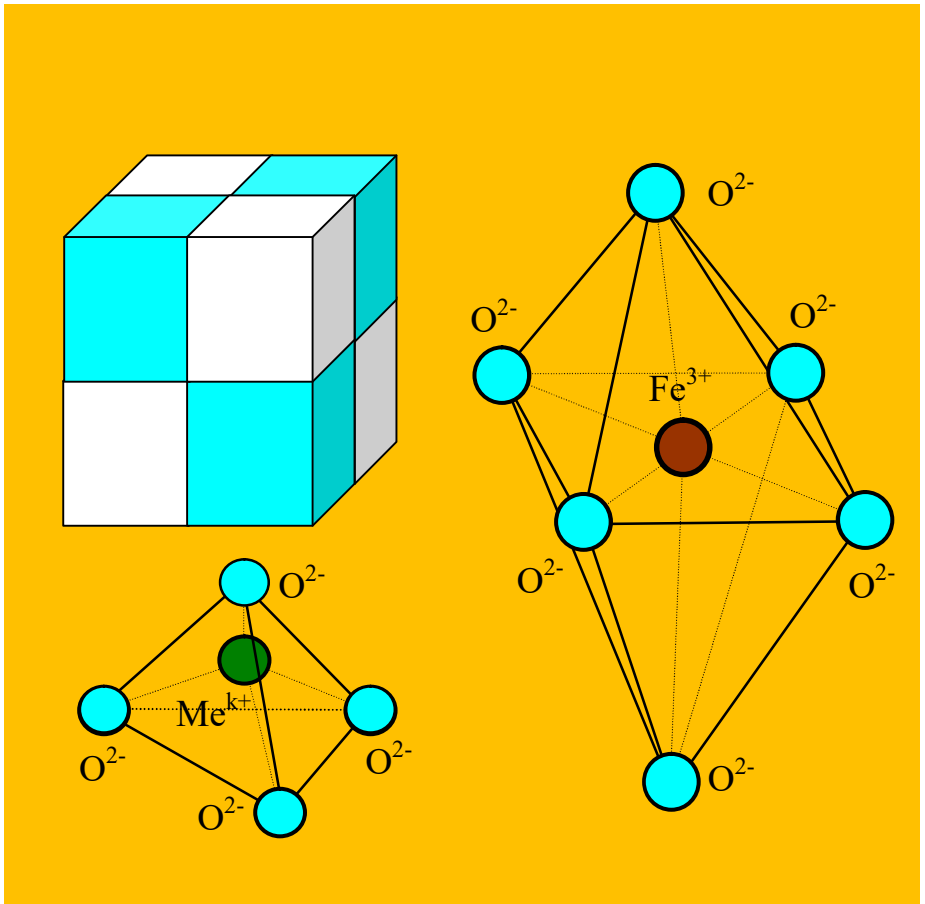


В. М. Радовенчик, О. І. Іваненко,
Я. В. Радовенчик, Т. В. Крисенко



*Застосування феритних
матеріалів в процесах
очищення води*

**В. М. Радовенчик, О. І. Іваненко,
Я. В. Радовенчик, Т. В. Крисенко**

***Застосування феритних
матеріалів в процесах
очищення води***

Біла Церква – 2020

УДК 628.16
Р 78

Рекомендовано Вченою Радою КПІ ім. Ігоря Сікорського, протокол № 4 від 10 березня 2020 р.

Рецензенти:

Петрук В. Г. – доктор технічних наук, професор, Інститут екологічної безпеки та моніторингу довкілля Вінницького національного технічного університету, директор

Кочетов Г. М. - доктор технічних наук, професор, Національний університет будівництва і архітектури, професор кафедри хімії

Р 78 **Радовенчик В. М., Іваненко О. І., Радовенчик Я. В., Крисенко Т. В.** Застосування феритних матеріалів в процесах очищення води. – К: Кондор-Видавництво, 2020. – 215 с.

ISBN 978-617-604-065-2

В монографії викладено основні аспекти процесів очищення води з використанням феритного методу. Детально розглянуто можливі методи формування у водному середовищі дисперсних частинок з магнітними властивостями, в т.ч. і з використанням відпрацьованих електролітів травлення, залежність властивостей таких частинок від умов отримання. Визначені оптимальні умови застосування методу з отриманням оптимальних результатів процесу очищення води від різноманітних забруднень. Висвітлено питання утилізації відпрацьованих частинок в вигляді вторинних продуктів для інших галузей промисловості. Приведено конструкції реального обладнання для реалізації методу, особливості його експлуатації в умовах промислового виробництва.

Для наукових та інженерно-технічних працівників, аспірантів, викладачів та студентів вузів.

ISBN 978-617-604-065-2

© В. М. Радовенчик, О. І. Іваненко,
Я. В. Радовенчик, Т. В. Крисенко

ЗМІСТ

ВСТУП.....	5
1 ОТРИМАННЯ МАГНІТНИХ ЧАСТИНОК ВИСОКОЇ ДИСПЕРСНОСТІ У ВОДНОМУ СЕРЕДОВИЩІ.....	8
1.1 Матеріали з магнітними властивостями.....	8
1.2 Отримання магнітних частинок високої дисперсності шляхом окислення іонів Fe^{2+}	13
1.2.1 Окислення іонів Fe^{2+} киснем повітря.....	14
1.2.2 Отримання магнетиту шляхом окислення заліза (II) хлором.....	38
1.2.3 Отримання магнітних частинок з використанням іонів Cu^{2+}	41
1.2.4 Отримання магнітних частинок з використанням розчинів хроматів.....	46
1.2.5 Окислення іонів заліза (II) сумішшю повітря та NH_4NO_3	52
1.2.6 Окислення заліза нітробензолом.....	53
1.2.7 Окислення іонів заліза (II) електричним струмом.....	54
1.3 Отримання магнітних частинок високої дисперсності із суміші солей двох- та трьохвалентних металів.....	58
1.3.1 Осадження магнітних частинок з суміші розчинів солей заліза (II) та (III).....	59
1.3.2 Отримання магнітних часток із суміші розчинів інших металів.....	71
1.4 Отримання магнітних частинок шляхом відновлення частини сполук заліза (III).....	76
1.5 Основні властивості дисперсних частинок.....	77
1.5.1 Розчинність магнітних частинок.....	77
1.5.3 Дисперсність магнітних частинок.....	91
1.5.4 Магнітні властивості феритових частинок.....	95
1.5.5 Вологість осадів феритів.....	97
2 ЕФЕКТИВНІСТЬ ОБРОБКИ ВОДИ ФЕРИТНИМ МЕТОДОМ.....	100
2.1 Дослідження ефективності видалення іонів важких металів з водних розчинів феритним методом.....	100
2.1.1 Видалення іонів заліза з водних розчинів феритним методом.....	100
2.1.2 Видалення іонів хрому (VI) з водних розчинів феритним методом.....	116

2.1.3 Видалення іонів міді (II) з водних розчинів феритним методом.....	122
2.1.4 Видалення іонів нікелю з водних розчинів феритним методом.....	128
2.1.5 Дослідження ефективності видалення іонів цинку з водних розчинів феритним методом.....	135
2.1.6 Спільне видалення іонів важких металів з водних розчинів феритним методом.....	140
2.2. Дослідження ефективності видалення ізотопів цезію-137 з водних розчинів феритним методом	146
2.3. Технології очищення феритним методом стічних вод, що містять іони важких металів та радіонукліди	151
2.3.1 Технологія знезалізнення води при незначній концентрації іонів заліза	152
2.3.2 Технологія утилізації висококонцентрованих залізовмісних стічних вод	152
2.3.3 Технологія спільної утилізації залізо- та хроматвмісних розчинів	154
2.3.4 Технологія спільної переробки залізо- та мідьвмісних розчинів.....	154
2.3.5 Технологія обробки нікельвмісних стічних вод	155
2.3.6 Технологія обробки цинковмісних стічних вод.....	155
2.3.7 Технологія очищення стічних вод, що містять суміш іонів важких металів.....	156
2.3.8 Технологія очищення феритним методом стічних вод, що містять радіоізотопи цезію -137	156
3 УТИЛІЗАЦІЯ ОСАДІВ ВІД ОЧИСТКИ ВОДИ ФЕРИТНИМ МЕТОДОМ	158
3.1 Дослідження фазового складу осадів, отриманих в оптимальних умовах.....	159
3.2 Інтенсифікація процесів відокремлення осаду при очищенні води феритним методом	163
3.3 Використання шламів феритної очистки в процесах виготовлення будівельних матеріалів та конструкцій	169
3.4 Використання магнітних частинок для отримання магнітних матеріалів	184
3.5 Утилізація відпрацьованих шламів в металургії	187
3.6 Інші напрямки утилізації.....	187
ПЕРЕЛІК ПОСИЛАНЬ.....	192

ВСТУП

Мало в кого викликає сумнів той факт, що знищуючи навколишнє середовище сьогодні, людство ставить під сумнів своє благополуччя не тільки в майбутньому, а й вже тепер. Екологічні проблеми набули такої гостроти і актуальності, що не залишають суспільству часу на роздуми. У людства не залишилося часу для того, щоб прийняти радикальні міри по оздоровленню навколишнього середовища, виробити нові погляди на відношення з природою. Початок 21 століття може стати початком розпаду суспільства, причиною якого будуть результати антропогенної діяльності людини.

Забруднення гідросфери стоїть в одному ряду з такими глобальними проблемами як парниковий ефект, кислотні дощі та зменшення товщини озонового шару. При цьому основну частину стічних вод, що забруднюють гідросферу, складають промислові стічні води, котрі відрізняються підвищеною токсичністю і шкідливо впливають на навколишнє середовище при самих мінімальних концентраціях забруднень в них. Окремий клас забруднень складають радіонукліди, актуальність вилучення яких з води особливо зростає у зв'язку з аварією на ЧАЕС та інтенсивним розвитком атомної енергетики. Тому основні зусилля по попередженню забруднення гідросфери спрямовані на очищення стічних вод та багаторазове їх використання для промислового водопостачання. В той же час, нові ефективні технології очищення стічних вод розробляються досить повільно, а традиційні не завжди забезпечують необхідну ступінь очищення. Так, найбільш поширені реагентні методи у виробничих

умовах рідко забезпечують рівень ГДК на скид в каналізацію чи, тим більше, у відкриті водоймища, і не сприяють поліпшенню екологічної ситуації, так як виробництво, транспортування та приготування реагентів завжди пов'язано із забрудненням навколишнього середовища. Не можна не брати до уваги і вторинне забруднення очищеної води.

Традиційні технології очищення води від шкідливих домішок в переважній більшості випадків потребують будівництва значної кількості високооб'ємних споруд, великої витрати хімічних реагентів, відрізняються значною тривалістю технологічного циклу. Окрему проблему складає зневоднення та утилізація великих об'ємів отримуваних осадів. Наявність у воді забруднень різного характеру та фізико-хімічних властивостей потребує застосування багатоступінчатої системи очищення, кожна ступінь котрої орієнтована на видалення лише визначеного виду забруднень. Такі системи, в цілому, потребують досить значних як капітальних, так і експлуатаційних витрат.

Значна частина технологічних процесів очищення води базується на формуванні у водному середовищі дисперсної твердої фази, котра здатна включати забруднення до своєї структури або сорбувати їх та видаляти за межі обробленого об'єму води. Для реалізації такого процесу найчастіше використовують коагулянти та флокулянти. Крім значної вартості реагентів, утворену тверду фазу відділяють від води відстоюванням, фільтруванням, центрифугуванням, що суттєво збільшує тривалість технологічного процесу та його вартість. Тому дослідження в галузі підвищення ефективності освітлення води та її здешевлення продовжуються.

Одним з напрямків в цій галузі є використання магнітного поля в процесах обробки води. На сьогодні вже розроблено кілька методів такої обробки. В [1, 2] запропоновано класифікацію таких методів, виходячи із наявності в очищуваній воді матеріалів з магнітними властивостями. З цієї точки зору можна виділити наступні методи:

- **магніто - фільтраційний метод** (пряме фільтрування) - застосовується для видалення з рідин з допомогою магнітного поля частинок з магнітними властивостями;

- **магніто - сорбційний метод** (непряме фільтрування) - передбачає додавання у воду, котра підлягає очищенню, попередньо отриманих магнітних часток з метою осадження на їх поверхні шкідливих забруднень;

- **феритний метод** - базується на здатності сполук заліза формувати у водних розчинах при визначених умовах частки з магнітними властивостями – ферити, та включати до їх структури чи сорбувати на поверхні різноманітні домішки із стічних вод;

- **метод магнітних іонітів** - передбачає використання в процесах очищення води різноманітних іонітів, яким надано відповідною обробкою магнітних властивостей.

Згідно з приведеною класифікацією, ця робота буде торкатися лише феритного методу, який на сьогодні ще не отримав широкого розповсюдження, однак має ряд суттєвих переваг перед традиційними реагентними методами. Найбільш придатний феритний метод для очищення стічних вод гальванічних виробництв, що містять іони важких металів. При цьому в результаті застосування методу не лише забезпечується надійна фіксація забруднень в структурі твердих частинок, а й формується тверда фаза із сильними магнітними властивостями, що дозволяє ефективно видаляти тверду фазу з водного середовища магнітним полем.

Метод також має ті переваги, що в більшості випадків осад може бути використаний, як сировина для різних галузей промисловості. Найбільш реально використовувати ці осади для отримання феритів та пігментів, що досить успішно проводиться вже в даний час. Зважаючи на те, що залишкові концентрації забруднювачів в очищеній воді нижче ГДК, вода може бути скинута в каналізаційну систему міст.

Незважаючи на те, що сьогодні в Україні працює кілька промислових установок з використанням феритного методу очищення води, практично відсутні публікації щодо наукових основ цього методу та його ефективності. Дана робота є першою узагальнюючою працею в цій галузі і покликана забезпечити читачам розуміння основних аспектів феритного методу.

1 ОТРИМАННЯ МАГНІТНИХ ЧАСТИНОК ВИСОКОЇ ДИСПЕРСНОСТІ У ВОДНОМУ СЕРЕДОВИЩІ

Суть феритного методу очищення води полягає в обробці рідкої фази відповідними реагентами, котрі при подальшому регулюванні умов в розчині зумовлюють формування високодисперсних частинок з магнітними властивостями. Тому для початку необхідно вяснити, які сполуки мають магнітні властивості та умови їх утворення у водних розчинах. Магнітні частинки високої дисперсності широко використовуються в різних галузях промисловості. Тому процеси отримання таких частинок досить добре вивчені. Більшість із них описані нами в [3]. Разом з тим, застосування таких частинок в якості бази для видалення забруднень з водного середовища, розвинулось лише в останні два-три десятиліття, а властивості таких частинок детально не вивчені зовсім. Зважаючи на особливості феритного методу, дана глава включає процеси отримання магнітних частинок лише методами хімічної конденсації. Читачам, котрих зацікавлять інші методи отримання магнітних частинок, можна порекомендувати [3], де є досить широкий перелік літературних джерел зі згаданих питань. Варто лише зауважити, що переважна більшість інших методів отримання магнітних частинок є малопродуктивними і непридатними для застосування в процесах очищення води.

1.1 Матеріали з магнітними властивостями.

З точки зору магнітних властивостей всі сполуки, котрі існують на Земній кулі в нормальних умовах, можна розділити на дві великі

групи: слабо- та сильномагнітні. До першої групи належать речовини, магнітні властивості котрих мало відрізняються від магнітних властивостей вакууму і носять назву пара- та діамагнетиків. Друга група складена трьома основними класами сполук:

- феромагнетики;
- антиферомагнетики;
- феримагнетики.

Всі ці речовини відрізняються від інших впорядкованістю напрямків атомних магнітних моментів. Для *феромагнетиків* всі атомні магнітні моменти паралельні і направлені в один бік (рис. 1.1) [4]. У випадку *антиферомагнетиків* спостерігається повна компенсація атомних магнітних моментів і сумарний магнітний момент дорівнює нулю. Якщо атомні магнітні моменти скомпенсовані в речовині не повністю, то і сумарний магнітний момент буде відмінний від нуля. Такі речовини отримали назву *феримагнетиків* або некомпенсованих антиферомагнетиків. З усіх трьох класів лише феро- та феримагнетики мають сумарний магнітний момент, значно відмінний від нуля, а значить, мають хороші магнітні властивості. Найбільш характерними представниками феромагнетиків є тріада залізо-нікель-кобальт. Порошки, отримані з цих металів, мають відмінні магнітні властивості, але використовуються в процесах очищення води досить рідко. Пов'язано це, перш за все, з низькою сорбційною здатністю таких порошоків та труднощами їх отримання. Більш придатними з цієї точки зору є феримагнетики.

Назва цього класу магнетиків походить від терміну “ферити”, котрий включає окремі складні сполуки на основі оксидів заліза [5]. У феромагнетиках хвильові функції сусідніх електронів двох атомів перекриваються, в результаті чого магнітні моменти цих атомів орієнтуються паралельно і в один бік (рис. 1.2, а) [6]. До складу феримагнетиків входить іон O^{2-} , котрий не має магнітного моменту і лежить між іонами металу. Взаємодія між суміжними іонами металу може відбуватися лише шляхом їх взаємодії з електронною оболонкою іону O^{2-} (рис. 1.2, б). Така взаємодія носить назву опосередкованої. Незважаючи на наявність немагнітної проміжної

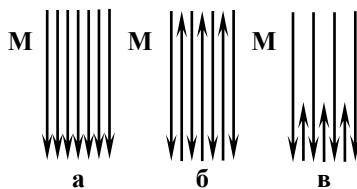


Рис. 1.1. - Магнітна структура різноманітних речовин:

- а - феромагнетики;
- б - антиферомагнетики;
- в - феримагнетики;

(*M* - атомний магнітний момент)

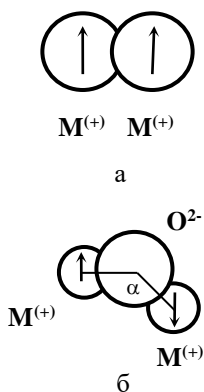
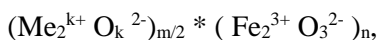


Рис. 1.2. - Обмінна взаємодія між магнітними іонами:
а - безпосередня;
б - опосередкована

ланки, сила такої взаємодії мало відрізняється від аналогічної в металах і тим більша, чим кут α ближчий до 180° .

При застосуванні методу хімічної конденсації в результаті процесу отримують суспензію високодисперсних частинок фериту. В загальному випадку ферити - це сполуки оксиду заліза Fe_2O_3 з оксидами інших металів. Їх склад можна описати формулою [7]:



де : Me - іон металу ; k - валентність металу ; m та n - цілі числа.

На думку деяких авторів [8], формула $MeO*Fe_2O_3$ є не зовсім вірною, оскільки не відображає дійсну будову феритів. В той же час, таке позначення стало традиційним. Переважна більшість науковців користуються саме ним,

розуміючи, що ферити – це хімічні сполуки, а не прості суміші відповідних оксидів.

Розрізняють кілька типів структур феритів. Ми обмежимося розглядом лише феритів зі структурою природного мінералу шпінелі, що має склад $MgAl_2O_3$ – ферошпінелі. Таке обмеження викликано тим, що частинки цих феритів мають яскраво виражені магнітні властивості, їх можна отримати так званим "мокрим" методом, а їх застосування в процесах очищення стічних вод найбільше вивчено. В подальшому викладенні матеріалу під назвою ферит будемо розуміти сполуки якраз такої структури.

Ферити є сполуками кристалічної структури. Основу їх кристалічної решітки складають аніони O^{2-} . В проміжках між ними розміщуються катіони заліза Fe^{3+} та катіони металів Me^{k+} . Елементарна комірка такої сполуки являє собою куб, складений з 8 молекул $MeO*Fe_2O_3$. Вона містить 32 аніони O^{2-} , між котрими утворюється 64 тетраедричні та 32 октаедричні пустоти. 8 тетраедричних пустот зайняті катіонами металів Me^{k+} , а 16 октаедричних - катіонами заліза Fe^{3+} . Очевидно, що таке розміщення характерне для ідеалізованої структури. В реальних сполуках положення складових кристалічної решітки може зміщуватись

відносно ідеальних. Для ідеальної структури співвідношення катіонів металів та аніонів кисню рівне 0.75, а співвідношення катіонів Me^{k+} та катіонів Fe^{3+} - 0.5. Катіон Me^{k+} може бути представлений катіонами металів Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Mn^{2+} , Zn^{2+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} , Mg^{2+} та іншими. У випадку, коли катіон Me^{k+} представлений іоном Fe^{2+} , при конденсації утворюється сполука $FeO \cdot Fe_2O_3$, що відповідає будові природного магнетиту. Часто цю сполуку записують як Fe_3O_4 . Як свідчать дослідження [9], природний магнетит містить 31.03 % FeO та 68.97 % Fe_2O_3 . Він відомий людству ще 2500 років тому, і саме з його допомогою людство знайомилось з магнітними явищами [10]. При синтезі магнетиту встановлено, що максимальні магнітні властивості мають частинки, отримані при співвідношенні $K = [Fe^{2+}] / [Fe^{3+}] = 0.5$, тобто, у відповідності із співвідношенням в магнетиті природного походження. Очевидно, що при такому співвідношенні магнетит має найбільш впорядковану структуру. Незважаючи на те, що магнетит всесторонньо досліджено, є розбіжності навіть в значеннях основних його характеристик. Так, щільність його, визначена різними авторами і різними методами, коливається в межах від 4.0-4.6 [11, 12] до 5.21 $г/см^3$ [13]. Вірогідніше всього, такі розбіжності пов'язані з використанням в одних випадках магнетитів, отриманих штучно, а в інших - природних, а також із застосуванням різних методів вимірювання. При визначенні щільності рентгенівським методом її величина склала 5.2 $г/см^3$ [14]. Приблизно таке ж її значення приведено і в [15]. Природний магнетит - мінерал чорного кольору з синюватим відтінком та напівметалевим блиском. По мінералогічній шкалі його твердість становить 5.5 - 6.0. Постійна кристалічної решітки α сягає 8.39 Å . Частинки магнетиту, осаджені з розчинів солей металів лугом, мають кубічну або сферичну форму. Електрична провідність магнетиту на кілька порядків нижча від провідності металів і становить $2 \cdot 10^2 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ [16].

Магнетит - досить стійка сполука. При низьких температурах (біля 118 К) структура його в результаті розупорядкування набуває ромбічної форми, що супроводжується незначними змінами об'єму [13]. При нагріванні на повітрі до 150 $^{\circ}\text{C}$ магнетит переходить в оксид заліза Fe_2O_3 [14]. За іншими відомостями такий перехід відбувається при 230 $^{\circ}\text{C}$ і в магеміт $\gamma\text{-}Fe_2O_3$ [17]. В той же час нагрівання без доступу повітря до 800 $^{\circ}\text{C}$ не викликає таких змін [14]. Експериментально встановлено, що швидкість окислення магнетиту помітно зростає, починаючи з 60 $^{\circ}\text{C}$ і досягає максимуму при 230 $^{\circ}\text{C}$.

При високих температурах ($>500\text{ }^{\circ}\text{C}$) він повністю переходить в $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ [18]. При $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ магнетит трансформується в модифікацію оксиду заліза - гематит $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. За даними [17] такий перехід відбувається при $520\text{ }^{\circ}\text{C}$. Збільшення температури вище $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ знову призводить до утворення магнетиту, причому, якщо при $1100\text{ }^{\circ}\text{C}$ його концентрація в суміші складає 20% , то при $1200\text{ }^{\circ}\text{C}$ - практично 100% . Як свідчать автори [19], магнетит нерозчинний в воді ні при 20 , ні при $100\text{ }^{\circ}\text{C}$. Згідно [15] він також нерозчинний в етиловому спирті, диетиловому ефірі та слабо реагує з кислотами.

Відносно інших сполук тріади залізо-кобальт-нікель відомо, що аналогічна магнетиту сполука характерна лише для кобальту - Co_3O_4 . Термографічні, рентгенографічні та інші методи фізико - хімічного аналізу не виявили в системі нікель - кисень наявності окису - закису нікелю [21]. Очевидно, це пов'язано з тим, що вищі оксиди нікелю навіть при звичайній температурі та тискові термодинамічно нестійкі [22].

Основні магнітні властивості окремих феритів приведені в таблиці 1.1 [10].

Таблиця 1.1 - Основні характеристики простих феритів

Сполука	Точка Кюрі, $^{\circ}\text{C}$	Максимальна магнітна проникність, Гн/м	Коерцитивна сила, А/м
FeFe_2O_4	585	70	238,8
MnFe_2O_4	300	250	31,8 – 79,6
NiFe_2O_4	590	30	389 – 796
CoFe_2O_4	520	1.1	31840
CuFe_2O_4	455	90	119,45
MgFe_2O_4	440	60	875,6

Крім магнетиту, магнітні властивості характерні і для інших сполук заліза, причому, значну роль тут відіграє температура (рис.1.3) [23]. Не проявляють магнітних властивостей $\alpha\text{-FeOOH}$, $\beta\text{-FeOOH}$, $\text{Fe}(\text{OH})_3$, оскільки при нагріванні вони трансформуються в неметалевий $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Хоча подібна сполука, порошок $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, має магнітні властивості. Вважається, що його кристалічна структура аналогічна шпінелі, але з незаповненими іонами заліза вакантними вузлами решітки [10]. В магнітному полі в 1.0 Тл намагніченість Fe_2O_3

складає $0,046 \text{ A}\cdot\text{м}^2/\text{кг}$, тоді як для магнетиту вона сягає $7,7 \text{ A}\cdot\text{м}^2/\text{кг}$ [24]. Намагніченість насичення монолітного магнетиту становить $480 \text{ Гс}/\text{см}^3$ [25]. Властивості частинок синтетичного магнетиту буде описано пізніше.

Суть процесів хімічної конденсації, котрі ми будемо розглядати нижче, полягає в тім, що із суміші розчинів солей відповідних металів при встановлених співвідношеннях лугом осаджуються магнітні частинки високої дисперсності. На даний час таких процесів розроблено досить багато, але розрізняються вони, в основному, лише способом отримання в розчині необхідного співвідношенням іонів металів.

γ - FeOOH							
δ - FeOOH							
γ - Fe ₂ O ₃							
Fe ₃ O ₄							
FeCO ₃							
Температура, °C	100	200	300	400	500	600	

Рис. 1.3. - Зміна магнітних властивостей сполук заліза при нагріванні (заштрихована область - наявність магнітних властивостей)

Можна виділити такі основні способи отримання в розчині необхідної концентрації відповідних металів :

- окислення визначеної частини іонів Fe^{2+} ;
- механічне змішування розчинів солей двовалентних металів та тривалентного заліза;
- відновлення визначеної частини іонів Fe^{3+} .

1.2 Отримання магнітних частинок високої дисперсності шляхом окислення іонів Fe^{2+}

В основі процесу отримання магнітних частинок високої дисперсності вказаним методом лежить реакція окислення заліза (II) в залізо (III) до співвідношення їх концентрацій, необхідних для висадження в розчині кристалічного осаду з магнітними властивостями - магнетиту. При цьому окислювачами можуть виступати самі різні речовини.

Вперше цей метод було запропоновано використовувати ще в 30-ті роки 20-го століття для отримання гідрозакису заліза, але в зв'язку з проблемами видалення осаду з маточного розчину він не набув широкого застосування. Пізніше було запропоновано отримувати таким методом магнетит, що дозволило значно прискорити процес зневоднення осаду [11]. В даний час цей метод має промислове значення і досить широко використовується для переробки відпрацьованих травильних розчинів (ВТР), що містять, в основному, солі заліза (II).

Вивченню процесів отримання магнетиту приділено досить багато уваги, але в зв'язку з труднощами при виявленні проміжних продуктів та їх співвідношень вони навіть на сьогоднішній день досліджені і описані далеко недостатньо.

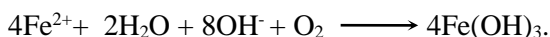
1.2.1 Окислення іонів Fe^{2+} киснем повітря

Процес окислення заліза (II) проходить у відповідності з досить складними рівняннями [26]. Можна стверджувати, що і утворення магнетиту в значній мірі буде залежати від початкових концентрацій іонів заліза, рН середовища, температури, кількості кисню, вмісту солей та інших домішок. Кількість кисню, котра необхідна для окислення заліза (II), може бути розрахована по залежності:

$$G_k = 1,5 * 0,143 [Fe^{2+}] \approx 0,2 * [Fe^{2+}],$$

де: 1.5 - коефіцієнт надлишку кисню, необхідний для прискорення окислення; 0,143 - стехіометричні витрати кисню, мг на окислення 1 мг заліза (II).

За низьких концентрацій іонів заліза в розчині при суміщенні нейтралізації та окислення, утворення $Fe(OH)_3$ проходить згідно рівняння [27]:



У випадку значної концентрації іонів Fe^{2+} тверда фаза, що осаджується, представлена основними солями різного складу. Рівняння реакції в такому випадку значно ускладнюються, а приведені вище не відповідає сумарному механізму окислення. Як стверджують автори [28], окислення $Fe(OH)_2$ киснем є реакцією

першого порядку з константою швидкості $K=5,08 \text{ дм}^3/\text{год}$. При цьому середня швидкість хімічної реакції при зміні концентрації заліза (II) від C_n до C_k описується рівнянням:

$$G = \frac{K(C_n^{n+1} - C_k^{n+1})}{(n+1)(C_n - C_k)}$$

де: $n=1$.

Такої ж думки дотримуються і автори [27], які процес окислення описують рівнянням:

$$K_1 = \frac{2.3}{\tau} * \lg \frac{C_0}{C_\tau}$$

де: τ - час від початку реакції; C_0 та C_τ - початкова та змінна концентрації іонів Fe^{2+} .

Відмічено також вплив на швидкість окислення концентрації OH^- -іонів. Цей вплив описується рівнянням:

$$K_1 = \frac{[\text{OH}^-]}{a + b[\text{OH}^-]} \quad (1.1)$$

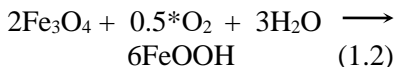
де: $a = 52.5 \cdot 10^{-9}$; $b = 36$; K_1 - константа швидкості першого порядку.

Однак, така думка підтримується не завжди. Інші автори [29] стверджують, що реакція має другий порядок по концентрації Fe^{2+} . Але в будь-якому випадку, на думку більшості авторів, окислення двохвалентного заліза повинно проходити через утворення гідроксиду $\text{Fe}(\text{OH})_2$, котрий легко окислюється до $\text{Fe}(\text{OH})_3$ [30]. В кислому середовищі окислення можливе лише з використанням KMnO_4 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, HNO_3 та ін.

Необхідно враховувати також той факт, що отримання магнетиту з хорошими магнітними властивостями можливе лише при строго визначених умовах. Однією з таких умов є забезпечення такої швидкості окислення заліза (II), яка б не перевищувала швидкості утворення магнетиту. В протилежному випадку магнетит окислюється в процесі аерації [31, 32]:

**Таблиця 1.2 - Осадження
сполук заліза**

Сполука	pH повного осадження
α - FeOOH	3
β - FeOOH	4
γ - FeOOH	5
Fe(OH) ₃	4,9
Fe ₃ O ₄ *4H ₂ O	9,5
Fe(OH) ₂	10



Аналогічні сполуки можуть утворюватись і при окисленні двохвалентного заліза в випадку, коли показник pH не відповідає необхідній для утворення магнетиту величині. Згідно [33], різні сполуки заліза мають досить різні показники pH, при яких вони повністю осаджуються (табл. 1.2). Все це

необхідно враховувати в процесах отримання магнетиту, особливо, якщо погодитись з механізмом його утворення шляхом взаємодії Fe(OH)₂ та Fe(OH)₃.

Детальні дослідження сполук, що утворюються при різних pH в випадку окислення заліза (II) киснем, були проведені ще в 50-х роках минулого століття [34]. Було встановлено, що визначальний вплив справляє кількість луку, котра додається в початковий розчин для коригування pH. Виявлено, що при pH < 5.2 суміш сульфату заліза (II) та NaOH має властивості буферу. При збільшенні pH до 5.2 - 5.4 в розчині утворюється γ - FeOOH. Точка А (рис. 1.4) відповідає значенню ізометричної точки γ - FeOOH (pH=5.2-5.4).

Подальше підвищення показника pH призводить до того, що γ - FeOOH набуває негативного заряду і, на думку авторів, взаємодіючи з Fe(OH)₂, здатне утворювати магнетит. Тут також важливо відмітити, що Fe(OH)₂ з ізометричною точкою в районі pH=11.5-12.4, має виключно лужні амфотерні властивості, чим і надає γ -FeOOH від'ємного заряду. Така ситуація зберігається до точки Б, де pH \approx 12. При pH > 12.4 результатом окислення заліза (II) стає α -FeOOH. При цьому магнетит не утворюється по тій причині, що високе значення pH позбавляє Fe(OH)₂ можливості мати позитивний заряд, як це мало місце у випадку утворення магнетиту при більш низьких pH. Оскільки магнетит не утворюється, то Fe(OH)₂ повністю окислюється до α -FeOOH. Подальше збільшення концентрації луку призводить до зниження швидкості окислення, що пов'язують зі зменшенням розчинності кисню в сильнолужних розчинах. Аналогічна ситуація, як видно з рис. 1.4, характерна і для сильноокислих розчинів. При pH < 0.3

швидкість окислення знижується практично до нуля. Таким чином, встановлено, що утворення магнетиту можливе в діапазоні рН = 5.4 - 11.5. Максимальні магнітні властивості мають частки, котрі отримані при рН=6.8.

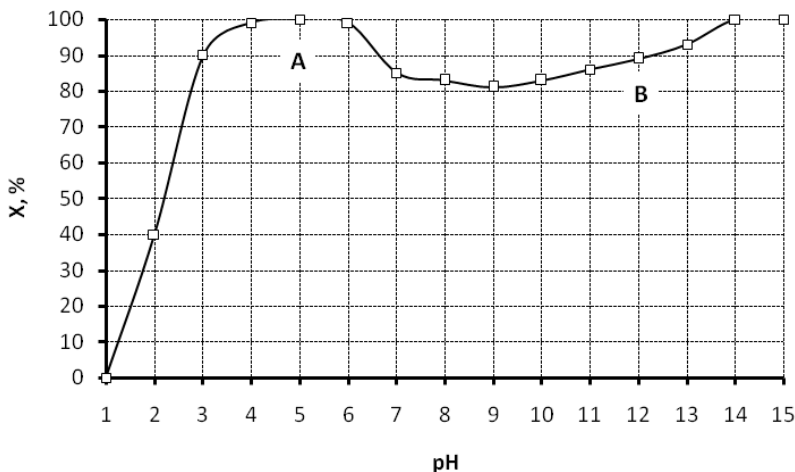


Рис. 1.4. - Ступінь окислення $\text{Fe}(\text{OH})_2$ (X) при різних значеннях рН (окислення протягом 3 годин струменем повітря при $t=18\text{ }^\circ\text{C}$ і витраті $100\text{ дм}^3/\text{год}$ розчину з вмістом $30\text{ г}/\text{дм}^3\text{ FeSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$)

Подібні результати отримані і авторами [35]. Встановлено, що при рН = 12.5-13.5 в розчині утворюється переважно α - FeOON , при рН = 7-8 - Fe_3O_4 , а при рН = 6-6.5 - γ - FeOON . Швидке окислення в присутності перекису водню призводить до утворення β - FeOON . Цю ж сполуку можна отримати при повільному окисленні іонів Fe^{2+} на повітрі чи в присутності іонів Cu^{2+} та PO_4^{2-} .

Подальші дослідження дозволили також встановити, що швидкість окислення залежить і від концентрації іонів заліза. Так, при концентрації іонів Fe^{2+} більше $200\text{ мг}/\text{дм}^3$ при рН = 5.5 механізм окислення має нульовий порядок, а при концентрації менше $200\text{ мг}/\text{дм}^3$ - перший порядок по іонах Fe^{2+} [36]. При концентраціях іонів Fe^{2+} більше $1800\text{ мг}/\text{дм}^3$ реакція окислення лімітується концентрацією розчиненого кисню. Максимальна швидкість насичення розчину киснем складає $14\text{ мг}/\text{дм}^3\cdot\text{хв}$. Авторами вона була отримана в результаті турбінної аерації. В таких умовах в розчині швидкість

окислення Fe^{2+} може сягати $100 \text{ мг/дм}^3 \cdot \text{хв}$. Відмічено також значний вплив температури на процес окислення. Пов'язано це з тим, що при 4°C лімітуючою стадією є сама реакція окислення, а при 21°C - швидкість переносу кисню. При рециркуляції осаду швидкість переносу кисню не лімітує швидкість реакції. Такі висновки збігаються і з думками інших авторів.

Значний вплив на процес отримання магнетиту спричиняє швидкість окислення заліза (II). Для отримання якісного магнетиту більш придатним є повільне окислення [37]. При цьому магнетит утворюється як в слабко- ($\text{pH} \approx 8.5$), так і в сильнолужних ($\text{pH} \approx 13$) розчинах. При $\text{pH} < 5$ у випадку використання кисню повітря окислення проходить дуже повільно [38], а в інтервалі $\text{pH} = 5-7$ змінюється досить суттєво (рис. 1.5).

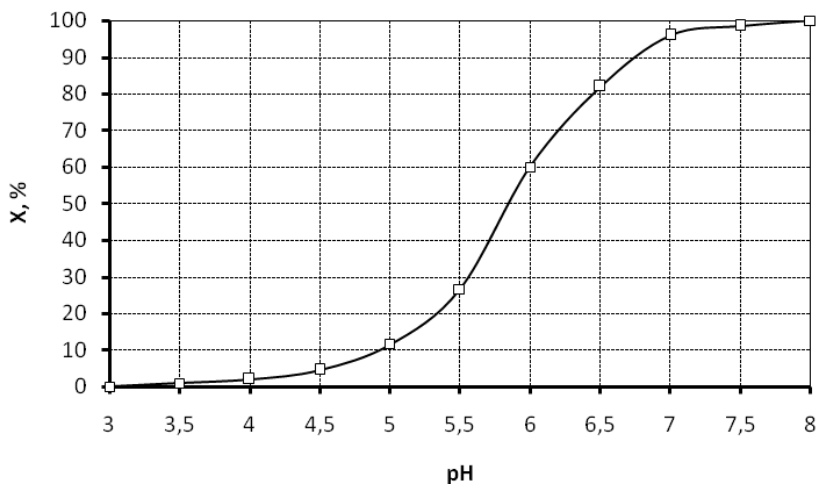


Рис. 1.5. - Зміна ступеню окислення двоцвалентного заліза (X) в залежності від pH

Оскільки підвищення pH призводить до гідратації іонів заліза, то вважається, що підвищення швидкості окислення зумовлено значною адсорбційною здатністю гідрату закису заліза по відношенню до кисню. Як свідчать результати досліджень [39], при аерації розчину, котрий містить по $0.5 \text{ г/дм}^3 \text{ Fe}^{2+}$ та H_2SO_4 при температурі 20°C найбільш інтенсивно проходить утворення магнетиту в розчині з $\text{pH} = 7.2$. При збільшенні pH до 10.1 час, протягом якого досягається максимальна намагніченість осаду, зростає з 35 до 190 хв. Пізніші

дослідження [31] показали, що оптимальним є інтервал $7 < \text{pH} < 9$. Але вже при $\text{pH} = 9$ необхідний час аерації для отримання осаду з максимальними магнітними характеристиками в 1.5 рази перевищує цей же показник при $\text{pH} = 8.5$. Результати досліджень інших авторів [11] свідчать, що при підвищенні pH з 8 до 10 швидкість окислення заліза (II) зростає в 1.5 рази, а швидкість утворення магнетиту сповільнюється. При $\text{pH} = 10 - 11$ проходить переокислення магнетиту. Розрахунки, котрі базуються на коефіцієнті переносу кисню та концентрації насичення, визначають оптимальні величини pH для отримання магнетиту при $40\text{ }^\circ\text{C}$ в інтервалі 11.5 - 12.5 або нижче, а при $60\text{ }^\circ\text{C}$ - в інтервалі 11.5 - 13 або вище [40]. При цьому залежність між виходом магнетиту (X) та часом окислення (Θ) описується рівняннями:

$$dx/d\Theta = K(1-X)^2, \quad \text{або} \quad 1/(1-X) = K \cdot \Theta + 1,$$

де: K залежить від температури.

Такі різні висновки навіть в оптимальних границях pH ще раз свідчать про складність процесів, котрі проходять при утворенні магнетиту і надзвичайну чутливість їх до різноманітних зовнішніх та внутрішніх факторів.

Порівняння енергії активації процесів окислення заліза (II) та утворення магнетиту показує, що перша майже в два рази менша другої (41.5 та 70 кДж відповідно) [41]. З підвищенням температури швидкість утворення магнетиту зростає значно більше, ніж швидкість окислення. Тому, регулюючи pH та температуру, можна отримувати якісні продукти реакції.

Той факт, що при переробці розчинів заліза по даній технології в них паралельно проходить, як мінімум, два досить складні процеси - окислення заліза (II) в залізо (III) та утворення магнетиту - не дозволяє оперативно контролювати хід реакції. Недоліком описаного процесу є також те, що у випадку, коли реакція не буде вчасно зупинена, можливе переокислення осаду і погіршення його властивостей. При низьких pH може спостерігатися перехід іонів заліза в маточний розчин.

Очевидно, що цю проблему можна просто вирішити шляхом повного окислення 2-х об'ємів розчину та змішування отриманої суміші з 1-м об'ємом неокисленого розчину [39]. При цьому витримується стехіометричне співвідношення, а коригуванням pH

добиваються утворення магнетиту. Така методика дійсно досить проста, але збільшує стадійність процесу, потребує додаткового обладнання, виробничих площ та матеріальних затрат, що не завжди можливо в виробничих умовах. Тому розробка ефективних експрес-методів контролю утворення магнетиту в розчині досить актуальна для впровадження цієї технології більш широко. Не можна сказати, що раніше цьому питанню не приділялось уваги. Але метод, запропонований, наприклад, авторами [42], що передбачає хімічний аналіз продуктів розчинення осаду в 0,001 М розчині сірчаної кислоти, не можна назвати експресним, так як в окремих випадках його тривалість може перевищувати тривалість самого процесу переробки залізомістких розчинів. При початковій концентрації іонів заліза (II) в розчинах, що утилізуються, більше 20-30 г/дм³ хід реакції можна контролювати шляхом вимірювання приросту індуктивності котушки при внесенні в її робочий об'єм отриманої суміші. Такі вимірювання потребують мало часу, а характер зміни індуктивності дозволяє визначити момент, коли необхідно припинити продування повітря. При менших концентраціях цей метод не дає позитивних результатів через низькі магнітні властивості отримуваної суспензії. Проведені нами дослідження показали [43], що контролювати процес утворення магнетиту можна шляхом вимірювання Eh [44, 45].

На першому етапі було вивчено зміну показника рН при продуванні повітря через розчин. Для цього розчин, що містив 2 г/дм³ іонів Fe²⁺, нейтралізували до необхідного рН та продували повітря з витратою 0,5 дм³/хв протягом 45 хв, реєструючи зміну рН. Після цього суміш відстоювалася протягом 1 години і вимірювався об'єм осаду та концентрація іонів заліза в маточному розчині. Як виявилось, в процесі аерації розчину при різних початкових рН (рН_п) цей показник змінюється по різному (рис. 1.6), але виявити якісь закономірності таких змін не вдалося.

В діапазоні рН_п = 7,5-8,0 осад має темно-зелений колір без магнітних властивостей, а залишкові концентрації іонів заліза в маточному розчині сягають 218 мг/ дм³. Очевидно, що показник рН в цьому випадку недостатній для утворення магнетиту за такий час аерації. Крім того, якщо врахувати, що магнетит утворюється шляхом взаємодії Fe(OH)₂ та Fe(OH)₃, а іони Fe²⁺ повністю гідролізуються лише при рН=9,7 [46], то факт відсутності магнетиту можна пояснити недостатньою концентрацією Fe(OH)₃. При рН_п=8,5 осад починає набувати деяких магнітних властивостей.

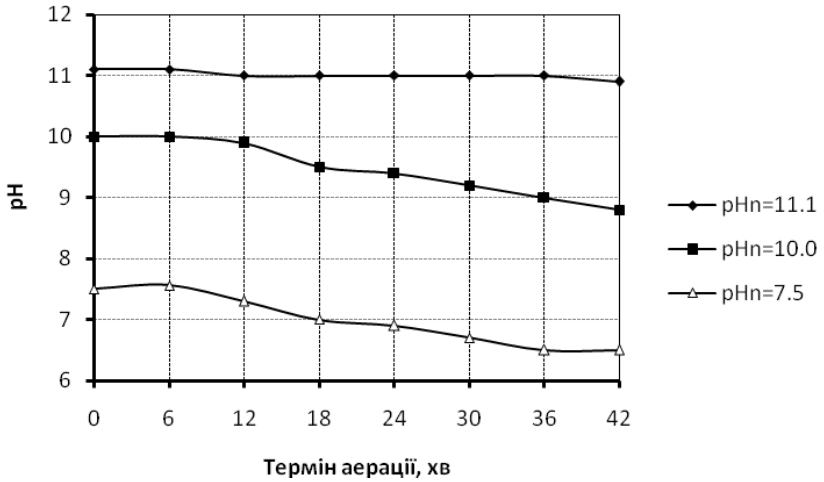


Рис. 1.6. - Зміна показника рН суміші в залежності від часу аерації при різних його початкових значеннях

Опосередкованим підтвердженням утворення магнетиту в розчині є також зменшення об'єму осаду та залишкової концентрації іонів заліза в маточному розчині (рис. 1.7).

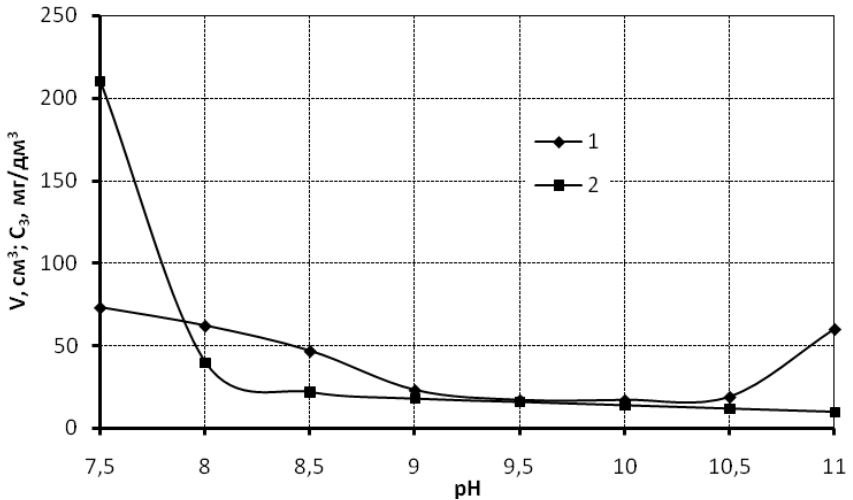


Рис. 1.7. - Залежність об'єму осаду (1) та залишкових концентрацій заліза в маточному розчині (2) від рН

В діапазоні $pH_n = 9,0-10,5$ осад має чорний колір та хороші магнітні властивості. Але вже при $pH_n = 11$ магнітні властивості знижуються, а осад набуває темно-коричневого кольору, що свідчить про переокислення магнетиту. Таким чином, зміна показника pH не може вказувати на початок або кінець процесу утворення магнетиту в розчині, тим більше, що в процесі окислення водневий показник змінюється.

Наступний етап досліджень було присвячено вивченню зміни окислювально-відновного потенціалу (ОВП) суміші при продуванні повітря через розчин. Методика проведення дослідів була аналогічною вищеописаній. Оскільки попередні досліді виявили, що утворення магнетиту при $pH_n < 8$ дуже сповільнюється, то діапазон pH_n був обмежений значеннями 8,0-11,0. На рис. 1.8 представлені графіки зміни Eh суміші з часом.

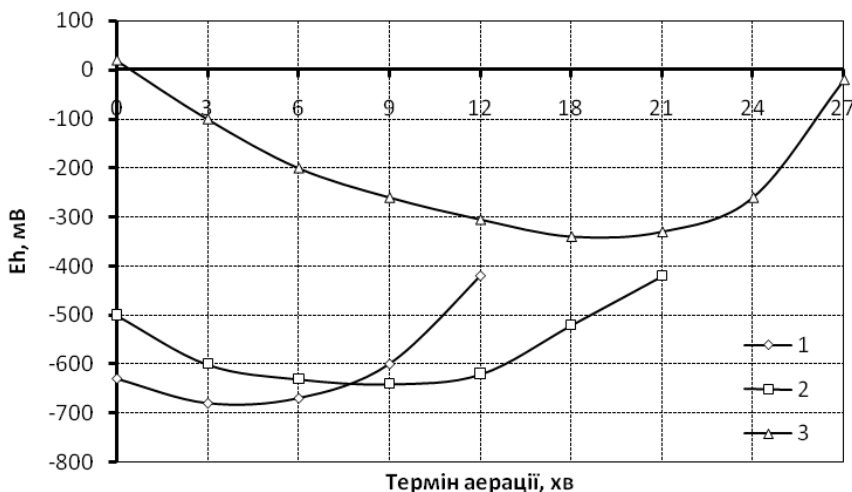


Рис. 1.8. - Зміна Eh в залежності від тривалості аерації при різних pH_n : 1 - 8,0; 2 - 9,5; 3 - 11,0

Як видно з графіків, всі вони мають одну характерну точку, в якій Eh набуває мінімального значення. На нашу думку, в цій точці процес утворення магнетиту набуває максимальної швидкості, а процес окислення Fe^{2+} значно сповільнюється. Для підтвердження цього висновку були проведені аналогічні дослідження з розчинами такої концентрації, котра дозволяла контролювати зміну магнітних

характеристик отримуваної суміші. В даному випадку концентрація іонів заліза (II) в початковому розчині складала 30 г/дм^3 . Зміна магнітних характеристик оцінювалась по зміні індуктивності котушки при внесенні в її робочий об'єм зразка суспензії магнетиту. Результати дослідів представлені на рис. 1.9, а; 1.9,б. Як видно, збільшення ОВП свідчить про утворення в розчині переважної кількості можливих магнітних частинок.

