируется заданное количество диспергированного магнетита (Fe_3O_4) в виде ферритизированного

шлама как продукта предыдущего процесса ферритизации осадка, и пероксида водорода (H_2O_2), который может также вводиться непосредственно в трубопровод для подачи смеси в фотокаталитический реактор. При необходимости, в него может подаваться воздух для дополнительного перемешивания и возможности доокисления компонентов смеси.

После смешения суспензии, поступающей из электрокоагулятора, и ферритизированного осадка, смесь насосом подается в фотокаталитический проточный реактор-ферритизатор, снабженный вращающимся щеточным механизмом для очистки внутренней поверхности этого реактора, обычно изготавливаемого из кварцевого стекла. Снаружи его размещены лампы УФ-излучения и отражатель. В качестве частиц магнетита для первоначальной затравки и инициирования процесса ферритизации осадка может быть использован чешуйчатый магнетит, образующийся в качестве отхода на металлургических заводах, диспергируемый на шаровой мельнице, а также возможно повторное использование ранее полученного сгущенного ферритизированного осадка путем его дозирования в обрабатываемую воду. В качестве источника ультрафиолетового излучения могут быть использованы лампы типа ДРП-240 или 400, БУВ-30 мощностью 30 Вт, ПРК-7 мощностью 1000 Вт или других типов с оптимальной длиной волн 180-400 нм, размещаемых в кварцевых чехлах. Они могут быть установлены как горизонтально потоку обрабатываемой суспензии в установках лоткового типа с отражателями, так и погруженными в объем обрабатываемой воды, или струйного типа, и имеющими приспособление для непрерывной очистки их внешней поверхности.

Под действием УФ-излучения и вследствие образования активных радикалов обрабатываемая суспензия практически полностью ферритизируется и, одновременно, содержащиеся в ней органические вещества подвергаются деструкции до их полной минерализации или сорбируются на поверхности образованных шпинельных ферромагнитных частиц, которые затем отводятся на отстойник и последующее обезвоживание в магнитном сепараторе, а осветленная вода – на магнитную фильтрацию. По этой технологии процесс ферритизации, осуществляемый согласно приведенным выше реакциям, имеющим каталитическую природу, не требует специального нагрева суспензии и осуществляется при нормальной температуре.

В присутствии ряда ионов тяжелых металлов происходит формирование более сложных кристаллических структур типа шпинелей с такими металлами, содержащимися в воде согласно реакции общего вида:

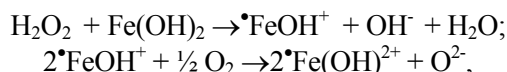


С введением в обрабатываемую среду пероксида водорода, обеспечивающего необходимую степень окисления ионов Fe^{2+} до Fe^{3+} , под воздействием УФ-облучения, фотокаталитические редокс-процессы протекают по Фентоновскому механизму с образованием ряда активных радикалов [8]. Обладая высокими значениями свободной отрицательной энергии, они термодинамически проявляют высокие реакционные окислительные свойства по отношению к органическим веществам, окисляя сложные органические молекулы до более простых соединений по механизму отщепления атома водорода с образованием молекулы воды по реакции общего вида: $RH + \cdot OH \rightarrow \cdot R + H_2O$, либо по реакциям другого типа. Из них наибольшей активностью обладает радикал $\cdot OH$, способствующий фотокаталитической деструкции органических соединений по схеме: $RH + \cdot OH \rightarrow \cdot R + H_2O$, вплоть до их полной минерализации.

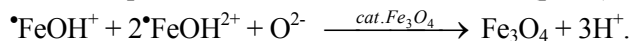
Однако гидроксисвободный радикал $\cdot OH$ является короткоживущим, в то время как супероксид $\cdot O_2^-$, обладающий и окислительными, и восстановительными свойствами, является более долгоживущим по сравнению с другими активными радикалами, поэтому обладает повышенной реакционной способностью к органическим макромолекулам полифенольного типа, приводя к разрыву их связей и деструкции.

Образование активных радикалов протекает также и вследствие радиолитического разложения молекул воды под действием мощного ультрафиолетового излучения, осуществляемого при длинах волн в диапазоне 180-253 нм, по реакции: $H_2O + \gamma\text{-лучи} \rightarrow \cdot OH + e_{aq}$. При этом гидратированный электрон (e_{aq}) вступает во взаимодействие с пероксидом водорода, формируя также активные радикалы: $e_{aq} + H_2O_2 \rightarrow OH^- + \cdot OH$. В этом процессе, связанном с образованием активных радикалов, могут принимать участие и подвижные электроны в кристаллической решетке магнетита (Fe_3O_4), в которой ионы Fe^{2+} и Fe^{3+} , расположенные вне $[FeO_4]$ -структурных групп, легко обмениваются зарядами и имеют подвижный электрон.

Таким образом, в этом сложном гомогенно-гетерогенном процессе могут формироваться активные радикалы гидроксидов железа и других ИТМ:



которые в конечном счете обуславливают развитие процесса ферритообразования по автокаталитическому механизму с характерным для этих процессов, как это было показано (рис.2), индукционным периодом:



Аналогично могут формироваться короткоживущие радикалы других гидроксидов металлов с образованием сложных ферритов. При этом, каталитические свойства магнетита связываются с тем, что электрокинетический потенциал его поверхности (ζ - потенциал), начиная с рН 6-6,5, имеет отрицательный заряд, что способствует протеканию на поверхности этих частиц взаимодействия положительно заряженных радикалов гидроксидов металлов между собой с образованием ферритов общей формулы: $(\text{Me}_k^{\text{k}+}\text{O}_k^{2-})_{\text{m}2}(\text{Fe}_2^{3+}\text{O}_3^{2-})_{\text{n}}$, где Me характеризует металл, k – его валентность, m и n – целые числа.

Испытания этой технологии проводили на модельном растворе сточных вод объемом 10 л, содержащих по 50 мг/л ионов цинка, никеля и меди, соответственно, который обрабатывали в проточных условиях при линейной скорости протока 1 см/с в электролизере с растворимыми железными электродами, изготовленными из низкоуглеродистой стали типа ст.3. Перед каждым экспериментом производилась анодная проработка электродов в 3%-ном растворе NaCl для устранения влияния пассивации их поверхности. Электролизер предусматривал возможность дозирования реагентов – пероксида водорода и магнетита, непосредственно в надэлектродное пространство. При этом в качестве прикладного ферромагнитного материала использовался размолотый на шаровой мельнице магнетит, образующийся в виде отходов окалины на Рыбницком металлургическом заводе. Процесс электролиза осуществляли при плотности тока 1 А/дм². В качестве источника УФ-излучения использовали лампы ДРП-240 с длиной волны 180-400 нм.

Эффективность очистки оценивали по остаточному содержанию ионов тяжелых металлов в обработанной воде, а энергоемкость процесса рассчитывали по удельным расходам металлического железа b для обеспечения полной очистки сточных вод от ионов тяжелых металлов, с учетом исходной концентрации компонентов и расхода сточных вод, и по величине тока I , необходимого для удаления ионов металлов из сточных вод, согласно формуле:

$$I = Q/t = v C_0 b 3656/t, \text{ откуда } b = \frac{It}{vC_0 3656},$$

где Q – количество электричества, которое необходимо пропустить через сточные воды для удаления ионов тяжелых металлов; v – объем сточных вод в электролизере, л; C_0 – исходная концентрация компонентов в сточных водах; b – удельный расход металлического железа, необходимого для удаления из сточных вод 1 г компонентов; 3456 – расходный коэффициент, соответствующий количеству кулонов электричества, необходимого для электролитического растворения 1 г металлического железа; q – расход сточных вод, проходящих через электролизер, л/с; t – время обработки сточных вод, с.

Данные сравнительных испытаний приведены в таблице 1.