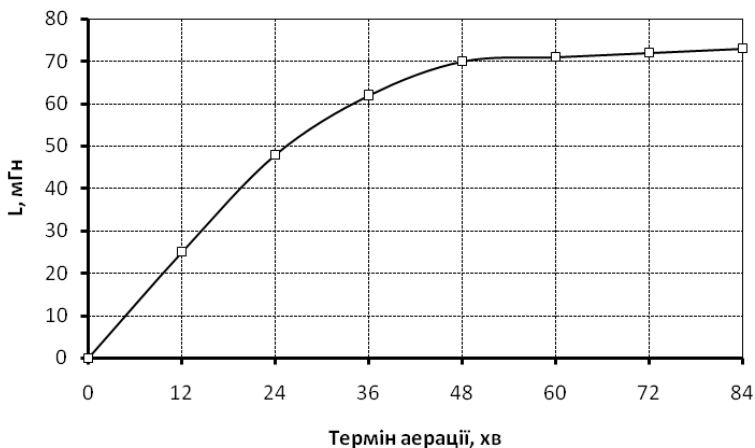


Рис. 1.9, а. - Залежність приросту індуктивності катушки L від часу аерації

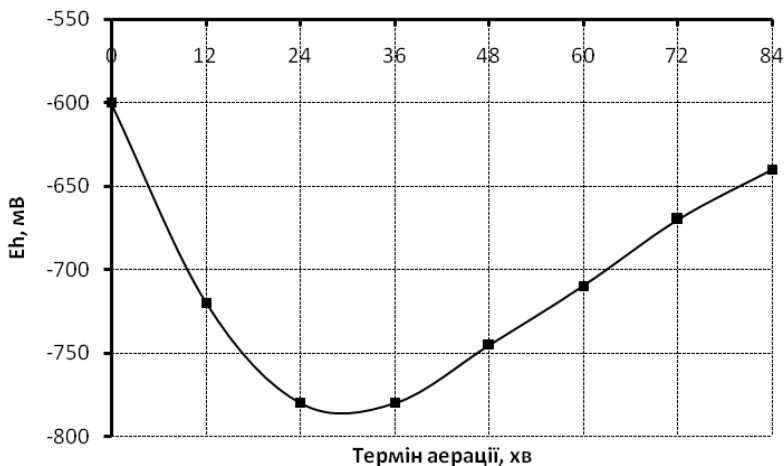


Рис. 1.9, б. - Зміна E_n в залежності від часу аерації

Таким чином, шляхом вимірювання Eh можна досить точно визначати момент закінчення реакції утворення магнетиту. Цей висновок підтверджують також наступні досліді. При початковій концентрації іонів заліза 2 г/дм^3 повітря продували при різних pH_n до впевненої зміни знаку приросту ОВП. Після цього аерацію припиняли і продовжували дослід по описаній вище методиці.

Як видно з результатів (рис. 1.10), у всьому діапазоні $\text{pH}_n = 8,5 - 11,0$ концентрація іонів заліза в маточному розчині мінімальна. Об'єм осаду на кінцях діапазону збільшується, на нашу думку, за рахунок збільшення дисперсності та зміни величини поверхневого заряду частинок, що утворюються. При $10,0 > \text{pH}_n > 9,0$ зміна знаку приросту Eh проходить досить швидко, що не завжди зручно в виробничих мовах. Тому при утилізації залізомістких розчинів по описаній методиці оптимальні значення pH_n рекомендується приймати в діапазоні $9,0 - 10,0$, або регулювати швидкість окислення зміною витрати повітря.

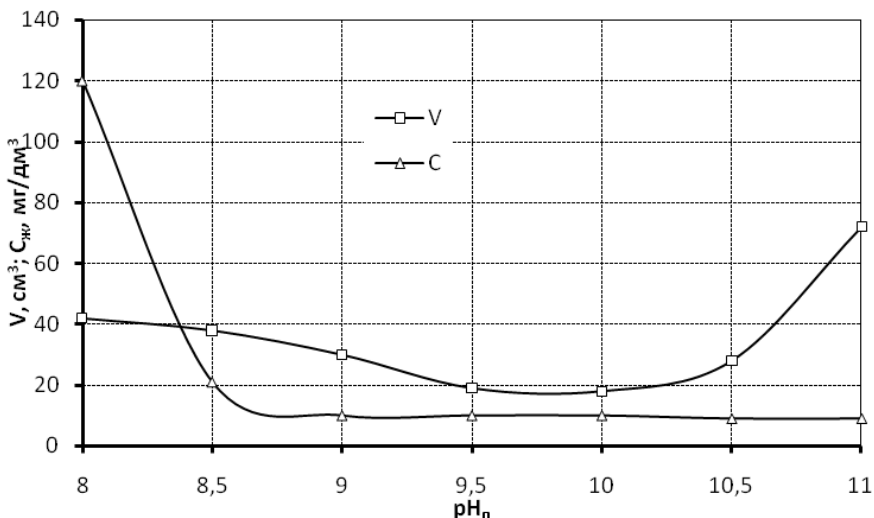


Рис.1.10. - Залежність об'єму осаду (V) та залишкових концентрацій заліза (C) в маточному розчині від pH_n

Як відомо, ОВП будь-якої системи змінюється згідно формули Нернста-Петерса [47]:

$$E_h = E_0 + \frac{RT}{nF} \cdot \ln \frac{a_o}{a_b} . \quad (1.3)$$

Для практичних цілей використовують більш спрощену формулу:

$$E_h = E_0 + \frac{0.058}{n} \cdot \ln \frac{C_o}{C_b}$$

де: E_0 - нормальний окислювально - відновлювальний потенціал; n - кількість електронів; C_o - концентрація іонів окисленої форми; C_b - концентрація іонів відновленої форми; F - число Фарадея; T - температура в абсолютній шкалі; R - універсальна газова стала; a_o та a_b - коефіцієнти активності окисленої та відновленої форм відповідно.

При цьому позитивне значення E_h свідчить про те, що дана система є більш окислена, а негативне значення - більш відновлена в порівнянні зі стандартною водневою системою.

При окисленні іонів Fe^{2+} до іонів Fe^{3+} киснем повітря процес передачі електронів від відновленої форми до окисленої буде описуватись рівнянням:



Це свідчить про те, що для даної системи окисне середовище може створюватись шляхом збільшення концентрації розчиненого кисню та іонами Fe^{3+} . Відновне середовище може створюватись іонами Fe^{2+} . Крім цього, зважаючи на зміну рН в процесі аерації (цей процес описується рівнянням $O_2 - 4e^- + 2H_2O \rightarrow 4OH^-$), необхідно звернути увагу на той факт, що E_h та рН взаємопов'язані. Розглянемо кожний з окреслених факторів та їх вплив на зміну E_h [45].

Зрозуміло, що якщо через розчин, котрий містить іони закисного заліза, продувати повітря з постійною витратою, то по мірі окислення іонів Fe^{2+} в іони Fe^{3+} кількість кисню, що витрачається на окислення, буде зменшуватись, що викличе збільшення концентрації кисню в розчині, і, як результат, зростання E_h .

Для системи Fe^{2+}/Fe^{3+} характерна залежність E_h від рН. Це пов'язано з тим, що стан іонів обох форм також визначається величиною рН. Як відомо, іони Fe^{3+} починають гідролізуватися при рН > 1.5 [19]. При рН > 4.1 досягається практично повне осадження

заліза (III). Для іонів Fe^{2+} ці значення рН зростають до 6.2 та 9.7 відповідно. Утворення гідроксидів знижує концентрацію відповідних іонів в розчині, і, як результат, викликає зміну Eh. Для системи Fe^{2+}/Fe^{3+} можна виділити кілька ділянок діапазону рН, на яких залежність $Eh=f(pH)$ буде різною. Так, при $pH < 1.5$ іони обох форм не гідролізовані і в розчині тверда фаза відсутня. При цьому, очевидно, що потенціал системи не залежить від рН. В [47] запропоновано для обчислення Eh в такому випадку використовувати рівняння (1.3). Із сказаного виходить, що на цій ділянці рН величина Eh повинна бути практично постійною. В діапазоні $pH = 1.5 - 4.1$ окислена форма повністю гідролізується. Зміна концентрації іонів Fe^{3+} на цій ділянці рН показана на рис. 1.11 [30]. А це значить, що і залежність $Eh=f(pH)$ буде більш складною. Для системи, в якій окислена фаза перебуває в твердому стані, її потенціал визначається рівнянням [47]:

$$Eh = E_o + \frac{0.058}{n} \cdot \lg \frac{L_o}{K^x [Me^{(x-n)+}]} - \frac{0.058}{n} * pH$$

де: L_o - добуток розчинності окисленої форми; K - іонний добуток води; x - валентність іонів окисленої форми; Me - концентрація іонів відновленої форми.

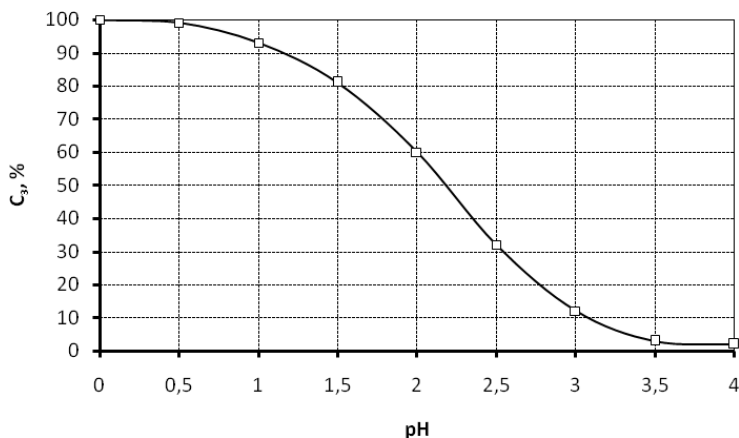


Рис. 1.11. - Залежність концентрації іонів Fe^{3+} від рН

З чисто теоретичної точки зору в діапазоні $6.5 > \text{pH} > 4.1$ концентрація іонів обох форм в розчині повинна бути постійною, оскільки окислена форма повністю гідролізована, а відновлена ще не почала гідролізуватися. Але, очевидно також, що в цьому діапазоні pH можливе утворення поліядерних комплексів за участю обох форм, адсорбція іонів відновленої форми на твердих частинках окисленої. Тому і на цій ділянці pH ОВП не буде постійним. В діапазоні $9.7 > \text{pH} > 6.5$ гідролізується відновлена форма. При подальшому збільшенні pH в розчині присутні тверді частки обох форм. В такому випадку потенціал системи описується рівнянням [47]:

$$Eh = E_0 + \frac{0.058}{n} \cdot \lg \frac{L_0}{K^x L_b} - 0.058 * \text{pH}$$

де: L_b - добуток розчинності відновленої форми.

Таким чином, на цій ділянці Eh залежить практично лише від pH.

Нами проведені вимірювання залежності Eh від pH для системи $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$. При цьому концентрація іонів обох форм складала по 1 г/дм³. Вимірювання виконані на pH-метрі pH-125 з використанням хлор-срібного та платинового електродів. Оскільки в даному випадку нас цікавлять не абсолютні значення Eh при різних величинах pH, а характер зміни цієї величини, то досліджуваний розчин від повітря не ізолювався. Результати експерименту приведені на рис. 1.12. Вони співпадають з викладеними вище міркуваннями та розрахунками [49].

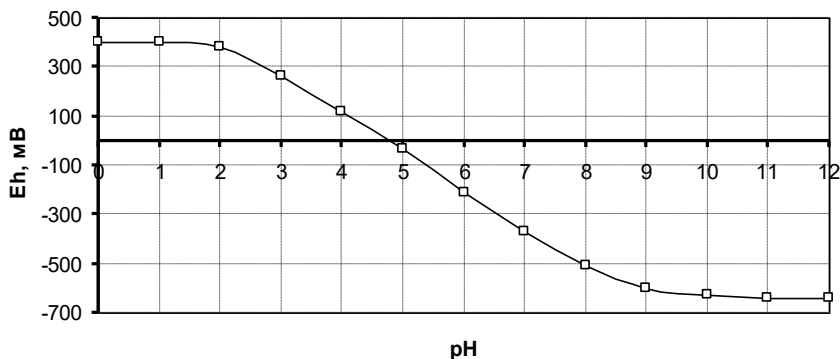


Рис. 1.12. - Залежність Eh системи $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ від pH

Виходячи з того, що при аерації залізомістких розчинів рН знижується, то можна прогнозувати відповідне зростання Eh. Однак, цей ріст досить незначний і не може пояснити зміну знаку приросту Eh при утворенні магнетиту.

Як ми вже відмічали, магнетит формується при рН = 5.4 - 11 [34]. Таким чином, при рН < 5.4 окислення заліза (II) в залізо (III) буде проходити без утворення магнетиту. Досліди, проведені з розчинами, котрі містили 2 г/дм³ іонів Fe²⁺ при рН = 5.3 та витраті повітря 0.5 дм³/хв показали, що в цьому випадку залежність Eh = f(t) має зовсім інший характер (рис. 1.13). Можна стверджувати, що утворення магнетиту суттєво впливає на зміну Eh, оскільки іони окисленої форми зразу ж використовуються для формування кристалічної решітки магнетиту.

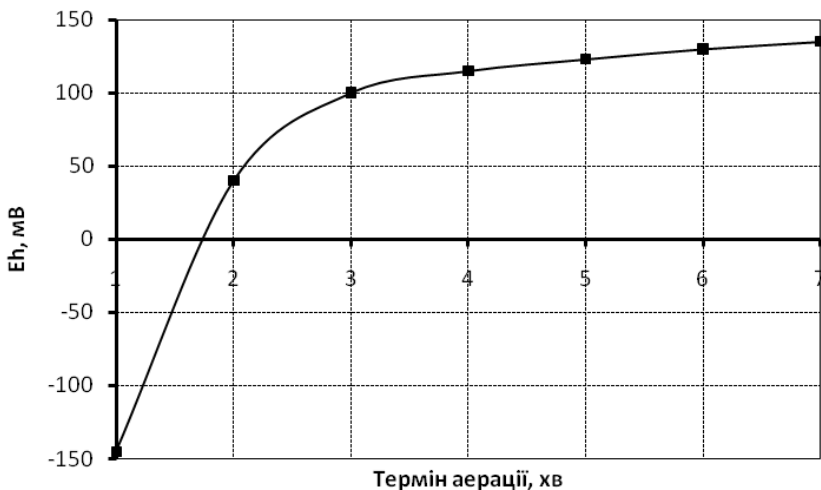


Рис.1.13. - Зміна Eh в випадку аерації залізомістких розчинів при рН=5.3

При отриманні магнетиту із суміші розчинів іонів Fe²⁺/Fe³⁺ при співвідношенні їх концентрацій [Fe²⁺]/[Fe³⁺] = 0.5 встановлено, що при рН < 8 цей процес навіть у випадку використання готових розчинів дуже сповільнюється, тобто, можливо прослідкувати зміну Eh при утворенні магнетиту без аерації розчину. Такі досліді, проведені при рН = 6.95 і вказаному співвідношенні концентрацій відновленої та окисленої фаз показали (рис. 1.14), що на початковому етапі характер зміни Eh близький до характеру зміни Eh при утворенні магнетиту

шляхом окислення іонів Fe^{2+} киснем повітря. Але відсутність аерації призводить до того, що після утворення в розчині магнетиту величина Eh залишається постійною. Це також ще раз підтверджує, що концентрація кисню в розчині дуже суттєво впливає на зміну Eh.

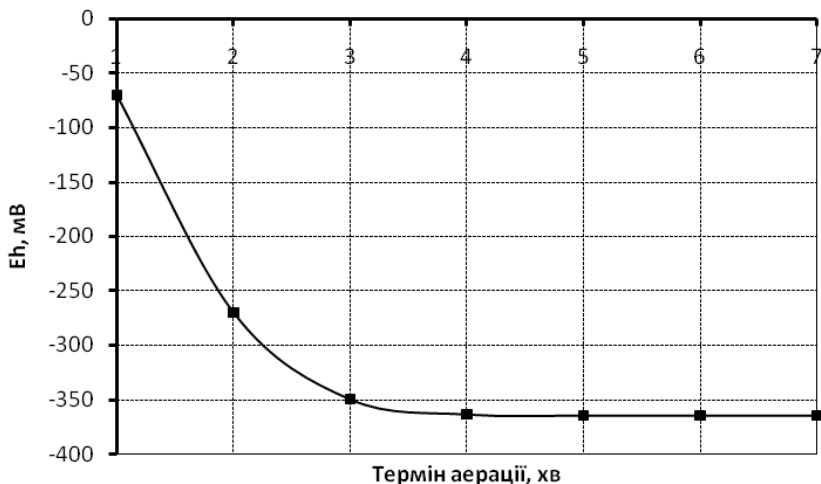
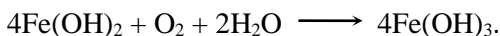


Рис. 1.14. - Зміна Eh при утворенні магнетиту із суміші розчинів солей заліза (II) та заліза (III) при $\text{pH}=6.95$

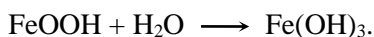
Якщо розглянути характерну залежність зміни Eh від часу аерації розчину (рис. 1.8), то можна виділити три характерні участки. На першому участку Eh швидко знижується, причому, з часом швидкість зниження падає і величина Eh стабілізується. Другий участок характеризується незначною зміною Eh. На третьому участку величина Eh починає зростати, причому, з наростаючою швидкістю.

На нашу думку така зміна Eh викликана наступними факторами. До початку аерації в розчині є мінімальна концентрація розчиненого кисню та максимальна концентрація сполук заліза (II). Якраз ці дві величини і визначають початковий потенціал системи. Оскільки розчин має досить лужну реакцію, то з початком аерації окислення відбувається за рівнянням:



Паралельно проходить утворення магнетиту. Концентрація $\text{Fe}(\text{OH})_2$ в розчині починає інтенсивно падати, переходячи в $\text{Fe}(\text{OH})_3$, яке відразу

ж використовується для формування кристалічної решітки магнетиту. Співставляючи характер зміни E_h при аерації розчинів Fe^{2+} (рис. 1.8) зі зміною цієї ж величини при отриманні магнетиту із суміші розчинів Fe^{2+} та Fe^{3+} (рис. 1.14) можна стверджувати, що на першому участку залежності $E_h=f(t)$ величина E_h визначається протіканням процесу утворення магнетиту. До того моменту, доки не досягнута рівновага між киснем, котрий витрачається на окислення, та киснем, що переходить в розчин внаслідок аерації, зниження E_h продовжується. Після певного проміжку часу в розчині практично відсутні вільні (не включені в кристалічну решітку магнетиту) сполуки заліза (II). Витрата кисню на окислення знижується і його концентрація в розчині зростає, що викликає зміну знаку приросту E_h . Згідно [31], в таких умовах відбувається окислення вже сформованого магнетиту у відповідності з рівнянням (1.2). В подальшому, при $pH = 5 - 11$, згідно [26] проходить перетворення $FeOON$ згідно рівняння:



Концентрація сполук заліза (III) в розчині значно збільшується, що також викликає ріст E_h .

На основі викладених вище міркувань можна стверджувати, що при аерації повітрям залізомістких розчинів процес утворення магнетиту та концентрація розчиненого кисню визначають величину E_h . В такому випадку, зважаючи на можливість переокислення магнетиту, після зміни приросту E_h необхідно зменшити витрату повітря або зовсім припиняти продування повітря, а розчин перемішувати ще певний час для закінчення реакції феритизації. Як показали наші дослідження, при аерації залізомістких розчинів по описаній методиці, ні в одному випадку не було допущено переокислення магнетиту та його руйнування. Як показують дослідження інших авторів, більш прийнятним є зменшення витрати повітря [49, 50], оскільки в цьому випадку, завдяки меншій розчинності гідроксиду заліза (III) в порівнянні з гідроксидом заліза (II) залишкова концентрація сполук заліза в маточному розчині значно зменшується.

Температура, як і pH , дуже впливає на процес утворення магнетиту. Так, при збільшенні температури розчину з 20 до 40 °C тривалість часу, протягом якого досягається максимальна намагніченість осаду, скорочується майже в 10 разів [39]. В

загальному випадку, як зазначено в [31], нагрівання прискорює реакцію в 2-3 рази на кожні 10 °С. Варто пам'ятати, що у випадку, коли нейтралізація проводиться аміаком, підвищувати температуру більше 75 °С недоцільно, оскільки при таких температурах проходить інтенсивне його видудання і витрата може бути значною.

Вплив температури на процес утворення магнетиту настільки значний, що окремі автори взагалі пропонують проводити його без аерації [51]. Для цього розчин солі заліза (II) обробляють 10%-м розчином NH₄OH до чіткого запаху аміаку і кип'ятять отриману суміш при доступі повітря близько 2-х годин. Як показали дослідження, в результаті таких дій в розчині утворюється Fe₃O₄. Автор вважає, що при змішуванні солі заліза (II) з лугом в розчині утворюються складні та нестійкі комплексні сполуки. У випадку застосування NH₄OH це будуть аміакати, а при використанні для осадження KOH чи Na₂CO₃ - аквагідросокомплекси. При дії кисню повітря та значної температури ці сполуки поступово руйнуються з утворенням молекул Fe(OH)₃, котрі дуже активні і легко відщипляють молекули води з утворенням залізної кислоти за реакцією:



Іони водню в цій сполуці легко обмінюються на іони Fe²⁺ з утворенням магнетиту. Значну роль в процесі відіграє надлишок в розчині NH₄OH, котрий внаслідок вивітрювання з поверхні суміші зменшує доступ повітря в розчин. При цьому значно збільшується тривалість процесу отримання магнетиту, що покращує якість отримуваних магнітних часток за рахунок зменшення в них Fe(OH)₃ та оксигідроксиду заліза. Перевагою описаного процесу є також отримання частинок високого ступеню однорідності з розміром менше 1 мкм. В іншому випадку замість кип'ятіння запропоновано лише нейтралізувати розчин, котрий містить 200 г/дм³ FeSO₄*7H₂O до рН = 11 і механічно струшувати його протягом 35 хв [52]. В результаті такої процедури також отримується колоїдний розчин магнітного оксиду заліза.

При значних об'ємах залізомістких стічних вод їх нагрівання потребує суттєвих витрат енергії. Як один з виходів з такого положення є нагрівання не всього об'єму води, а лише шламу після нейтралізації та відстоювання [53]. Відповідно, аерація проводиться після нагрівання. Вологість отриманого осаду становить 90-93 %, що в

2 - 2.5 рази підвищує продуктивність фільтрувального обладнання. Збільшення продуктивності фільтрування ще в 4 рази та зниження вологості в 1.5 рази можна досягти шляхом додавання до шламу солі заліза (II), нейтралізації суміші до pH = 8-10, нагрівання її та аерації. В результаті запропонованих методів капітальні затрати на фільтрування скорочуються в 3-4 рази. Така технологія дозволяє проводити аерацію навіть струменем повітря без влаштування спеціальних трубопроводів [54].

Процеси окислення іонів Fe^{2+} в кислому середовищі, як ми вже відмічали, не призводять до безпосереднього отримання суспензії магнетиту. Але, зважаючи на те, що в більшості випадків ВТР мають кислу реакцію, а також на те, що для отримання магнетитів з наперед заданими властивостями необхідно мати повністю окислені розчини, процесам окислення сполук заліза (II) в кислому середовищі буде також приділено достатньо уваги, особливо впливу інтенсифікуючих реакцію речовин.

За свідченнями [26], концентрація іонів Fe^{2+} в початковому розчині суттєво не впливає на кінцеві продукти. В той же час, як ми вже відмічали і як свідчать дослідження авторів [55], при збільшенні температури та концентрації іонів заліза об'єм кисню, котрий поглинається розчином, збільшується. Встановлено також, що осад містить тільки сполуки заліза, а іони SO_4^{2-} в ньому відсутні. При концентрації іонів Fe^{2+} нижче $9 \cdot 10^{-2}$ моль/дм³ окислення заліза (II) взагалі не проходить. На думку авторів [55] такий стабілізуючий ефект має каталітичне походження і виникає завдяки багатостадійності процесу окислення. Варто відмітити, що водневий показник розчинів, котрі досліджувались, не перевищував 3,7, а осад складався з гідроксиду $FeO(OH)$.

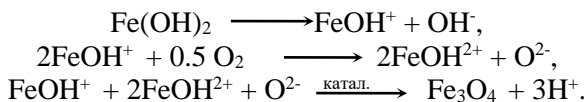
Деякі речовини прискорюють реакцію окислення заліза (II) і можуть бути використані як каталізатори, інші ж характеризуються депресуючою дією. Так, при додаванні нітратів в співвідношенні $NO_3 : FeSO_4 = 1:25$ необхідний термін аерації зменшується в 5-6 разів. Як каталізатори можуть використовуватися незначні концентрації солей марганцю [12]. Згідно [56], для інтенсифікації процесу утворення магнетиту достатньо вводити в розчин нітрат- та перманганат-іони в співвідношенні до заліза відповідно 1 : 100 та 1 : 10 000. Як реагент, для окислення можна використовувати також перекис водню, проводячи процес при температурі 30 - 90 °C [57]. Окислення заліза можна значно прискорити, додаючи в початковий розчин невеликі

кількості нітриту натрію або хлориду цинку [59]. В [58] звертається увага на сповільнюючу дію при окисленні іонів заліза (II) розбавленої соляної, азотної, сірчаної та мурашиної кислот, а також стимулюючу дію концентрованих кислот та кислот, котрі здатні до утворення з іонами заліза різноманітних комплексних сполук. Сюди відносяться, перш за все, *o*-фосфорна та щавелева кислоти. На аналогічні результати вказують і досліди [55], згідно яких швидкість окислення іонів заліза (II) в присутності H_3PO_4 в 7 разів вища, ніж без кислоти. Хоча навіть ці висновки не є однозначними. Наприклад, дослідженнями авторів [60, 61] встановлено, що при відсутності інших каталізаторів збільшення концентрації сірчаної кислоти в розчині призводить до зниження швидкості окислення двохвалентного заліза, в той час, як для соляної кислоти підвищення концентрації з 0.25M до 0.5M зумовлює подвоєння швидкості окислення [61], тобто, швидкість реакції окислення зростає тим більше, чим вища концентрація кислоти. Загальний порядок реакції окислення солянокислих розчинів заліза (II) рівний трьом [62].

Хорошим каталізатором можуть виступати сполуки міді. При концентрації міді 5 г/дм³ швидкість окислення залежить від концентрації кислоти і може зростати в 1.5 - 9.0 разів в порівнянні з аналогічними умовами без каталізатора. Більше того, в присутності сполук міді підвищення концентрації сірчаної кислоти сприяє збільшенню швидкості окислення [60]. На думку авторів, такий значний вплив міді на процеси окислення зумовлений можливістю існування її іонів у вигляді Cu^+ та Cu^{2+} , що дозволяє цим іонам передавати розчинений кисень іонам закисного заліза. Як було встановлено [63], механізм купрокаталізу реакції окислення як у випадку сульфатних, так і у випадку хлоридних розчинів однаковий. Цікаві факти були встановлені при вивченні впливу витрати повітря на швидкість окислення. Досліджувались розчини наступного складу: H_2SO_4 - 75 г/дм³, Fe^{2+} - 30 г/дм³, Cu^{2+} - 10 г/дм³. Досліди проводили при температурі 70 °С протягом 1 години. Витрата повітря змінювалась від 100 до 800 мл/хв. Як було встановлено, у випадку, коли початкові розчини не містили іонів Fe^{3+} , з підвищенням витрати повітря швидкість окислення заліза (II) також збільшується. В той же час, при наявності в розчині значної кількості іонів Fe^{3+} збільшення витрати повітря вище 200 мл/хв не викликає відповідної зміни швидкості окислення. На думку авторів, це зумовлено втратою іонами міді (II) своїх каталітичних властивостей в присутності значних

концентрацій іонів Fe^{3+} . В результаті цього збільшення витрати повітря з 200 до 800 мл/хв не призвело до росту швидкості окислення. За даними [64], збільшення в розчині концентрації сульфату міді з 1 до 25 г/дм³ призводить до росту швидкості окислення лише на 21 %. Як відмічено там же, найкращим каталізатором є платинована платина та активоване вугілля. Позитивним є той факт, що після відмивання та висушування вугілля не втрачає своїх каталітичних властивостей, а збільшення його кількості в розчинах заліза з 20 до 200 г/дм³ дозволяє збільшити швидкість окислення в 3-4 рази. Активоване вугілля прискорює реакцію окислення навіть при $\text{pH} < 2$ [65], причому, навіть при звичайній температурі.

Хоча ще детально не досліджено, але можна вважати каталізатором утворення магнетиту і самі частинки магнетиту. Введення в суміш попередньо отриманих частинок магнетиту дозволяє знизити температуру процесу до 0 - 25 °С [66]. Повернення частини шламу в голову технологічного процесу очищення залізомістких стічних вод дозволяє значно знизити об'єм шламу та покращити процеси фільтрування [67]. Об'єм магнетитомісткого осаду, що повертається, сягає 8 – 25 %. Спочатку осад 0.5 - 1.0 хв перемішують з водою, що очищається, після чого доводять pH до 10 - 11 і перемішують отриману суміш ще 5 - 10 хв. Далі вода відстоюється, частина осаду повертається в голову технологічного процесу, решта - на обезводнення. Така технологія дозволяє в 9 разів знизити об'єм осаду та в 7 - 14 разів збільшити продуктивність фільтрування. Аналогічні результати були отримані і в [68], хоча в основу процесу було покладено коагулюючу дію магнетиту. Як стверджують автори [69], каталітичну дію частинок магнетиту можна пояснити наступним чином. При осадженні та окисненні двохвалентного заліза утворення магнетиту проходить в три етапи:



На останньому етапі передбачається взаємодія двох частинок з позитивним зарядом. Оскільки при $\text{pH} \geq 6.5$ частбуки магнетиту заряджені від'ємно, то вони сприяють взаємодії двох позитивно заряджених частбуок. Як би там не було, але частбуки магнетиту пропонується використовувати в якості каталізатора не тільки при

переробці залізомістких вод, але навіть при отриманні якісних залізоокисних пігментів, котрі відрізняються інтенсивним глибоко чорним кольором та підвищеною технологічною термостабільністю [70, 71]. Як додатковий каталізатор, в процесі використовується металевий магній. Зрозуміло, що роль магнетиту в цьому випадку багато складніша і ще чекає свого вивчення.

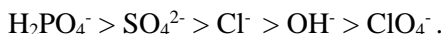
Якщо оцінювати в загальному вплив різних домішок на процеси феритоутворення, то можна відмітити, що цей вплив вивчено ще менше, ніж самі процеси. Тому зробити якісь узагальнюючі висновки практично неможливо. В цьому розрізі варто відмітити дослідження [72], де вивчено вплив катіонів різних металів на магнітні властивості отримуваних осадів. Як відмічають автори, дія катіонів на процес утворення магнетиту може проявлятися не лише шляхом впливу на швидкість окислення (за рахунок гідратації води), але й за рахунок безпосереднього включення їх в кристалічну решітку. Було досліджено вплив катіонів Ni, Mn, Mg, Ca, Zn, Al, Co, Ba. Як виявилось, катіони можуть бути включені в кристалічну решітку магнетиту лише у випадку, коли їх іонні радіуси близькі, або трохи менші іонного радіусу заліза. Для заліза (III) іонний радіус $R^3=0.67 \text{ \AA}^\circ$, а для заліза (II) - $R^2=0.74 \text{ \AA}^\circ$. Очевидно, що в такому випадку катіони Zn^{2+} , Al^{3+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , котрі мають іонні радіуси відповідно 0.74, 0.51, 0.63, 0.69 \AA° відповідно будуть включатись в кристалічну решітку магнетиту. Експерименти показали, що у випадку додавання катіонів Al^{3+} максимальні магнітні властивості має осад, отриманий при співвідношенні концентрацій $C_{Al}/C_{Fe} = 0.01$, і вони більше ніж в 1.5 рази перевищують магнітні властивості “чистого” магнетиту. Іони Ni^{2+} також суттєво впливають на магнітні властивості осаду. Але цей вплив обмежується діапазоном співвідношень концентрацій $C_{Ni}/C_{Fe} = 0.01 - 0.1$, причому, якщо це співвідношення перевищує 0.05, то магнітні властивості падають нижче магнітних властивостей “чистого” магнетиту. При співвідношенні $C_{Ni}/C_{Fe} = 0.02$ магнітні властивості осаду в 5 разів перевищують магнітні властивості магнетиту без домішок. При такому ж співвідношенні відмічені максимальні магнітні властивості у випадку додавання іонів Zn^{2+} та Co^{2+} . У випадку додавання вказаних іонів більше деякої визначеної кількості магнітні властивості осаду знижуються, а об’єм твердої фази збільшується в 2-3 рази, що, як вважають автори [72], свідчить про утворення магнетиту різного ступеню дефектності структури. Якщо до розчинів заліза додавати іони Ba^{2+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} з іонними радіусами

відповідно 1.35, 0.99, 0.78 Å, що більше іонних радіусів заліза, то зміна магнітних властивостей проходить не за рахунок включення їх в кристалічну решітку, а по механізму взаємодії з водою (про що свідчить збільшення об'єму осаду лише на 20-30 %). Таким чином, на основі приведених вище результатів можна стверджувати, що для отримання магнітних частинок високої дисперсності придатна більшість відпрацьованих травильних розчинів сучасного промислового виробництва, а справа лише в співвідношеннях їх концентрацій.

Додавання в початкові розчини Cl^- - іону в кількості 0,5 г/дм³ суттєво не впливає на процес утворення магнетиту [39], в той час, як додавання нікелю, кобальту та міді в кількості 10 % до кількості заліза та хрому в кількості 4 % сповільнює реакцію в 2-3 рази. При таких же умовах додавання 10 % марганцю та цинку сповільнює реакцію в 5-10 разів, а хром, олово та алюміній зупиняють її зовсім [31]. Магнетит не утворюється в випадку, коли початкові розчини містять більше 2 % від загальної кількості заліза фосфат- та карбонат-іонів [73]. При нагріванні депресуюча дія домішок помітно знижується. Загальна кількість всіх домішок не повинна перевищувати 5-10 % від кількості заліза в розчині.

При осадженні магнетиту із солянокислих розчинів заліза гідроксидом кальцію або сірчаноокислих їдким натром реакція проходить значно швидше, ніж при осадженні із сірчаноокислих розчинів гідроксидом кальцію [31]. В слабкоокислих хлоридних розчинах окислення іонів заліза (II) проходить як з участю, так і без участі іонів хлору, тобто, двома шляхами [74]. За даними [75], сульфат-іон сильніше гідратується і більше схильний до утворення водневих зв'язків. Це підтверджується тим, що зв'язки, котрі містять гідрокосульфати, більше структуровані. Як свідчать дослідження [72], найбільша швидкість окислення спостерігається при осадженні магнетиту з використанням FeSO_4 та NH_4OH (1.78 відносної одиниці). При використанні для нейтралізації їдкого натру швидкість окислення однакова як для розчинів FeSO_4 , так і для розчинів FeCl_2 (1.31 відносної одиниці). Використання гідроксиду кальцію для нейтралізації розчинів FeSO_4 знижує швидкість окислення до 0.83 відносної одиниці, а при використанні розчинів FeCl_2 - до 0.59. Про різну швидкість окислення в розчинах сульфатів та хлоридів відмічається і в [76]. Наприклад, якщо для FeCl_2 константа швидкості окислення складає $0.31 \text{ хв}^{-1} \cdot \text{атм}^{-1}$, то для розчину FeSO_4 вона зростає

до $1.7 \text{ хв}^{-1} \cdot \text{атм}^{-1}$. По каталітичній активності в процесах окислення заліза (II) для різних речовин можна встановити ряд:



Очевидно, що витрата повітря буде залежати в кожному конкретному випадку як від умов аерації, так і від умов нейтралізації. По стехіометрії вона складає $0.12 \text{ нм}^3/\text{кг FeSO}_4$ [11]. В реальних же умовах необхідний об'єм повітря змінюється і може сягати семи-, десятикратного перевищення в порівнянні зі стехіометрією.

Як відмічено в [12], штучно отриманий магнетит за складом практично повністю ідентичний природному, а за магнітними властивостями може навіть перевищувати його.

На закінчення цього розділу розглянемо рівняння регресії, приведені в [77, 78]. Вони були отримані в результаті дробного факторного експерименту 2^{5-2} і мають наступний вигляд:

$$Y_1 = 123 - 16.9X_2 - 25.6X_3 - 33X_4 + 28X_5 - 10.6X_2X_3 ;$$
$$Y_2 = 9.56 - 1.5X_1 - 2.3X_2 + 0.7X_4 - 2.5X_5 + 0.94X_2X_3 + 0.84X_2X_5 ;$$

де: Y_1 - час, необхідний для отримання в розчині співвідношення $[\text{Fe}^{3+}]/[\text{Fe}_{\text{зар}}] = 0.65 - 0.75$; Y_2 - питомий опір осаду при фільтруванні; X_1 - водневий показник розчину; X_2 - температура, $^{\circ}\text{C}$; X_3 - питома кількість каталізатора - концентрованої азотної кислоти, мл HNO_3 на $1 \text{ дм}^3 \text{ ВТР}$; X_4 - витрата повітря на аерацію, $\text{дм}^3/\text{хв}$; X_5 - концентрація сульфату заліза, $\text{кг}/\text{м}^3$.

Аналіз рівнянь дозволив зробити висновки про вплив різноманітних факторів на основні параметри процесу. На основі рівняння встановлено наступні оптимальні параметри при використанні аміаку:

- температура - $70 - 75 \text{ }^{\circ}\text{C}$;
- рН - $8.5 - 9$;
- співвідношення $\text{NO}_3^-/\text{FeSO}_4 = 1:25-30$;
- витрата повітря - $1 \text{ нм}^3/\text{кг FeSO}_4$;
- час аерації - $60-80 \text{ хв}$;
- витрата аміачної води - 10% -й надлишок від стехіометрії.

Необхідно відмітити, що описана технологія отримання магнітних частинок високої дисперсності є однією з найбільш вивчених і, на відміну від інших технологій, найчастіше

застосовується. На даний час вже існує багато модифікацій цього процесу. Так, наприклад, автори [79] пропонують вести окислення сумішню повітря з газовим каталізатором NO_2 , котрий отримують шляхом окислення NH_3 повітрям на Pt- чи Pt-Rh - каталізаторі. Можливе отримання NO_2 в результаті реакції між NaNO_2 та H_2SO_4 . Для окислення однієї частини Fe^{2+} необхідна 1/3 частина NO_2 . Суміш газів (NO_2 , N_2 , O_2), котрі не прореагували при аерації, перед викидом в повітря зрошують раніше окисленими порціями розчину. Після окислення розчину до нього додають частину неокисленого розчину до молярного співвідношення сіль Fe^{2+} /сіль $\text{Fe}^{3+} = 1-2/4-3$. Для нейтралізації отриманої суміші до $\text{pH} = 7$ застосовують NH_3 . Після перемішування отриманої суспензії протягом 30 хв її витримують 2 години, а потім фільтрують. В результаті процесу отримують магнітний окис заліз та розчин, котрий містить відповідну сіль NH_4^+ . Остання може бути виділена кристалізацією. З допомогою диспергуючого реагенту (сахарози) можна не тільки підвищити швидкість окислення, але й покращити якісні показники магнетиту, що утворюється [80]. Процес проводиться при $\text{pH} = 9$ і температурі 40 - 65 °С. Активний гідроксид $\text{Fe}(\text{OH})_2$, що утворюється в таких умовах, легко окислюється до магнетиту, причому, без утворення аморфного FeOOH .

Незважаючи на те, що при нейтралізації вихідних розчинів вапном параметри процесу досить низькі, воно досить часто використовується, оскільки коштує недорого, а в результаті отримують два промислових продукти - сульфат кальцію та магнетит. По цій технології [81] після змішування ВТР з вапном суміш нагрівають до температури кипіння і одночасно продувають повітря. Як відмічалось раніше, при використанні вапна швидкість окислення значно падає, тому повна тривалість процесу може перевищувати 4 години при $\text{pH} = 7-8$. Недоліком останньої технології є також той факт, що для відділення Fe_3O_4 від CaSO_4 необхідно застосовувати магнітну сепарацію. Простіше в цій ситуації скористатись пропозицією [82]. Нейтралізацію проводять в дві стадії. На першій стадії pH доводять до 2 і відділяють осад, що випав. На другій стадії pH доводять до 9 - 10 і проводять аерацію.

Промислове значення має отримання по даній технології чорного залізоокисного пігменту з використанням соди та залізного купоросу або хлориду заліза (II) з вапном [59]. При цьому початкова концентрація залізного купоросу складає 137 г/дм³ FeSO_4 , а соди - біля

100 г/дм³. Окислення заліза (II) проводиться повітрям, яке подається з витратою 0.025 дм³/г. Розчин соди в процесі аерації подають з витратою 1 дм³/хв. Початкова температура суміші сягає 20-30 °С. Процес окислення проводять при температурі 85-90 °С, а в кінці процесу отримання магнетиту вона складає 80-85 °С. Загальна тривалість процесу – 6 - 7 годин. Кінцева концентрація магнетиту в маточному розчині сягає 50 г/дм³. Отриману суспензію промивають, відділяють освітлену воду від осаду декантацією. При використанні магнетиту для очистки стічних вод процес на цьому закінчується. Для отримання пігменту суспензію фільтрують, сушать та розмелюють до необхідного ступеню дисперсності.

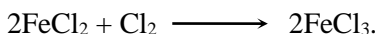
Свого часу для Дніпропетровського трубопрокатного заводу була розроблена технологія утилізації сірчаноокислих ВТР з застосуванням аміаку [83]. В результаті такої технології також отримували продукти, котрі підлягають повній утилізації. Згідно цієї технології, ВТР в реакторі змішують з аміачною водою та азотною кислотою, котра служить каталізатором. Протягом 1.5-2 годин отриману суміш безперервно підігрівають та продувають через неї повітря. По закінченні процесу в реакторі утворюється суспензія магнетиту в розчині сульфату амонію. Для розділення обох фаз використовуються апарати згущення та освітлювач. Пульпа магнетиту розводиться водою до співвідношення М:В=1:10, зневоднюється на фільтр-пресі. Отриманий продукт сушиться, охолоджується та розфасовується для поставки споживачам. Сульфат амонію випарюється, сушиться та гранулюється. Охоложені гранули також розфасовуються. Сульфат амонію є цінним мінеральним добривом і може широко використовуватися в сільському господарстві. Магнетит у вигляді пульпи чи частково зневодненого осаду може використовуватися і в процесах очищення води (крім напрямків, запропонованих розробниками технології).

На підприємствах, де в результаті виробничих процесів у вигляді супутнього продукту утворюється аміак, можна скористатися наступною технологією [84]. Розчин, котрий містить 10-15 г/дм³ іонів Fe²⁺ при температурі 60-80 °С обробляють аміачно-повітряною сумішшю. Утворені частки магнетиту видаляють з маточного розчину з допомогою магнітних пристроїв, а сам освітлений розчин обробляють вапняним молоком, відганяють аміак та відділяють осад гіпсу. Розроблена промислова установка здатна переробити 75 м³ розчину заліза за годину. Застосування аміачно-повітряної суміші має

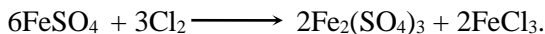
ті переваги, що дозволяє проводити окислення при рН = 3.5-5.2 і отримувати після утворення магнетиту суспензію з рН = 6.5-8.0, що виключає необхідність її подальшої нейтралізації [85].

1.2.2 Отримання магнетиту шляхом окислення заліза (II) хлором

Зважаючи на те, що в порівнянні з повітрям, для отримання хлору необхідні додаткові витрати коштів, а також на те, що його застосування потребує прийняття підвищених заходів безпеки, в реальних технологіях хлор для переробки ВТР використовується досить рідко. Очевидно, що це можливо лише у випадках, коли він є супутнім відходом виробництва. Тому відмітимо тут лише кілька основних показників цього процесу. Зрозуміло, що хлор використовується для отримання в розчині необхідного співвідношення концентрацій $K = [\text{Fe}^{2+}]/[\text{Fe}^{3+}]$. При цьому витрати хлору для отримання співвідношення $K = 0.5$ при використанні FeSO_4 складає 0.07-0.08 мг на 1 мг Fe^{2+} . Частинки з магнітними властивостями можуть бути отримані лише при рН = 8-10 [86]. Реакція окислення іонів Fe^{2+} хлором в кислому середовищі може бути записана як



Для повного окислення 1 мг Fe^{2+} необхідно 0.64 мг Cl_2 (при рН = 6-8). При цьому лужність води знижується на 0.018 мг-екв/дм³ [87]. Сульфат заліза зумовлює утворення в розчині суміші солей заліза (II) та заліза (III) [88]:



Повне окислення забезпечується при співвідношенні $\text{Cl}_2 : \text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} = 1:7.8$. За даними авторів [86], при обробці залізомістких розчинів хлором з 1 г FeSO_4 можна отримати 0.5 г Fe_3O_4 .

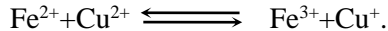
Як показала обробка експериментальних даних [27], при окисленні іонів заліза (II) хлором кінетика реакції описується рівнянням першого порядку за іонами Fe^{2+} . Цікаво відмітити, що додавання в розчин іонів міді гальмує швидкість окислення. Константа швидкості окислення, як і у випадку застосування повітря, відповідає рівнянню (1.1) при $a=2.4 \cdot 10^{-9}$, $b=6$.

1.2.3 Отримання магнітних частинок з використанням іонів Cu^{2+}

В більшості гальванічних виробництв є відпрацьовані електроліти, котрі містять іони Cu^{2+} в тих чи інших концентраціях. Переробка таких електролітів, наприклад, методом цементації, дозволяє знизити концентрацію міді в розчині до 0.1 - 2.0 г/дм³. Одночасно в розчин переходять іони Fe^{2+} в концентраціях, еквівалентних до початкових концентрацій іонів міді і навіть більших. Отримання з цих розчинів продукту у вигляді фериту міді є одним з перспективних методів їх утилізації, так як при відповідно підібраних умовах дозволяє проводити скид очищеної води після нейтралізації в водоймища або каналізацію.

Давно відомо про каталітичні властивості міді в окислювальних процесах. На ряді виробництв ці властивості використовуються в промислових масштабах, про них ми вже згадували в попередньому розділі.

Окислювально-відновлювальну реакцію між іонами міді та заліза можна описати наступним чином [47]:



Як видно, реакція може проходити в обох напрямках, тому важливим є визначення умов, що забезпечують проходження реакції переважно в один бік. З точки зору отримання магнітних частинок високої дисперсності нас цікавлять умови, при яких реакція протікає в правий бік, що дозволяє в подальшому отримати суміш іонів Fe^{2+} та Fe^{3+} , а значить, можливість протікання реакції феритизації. Авторами [47] було встановлено, що при температурі 70 °С в розчині, котрий містив 1.78 г/дм³ іонів Cu^{2+} при $\text{pH} \leq 2.45$ окислення закисного заліза практично не відмічається. При підвищенні pH починається процес окислення заліза і при $\text{pH} = 4.8$ протягом 1 год все закисне залізо в розчині було окислене. Таким чином, нижня границя pH для такого процесу встановлена на рівні $\text{pH} = 2.45$, а оптимальним вважається $\text{pH} \geq 4.8$. Цілком зрозуміло, що при інших концентраціях і в інших умовах результати також можуть значно відрізнятись.

Про існування речовин з магнітними властивостями, до складу яких входять сполуки заліза та міді, відомо давно. Вони отримуються, переважно, у вигляді твердих розчинів зі стехіометричним складом

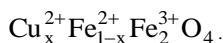
CuFe_2O_4 . Варто відмітити, що умови отримання таких речовин мало придатні для використання в процесах водоочищення. За даними [89], при гідротермічній обробці суміші гідроксидів заліза та міді протягом 2 год при температурі 280 °С та тиску в 65 атм в ферит перетворюється 95.5 % початкових речовин. Співвідношення між кількістю реагуючих гідроксидів в початкових розчинах досить суттєво впливає на склад і будову вихідних продуктів. Виходячи з формули сполуки, співвідношення $\text{CuO}:\text{Fe}_2\text{O}_3 = 1:2$. При зменшенні кількості оксиду заліза до співвідношення 1:1 у вихідному продукті з'являється надлишок міді [90], а при збільшенні його кількості до співвідношення 1:8 і більше продукт взагалі рентгеноаморфний. Для повного перетворення суміші гідроксидів в ферит міді необхідне 48-годинне кип'ятіння.

Ще гірша ситуація спостерігається у випадку використання сполук міді (I), оскільки $\text{Cu}_2\text{Fe}_2\text{O}_4$ має кристалічну решітку ромбічної структури і не має магнітних властивостей [91]. З огляду на ці факти, використання сполук міді для отримання та застосування магнітних частинок високої дисперсності в процесах очищення стічних вод представлялося досить проблематичним.

В той же час відомо, що суспензія, отримана осадженням суміші розчинів CuSO_4 та $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, не є простою сумішшю гідроксиду міді та гідроксиду заліза (III), хоча і не можна отриманий осад ототожнювати з феритами. Температура дозволяє прискорити процеси феритоутворення. Якщо при 200 °С можна лише зафіксувати утворення фериту міді, то при 400 °С вся речовина має структуру шпінелі. Все це свідчить про складність процесів, котрі в цьому випадку мають місце. І очевидно, що одну з вирішальних ролей тут відіграє співвідношення між компонентами суміші. У випадку прокалювання суміші CuO та Fe_2O_3 при вмісті останнього 3 % вагових спільна сполука не зафіксована навіть при 900 °С [92]. Не варто говорити, що в нормальних умовах отримати таку сполуку і поготів важко. Причину цього автори [8] вбачають в різній поведінці гідроксиду міді при осадженні в залежності від природи другого компоненту - Fe^{2+} чи Fe^{3+} . Якщо початкові розчини містять іони Fe^{2+} та Cu^{2+} , то в результаті окислювально-відновлювальної реакції в розчині утворюються гідроксиди Fe^{3+} та Cu^+ . При співвідношенні $\text{Cu}^{2+}/\text{Fe}^{2+} = 1:1$ утворення феритів не спостерігається. Утворюється гідроксид Cu^+ , котрий практично зразу ж дегідратується до Cu_2O , та гідроксид Fe^{3+} . При співвідношенні $\text{Cu}^{2+}/\text{Fe}^{2+} = 1:2$ через 2 години

після осадження в розчині утворюється суміш Cu_2O та $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$. У випадку ж осадження суміші Cu^{2+} та Fe^{3+} ні один з компонентів з часом не дегідратується.

Дослідження інших авторів показали, що в окремих випадках додавання сполук міді в кількості 0.05-0.2 % позитивно впливає на початкову магнітну сприйнятність нікель-цинкових феритів [93]. Більше того, пізніше було показано можливість отримання магнітних частинок осадженням лугом при нормальних температурах [94]. Для цього в розчині підтримувалася постійна концентрація іонів Fe^{3+} , а співвідношення між концентраціями Cu^{2+} та Fe^{2+} змінювалось у відповідності з хімічною формулою:

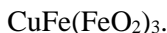


В своїх дослідах автори [94] змінювали X в діапазоні 0-0.4. Було встановлено, що при $X = 0.01$ осад має максимальні магнітні властивості. Намагніченість насичення його в 1.1 рази перевищує аналогічну для "чистого" магнетиту. При збільшенні концентрації іонів Cu^{2+} спостерігається збільшення терміну кристалізації отримуваних осадів і набуття ними магнітних властивостей. Важливо відмітити, що для отриманих магнітних частинок характерний рівномірний розподіл іонів Cu^{2+} як на поверхні, так і в об'ємі частинок.

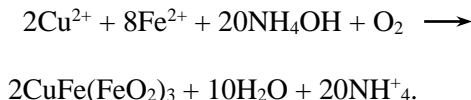
Досить детальні дослідження в цьому напрямку були виконані авторами [95]. Використовуючи розчини CuSO_4 з концентрацією 2-15 г/дм³ та FeSO_4 з концентрацією 5-15 г/дм³ вони встановили оптимальні умови отримання високодисперсних частинок з магнітними властивостями. Для осадження використовували 12.5%-й розчин NH_4OH . Дослідження проводили при температурі 15-18 °С. Основним перемінним компонентом досліджень було співвідношення концентрацій іонів заліза (II) та міді (II) в початкових розчинах (позначимо його для спрощення $K_1 = [\text{Fe}^{2+}]/[\text{Cu}^{2+}]$). Досліджуваний діапазон обмежувався границями $K_1 = 3.15\text{-}7.76$. Максимальну магнітну сприйнятність мали частинки, що отримані при $K_1 = 3.5$. Практично в усьому досліджуваному діапазоні частинки мали чорний або темно-коричневий колір та яскраво виражену кристалічну структуру. При збільшенні співвідношення K_1 вище вказаного діапазону колір осаду змінювався від коричневого до червоно-бурого,

магнітні властивості суттєво знижувалися, а структура частинок змінювалась на аморфну. У випадку зменшення K_1 розчини набували після осадження синьо-фіолетового забарвлення, що свідчило про наявність в розчині іонів $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, котрі не захвачуються при формуванні магнітних часток і не сорбуються їх поверхнею.

Ми вже приводили на початку параграфу основне рівняння процесу, що проходить при змішуванні розчинів заліза та міді. Таким чином, наявність іонів Fe^{2+} та Fe^{3+} робить можливим протікання реакції феритоутворення. Для отримання часток з максимальними магнітними властивостями витрата міді (II) складає 0.2-0.33 мг на 1 мг іонів Fe^{2+} [95]. Як показують розрахунки, при співвідношенні $K_1=3.5$, коли частки мають максимальні магнітні властивості, їх склад повинен відповідати формулі:

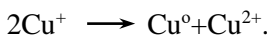


В цій формулі стехіометричне співвідношення $K_1 = 3.53$. В такому випадку загальне рівняння процесу осадження матиме вигляд:



Необхідно відмітити ще одну характерну особливість процесу осадження. Навіть у випадку співвідношення $K_1 = 3.15-7.76$ через 1-2 доби відмічено досить інтенсивний перехід іонів міді в розчин. Цікаво, що при інтенсивному перемішуванні суспензії іони міді знову поглинаються осадом. Однак, через кілька діб відмічається повторний перехід іонів міді в розчин. Можливий механізм такого процесу наступний [95].

Отримані високодисперсні магнітні частинки мають здатність утворювати з іонами міді гідроксо- та аквакомплекси. Внаслідок седиментації площа контакту часток між собою збільшується, а площа контакту з маточним розчином відповідно зменшується. Як наслідок цього процесу - десорбція надлишкових іонів міді. В розчині іони Cu^+ трансформуються в іони Cu^{2+} згідно рівняння:



Оскільки в маточному розчині завжди є надлишок аміаку, то утворюються комплекси $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ і розчин забарвлюється в синьо-фіолетовий колір.

Проведені нами дослідження підтвердили можливість використання в таких процесах осадження і розчинів NaOH [96]. Як було встановлено, магнітні властивості характерні для осадів, що отримані в діапазоні $K_1 = 1-10$. Крім цього, як видно з рис.1.15, на графіку чітко відмічається дві сходинки, що може свідчити про утворення фериту міді іншого складу та з гіршими магнітними властивостями. Зберігання отриманих частинок в маточному розчині протягом 20 діб призводить до розділення осаду на гідроксид міді та гідроксид заліза (III) лише при осадженні суміші за температури 15 – 25 °С. При більш високих температурах такого розділення не спостерігається. Для більш глибоких висновків стосовно процесів та механізмів, котрі мають місце при осадженні таких сумішей, необхідні додаткові дослідження. Без них робити остаточні висновки передчасно.

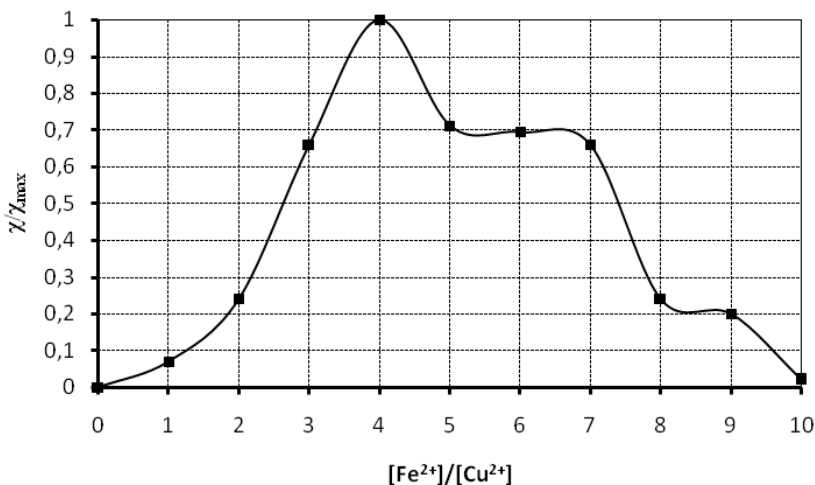


Рис.1.15. - Залежність відносних магнітних характеристик осаду від співвідношення концентрацій іонів $[\text{Fe}^{2+}]/[\text{Cu}^{2+}]$ в початкових розчинах

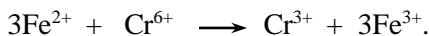
За даними [97] частки фериту міді є хорошими сорбентами іонів важких металів та органічних молекул. Тому їх використання в

процесах очищення води є досить ефективним. Якщо враховувати, що і самі частинки отримані з відпрацьованих розчинів травлення друкованих плат після вилучення міді цементацією, то, в порівнянні з іншими методами переробки, перевага може бути надана лише феритному методу, якщо буде підтверджено стійкість утворюваних сполук. Одне зрозуміло, що процес потребує досить детального вивчення до випровадження його в виробництво. Наприклад, автори [98] не згадують про розпад з часом осаджених сполук. Вони вважають, що у випадку нейтралізації суміші розчинів сполук заліза (II) та міді (II) на початковому етапі утворюються гідроферит міді $\text{CuFe}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ та гідроксид $\text{Fe}(\text{OH})_2$. В результаті процесів окислення та дегідратації в розчині утворюються ферит міді CuFe_2O_4 та магнетит Fe_3O_4 . Діапазон можливих рН обмежується границями 6-12, а оптимальний залежить від температури розчину та співвідношення сполук заліза та міді. При більш високій температурі та більшому співвідношенні $[\text{Fe}^{2+}]/[\text{Cu}^{2+}]$ водневий показник повинен бути нижчим, і навпаки. Авторами також встановлено, хоча і не повідомляється, екстремальне значення сумарної концентрації іонів заліза та міді в початковому розчині, при зниженні та перевищенні якого процес феритоутворення сповільнюється. Як один з варіантів використання отриманих магнітних частинок - очищення стічних вод. Завдяки високій дисперсності та наявності багаточисельних дефектів в кристалічній решітці ці частинки сорбують на поверхні більшість забруднень і видаляють їх зі стічних вод. Важливо також, що після осадження таких частинок при оптимальних умовах залишкова концентрація іонів міді та заліза в маточному розчині не перевищує 1 мг/дм³. Очевидно, що багаторазове повторне використання отриманих частинок в процесах очищення (періодична регенерація лугом, наприклад) буде запобігати руйнуванню частинок з часом.

1.2.4 Отримання магнітних частинок з використанням розчинів хроматів

В усіх випадках, котрі ми розглядаємо в даній роботі, формування високодисперсних частинок з магнітними властивостями відбувається за рахунок взаємодії частково чи повністю гідролізованих оксидів тих чи інших металів у відповідних умовах. Тому цілком зрозуміло, що хромати у вигляді іонів Cr^{6+} (чи вірніше сказати $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$) не можуть бути використані в цих процесах безпосередньо, оскільки іони хрому

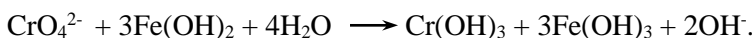
(VI) не утворюють нерозчинних гідроксидів. З іншого боку, давно і добре відомо про відновлювальні властивості іонів Fe^{2+} . При змішуванні розчинів хроматів та заліза (II) відбувається реакція, котра може бути спрощено записана як



В результаті такої реакції вирішується одночасно дві проблеми - хром (VI) відновлюється до здатного гідролізуватися хрому (III), а в розчині утворюється суміш іонів Fe^{2+} та Fe^{3+} , що робить можливим протікання реакції феритоутворення. Як видно з приведеного вище рівняння, для відновлення одного іону Cr^{6+} необхідно три іони Fe^{2+} . Це стехіометричне співвідношення. В реальних умовах необхідна для відновлення хроматів кількість іонів заліза може збільшуватись. Так, за даними [99], при електрохімічному знешкодженні хроматвмістних стічних вод необхідне співвідношення $[\text{Fe}^{2+}]/[\text{Cr}^{6+}]$ залежить від рН розчину і може коливатися від 9 (при рН=3) до 4 (при рН=8).

В промисловому виробництві хромати в даний час застосовуються досить широко. Але безпосередньо для захисних покриттів в технологічних процесах використовується лише біля 20 %, а решта втрачається з відпрацьованими електролітами та стічними водами [100]. Тому процеси утилізації відпрацьованих електролітів, як і очищення стічних вод від хроматів, стоять досить гостро.

Позитивним фактом знешкодження хроматвмістних стічних вод сполуками заліза (II) є здатність відновлення хроматів як в кислому, так і в лужному середовищах [33]:



Варто враховувати, що хромат-іони можуть існувати в розчині і в вигляді біхромат-іонів [48]. Іонний стан сполук хрому (VI) в водних розчинах визначається водневим показником (рис. 1.16). Як видно, біхромат-іони стійкі в кислому, а хромат-іони – в лужному середовищах. На це варто зважати, оскільки відновлення хромат-іонів відбувається гідроксидом заліза (II), а біхромат-іонів – іонами Fe^{2+} та гідроксидом заліза (II).

При реагентній обробці для повного відновлення Cr^{6+} до Cr^{3+} достатньо 5 %-го надлишку солі заліза (II) в порівнянні зі стехіометричним. Початкова концентрація хроматів суттєво на

процеси відновлення не впливає. Негативним моментом такої технології є значне збільшення об'єму осаду, що утворюється. В загальному випадку на 1 вагову частину $\text{Cr}(\text{OH})_3$ утворюється 3,12 вагових частин $\text{Fe}(\text{OH})_3$. Тому зрозуміло, що надання частинкам осаду магнітних властивостей дозволило б не тільки отримати новий неорганічний сорбент, але й значно підвищити ефективність переробки хроматвмістних травильних розчинів.

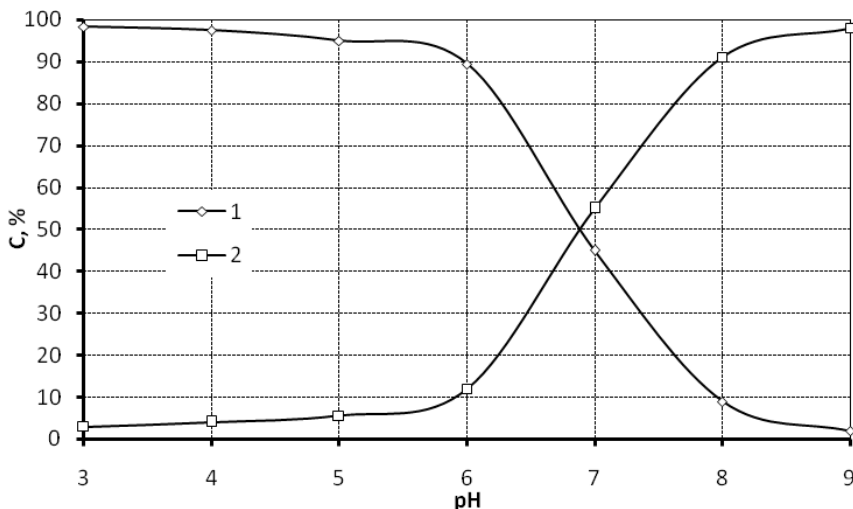


Рис. 1.16. - Стан хромат-іонів в водних розчинах в залежності від pH: 1 - $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$; 2 - CrO_4^{2-}

Проведені нами дослідження [101] показали, що магнітні властивості характерні для осадів, котрі отримані в діапазоні співвідношення концентрацій $[\text{Fe}^{2+}]/[\text{Cr}^{6+}]$ в початкових розчинах 5-25 (рис.1.17). Найкращі магнітні властивості мають осади, отримані при відповідному співвідношенні в діапазоні 11-17. Такі дані фактично співпадають з результатами авторів [95], котрі досліджували властивості частинок, отриманих із розчинів з початковим співвідношенням концентрацій іонів $[\text{Fe}^{2+}]/[\text{Cr}^{6+}] = 1,7-51,5$. Максимальні магнітні властивості мають осади при співвідношенні біля 13.

Варто зауважити, що із зміною співвідношення концентрацій складових в початкових розчинах змінюються не тільки магнітні властивості, а й колір та об'єм осаду, що є деяким підтвердженням

правильності отриманих результатів. Зрозуміло, що в інших умовах осадження можуть бути отримані і інші результати. Так, у випадку нагрівання розчинів до 65-75 °С та додаткової аерації повітря при концентрації $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 28 г/дм³ утворення осадів зі структурою шпінелі спостерігається при співвідношенні концентрацій $[\text{Fe}^{2+}]/[\text{Cr}^{6+}] = 5$ [102].

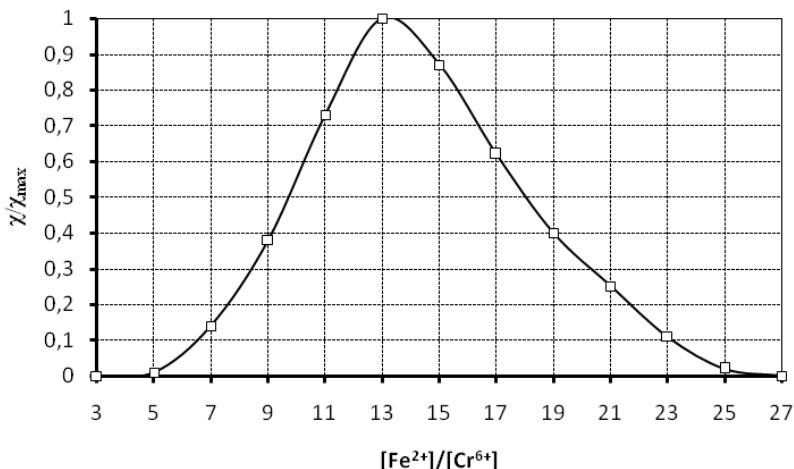
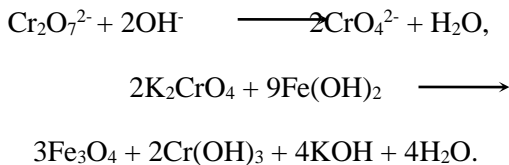


Рис.1.17. - Залежність відносних магнітних характеристик осадку фериту хрому від співвідношення концентрації іонів $[\text{Fe}^{2+}]/[\text{Cr}^{6+}]$

Всі дані, котрі приведені вище, були отримані у випадку кислої реакції початкових розчинів. В той же час, як ми вже відмічали, відновлення хроматів з достатньою швидкістю проходить і в лужному середовищі. Схема процесу може бути представлена наступними реакціями [95]:



В цьому випадку хроматвмістні розчини обробляли попередньо отриманим гідроксидом заліза (II). Осади, отримані в діапазоні співвідношень $[\text{Fe}^{2+}]/[\text{Cr}^{6+}] = 11-44$ мали хороші магнітні властивості,

а максимум цих властивостей спостерігався при співвідношенні, рівному 15.

Проведеними на даний час дослідженнями не встановлено точно структуру осадів, що отримують в результаті запропонованих процесів. Відомо лише, що в нормальних умовах отримати осад типу CrFe_2O_4 ($\text{CrO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$) не вдається із-за високої швидкості окислення Cr^{2+} [103]. Питання структури отримуваних осадів ще чекають свого ґрунтового дослідження.

Таким чином, магнітні частинки шляхом окислення сполук заліза (II) хроматами можуть бути отримані при використанні кислих, нормальних та лужних розчинів. Оптимальне співвідношення $[\text{Fe}^{2+}]/[\text{Cr}^{6+}] = 11-17$ для всіх випадків.

Окислювальну здатність іонів Cu^{2+} та хроматів в процесах отримання магнітних часток високої дисперсності можна використовувати не тільки роздільно, але й в суміші. При цьому оптимальне співвідношення початкових концентрацій $[\text{Fe}^{2+}]/[\text{Cu}^{2+}]/[\text{Cr}^{6+}] = 100:18:2,3$ [104].

Досліджено також можливість отримання магнітних частинок при наявності в розчині крім іонів заліза та хрому (VI), іонів Zn^{2+} та Cd^{2+} [105]. Експерименти проводили двома способами: прямим осадженням суміші розчинів та використанням окремо отриманого гідроксиду заліза (II). Як виявилось, концентрація магнітної фракції в отримуваних осадах при різних способах осадження розрізняються досить суттєво. Так, при застосуванні першого способу в 1 дм^3 води вводили розчини солей FeSO_4 та FeCl_3 з концентрацією іонів Fe^{2+} та Fe^{3+} 430 і 570 мг/дм^3 відповідно. Після цього в отриману суміш додавали розчин лугу, що містив 3,4 г NaOH . Як виявилось, після 24 годин відстоювання та наступного фільтрування осаду, з ростом концентрації іонів важких металів в оброблюваних розчинах кількість магнітної фази в осаді зменшується з 55 г/дм^3 до 3 г/дм^3 . При цьому концентрація іонів Cr^{6+} , Cd^{2+} та Zn^{2+} в початкових розчинах для максимальної кількості магнітної фази відповідно складає 10, 50, 50 мг/дм^3 , а для мінімальної кількості магнітної фази - 250, 150, 150 мг/дм^3 .

За другим способом осадження із розчину FeSO_4 окремо готували $\text{Fe}(\text{OH})_2$, причому, загальна концентрація реагентів в обох випадках була однаковою. Як показали дослідження, при співвідношенні концентрацій $[\text{Fe}^{2+}]/[\text{Cr}^{6+}] \geq 20$ та сумарній кількості інших іонів важких металів 100 мг/дм^3 кількість магнітної фази в осаді

максимальна і сягає 25 г/дм³. При збільшенні сумарної концентрації іонів Cd²⁺ та Zn²⁺ до 300 мг/дм³ кількість магнітної фази зменшується до 21 г/дм³. Зменшення співвідношення концентрацій [Fe²⁺]/[Cr⁶⁺] до 10 знижує концентрацію магнітної фази до 10-12 г/дм³, а при більш низькому співвідношенні - процес феритоутворення суттєво погіршується.

Феритним методом з використанням хроматів можливо отримувати магнітні частки із стічних вод, що містять інші важкі метали [46]. Технологія включає обробку забрудненої води розчином солей заліза (II) та заліза (III), в котрому співвідношення концентрацій [Fe³⁺]/[Fe²⁺] = 1-2. Співвідношення між загальною концентрацією іонів заліза та загальною концентрацією іонів важких металів повинно складати (5-20):1. Після змішування всіх складових водневий показник доводять лугом до 9-11. Така обробка призводить до утворення в розчині дисперсних частинок з магнітними властивостями. За хімічним складом ці частинки є сумішшю оксигідратів заліза, гідроксидів важких металів, магнетиту та феритів загальної формули Me_xFe_{3-x}O₄. Загальне рівняння утворення магнітних частинок в розчині матиме наступний вигляд [106]:

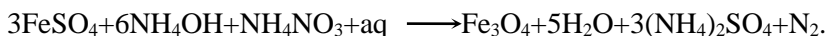


Для отримання осаду з хорошими магнітними властивостями необхідно підтримувати температуру розчину на рівні 70 °С [107]. Ступінь видалення хрому та заліза в результаті впровадження такої технології перевищує 99,9 % [108]. Одночасно можуть видалятися ртуть, кадмій, мідь, нікель, цинк, свинець. Зрозуміло, що хромати тут використовуються, як окислювачі. Дослідження [109] показали, що концентрації інших металів можуть коливатися в межах (мг/дм³): Zn - 100-600; Ni - 100-600; Cu - 10-100; Cd - 0,3-2,0; Pb - 10-70; Bi - 10-50; Mg - 10-30; Al - 50-300. Співвідношення між кількістю хромату та та кількістю гідроксиду заліза підтримувалося на рівні 1:6-7. Найбільш оптимальний діапазон рН = 8.5 - 10, а співвідношення між кількістю гідроксиду заліза (II) та сумарною кількістю іонів важких металів складає 1.5-3.0. Було досліджено концентрації іонів важких металів в діапазоні 25 - 11000 мг/дм³. При дотриманні вказаних умов освітлена вода відповідає ГДК на скид в каналізаційні системи. Причому, збільшення дози гідроксиду заліза (II) значно покращує магнітні властивості осаду, не збільшуючи його об'єму.

Сьогодні запропоновано ряд технологій, котрі дозволяють отримувати подібні матеріали у вигляді менш дисперсних часток. Для цього попередньо отриманий шлам гідроксиду заліза (II) піддають кільком послідовним циклам заморожування – розморожування, в результаті чого утворюються гранули відповідного матеріалу. Обробка таким сорбентом хромвмістних стічних вод супроводжується утворенням частинок феритів, котрі легко відділяються від маточного розчину [110]. Більш складний процес отримання такого сорбенту запропоновано в [111]. Сировиною є розчин хлорного заліза та залізна стружка. При рН = 1 проводять окислення суміші до співвідношення $[\text{Fe(III)}]/[\text{Fe}_{\text{зар}}] = 0,3-0,35:1$. Потім до отриманого розчину додають хромвмістні промивні води. При цьому витримується співвідношення іонів $[\text{Cr}^{6+}]/[\text{Fe}^{3+}] = 1:1$. Водневий показник встановлюють на рівні 2.0-2.5. Після закінчення процесу відновлення хроматів продовжують окислення в присутності залізної стружки до отримання в суміші співвідношення $\text{Fe(III)}/\text{Fe}_{\text{зар}} = 0,3 - 0,45:1$ та встановлення рН = 4 - 5. Осадження отриманої суміші при рН = 9 - 10 призводить до утворення магнетиту – хромового сорбенту, котрий можна використовувати для очищення промивних вод від іонів хрому, нікелю, цинку. Інколи для підвищення ефективності вилучення іонів хрому та при незначних його концентраціях пропонується використовувати сполуки заліза (II) та попередньо отримані частинки магнетиту [112].

1.2.5 Окислення іонів заліза (II) сумішшю повітря та NH_4NO_3

Як ми вже відмічали, при окисленні заліза (II) киснем повітря в лужному середовищі основним недоліком є те, що процес окислення може проходити до повного переходу заліза (II) в залізо (III). Для запобігання цього необхідно строго контролювати процес окислення, що пов'язано з деякими технологічними труднощами. Тому було запропоновано проводити процес отримання частинок магнетиту наступним чином [113]. Спочатку із розчину FeSO_4 аміаком осаджують Fe(OH)_2 , який потім окислюють киснем повітря в сукупності з окислювачем NH_4NO_3 . Перевагою такої технології є той факт, що реакція окислення автоматично припиняється на стадії утворення магнетиту і не потребує контролю за її проходженням. В загальному випадку реакції в розчині описуються рівнянням:



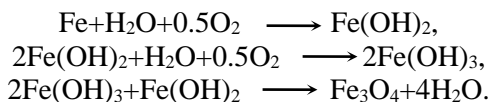
На думку авторів [113], перетворення $\text{Fe}(\text{OH})_2$ в магнетит, тобто, поєднання реакції окислення з реакцією утворення магнетиту, проходить в рідкій фазі.

Аналогічна технологія пропонується і в [114]. Різниця лише в тім, що для отримання часток зі строго визначеними властивостями до технологічного циклу включено відновлення домішок сульфату заліза (III) в початковому розчині воднем до FeSO_4 .

1.2.6 Окислення заліза нітробензолом

Як показали дослідження [115], при окисненні металевого заліза нітробензолом можна отримати всі окисні сполуки заліза, починаючи з магнетиту, і закінчуючи кристалічним гідратом заліза FeOON . Причому, найбільш просто отримується по цій технології саме магнетит, який є результатом нормального ходу окислення. Для отримання інших сполук необхідно використовувати різноманітні додаткові фактори. Оскільки нас цікавить лише отримання магнетиту, то і будемо розглядати цю технологію тільки в рамках його утворення.

Особливістю реакції окислення заліза нітробензолом є той факт, що цей процес може проходити лише в середовищі електролітів, котрі не гідролізуються в присутності заліза. В загальному випадку хід процесу можна зобразити системою рівнянь [59]:



Як електроліт, найчастіше використовують розчин хлористого заліза FeCl_2 або сполук алюмінію. Змінюючи концентрацію цих речовин в розчині, можна отримувати сполуки заліза різного ступеню окислення з різною кількістю гідратної води. Осадження початкової суміші можна проводити як аміаком, так і аніліном. Авторами [115] встановлено, що хлористе залізо та хлористий алюміній по різному впливають на швидкість окислення. Так, при однаковій концентрації цих електролітів, рівній 15 % від концентрації нітробензолу, швидкість окислення в присутності FeCl_2 майже в 5 раз вища, ніж в присутності AlCl_3 . Застосування хлорного заліза ефективно у випадку отримання магнетиту, оскільки працюючи лише з одним хлорним залізом магнетит утворюється навіть при надлишкових його

концентраціях. Якщо розглядати ряд окисних сполук заліза, отримуваних по цій технології і розміщених по ступеню збільшення трудности їх утворення, то магнетит займає тут початкове місце:



Приведений вище метод має велике значення в виробництві аніліну шляхом відновлення нітробензолу [59], оскільки магнетит отримується як супутній продукт. Електролітом в реальних технологіях найчастіше буває хлорид заліза (II) або соляна кислота. При цьому оптимальний склад реагуючих речовин має бути наступним:

- нітробензол, кг 5800;
- стружка заліза, кг 4000;
- розчин FeCl_2 (15-17 % Fe), дм^3 1720;
- розчин аніліну (15-20 % HCl , 24-30 % аніліну), дм^3 860;
- сірчана кислота, кг 10.

Необхідно також зауважити, що і в цьому випадку умови реакції дуже впливають на властивості отриманого магнетиту, тому процес потребує дотримання строго визначених умов.

1.2.7 Окислення іонів заліза (II) електричним струмом

В окремих випадках застосування електричного струму для переведення іонів Fe^{2+} в Fe^{3+} може бути досить ефективним, оскільки не потребує додаткового обладнання для створення необхідного тиску повітря при аерації або додаткових хімічних речовин при реагентному окисленні. Можливі два типи технологічних процесів такого перетворення. Перший передбачає проведення процесу окислення в лужному середовищі, що забезпечує безпосереднє отримання суспензії магнетиту. Згідно з другим, окислення проводиться в кислому середовищі, після чого шляхом регулювання співвідношення $[\text{Fe}^{2+}]/[\text{Fe}^{3+}]$ та осадження утвореної суміші лугом отримується суспензія магнітних частинок. Особливості отримання такої суспензії із суміші розчинів солей заліза (II) та заліза (III) будуть розглянуті пізніше.

Згідно [116], для отримання суспензії магнетиту з розчину солі заліза (II) необхідно приготувати початковий розчин, в якому міститься $25 \text{ г/дм}^3 \text{ FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. Додаючи до 1 дм^3 отриманого розчину

10%-й розчин NaOH, встановлюються рН = 9,3 і отриману суміш відстоюють протягом 2 годин. Освітлену частину над суспензією декантують до об'єму 590 мл і ділять на дві частини по 295 мл. Електролізер представляє собою графітовий анод розміром 40×15×80 мм та сталевий катод розмірами 40×1×80 мм, розміщені на відстані в 20 мм. Перед проведенням окислення в дозу суміші (295 мл) додають 2,95 г NaCl, а до електродів підводять постійний струм напругою 12 В. Електроліз проводиться при силі струму в 5 А та анодній його щільності 19,8 А/дм². Через 13 хв. роботи електролізера в розчині утворюється колоїдний розчин магнітних частинок. Витрата електроенергії складає 30 кВт–год на 1 м³ суспензії.

Раніше процеси окислення двоцвального заліза електричним струмом в кислому середовищі вивчалися досить детально, що було пов'язано з необхідністю отримання в значних об'ємах сульфату заліза (III) - дешевого та ефективного коагулянту для очищення стічних вод [117]. Варто відмітити, що для отримання магнетиту другий метод є менш ефективним та більш громіздким, оскільки потребує поділу всього процесу на дві стадії та значно ускладнює технологічне обладнання. В той же час, він дозволяє отримувати магнетит попередньо заданого складу, повністю окислюючи визначений об'єм сульфату заліза (II) та змішуючи його з необхідним об'ємом неокисленого. Окисленню можна піддавати не лише сульфати, а й інші солі заліза (II). Для проведення електролізу використовують електролізери з різноманітними діафрагмами. Це можуть бути, наприклад, перхлорвінілові тканини, котрі є досить щільними (питоме протікання не більше 0,01 дм³/(дм²*год)), що дозволяє підтримувати ефективно розділення розчинів в процесі електролізу. Для анодів в більшості випадків використовують графіт або платину.

Щільність струму на аноді може коливатися в межах 2-10 А/дм², а концентрація початкових розчинів сягає 400 г/дм³ FeSO₄. При концентрації Fe₂(SO₄)₃ в окислених розчинах 107-111 г/дм³ (в перерахунку на Fe(III)), витрати енергії складають в середньому 0,39 кВт·год/дм³ [117]. При застосуванні деяких вдосконалень вона може бути знижена до 0,3 кВт·год/дм³. Оскільки на сьогоднішній день процеси електролізу практично не використовуються для отримання магнетиту, то і більш детальний їх розгляд є передчасним. Хотілося б лише звернути увагу на кілька моментів, котрі можуть нас зацікавити. По-перше, перетворення 100 % Fe(II) в Fe(III) в електролізері

практично неможливе, оскільки при значному ступені окислення на аноді починає відбуватися процес розкладання води з виділенням кисню. Причому, кисень, що виділяється на аноді, іони Fe^{2+} окислює дуже мало. І як результат, наприклад, графітовий електрод швидко руйнується з утворенням CO та CO_2 [118]. При окисненні розчину концентрацією 350 г/дм^3 FeSO_4 при щільності струму 5 А/дм^2 та температурі розчину $60 \text{ }^\circ\text{C}$, процес окислення ефективно проходить до ступеню $75\text{-}80 \%$ при використанні графітового аноду та $50\text{-}55 \%$ - платинового. В подальшому починається розкладання води на аноді. Таким чином, проводячи реакцію окислення в оптимальному діапазоні, ми можемо отримувати розчин, в якому відразу містяться іони Fe^{2+} та Fe^{3+} , співвідношення концентрацій яких придатне для безпосереднього отримання магнетиту. По-друге, оскільки помітне виділення бульбашок кисню свідчить про зниження ефективності процесу окислення, то очевидно, що якраз його можна використати для контролю проходження реакції.

Магнетит може бути отриманий електролітичним методом безпосередньо з металевого заліза. Для цього необхідно проводити електроліз в розчині NaCl концентрацією біля 20% [6]. Якщо анод виготовити з заліза, то під дією електричного струму він буде розчинятися. Оскільки біля катода утворюється шар лугу, то сполуки заліза будуть осаджуватись в вигляді $\text{Fe}(\text{OH})_2$. При тривалому проведенні процесу частина гідроксиду заліза (II) буде окислена киснем, котрий виділяється на аноді і склад продукту стане близьким до магнетиту. Якщо між катодом та анодом встановити ряд проміжних електродів з нікелю чи кобальту, то в розчині можна отримати суміш гідроксидів цих металів. Однак утворення феритів на катоді в цьому випадку не спостерігається.

Формування феритів можливе лише у випадку, коли в розчині створені відповідні умови. Наприклад, такий метод часто використовують для вилучення з води хроматів [119]. При цьому хромати відновлюються сполуками заліза (II) до хрому (III), а оскільки в процесі електролізу рН води підвищується з 2 до $10\text{-}12$, то зрозуміло, що при відповідних співвідношеннях сполук заліза можна отримати осади з хорошими магнітними властивостями. При обробці нагрітих стічних вод, котрі містять іони Cr^{3+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} відмічено утворення в розчині сполук шпінельної структури загального виду MeFe_2O_4 [120]. Такі ж результати підтверджено і в [121].

Як достовірно встановлено в [69], сполуки заліза з магнітними властивостями можна отримати і в звичайних водних розчинах. Для цього достатньо подати на електроди крім постійного струму струм високої частоти. В таких умовах температура розчину зростає вище 65 °С. Як ми вже відмічали, в цьому випадку швидкість утворення магнетиту значно перевищує швидкість окислення заліза (II), що робить можливим отримання суспензії магнетиту. Встановлено, що для отримання суспензії з хорошими магнітними властивостями частинок необхідно забезпечити постійний струм 2.5-3.0 А/дм² для утворення в розчині необхідної кількості сполук заліза (II) та питому потужність струму високої частоти на рівні 40-80 Вт/дм² для утворення магнетиту. Значення питомої магнітної сприйнятливості осаду сягає $(2.1-3.8) \cdot 10^{-2}$ см³/г, що близько до параметрів природного магнетиту. Очистка води таким методом отримала назву електромагнетитової обробки і розвивається як один із перспективних напрямків в цій галузі.

Використання струмів високої частоти не є обов'язковим в цих процесах. Якщо забезпечується іншими методами температура розчину на рівні 70-80 °С при постійному струмі між електродами 2.5-3.0 А/дм², то це можна вважати достатнім для утворення осаду з магнітними властивостями.

Досліджено також вплив різноманітних домішок на магнітні властивості осаду, що утворюється. Встановлено, що іони нікелю та цинку в концентраціях 20-40 мг/дм³ надають осаду максимальних магнітних властивостей. Подальше збільшення їх концентрації призводить до постійного зниження магнітних властивостей. Наявність іонів міді в будь-яких концентраціях супроводжується зниженням магнітних властивостей осаду. Це може бути пов'язано як з великим іонним радіусом міді (0.96 А°), так і з каталітичною дією її іонів на іони заліза (II). Аніони PO₄³⁻ та CO₃²⁻ зменшують магнітні властивості осаду, що може бути пов'язано з утворенням нерозчинних фосфатів та карбонатів, котрі виводять деяку частину іонів Fe³⁺ з процесу феритоутворення та блокують поверхню інших часток гідроксидів. Більш складний характер носить вплив іонів NO₃⁻. До концентрацій біля 100 мг/дм³ і менше магнітні властивості осаду знижуються. Подальше збільшення концентрації іонів NO₃⁻ зумовлює незначний приріст магнітних властивостей. Очевидно, що причиною тут є окислювальна здатність іонів NO₃⁻ по відношенню до іонів Fe²⁺.

Варто також відмітити, що магнітні властивості осаду продовжують зростати ще протягом 0.3-0.5 год після припинення електролізу.

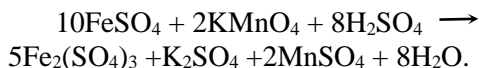
Введення в електролізер попередньо отриманих частинок магнетиту дозволяє знизити необхідну робочу температуру. Як встановлено дослідженнями, в цьому випадку осад з магнітними властивостями можна отримати навіть при кімнатній температурі, а з її підвищенням ці властивості покращуються. Оптимальне значення рН = 7.0-8.5. Вважається, що частинки магнетиту відіграють роль каталітичних центрів, про що ми вже відмічали раніше.

* * *

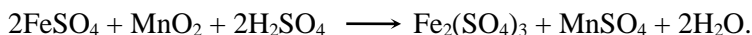
Отримання магнітних часток шляхом окислення частини іонів Fe^{2+} не обмежується описаними вище методами. Відомо, наприклад, що іони заліза (II) досить легко окислюються азотною кислотою [122]:



Але утворення оксиду азоту робить цю технологію досить шкідливою. Більш придатним може бути використання перманганату калію [122]:



Використання піролюзиту - марганцевої руди - дозволяє значно здешевити процес [123]:



Варто відзначити також, що в обох випадках суттєво збільшується вміст солей в маточних розчинах, що неможливо не враховувати в реальних технологічних процесах.

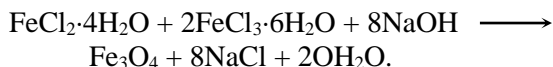
1.3 Отримання магнітних частинок високої дисперсності із суміші солей двох- та трьохвалентних металів

Отримання магнітних частинок високої дисперсності із суміші двох- та трьохвалентних металів шляхом осадження їх лугом дозволяє

значно скоротити тривалість процесу, спростити його та збільшити продуктивність обладнання. При цьому також відпадає необхідність в контролі протікання реакції утворення магнітних частинок, оскільки їх характеристики визначаються складом початкових розчинів та умовами їх осадження. Такі процеси з використанням солей заліза на даний час добре відпрацьовані і мають промислове значення. Крім солей заліза в окремих випадках можливе застосування і солей інших металів. Суть методу полягає в швидкому осадженні лугом при нагріванні або без з постійним перемішуванням суміші солей відповідних металів. Найбільш широко на даний час цей метод використовується в технологіях приготування магнітних рідин, де частинки магнетиту або феритів є основною складовою частиною.

1.3.1 Осадження магнітних частинок з суміші розчинів солей заліза (II) та (III)

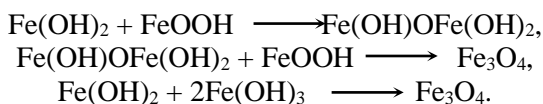
Ще у 1938 році був запропонований метод отримання високодисперсного магнетиту, в основі якого лежала реакція [124]:



Процес осадження проводився при постійному перемішуванні і надлишку 10%-го розчину гідроксиду натрію. Суміш попередньо підігрівали до 70 °С. Дисперсність отримуваних частинок регулювали шляхом зміни інтенсивності перемішування суміші при вливанні лугу. В зв'язку з досить високою температурою процесу необхідні значні витрати енергії для його впровадження. Вони можуть бути значно скорочені у випадку заміни NaOH на NH₄OH [125]. При цьому осадження проходить в більш м'яких умовах, що сприяє утворенню осаду магнетиту зі стехіометричним співвідношенням оксидів заліза (II) та заліза (III). В протилежному випадку можливе утворення магнетиту типу mFeO·nFe₂O₃ (при m≠n), що знижує магнітні властивості отримуваних частинок [126]. Крім того, при такій заміні сіль амонію NH₄Cl, котра утворюється в результаті процесу поряд з магнетитом, легко розкладається при нагріванні з виділенням газоподібного NH₃. Іони Cl⁻ відділяють від суміші шляхом декантації, що запобігає коагуляції частинок магнетиту. Використання аміаку

дозволяє знизити необхідну температуру до 25-40 °С при 50%-му надлишку лугу в порівнянні зі стехіометричним.

Дослідження окремих авторів показують, що утворення магнетиту із суміші солей заліза (II) та заліза (III) можливе і при значно нижчих рівнях рН. Так, методом рН-метричного титрування встановлено [127], що при осадженні суміші солей заліза 2н розчином NaOH при температурі 20 °С магнетит утворюється вже при рН = 4, хоча рН повного осадження магнетиту сягає 9.5 ± 1.5 [33]. Утворення його проходить завдяки наявності високих локальних концентрацій іонів ОН⁻. При перемішуванні суспензії свіжосформований магнетит переходить в α -FeOOH. Стверджується, що в інтервал рН = 4-8 утворення магнетиту проходить згідно рівнянь:



Процес утворення магнітної фази в описаних технологіях не є миттєвим [128]. Кількість магнітних часток в розчині зростає згідно залежності:

$$n = k \cdot \ln \tau / \tau_0,$$

де n - кількість часток в 1 см^3 ; τ - час, сек; τ_0 - інкубаційний період зародження часток; k - постійний коефіцієнт.

Розрахунок виконано для випадку осадження частинок магнетиту аміаком при рН ≥ 10 та температурі 20 °С. При цьому інкубаційний період триває 8-10 сек. Після цього періоду в розчині утворюються кристали магнетиту з розміром 38-40 А°, котрі з часом нарощуються. Процеси утворення часток та їх нарощування проходять в розчині незалежно один від одного. Стверджується, що розмір частинок в 38-40 А° є мінімально можливий для кристалів магнетиту. Як свідчать дані табл. 1.3, через 10 хв після осадження процеси формування та росту розміру часток практично припиняються. Ступінь переходу аморфних сполук заліза в кристали магнетиту наближається до 100 %.

Детальними дослідженнями встановлено [129], що процес утворення частинок магнетиту проходить, як мінімум, у дві стадії. Спочатку формуються та нарощуються поліядерні гідроксо- та оксокомплекси заліза. Магнітні властивості для таких часток не характерні. Швидкість утворення таких комплексів залежить від

температури експонентіально, що свідчить про кінетичний характер процесу.

Таблиця 1.3 - Зміна фізико-хімічних параметрів кристалічної фази з часом

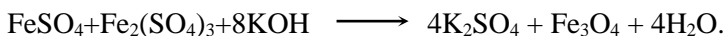
Час, сек	Намагніченість, $\text{ерг} \times \text{Е}^{-1} \times \text{см}^{-3}$	Магнітний момент, $\text{ерг} / \text{Е} \times 10^{16}$	Ступінь перетворення, %	Розмір частинок, А°
15	0.067	0.77	5.3	46
30	0.14	1.03	11	51
45	0.25	1.29	20	54
60	0.35	1.48	28	58
90	0.49	1.71	39	61
120	0.57	1.92	46	64
180	0.70	2.05	56	65
300	0.93	2.36	74	68
600	1.05	2.38	83	69
~	1.25	2.40	100	70

Для другого етапу характерні процеси взаємодії утворених комплексів між собою та дифузійний характер процесу синтезу частинок магнетиту. Про це свідчить пропорційність константи швидкості процесу величині $T^{1/2}$.

Незважаючи на те, що процес синтезу магнетиту з суміші розчинів солей заліза проходить досить швидко, вплив на його протікання різноманітних факторів залишається значним. В зв'язку з цим, отримати осаді із завчасно строго запланованими характеристиками можна лише при чіткому дотриманні відповідних умов. Але механізми утворення частинок магнетиту та його старіння і в цьому випадку вивчені ще недостатньо. Головною причиною тут є складність процесів феритизації та їх залежність від багатьох технологічних факторів. Основні з цих факторів коротко розглянемо нижче.

Велике значення в процесах феритизації відіграє реагент, котрий застосовується для осадження. В ряду KOH , NaOH , LiOH , NH_4OH магнітні властивості осаджених частинок зростають [129]. Максимальні магнітні властивості має магнетит, осаджений аміаком. У випадку застосування KOH , NaOH , LiOH зафіксовано утворення немагнітних сполук заліза типу $\alpha\text{-FeOOH}$. При осадженні суміші солей Fe(II) та Fe(III) при $\text{pH} = 1.6$ в осад випадає FeOOH , а при $\text{pH} =$

5.6 - $\text{Fe}(\text{OH})_2$. Тому при $\text{pH} < 5.6$ випадають немагнітні сполуки заліза і магнетит не утворюється [130]. З метою прискорення процесу та підвищення якості осаду необхідно підтримувати співвідношення між двох- та трьохвалентним залізом як 1:2, а осадження проводити при $\text{pH} = 9-11$ [131]. За даними [132] при використанні для осадження КОН отриманий осад взагалі має повністю аморфну структуру. Отримати магнетит шляхом осадження розчином КОН можливо лише при високих температурах [133]. Для цього суміш розчинів солей заліза вливають в киплячий 5%-й розчин КОН. Процес утворення магнетиту описується рівнянням:



Встановлено, що вирішальну роль в процесах осадження відіграє основність лугу, оскільки вона визначає величину водневого показника та буферні властивості розчину [129]. Вплив природи катіону лугу на процеси осадження незначний і може проявитися лише у випадку застосування LiOH . Внаслідок аномально високої енергії гідратії в розчинах зафіксовано утворення фериту літію.

В реальних технологіях кількість лугу завжди береться в надлишку в порівнянні зі стехіометричним. Цей надлишок може складати від 10 до 200 % [126, 134]. Як показують наші дослідження, у випадку застосування аміаку при його кількостях, менше стехіометричних, осад магнітних властивостей не проявляє [96]. Збільшення кількості аміаку призводить до стрибкоподібного їх росту (рис.1.18). Причому, значне збільшення кількості лугу практично не змінює магнітних властивостей осаду. Тому в процесах очищення води при отриманні магнетиту даним методом контролюють водневий показник суміші, котрий повинен коливатися в межах 9.0–12.0 [135]. В більшості реальних технологій ці межі значно звужені і звичайно $\text{pH} = 9.0-10.0$, що пов'язано з необхідністю дотримання загального вмісту солей в очищуваних водах на рівнях, менших ГДК.

Як ми вже відмічали, найбільш оптимальна температура процесу осадження залежить від лугу, що використовується. Для NaOH процес осадження необхідно проводити при 70°C , при використанні аміаку - $45-50^\circ\text{C}$. В літературі можна зустріти і інші діапазони оптимальних температур. Так, автори [136] визначають цей діапазон в $15-20^\circ\text{C}$ для NaOH , коли утворюються частки з розміром $35-38 \text{ \AA}$. Така різниця в умовах реакції феритоутворення пояснюється різними методами

зливання розчинів, що також дуже суттєво впливає на кінцевий результат реакції.

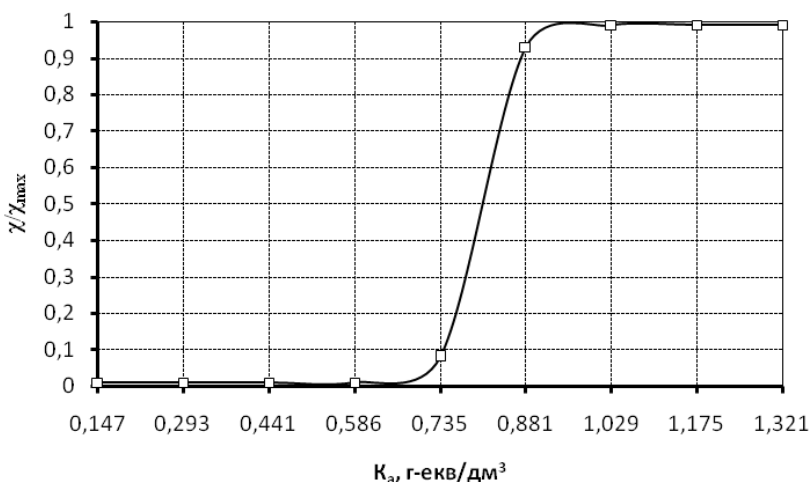


Рис. 1.18. Залежність відносних магнітних властивостей суспензії магнетиту від концентрації аміаку (K_a).

Можливі кілька основних методів зливання суміші розчинів двох- та трьохвалентного заліза і розчину лугу [137]:

- А – швидке вливання розчину лугу в розчин солей заліза;
- Б – швидке вливання розчину солей заліза в розчин лугу;
- В – повільне вливання розчину лугу в розчин солей заліза;
- Г – повільне вливання розчину солей заліза в розчин лугу.

Проведенні при температурі 25 °С досліди показали, що найбільш прийнятним з точки зору магнітних характеристик отримуваних частинок є швидке вливання розчину солей заліза в розчин лугу (методика Б). Очевидно, такі результати отримані завдяки тому, що розчин солей заліза вливається в розчин лугу, і тому протягом всього часу формування магнетиту водневий показник не опускається нижче оптимального для даної концентрації іонів заліза. Розчин лугу має значну буферну ємність, що дозволяє підтримувати оптимальне значення водневого показника [129]. У випадку методики А водневий показник досягає оптимального значення протягом деякого (хоча і досить незначного) часу. В результаті, в об'ємах розчину, де в період

формування магнітних частинок рН не встигає вирости до оптимального рівня, формуються частинки магнетиту зі значно більшою дефектністю структури та нижчими магнітними властивостями. Про це свідчить також уявний об'єм осаду (таблиця 1.4).