Таблица 1

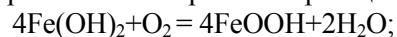
Показатели эффективности комбинированной электрохимической и фотокаталитической ферритизационной обработки сточных вод, содержащих ионы тяжелых металлов

№ опыта	Удаляемый металл	Условия обработки			Степень очистки воды, %	Удельный расход железа, в г, на очистку 1 г ИТМ (b)	Расход электроэнергии, Вт·ч/л обрабатываемой воды
		H ₂ O ₂ , мл/л	Fe ₃ O ₄ , г/л	УФ-облучение, Дж/см ² мин			
1	Ni ²⁺	0,5	1,0	25	99,9	2,1	3
2		1,0	0,5	20	99,8	2,2	3,5
3	Zn ²⁺	0,5	2,0	25	100,0	1,8	2,8
4		1,0	0,5	20	99,9	1,9	3,0
5	Cu ²⁺	0,5	2,0	25	99,8	2,3	4,1
6		1,0	0,5	20	99,8	2,2	4,1

Как следует из полученных результатов экспериментов, предлагаемые условия очистки сточных вод от ионов тяжелых металлов обеспечивают практически 99,8-100 %-ную степень очистки воды, при этом удельный расход аноднорастворяемого железа сокращается в 2-3 раза по сравнению с нормативными показателями для этого процесса, и, соответственно, уменьшается расход электроэнергии. Образующиеся осадки обладают кристаллической структурой и ферромагнитными свойствами, поэтому обработанная вода быстро осветляется. В этих условиях намагничиваемость образующейся суспензии осадка имеет оптимум в низкощелочной области рН 6,5-8,5 и составляет 1800-2500 Эрстед.

Гальванохимическая ферритизация металлосодержащих осадков. Процессы гальванокоагуляционной очистки сточных вод, основанные на растворении железа в поле короткозамкнутого гальванического элемента железо-кокс (медь), при переменном контакте компонентов гальванопары между собой нашли широкое применение благодаря их низкой материал- и энергоемкости. За счет разности электрохимических потенциалов железо поляризуется анодно и переходит в раствор без наложения тока от внешнего источника. Кокс (медь) в гальванопаре поляризуется катодно [17]. В присутствии кислорода на катоде протекает реакция $2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2 + 4\text{e} = 4\text{OH}^-$ и $\text{Me}^{\text{II}} + \text{ne} = \text{Me}$.

При анодном растворении железа протекает реакция: $\text{Fe} + 2\text{OH}^- = \text{Fe}(\text{OH})_2 + 2\text{e}$ и далее:



По мере достижения в растворе мольного соотношения $\text{Fe}(\text{III}):\text{Fe}(\text{II})=2:1$ образуется магнетит: $\text{Fe}^{2+} + 2\text{Fe}^{3+} + 8\text{OH}^- = \text{Fe}_3\text{O}_4 + 4\text{H}_2\text{O}$. Низкотемпературный процесс ферритизации реализуется при введении диспергированных частиц магнетита аналогично описанным механизмам, имеющим каталитическую природу.

Содержащиеся в обрабатываемой воде ИТМ также образуют микрористаллический осадок шпинельной структуры с ферромагнитными свойствами, что дает возможность применить систему гравитационного разделения суспензии на тонкослойном отстойнике и обезвоживание на магнитном сепараторе (рис.5).



Рис.5. Схема гальванокоагуляционной ферритизационной очистки сточных вод [19]: 1 – гальванокоагулятор барабанного типа; 2 – внутренние ворошители загрузки; 3 – опоры; 4 – тонкослойный отстойник; 5 – магнитный фильтр; 6 – магнитный сепаратор.

Сгущенная суспензия ферритизированного осадка из отстойника поступает на вращающийся цилиндрический корпус из диамагнитного материала магнитного сепаратора 5. Благодаря действию электромагнитного поля, образуемого внутренним электромагнитным блоком, ферритизированные частицы осадка притягиваются к поверхности вращающегося корпуса и выносятся в его верхнюю зону, где магнитное поле снимается благодаря отсутствию в этой зоне магнитопроводов [19]. Это обеспечивает съем обезвоженного таким образом осадка с вращающейся цилиндрической поверхности магнитного сепаратора с помощью скребкового устройства.

Испытания изложенного принципа проводили на лабораторном гальванокоагуляторе при его скорости вращения 15 об/мин. Гальванохимической очистке подвергали сточные воды, содержащие, мг/л: хром (У1) – 24,8; никель – 16,5; медь – 12,3; цинк – 17,4. Процесс проводили при различном рН и соотношении железа, кокса и магнетита; линейная скорость протока регулировалась в пределах 5-10 см/мин.