Таблиця 1.4 - Вплив умов феритоутворення на властивості отримуваних осадів та ступінь очищення розчинів від іонів заліза

Метод зливання розчинів	Уявний об'єм осаду, мл	Відносні магнітні властивості*, %	Концентрація іонів Fe ²⁺ в маточному розчині, мг/л
А	17	59	2.9
Б	12	100	3.6
В	44	34.5	3.4
Г	30	38	2.9

*Магнітні властивості визначені згідно [138]

Значно нижчі магнітні властивості мають осади, що отримані за методиками В та Г. Найбільш вірогідно, це пов'язано з тим, що у випадку В значення рН зростає поступово. Зважаючи на велику різницю рН осадження, спочатку формуються частки гідроксиду заліза (ІІІ), і лише згодом, заліза (ІІ). За час росту водневого показника в розчині проходить агрегація часток Fe(OH)₃. В результаті цього центральна частина утворених агрегатів стає недоступною для луку та часток Fe(OH)₂, і магнетит, що утворюється, має значно гірші магнітні властивості та більший уявний об'єм. Центральний об'єм таких часток може складатися із суміші гідроксидів заліза, або магнетиту зі значно більшою дефектністю структури. Аналогічна ситуація, на нашу думку, має місце і у випадку Г. Як відомо, для впевненого отримання частинок магнетиту по цій методиці загальна концентрація іонів заліза не повинна бути меншою 0.8–1.0 г/дм³. Тому утворення магнетиту з хорошими магнітними властивостями при менших концентраціях пов'язано із значними труднощами. Метод зливання розчинів Г аналогічний методу В, лише лімітуючим елементом тут виступає загальна концентрація іонів заліза. Як видно з таблиці 1.4, в обох випадках отримані і аналогічні результати. Оскільки осадження магнетиту ведеться при рН = 9–10, то метод зливання на залишкові концентрації заліза в маточному розчині практично не впливає. Для

підвищення магнітних властивостей осаду пропонується вводити розчин заліза в розчин аміаку [139].

Використання розчину NaOH для осадження частинок магнетиту показує, що нормальне проходження процесу порушується не лише у випадку нестачі лугу, а й у випадку його надмірної кількості. Якщо за характерний показник прийняти співвідношення концентрації лугу та загальної концентрації іонів заліза $C = [\text{NaOH}]/[\text{FeO}_{\text{заг}}]$, то критичною виявиться величина цього співвідношення $C = 1.7$. При менших значеннях зростає уявний об'єм осаду, концентрація іонів заліза в маточному розчині та знижуються магнітні властивості сформованих частинок. Однак, підвищення цього співвідношення більше 1.9 приводить також до аналогічних результатів (рис. 1.19). І якщо в першому випадку причиною може бути недостатня величина показника рН, то в другому зниження магнітних властивостей зумовлене, очевидно, утворенням $\alpha\text{-FeOOH}$ [34].

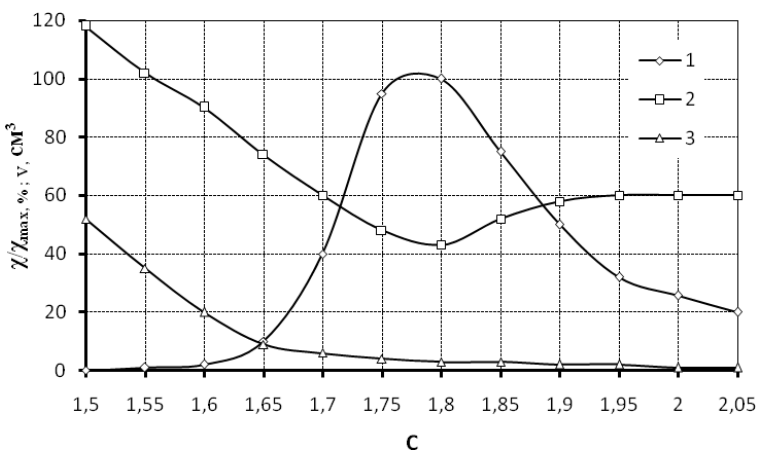


Рис 1.19 - Залежність відносних магнітних характеристик осаду (1 - $\chi/\chi_{\text{макс}}$, %), уявного об'єму (2 - V, мл) та концентрації іонів заліза в маточному розчині (3 - $C_{\text{зал}}$, мг/л) від співвідношення концентрації лугу та загальної концентрації іонів заліза в початковому розчині

Ми вже вели мову про оптимальну температуру процесу феритизації. Як виявилось, вплив температури пов'язаний, крім всього іншого, ще й з концентрацією лугу. Так, при співвідношенні $C = 1.62$ підвищення температури призводить до росту магнітних властивостей

та зниження уявного об'єму осаду і залишкових концентрацій іонів заліза в маточному розчині (рис.1.20), в той час, як при $C = 1.92$ з підвищенням температури магнітні властивості знижуються, що, очевидно, пов'язано з утворенням α -FeOOH (рис.1.21). Утворення магнітної фази при температурі в 11°C зафіксувати не вдалося.

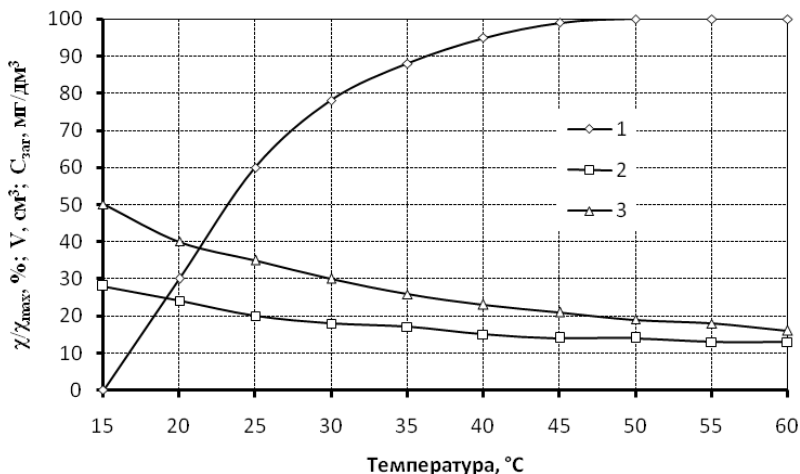


Рис. 1.20 - Залежність відносних магнітних характеристик осаду (1 - $\chi/\chi_{\text{макс}}$), уявного об'єму (2 - V) та концентрації іонів заліза у маточному розчині (3 - $C_{\text{зал}}$) від температури початкових розчинів при $C=[\text{NaOH}]/[\text{FeO}_{\text{зр.}}]=1.62$

Температура впливає не лише на сам процес утворення частинок магнетиту, але й на процес його старіння. При "дозріванні" частинок магнетиту протягом 2 годин з підвищенням температури розмір частинок магнетиту збільшується (таблиця 1.5) [140]. Ріст розміру часток під час старіння зафіксовано і в [141].

Всі описані вище експерименти проведені при співвідношенні концентрацій іонів заліза $K=[\text{Fe}^{2+}]/[\text{Fe}^{3+}]=0.5$, тобто, відповідно із співвідношенням їх концентрацій в природному магнетиті. В той же час важливо знати, в яких межах може коливатися це співвідношення при умові наявності відповідних магнітних властивостей в отримуваних осадах.

Проведеними дослідженнями встановлено, що в діапазоні $K = 0.01-3.0$ осади мають магнітні властивості [96]. При $K > 3.0$ магнітних властивостей у отримуваних осадів не зафіксовано. Але навіть в цьому

вужькому діапазоні К магнітні властивості осадів змінюються досить нерівномірно (рис. 1.22). Причому, відмічено стійкий зв'язок між магнітними властивостями та об'ємом осаду. При максимальних магнітних властивостях об'єм осаду мінімальний, і навпаки. Зрозуміло, що використання осадів, отриманих при співвідношенні $K < 0.1$ та $K > 2.4$ досить проблематично із-за низьких магнітних властивостей та в зв'язку з ускладненням обладнання для їх вилучення. Найкращі магнітні властивості мають осади, отримані при $K = 0.5$.

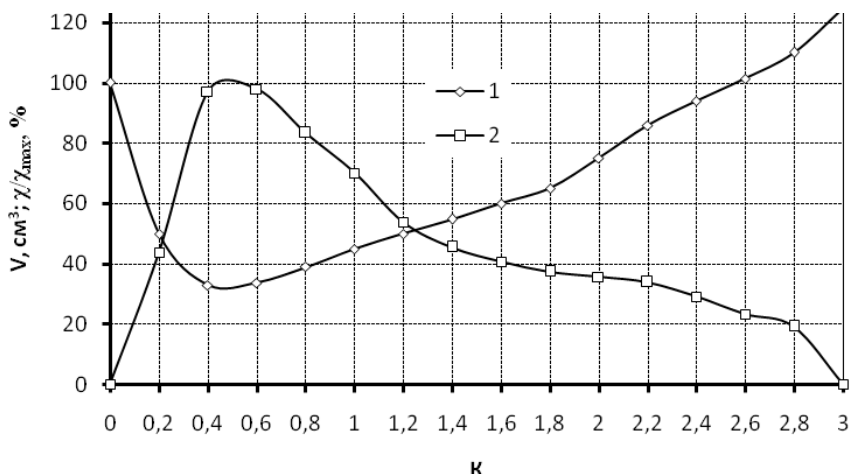


Рис.1.22 - Залежність відносних магнітних властивостей осаду (1 - χ/χ_{\max}) та його об'єму (2 - V) від співвідношення концентрацій $K=[Fe^{2+}]/[Fe^{3+}]$

Таблиця 1.5 - Залежність розміру частинок магнетиту від температури "дозрівання"

Температура, °C	Розмір часток, А°
80	70
100	90
180	150
250	220
300	280

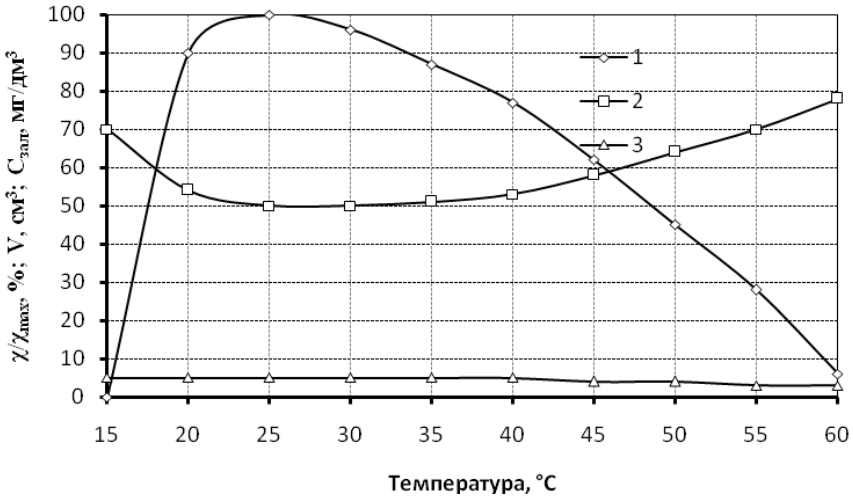


Рис. 1.21 - Залежність відносних магнітних характеристик осаду (1 - χ/χ_{\max}), уявного об'єму (2 - V) та концентрації іонів заліза у маточному розчині (3 - $C_{\text{зал}}$) від температури початкових розчинів при $C=[\text{NaOH}]/[\text{FeO}_{\text{зал}}]=1.98$

Варто також зауважити, що у виробничих умовах важко дотримуватись строго однакових умов, оскільки навіть розчинений у воді кисень впливає на кінцеві характеристики магнітних частинок [142]. В зв'язку з цим окремі автори [143] рекомендують для отримання магнітних частинок з максимальними магнітними властивостями дотримуватись співвідношення $K = 3/2$. На їх думку, теоретичне оптимальне співвідношення $K = 0.5$ буде встановлюватись в розчині самостійно за рахунок окислення надлишкової частини іонів FeCl^+ , FeCl^{++} , FeClOH^+ , FeOH^+ і т.п. [144]. Для попередження цього процесу автори пропонують проводити отримання магнетиту в кілька етапів. На першому етапі з водного розчину FeCl_3 при $\text{pH} = 7$ осаджують $\text{Fe}(\text{OH})_3$. В іншому реакторі аналогічно при $\text{pH} = 9$ осаджують $\text{Fe}(\text{OH})_2$. На другому етапі отриманні гідроксиди змішують і перетирають їх при температурі 60°C до утворення магнетиту. Намагніченість насичення таких частинок має досить значну величину – $70.4 \text{ Гс}\cdot\text{см}^3/\text{г}$. Зрозуміло, що для процесів очищення стічних вод таке ускладнення технології навряд чи буде економічно виправдане, але знати про такі можливості варто.

Як ми вже відмічали, в окремих випадках концентрація іонів заліза в початкових розчинах суттєво впливає на якість отримуваних магнітних частинок. Оптимальною вважається концентрація в 20–30 г/дм³ (в перерахунку на Fe₃O₄) [129]. При збільшенні концентрації утворення частинок магнетиту сповільнюється в зв'язку з недостатньою кількістю молекул води, здатних приймати участь в процесах гідролізу іонів заліза. Тому осад, що утворюється, має темно-коричневий колір і змінює його на чорний при додаванні води. При такій зміні значно зростають магнітні властивості осаду. Зменшення ж загальної концентрації іонів заліза в початкових розчинах нижче 0.8–1.0 г/дм³ призводить до припинення реакції феритоутворення взагалі. Якщо осадження проводиться при підвищених температурах (80–90 °С), то у випадку використання КОН із концентрованих розчинів утворюється суміш Fe₃O₄, γ-Fe₂O₃, Fe(OH)₃ та продукти їх дегідратації - різні модифікації FeO(OH) [145]. В тих же умовах при висадженні з розбавлених розчинів фіксується лише Fe₃O₄. При температурі в 5–10 °С незалежно від концентрації розчинів формується рентгено-аморфний жовто-бурий осад.

Різноманітні методи дозволяють покращити властивості частинок магнетиту. Опромінення суспензії магнетиту γ-променями інтенсивністю в 10⁵ рад підвищує намагніченість частинок на 6–15 % [146]. Правда, цей метод придатний лише для частинок з дефектною структурою, оскільки магнетит, отриманий при температурі вище 30 °С на опромінення не реагує. Більш придатний та безпечний для цієї мети метод, запропонований в [147]. Проведення процесу осадження магнетиту в ультразвуковому полі частотою 20–30 кГц та потужністю 80–100 Вт дозволяє значно покращити властивості магнітних частинок та прискорити процес їх конденсації.

Технологія отримання магнетиту шляхом осадження суміші розчинів солей двох- та трьохвалентного заліза реалізована в промисловості для приготування магнітних рідин [148]. При цьому було підтверджено висновок про необхідність вливання суміші розчинів солей заліза в розчин лугу для отримання часток з хорошими магнітними властивостями. В протилежному випадку значні об'єми реагуючих речовин можуть зливатися протягом кількох хвилин, що негативно впливає на властивості отримуваних частинок. У випадку вливання розчину солей заліза в розчин лугу останній необхідно брати в двохкратному надлишку. Реакція феритизації проводиться при інтенсивному перемішуванні, що забезпечує утворення частинок

магнетиту колоїдного ступеню дисперсності. Частина технологічної схеми, що нас цікавить, включає всього три апарати: два реактори та фільтр-прес (рис. 1.23) [148]. Реактор 1 використовується для приготування суміші розчину солей заліза. Паралельно в реакторі 2 готується розчин луку (NaOH). Після цього розчин із реактора 1 зливається в реактор 2. Отримані частинки магнетиту відмиваються в реакторі 2 від солей та надлишку луку і подаються на фільтр-прес 3, після якого отримується паста з концентрацією 15-18 %. Розфасована в герметичну тару паста може транспортуватися в місця очищення води чи використання в інших галузях.

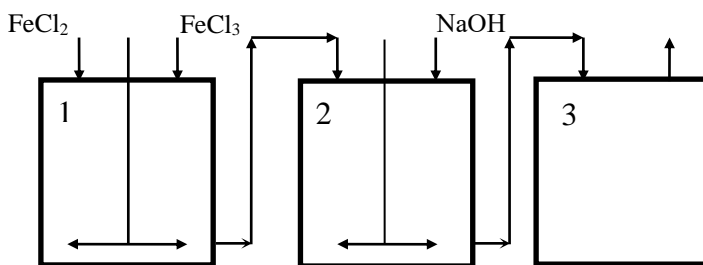


Рис. 1.23 - Технологічна схема отримання пасти магнетиту

Згідно іншої промислової технології [135], для осадження використовують розчин аміаку, котрого беруть приблизно в півтора рази більше від стехіометричного. Реакцію проводять при 10%-му надлишку сполук двохвалентного заліза. В решті параметрів процес мало відрізняється від описаного вище. Частинки, що отримані по такій технології, сягають в діаметрі 5–15 нм, а сама реакція феритоутворення проходить при температурі 40–50 °C та pH = 9-12.

На теперішній час розроблені технології безперервного отримання суспензії магнетиту [149]. Оптимальними параметрами для такого процесу можуть бути: pH = 8.5–9.3; t = 40–60 °C; $C_{\text{Fe(II)}} = 3.5$ % вагових; $C_{\text{Fe(III)}} = 5$ % вагових; $C_{\text{аміак}} = 19$ %. Надлишок аміаку складає 40 %. Технологічна схема такого процесу представлена на рис. 1.24. Готові розчини заліза та аміаку безперервно подаються в реактор 1 із змішувачем. Нові порції реагуючих речовин витісняють реакційну масу в індикатор рівня намагніченості 2 та pH-метр 3, де реєструються основні параметри отриманої суспензії. Далі суспензія потрапляє до аналогічного реактору 4 та індикатора рівня намагніченості 5.

Магнетит, отриманий згідно описаної технології, має середній розмір частинок біля 80 \AA з дисперсією $20\text{--}25 \text{ \AA}$.

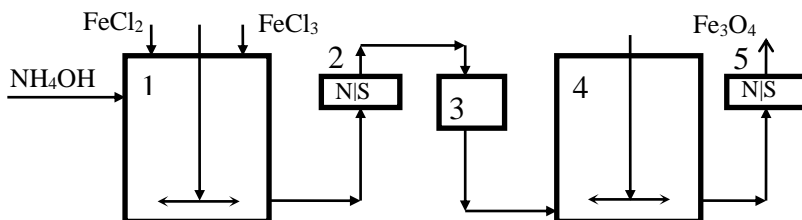


Рис. 1.24 - Технологічна схема безперервного отримання суспензії магнетиту

1.3.2 Отримання магнітних частинок із суміші розчинів інших металів

Процеси використання розчинів солей інших металів для отримання магнітних часток високої дисперсності досліджено дуже мало, особливо з метою подальшого використання цих часток в процесах очищення води. В більшості випадків досліджувалась обробка суміші розчинів іонів різноманітних металів для отримання осаду кристалічної структури з магнітними властивостями з метою полегшення відділення цих осадів від води. Досить детальну інформацію про процеси осадження гідроксидів найбільш поширених металів як роздільно, так і в суміші, можна знайти в [150].

Відомо, що крім магнетиту Fe_3O_4 , аналогічні сполуки характерні і для двох інших елементів магнітної тріади – кобальту (Co_3O_4) та нікелю (Ni_3O_4). Але вони не набули значного застосування як по причині їх значно меншого поширення на Землі в порівнянні із залізом, так і по причині нестійкості Ni_3O_4 . Частіше ці елементи використовуються в суміші з іншими. При цьому важливо звернути увагу на той факт, що окремі метали (Co, Cu, Ni та ін.) утворюють з аміаком комплексні сполуки. Про такі сполуки міді ми вже зазначали раніше. У випадку кобальту комплекс матиме склад: $\text{Co}[(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ [151]. При осадженні суміші іонів Fe^{3+} та Co^{2+} аміаком в осад випадає лише гідроксид $\text{Fe}(\text{OH})_3$. Ферит кобальту можна отримати лише у випадку застосування розчинів NaOH, KOH, LiOH. Утворення фериту кобальту проходить через ті ж стадії, що і утворення магнетиту: формування немагнітних сполук, виділення та ріст магнітних часток. З

підвищенням температури швидкість процесів феритоутворення значно зростає, а індукційний період знижується з 5 сек при 70 °С до 3 сек при 80 °С. Повністю процес феритоутворення закінчується протягом 2 годин. Але навіть за цей час не всі продукти реакції перетворюються в ферит кобальту.

Підвищення температури розчинів до 95–100 °С дозволяє значно покращити якість вихідного продукту [152]. Для цього 1М водний розчин сульфату кобальту та 1М водний розчин сульфату заліза нагрівали до 95 °С та змішували. Отриману суміш вливали в бн NaOH до встановлення в розчині рН = 12.5. Для дозрівання суспензії необхідно перемішувати при температурі 100 °С протягом 1 години. Як показують дослідження, розмір частинок CoFe_2O_4 , отриманих таким методом, коливається в діапазоні 0–350 Å з максимумом при 180–200 Å.

Аналогічні результати були отримані ще раніше авторами [153] при вливанні суміші розчинів хлоридів кобальту та заліза в 8М киплячий розчин NaOH при інтенсивному перемішуванні. Частинки свіжеосадженого фериту кобальту мають дуже малі розміри, що не дозволяє дослідити їх структуру. Лише тривала гідротермальна обробка сприяє стабілізації розміру частинок. При тривалості такої обробки 90 годин розмір частинок фериту кобальту встановлюється на рівні біля 150 Å. Для фериту нікелю (NiFe_2O_4), отриманого таким же методом, ця величина складає 190 Å після 160 годин гідротермальної обробки.

У випадку осадження $\text{Ni}(\text{OH})_2$ та $\text{Fe}(\text{OH})_2$ утворення NiFe_2O_4 проходить швидше та більш впорядкованої структури, ніж у випадку $\text{Ni}(\text{OH})_2$ та $\text{Fe}(\text{OH})_3$ [8]. Причому, в останньому навіть через 150 діб ступінь впорядкованості структури NiFe_2O_4 залишається практично постійним.

Варто зазначити, що магнітні частинки з суміші розчинів Fe/Co та Fe/Ni можуть бути отримані і іншим методом [154]. Для цього використовується 1М розчин KBH_4 , котрий протягом 3 хв вливається в суміш 0.07М розчину FeSO_4 та 0.03М розчину CoCl_2 . Реакція проводиться в магнітному полі при інтенсивному перемішуванні. Величина напруженості магнітного поля значно впливає на розмір отримуваних магнітних частинок чорного кольору. Аналогічним методом можна отримати і частинки магнетиту. Для цього достатньо приготувати 1М розчин FeSO_4 . В цьому випадку розмір частинок

коливається в діапазоні 0.04–2.0 мкм. При використанні суміші Fe/Co = 7/3 розмір частинок обмежується границями в 0.01–1.0 мкм.

Як ми вже відмічали, основою кристалічної решітки речовини структури шпінелі є аніони кисню, які утворюють щільну упаковку. Зважаючи на значні розміри цих аніонів, між ними утворюються порожнечі, в яких можуть розміщуватись значно менші за розміром катіони металів. Важливо лише, щоб розмір катіонів металів не перевищував розміру порожнеч [41]. Для шпінелей, отриманих при високих температурах, розміри порожнеч приведено в таблиці 1.6. Для порівняння приведемо також радіуси іонів окремих металів (нм) [7]: Ag^+ - 0.126; Cu^+ - 0.096; Cu^{2+} - 0.072; Mg^{2+} - 0.066; Zn^{2+} - 0.074; Sr^{2+} - 0.112; Cd^{2+} - 0.097; Mn^{2+} - 0.08; Fe^{2+} - 0.074; Fe^{3+} - 0.064; Co^{2+} - 0.072; Ni^{2+} - 0.069; Al^{3+} - 0.081; Cr^{3+} - 0.063; Mn^{3+} - 0.066; Co^{3+} - 0.063; Mn^{4+} - 0.06. Наприклад, при використанні для отримання магнітних частинок солей заліза (III) та кобальту (II) в осад випадає змішаний залізо-кобальтовий ферит. Він утворюється при заміщенні в кристалічній решітці магнетиту іонів двохвалентного заліза іонами кобальту. Склад такого фериту $\text{CoO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$. Оскільки іонні радіуси заліза (II) та кобальту (II) приблизно однакові, то їх заміна в кристалічній решітці не викликає зміни її структури. Ферит кобальту також має структуру шпінелі. Варто відмітити, що в умовах температур нижче 100 °C на процеси утворення структури шпінелі з магнітними властивостями значно впливають і інші, наприклад, хімічні властивості іонів металів.

Таблиця 1.6 - Розмір порожнеч окремих шпінелей

Сполука	Радіус тетраедричних порожнеч, нм	Радіус октаедричних порожнеч, нм
Fe_3O_4	0.055	0.075
MgFe_2O_4	0.058	0.072
MnFe_2O_4	0.067	0.072
ZnFe_2O_4	0.065	0.07

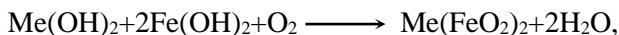
Вивчення процесів осадження в лужному середовищі системи розчинів $\text{Mn}_x\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ показало, що для $X = 0.6$ при температурі осадження менше 100 °C та рН = 10 отриманий продукт був майже повністю аморфний [155]. Підвищення рН до 11.5 дозволяє стверджувати про утворення частинок шпінельної структури. При $X = 1$ частинки мають дископодібну форму з розміром в межах 100–2000 Å. При зменшенні X ступінь дисперсності отримуваних частинок

збільшується. Зменшення температури осадження до 60 °С не дозволяє зафіксувати в отриманому продукті частинки шпінельної структури.

Аналогічна ситуація характерна і для суміші гідрооксидів Mn (II), Zn та Fe (III) [156]. Свіжий зразок осаду взагалі рентгеноаморфний, а при співвідношенні вказаних складових відповідно 0.33:0.66:2 утворення фериту проходить при кімнатній температурі дуже повільно. Через 30 діб в ферит перетворюється лише 6.7, а через 60 діб – 18.7 % початкових продуктів. З підвищенням температури до 100 °С вихід фериту зростає лише до 87.5 %. Подібні результати отримані і при осадженні іонів Zn²⁺ та Fe³⁺, Ni²⁺ та Fe³⁺ [89]. Навіть після двогодинної гідротермальної обробки при температурі 280 °С та тискові в 65 атм вихід фериту цинку та фериту нікелю склав відповідно 97 та 98.1 %. Як ми вже зазначали, такий же порядок виходу характерний і для фериту міді. Існує твердження про те, що гідротермальна обробка суміші гідроксидів заліза та нікелю взагалі не призводить до утворення фериту нікелю, а магнітні властивості продукту обробки є результатом утворення магнітної модифікації оксиду заліза $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ [157]. Теж саме можна сказати про системи $\text{Mg}(\text{OH})_2\text{-Fe}(\text{OH})_3$ та $x\cdot\text{Mg}(\text{OH})_2\cdot(1-x)\text{Ni}(\text{OH})_2\cdot 2\text{Fe}(\text{OH})_3$, які при температурах до 100 °С можна вважати взагалі аморфними [158]. Хоча, згідно даних інших авторів, у випадку окислення суміші Mg/Fe повітрям при pH = 10 до співвідношення 1:2.18 ферит магнію утворюється при кімнатній температурі [159]. Кип'ятіння суміші $\text{Mg}(\text{OH})_2$ та $\text{Fe}(\text{OH})_3$ також призводить до того, що утворені частинки набувають магнітних властивостей. Аналогічний продукт можна отримати навіть при осадженні $\text{Fe}(\text{OH})_3$ на $\text{Mg}(\text{OH})_2$.

Варто також мати на увазі, що повне виділення іонів металів з розчинів можливе лише у випадку, коли вони не розчиняються у надлишку луку або коли такі розчинні метали присутні у вигляді малих домішок [160].

Таким чином, отримання магнітних частинок феритів стехіометричного складу (за виключенням магнетиту, звичайно) при кімнатній температурі та атмосферному тиску досить проблематично. Тому в процесах очищення води в більшості випадків можна орієнтуватись на утворення феритів іншого складу за реакцією [167]:



де Me - іони Zn^{2+} , Cu^{2+} .

Як один із методів отримання магнітної фази із суміші розчинів солей різних металів є одночасне використання іонів Fe^{2+} та іонів Fe^{3+} . В цьому випадку на рентгенограмах зразків крім лінії Fe_3O_4 можна відмітити лінії $MnFe_2O_4$ [132]. Отримання фериту марганцю можливе при $pH > 12$ та прогріванні осаду до $70-90\text{ }^\circ\text{C}$ [162]. З підвищенням температури процес кристалізації значно прискорюється. Очевидно, що в цьому випадку склад продукту буде значно відрізнятися від стехіометричного і більш правильно, в залежності від умов отримання, його описувати загальною формулою виду, наприклад $Me_x^{2+}Fe_{1-x}^{2+}Fe_2^{3+}O_4$ [94], якщо концентрація Fe (III) залишається базовою. Для більшості матеріалів X не повинно перевищувати 0.3 - 0.4. В іншому випадку час формування кристалічних частинок значно зростає, а їх магнітні властивості знижуються. Було досліджено осади, отримані при введенні в склад магнетиту іонів Zn^{2+} , Mn^{2+} , Co^{2+} , Ca^{2+} [94]. Лише у випадку іонів Ca^{2+} не вдалося отримати частки шпінельної структури. Автори пов'язують цей факт зі значним іонним радіусом кальцію, що призводить до трансформування шпінельної структури в структуру перовскіту при збільшенні параметру X. Встановлено також, що для кожного елемента існує значення X, при якому намагніченість насичення отриманих часток перевищує аналогічну для «чистого» магнетиту. Так, для Mn^{2+} при $X = 0.4$ намагніченість насичення зростає в 1.2 рази, для Zn^{2+} при $X = 0.4$ - в 1.4 рази, для Co^{2+} при $X = 0.4$ - в 1.2 рази, для Ca^{2+} при $X = 0.1$ - в 1.7 рази. Оптимальне співвідношення між іонами заліза (II) та кадмію складає 6.4:101 [163]. Процес осадження проводять при $pH = 7.5$ та температурі в $60\text{ }^\circ\text{C}$. Співвідношення між сумарною концентрацією іонів нікелю та хрому і заліза (II) необхідно підтримувати на рівні 1:10-15 [164].

В процесах отримання високодисперсних магнітних частинок для очищення води можливе застосування розчинів солей і інших металів, але конкретні умови осадження таких розчинів досліджені дуже мало, а відомості про використання їх в якості неорганічних сорбентів в технологіях очищення води взагалі відсутні. Як свідчать приведені вище данні, при кімнатних температурах та атмосферному тиску отримання феритів стехіометричного складу із суміші відповідних металів (за виключенням солей заліза) практично неможливе. В той же час, магнетит, модифікований іонами перерахованих металів, може мати кращі магнітні властивості, ніж до модифікації. Очевидно, що на

використання в процесах очищення води магнітних частинок якраз такого складу і необхідно орієнтуватися в першу чергу.

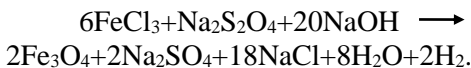
1.4 Отримання магнітних частинок шляхом відновлення частини сполук заліза (III)

На сьогоднішній день, зважаючи на значну вартість хімічних реагентів для відновлення іонів Fe (III) до Fe (II), цей метод практично не використовується. Дослідженнями встановлено, що для відновлення придатні розчини Na_2SO_3 [86]. Початковий розчин, що містив FeCl_3 , обробляли відповідною кількістю Na_2SO_3 до встановлення співвідношення $[\text{Fe}^{2+}]/[\text{Fe}^{3+}] = 0.5$. Реакція відновлення в цьому випадку протікає у відповідності з рівнянням:



Після відновлення шляхом додавання луку встановлюється $\text{pH} = 8-10$. Як видно з приведеного рівняння, стехіометричне співвідношення між відновником та залізом складає 1.145. В практичних умовах для відновлення 1 мг Fe^{2+} необхідно 1.36 мг реагенту [86].

Отримання магнетиту шляхом відновлення частини сполук заліза (III) можливо і безпосередньо в лужному середовищі. Досліджено придатність для відновлення іонів заліза сульфіту натрію, гіпосульфіту натрію, сульфідів та полісульфідів, *i*- та *n*-діоксибензолів, пірогалолу, амінофенолу та ін. [165]. Встановлено, що найбільш придатним є гідросульфід натрію, а процес утворення магнетиту відповідає реакції:



Окремі з перерахованих вище реагентів також здатні відновлювати сполуки заліза (III) в лужному середовищі з утворенням магнетиту, але кількісні показники таких реакцій значно нижчі. Як відновник, можна використовувати і ронгаліт $\text{NaHSO}_2 \cdot \text{H}_2\text{CO} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [51]. Його кількість визначається з розрахунку відновлення 30-35 % трьохвалентного заліза. Реакцію необхідно проводити при слабкому підкисленні розчину.

Варто зауважити, що магнетит та $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ не єдині феромагнітні сполуки заліза. Існує ряд феромагнітних оксидів та гідроксидів, склад яких навіть на теперішній час ще точно не встановлено [32]. Крім цього, відомі сполуки з магнітними властивостями і для інших елементів таблиці Д. І. Менделєєва. Найбільше вивчені сполуки з такими властивостями для хрому, заліза та сірки. Однак до теперішнього часу в процесах очищення води вони практично не використовуються, а можливість їх штучного синтезу при нормальних умовах ще взагалі не досліджувалася.

1.5 Основні властивості дисперсних частинок

Незважаючи на те, що властивості дисперсних частинок визначають ефективність процесів очищення води в цілому, на сьогодні ці властивості та зміна їх в залежності від різних умов вивчені досить мало. Зрозуміло, що на властивості часток буде впливати не тільки склад початкових розчинів, а й метод отримання таких частинок та умови їх зберігання після осадження. З точки зору процесів очищення води нас будуть цікавити, в першу чергу, ті властивості магнітних частинок, котрі пов'язані з їх здатністю надійно захвачувати та сорбувати шкідливі речовини, що містяться в очищуваній воді. Велике значення також мають магнітні властивості таких частинок, оскільки вони свідчать про їх кристалічну будову та дозволяють значно прискорити процес їх вилучення за рахунок застосування магнітного поля. В цей же ряд варто поставити і таку властивість частинок, як їх стійкість в різноманітних розчинах та можливість попередження вторинного забруднення очищуваної води речовинами, котрі входять до складу самих частинок. З розгляду останньої властивості, як вирішальної, і почнемо нашу розмову.

1.5.1 Розчинність магнітних частинок

Загальні властивості феритів, як хімічних сполук, на сьогоднішній день дослідженні досить детально. В той же час властивості, що найбільш важливі з точки зору очищення води, вивчені дуже мало, а окремі з них взагалі лишилися поза увагою дослідників. До таких маловивчених властивостей відноситься і розчинність магнітних частинок, особливо отриманих методами хімічної конденсації.

Згідно літературних відомостей [166], навіть гідроксиди обох форм заліза є малорозчинними сполуками. Так, добуток розчинності для сполуки $\text{Fe}(\text{OH})_2$ складає $4.8 \cdot 10^{-16}$, а для $\text{Fe}(\text{OH})_3$ – $3.8 \cdot 10^{-33}$. Ще меншу розчинність у воді мають оксиди Fe_2O_3 та Fe_3O_4 . Дослідження та розрахунки вчених Грузії [26] показали, що розчинність магнетиту в паро-водяному тракці теплових електростанцій залежить, в основному, від густини води та температури і може бути описана рівнянням:

$$\lg C = 690 + 0.6P_b / 1000 - 7.15 \cdot t,$$

де: P_b – густина води, $\text{кг}/\text{м}^3$; t - температура води, $^\circ\text{C}$.

Як витікає з рівняння, залежність розчинності магнетиту від густини води зовсім незначна, а з підвищенням температури розчинність знижується.

Аналогічні дослідження були проведені в лабораторії $Q_{\text{ак}} \sim \text{Ridge}$ (США). Вони вивчали розчинність магнетиту у водних розчинах при температурах $50\text{--}300$ $^\circ\text{C}$ та $\text{pH} = 4\text{--}10.6$. Було встановлено, що мінімум розчинності магнетиту має місце при температурі 300 $^\circ\text{C}$ та інтервалі $\text{pH} = 9.2\text{--}9.5$. В таких умовах величина розчинності не перевищує 5 $\text{мкг}/\text{кг}$. Однак, вона різко зростає в кислому середовищі та менш помітно при $\text{pH} \geq 10$. Найбільш суттєвий ріст розчинності магнетиту при температурах вище 100 $^\circ\text{C}$ відмічено при $\text{pH} < 4.5\text{--}5.0$ [167]. Причому, якщо при $\text{pH} = 5.0$ вона збільшувалась в 2 рази в порівнянні з розчинністю в нейтральному середовищі, то при $\text{pH} = 4.5$ ступінь розчинності збільшується в 5-10 разів. В цілому, рівень розчинності природного магнетиту, що був використаний авторами, при температурах більше 100 $^\circ\text{C}$, коливається в межах $15\text{--}36$ $\text{мкг}/\text{кг}$ в діапазоні $\text{pH} = 5.0\text{--}9.0$.

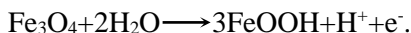
В загальному вигляді розчинність магнетиту, наприклад, в розчинах сірчаної кислоти при нормальних умовах описується рівнянням [168]:

$$-\ln(1-\alpha) = A \cdot \text{sh } B \cdot \tau,$$

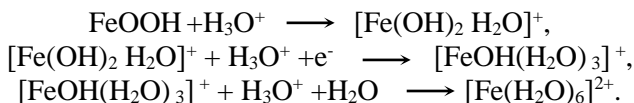
де: α – доля розчиненого магнетиту; τ – час розчинення; A та B – коефіцієнти, що залежать від умов розчинення.

У випадку використання природного магнетиту для виготовлення електродів встановлено [169], що в кислому середовищі до $E = 0.98$ В

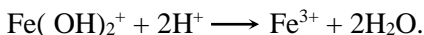
процес розчинення магнетиту незворотний. Диссоціативна хемосорбція води призводить до окислення заліза (II) в залізо (III):



В подальшому процес розчинення проходить кілька стадій :



В результаті в розчин переходять іони Fe^{2+} , що зумовлює пониження від'ємного заряду оксиду до рівнів, коли в розчин переходять іони Fe^{3+} :



Зрозуміло, що приведені дані далеко недостатньо для хоча б приблизної оцінки явища. Більше того, приведені вище умови розчинення суттєво відрізняються від реальних умов процесів очищення води. В таких процесах магнетит частіше всього використовується відразу після його отримання методами хімічної конденсації. Тому розчинення саме такого магнетиту в воді нас цікавить найбільше.

Згідно [170], ступінь розчинення синтетичного магнетиту залежить від багатьох факторів. В експериментах було використано магнетит, отриманий шляхом нейтралізації аміаком суміші розчинів солей заліза (II) та заліза (III). Співвідношення К підтримувалось на рівні 0.5, тобто, найбільш впорядкованої кристалічної структури. Після осадження магнетит промивали до нейтральної реакції і використовували в експериментах. Як виявилось, в інтервалі $\text{pH} = 4.0-12.0$ при концентрації магнетиту 400 мг/дм^3 , температурі $20 \text{ }^\circ\text{C}$ та тривалості контакту його з водою 20 хв залишкові концентрації заліза в обробленій воді не перевищують 0.1 мг/дм^3 . Очевидно, що при такій досить значній концентрації магнетиту і мізерній концентрації іонів заліза в розчині мова може йти, скоріше, не про розчинення магнетиту, а про десорбцію надлишкових іонів заліза з частинок магнетиту чи руйнування дефектів кристалічної решітки. В цьому діапазоні pH розчинність магнетиту не залежить від часу витримки після осадження, зміни температури в діапазоні $18-63 \text{ }^\circ\text{C}$, тривалості

контакту з водою (табл. 1.7). Збільшення концентрації початкових розчинів при отриманні часток магнетиту в 8 разів не призводить до помітного збільшення концентрації іонів заліза в фільтраті. Таким чином, можна впевнено стверджувати, що магнетит є досить стійкою сполукою і його використання в діапазоні $\text{pH} = 4.0-10.0$ не призводить до вторинного забруднення очищеної води іонами заліза.

Таблиця 1.7 - Вплив тривалості переміщення на розчинність магнетиту ($\text{pH} = 6.6$)

Час переміщення, хв	Концентрація $\text{Fe}_{\text{заг}}$ в розчині, мг/л
20	0.43
40	0.47
60	0.44
80	0.47
100	0.49

На жаль, такі властивості часток магнетиту не зберігаються в більш кислому середовищі. В інтервалі $\text{pH} = 1.0-4.0$ на розчинність магнетиту починає впливати навіть час старіння (табл. 1.8). Під часом старіння тут мається на увазі проміжок часу, що пройшов від моменту змішування розчинів при отриманні магнітних часток до моменту їх використання. Як впливає з табл. 1.8, впорядкування кристалічної решітки магнетиту практично закінчується через годину після осадження, оскільки при витримці магнетиту більше 1 години його розчинність залишається постійною. Цікаво також відмітити той факт, що на відміну від діапазону $\text{pH} = 4.0-10.0$, в сильнокислому середовищі з підвищенням температури розчинність магнетиту також зростає (табл. 1.9). Добре відомо [41], що з підвищенням температури процеси старіння, тобто, впорядкування кристалічної структури магнетиту, прискорюються. В кислому ж середовищі домінуючим стає процес розчинення. Хоча не можна стверджувати, що процеси старіння припиняються. Очевидно, вони проходять в більш глибоких прошарках частинки магнетиту, в той час, як поверхневі шари піддаються розчиненню. Однією з причин такого явища є той факт, що поверхневі шари мають більше дефектів, менше впорядковані, ніж прошарки в товщі частинки. Доказом такої будови свіжеосаджених часток магнетиту є суттєве зниження швидкості розчинення магнетиту при збільшенні часу їх контакту з кислим розчином. Так, якщо після

першого циклу розчинення при рН = 2.0 концентрація іонів заліза в розчині сягала 14.2 мг/дм³, то після другого циклу з цією ж порцією магнетиту – 4.0 мг/дм³, а після третього циклу - 2.7 мг/дм³. Це свідчить на користь твердження про неоднорідність структури кожної частки. Очевидно, що найбільш впорядкованою буде структура частки в її центральній частині. Зрозуміло, що обробляючи частки магнетиту в кислому розчині, можна регулювати їх розчинність. Але при цьому варто пам'ятати про те, що одночасно змінюються і інші властивості часток, особливо сорбційні.

Таблиця 1.8 - Залежність розчинності магнетиту від часу його старіння

Час старіння магнетиту, год	рН розчину	Залишкова концентрація заліза, мг/л	Час старіння магнетиту, год	рН розчину	Залишкова концентрація заліза, мг/л
0.5	1	26.4	4.0	1	12.6
0.5	2	20.6	4.0	2	8.6
0.5	3	13.6	4.0	3	4.4
0.5	4	8.1	4.0	4	0.2
1.0	1	13.0	8.0	1	12.2
1.0	2	9.8	8.0	2	9.0
1.0	3	4.8	8.0	3	3.2
1.0	4	0.2	8.0	4	0.2
2.5	1	11.6	26.0	1	12.6
2.5	2	8.0	26.0	2	9.6
2.5	3	5.6	26.0	3	4.4
2.5	4	0.4	26.0	4	0.3

Таблиця 1.9 - Вплив температури на розчинність магнетиту (рН = 2.0)

Температура розчину, °С	Концентрація заліза в розчині, мг/дм ³
18	10.8
31	12.0
41	13.0
51	15.2
63	17.0

Автори [171] дослідили розчинність феритів, отриманих при утилізації стічних вод, що містять іони Zn²⁺, Cd²⁺, Mn²⁺. Метод утилізації включав обробку води суспензією Fe(OH)₂ при рН = 12 та температурі 60 °С. Співвідношення між концентраціями іонів заліза

(II) та сумою іонів відмічених металів коливалась від 2 до 32. Шляхом аерації отриманої суспензії досягали утворення в розчині феритів. Як було встановлено, іони вказаних металів не вимиваються навіть при $pH = 2.5-4.5$. Про поведінку фериту нікелю в різноманітних кислотах при різних їх концентраціях можна довідатись в [172]. Ці данні можна використати для приблизного визначення меж застосування фериту нікелю, оскільки досліджень розчинення його в нормальних умовах у відносно чистих водних розчинах на сьогоднішній день не проводилось.

1.5.2 Сорбційна здатність частинок, отриманих в різних умовах

Як і всі інші властивості, сорбційна здатність дисперсних частинок, отриманих методами хімічної конденсації, значно залежить від складу початкових розчинів та умов їх нейтралізації. Зрозуміло, що детально розглянути такі властивості для всіх видів частинок практично неможливо, та й відомостей таких в науковій літературі поки що дуже мало. Тому зупинимось лише на частках магнетиту, отриманих шляхом осадження із суміші розчинів солей заліза (II) та (III).

Як ми вже відмічали, чи не вперше звернули увагу на сорбційні властивості магнетиту японські вчені. Перша їх заявка [173] пропонувала отримувати активований ферит шляхом осадження суміші розчинів солей заліза (II) та заліза (III) лугом при значних температурах. Отриманий осад відзначався покращеними магнітними властивостями та адсорбційною здатністю до іонів важких металів. Співвідношення іонів $[Fe^{2+}]/[Fe^{3+}]$ в початкових розчинах встановлювалося в діапазоні 1-0.5, а оптимальне значення водневого показника на рівні 8-9. Було встановлено, що такий осад, завдяки наявності дефектів кристалічної, решітки добре сорбує іони хрому, ртуті, кадмію, свинцю, миш'яку, міді, марганцю, нікелю, кобальту та берилію [174]. Сорбційна ємкість його по відношенню до іонів важких металів в 10^3-10^4 разів більша, ніж у магнетиту. Як позитивний виділяється той факт, що осад не сорбує іони натрію, калію, кальцію та магнію.

Згідно [175], найбільш суттєво сорбційна здатність магнетиту залежить від співвідношення K , а також від водневого показника розчину. В роботі вивчалася сорбція із водних розчинів метиленового

синього. При сорбції інших речовин величина сорбції та характер її зміни можуть значно відрізнятись. Сорбція вивчалась як в слабкокислому (pH=5), так і в слабколужному (pH=8) середовищі. Причому, для стабілізації характеристик отриманий магнетит протягом доби зберігався в дистильованій воді і лише після цього використовувався в дослідках.

Як було встановлено (рис. 1.25), сорбція барвника в слабкокислому середовищі практично не залежить від K і в діапазоні $K = 0-3.0$ його сорбційна ємкість коливається в межах 6-8 мг/г. В слабколужному середовищі залежність сорбції від K більш складна. В діапазоні $K = 0-1.4$ величина сорбції практично однакова і підтримується на рівні 9 – 12 мг/г. Починаючи ж з $K = 1.8$ сорбційна здатність магнітних часток зростає в 2 рази. Таке її значення зберігається до кінця досліджуваного діапазону, де при $K = 2.8$ спостерігається незначне її зниження. На нашу думку, таке зниження зумовлене незначними магнітними властивостями частинок та труднощами вилучення їх з водних розчинів.

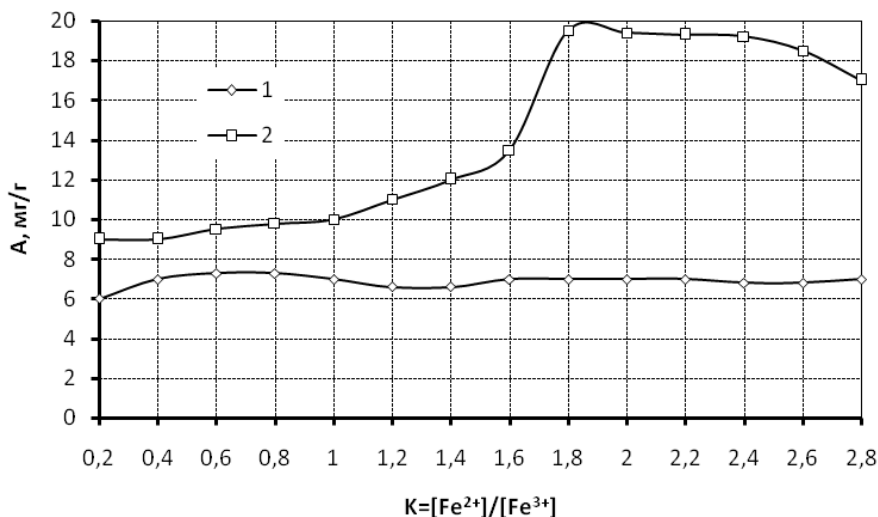


Рис.1.25. - Залежність сорбційної ємкості магнетиту по метиленовому синьому від співвідношення концентрацій K : 1 - pH=5.0; 2 - pH=8.0

Якщо брати конкретно барвник метиленовий синій, то найбільш оптимальним буде застосування часток магнетиту з $K = 1.8-2.2$, для

яких магнітна сприйнятність складає 33-43 % від максимальної. Поєднання значної сорбційної здатності з достатніми магнітними властивостями забезпечує найбільшу ефективність процесу очищення води.

Вплив водневого показника на процеси сорбції вивчали на прикладі зразків магнетитів, отриманих при $K = 0.4$ та $K = 0.2$. Для обох зразків помітне значне зниження сорбції при $pH = 1-3$ (рис. 1.26). Очевидно, що таке явище пов'язано з можливістю розчинення магнетиту при $pH < 3$ і переходом іонів заліза в розчин. Це руйнує зв'язок барвника з частками магнетиту і знижує його сорбцію. Для магнетиту з $K = 2.0$ в інтервалі $pH = 7-9$ відмічається різкий максимум, де його сорбційні властивості збільшуються в 2 рази. Для пояснення наявності такого максимуму необхідні додаткові дослідження, але можна стверджувати, що його причиною може бути як зміна властивостей магнітних часток, так і зміна властивостей барвника. Очевидно також, що такий пік сорбції буде характерний для всіх часток, отриманих при $K > 1.8$.

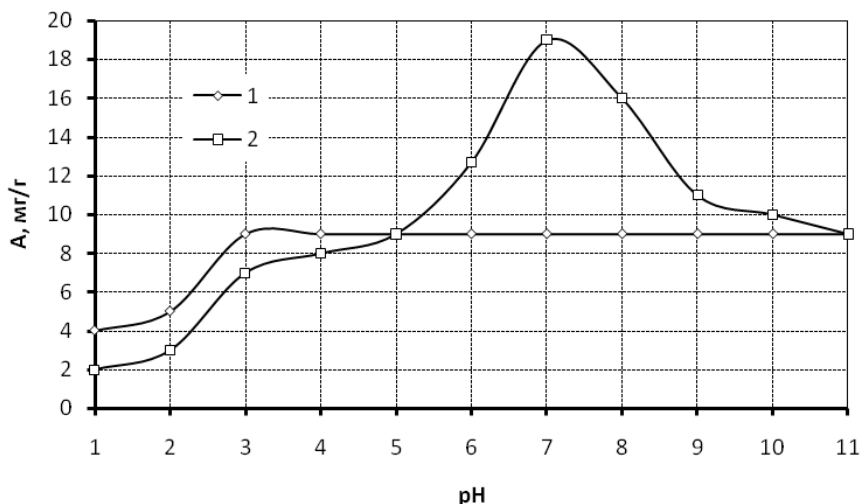


Рис. 1.26. - Залежність ступеню сорбції метиленового синього від pH: 1 - для магнетиту, отриманого при $K=0.4$; 2 - для магнетиту, отриманого при $K=2.0$

Добре відомо, що для більшості гідроксидів металів, особливо заліза, характерні процеси старіння. Згідно [41], причиною цих процесів є прагнення системи зменшити загальну енергію, котра

зумовлена різноманітними дефектами кристалічної решітки, значною поверхневою енергією, зміщенням окремих складових від нормального положення і т.п. Магнетит не є винятком, але конкретних досліджень з цього питання дуже мало, особливо в частині зміни його сорбційних властивостей з часом. Як показали дослідження (рис. 1.27), для різних магнетитів зміна сорбційних властивостей має свої особливості. Для магнетиту з $K = 0.4$ в слабкокислих розчинах величина сорбції практично не змінювалась протягом всього часу досліджень (12 діб). В слабколужному середовищі незначне підвищення сорбційної здатності такого магнетиту спостерігається лише протягом перших двох діб після отримання. Через дві доби сорбційні властивості магнетиту з $K = 0.4$ встановлюються на одному рівні як для лужного, так і для кислого середовища.

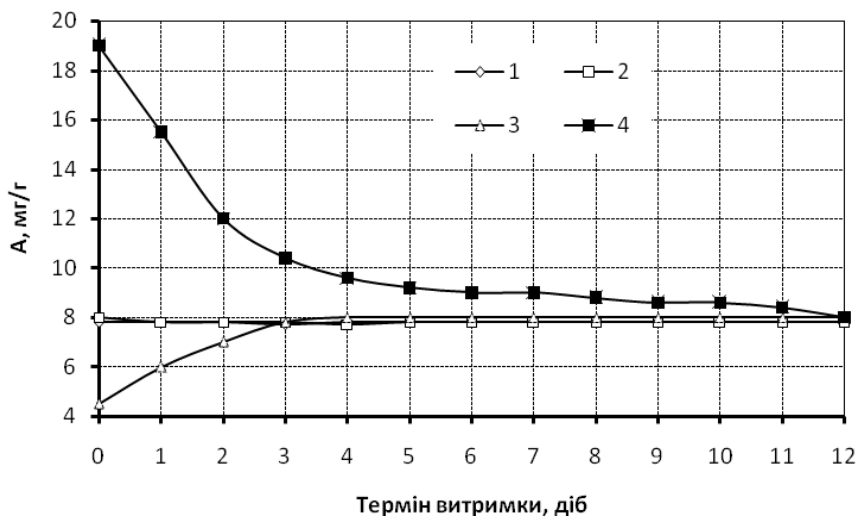


Рис. 1.27. - Кінетика старіння магнетиту: 1 - $K=0.4$, $pH=5$; 2 - $K=0.4$, $pH=8$; 3 - $K=2.0$, $pH=5$; 4 - $K=2.0$, $pH=8$

Сорбційні властивості магнетиту з $K = 2.0$ змінюються з часом більш суттєво, хоча в кінцевому результаті також встановлюються на одному рівні як для лужного, так і для кислого середовища. Причому, цей термін збільшується до 12 діб. Цікаво відмітити той факт, що протягом 12 діб сорбційна ємкість магнетиту по метиленовому синьому в слабколужному середовищі знижується з 19 до 8 мг/г, в той час, як в слабкокислому

середовищі зростає з 4 до 8 мг/г. Очевидно, що якраз протягом цього часу закінчується, в основному, процес формування кристалічної решітки магнетиту. Підвищену сорбційну здатність можна пояснити як підвищеною дефектністю структури магнетиту з $K = 2.0$, так і його більшою дисперсністю та значно більшою кількістю іонів двоцвалентного заліза в поверхневому шарі.

Встановлено також, що зміна концентрації початкових розчинів при синтезі магнетиту в 10 разів практично не впливає на його сорбційні властивості.

Більш детально вивчено адсорбційні властивості частинок магнетиту по відношенню до ПАР, особливо олеату натрію. Це пов'язано з тим, що магнітні частки, стабілізовані ПАР - основа магнітних рідин, дослідженню методів отримання та практичного застосування яких приділено останнім часом досить багато уваги.

В результаті досліджень було встановлено, що у випадку використання олеату натрію крива адсорбції має S-подібну форму. При $pH \leq 7$ адсорбція в діапазоні концентрацій ПАР 10^{-5} - 10^{-2} моль/дм³ практично не спостерігається, в той час, як в лужному середовищі при $pH > 10$ вона може сягати 10^{-4} моль/м² [176]. Як стверджують автори, в цьому випадку можна вести мову про наявність поверхневої хемосорбційної взаємодії між олеатом натрію та дисперсними частинками магнетиту. Згідно [177], при сорбції олеату натрію частинками магнетиту проходить заміщення ОН-груп карбоксилат-іонами. В результаті утворюються зв'язки Fe-O. Важливо відмітити, що у випадку стабілізації часток фериту марганцю, фериту кобальту, а також більш складних Mn-Zn, Ni-Zn, Co-Zn-их феритів поряд з утворенням зв'язків Fe-O має місце утворення водневих зв'язків між карбоксил-іонами та поверхневими ОН-групами.

Олеїнова кислота також добре сорбується частками магнетиту. При цьому частина кислоти знаходиться на поверхні часток у вільному стані, а частина утворює з елементами кристалічної решітки тісні хімічні зв'язки. В результаті взаємодії олеїнової кислоти та поверхневих шарів магнетиту утворюється сполука - олеат заліза [178]. Оскільки ця сполука немагнітна, то і поверхневі шари частинок втрачають магнітні властивості. З часом співвідношення між іонами Fe^{2+} та Fe^{3+} в кристалі магнетиту змінюється в бік зростання концентрації Fe^{3+} [179]. Тобто, можна стверджувати, що адсорбція різноманітних речовин на поверхні магнітних частинок

досить суттєво впливає на стан частинок, причому, різні речовини по різному впливають на магнетит. Наприклад, талові масла при сорбції на поверхні магнетиту ніякого впливу на його кристалічну решітку не справляють [132]. В той же час, сорбція олеату натрію призводить до часткового окислення іонів Fe^{2+} в поверхневому шарі та незначних змін в формі самих частинок [180]. Піридоксін B_6 , що адсорбується на поверхні магнітних часток, повністю окислює іони Fe^{2+} приповерхневого шару, а аскорбінова кислота відновлює частину іонів Fe^{3+} кристалічної решітки до іонів Fe^{2+} та надає часткам октаедричної форми. Вважається, що поверхневі іони Fe^{3+} виступають каталізаторами окислення молекул аскорбінової кислоти [181], одночасно відновлюючись до іонів Fe^{2+} . При цьому спостерігається розчинення поверхневого шару часток на глибину постійної кристалічної решітки магнетиту в $8,3 \text{ \AA}$. Найбільш інтенсивно процес розчинення проходить при $\text{pH} = 5-7$. При збільшенні лужності спостерігається руйнування молекул аскорбінової кислоти. Характерною особливістю магнітних часток, модифікованих аскорбіновою кислотою, є їх здатність повністю поглинати розчинений у воді кисень.

Сорбція ПАР, як і сорбція метиленового синього, більш інтенсивно проходить на свіжеосаджених частках магнетиту. Причому, не останню роль в процесах сорбції відіграє і температура. Дослідженнями встановлено, що у випадку адсорбції олеату натрію існує хоча і незначний, але позитивний температурний коефіцієнт [182].

На думку окремих авторів [181], на поверхні частинок магнетиту існують дефекти з надлишком вільних електронів. Якраз вони і стають високоактивними центрами адсорбції. Цілком зрозуміло, що іони заліза поверхневого шару мають досить низьку симетрію локального оточення. Для часток "чистого" магнетиту такі "асиметричні" іони формують шар товщиною в $2,5 \text{ \AA}$. При адсорбції ПАР взаємодія між компонентами призводить до збільшення товщини дефектного шару до $4,5 \text{ \AA}$, яка в процесах пептизації зростає до 18 \AA [183].

Під час хемосорбції олеїнової кислоти на поверхні магнітних частинок утворюється мономолекулярний шар ПАР [177]. В більшості випадків на поверхні частинок магнетиту, отриманих по методу Елмора [124], сорбується біля $0,04$ моля олеїнової або стеаринової кислоти в розрахунку на 100 г магнетиту [184]. При цьому

середній розмір часток складає біля 15 нм. Варто зазначити, що сили взаємодії ПАР з поверхнею частинок магнетиту настільки значні, що дозволяють адсорбувати на утворений шар ПАР інші речовини, формуючи бімолекулярний адсорбційний шар [185]. Для цього після осадження та відмивання магнетиту в розчин додають іоноактивну ПАР, наприклад, олеат натрію. Після видалення надлишків попередньої ПАР в розчин вводять іншу іоноактивну, або неіоноактивну ПАР. У випадку магнітних рідин найчастіше використовують додецилбензолсульфонат, поліоксетилен, ОП-10, четвертичні аміни. На поверхні першого мономолекулярного шару формується ще один. Утворений бімолекулярний шар надійно захищає частинки магнетиту від дії електролітів та агресивних рідин. Як показала перевірка, більшість типів магнітних рідин, отриманих описаним методом, витримують двохдобовий контакт з концентрованою соляною та азотною кислотою, а зміна рН від -1 до 11 не викликає руйнування магнітної рідини [186]. Нас в цьому процесі більш за все цікавить міцність адсорбційних зв'язків та можливість регулювання поверхневого заряду часток шляхом використання в необхідній послідовності аніон-, катіон- та неіоноактивних ПАР [185]. Хоча не обов'язково використовувати для цього ПАР. При обробці частинок магнетиту водним розчином гідроксиду тетраметиламонію на їх поверхні адсорбуються іони OH^- , а при обробці розчином перхлорної кислоти - H_3O^+ з відповідною зміною поверхневого заряду часток [135,187]. Як відмічено, перший молекулярний шар на поверхні магнетиту утворюється завдяки хімічній адсорбції іонів олеату і є досить стійким [140]. Для створення другого молекулярного шару використовують водорозчинні ПАР, наприклад, поліоксетиленілфенілефір чи натрійдодецилбензолсульфонат. Встановлено, що для отримання стійкого другого молекулярного шару (та стійкого колоїду) ПАР, що використовується, повинна мати число гідрофільно-ліофільного балансу не нижче 12.

Процеси адсорбції на високодисперсних магнітних частинках носять досить складний характер і не піддаються однозначному визначенню. Значну роль в цих процесах відіграють як адсорбент, так і адсорбат, а також середовище, в якому проходять ці процеси. Як було встановлено, в розчинах тетраалкіламонійбромідів (алкільні радикали - метил, етил, бутил) до концентрацій міцелоутворення (КМУ) адсорбція на поверхні частинок магнетиту взагалі не спостерігається [176]. При концентраціях, більших КМУ, ізотерма

адсорбції відповідає ленгмюрівському типу, а максимальне значення адсорбції сягає $5 \cdot 10^{-2}$ моль/м². Зовсім по іншому проходять процеси адсорбції метилцелюлози на поверхні частинок гексафериту барію [188]. До КМУ зі збільшенням концентрації полімеру в водному розчині спостерігається постійне збільшення питомої адсорбції. При концентрації метилцелюлози 0,3333 г/дм³, що відповідає КМУ, відмічено різке падіння питомої адсорбції, яке може бути пов'язано з тим, що утворення міцел перешкоджає тісному зв'язку агрегатів макромолекул з поверхнею магнітних частинок.

Таким чином, у випадку сорбції ПАР на поверхні частинок магнетиту молекули ПАР або стабілізують структуру частинок у розчині, або ініціюють ряд електрохімічних реакцій, що викликають розчинення поверхневих шарів частинок [94]. Вид взаємодії визначається, насамперед, складом та властивостями молекул ПАР. Хоча відповідну роль відіграють в цих процесах і частинки магнетиту, стрибкоподібна провідність *n*-типу яких забезпечує легке окислення та відновлення поверхневих іонів при хемосорбції ПАР.

Частинки магнетиту, отримані методами хімічного осадження, мають досить низьку сорбційну здатність по відношенню до іонів різноманітних металів. Разом з тим, найбільш ефективно видаляються магніто-сорбційним методом колоїдні частки. Очевидно, що при цьому вирішальне значення буде мати знак та величина потенціалу поверхні обох частинок, що утворюють агрегати.

Точка нульового заряду (ТНЗ) частинок магнетиту (ізоелектрична точка) відповідає $pH = 6,5 \pm 0,2$ [26]. Можна зустріти і більш широкий діапазон можливого положення ТНЗ. Так, автори [189] обмежують водневий показник значеннями $pH = 6,4 \pm 0,5$. При $pH = 2,5-3,5$ та $pH = 9,5-11,0$ поверхня частинок магнетиту має найбільше значення позитивного та негативного заряду відповідно [181]. Виходячи навіть з цих досить обмежених відомостей, можна прогнозувати ефективність магніто-сорбційної технології при вилученні тих чи інших колоїдних часток. ТНЗ відомі практично для гідроксидів всіх металів, що використовуються в промисловому виробництві, тому досить легко визначити можливість захвату їх частинками магнетиту.

Для характеристики поверхневого заряду колоїдних частинок використовують значення електроповерхневого потенціалу (ζ -потенціал). Значення його залежить не лише від pH середовища, але й від вмісту солей, температури, наявності в розчині інших твердих часток і т.п. На теперішній час розроблено кілька методів визначення

ζ -потенціалу. Більш детально з ними можна ознайомитись, наприклад, в [190, 191, 192].

Дослідженнями ζ -потенціалу частинок магнетиту встановлено, що на значення рН ізометричної точки впливають як умови отримання магнітних частинок, так і термін їх старіння [193]. Магнітні частинки отримували шляхом окислення частини заліза (II) киснем повітря в лужному розчині. Як виявилось, підвищення рН в процесі формування частинок призводить до зміщення ТНЗ в область нижчих рН (рис. 1.28). Автори пов'язують такі зміни з більш інтенсивним окисненням сполук двохвалентного заліза при вищих значеннях рН та утворенням частинок з більш впорядкованою кристалічною структурою, близькою до стехіометричної. Аналогічне явище відмічено і при тривалому терміні зберігання магнітних частинок, коли через 12 місяців зниження рН ТНЗ склало біля 3,5.

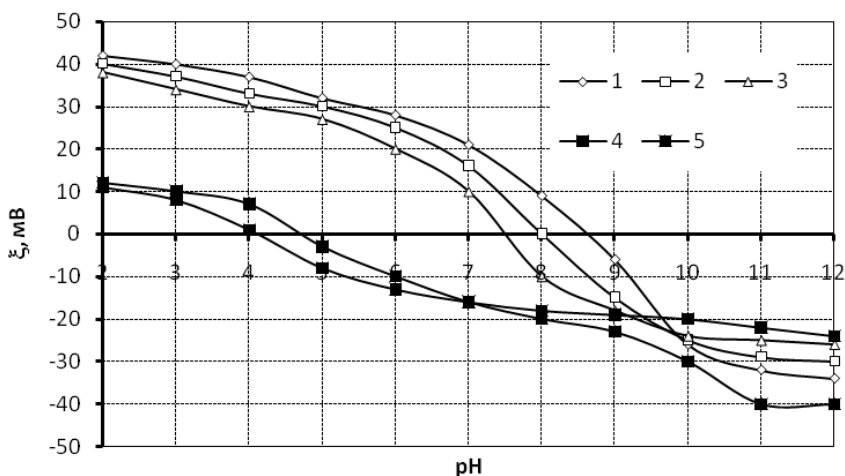


Рис. 1. 28. - Залежність ζ -потенціалу часток магнетиту, отриманих в різних умовах, від рН середовища: 1 - рН осадження 10, термін зберігання - 24 год; 2 - рН осадження 10,9, термін зберігання - 24 год; 3 - рН осадження 11,5, термін зберігання - 24 год; 4 - рН осадження 11,5, термін зберігання - 12 місяців

Поверхневий заряд частинок можна змінювати і шляхом опромінення їх ультрафіолетом. Справа в тім, що магнетит відноситься до напівпровідників *n*-типу, для яких заборонена зона

складає 0.4 еВ [194]. З цього випливає, що кванти з довжиною хвилі менше 310 нм можуть змінювати електрохімічний потенціал поверхні частинок. Так, опромінення суспензії магнетиту ультрафіолетом призводило до збільшення часу седиментації в 5-8 разів в порівнянні з неопроміненим зразком. Причому, при рН = 6.4-7.0 стійкість колоїду магнетиту в 1.2-1.5 разів вища, ніж в області рН = 6.0-6.4. На думку авторів [194], це зумовлено частковим окисленням магнетиту при зниженні рН. $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, що при цьому утворюється, також є напівпровідником *n*-типу, але заборонена зона для нього сягає 2.2 еВ. Тому вплив опромінення на поверхневий заряд цих частинок значно менший.

Стан поверхні магнітних частинок в значній мірі визначається і початковим складом маточного розчину. Наприклад, при осадженні частинок з водно-ацетонового розчину вони будуть дрібніші, ніж звичайно, а їх кристалічна решітка матиме значно меншу кількість катіонних вакансій. В той же час концентрація активних поверхневих центрів значно зростає [195]. У випадку використання водно-оцтового середовища частинки відрізняються малими розмірами при значній їх однорідності. Форма більшості частинок відрізняється від сферичної.

В значній мірі навіть розмір агрегатів залежить від поверхневого заряду частинок магнетиту [196]. До складу агрегату може входити від 5 до 100 дрібних частинок магнетиту. Якщо протиіонами в розчині є слабкополярзовані $\text{N}(\text{CH}_3)_4^+$ чи ClO_4^- , то частинки в цьому випадку агрегують менше. Іони NH_4^+ , Na^+ , SO_4^{2-} призводять до коагуляції.

Встановлено, що середній розмір твердих частинок, котрі утворюються в воді при електрохімічному розчиненні сталей на електродів та окисленні отриманої суміші, складає 1-2 мкм [197]. В той же час розмір аморфних частинок FeOOH визначається водневим показником. При рН = 6-7 розмір частинок становить біля 1 мкм, при рН \approx 9 - 2 мкм. Встановлено також, що при рН < 9 ξ -потенціал частинок FeOOH позитивний, а при рН > 9 - негативний. Зрозуміло, що в цьому випадку найбільшу коагуляційну здатність мають частинки, що утворені при рН \approx 9.

1.5.3 Дисперсність магнітних частинок

Переважає кількість "мокрих" методів хімічної конденсації дозволяє отримувати частинки феритів досить високої дисперсності. Однак, в кожному конкретному випадку форма

частинок та їх розмір можуть значно розрізнятися, оскільки дуже залежить від умов осадження. Крім того, досить відчутної різниці можуть надавати методи, котрі використовуються для визначення розміру часток. Раніше в процесах очищення води використовували магнетит, отриманий шляхом подрібнення природного мінералу [198]. Розподіл часток в такому порошоку був наступним: 100 % частинок були менше 40 мкм, 50 % - менше 8 мкм, 25 % - менше 3.5 мкм, 5 % - менше 1 мкм.

Дисперсність та гранулометричний склад отримуваних осадів вивчено не для всіх процесів. Але, наприклад, встановлено, що у випадку нейтралізації розчину заліза (II) аміаком та окислення киснем повітря частинки магнетиту мають, переважно, сферичну форму. При цьому фотоседиментаційним методом встановлено, що половина всіх частинок мають діаметр не більше 0.5 мкм, а 45 % - не більше 0.3 мкм [11]. Приблизно такі ж результати отримані і авторами [12] (табл. 1.10). Правда, необхідно відмітити, що при визначенні розміру попередньо ущільнених частинок з допомогою мікроскопу їх розмір збільшується на кілька порядків, а дані фотоседиментаційного методу отримані після руйнування утворених агрегатів ультразвуковим полем. При використанні для вимірювань електронного мікроскопу розміри частинок магнетиту зменшуються ще на порядок і коливаються в межах 0.02 - 0.04 мкм. Згідно [41] розмір частинок магнетиту, отриманих окисленням повітрям розчину сульфату заліза (II) при рН = 8-9.5 становить 0.01-0.1 мкм. Цікаво, що на відміну від гідроксидів заліза, для котрих при старінні питома поверхня зростає, для частинок магнетиту вона зменшується. Причому, таке зменшення відбувається без фазових перетворень, а за рахунок збільшення розміру частинок. Як було встановлено електронно-мікроскопічними дослідженнями [41], магнетит, отриманий з хлоридних розчинів, має більш високу дисперсність, ніж із сульфатних. Але в першому випадку частинки представляють собою агрегати з більш дисперсних елементів, тоді як в другому частинки значно монолітніші. При отриманні магнетиту шляхом окислення повітрям розмір частинок складає 0.02-0.04 мкм, тоді як для гідроксидів він становить 0.006 мкм. Питома поверхня відповідно сягає 20-50 м²/г та 200-300 м²/г.

Залежність дисперсності частинок магнетиту від умов осадження проілюструємо на результатах досліджень [113]. При обробці розчину FeSO₄ сумішшю NH₄OH та NH₄NO₃ магнетит утворюється у вигляді непрозорих частинок призматичної, округлої

або, в більшості випадків, неправильної форми. При температурі 75 °С і кількості NH_4NO_3 в реакційному розчині 100 % від стехіометричного, утворюються частинки магнетиту з середнім розміром біля 0,1 мкм. При підвищенні температури до 100 °С та зниженні кількості NH_4NO_3 до 15 % від стехіометричного розмір частинок збільшується до 2 мкм. Тобто, зі зменшенням кількості NH_4NO_3 середній розмір частинок зростає. Цей факт дає можливість завчасно регулювати розмір частинок магнетиту. Існують і інші методи впливу на цей показник. Наприклад, із зменшенням концентрації FeSO_4 в початкових розчинах з 250 до 50 г/дм³ середній розмір частинок магнетиту зростає з 1,0 до 12,0 мкм. Авторами [113] було досліджено також метод нарощування осаду. Встановлено, що цей метод також придатний для регулювання дисперсності отримуваних частинок.

Таблиця 1.10 - Гранулометричний склад осадів магнетиту

Дані вимірювання з допомогою мікроскопу		Дані фотоседиментаційного методу	
Розмір, мкм	Кількість, %	Розмір, мкм	Кількість, %
До 1	19.2	До 0.2	52
2-10	28.9	0.2-0.3	3
11-50	32.8	0.3-0.5	17
51-100	12.6	0.5-0.8	27.6
101-200	5.7	0.8-1.0	0.3
201-300	0.6	>1.0	0.1
>300	0.2		

При отриманні частинок магнетиту шляхом нейтралізації суміші солей двох- та трьохвалентного заліза розмір часток є більш стабільним і коливається в діапазоні 2-20 нм при середньому розмірі 7 нм [135]. В цьому випадку розмір частинок можна досить суттєво змінювати шляхом застосування інтенсивного перемішування та нагрівання суміші. Для отримання високодисперсних частинок діаметром 0,1 мкм можна скористатися спеціально розробленою технологією [199], а для регулювання їх розміру достатньо використати рекомендації [200]. Технологія, котра включає аерацію розчину двохвалентного заліза при температурі 60-70 °С та витрати повітря 0.2-20 м³/год на 1 кг двохвалентного заліза дозволяє

отримати суспензію з підвищеною питомою поверхнею твердих частинок [201].

Як свідчать автори [135], при отриманні магнітних частинок таким методом вони мають, переважно, сферичну форму, а відхилення від цієї форми носить випадковий характер.

В науковій літературі можна зустріти відомості про досить різні розміри частинок, отриманих одним і тим же методом. Середній розмір частинок, синтезованих із суміші солей Fe(II) та Fe(III), оцінюється в 9 мкм, а діапазон зміни його обмежується границями 6,5-10 мкм [202]. Згідно інших даних [185], цей метод забезпечує отримання високодисперсних частинок магнетиту з розміром 50-100 Å. Гістограма розподілу частинок за розмірами в такій суспензії представлена на рис. 1.29.

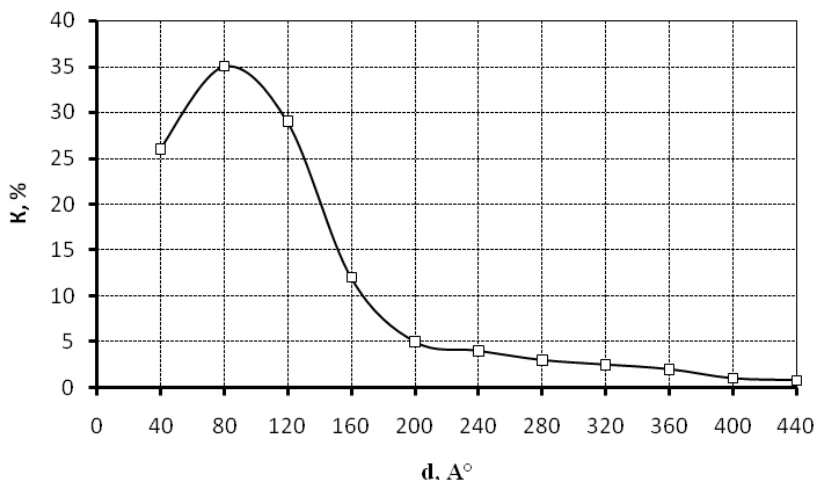


Рис. 1.29. - Гістограма розподілу частинок за розмірами в суспензії магнетиту, висадженого із суміші розчинів солей Fe(II) та Fe(III)

Такий же порядок розміру частинок для цього методу приведено і в [203]. При осадженні магнетиту із суміші солей обох форм заліза аміаком у випадку 10%-го надлишку двохвалентного заліза осад утворюється досить монодисперсний, а розмір частинок коливається в межах $d \approx 100 \pm 20$ Å. Про залежність дисперсності частинок магнетиту від вмісту різних форм заліза свідчать результати [204]. Встановлено, що максимальну дисперсність мають частинки, котрі за

складом близькі до природного магнетиту (табл.1.11). При співвідношенні $[Fe^{3+}] / [Fe_{зар}] = 0.3$ біля 72 % частинок мали розмір в межах 8-60 мкм. Встановлено також залежність дисперсності осаду від концентрації іонів Fe^{2+} в початкових розчинах (табл.1.12).

Таблиця 1.11 - Залежність питомої поверхні осаду від вмісту різних форм заліза

$Fe^{3+}/Fe_{зар}$	0	0.06	0.12	0.25	0.4	0.56	0.67	0.8	0.9	1.0
$S_{пт}, M^2/Г$	65.8	120.5	162.3	285.6	290.6	305	327.3	282.8	210.7	97.7

Таблиця 1.12 - Залежність питомої поверхні осаду від концентрації заліза в початкових розчинах

$Fe^{2+}, г/л$	12	16	20	25	30
$S_{пт}, M^2/Г$	305.1	252.8	147.1	114.4	65.8

Для отримання однорідних частинок з підвищеними магнітними властивостями пропонується перед окисленням гідроксиду заліза (II) в отриману суспензію додавати 0.1-10 % аліфатичного спирту з $C_1 - C_4$ [205]. Осаджуючи аміаком суміш розчинів $FeCl_3$ та $FeCl_2$ в присутності мікроемульсії вода-масло можна отримати монодисперсні частинки розміром 3-5 нм [206].

Таким чином, методи хімічної конденсації дозволяють регулювати розмір отримуваних частинок в досить широких межах. Якщо зважити, що зміна розміру частинок викликає зміну питомої поверхні та основних фізичних і хімічних властивостей, то важливість вивчення залежності розміру від умов осадження не викликає сумніву. На жаль, на сьогодні таких досліджень проведено ще досить мало.

1.5.4 Магнітні властивості феритових частинок

Оскільки частинки магнетиту є основною складовою частиною магнітних рідин, то їх магнітні властивості вивчені досить детально [207]. Магнітні властивості дисперсних частинок в значній мірі визначаються як умовами їх осадження, так і вихідними речовинами. У випадку проведення окислення аерацією повітря штучно отримані частинки магнетиту при відповідних умовах за структурою практично повністю ідентичні природному магнетиту. При цьому

магнітні характеристики штучних частинок можуть навіть перевищувати аналогічні для природного мінералу [12]. Для порівняння зазначимо, що в більшості випадків природний магнетит має магнітну сприйнятність на рівні $2,5 \cdot 10^{-2} \text{ см}^3/\text{г}$ [73], а для мінералу Курської магнітної аномалії вона зростає до $3,6 \cdot 10^{-2} \text{ см}^3/\text{г}$ [11]. Питома магнітна сприйнятність осаду, що утворюється в результаті відповідної обробки залізомістких розчинів, сягає $5 \cdot 10^{-2} \text{ см}^3/\text{г}$ [41].

Магнітні властивості частинок магнетиту визначаються, перш за все, співвідношенням концентрацій двох- та трьохвалентного заліза в його структурі. Як видно з таблиці 1.13 [11], найкращі магнітні властивості мають зразки магнетиту, в яких це співвідношення відповідає співвідношенню в природному магнетиті. При зміні його як в бік збільшення, так і в бік зменшення магнітні властивості частинок знижуються. Приведені в табл. 1.13 дані співпадають з отриманими нами і приведеними раніше.

Таблиця 1.13 - Магнітні властивості магнетиту при напруженості магнітного поля 240 Е

№ п/п	Співвідношення $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$	Відносна магнітна проникність, μ_{max}	Питома магнітна сприйнятність, $\chi \times 10^{-2} \text{ см}^3/\text{г}$	Коерцитивна сила, Е
1	0.538	3.64	11.0	51.4
2	1.0	2.85	8.68	-
3	0.351	2.36	7.12	-

На магнітну сприйнятність частинок магнетиту впливає і вид аніонів в початкових розчинах. При осадженні магнетиту з хлоридних розчинів магнітна сприйнятність в 1.5 рази нижча, ніж при використанні сульфатних [41]. Основна причина такого факту вбачається в позитивній гідратації сульфат-іону, що полегшує гідратацію катіонів і забезпечує отримання магнетиту більш досконалої, впорядкованої структури.

Зрозуміло, що для суміші магнетиту з гіпсом магнітні характеристики будуть нижчими. За дослідженнями [73], при використанні початкових розчинів виробничого походження величина магнітної сприйнятності такої суміші складає $(1-2) \times 10^{-2} \text{ см}^3/\text{г}$, а при застосуванні штучно приготовлених розчинів - $2.1 \times 10^{-2} \text{ см}^3/\text{г}$.

Детальні дослідження авторів [72] показали, що найбільшу магнітну сприйнятність мають частинки, отримані при нейтралізації початкових розчинів аміаком - $(7.3 \pm 0.5) \cdot 10^{-1} \text{ см}^3/\text{г}$. При заміні аміаку на NaOH та Ca(OH)₂ магнітна сприйнятність знижується до $(7.2 \pm 2) \cdot 10^{-1}$ та $(5.3 \pm 1.1) \cdot 10^{-1} \text{ см}^3/\text{г}$ відповідно. Такі магнітні властивості характерні для частинок, отриманих з розчину сульфату заліза. У випадку застосування хлориду заліза магнітна сприйнятність частинок знижується і при осадженні Ca(OH)₂, наприклад, складає $(4.9 \pm 0.6) \cdot 10^{-1} \text{ см}^3/\text{г}$. Варто звернути увагу на те, що при нейтралізації розчину заліза (II) вапном та наступній аерації максимального значення намагніченості осад набуває не відразу, а лише через 6-7 годин після закінчення аерації (рис. 1.30) [208]. Для порівняння приведемо також аналогічні характеристики для деяких сполук, лише в сухому стані: Fe₃O₄ – $11.1 \cdot 10^9 \text{ м}^3/\text{кг}$, CoO – $74.5 \cdot 10^9 \text{ м}^3/\text{кг}$, NiO – $54 \cdot 10^9 \text{ м}^3/\text{кг}$ [22].

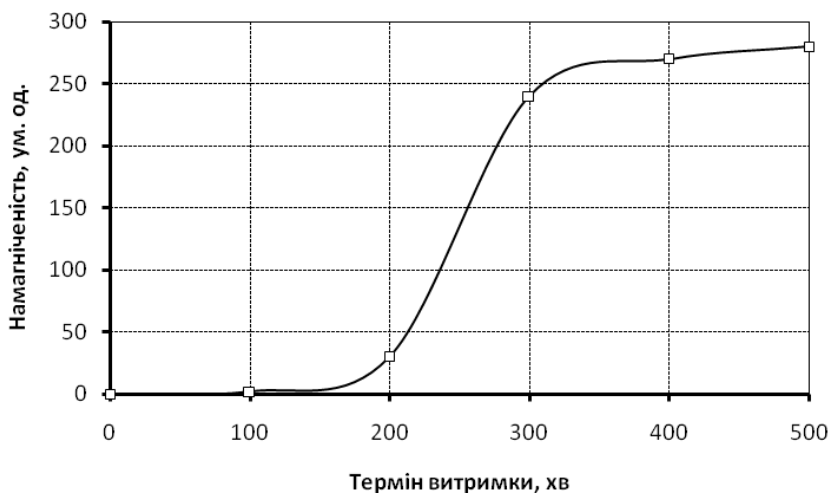


Рис. 1.30. - Зміна магнітних властивостей осадів з часом

1.5.5 Вологість осадів феритів

В ряді випадків виникає необхідність відділення осаджених частинок від маточного розчину для відмивання солей. Тому вологість осадів набуває в цих технологіях чи не найбільшого значення,

оскільки потребує доволі багато затрат часу, коштів, додаткового обладнання.

Як ми вже відмічали, співвідношення K є своєрідним показником дефектності кристалічної решітки магнетиту. Тому зрозуміло, чому саме від цього показника залежить більшість характеристик магнітних частинок. Не є виключенням в цьому випадку і вологість осадів. Дослідженнями встановлено наявність чіткого мінімуму вологості осадів з K , близьких до K в природному магнетиті (рис. 1.31) [11]. Як бачимо, цей мінімум складає 57 % після двохгодинного відстоювання. Такий мінімум характерний і для інших методів зневоднення осаду. Встановлено, що інші показники суспензії магнетиту (концентрація частинок, рН, температура) впливають на вологість осадів значно менше. Важливим є також той факт, що при всіх інших однакових умовах вологість осадів після двохгодинного відстоювання була такою ж, як і при магнітному відділенні його від маточного розчину.

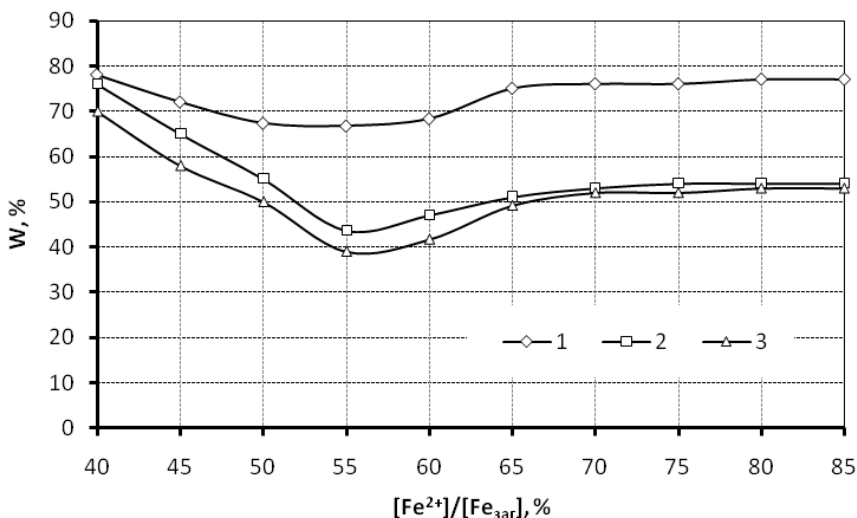


Рис. 1.31 - Залежність вологості осадів від співвідношення Fe^{3+}/Fe^{2+} : 1 - після двогодинного відстоювання; 2 - після центрифугування; 3 - після фільтрування на лійці Бюхнера

Досить суттєво впливають на вологість осадів умови їх отримання. Як виявилось [11], при зменшенні інтенсивності окислення, тобто швидкості продування повітря через розчин, значно

покрашується процес зневоднення осаду. Ще меншу вологість мають осади, що отримані при повільній нейтралізації та повільній аерації [72]. В цьому випадку вологість осадів може знижуватись до 30 – 35 %. В той же час, вологість осадів, що отримані із сульфатних розчинів заліза (II) нижча, ніж при використанні хлориду заліза (II). Більший вплив справляє застосований для нейтралізації реагент. Якщо при використанні аміаку вологість осадів складає 40 %, то при нейтралізації NaOH – 41 %, а при нейтралізації $\text{Ca}(\text{OH})_2$ - 64 %.

Порівняльні дослідження показали [39], що гідроксид заліза, отриманий шляхом нейтралізації розчину солі заліза (II) та повністю окислений повітрям, навіть після багатомісячного відстоювання має вологість біля 98 %, а його об'єм в 4-5 разів більший від об'єму магнетиту, отриманого з такого ж розчину.

Вплив температури на вологість магнетиту досліджено недостатньо. Окремі експерименти [68] показують, що осад, отриманий при температурі 82 °C седиментує швидше, ніж отриманий при 62 °C. Однак, через 3 години після осадження об'єми осадів практично не залежать від температури початкових розчинів.

Важливою властивістю осадів, представлених магнетитом, є їх здатність зменшувати вологість в процесах відстоювання. Якщо через 10 діб відстоювання гідроксид заліза (II) зменшує вологість на 1 %, то магнетит - на 10 % [72].

2 ЕФЕКТИВНІСТЬ ОБРОБКИ ВОДИ ФЕРИТНИМ МЕТОДОМ

2.1 Дослідження ефективності видалення іонів важких металів з водних розчинів феритним методом

На сьогоднішній день темпи розвитку гальванічного виробництва в Україні значно випереджають розробку та впровадження технологій очищення стічних вод. Широке впровадження у 80-х роках технології реагентного очищення призвело до накопичення в навколишньому середовищі мільйонів тон рідких відходів, які не тільки забруднюють водойми, але й безповоротньо виносять з собою великі кількості таких цінних елементів, як хром, мідь, нікель, цинк. Крім того, реагентний метод не забезпечує необхідної якості очищення води. Застосування ж феритного методу навіть на вже існуючих очисних спорудах може забезпечити не тільки підвищення ефективності очищення води, але й призвести до впровадження маловідходної технології.

2.1.1 Видалення іонів заліза з водних розчинів феритним методом

На сьогоднішній день розроблено багато різноманітних технологій видалення з водних розчинів іонів заліза. Традиційний реагентний метод видалення іонів Fe (II) осадженням їх лугом широко застосовується в промисловості. Однак, ефективність видалення цих іонів даним методом досить низька (гранична норма на скид в каналізацію м.Києва для іонів заліза встановлена на рівні 2.0 мг/дм³

[209]). Це пов'язано з тим, що іони Fe (II) гідролізуються в досить широкому інтервалі рН (табл. 2.1). Значні переваги перед ним має феритний метод, котрий забезпечує суттєво кращі результати процесу очищення. Не дивлячись на достатню кількість публікацій, присвячених очищенню стічних вод від іонів заліза феритним методом, окремі аспекти застосування даного методу так і залишилися не дослідженими.

Даний розділ присвячено вивченню впливу різних умов проходження процесу на залишкові концентрації іонів Fe (II) в очищеній воді, кінетику седиментації утворених часток, а також визначенню оптимальних умов застосування феритного методу у випадку високо- та низькоконцентрованих залізозмісних вод.

Таблиця 2.1 - Значення рН осадження та розчинення гідрооксидів важких металів

Гідрооксид	Розчинність		Значення рН				
	моль/дм ³	мг/дм ³ (в перерахунку на метал)	початку осадження при початковій концентрації осаджувального іону, яка дорівнює		повного осадження (залишкова концентрація 10 ⁻⁵ моль/дм ³)	початку розчинення осаду	повного розчинення осаду
			1 моль/дм ³	0.01 моль/дм ³			
Fe(OH) ₂	4.9·10 ⁻⁶	0.28	6.5	7.5	9.7	13.5	-
Fe(OH) ₃	2.0·10 ⁻⁶	0.1·10 ⁻⁴	1.5	2.3	4.1	14	-
Cr(OH) ₃	-	-	4.0	4.9	6.8	12	15
Zn(OH) ₂	3.2·10 ⁻⁹	0.2·10 ⁻³	5.4	6.4	8.0	10.5	12-13
Ni(OH) ₂	6·10 ⁻⁶	0.035	6.7	7.7	9.5	14	-
Cu(OH) ₂	2.4·10 ⁻⁶	0.015	7.2	8.2	9.7	-	-

При дослідженні ефективності видалення іонів заліза з висококонцентрованих водних розчинів феритним методом використовували розчин іонів Fe (II) для дослідження ефективності реагентного методу та суміш іонів Fe (II) та Fe (III) при співвідношенні їх концентрацій $K = \frac{[Fe^{2+}]}{[Fe^{3+}]} = 0.5$ для феритного методу. Сумарна концентрація іонів заліза в обох випадках була рівною. Осадження проводили 25%-м розчином NaOH по наступній методиці.

В розчин об'ємом 100 см^3 при інтенсивному перемішуванні дозували реагент (вапно, гідроксид натрію, соду, розчин аміаку) так, щоб рН розчину сягав 7 – 12. При цьому температуру розчину змінювали в залежності від потреб від 10 до $80 \text{ }^\circ\text{C}$. Після цього воду переливали в мірні циліндри об'ємом 100 см^3 і знімали криві седиментації частинок протягом 1 години. Маточний розчин та утворений осад розділяли декантуванням. В маточному розчині визначали залишкові концентрації іонів важких металів, використовуючи відповідні методики [210, 211]. Вимірювання магнітних характеристик осаду проводили, використовуючи методику [212]. При вивченні процесів відстоювання осадів вимірювався уявний об'єм твердої фази. Для всіх зразків магнетиту та феритів границя освітлення досить чітка, що дозволяє з точністю $\pm 3 \%$ визначати об'єм уявного осаду.

Як показали результати досліджень [213], проведених при концентрації іонів Fe (II) 3 г/дм^3 та температурі $20 \text{ }^\circ\text{C}$, навіть у випадку оптимального значення для осадження гідроксиду заліза (II) $\text{pH}=10$ на протязі 1 год об'єм осаду зменшився лише в два рази (рис. 2.1). Оскільки в разі використання феритного методу розмір частинок осаду значно перевищує розмір частинок при осадженні лише іонів Fe (II), то і криві седиментації значно відрізняються між собою (рис. 2.2).

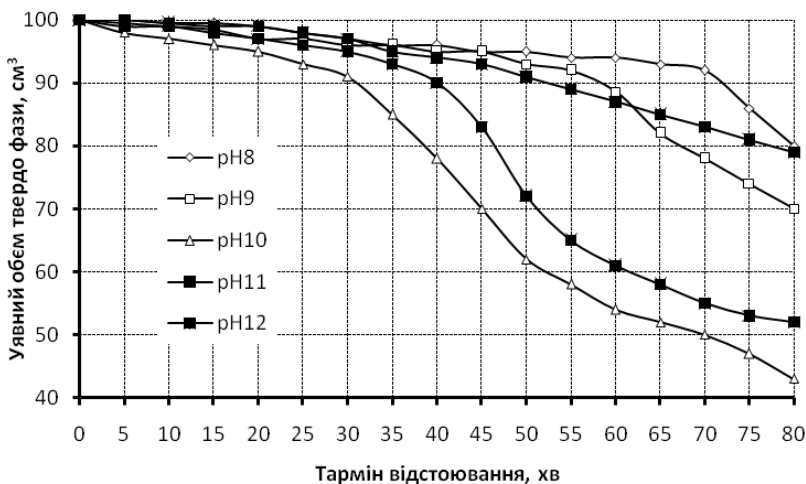


Рис. 2.1. - Криві седиментації частинок $\text{Fe}(\text{OH})_2$ в залежності від рН ($t=20 \text{ }^\circ\text{C}$, $[\text{Fe}^{2+}]=3 \text{ г/дм}^3$)

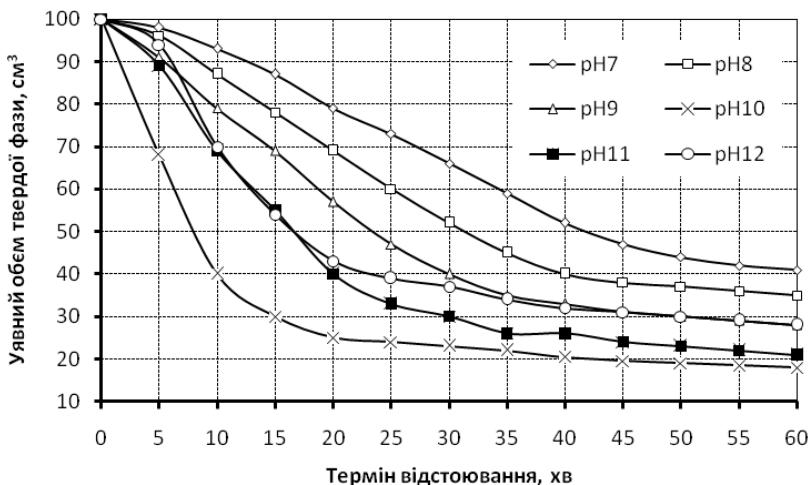


Рис. 2.2. - Криві седиментації частинок магнетиту в залежності від рН ($t=20\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\Sigma[\text{Fe}^{2+}]+[\text{Fe}^{3+}]=3\text{ г/дм}^3$, $K=0.5$)

Як видно з порівняння рисунків 2.1 та 2.2, в обох випадках оптимальним є $\text{pH} = 10$. В таких умовах процеси кристалізації проходять найбільш інтенсивно і частинки мають найкращі седиментаційні характеристики. При цьому, якщо після відстоювання на протязі 1 год гідроксид $\text{Fe}(\text{OH})_2$ займає об'єм в 43 см^3 , то для магнетиту при інших аналогічних параметрах цей показник знижується до 14 см^3 . Різниця достатньо суттєва. Звертає на себе увагу також кінетика відстоювання. Вже через 20 хв відстоювання об'єм магнетиту займає близько 25 % вихідного, в той час, коли для $\text{Fe}(\text{OH})_2$ через 20 хв процес освітлення розчину тільки починається.

Ці ж дослідження показали, що в обох випадках при початковій сумарній концентрації іонів заліза 3 г/дм^3 та температурі $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ найнижче значення залишкових концентрацій іонів заліза в маточних розчинах коливається в діапазоні $5.0\text{--}14.5\text{ мг/дм}^3$ та спостерігається при $\text{pH} = 10\text{--}12$. При зниженні pH залишкові концентрації збільшуються і, наприклад, при $\text{pH} = 8$ вони складають для феритного та реагентного методів відповідно 27.5 і 63.0 мг/дм^3 (табл. 2.1).

Достатньо суттєва різниця при використанні згаданих методів і при обробці розчинів з різною початковою концентрацією іонів заліза. Як свідчать результати досліджень (рис. 2.3, 2.4), вже при сумарній концентрації іонів заліза 5 г/дм^3 , $\text{pH} = 10$, температурі $35\text{ }^{\circ}\text{C}$ та часі

відстоювання 1 год об'єм освітленої води складає для феритного і реагентного методів відповідно 62 і 7 %.

Таблиця 2.1 – Вплив рН розчину на ефективність очищення від іонів заліза ($t=20\text{ }^{\circ}\text{C}$, $[\text{Fe}^{2+}]=3\text{ г/дм}^3$, $\Sigma[\text{Fe}^{2+}]+[\text{Fe}^{3+}]=3\text{ г/дм}^3$)

рН	7	8	9	10	11	12
$C_{\text{зал}}$ для реагентного методу, мг/дм^3	100.0	63.0	20.0	14.5	12.0	10.5
$C_{\text{зал}}$ для феритного методу, мг/дм^3	60.0	27.5	12.0	6.5	5.5	5.0

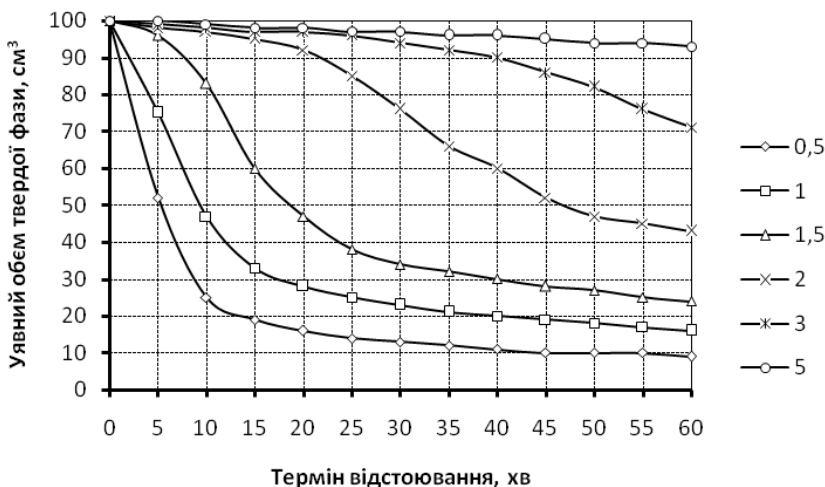


Рис. 2.3. - Криві седиментації частинок $\text{Fe}(\text{OH})_2$ ($\text{pH}=10$, $t=35\text{ }^{\circ}\text{C}$) при різних концентраціях початкових розчинів (по іону Fe^{2+} , г/дм^3)

Ймовірно, що найбільш ефективним використанням феритного методу буде при початкових концентраціях іонів заліза більше 2 г/дм^3 . Цікаво відзначити, що в результаті досліджень була отримана екстремальна залежність залишкової концентрації іонів заліза в маточному розчині від початкової концентрації для обох методів (рис. 2.5). Цілком ймовірно, що саме концентрації $2\text{-}5\text{ г/дм}^3$ створюють умови, придатні для формування часток найбільш досконалої структури $\text{Fe}(\text{OH})_2$ в реагентному методі та $1\text{-}2\text{ г/дм}^3$ для формування Fe_3O_4 в феритному методі.