Намагничиваемость суспензий осадка определяли по известной методике, основанной на интегрировании изменения магнитного потока в измеряемой среде при изменении магнитного поля. Степень отделения магнитовосприимчивой части осадка к общей его массе в суспензии определяли весовым

методом при изменении магнитной индукции в условиях наложения постоянного магнитного поля в толще слоя суспензии 5 мм.

Таблица 2

Характеристика процессов ферритизации осадков при гальванохимической очистке сточных вод

Параметры		Характеристики процесса			
		1	2	3	
Условия проведения процесса	Соотношение железо : кокс : магнетит, масс.%	1:0,3:0,2	1:0,4:0,15	1:0,5:0,1	
	pH	6,5	5,5	7,5	
	Линейная скорость протока, см/мин	5	7	10	
Степень очистки воды	Остаточное содержание ионов металлов в очищенной воде, мг/л	Хром (У1)	0,08	0,10	0,09
		Никель	0,15	0,22	0,12
		Медь	0,1	0,15	0,1
		Цинк	0,1	0,12	0,08
Параметры осадка	Намагничиваемость суспензии, Эрстед		1650	950	1800
	Степень отделения осадка, в %, при магнитной индукции, Тесла	0,05	95	82	98
		0,15	97	85	99

Результаты испытаний показали, что указанные параметры процесса гальванохимической обработки сточных вод обеспечивают достаточно высокую степень их очистки, а ферромагнитные свойства осадка позволяют обеспечить его отделение в магнитном поле.

Электрохимическая ферритизационная очистка сточных вод при абразивно-механической активации электродов. Для устранения пассивации и зашламления электродной поверхности растворяющихся железных анодов, в целях их механической активации, была предложена конструкция электролизера (рис.6) с возвратно-поступательным движением блоков абразивного катода. Электролизер включает корпус, который может изготавливаться литым из некондиционной стали, анод и подвижный катод в виде дисков из абразивного материала, плотно размещённые по образующей круга. На крышке катода, закрепленной на противовесах, размещен эксцентриковый механизм с возможностью его возвратно-поступательного движения, и патрубок ввода исходной воды. Противовесы установлены на блоках и выполнены с возможностью регулирования нагрузки и величины зазора между анодом и катодом в пределах $\approx 0,3-0,5$ мм. [20].

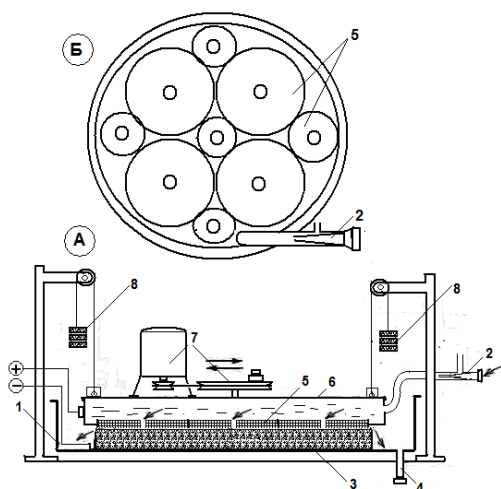


Рис.6. Электродный блок (А – общий вид, в разрезе) с возвратно-поступательным движением системы абразивных катодов (Б – электродный блок, вид сверху) для ферритизационной очистки сточных вод.

Обозначения: 1 – корпус; 2, 4 – патрубки ввода и отвода воды; 3 – анод; 5 – подвижные блочные дисковые абразивные катоды; 6 – крышка с полостью; 7 – эксцентриковый механизм; 8 – блок противовесов.