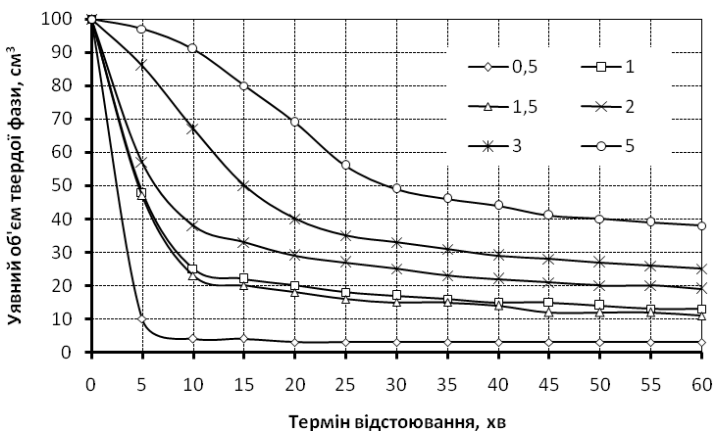


Рис. 2.4. - Криві седиментації частинок магнетиту (рН=10, t=35 °С, K=0.5) при різних концентраціях початкових розчинів (по сумі іонів Fe²⁺ та Fe³⁺, г/дм³)

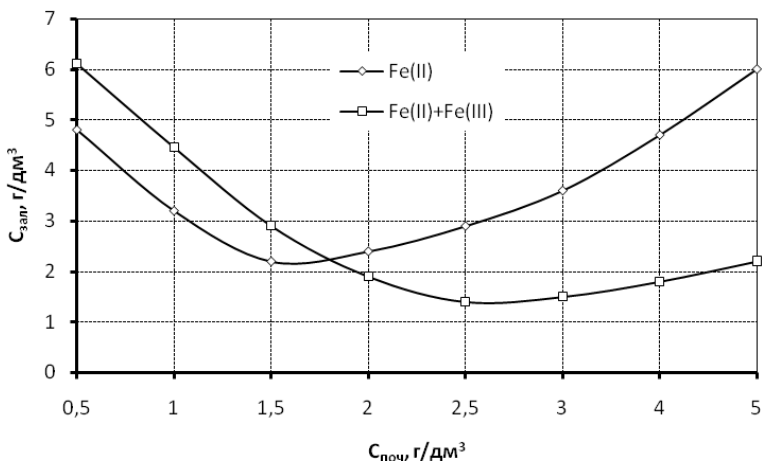


Рис. 2.5. - Залежність залишкових концентрацій іонів заліза в маточному розчині від початкової концентрації іонів заліза (рН=10, t=35 °С, K=0.5 для магнетиту)

В ході досліджень було встановлено, що температура мало впливає на кінетику седиментації гідроксидів, осаджених реагентним методом (табл. 2.2). В той же час температура суттєво впливає на процес феритизації лише за межами діапазону 20-50 °С (табл. 2.3).

При температурі нижче 15 °С утворення магнетиту ускладнено і осаджується, переважно, суміш гідроксидів Fe(OH)₂ та Fe(OH)₃. При температурі вище 50 °С гідроксид Fe(OH)₃ випадає ще до обробки розчину лугом, що в деякій мірі уповільнює седиментацію. Ймовірно також, що при значних температурах розчинів осадження частинок уповільнюється і за рахунок конвекційного руху рідини. Тому, на нашу думку, збільшення температури вище вказаного діапазону недоцільно, тим більше, якщо врахувати значний об'єм розчинів, які потрібно обробити.

Таблиця 2.2 - Вплив часу осадження на об'єм осаду гідроксиду Fe(OH)₂ (см³) при різних температурах (рН=10, [Fe²⁺] =3 г/дм³)

Час відстоювання, хв	Температура, °С						
	20	30	40	50	60	70	80
0	100	100	100	100	100	100	100
10	98	98	97.5	97.5	96	97	96
20	97	96	95	93	92	93	92
30	95.8	92.5	91.5	86	86.5	89.5	87
40	94.5	86	81.5	77	78.5	80	80
50	93	78	69	67	68	69	75
60	91	67.5	55	57	59	60	71

Таблиця 2.3 - Вплив часу осадження на об'єм осаду магнетиту (см³) при різних температурах (рН=10, Σ[Fe²⁺]+[Fe³⁺] =3 г/дм³, К=0.5)

Час відстоювання, хв	Температура, °С						
	20	30	40	50	60	70	80
0	100	100	100	100	100	100	100
10	58	47	40	49	47	57	59
20	42	32	25	31	32	38	39.5
30	35.5	26.5	21	26	27	33	33.5
40	31	24	19	23.5	25	29.5	30
50	28	22	17	21	23	27	27
60	26	20	16	19.5	22	25	26

В той же час, величина залишкових концентрацій іонів заліза в маточних розчинах залежить від температури більш суттєво (рис. 2.6). Причому, якщо при обробці феритним методом залишкові

концентрації при температурах вище 30 °С знаходяться приблизно на рівні 1 мг/дм³, то при реагентному осадженні таких показників не можна досягти навіть при температурі 80 °С. Це є значною перевагою, оскільки відпадає необхідність в доочищенні вже оброблених розчинів.

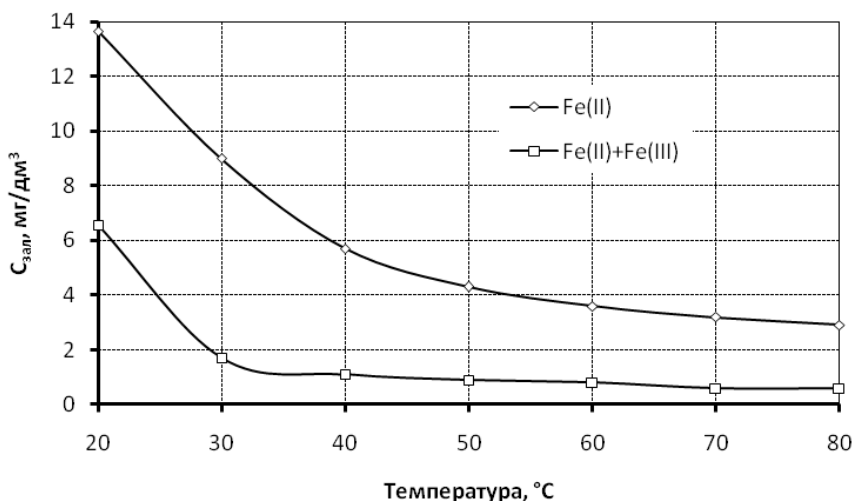


Рис. 2.6. - Залежність залишкової концентрації іонів заліза від температури (рН=10, [Fe²⁺]=3 г/дм³, Σ[Fe²⁺]+[Fe³⁺]= 3 г/дм³, K=0.5)

Одним з недоліків застосування реагентного методу також є вторинне розчинення гідроксидних шламів. Тому важливо було визначити, як змінюється з часом розчинність магнетиту, отриманого при різних співвідношеннях К. На основі проведених досліджень можна зробити висновок про можливість тривалого зберігання магнетиту, отриманого при $K \leq 0.5$, в розчині без будь-яких його змін. Проте, як видно із табл. 2.4, із збільшенням К від 0.5 до 1.8 спостерігається зростання розчинності магнетиту, що говорить про проходження процесів упорядкування структури магнетиту з часом. Цей факт необхідно враховувати при використанні феритного методу.

Таким чином, заміна реагентного методу обробки залізовмісних розчинів феритним дозволяє значно покращити ефективність очищення та зменшити експлуатаційні витрати. При цьому оптимальними умовами для очищення висококонцентрованих розчинів іонів заліза феритним методом є температура 25-35 °С, рН =

10, початкова концентрація іонів заліза 1-2 г/дм³. Іони Fe (III) можуть бути отримані окисленням частини іонів Fe (II) або використані відходи FeCl₃ різних промислових виробництв.

Таблиця 2.4 – Вплив часу контакту маточного розчину з осадом на залишкові концентрації заліза*

Проміжок часу	Залишкові концентрації сполук заліза, мг/дм ³				
	Fe(OH) ₂	Fe(OH) ₃	Fe ₃ O ₄ (K=0.2)	Fe ₃ O ₄ (K=0.5)	Fe ₃ O ₄ (K=1.8)
1 година	7	5	2.1	1	6
1 тиждень	16	7	2.1	1	42
2 тижні	21	10	2.1	1	61
1 місяць	57.5	12	2.1	1	72
2 місяці	60.5	13	2.2	1	117

Примітки: * – осадження проводили з використанням NaOH до pH=8.5-9.0 при температурі 35 °C та початковій сумарній концентрації іонів заліза 1.5 г/дм³.

Застосування феритного методу особливо ефективно при значних концентраціях іонів заліза. Саме на такі розчини була орієнтована ця технологія, оскільки початкова концентрація суттєво не впливає на достатньо низькі залишкові концентрації іонів заліза в очищеній воді. До теперішнього часу проблема феритизації низькоконцентрованих розчинів практично не вивчалася, оскільки в літературі достатньо прикладів прискореного окислення двохвалентного заліза простими каталітичними методами. Проте на практиці не завжди можна досягти задовільних параметрів окислення, та й стабільність процесу залишає бажати кращого. З іншого боку, отримання в таких низькоконцентрованих розчинах осадів з магнітними властивостями значно спростило б проблему відокремлення осадів від води. Добре відомо, що освітлення води при незначній концентрації змулених речовин складає ще більшу проблему, ніж освітлення її при концентрації ≥ 1 г/дм³. Тому цікавим вважалось вивчення умов отримання у водному середовищі осаду з магнітними властивостями при сумарних початкових концентраціях іонів заліза ≤ 1 г/дм³ [214].

Як раніше відзначалося [215], для отримання стабільних результатів при осадженні іонів заліза з водних розчинів необхідно, щоб сумарна концентрація іонів заліза була > 0.8 г/дм³. При меншій концентрації повторюваність результатів експериментів була

незадовільною, а властивості осадів нестабільними. Проте причини такої ситуації раніше не були вивчені.

Для проходження процесу феритизації при низькій концентрації іонів заліза можна виділити наступні основні фактори: температура, рН, співвідношення $[\text{Fe}^{2+}]/[\text{Fe}^{3+}]$ і сумарна концентрація іонів заліза. При дослідженні використовували розчини, що містять Fe (II) і Fe (III) у визначеному співвідношенні і концентраціях. Осадження проводили 10%-ми розчинами $\text{Ca}(\text{OH})_2$, NaOH та NH_4OH до рН = 9.5–10 по описаній раніше методиці.

Добре відомо про значний вплив на процес феритизації температури. Механізм цього впливу детально не досліджувався і однозначних висновків поки що не існує, оскільки недостатньо розроблена сама теорія кристалізації шпінельних осадів з водних розчинів при 10–30 °С. Як було встановлено в результаті експериментів, на даний процес значно впливає не тільки температура, але і лужний реагент, який використовують для осадження. На рис. 2.7 показано зміну відносних магнітних властивостей осаду від температури та виду осаджувача. Як видно, найкращі відносні магнітні властивості характерні для осадів, що отримані з допомогою аміаку. Проте використання аміаку не завжди виправдане з технологічної точки зору. Необхідно також відзначити, що, якщо для NaOH і NH_4OH вимірювання проводили через 0.5 год після осадження, то для $\text{Ca}(\text{OH})_2$ цей період складав 5.5 год. Це пов'язано з тим, що у випадку сильнорозведених суспензій для вимірювання магнітних властивостей необхідно їх концентрування. В експериментах з використанням $\text{Ca}(\text{OH})_2$ збільшення періоду перед вимірюванням магнітних властивостей осаду пов'язано ще й з тим, що, якщо при 60–80 °С магнітні властивості проявлялися відразу після осадження, то при 40, 20 і 10 °С осад набував їх відповідно через 0.5, 2.5, 5.5 год.

Щодо залишкових концентрацій іонів заліза в маточних розчинах, то необхідно відзначити, що для низьких сумарних концентрацій іонів заліза в початкових розчинах підтверджується висновок про зниження залишкових концентрацій з підвищенням температури, відмічений нами раніше (табл. 2.5).

При нейтралізації висококонцентрованих розчинів солей заліза лугом передбачалось, що в об'ємі крім магнетиту кристалізується сульфат кальцію, що є однією з причин значно більшого об'єму осаду.

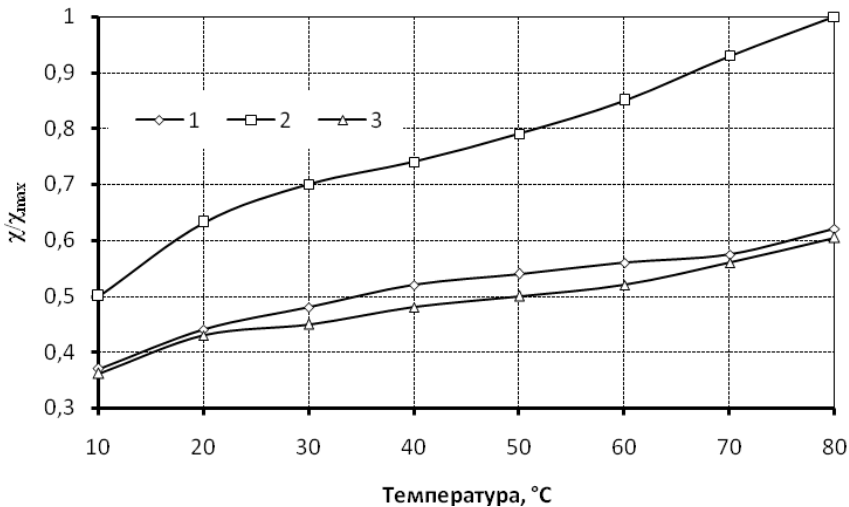


Рис. 2.7. - Залежність відносних магнітних властивостей осаду від температури та природи осаджувача: 1 – NaOH; 2 – NH₄OH; 3 – Ca(OH)₂ (pH=9.5-10, Σ[Fe²⁺]+[Fe³⁺]=1 г/дм³, K=0.5)

Таблиця 2.5 - Вплив температури розчину на ефективність очищення від іонів заліза*

Початкова сумарна концентрація іонів заліза, г/дм ³	Залишкова концентрація іонів заліза, мг/дм ³						
	температура, °C						
	20	30	40	50	60	70	80
0.2	4.5	1.6	1.3	1.1	0.7	0.6	0.5
0.4	5.0	2.0	1.5	1.2	0.9	0.7	0.5
0.6	5.5	2.1	1.6	1.3	1.1	0.7	0.7
0.8	6.5	2.4	2.0	1.7	1.3	0.8	0.8
1	6.5	2.5	2.25	1.8	1.7	1.1	0.9

Примітки: * – осадження проводили з використанням NaOH до pH=9.5-10 в розчинах із співвідношенням [Fe²⁺]/[Fe³⁺]=0.5.

Оскільки розчинність CaSO₄ складає близько 2.02 г/дм³, то очевидно, що в розчинах, які нами досліджуються, він не утворюється. Тому було доцільно порівняти криві седиментації осадів для лугів в умовах без утворення сульфату кальцію. Результати таких експериментів представлені на рис. 2.8 – 2.11. Як видно, з

підвищенням температури кінетика осадження покращується. Проте, навіть при 70 °С об'єм осаду після 1 год відстоювання складає для NH_4OH , NaOH та $\text{Ca}(\text{OH})_2$ відповідно 3.5, 8.0 і 13.0 см^3 .

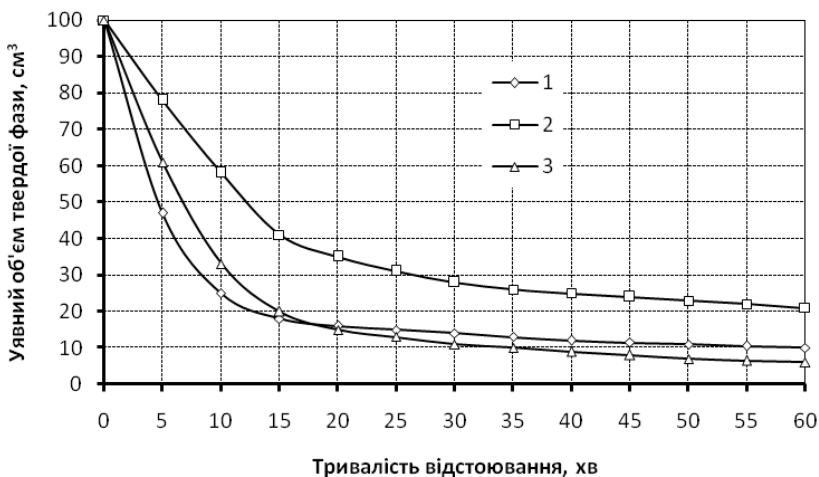


Рис. 2.8. - Криві седиментації осадів ($\Sigma[\text{Fe}^{2+}]+[\text{Fe}^{3+}]=1$ г/дм³, $[\text{Fe}^{2+}]/[\text{Fe}^{3+}]=0.5$, рН=9.5-10), отриманих при температурі 10 °С при осадженні: 1 – NaOH , 2 – $\text{Ca}(\text{OH})_2$, 3 – NH_4OH

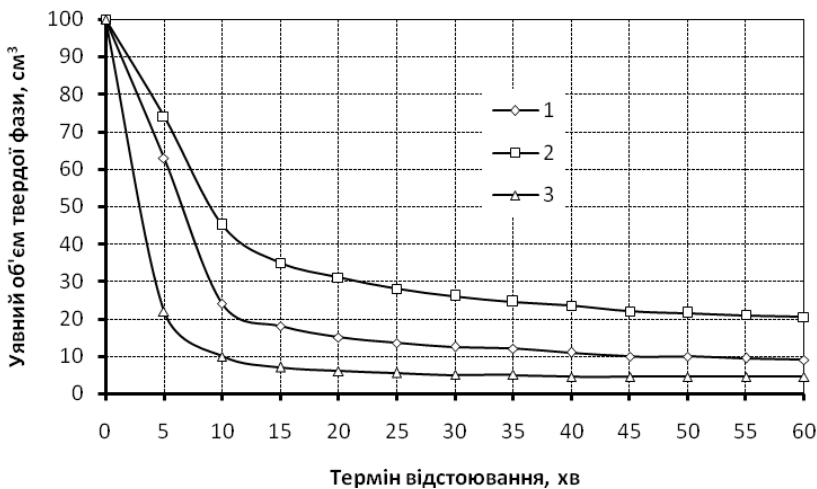


Рис. 2.9. - Криві седиментації осадів ($\Sigma[\text{Fe}^{2+}]+[\text{Fe}^{3+}]=1$ г/дм³, $[\text{Fe}^{2+}]/[\text{Fe}^{3+}]=0.5$, рН=9.5-10), при температурі 30 °С при осадженні: 1 – NaOH , 2 – $\text{Ca}(\text{OH})_2$, 3 – NH_4OH

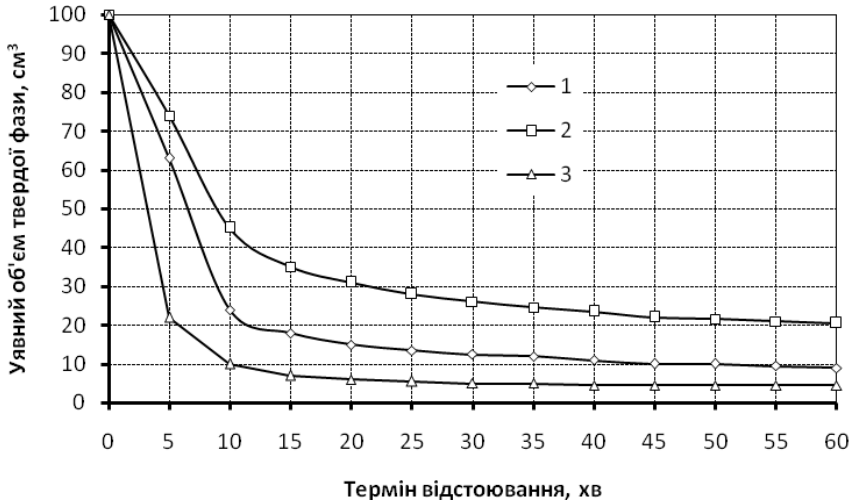


Рис. 2.10. - Криві седиментації осадів ($\Sigma[\text{Fe}^{2+}] + [\text{Fe}^{3+}] = 1 \text{ г/дм}^3$, $[\text{Fe}^{2+}]/[\text{Fe}^{3+}] = 0.5$, $\text{pH} = 9.5-10$), отриманих при температурі $50 \text{ }^\circ\text{C}$ при осадженні різними лугами: 1 – NaOH , 2 – $\text{Ca}(\text{OH})_2$, 3 – NH_4OH

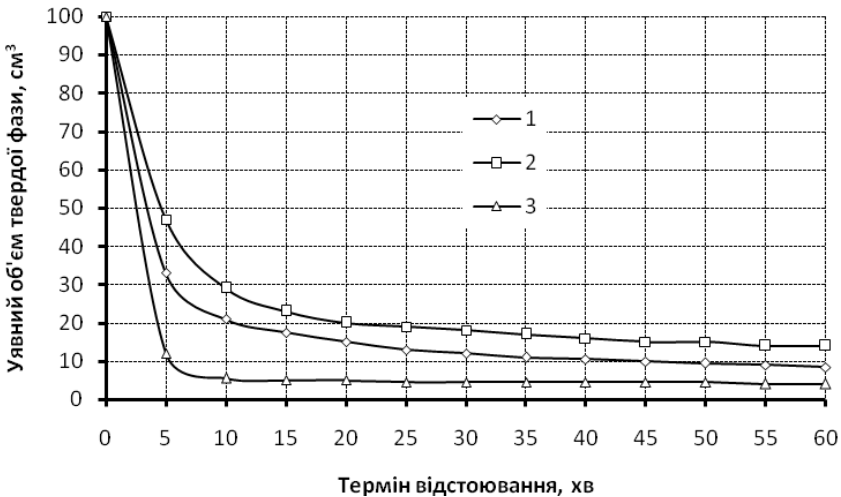


Рис. 2.11. - Криві седиментації осадів ($\Sigma[\text{Fe}^{2+}] + [\text{Fe}^{3+}] = 1 \text{ г/дм}^3$, $[\text{Fe}^{2+}]/[\text{Fe}^{3+}] = 0.5$, $\text{pH} = 9.5-10$), отриманих при температурі $70 \text{ }^\circ\text{C}$ при осадженні різними лугами: 1 – NaOH , 2 – $\text{Ca}(\text{OH})_2$, 3 – NH_4OH

Очевидно, що утворення сульфату кальцію не є визначальним в процесі формування осаду при отриманні магнетиту. Тому можна зробити висновок про недоцільність обробки низькоконцентрованих залізовмісних розчинів гідроксидом кальцію по тій причині, що магнітних властивостей осад набуває лише через 2–5 год, що заважає безпосередньому застосуванню магнітного поля для відокремлення осаду та передбачає наявність високооб'ємних споруд для відстоювання. В цьому випадку переваги феритного методу не використовуються.

Як було встановлено, при використанні в якості осаджувача розчину NaOH осад з магнітними властивостями утворюється до сумарної концентрації іонів заліза $0.2 - 0.25 \text{ г/дм}^3$ при їх співвідношенні $[\text{Fe}^{2+}]/[\text{Fe}^{3+}] = 0.5$. Подальше зниження концентрації призводить до втрати осадом магнітних властивостей та зміни його кольору. Якщо при наявності магнітних властивостей колір осаду був чорним або темно-коричневим, то при початковій концентрації іонів заліза $< 0.2 - 0.25 \text{ г/дм}^3$ він ставав світло-коричневим. Цей факт свідчить про те, що осад з магнітними властивостями не утворюється в розчині у зв'язку з відсутністю іонів Fe (II), які автоматично окислюються розчиненим в воді киснем на стадії приготування розчину.

Як відомо, для окислення іонів двухвалентного заліза необхідна відповідна кількість кисню. Виходячи з відомого рівняння та допускаючи, що розчинність кисню у воді при $20 \text{ }^\circ\text{C}$ складає $38\text{-}31 \text{ см}^3/\text{дм}^3$ [19] або $54\text{-}44 \text{ мг/дм}^3$, можна визначити, що такої кількості розчиненого кисню достатньо для повного окислення $252\text{-}205 \text{ мг/дм}^3$ Fe (II). Враховуючи це, можна зробити висновок про повне окислення Fe (II) розчиненим в воді киснем при сумарній концентрації іонів заліза $0.2\text{-}0.25 \text{ г/дм}^3$, при якій осад втрачає магнітні властивості. Виходячи з цього, для отримання осаду з магнітними властивостями при концентрації іонів заліза $< 0.2\text{-}0.25 \text{ г/дм}^3$ достатньо змінити співвідношення концентрацій іонів $[\text{Fe}^{2+}]/[\text{Fe}^{3+}]$ в початковому розчині. Як показали наші дослідження, достатньо в початкових розчинах збільшити дане співвідношення з 0.5 до 0.7, і магнітні властивості осаду з'являються вже при сумарній концентрації 0.2 г/дм^3 . Для інших концентрацій оптимальні співвідношення приведені в табл. 2.6, з якої видно, що при сумарній концентрації іонів заліза 50 мг/дм^3 і менше отримати осад з магнітними властивостями описаним методом не вдається. Це свідчить про те, що розчиненого кисню

достатньо для окислення всієї кількості Fe (II) навіть при відсутності Fe (III). Таким чином, концентрація Fe (II) 50 мг/дм³ є граничною для використання феритного методу. Цей висновок відповідає лабораторним дослідженням, в яких використовувалась дистильована вода. Для реальних вод необхідно проводити попередні дослідження для встановлення оптимального співвідношення іонів заліза різного ступеню окислення.

Таблиця 2.6 – Оптимальне співвідношення $[Fe^{2+}]/[Fe^{3+}]$ для початкових сумарних концентрацій іонів заліза

$\Sigma[Fe^{2+}]+[Fe^{3+}]$, г/дм ³	$[Fe^{2+}]/[Fe^{3+}]$
0.25 і більше	0.5
0.20	0.7
0.15	0.9
0.10	3.0
0.05	-

Очевидно, що аналогічних результатів можна досягнути і шляхом зменшення концентрації розчиненого в воді кисню, хоча з практичної точки зору такий шлях є нераціональним. Можливо також використання відновлювачів, проте і це недостатньо технологічно та ефективно. Для отримання осаду з магнітними властивостями найбільш прийнятною є обробка води відповідними солями заліза. Якщо вода містить Fe (II), то її обробляють Fe (III) і навпаки. Головною умовою при цьому є співвідношення концентрацій $[Fe^{2+}]/[Fe^{3+}]$, яке необхідно підтримувати в інтервалі 0.5 – 1.0. Результати обробки води таким методом представлені в табл. 2.7. Осадження проводили при 40 °С і рН 9.5. Як видно, у всіх випадках залишкові концентрації іонів заліза в маточному розчині не перевищують граничну норму на скид в каналізацію. Осади, отримані у всіх приведених випадках, мали магнітні властивості, достатні для відділення їх від води магнітним полем. Як було встановлено в результаті попередніх досліджень (див. табл. 2.5), початкові концентрації іонів заліза при інших однакових умовах суттєво не впливають на їх залишкові концентрації в маточному розчині. В той же час відмічено значний вплив на процес феритизації значення рН, яке може посилюватися або нівелюватися іншими факторами, передусім, температурою. Дослідження, проведені при різних рН,

показали, що і магнітні властивості, і залишкові концентрації суттєво залежать від рН (рис. 2.12). Цей факт необхідно враховувати при використанні запропонованого методу.

Таблиця 2.7 – Результати очищення води феритним методом (рН=9.5, t=40 °С)

Початкові концентрації іонів заліза, мг/дм ³	Добавлено, мг/дм ³		Залишкові концентрації іонів заліза в очищеній воді, мг/дм ³
	[Fe ²⁺]	[Fe ³⁺]	
[Fe ²⁺] - 10	80	120	2.3
[Fe ²⁺] - 20	80	120	2.4
[Fe ²⁺] - 50	50	150	2.0
[Fe ³⁺] - 10	90	110	1.8
[Fe ³⁺] - 20	90	110	2.1
[Fe ³⁺] - 50	120	80	2.1
[Fe ²⁺]+[Fe ³⁺] - 50+50	50	-	1.9
[Fe ²⁺]+[Fe ³⁺] - 100+100	-	-	1.8

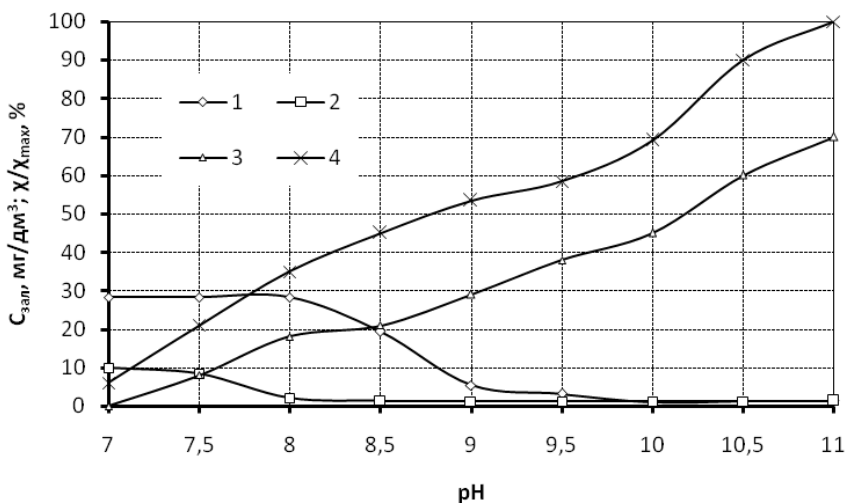


Рис. 2.12. Залежність залишкових концентрацій іонів заліза (криві 1, 2) та магнітних властивостей (криві 3, 4) від рН при різних температурах: 2, 4 – 30 °С; 1, 3 – 70 °С

2.1.2 Видалення іонів хрому (VI) з водних розчинів феритним методом

При знешкодженні стічних вод, що містять сполуки хрому (VI), передусім необхідно відновити хром (VI) до хрому (III). Сполуки хрому (III) більш як в 100 разів менш токсичні та схильні до гідролізу в лужному середовищі, що дозволяє видаляти їх у вигляді гідроксиду. Добре відомо, що солі двохвалентного заліза є одними з найдешевших відновників. Тому спільна утилізація хромат- і залізовмісних стічних вод є достатньо перспективною як з екологічної, так і з економічної точок зору. Проте, негативною стороною реагентної обробки хроматів за таким методом є досить низька ефективність видалення іонів хрому (гранична норма на скид в каналізацію хрому (III) та хрому (VI) знаходиться на рівні 2.3 і 0.1 мг/дм³ відповідно [209]) та утворення значних об'ємів високодисперсних осадів, що довго седиментують і важко зневоднюються. В той же час відомо про можливість утворення в лужному середовищі феритів, що мають магнітні властивості і кристалічну структуру. Навіть традиційне відстоювання проходить в цьому випадку значно швидше, а об'єм осаду феритів в декілька разів менший, ніж об'єм осадів гідроксидів при роздільній нейтралізації розчинів (рис. 2.13). Тому даний розділ присвячено визначенню оптимальних умов спільного знешкодження хромат- і залізовмісних стічних вод феритним методом з отриманням в результаті низьких залишкових концентрацій іонів хрому та заліза в очищеній воді, хороших магнітних властивостей та меншого об'єму утвореного осаду.

При дослідженні ефективності видалення іонів хрому та заліза з водних розчинів феритним методом використовували суміші розчинів іонів Fe (II) і Cr (VI) у визначеному співвідношенні концентрацій. Далі отримані суміші нейтралізували лугом при відповідній температурі по раніше описаній методиці.

Як було встановлено дослідженнями [216], суттєві магнітні властивості при таких умовах осадження тверда фаза проявляє при співвідношенні компонентів початкового розчину $K_1 = [\text{Fe}^{2+}]/[\text{Cr}^{6+}] = 5-25$. За межами цього діапазону магнітні властивості досить незначні і практичного значення з точки зору спрощення відокремлення осаду від води не мають. Зміна магнітних властивостей χ/χ_{\max} в приведеному діапазоні представлена на рис. 2.14. Як видно, максимальні магнітні властивості мають осади, отримані при $K_1 = 11-17$.

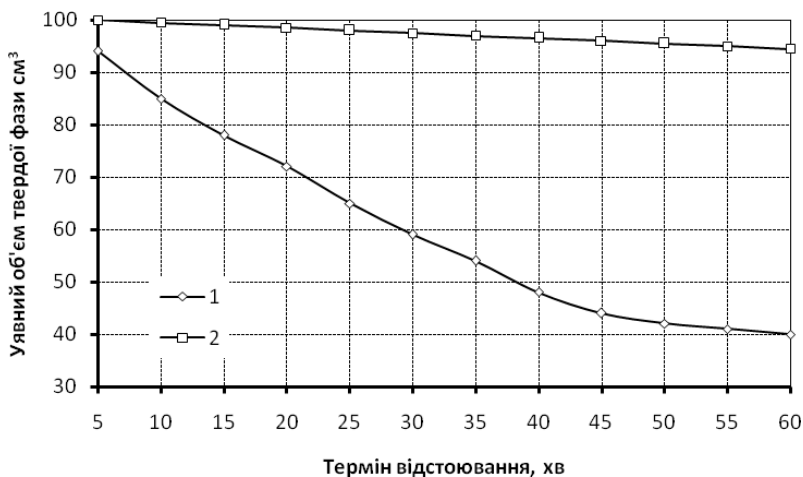


Рис. 2.13. - Зміна об'єму осаду в часі при спільному (1) і роздільному (2) осадженні іонів хрому(VI) і заліза(II) [рН=9,5; t=35 °С; концентрація хрому(VI) – 100 мг/дм³; концентрація заліза(II) – 1500 мг/дм³]

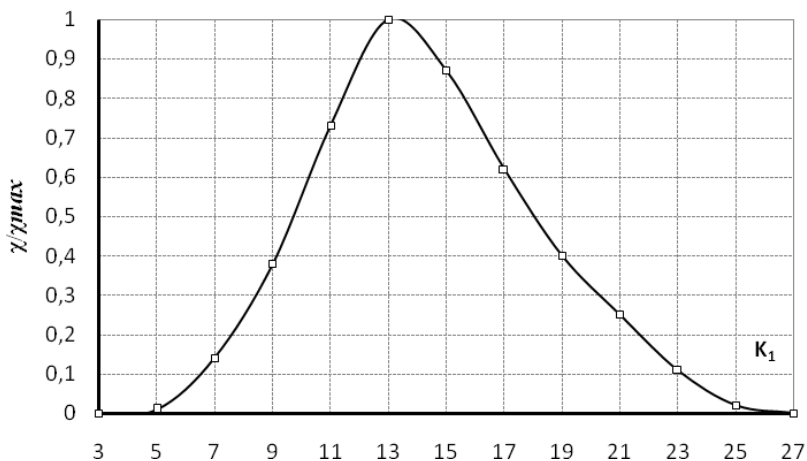


Рис. 2.14. - Зміна відносних магнітних властивостей осадів в залежності від співвідношення $K_1 = [Fe^{2+}]/[Cr^{6+}]$ ($\Sigma[Cr^{6+}] + [Fe^{2+}] = 5$ г/дм³, рН=9.5, t=30 °С)

На рис. 2.15 приведені результати вимірювання об'єму цих же осадів протягом 1-ї години відстоювання. Добре видно, що ці

величини взаємно пов'язані між собою. Максимальні магнітні властивості мають добре сформовані, щільні, низькодефектні осаді. Це одночасно передбачає їх мінімальний об'єм. По краях діапазону, завдяки, як ми передбачаємо, дефектності кристалів осаду, об'єм останнього збільшується. Отримані результати добре співпадають з даними [217].

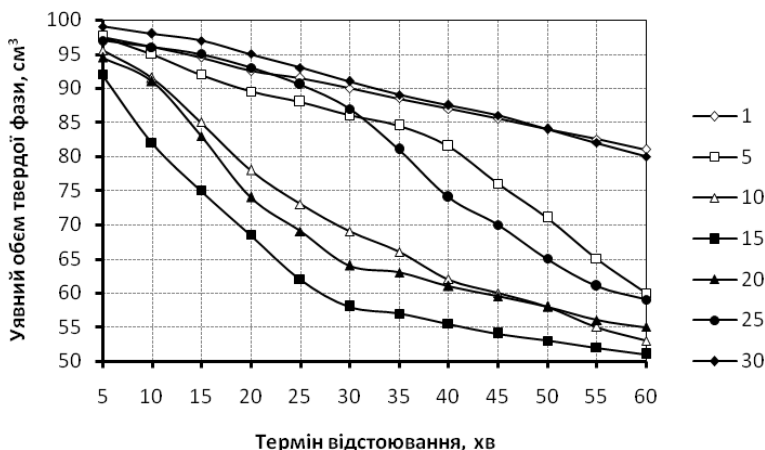


Рис. 2.15. - Зміна об'єму осадів в залежності від співвідношення $K_1 = [\text{Fe}^{2+}]/[\text{Cr}^{6+}]$ ($\sum[\text{Cr}^{6+}] + [\text{Fe}^{2+}] = 5 \text{ г/дм}^3$, $\text{pH} = 9.5$, $t = 30^\circ \text{C}$)

Встановлено також, що при співвідношенні $[\text{Fe}^{2+}]/[\text{Cr}^{6+}] \geq 3$, сполуки хрому (VI) в очищеній воді не фіксуються, а залишкові концентрації заліза і хрому (III) складають менше 2.3 мг/дм^3 , що не перевищує граничної норми на скид в каналізацію (рис. 2.16).

Як відомо, на процес феритоутворення значно впливає луг, що використовується для нейтралізації розчину. Як було встановлено, магнітні властивості осаду при використанні $\text{Ca}(\text{OH})_2$ проявлялись лише через деякий час, що підтверджує раніше зроблений висновок про недоцільність застосування $\text{Ca}(\text{OH})_2$ в процесі очищення стічних вод феритним методом. Це заважає безпосередньому застосуванню магнітного поля та передбачає наявність високооб'ємних споруд для відстоювання.

Давно відомо про прискорення процесу феритизації з підвищенням температури осадження. Так, при збільшенні температури від 20 до 60°C магнітні властивості осаду з сумарною концентрацією іонів заліза (II) та хрому (VI) 5 г/дм^3 і $K_1 = 15$ зросли на

58 % (рис. 2.17), а залишкова концентрація заліза та хрому (III) в очищеній воді зменшилась пропорційно збільшенню температури, що говорить про повнішу взаємодію часток при проходженні процесу феритизації і утворенню більш окристалізованих осадів (табл. 2.8).

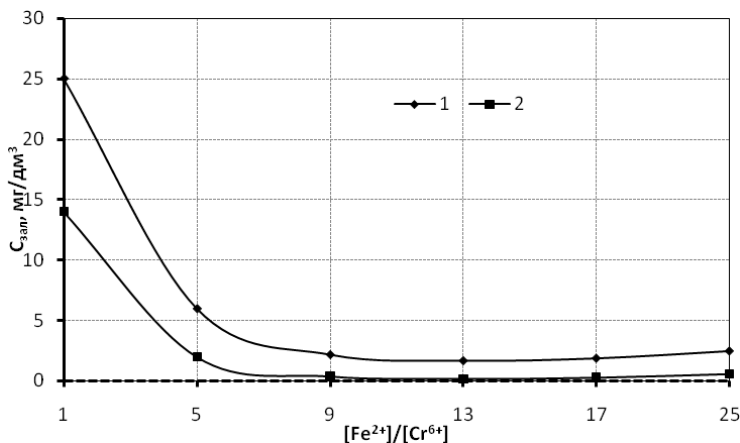


Рис. 2.16. - Залежність залишкових концентрацій заліза (крива 1) та хрому (III) (крива 2) від співвідношення $[Fe^{2+}]/[Cr^{6+}]$ ($\Sigma[Cr^{6+}]+[Fe^{2+}]=5$ г/дм³, pH=9.5, t=30 °C)

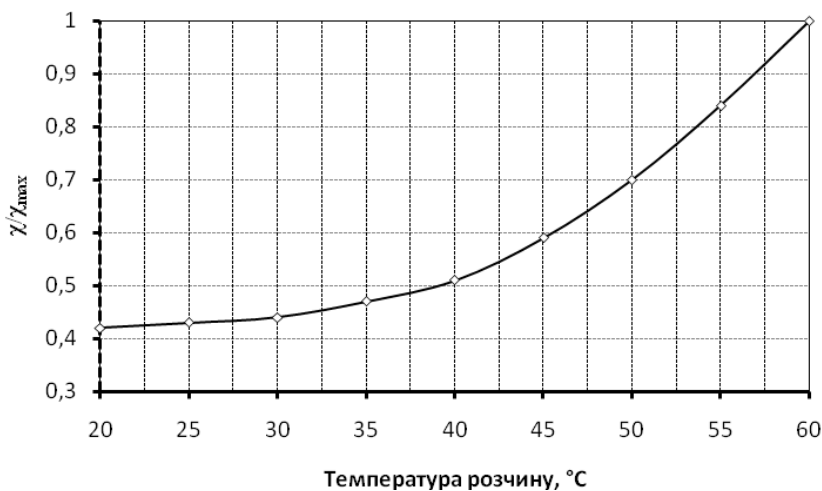


Рис. 2.17. - Залежність магнітних властивостей осаду від температури ($K_1=15$, $\Sigma[Cr^{6+}]+[Fe^{2+}]=5$ г/дм³, pH=9.5)

Таблиця 2.8 – Вплив температури на ефективність очищення від іонів заліза та хрому (III) ($K_1=15$, $\sum[Cr^{6+}]+[Fe^{2+}]=5$ г/дм³, рН=9.5)

Температура, °С	10	25	40	60
Залишкова концентрація іонів заліза, мг/дм ³	5.5	2.3	1.5	1.1
Залишкова концентрація іонів хрому (III), мг/дм ³	0.9	0.3	0.2	0.1

Початкові концентрації іонів заліза та хрому в діапазоні 0.5-10 г/дм³ суттєво не впливають на залишкові концентрації їх в очищеній воді при інших рівних умовах (рис. 2.18). Як бачимо, і в цьому випадку для заліза залежність має екстремальний характер з мінімумом при сумарній концентрації 1.5 г/дм³. Для пояснення такої залежності необхідні додаткові ґрунтовні дослідження. В той же час відмічено значний вплив рН на проходження процесу феритизації. Дослідження, проведені в діапазоні рН від 7 до 11 для того ж розчину, показали, що з підвищенням рН збільшуються відносні магнітні властивості осаду (рис. 2.19) та зменшуються залишкові концентрації заліза та хрому (III) (табл. 2.9), що дуже важливо при використанні запропонованого методу на практиці. Наприклад, з підвищенням рН від 8 до 11 магнітні властивості осаду збільшились на 44 %.

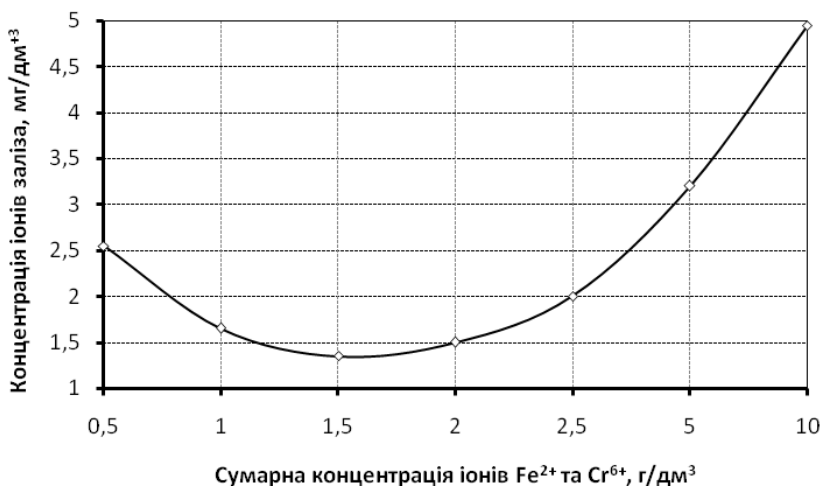


Рис. 2.18. - Залежність залишкової концентрації заліза від сумарної концентрації заліза(II) та хрому (VI) ($K_1=15$, рН=9.5, $t=30$ °С)

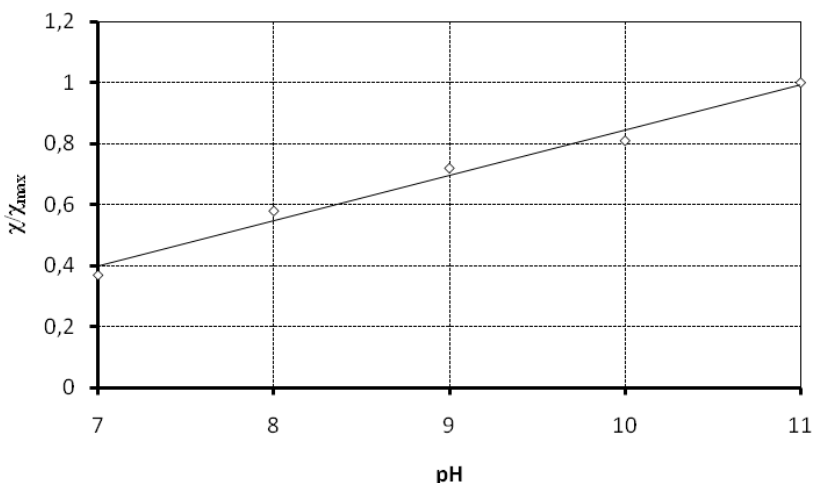


Рис. 2.19. - Залежність відносних магнітних властивостей від pH ($K_1=15$, $t=30\text{ }^\circ\text{C}$, $\sum[\text{Cr}^{6+}]+[\text{Fe}^{2+}]=5\text{ г/дм}^3$)

Таблиця 2.9 – Вплив pH на ефективність очищення від іонів заліза та хрому (III) ($K_1=15$, $t=30\text{ }^\circ\text{C}$, $\sum[\text{Cr}^{6+}]+[\text{Fe}^{2+}]=5\text{ г/дм}^3$)

pH	7	8	9	10	11
Залишкова концентрація іонів заліза, мг/дм ³	34	22	2.5	1.7	0.4
Залишкова концентрація іонів хрому(III), мг/дм ³	1.5	0.9	0.3	0.2	0.1

В результаті проведених досліджень встановлено, що при очищенні стічних вод від іонів хрому (VI) шляхом обробки розчину солями заліза (II) оптимальними умовами є: pH – 9.5 - 10; температура – 45 °С; співвідношення концентрацій – $[\text{Fe}^{2+}]/[\text{Cr}^{6+}] = 11 - 17$; сумарна концентрація іонів металів – 1.0 г/дм³ і більше. При таких умовах забезпечується видалення іонів хрому та заліза до граничних норм на скид в каналізацію.

2.1.3 Видалення іонів міді (II) з водних розчинів феритним методом

В більшості гальванічних виробництв є відпрацьовані електроліти, котрі містять іони Cu (II) в тих чи інших концентраціях. Переробка таких електролітів, наприклад, методом цементації, дозволяє знизити концентрацію міді в розчині до $0.1-2.0 \text{ г/дм}^3$. Одночасно в розчин переходять іони Fe (II) в концентраціях, еквівалентних до початкових концентрацій іонів міді і навіть більших. Процеси цементації використовують і в промислових масштабах для отримання металевої міді. Тому кількість таких розчинів може бути досить значною. В той же час процеси їх переробки не відпрацьовані та не забезпечують необхідної якості очищеної води (гранична норма на скид в каналізацію міді (II) знаходиться на рівні 0.3 мг/дм^3 відповідно [209]). Ситуація ускладнюється тим, що при реагентному очищенні утворюються гідроксиди заліза та міді, котрі надто зволожені, високодисперсні і повільно седиментують. Тому окрему проблему складає відокремлення таких осадів від води методом відстоювання, що потребує високооб'ємних споруд та високопродуктивного обладнання.

Проведені на даний час дослідження в даному напрямку недостатні для повної характеристики методу. Мало досліджено вплив різноманітних факторів на магнітні властивості отримуваних осадів, практично зовсім не вивчено вплив умов осадження на залишкові концентрації іонів заліза та міді в маточних розчинах. Крім цього, використання аміаку [217] не завжди виправдане з технологічної точки зору, а відомості про можливість використання інших лугів відсутні. Тому даний підрозділ присвячено вивченню саме цих аспектів процесу спільного осадження іонів заліза та міді в водних розчинах.

При дослідженні ефективності видалення іонів міді (II) з водних розчинів феритним методом використовували суміші розчинів іонів Fe (II) та Cu (II) в відповідному співвідношенні та нейтралізацію їх при різних температурах та рН розчином NaOH по описаній раніше методиці.

Проведені нами дослідження підтвердили можливість використання в таких процесах осадження і розчинів NaOH . Як було встановлено, досліджуваний процес має ще й ті переваги, що утворюються більші за розміром частки, котрі навіть в традиційних

умовах седиментують значно швидше і займають менший об'єм (рис. 2.20), що дозволяє зменшити навантаження на очисні споруди та підвищити їх продуктивність. При використанні магнітного поля ефективність процесу може бути ще значно покращена.

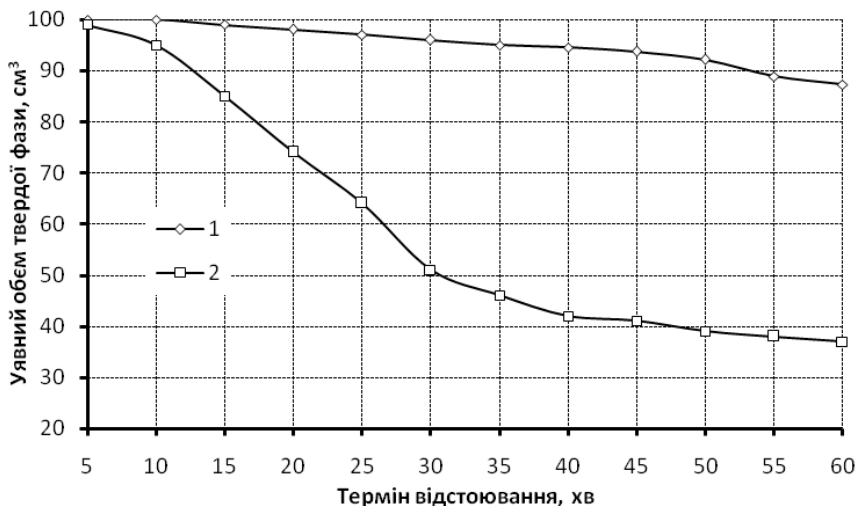


Рис. 2.20. - Криві седиментації осадів при роздільному (1) та спільному (2) осадженні: рН=9.5; t=35° С; [Fe²⁺] - 4 г/дм³; [Cu²⁺]- 1 г/дм³

Як було встановлено в процесі досліджень, помітні магнітні властивості характерні для осадів, що отримані в діапазоні $K_2 = [Fe^{2+}]/[Cu^{2+}] = 1-10$. За межами цього діапазону вони суттєво знижуються і практично не відрізняються від магнітних властивостей звичайних осадів гідроксидів міді та заліза. Максимальні магнітні властивості характерні для осаду з $K_2 = 4$. Крім цього, як видно з рис. 2.21, на графіку чітко відмічається дві сходинки, що може свідчити про утворення фериту міді іншого складу та з гіршими магнітними властивостями. Крім співвідношення K_2 , на магнітні властивості осаду значний вплив справляє також водневий показник та температура розчину.

Проведені в діапазоні рН = 7-12 дослідження показали, що в сильнолужному середовищі формуються частки з кращими магнітними властивостями (рис. 2.22). Особливо суттєве збільшення відмічається в діапазоні рН = 8-9. Тому очевидно, що оптимальним в цьому випадку можна вважати рН ≥ 9.0. Крім того, збільшення

водневого показника сприяє також зниженню залишкових концентрацій іонів міді та заліза в маточних розчинах. При $\text{pH} \geq 9.0$ вони не перевищують граничних норм на скид в міську каналізацію (табл. 2.10).

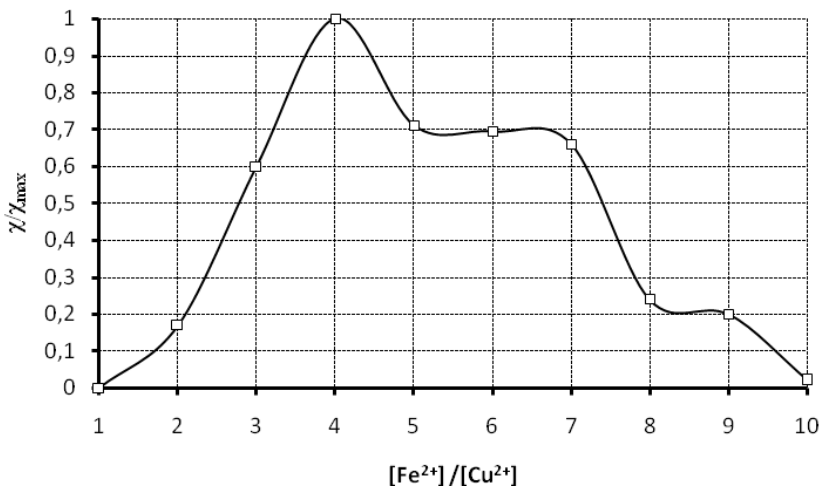


Рис. 2.21. - Залежність відносних магнітних властивостей осаду від співвідношення концентрацій іонів $K_2=[\text{Fe}^{2+}]/[\text{Cu}^{2+}]$ в початкових розчинах ($\text{pH}=9.5$; $t=35^\circ\text{C}$; $\Sigma[\text{Fe}^{2+}]+[\text{Cu}^{2+}]=5 \text{ г/дм}^3$)

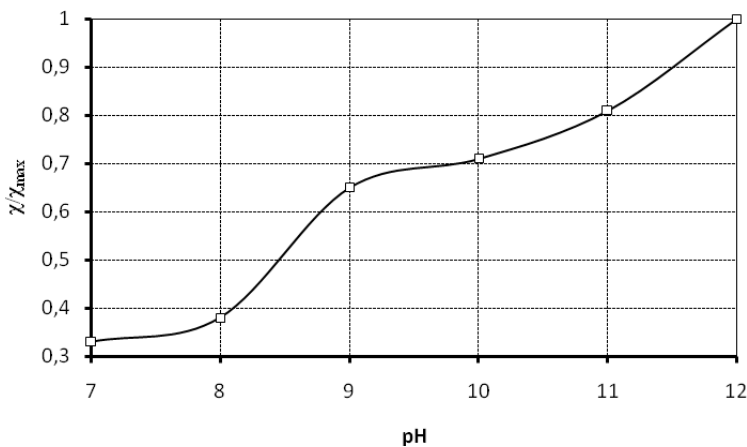


Рис. 2.22. - Зміна відносних магнітних властивостей осадів, отриманих при різних pH ($t=40^\circ\text{C}$; $K_2=4$; $\Sigma[\text{Fe}^{2+}]+[\text{Cu}^{2+}]=5 \text{ г/дм}^3$)

Таблиця 2.10 – Вплив рН на ефективність очищення від іонів міді(II) та заліза*

рН	Залишкові концентрації іонів міді (II) в очищеній воді, мг/дм ³	Залишкові концентрації іонів заліза в очищеній воді, мг/дм ³
7	5.3	24.7
8	2.8	4.3
9	0.4	2.2
10	0.2	1.6
11	0.2	0.9
12	0.1	0.4

Примітки: * – осадження проводили з використанням NaOH при $t=40\text{ }^{\circ}\text{C}$ в розчинах з $\Sigma [\text{Fe}^{2+}]+[\text{Cu}^{2+}]=5\text{ г/дм}^3$ та співвідношенням $K_2=4$

Аналогічна залежність встановлена і для температури (рис. 2.23). Причому, з підвищенням температури значно зростає швидкість кристалізації та седиментації осаду. В усьому досліджуваному діапазоні температур залишкові концентрації міді (II) та заліза не перевищують граничних норм на скид в каналізацію (табл. 2.11).

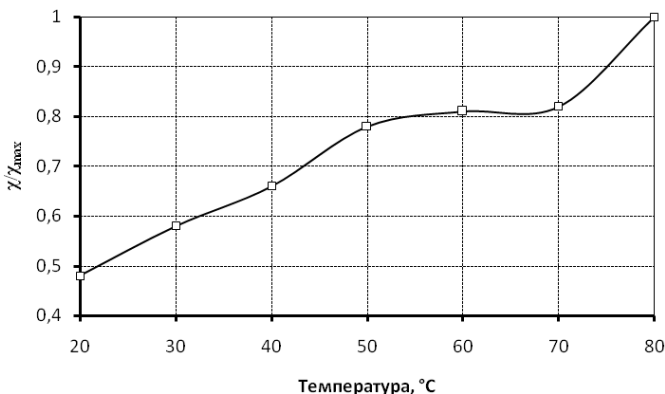


Рис. 2.23. - Зміна відносних магнітних властивостей осадів, отриманих при різних температурах (рН=10; $K_2=4$; $\Sigma [\text{Fe}^{2+}]+[\text{Cu}^{2+}]=5\text{ г/дм}^3$)

Найбільш інтенсивний ріст магнітних властивостей спостерігається в діапазоні 40 - 50 °C, тому оптимальною для технологічного процесу можна вважати температуру в 50 - 60 °C. При

осадженні суміші за температури 15 – 25 °С при зберіганні отриманих часток в маточному розчині протягом 20 діб спостерігається розділення осаду на гідроксид міді та гідроксид заліза (III). При більш високих температурах такого розділення не відбувається.

Таблиця 2.11 – Вплив температури на ефективність очищення від іонів міді (II) та заліза*

t, °С	Залишкові концентрації іонів міді (II) в очищеній воді, мг/дм ³	Залишкові концентрації іонів заліза в очищеній воді, мг/дм ³
20	0.4	2.4
30	0.3	2.1
40	0.2	1.6
50	0.2	1.1
60	0.1	0.7
70	0.1	0.5
80	0.1	0.3

Примітки: * – осадження проводили з використанням NaOH до pH=10 в розчинах з $\sum [\text{Fe}^{2+}] + [\text{Cu}^{2+}] = 5 \text{ г/дм}^3$ та співвідношенням $K_2=4$.

Варто також зауважити, що характерною особливістю феритного методу є наявність мінімальної концентрації іонів металів в початковому розчині, нижче котрої осад з магнітними властивостями не утворюється. Для суміші міді та заліза така мінімальна концентрація встановлена на рівні 0.5 г/дм³ (табл. 2.12). При нижчих концентраціях утворювався осад без магнітних властивостей світло-коричневого кольору. Останнє свідчить, очевидно, про те, що переважна кількість іонів Fe (II) в процесі підготовки розчину до осадження була окислена, в результаті чого в осад випав гідроксид заліза (III).

При дослідженні магнітних властивостей осадів було встановлено, що осади набувають їх не миттєво, а поступово, причому, чим вища температура початкових розчинів, тим швидше осади набувають магнітних властивостей (рис. 2.24). Це пов'язано з кращим впорядкуванням структури фериту міді з часом.

В результаті проведених досліджень встановлено, що при очищенні стічних вод від іонів міді (II) шляхом обробки розчину солями заліза (II) оптимальними умовами є: pH – 9-10; температура – 50 - 60 °С; співвідношення концентрацій – $[\text{Fe}^{2+}]/[\text{Cu}^{2+}] = 4$; сумарна

концентрація іонів металів – 1.0 г/дм³ і більше. При таких умовах забезпечується видалення іонів міді (II) та заліза до граничної норми на скид в каналізацію.

Таблиця 2.12 – Вплив початкової сумарної концентрації іонів металів на магнітні властивості та ефективність очищення від іонів міді(II) та заліза*

$\Sigma [\text{Fe}^{2+}] + [\text{Cu}^{2+}]$, г/дм ³	χ/χ_{max}	Залишкові концентрації іонів міді (II) в очищеній воді, мг/дм ³	Залишкові концентрації іонів заліза в очищеній воді, мг/дм ³
10	1	0.2	0.5
7.5	0.63	0.2	0.6
5	0.58	0.2	0.8
2.5	0.49	0.3	1.1
0.5	0.40	0.5	2.2
0.45	-	0.7	2.6
0.35	-	0.8	2.8

Примітки: * – осадження проводили з використанням NaOH до pH=10 при t=60 °C в розчинах з співвідношенням K₂=

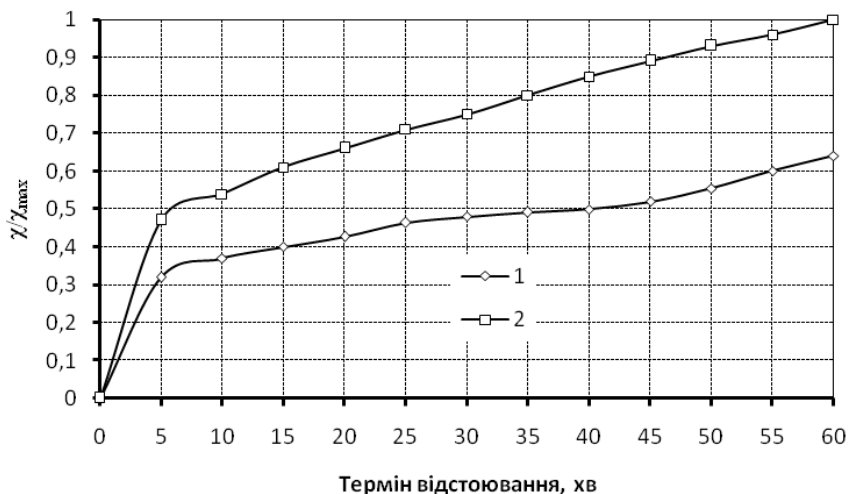


Рис. 2.24. - Зміна відносних магнітних властивостей осадів, отриманих при температурах 10 °C (крива 1) та 20 °C (крива 2) (pH=10; K₂=4; $\Sigma [\text{Fe}^{2+}] + [\text{Cu}^{2+}] = 0.5$ г/дм³)

2.1.4 Видалення іонів нікелю з водних розчинів феритним методом

Іони нікелю відносяться до досить токсичних речовин, тому їх скид в навколишнє середовище супроводжується значним негативним впливом на біоту. З іншого боку, захисні покриття з нікелю, зважаючи на значну його корозійну стійкість, набули останнім часом досить широкого розповсюдження. Наносять такі покриття, переважно, електрохімічним методом, що супроводжується значними об'ємами забруднених вод. Традиційно очищення таких вод від іонів Ni (II) проводять реагентним методом. Однак, в цьому випадку завжди виникає кілька проблем, пов'язаних з хімічними особливостями нікелю.

Відомо, що гранична норма на скид в каналізацію м. Києва для іонів нікелю встановлена на рівні 0.6 мг/дм^3 [209]. Цей же документ визначає допустимий діапазон рН в межах 6.5 – 9.0. Іони нікелю характеризуються тим, що гідролізуються при досить високих значеннях рН. Так, згідно табл. 2.1, $\text{Ni}(\text{OH})_2$ починає осаджуватись при $\text{pH} = 6.7 - 7.7$ і повністю (залишкові концентрації менше 10^{-5} M) випадає лише при $\text{pH} \approx 9.5$. Тому навіть теоретично забезпечити вимоги на скид реагентним методом досить важко. Реальні результати ще гірші. Як нами було встановлено (рис. 2.25), при нейтралізації розчину хлориду нікелю розчином гідроксиду натрію навіть при $\text{pH} = 10$ гранична норма не витримується. Більше того, осад, що випадає, здатний розчинятися з переходом іонів Ni (II) знову в розчин (рис. 2.25 крива 2). Сам осад дуже зволожений і відділення його від води представляє собою окрему складну проблему. Крім цього, використання реагентного методу завжди супроводжується значними капітальними та експлуатаційними витратами. Тому досить актуальним для сьогодення є пошук нових ефективних методів очищення стічних вод, що містять іони важких металів, та утилізації продуктів такого очищення. Таким перспективним методом з утворенням мінімальних об'ємів шламу при високій ступені вилучення іонів нікелю є, на нашу думку, феритний метод.

Проведені на даний час дослідження в даному напрямку недостатні для повної характеристики методу. Утворення спільних сполук нікелю та заліза в нормальних умовах досліджені дуже мало, а залишкові концентрації нікелю в маточних розчинах взагалі випали з поля зору дослідників. Тому даний розділ присвячено вивченню

ефективності феритного методу при видаленні іонів нікелю з водних розчинів та визначенню оптимальних умов процесу феритоутворення.

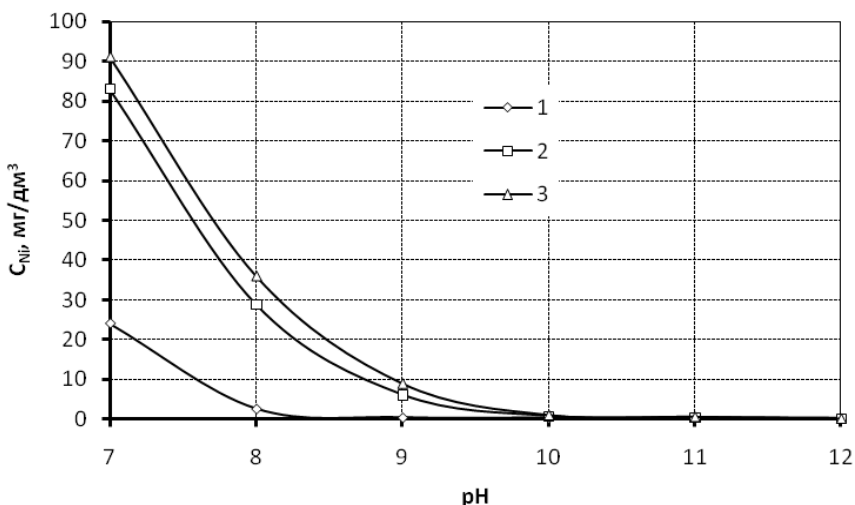


Рис. 2.25. - Результати видалення іонів нікелю різними методами: 1 - феритний метод (початкові концентрації Ni^{2+} - 100 мг/дм³, Fe^{2+} - 400 мг/дм³, Fe^{3+} - 1000 мг/дм³, $t = 35\text{ }^\circ\text{C}$); 2 - реагентний метод (початкова концентрація Ni^{2+} - 100 мг/дм³, $t = 35\text{ }^\circ\text{C}$); 3 - концентрація Ni^{2+} через 1 добу над осадом, отриманим реагентним методом

В процесі досліджень основна увага приділялася двом параметрам: залишковим концентраціям нікелю та заліза в маточних розчинах і магнітним властивостям осаду, що випав.

Попередніми дослідженнями було встановлено, що у випадку використання суміші іонів нікелю та заліза (II) у співвідношенні 1 : (2 – 10) осаду з магнітними властивостями в нормальних умовах отримати не вдалося. Тому в подальшому виходили із стехіометричної формули магнетиту, замінюючи частину іонів заліза (II) іонами нікелю (II) [218]:



Нами було досліджено залежність магнітних властивостей осадів від умов осадження. Серед факторів, що найсуттєвіше впливають на цей показник, виявилися водневий показник та температура розчину, а також співвідношення між концентрацією іонів Fe (II) та Ni (II)

(величина X у формулі 2.1). Як було встановлено (рис. 2.26), магнітні властивості осаду зберігаються при зміні X в межах $0 - 0.8$. Збільшення концентрації нікелю вище вказаного діапазону призводило до значного збільшення так званого „інкубаційного періоду”, тобто, терміну часу після осадження, протягом котрого магнітні властивості осаду не проявляються. Наприклад, при $X = 0.8$ магнітні властивості формувалися лише через 3 год, а їх значення становило лише 6 % від максимальної величини. Паралельно при такому збільшенні концентрації нікелю в початкових розчинах спостерігається зміна кольору осаду від чорного в діапазоні $X = 0 - 0.8$ до коричневого при $X > 0.8$. Очевидно, в останньому випадку утворюється проста суміш гідроксидів $Ni(OH)_2$, $Fe(OH)_2$, $Fe(OH)_3$, підтвердженням чого може служити однаковий колір чистого $Fe(OH)_3$ та колір осаду, в котрому маса $Fe(OH)_3$ найбільша. Цікаво також відмітити, що при $X = 0.2$ магнітні властивості осаду більші, ніж для „чистого” магнетиту ($X = 0$). Очевидно, саме при такій величині X формуються найбільш компактні частки.

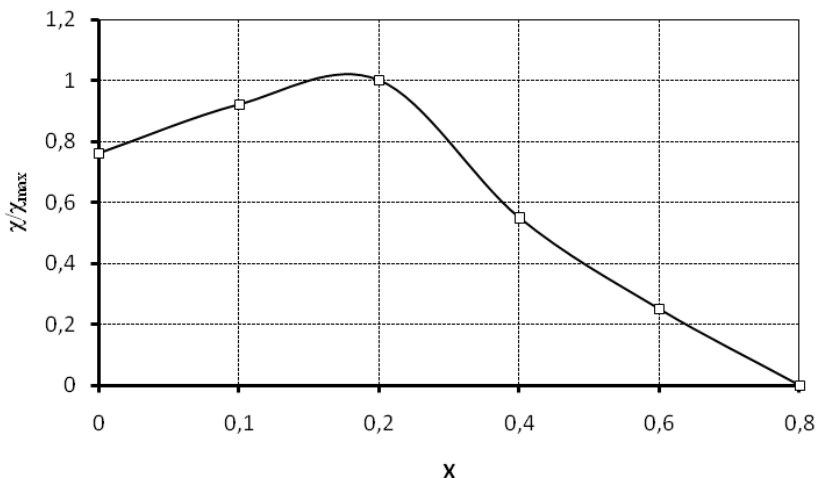


Рис. 2.26. - Залежність відносних магнітних властивостей осаду від параметру X ($pH=9.5-10$, $t=35\text{ }^\circ\text{C}$, $\Sigma [Ni^{2+}] + [Fe^{2+}] + [Fe^{3+}] = 1.5\text{ г/дм}^3$, $[Fe^{3+}] = 1\text{ г/дм}^3$)

Дослідження процесів седиментації показало, що при $X = 0.2$ седиментація часток проходить значно швидше, ніж при інших значеннях. Очевидно, що надлишок іонів нікелю в початковому

розчині супроводжується формуванням часток із значною дефектністю, аморфної структури, інших розмірів. Тому найбільш прийнятним для процесів очищення води можна вважати діапазон значень $X = 0.1 - 0.3$, в котрому осад має максимальні магнітні властивості. Крім того, залишкові концентрації іонів нікелю та заліза дещо підвищуються при збільшенні X (табл. 2.13).

Таблиця 2.13 – Вплив параметру X на ефективність очищення від іонів нікелю та заліза ($pH=9.5-10$, $t=35\text{ }^{\circ}C$, $\Sigma [Ni^{2+}] + [Fe^{2+}] + [Fe^{3+}] = 1.5\text{ г/дм}^3$, $[Fe^{3+}] = 1\text{ г/дм}^3$)

X	Залишкові концентрації іонів нікелю, mg/dm^3	Залишкові концентрації іонів заліза, mg/dm^3
0.1	0.2	0.4
0.2	0.2	0.3
0.4	0.3	0.5
0,6	0.4	0.7
0.8	0.5	1.3

Не менший вплив на процеси формування частинок з магнітними властивостями справляє і температура. Особливо суттєво це спостерігається в діапазоні температур від 0 до $30\text{ }^{\circ}C$, в якому магнітні властивості частинок зростають від нуля до максимуму (рис. 2.27).

Встановлено, що при температурах початкового розчину нижче $10\text{ }^{\circ}C$ осад навіть при $X = 0.2$ магнітних властивостей не має. А тому суміш гідроксидів $Fe(OH)_2$, $Fe(OH)_3$ та $Ni(OH)_2$ седиментує значно повільніше, ніж частки осаду з магнітними властивостями (рис. 2.28). Однак, зниження магнітних властивостей осаду відмічено і при збільшенні температури вище $30\text{ }^{\circ}C$. На нашу думку, це зумовлено тим, що при вищих температурах значно швидше проходить окислення іонів $Fe(II)$ розчинним киснем повітря вже на стадії приготування розчинів. Підтвердженням цього є той факт, що при збільшенні сумарної концентрації складових в початкових розчинах при збереженні співвідношення магнітні властивості осаду зростають (див. рис. 2.27). Щодо залишкових концентрацій, то температура більше $20\text{ }^{\circ}C$ суттєво не впливає на них при оптимальному режимі процесу феритизації (табл. 2.14). Встановлено також, що існує і мінімальна сумарна концентрація іонів металів, при якій не спостерігається утворення осаду з магнітними властивостями при будь- яких умовах (табл. 2.15).

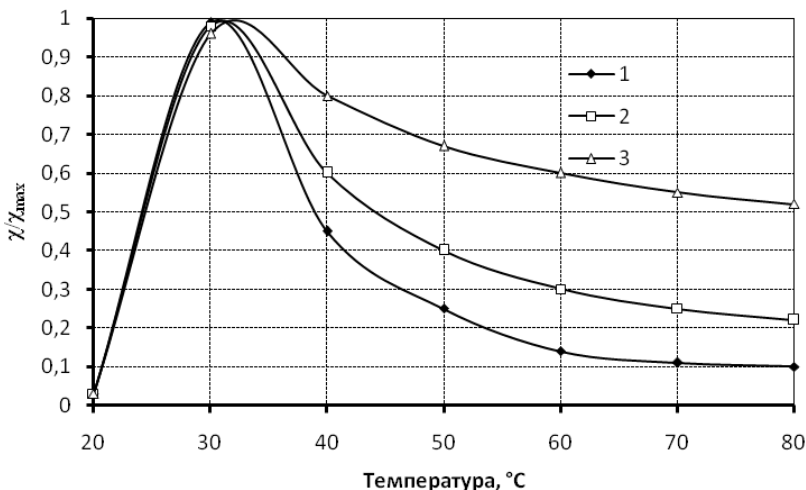


Рис. 2.27. - Залежність відносних магнітних властивостей осаду від температури при різних сумарних концентраціях іонів ($X = 0.2$, $pH = 9.5 - 10$): 1- $\Sigma [Ni^{2+}] + [Fe^{2+}] + [Fe^{3+}] = 1.5 \text{ г/дм}^3$, $[Fe^{3+}] = 1 \text{ г/дм}^3$; 2- $\Sigma [Ni^{2+}] + [Fe^{2+}] + [Fe^{3+}] = 2.5 \text{ г/дм}^3$, $[Fe^{3+}] = 1.67 \text{ г/дм}^3$; 3- $\Sigma [Ni^{2+}] + [Fe^{2+}] + [Fe^{3+}] = 5.0 \text{ г/дм}^3$, $[Fe^{3+}] = 3.33 \text{ г/дм}^3$)

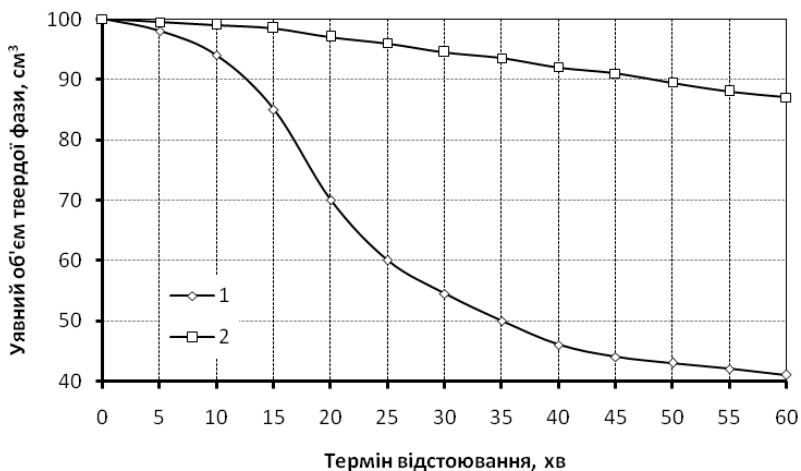


Рис. 2.28. - Криві седиментації осадів при різних температурах ($\Sigma [Ni^{2+}] + [Fe^{2+}] + [Fe^{3+}] = 1.5 \text{ г/дм}^3$, $[Fe^{3+}] = 1 \text{ г/дм}^3$, $X = 0.2$, $pH = 9.5 - 10$): 1 - $t = 35 \text{ }^\circ\text{C}$; 2 - $t = 10 \text{ }^\circ\text{C}$

Таблиця 2.14 – Вплив температури на ефективність очищення від іонів нікелю та заліза ($X = 0.2$, $pH = 9.5 - 10$, $\Sigma [Ni^{2+}] + [Fe^{2+}] + [Fe^{3+}] = 1.5 \text{ г/дм}^3$, $[Fe^{3+}] = 1 \text{ г/дм}^3$)

t, °C	Залишкові концентрації іонів нікелю, мг/дм ³	Залишкові концентрації іонів заліза, мг/дм ³
10	0.8	5.9
20	0.4	0.9
30	0.2	0.4
40	0.2	0.3
50	0.1	0.1
60	0.1	0.1
70	0.1	0.2
80	0.2	0.2

Таблиця 2.15 – Вплив початкової сумарної концентрації іонів металів на магнітні властивості та ефективність очищення від іонів нікелю та заліза *

$\Sigma [Ni^{2+}] + [Fe^{2+}] + [Fe^{3+}]$, г/дм ³	χ/χ_{\max}	Залишкові концентрації іонів нікелю в очищеній воді, мг/дм ³	Залишкові концентрації іонів заліза в очищеній воді, мг/дм ³
10	1	0.1	0.2
5	0.94	0.2	0.3
2	0.66	0.2	0.3
1	0.63	0.3	0.4
0.5	0.44	0.3	0.8
0.45	-	0.6	1.7

Примітки: * – осадження проводили з використанням NaOH до $pH=9-9.5$ при $t=35 \text{ }^\circ\text{C}$ в розчинах з параметром $X=0.2$

Такою концентрацією виявилась 0.5 г/дм^3 , нижче котрої, на нашу думку, магнітні властивості не спостерігаються із-за окислення іонів заліза (II) на стадії приготування початкових розчинів. Для реальних технологічних процесів оптимальною можна вважати сумарну концентрацію іонів металів на рівні 1.0 г/дм^3 і більше, а температуру – на рівні $30 \text{ }^\circ\text{C}$. У випадку обробки стічних вод з вищою температурою необхідно або збільшувати сумарну концентрацію іонів металів, або збільшувати кількість іонів заліза (II) на величину, котра може бути окислена в процесі обробки води.

В діапазоні рН = 8 – 11 магнітні властивості осаду змінюються по-різному: при рН = 8 – 9 вони зростають, при рН = 9 – 11 дещо знижуються. При рН = 9 спостерігається максимум магнітних властивостей (рис. 2.29). Відносно залишкових концентрацій іонів нікелю та заліза в маточних розчинах було встановлено, що при рН \geq 9 вони нижче граничних норм на скид в каналізацію (табл. 2.16).

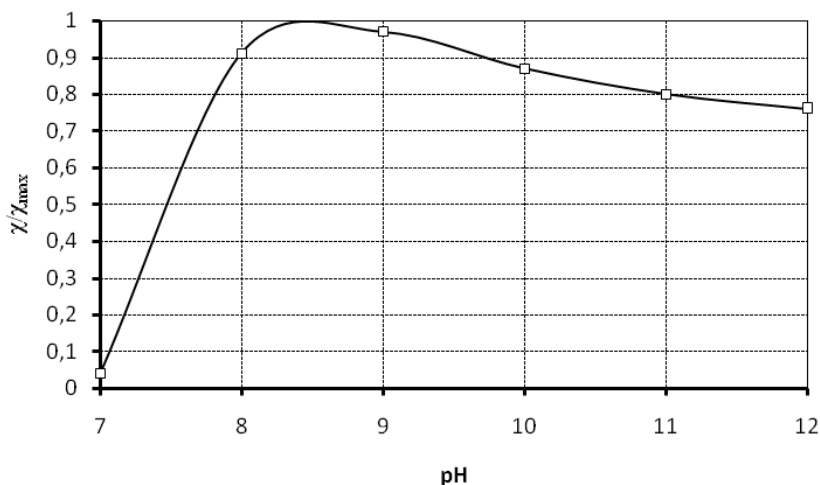


Рис. 2.29. - Залежність відносних магнітних властивостей від рН (X=0,2; t=35 °С; Σ [Ni²⁺] + [Fe²⁺] + [Fe³⁺] = 1,5 г/дм³, [Fe³⁺] = 1 г/дм³)

Таблиця 2.16 – Вплив рН на ефективність очищення від іонів нікелю та заліза*

рН	Залишкові концентрації іонів нікелю в очищеній воді, мг/дм ³	Залишкові концентрації іонів заліза в очищеній воді, мг/дм ³
7	24,0	78,0
8	2,6	4,1
9	0,2	0,3
10	0,2	0,4
11	0,3	0,6
12	0,3	0,7

Примітки: * – осадження проводили з використанням NaOH при t=35 °С в розчинах з Σ [Ni²⁺] + [Fe²⁺] + [Fe³⁺] = 1,5 г/дм³, [Fe³⁺] = 1 г/дм³ та параметром X=0,2

В результаті проведених досліджень встановлено, що при очищенні стічних вод від іонів нікелю шляхом обробки розчину солями заліза (II) та заліза (III) оптимальними умовами є: рН – 9 – 9.5; температура – 30 – 35 °С; співвідношення концентрацій – $[\text{Ni}^{2+} : \text{Fe}^{2+} : \text{Fe}^{3+}] = 1 : (3.5 - 4.5) : (9.0 - 11.0)$; сумарна концентрація іонів металів – 1.0 г/дм³ і більше. При забезпеченні таких умов гарантується видалення іонів нікелю та заліза до граничних норм на скид стічних вод в каналізаційні системи.

2.1.5 Дослідження ефективності видалення іонів цинку з водних розчинів феритним методом

В багатьох галузях промисловості утворюються стічні води, що містять одночасно іони Fe (II) та Zn (II). Найчастіше це спостерігається на промислових підприємствах, де одночасно обробляють цинк та залізо, а очищення стічних вод проводиться реагентним методом на спільних очисних спорудах. В більшості випадків при такій ситуації реагентний метод не забезпечує граничних норм на скид навіть в каналізацію (гранична норма на скид в каналізацію м.Києва для іонів цинку встановлена на рівні 0.9 мг/дм³ [209]). Пов'язано це з тим, що водневий показник повного осадження іонів Fe (II) знаходиться на рівні 9.7 (див. табл. 2.1). Однак, для іонів Zn (II) цей показник знаходиться на рівні 8.0. Тому при оптимальному для іонів заліза рН = 9.7 – 10.0 спостерігається розчинення осаду Zn(OH)₂ з переходом іонів Zn (II) в розчин. Зменшення рН до 8.0 – 9.5 дозволяє знизити концентрацію іонів Zn (II), але супроводжується збільшенням концентрації іонів Fe (II). Застосування методів доочищення таких вод завжди пов'язано із значними додатковими капітальними та експлуатаційними витратами.

Вказані недоліки вдається усунути при застосуванні феритного методу очищення води. Аналіз результатів інших авторів дозволив зробити висновок про недостатню вивченість умов співосадження іонів заліза та цинку [89, 105, 156], а оптимальні умови для такого процесу взагалі не визначалися. Тому в даному розділі були визначені умови обробки вказаних стічних вод, при котрих забезпечуються граничні норми на скид в каналізацію очищеної води.

При проведенні досліджень, як і у випадку з нікелем, виходили із стехіометричної формули магнетиту, замінюючи частину іонів заліза (II) іонами цинку [219]:



Як показали виконані дослідження, на утворення часток з магнітними властивостями найбільш суттєво впливають рН, температура, співвідношення між іонами Fe (II) та Zn (II) (величина X у формулі 2.2) та початкова сумарна концентрація іонів в розчині.

Як було встановлено (рис. 2.30), магнітні властивості осаду зберігаються при зміні X в межах 0 – 0.6. Збільшення концентрації цинку вище вказаного діапазону призводило до значного збільшення так званого „інкубаційного періоду”, тобто, періоду часу після осадження, протягом котрого магнітні властивості осаду не проявляються. Паралельно при такому збільшенні концентрації цинку в початкових розчинах спостерігається зміна кольору осаду від чорного в діапазоні X = 0 – 0.6 до коричневого при X > 0.6.

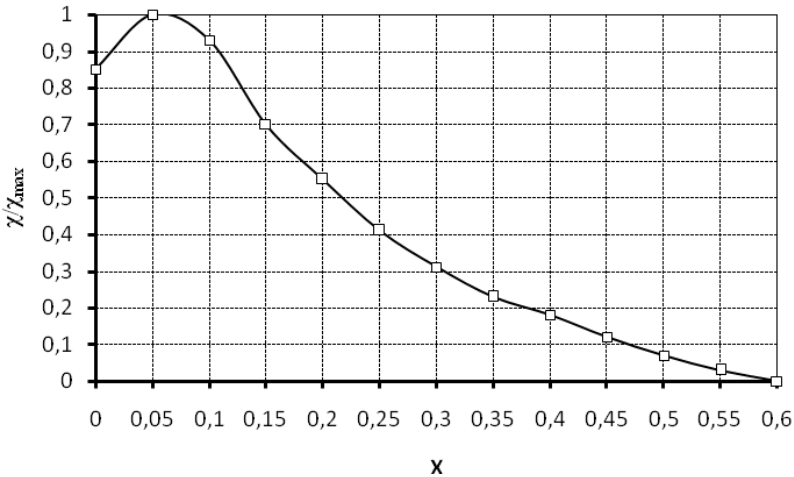


Рис. 2.30. - Залежність відносних магнітних властивостей від параметру X (рН=9.5-10, t=35°С, $\Sigma[\text{Zn}^{2+}]+[\text{Fe}^{2+}]+[\text{Fe}^{3+}]=1.5 \text{ г/дм}^3$, $[\text{Fe}^{3+}]=1 \text{ г/дм}^3$)

Очевидно, в останньому випадку утворюється проста суміш гідроксидів Zn(OH)₂, Fe(OH)₂, Fe(OH)₃, підтвердженням чого може служити однаковий колір чистого Fe(OH)₃ та колір осаду, в котрому маса Fe(OH)₃ найбільша. Цікаво також відмітити, що при X = 0.05 магнітні властивості осаду більші, ніж для „чистого” магнетиту (X = 0). Очевидно, саме при такій величині X формуються найбільш

компактні частки. Дослідження процесів седиментації показало, що при $X = 0.05$ седиментація часток проходить значно швидше, ніж при інших значеннях. Очевидно, що надлишок іонів цинку в початковому розчині супроводжується формуванням часток із значною дефектністю, аморфної структури, інших розмірів. Тому оптимальним для процесів очищення води можна вважати діапазон значень $X = 0 - 0.1$, в котрому осад має максимальні магнітні властивості, а також мінімальні залишкові концентрації іонів цинку та заліза (табл. 2.17).

Таблиця 2.17 – Вплив параметру X на ефективність очищення від іонів цинку та заліза ($pH=9.5-10$, $t=35^\circ C$, $\Sigma [Zn^{2+}]+[Fe^{2+}]+[Fe^{3+}]=1.5 \text{ г/дм}^3$, $[Fe^{3+}]=1 \text{ г/дм}^3$)

X	Залишкові концентрації іонів цинку, мг/дм^3	Залишкові концентрації іонів заліза, мг/дм^3
0.05	0.1	0.3
0.1	0.5	0.8
0.2	0.7	1.2
0.4	0.9	1.7
0.6	1.5	2.2

Не менший вплив на процеси формування часток з магнітними властивостями справляє і температура. Особливо суттєво це спостерігається в діапазоні температур від 0 до $50^\circ C$, в якому магнітні властивості часток зростають від нуля до максимуму (рис. 2.31). Однак, при збільшенні температури вище $50^\circ C$ відмічено зниження магнітних властивостей осаду. На нашу думку, це зумовлено тим, що при вищих температурах значно швидше проходить окислення іонів $Fe(II)$ розчиненим киснем повітря вже на стадії приготування розчинів. Підтвердженням цього є той факт, що при збільшенні сумарної концентрації складових в початкових розчинах при збереженні співвідношення магнітні властивості осаду зростають (див. рис. 2.31).

Щодо залишкових концентрацій, то температура більше $30^\circ C$ суттєво не впливає на них при оптимальному режимі процесу феритизації (табл. 2.18), що надає можливості проведення процесу при температурах нижчих ніж $50^\circ C$ (рис. 2.31).

Встановлено також, що існує і мінімальна сумарна концентрація іонів металів, при якій не спостерігається утворення осаду з магнітними властивостями при будь-яких умовах (табл. 2.19). Такою

концентрацією виявилась 0.5 г/дм^3 , нижче котрої, на нашу думку, магнітні властивості не спостерігаються із-за окислення іонів заліза (II) на стадії приготування початкових розчинів.

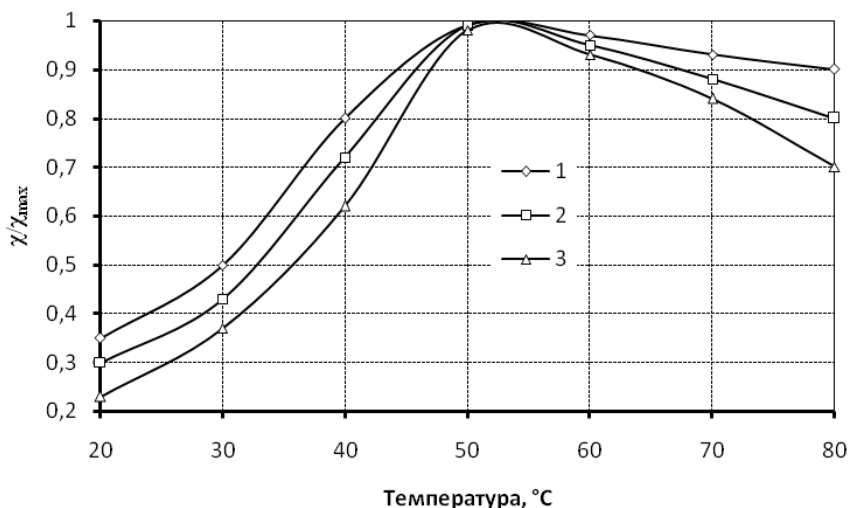


Рис. 2.31. - Залежність відносних магнітних властивостей осадку від температури при різних сумарних концентраціях іонів ($X = 0.05$, $pH = 9.5 - 10$): 1 - $\Sigma [Zn^{2+}] + [Fe^{2+}] + [Fe^{3+}] = 1.5 \text{ г/дм}^3$, $[Fe^{3+}] = 1 \text{ г/дм}^3$; 2 - $\Sigma [Zn^{2+}] + [Fe^{2+}] + [Fe^{3+}] = 2.5 \text{ г/дм}^3$, $[Fe^{3+}] = 1.67 \text{ г/дм}^3$; 3 - $\Sigma [Zn^{2+}] + [Fe^{2+}] + [Fe^{3+}] = 5.0 \text{ г/дм}^3$, $[Fe^{3+}] = 3.33 \text{ г/дм}^3$

Таблиця 2.18 – Вплив температури на ефективність очищення від іонів цинку та заліза ($X = 0.05$, $pH = 9.5 - 10$, $\Sigma [Zn^{2+}] + [Fe^{2+}] + [Fe^{3+}] = 1.5 \text{ г/дм}^3$, $[Fe^{3+}] = 1 \text{ г/дм}^3$)

$t, ^\circ C$	Залишкові концентрації іонів цинку, $мг/дм^3$	Залишкові концентрації іонів заліза, $мг/дм^3$
10	0.7	6.7
20	0.6	1.6
30	0.3	0.5
40	0.1	0.3
50	0.1	0.1
60	0.2	0.1
70	0.2	0.2
80	0.3	0.4

Таблиця 2.19 – Вплив початкової сумарної концентрації іонів металів на магнітні властивості та ефективність очищення від іонів цинку та заліза*

$\Sigma [Zn^{2+}] + [Fe^{2+}] + [Fe^{3+}]$, г/дм ³	χ/χ_{\max}	Залишкові концентрації іонів цинку в очищеній воді, мг/дм ³	Залишкові концентрації іонів заліза в очищеній воді, мг/дм ³
10	1	0.1	0.2
5	0.62	0.1	0.2
2	0.48	0.1	0.3
1	0.37	0.2	0.3
0.5	0.12	0.2	0.5
0.45	-	0.5	0.7

Примітки: * – осадження проводили з використанням NaOH до рН=9-9.5 при t=35 °С в розчинах з параметром X=0.05.

В діапазоні рН = 8 – 11 магнітні властивості осаду змінюються по-різному: при рН = 8 – 9 вони зростають, при рН = 9 – 11 дещо знижуються (рис. 2.32). При рН = 9 спостерігається максимум магнітних властивостей.

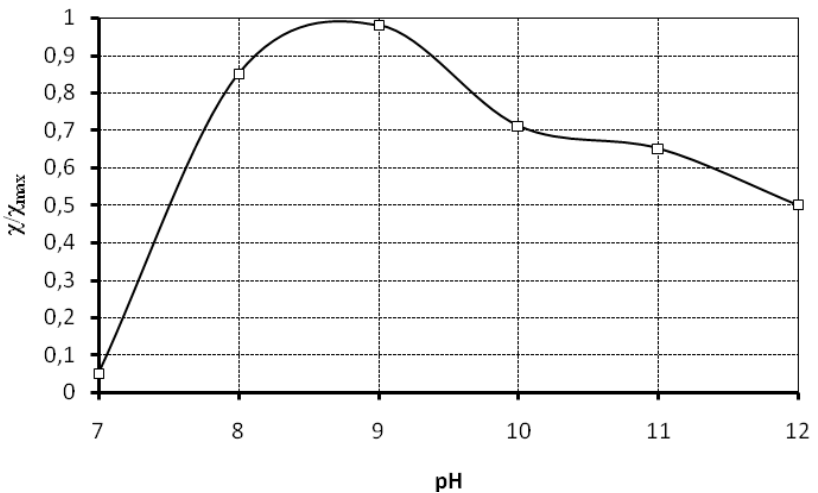


Рис. 2.32. - Залежність відносних магнітних властивостей від рН (X=0.05; t=35 °С; $\Sigma [Zn^{2+}] + [Fe^{2+}] + [Fe^{3+}] = 1.5$ г/дм³, $[Fe^{3+}] = 1$ г/дм³)

Відносно залишкових концентрацій іонів цинку та заліза в маточних розчинах було встановлено, що при $\text{pH} \geq 9$ вони нижче ГН на скид в каналізаційну систему (табл. 2.20).

Таблиця 2.20 – Вплив рН на ефективність очищення від іонів цинку та заліза ($X=0.05$; $t=35\text{ }^\circ\text{C}$; $\Sigma [\text{Zn}^{2+}] + [\text{Fe}^{2+}] + [\text{Fe}^{3+}] = 1.5\text{ г/дм}^3$, $[\text{Fe}^{3+}] = 1\text{ г/дм}^3$)

рН	Залишкові концентрації іонів цинку в очищеній воді, мг/дм ³	Залишкові концентрації іонів заліза в очищеній воді, мг/дм ³
7	2.4	110.0
8	0.4	5.2
9	0.1	0.3
10	0.1	0.2
11	0.5	0.75
12	0.9	1.55

В результаті проведених досліджень встановлено, що при очищенні стічних вод від іонів цинку шляхом обробки розчину солями заліза (II) та заліза (III) оптимальними умовами є: рН – 9 – 9.5; температура – 50 °С; співвідношення концентрацій – $[\text{Zn}^{2+} : \text{Fe}^{2+} : \text{Fe}^{3+}] = 1 : (17 - 21) : (38 - 42)$; сумарна концентрація іонів металів – 1.0 г/дм³ і більше. При таких умовах забезпечується видалення іонів цинку та заліза до граничних норм на скид в каналізацію.

2.1.6 Спільне видалення іонів важких металів з водних розчинів феритним методом

Стічні води гальванічних виробництв рідко містять іони лише одного важкого металу. Найчастіше на локальних очисних спорудах промислових виробництв необхідно знешкоджувати розчини солей заліза, нікелю, цинку, хрому та міді одночасно. Ми вже визначили, що феритний метод досить ефективний для видалення окремих металів. Тому доцільно було б визначити оптимальні умови спільного видалення іонів важких металів феритним методом.

Виходячи з оптимальних співвідношень концентрацій іонів металів, визначених в підрозділах 2.1.2 - 2.1.5, для їх ефективного видалення необхідна наступна кількість іонів заліза:

$$[\text{Fe}^{2+}] = \Sigma 4[\text{Cu}^{2+}] + 15[\text{Cr}^{6+}] + 4[\text{Ni}^{2+}] + 19[\text{Zn}^{2+}]; \quad (2.3)$$

$$[\text{Fe}^{3+}] = \Sigma 10[\text{Ni}^{2+}] + 40[\text{Zn}^{2+}]. \quad (2.4)$$

Тоді оптимальне співвідношення концентрацій повинно дорівнювати $K_3 = \Sigma[\text{Fe}^{2+} + \text{Fe}^{3+}] / \Sigma[\text{Me}] = 92$.

При дослідженні ефективності спільного видалення іонів важких металів з водних розчинів феритним методом використовували суміш розчинів іонів Fe (II), Fe (III), Cu (II), Cr (VI), Ni (II) та Zn (II) у відповідному співвідношенні концентрацій та нейтралізували їх при різних температурах та рН 10-% розчином NaOH по методиці, приведеній раніше.

Як показали наші дослідження, навіть при допустимих концентраціях іонів Cu (II), Cr (VI), Ni (II) та Zn (II) в промивних водах [220] по 10 мг/дм³ ефективність феритного методу досить висока. Як видно з рис. 2.33, хороші магнітні властивості осаду проявляє при співвідношенні концентрацій $K_3 \geq 46$. При $K_3 < 46$ магнітні властивості досить незначні та не мають практичного значення з точки зору спрощення відділення осаду від води. Співвідношення $K_3 \geq 368$ відповідає умовам утворення магнетиту, магнітні властивості якого дещо менші максимальних магнітних властивостей осаду при $K_3=92$.

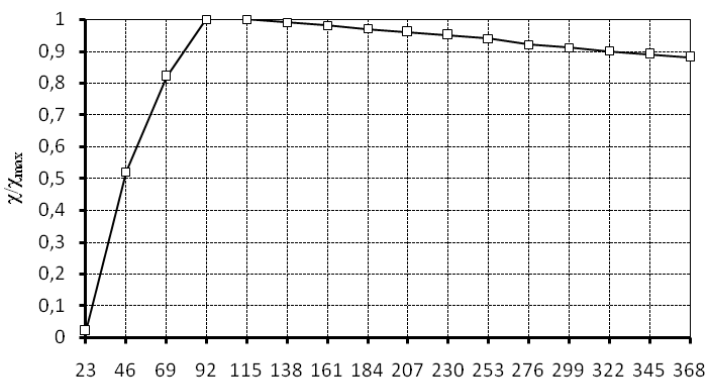


Рис. 2.33. - Залежність відносних магнітних властивостей осаду від K_3 ($t=35^\circ\text{C}$, $\text{pH}=9,5$, $\Sigma [\text{Fe}^{2+}] + [\text{Fe}^{3+}] + [\text{Cu}^{2+}] + [\text{Cr}^{6+}] + [\text{Ni}^{2+}] + [\text{Zn}^{2+}] = 960 \text{ мг/дм}^3$)

Такі результати підтверджують раніше зроблені висновки про оптимальні співвідношення іонів металів в початкових розчинах.

Щодо залишкових концентрацій в межах даного діапазону, то вони менше граничних норм на скид у міську каналізацію (табл. 2.21).