Катод расположен над анодом и имеет герметично закрепленную крышку, с образованием полости для ввода обрабатываемых сточных вод. При этом на этой крышке размещен эксцентриковый механизм с возможностью его возвратно-поступательного движения. Противовесы, установленные на 4-х блоках, обеспечивают возможность регулирования нагрузки и величину зазора между анодом и катодом, который составлял $\approx 0,3-0,5$ мм. В качестве катода используют блок абразивных объемнометаллизированных методом химического никелирования корундовых кругов на металлической связке с величиной абразивного зерна 150-200 мкм. Объемную металлизацию дисковых кругов для обеспечения их токопроводности осуществляют путем химического восстановления металлического никеля по методу боргидридного активирования в растворе солей никеля по [21]. Толщина никелевого покрытия 15-20 мкм. Металлизированные таким образом абразивные диски плотно размещают на крышке и закрепляют путем склеивания токопроводящим клеем или другими способами, после чего с помощью алмазного резца проводят доводку плоскостности, при которой одновременно на их обрабатываемой плоскости обнажаются абразивные зерна, формирующие межэлектродный зазор. Через сформированный таким образом катодный блок подают сточную воду и включают эксцентриковый механизм, обеспечивающий его возвратно-поступательное движение.

Благодаря использованию блока абразивных металлизированных кругов достигается большая площадь электродной поверхности, что позволяет снизить общее электрическое сопротивление в системе и обеспечить протекание процесса анодного растворения металлического железа при более низких значениях напряжения на электродах, и, соответственно, уменьшить удельные энергозатраты.

Отличительной особенностью этого процесса является то, что при электролизе с применением абразивных катодов и анодного растворении железа электродов происходит формирование ферромагнитного осадка непосредственно в процессе низкотемпературного электролиза. Можно предположить, что это может быть связано с ускоряющим воздействием на процесс ферритизации осадка следующих факторов:

1) из-за небольших значений межэлектродного зазора в процессе электролиза образуются микрокороткие замыкания, способствующие локальному «выкрашиванию» металла и образованию микрочастиц магнетита, которые затем способствуют образованию центров кристаллизации и инициированию каталитического процесса ферритизации;

2) благодаря интенсивным гидродинамическим условиям в достаточно малом межэлектродном зазоре при быстром возвратно-поступательном движении абразивного катода относительно неподвижного анода достигается повышенная напряженность электрического поля в нем, которое снижает вероятность образования гидратных облочков коллоидных структур гидроксидов двух- и трехвалентного железа и обеспечивает их взаимодействие с образованием шпинельных оксидных структур;

3) в условиях локального образования сильных электрических полей в межэлектродном пространстве возрастает вероятность образования гидроксидных радикал-ионов, обладающих повышенной химической активностью при формировании кристаллических ферритизированных структур;

4) благодаря смещению pH обрабатываемой среды и освобождению гидроксильных ионов (ОН⁻) при электролизе воды происходит смещение ξ -потенциала образующихся ферритизированных частиц в электроотрицательную область, что способствует развитию каталитических реакций ферритизации.

Все это в совокупности позволяет осуществлять электрохимический процесс очистки многокомпонентных сточных вод в низкотемпературных условиях ферритизации осадков.

Заключение

Проведенный анализ состояния разработок в области ферритизационных методов очистки многокомпонентных сточных вод от ионов тяжелых металлов позволил оценить это направление как наиболее перспективное благодаря неоспоримым технико-экономическим и экологическим преимуществам по сравнению с другими известными технологиями. Результаты экспериментальных исследований позволили по-новому интерпретировать механизм процессов ферритизации на базе гетерогенного катализа, участие активных радикалов и роль фотокатализа в повышении эффективности этих технологий. С этих позиций обосновано участие добавок магнетита и других шпинельных структур в процессах очистки сточных вод для развития низкотемпературной ферритизации и получения осадков с магнитными свойствами, упрощающих и удешевляющих последующие технологические операции осветления воды, сгущения и обезвоживания шламов, с перспективой их утилизации.

На этой основе предложены новые усовершенствования электро- и гальванохимических технологии водоочистки.

Литература

1. Ковалева О., Ковалев В. Влияние состава и распределения некоторых комплексных соединений d-металлов на их электрохимическое поведение при очистке сточных вод. Материалы XXII Международной Чугаевской конференции по координационной химии. Abstracts. Chișinău, 20-24 iunie 2005. - Chișinău, 2005, p 456.
2. Яковлев С.В., Волков Л.С., Воронов Ю.В. Обработка и утилизация осадков производственных сточных вод. Москва: Химия, 1999. - 488 с.
3. 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.
4. Бибик Е.Е., Бузунов О.В., Грибанов Н.М., Лавров И.С. Исследование кинетики образования коллоидных частиц магнетита // Ж.прикл.хим., 1979, №7, с.1631-1632.
5. Семенов В.В., Варламова С.И., Климов Е.С. Утилизация шламов гальванического производства методом ферритизации // Известия вузов. Химия и химическая технология, 2005, т.48, №2, с.111-112.
6. Ризо Е.Г., Любман И.А., Дмитриев С.Н. Универсальная технология осаждения ионов тяжелых металлов из сточных вод – технология ферритизации // Вода и экология: проблемы и решения, 2006, №3, с.32-37.
7. De Satour C. Magnetic Separation in Water pollution Control, Trans. Magn., Vol. Ma G-9, 3, 1973, p. 314-316.
8. Сычев В.Я., Дука Г.Г. Фундаментальные и прикладные аспекты гомогенного катализа металлокомплексами: Оксидные и пероксидные системы. - Кишинев: Изд.Центр МолдГУ, 2002, ч.1 - 422 с; ч.2 - 366 с.
9. Ковалева О.В. Роль соединений железа в фотокаталитической деструкции 2-аминобензотиазола в водной среде / Studia universitatis. Seria Științe ale naturii, 2010, nr.1(31), p.199-206.
10. Jie-Chung Lou, Yu-Jen Huang, Jia-Yun Han. /Treatment of printed circuit board industrial wastewater by Ferrite process combined with Fenton method //Journal of Hazardous Materials 170 (2009) 620–626.
11. Писаренко А.П., Пospelова К.А., Яковлев А.Г. Курс коллоидной химии. - Москва. Высш.школа. 1964. - 247с.
12. Бибик Е.Е., Бузунов О.В., Скобочкин В.Е. и др. Магнитометрический метод исследования дисперсных ферромагнетиков // Заводская лаборатория, 1980, т. 46, № 7, с. 618-619
13. Ковалев В.В., Ковалева О.В. Теоретические и практические аспекты электрохимической обработки воды с использованием измерительной ячейки. - Кишинев: ИПЦ МолдГУ, 2003, с.276-282.
14. Sommer B.A. and Margerum D.W., Kinetic study of the hydroxoiron(III) dimer. Inorg.Chem., 1970, 9, 2517-2521
15. Covaliov V., Covaliova O. Autocataliza în procesele de epurare a apelor reziduale // Intellectus, 2000, nr.4, p.55-60.
16. Instalație pentru epurarea magnetică a lichidelor // Covaliov Victor, Covaliova Olga. Brevet de invenție nr.2427 MD, G2, C02F. Depozit din 2002.09.09. BOPI, 2004, nr.4.
17. Procedeu de epurare electrochimică a apelor reziduale de ionii metalelor grele // Covaliova Olga. Brevet de invenție nr.3912 MD, G2, C02F 1/461. Depozit din 2008.09.18. Publ. BOPI, 2009, nr.5.
18. Чантурия В.А., Соложенкин П.М. Гальванохимические методы очистки техногенных вод: теория и практика. - Москва: ИКЦ «Академкнига», 2005. - 204 с.
19. Procedeu de epurare galvanochimică a apelor reziduale și instalație galvanocoagulantă pentru realizarea acestuia / Covaliova Olga, Covaliov Victor, Duca Gheorghe, Pepru Solozenkin (Rus.). Brevet de invenție nr.2724 MD, G2 C02F 1/463. Depozit din 2003. 12. 29, BOPI, 2005, nr.3.
20. Instalație pentru epurarea electrochimică a apelor reziduale // Covaliov Victor, Olga Covaliova. Brevet de invenție nr.2144 MD, C2, C02F 1/46. Depozit de 2001.03.30. BOPI, 2003, nr.4.
21. Soluție pentru activarea suprafeței materialelor înainte de metalizări chimice // Victor Covaliov, Olga Covaliova, Natalia Sirbu. Brevet de invenție nr.647 MD, G2 C23C 3 02. Depozit de 1996.05.28/ BOPI, 1996.

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

Prezentat la 03.09.2012