Таблиця 2.21 – Залежність залишкових концентрацій іонів металів від K_3 ($t=35$ °C, $pH=9.5$, $\Sigma [Fe^{2+}] + [Fe^{3+}] + [Cu^{2+}] + [Cr^{6+}] + [Ni^{2+}] + [Zn^{2+}] = 960$ мг/дм³)

$\Sigma[Fe^{2+} + Fe^{3+}]/\Sigma[Me]$	$C_{\text{зал заліза}}$, мг/дм ³	$C_{\text{зал хрому(III)}}$, мг/дм ³	$C_{\text{зал міді}}$, мг/дм ³	$C_{\text{зал нікелю}}$, мг/дм ³	$C_{\text{зал цинку}}$, мг/дм ³
23	2.7	0.8	0.5	0.4	0.6
46	2.4	0.5	0.3	0.3	0.5
69	2.2	0.5	0.3	0.3	0.3
92	1.7	0.2	0.1	0.2	0.1
184	1.9	0.3	0.1	0.2	0.1
368	2.3	-	-	-	-

Як нами було встановлено, оптимальним значенням рН феритоутворення для іонів окремих металів є 9.5, причому для міді та хрому подальше додавання лугу призводило до покращення результатів очищення, а для нікелю та цинку – до незначного погіршення. Тому досить важливим вважалось визначити вплив водневого показника на спільне видалення важких металів з водних розчинів. Проведені дослідження показали, що при дотриманні оптимального співвідношення $\Sigma[Fe^{2+} + Fe^{3+}]/\Sigma[Me] = 92$ збільшення водневого показнику сприяє підвищенню відносних магнітних властивостей отриманого осаду (рис. 2.34) та зниженню залишкових концентрацій іонів металів (табл. 2.22) в обробленій воді.

Таблиця 2.22 – Вплив рН на ефективність очищення від іонів металів ($\Sigma[Fe^{2+} + Fe^{3+}]/\Sigma[Me]=92$; $t=35$ °C; $\Sigma [Fe^{2+}] + [Fe^{3+}] + [Cu^{2+}] + [Cr^{6+}] + [Ni^{2+}] + [Zn^{2+}] = 960$ мг/дм³)

pH	$C_{\text{зал заліза}}$, мг/дм ³	$C_{\text{зал хрому (III)}}$, мг/дм ³	$C_{\text{зал міді}}$, мг/дм ³	$C_{\text{зал нікелю}}$, мг/дм ³	$C_{\text{зал цинку}}$, мг/дм ³
7	27.0	0.9	1.3	0.9	0.6
8	23.0	0.7	0.6	0.7	0.5
9	2.5	0.3	0.2	0.2	0.1
10	1.8	0.2	0.1	0.2	0.1
11	1.0	0.1	0.1	0.1	0.7
12	0.8	0.2	0.1	0.1	0.9

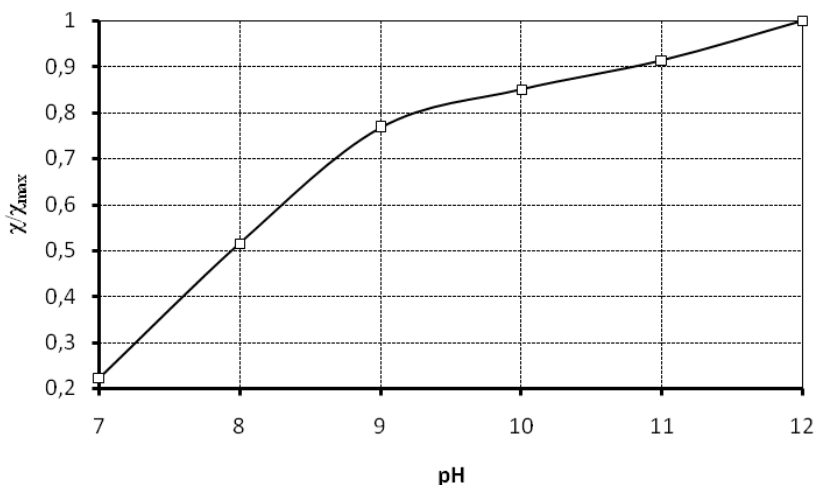


Рис. 2.34. - Залежність відносних магнітних властивостей від рН ($\Sigma[\text{Fe}^{2+} + \text{Fe}^{3+}] / \Sigma[\text{Me}] = 92$; $t = 35^\circ\text{C}$; $\Sigma[\text{Fe}^{2+}] + [\text{Fe}^{3+}] + [\text{Cu}^{2+}] + [\text{Cr}^{6+}] + [\text{Ni}^{2+}] + [\text{Zn}^{2+}] = 960 \text{ мг/дм}^3$)

Важливим технологічним параметром очищення водних розчинів від іонів важких металів є температура. Для всіх вище розглянутих металів ми рекомендуємо підвищену температуру проведення процесу: для Cu (II) – $50\text{--}60^\circ\text{C}$, Cr (VI) – 45°C , Ni (II) – $30\text{--}35^\circ\text{C}$ та Zn (II) – 50°C . Як видно з рис. 2.35, для ефективного видалення суміші іонів металів також потрібно підвищувати температуру до $45\text{--}50^\circ\text{C}$.

Подальше збільшення температури хоча й сприяє покращенню магнітних властивостей осаду, проте несуттєво впливає на залишкові концентрації іонів металів в обробленій воді (табл. 2.23). Тому воно недоцільне з економічної точки зору. Дослідження щодо впливу сумарних початкових концентрацій іонів металів підтвердили загальний висновок про те, що 0.5 г/дм^3 є граничною концентрацією, при якій можливе застосування феритного методу (табл. 2.24). Дотримання оптимальних умов проведення процесу при різних початкових концентраціях майже не впливає на його результати.

Як видно з рівнянь (2.3) і (2.4), кількість іонів Fe^{3+} складає 54 % від загальної кількості іонів заліза. В такому випадку оптимальне співвідношення $K_4 = [\text{Fe}^{2+}] / [\text{Fe}^{3+}] = 0.84$. Цікавим вважалось дослідити вплив зміни K_4 на результати спільного видалення іонів важких

металів. При цьому забезпечувалось дотримання визначених оптимальних параметрів проведення процесу.

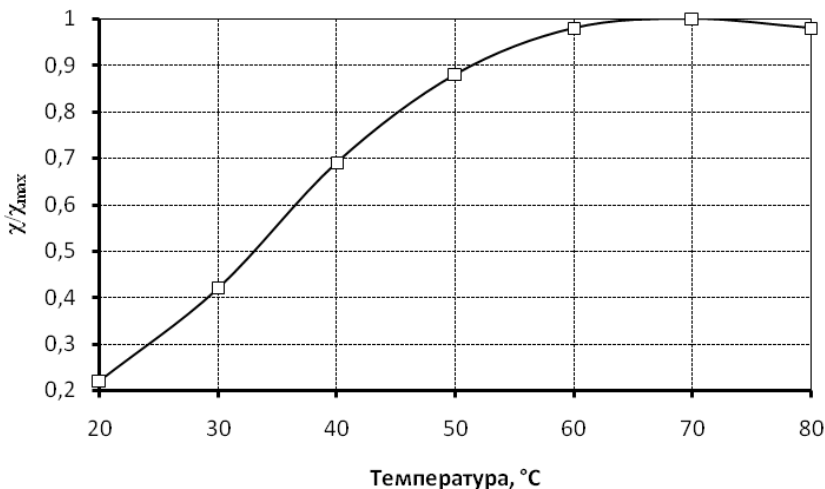


Рис. 2.35. - Залежність відносних магнітних властивостей від температури (pH=9.5-10, $\Sigma[\text{Fe}^{2+}+\text{Fe}^{3+}]/\Sigma[\text{Me}]=92$; $\Sigma [\text{Fe}^{2+}] + [\text{Fe}^{3+}] + [\text{Cu}^{2+}] + [\text{Cr}^{6+}] + [\text{Ni}^{2+}] + [\text{Zn}^{2+}] = 960$ мг/дм³)

Таблиця 2.23 – Вплив температури на ефективність очищення від іонів металів (pH=9.5-10, $\Sigma[\text{Fe}^{2+}+\text{Fe}^{3+}]/\Sigma[\text{Me}]=92$; $\Sigma [\text{Fe}^{2+}] + [\text{Fe}^{3+}] + [\text{Cu}^{2+}] + [\text{Cr}^{6+}] + [\text{Ni}^{2+}] + [\text{Zn}^{2+}] = 960$ мг/дм³)

t, °C	C _{зал заліза,} мг/дм ³	C _{зал хрому} (III), мг/дм ³	C _{зал міді,} мг/дм ³	C _{зал нікелю,} мг/дм ³	C _{зал цинку,} мг/дм ³
20	5.5	0.5	0.3	0.4	0.5
30	2.5	0.3	0.2	0.3	0.2
40	2.3	0.2	0.2	0.2	0.1
50	2.2	0.1	0.1	0.1	0.1
60	1.9	0.2	0.1	0.1	0.1
70	1.2	0.2	0.1	0.2	0.1
80	1.4	0.3	0.2	0.2	0.2

Як видно із рис. 2.36, із зменшенням концентрації іонів Fe (II) (зменшенням K₄) спостерігається різке зниження відносних магнітних властивостей осаду та при K₄=0 осад є простою сумішшю гідроксидів металів. В той же час збільшення концентрації цих іонів (збільшення

К₄) призводить до повільного зниження магнітних властивостей осадів. Однак при збільшенні концентрації Fe (II) більш ніж в 2 рази осад має помітні магнітні властивості.

Таблиця 2.24 – Вплив початкової сумарної концентрації іонів металів на магнітні властивості та ефективність очищення (рН=9.5, t=45 °С, $\Sigma[\text{Fe}^{2+}+\text{Fe}^{3+}]/\Sigma[\text{Me}] = 92$)

$\Sigma C_{\text{Me}},$ г/дм ³	χ/χ_{max}	$C_{\text{зал}} \text{ заліза},$ мг/дм ³	$C_{\text{зал}} \text{ хрому}$ (III), мг/дм ³	$C_{\text{зал}} \text{ міді},$ мг/дм ³	$C_{\text{зал}} \text{ ніке-}$ $\text{лю}, \text{ мг/дм}^3$	$C_{\text{зал}} \text{ цинку},$ мг/дм ³
10	1	1.2	0.1	0.1	0.1	0.1
5	0.68	1.3	0.2	0.1	0.1	0.1
2	0.56	1.6	0.2	0.2	0.2	0.1
1	0.46	1.8	0.2	0.2	0.2	0.1
0.5	0.27	1.9	0.4	0.3	0.4	0.2
0.45	-	2.1	0.4	0.3	0.5	0.3

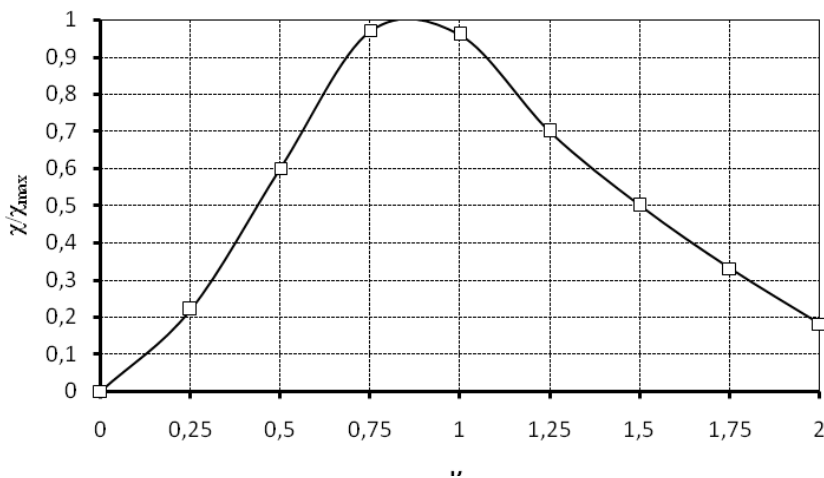


Рис. 2.36. - Залежність відносних магнітних властивостей від $K_4(\text{pH} = 9.5, t = 45 \text{ }^\circ\text{C}, \Sigma [\text{Fe}^{2+}] + [\text{Fe}^{3+}] + [\text{Cu}^{2+}] + [\text{Cr}^{6+}] + [\text{Ni}^{2+}] + [\text{Zn}^{2+}] = 960 \text{ мг/дм}^3; K_3=92)$

Таким чином, ефективне видалення суміші іонів важких металів Fe (II), Fe (III), Cu (II), Cr (VI), Ni (II) та Zn (II) з водних розчинів шляхом його обробки солями заліза (II) та заліза (III) забезпечується при таких оптимальних параметрах: $\Sigma [\text{Fe}^{2+}] + [\text{Fe}^{3+}] + [\text{Cu}^{2+}] + [\text{Cr}^{6+}] +$

$[Ni^{2+}] + [Zn^{2+}] \geq 1 \text{ г/дм}^3$; $\Sigma[Fe^{2+}+Fe^{3+}]/\Sigma[Me] \geq 46$; $[Fe^{2+}]/[Fe^{3+}] = 0.6-1.2$; $pH = 9 - 10$; $t = 45 - 50 \text{ }^\circ\text{C}$. При таких умовах залишкові концентрації іонів важких металів не перевищують граничні норми на скид в міську каналізацію. Необхідна кількість іонів заліза може бути розрахована по залежностях (мг/дм^3): $[Fe^{2+}] = \Sigma 4[Cu^{2+}] + 15[Cr^{6+}] + 4[Ni^{2+}] + 19[Zn^{2+}]$; $[Fe^{3+}] = \Sigma 10[Ni^{2+}] + 40[Zn^{2+}]$. Позитивним також є той факт, що метод ефективно працює навіть при мінімальних початкових концентраціях іонів важких металів, що дозволяє впроваджувати його на існуючих очисних спорудах, замінюючи відстійники на магнітні фільтри.

2.2. Дослідження ефективності видалення ізоотопів цезію-137 з водних розчинів феритним методом

На території 30-кілометрової зони, найбільш забрудненої радіоізотопами Cs-137, знаходиться велика кількість техніки, виробів та конструкцій зі сталі та чавуну, одним з методів дезактивації яких може бути травлення в розчинах різних кислот. В результаті такої обробки утворюються розчини, що містять суміш іонів Fe^{2+} , Fe^{3+} , ізоотопів ^{137}Cs та ін. Відомо, що сполуки заліза можуть використовуватися для видалення різноманітних радіоізоотопів з водних розчинів [221]. Оскільки в Україні достатньо багато підприємств, що обробляють вироби із сталі та чавуну, то спостерігається утворення великої кількості відходів, що містять значні концентрації різних сполук заліза. Знешкодження таких відходів також є гострою екологічною проблемою. Використання їх для очищення активних вод дозволило б зменшити витрати та одночасно частково знизити навантаження на навколишнє середовище з боку металообробних підприємств.

Як показують дослідження, при використанні сполук заліза для видалення ізоотопів Cs-137 з водних розчинів виникає дві головні проблеми – низька ефективність процесу та проблеми з відділенням осаду від води. Крім того, результати очищення таким чином, отримані в лабораторії з використанням центрифугування, не завжди підтверджуються і можуть бути реалізовані в виробничих умовах. Тому, надання осадам додаткових, наприклад, магнітних властивостей, дозволило б вирішити ці проблеми.

Раніше виконані дослідження видалення ізоотопів Cs-137 з водних розчинів феритним методом показали, що ефективність феритного

методу досить низька [222]. Тому нами було запропоновано для вилучення ізотопів цезію феритним методом додатково обробляти початковий розчин колектором – сполукою, яка інтенсивно захвачує з розчину ізотопи та надійно утримує їх в процесі утворення часток феритів. Колектор потрібно застосовувати, переважно, у вигляді високодисперсних часток, які в процесі нейтралізації розчину лугом стають центрами кристалізації магнітних часток та включаються в їх об'єм. Відомо, що сорбенти у вигляді комплексів фероціаніду калію з важкими металами є досить ефективними по відношенню до ізотопів Cs-137 [223, 224]. Тому нами було проведено дослідження ефективності застосування фероціаніду нікелю в якості колектора.

Модельні розчини радіоізоотопу Cs-137 готували таким чином: до 500 см³ дистильованої води додавали певну кількість радіоактивної сполуки, ретельно перемішували отриману суміш, після чого вимірювали активність.

Для видалення ізотопів Cs-137 в пробу радіоактивної води об'ємом 500 см³ вносили визначену дозу фероціаніду нікелю, перемішували певний час, потім додавали розчин солей заліза з сумарною концентрацією по іонах заліза від 1 до 5 г/дм³ при співвідношенні концентрацій $[Fe^{2+}]/[Fe^{3+}] = 0.5$. Після осадження сполук заліза лугом в пробі об'ємом 500 см³ отримана суспензія фільтрувалась через електромагнітний фільтр, а в фільтраті вимірювалась залишкова активність ¹³⁷Cs. Електромагнітний фільтр представляв собою котушку, робочий об'єм котрої заповнювали подрібненим феритом з частками розміром 1.5–2.0 мм. В робочому об'ємі створювалась напруженість магнітного поля в 85 кА/м. Розчин фероціаніду нікелю отримували при змішуванні $K_4[Fe(CN)_6]$ та $NiSO_4$ і витримували протягом 1 години для стабілізації отриманих колоїдних часток. Для вимірювання активності розчинів по ¹³⁷Cs використовували γ -радіометр РУГ-91 “Адані”. Тривалість вимірювання – 20 хвилин. В кожному випадку проводилось 6 – разове вимірювання активності. Межа допустимої відносної похибки вимірювання активності не перевищувала 15 %. Такі похибки допустимі при проведенні радіометричних вимірювань окремих ізотопів. По цій же причині нівелюється систематична похибка приладу. Працездатність приладу перевірена за контрольним джерелом ¹³⁷Cs. Всі вимірювання проводилися відповідно до методик, наведених в «Руководствах...» відповідних пристроїв. Для приготування розчинів використовувалась модельна вода з активністю

по ^{137}Cs 300-450 Бк/дм³. Доза фероціаніду нікелю, при якій найкраще відбувається поглинання ізоотопів ^{137}Cs , складала у всіх випадках 10 мг/дм³ згідно [223].

Процес вилучення Cs-137 феритним методом з додаванням фероціаніду нікелю досить чутливий до рН. Як видно з рис. 2.37, оптимальними умовами вилучення радіоцезію є достатньо широка область рН – 6-10. При рН = 9 спостерігається максимальна ефективність видалення ізоотопів Cs-137. При рН = 10-11 відбувається різке зменшення ступеня очищення, що в деякій мірі можна пояснити руйнуванням фероціанідів при високих значеннях рН [223].

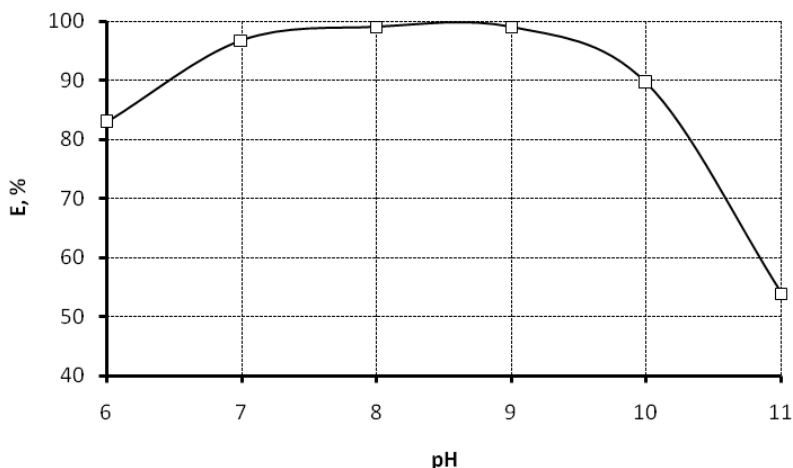


Рис. 2.37. - Ефективність видалення ізоотопів Cs-137 при різних значеннях рН та початковій активності 304 Бк/дм³ ($t=25\text{ }^\circ\text{C}$, $\sum[\text{Fe}^{2+}]+[\text{Fe}^{3+}]=1500\text{ мг/дм}^3$, $K=0.5$, $T_{\text{перем}}=10\text{ хв}$)

Проведені дослідження показали, що ефективно вилучення Cs-137 відбувається при нормальній температурі в межах 20-25 °С, причому з підвищенням температури ефективність вилучення падає (табл. 2.25). На нашу думку, це пов'язано з більшою кінетичною енергією ізоотопів Cs-137 та зниженням сорбційних властивостей фероціаніду нікелю з підвищенням температури.

При сумарних концентраціях іонів заліза 1-5 г/дм³ і початковій активності по ^{137}Cs 315 Бк/дм³ ступінь очищення складає 95-99% (табл. 2.26).

Таблиця 2.25 – Вплив температури на видалення ^{137}Cs *

t, °C	Активність, Бк/дм ³		Ефективність очищення, %
	початкова	залишкова	
10	346	4	98.8
20	346	5	98.6
40	346	21	93.9
60	346	115	66.8
80	346	123	64.5

Примітки: * – осадження проводили з використанням NaOH до pH=9 в розчинах з $\sum[\text{Fe}^{2+}]+[\text{Fe}^{3+}]=1500$ мг/дм³, K=0.5, $\tau_{\text{перем}}=10$ хв.

Таблиця 2.26 - Видалення ізоотопів ^{137}Cs при різних сумарних концентраціях іонів заліза*

Сумарна концентрація іонів заліза, мг/дм ³	Ефективність очищення, %
1000	95.1
1500	98.6
2000	98.8
2500	98.9
3000	99.1
5000	99.3

Примітки: * – осадження проводили з використанням NaOH до pH=9 при t=25 °C, K=0.5, $\tau_{\text{перем}}=10$ хв.

Одним з важливих факторів ефективного видалення ізоотопів Cs-137 є час контакту ізоотопів з частками колектора. За результатами проведення досліджень можна зробити висновок про недоцільність контакту більше або менше 10 хв (табл. 2.27).

Таблиця 2.27 – Вплив часу контакту ізоотопів ^{137}Cs з фероціанідом нікелю на ефективність очищення*

$\tau_{\text{перем}}$, хв	Активність, Бк/дм ³		Ефективність очищення, %
	початкова	залишкова	
5	443	54	87.8
10	443	5	98.9
15	443	4	99.1
20	443	4	99.1
25	443	6	98.6

Примітки: * – осадження проводили з використанням NaOH до pH=9 при t=25 °C в розчинах з $\sum[\text{Fe}^{2+}]+[\text{Fe}^{3+}]=1500$ мг/дм³, K=0.5

Згідно [222], при співосаженні з магнетитом без додавання колектора ізопаи цезію в основному сорбуються поверхнею часток, що утворюються. Тому було цікаво дослідити, чи включаються ізопаи цезію в кристалічну решітку магнетиту в умовах застосування колектора фероціаніду нікелю. Нашими дослідженнями було встановлено, що при зниженні рН розчину з осадом до величини рН ≈ 3 спостерігається перехід в розчин близько 5 % ізопаи Cs-137.

Подальше перемішування не супроводжувалося збільшенням активності води, що свідчило про розміщення ізопаи в товщі часток магнетиту. Тому було проведено порційне розчинення осаду в соляній кислоті. При цьому виходили із наступних міркувань.

Експериментально були підібрані умови, при яких частки магнетиту повністю розчинялись за $n = 6$ циклів. Таким чином, ми припустили, що кожний цикл супроводжувався зменшенням радіусу частки на $100/6 = 16.7\%$. Припустимо також, що інтенсивність розчинення часток магнетиту постійна для всіх циклів. Тоді, розглядаючи кульку радіусом R (рис. 2.38), можна розрахувати, що із зменшенням радіусу на 16.7% об'єм кульки зменшиться більш суттєво: $W = 4/3(\pi R^3) = 4.189R^3$; $W_1 = 4.189 \cdot (0.833R)^3 = 2.42R^3$.

Якщо аналогічно розрахувати об'єми кульки при подальшому зменшенні радіусу, то можна отримати криву, приведену на рис. 2.39. Як бачимо, криві практично співпадають, що свідчить про рівномірний розподіл ізопаи ^{137}Cs в тілі часток магнетиту з дещо іншим вмістом в приповерхневих шарах. В дійсності процеси, що проходять при розчиненні часток, значно складніші [225], однак для наших висновків можна обмежитись приведеними міркуваннями.

В результаті проведених досліджень встановлено, що при очищенні стічних вод від ізопаи Cs-137 шляхом обробки розчину солями заліза та фероціанідом нікелю оптимальними умовами є: рН – 9; температура – 20 - 25 °C; співвідношення концентрацій – $[\text{Fe}^{2+}]/[\text{Fe}^{3+}] \approx 0.5$; сумарна концентрація іонів заліза – 1.5 – 2.0 г/дм³; концентрація фероціаніду нікелю – 10 мг/дм³; час перемішування – 10 хв. При таких умовах забезпечується включення ізопаи Cs-137 в кристалічну решітку магнетиту та їх ефективне видалення.

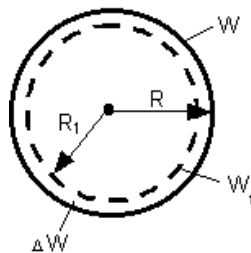


Рис. 2.38. - Параметри кульки

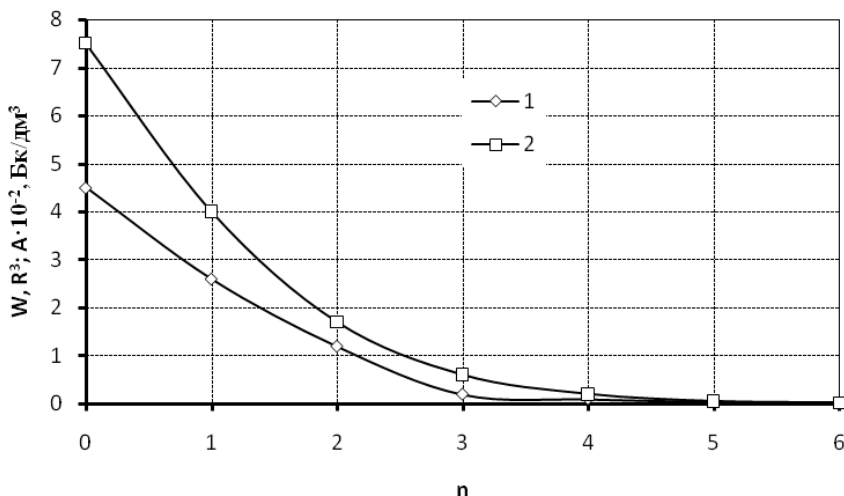


Рис. 2.39. - Залежність об'єму кульки W (крива 1) та активності розчину A (крива 2) від кількості циклів розчинення (n)

Таким чином, додавання фероціаніду нікелю в якості колектора дозволяє не тільки значно підвищити ефективність видалення ізотопів Cs-137, але й проводити процес без суттєвих експлуатаційних витрат.

2.3. Технології очищення феритним методом стічних вод, що містять іони важких металів та радіонукліди

На основі проведених досліджень розроблено кілька технологічних схем для ефективної утилізації стічних вод, що містять іони важких металів та радіонукліди. Запропоновані технології мають всі переваги для впровадження на виробництві маловідходних процесів. Запропоновані технологічні схеми досить прості в апаратурному оформленні і не потребують значних капітальних та експлуатаційних затрат (рис. 2.40). Крім того, вони можуть бути впроваджені на вже існуючих очисних спорудах без суттєвих затрат на переобладнання. Для реальних виробництв запропонована технологія водоочищення потребує лише уточнення параметрів очищення в залежності від вмісту іонів важких металів чи радіонуклідів, що будуть присутні в стічних водах.

2.3.1 Технологія знезалізнення води при незначній концентрації іонів заліза

У стічну воду, що містить іони Fe (II) або Fe (III) або їх суміш при сумарній концентрації в межах 0.1–1 г/дм³, дозують в оптимальних співвідношеннях, підібраних по табл. 2.6 та 2.7, розчин солей заліза (II) або заліза (III) або їх суміш. Головною умовою при цьому є співвідношення концентрацій $[Fe^{2+}]/[Fe^{3+}]$, яке необхідно підтримувати в інтервалі 0.5 – 1.0.

В реакторі-змішувачі (4) шляхом дозування NaOH встановлюють рН близько 9.5. Термін перемішування суміші за допомогою стиснутого повітря в реакторі-змішувачі – 10 хв. Після розділення на магнітних фільтрах (5, 6) очищену воду нейтралізують H₂SO₄ до рН = 6.5 – 9.0 і після розбавлення до граничних норм по основних аніонах скидають в каналізацію, або, при значних концентраціях, упарюють для отримання відповідних реагентів. Відділений від води осад можна використовувати для отримання пігментів, магнітних матеріалів.

2.3.2 Технологія утилізації висококонцентрованих залізовмісних стічних вод

Висококонцентровані залізовмісні стічні води з концентрацією іонів Fe (II) більше 1 г/дм³ містять, в більшості випадків, сполуки FeSO₄ або FeCl₂. Для підтримання оптимального співвідношення $[Fe^{2+}]/[Fe^{3+}] = 0.5$ в стічну воду потрібно дозувати відходи FeCl₃ різних промислових виробництв або отримувати іони Fe (III) шляхом окислення повітрям частини іонів Fe²⁺. Швидкість окислення іонів Fe (II) можна регулювати, використовуючи методику визначення моменту переокислення магнетиту шляхом вимірювання окислювально-відновлювального потенціалу системи [43-45]. При цьому оптимальна температура в реакторі-змішувачі (4) підтримується на рівні 25 – 35 °С, а водневий показник - рН = 10. Термін перебування суміші в реакторі-змішувачі – 10 хв. Для інтенсифікації відділення осаду рекомендується застосування оборотного осаду в кількості 30 % від утвореного. Нейтралізовану очищену воду скидають в каналізацію, а утворений осад магнетиту можна використовувати як сировину для отримання чорної фарби, сорбент для видалення важких металів і т.п..

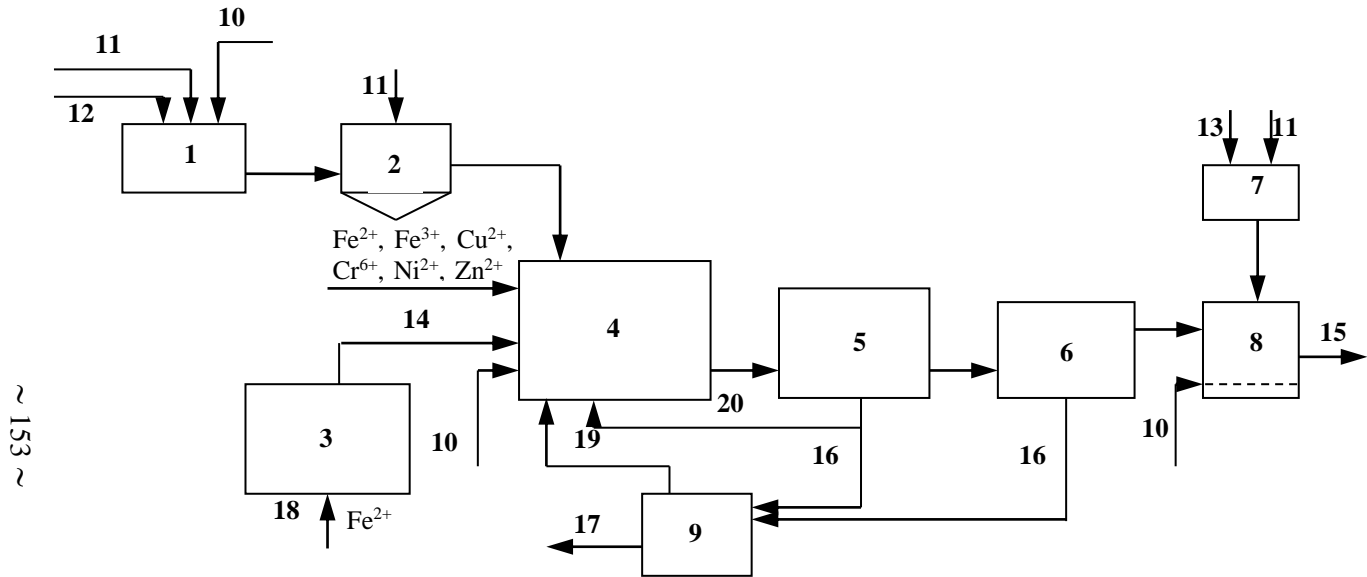


Рис. 2.40. - Технологічна схема очищення води від іонів важких металів феритним методом:

1 – розчинний бак луку; 2 – дозатор луку; 3 – резервуар-дозатор стічних вод, що містять іони заліза; 4 – реактор-змішувач; 5 – магнітний фільтр грубого очищення; 6 – магнітний фільтр тонкого очищення; 7 – витратний бак кислоти; 8 – нейтралізатор; 9 – фільтр-прес; 10 – подача стиснутого повітря для аерації та перемішування; 11 – подача води на промивку та розведення реагентів; 12 – подача луку; 13 – подача кислоти; 14 – подача стічної води на очищення; 15 – відведення очищеної води; 16 – відведення шламу на фільтр-прес; 17 – відведення шламу на переробку; 18 – подача стічних вод, що містять іони заліза; 19 – повернення шламових вод на очищення; 20 – часткове відведення шламу на рециркуляцію

2.3.3 Технологія спільної утилізації залізо- та хроматвмісних розчинів

Запропонована технологічна схема спільної утилізації залізо- та хроматвмісних розчинів включає дозування розчину солей заліза (II) в стічні води, що містять хромати, до встановлення співвідношення $[\text{Fe}^{2+}]/[\text{Cr}^{6+}] = 11.0-17.0$. При такому співвідношенні відбувається відновлення сполук хрому (VI) до хрому (III). Після встановлення температури на рівні близько $45\text{ }^{\circ}\text{C}$ суміш нейтралізують до $\text{pH} = 9.5 - 10$ та перемішують за допомогою стиснутого повітря 10 хв. Після цього частинки утвореної твердої фази набувають магнітних властивостей, тому суміш подають на магнітний фільтр грубої очистки (5), де відділяється основна частина осаду. Для більш ретельної очистки використовують фільтр тонкої очистки (6). Відділений від води осад можна використовувати для виготовлення фарб, пігментів, сорбентів. Очищена вода придатна до скиду в каналізацію.

2.3.4 Технологія спільної переробки залізо- та мідьвмісних розчинів

У висококонцентровані мідьвмісні розчини або стічну воду після процесу цементації, що містить іони Cu (II) та Fe (II), дозують розчин солей заліза (II) до встановлення співвідношення $[\text{Fe}^{2+}]/[\text{Cu}^{2+}] = 4$. При цьому сумарна концентрація іонів металів повинна бути не менше 1 г/дм^3 . Суміш підігрівають до температури $50-60\text{ }^{\circ}\text{C}$ та нейтралізують NaOH до $\text{pH} 9.5$. Отриману суміш перемішують в реакторі-змішувачі (4) протягом 30 хв для дозрівання осаду. Далі його відділяють від маточника на магнітних фільтрах грубої та тонкої очистки (5, 6). Фільтрат після нейтралізації до $\text{pH} = 6.5 - 9.0$ скидають в каналізацію. Осад направляють на повторне використання. За даними [226], частинки фериту міді є хорошими сорбентами іонів важких металів та органічних сполук. Завдяки високій дисперсності та наявності багаточисельних дефектів в кристалічній решітці ці частинки сорбують на поверхні більшість забруднень і видаляють їх зі стічних вод. Таке використання твердої фази в ряді випадків може дозволити проводити її утилізацію без попереднього відмивання від солей, що

суттєво спрощує технологію та економить значні об'єми чистої природної води.

2.3.5 Технологія обробки нікельвмісних стічних вод

Технологія обробки нікельвмісних вод передбачає дозування розчину солей заліза (II) та заліза (III) в стічну воду у відповідності з співвідношенням $[\text{Ni}^{2+} : \text{Fe}^{2+} : \text{Fe}^{3+} = 1 : (3.5 - 4.5) : (9.0 - 11.0)]$. При наявності в стічній воді сполук заліза їх необхідно враховувати, зменшуючи пропорційно відповідну їх кількість у співвідношенні. Температуру суміші встановлюють на рівні 30 - 35 °С. Сумарна концентрація іонів металів не повинна бути менше 1 г/дм³. В реактор-змішувач (4) одночасно дозують розчин NaOH до рН = 9 - 9.5. Після витримки отриманої суміші при постійному перемішуванні протягом 20 хв, суспензію магнітних частинок подають на магнітний фільтр грубої очистки (5), де відділяють їх переважну кількість. Доочистка обробленої води проводиться на магнітному фільтрі тонкої очистки (6). Далі воду при необхідності нейтралізують та скидають в каналізацію. Шлам з магнітних фільтрів збирають в накопичувачі і в подальшому використовують як пігмент, флюсоуючу добавку в металургії.

2.3.6 Технологія обробки цинковмісних стічних вод

Технологія обробки цинковмісних вод передбачає дозування розчину солей заліза (II) та заліза (III) в стічну воду у відповідності із співвідношенням $[\text{Zn}^{2+} : \text{Fe}^{2+} : \text{Fe}^{3+} = 1 : (17 - 21) : (38 - 42)]$. При наявності в стічній воді сполук заліза їх необхідно враховувати, зменшуючи пропорційно відповідну їх кількість у співвідношенні. Температура суміші встановлюється на рівні 45 - 50 °С. Сумарна концентрація іонів металів не повинна бути менше 1 г/дм³. В реактор-змішувач (4) одночасно дозується розчин NaOH до рН = 9 - 9.5. Отриману суміш перемішують в реакторі-змішувачі протягом 20 хв. Суспензія магнітних часток подається на магнітний фільтр грубої та тонкої очистки (5, 6). Далі вода при необхідності нейтралізується та скидається в каналізацію. Шлам з магнітних фільтрів збирається в накопичувачі і в подальшому використовується як сировина для виготовлення феритів, пігментів, сорбентів.

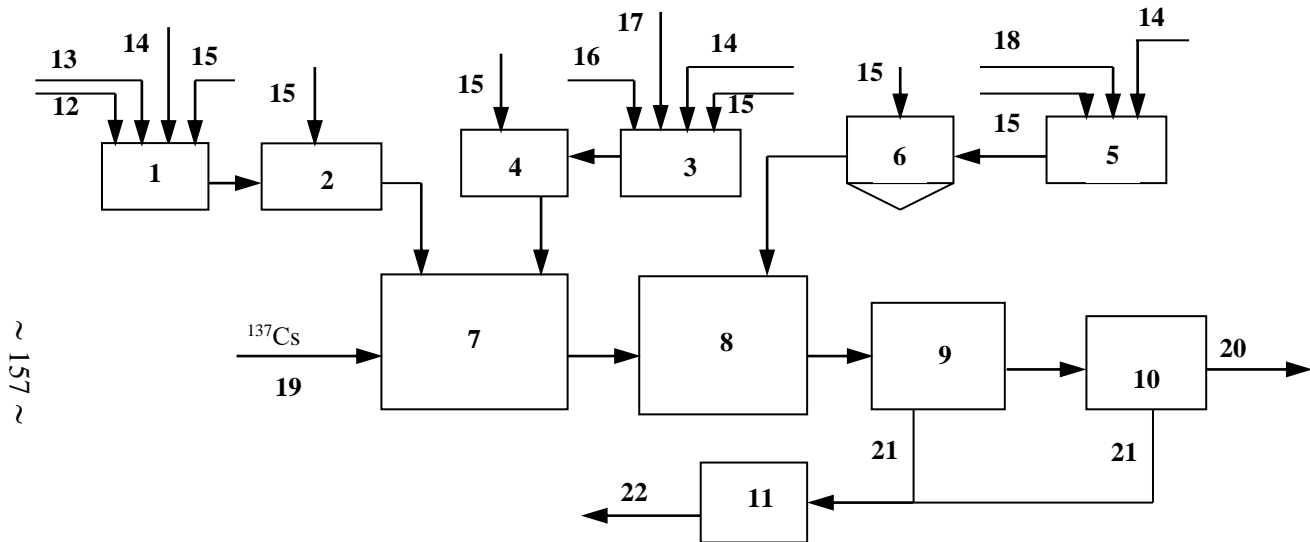
2.3.7 Технологія очищення стічних вод, що містять суміш іонів важких металів

Технологія очищення стічних вод, що містять суміш іонів важких металів, передбачає дозування розчину солей заліза (II) та заліза (III) в стічну воду у відповідності до залежностей: $[\text{Fe}^{2+}] = \Sigma 4[\text{Cu}^{2+}] + 15[\text{Cr}^{6+}] + 4[\text{Ni}^{2+}] + 19[\text{Zn}^{2+}]$; $[\text{Fe}^{3+}] = \Sigma 10[\text{Ni}^{2+}] + 40[\text{Zn}^{2+}]$. При цьому початкова сумарна концентрація іонів металів повинна бути $\Sigma [\text{Fe}^{2+}] + [\text{Fe}^{3+}] + [\text{Cu}^{2+}] + [\text{Cr}^{6+}] + [\text{Ni}^{2+}] + [\text{Zn}^{2+}] \geq 1 \text{ г/дм}^3$. Ефективне видалення суміші іонів важких металів Cu (II), Cr (VI), Ni (II) та Zn (II) з водних розчинів забезпечується при зміні співвідношень іонів металів в межах $\Sigma[\text{Fe}^{2+} + \text{Fe}^{3+}] / \Sigma[\text{Me}] \geq 46$ та $[\text{Fe}^{2+}] / [\text{Fe}^{3+}] = 0.6-1.2$. Температура розчину підтримується на рівні 45 – 50 °С. В реакторі-змішувачі (4) шляхом дозування NaOH встановлюється рН 9 – 10. Отриману суміш перемішують протягом 30 хв для дозрівання осаду. Після відділення на магнітних фільтрах (5, 6) шлам відмивають від аніонів, висушують та в подальшому використовують як пігмент для фарб.

2.3.8 Технологія очищення феритним методом стічних вод, що містять радіоізотопи цезію -137

Технологія видалення ізоотопів Cs-137 досить проста і не потребує значних капітальних та експлуатаційних витрат. При цьому вона забезпечить максимальне видалення даних ізоотопів з активних вод та їх ефективне поховання, так як ізоотопи концентруються в твердій фазі.

Технологічна схема, приведена на рис. 2.41, на першому етапі передбачає обробку радіоактивної води суспензією фероціаніду нікелю з концентрацією 10 мг/дм³. Після активного перемішування протягом 10 хв у воду дозують розчин суміші солей заліза (II) та заліза (III) для досягнення їх сумарної концентрації 1.5 – 2.0 г/дм³ з дотриманням співвідношення $[\text{Fe}^{2+}] / [\text{Fe}^{3+}] \approx 0.5$. В реакторі (8) воду нейтралізують до рН = 9 розчином NaOH. Термін перебування суміші в реакторі 30 хв. Далі суміш поступає на магнітні фільтри (9, 10), після чого очищену воду подають на доочистку від інших компонентів або на повторне використання, а шлам збирають в шламонакопичувачі для подальшого поховання.



~ 157 ~

Рис. 2.41. - Технологічна схема очищення води від радіоізотопів феритним методом:

1–розчинний бак фероціаніду нікелю; 2–дозатор розчину фероціаніду нікелю; 3–розчинний бак суміші солей заліза(II) та заліза(III); 4–дозатор розчину суміші солей заліза(II) та заліза(III); 5–розчинний бак луку; 6–дозатор луку; 7–змішувач; 8–реактор; 9–магнітний фільтр грубого очищення; 10–магнітний фільтр тонкого очищення; 11–шламонакопичувач; 12 –подача фероціаніду калію; 13–подача сульфату нікелю; 14–подача стиснутого повітря; 15–подача води на промивку та розведення реагентів; 16–подача солі заліза(II) ; 17–подача солі заліза(III); 18–подача луку; 19–подача активної води на очищення; 20–відведення очищеної води; 21–відведення шламу в шламонакопичувач; 22–відведення шламу на захоронення

3 УТИЛІЗАЦІЯ ОСАДІВ ВІД ОЧИСТКИ ВОДИ ФЕРИТНИМ МЕТОДОМ

Екологічно чистою може вважатися лише така технологія, застосування котрої не призводить до забруднення навколишнього середовища шкідливими залишками. У випадку утворення таких залишків їх необхідно переводити в речовини, не шкідливі для біосфери, а ще краще, повторно використовувати після додаткової обробки в інших технологіях. В повній мірі ці вимоги відносяться і до технологій очищення води. Напряв утилізації залишків таких технологій визначається, перш за все, їх токсичністю. З іншого боку, вартість приготування суспензії магнетиту досить низька в порівнянні з іншими витратами на очистку води [227]. Тому може виявитись, що регенерація магнетиту економічно не вигідна. Лише з впровадженням масштабних безперервно діючих підприємств цей процес може стати доцільним.

Ще кілька десятиліть тому досить поширеним було захоронення шламів гальванічних виробництв. Такий метод може видатись дуже придатним і для осадів феритної технології, оскільки відомо [227], що в більшості випадків реальний осад містить 20-30 % від загальної маси твердих речовин і відсипаний з нього ґрунт відрізняється хорошою якістю. Однак на даний час таке вирішення питання неприйнятне як мінімум із-за трьох причин:

- щорічно зростає вартість захоронення;

- існуючі методи захоронення не завжди забезпечують надійну ізоляцію шламів від навколишнього середовища;

- нераціонально використовуються рідкісні та цінні матеріали.

Ріст вартості зумовлений рядом факторів, основними з яких є необхідність впровадження спеціальних технологій із спорудженням відповідних сховищ та відводом під них територій. Наприклад, для того, щоб забезпечити ГДК на міграцію іонів важких металів у водне середовище такі шлами необхідно зневоднювати до вологості нижче 35 %, подрібнювати та змішувати з цементом, під тиском 20 МПа пресувати брикети, котрі ще необхідно пропарювати для зневоднення [228]. Зрозуміло, що вартість такої технології досить значна. В той же час, використання більш простої технології та більш дешевих матеріалів, як наприклад, суміш золи, вапна та гіпсу [229], не дозволяє вважати проблему вирішеною, оскільки вимивання іонів важких металів, зв'язаних таким методом, попередити не вдається. Значне зниження запасів окремих елементів останнім часом змушує людство розробляти технології повторного використання відпрацьованих шламів. Адже лише на підприємствах Мінавтопрому бувшого СРСР із стічними водами щорічно викидалось 14 тис. т хрому, по 5 тис. т нікелю, цинку, міді, 1 тис. т кадмію [230]. Такі нераціональні витрати можуть суттєво впливати на економіку, особливо при відсутності значних власних запасів вказаних елементів.

Тому зрозуміло, що найбільш перспективним є повторне використання шламів у промисловості. Хоча не виключається їх знешкодження шляхом переводу у твердий стан при змішуванні з цементом, асфальтом, склом, пластмасами або при спіканні [231].

Розглянемо окремі аспекти та напрямки утилізації осадів феритної технології очищення води.

3.1 Дослідження фазового складу осадів, отриманих в оптимальних умовах

Осади, отримані при використанні феритного методу, досліджували на вміст оксидів, феритів та інших сполук. Результати рентгено-фазового аналізу даних осадів представлені на рис. 3.1, 3.2.

На дифрактограмі зразка 1 (див. рис. 3.1), що відповідає осаду, утвореному при умовах $\Sigma[\text{Fe}^{2+}] + [\text{Fe}^{3+}] = 1 \text{ г/дм}^3$, $[\text{Fe}^{2+}]/[\text{Fe}^{3+}] = 0.5$, $\text{pH} = 9.5$, $t = 30 \text{ }^\circ\text{C}$, спостерігаються характерні дифракційні відбиття з

міжплощинною відстанню 4.8476, 2.9688, 2.5286, 2.0991, 1.7068, 1.6129, 1.4809, 1.0901, які відповідають магнетиту Fe_3O_4 [232, № 82-1533]. Оксиди Fe_2O_3 та FeO в осаді не виявлені.

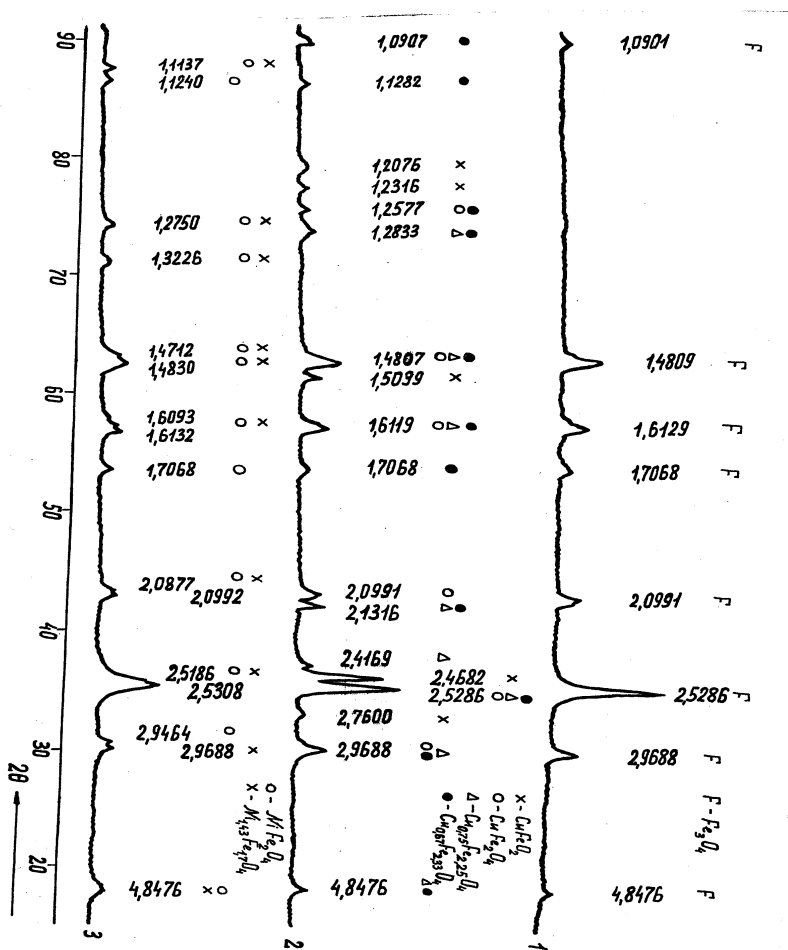


Рис. 3.1. - Дифрактограми осадів, утворених при спільному осадженні важких металів, проведеному при оптимальних умовах процесу феритизації:
 1 – $\Sigma[\text{Fe}^{2+}] + [\text{Fe}^{3+}] = 1 \text{ г/дм}^3$, $[\text{Fe}^{2+}]/[\text{Fe}^{3+}] = 0.5$, $\text{pH} = 9.5$, $t = 30 \text{ }^\circ\text{C}$; 2 – $\Sigma[\text{Fe}^{2+}] + [\text{Cu}^{2+}] = 1 \text{ г/дм}^3$, $[\text{Fe}^{2+}]/[\text{Cu}^{2+}] = 4$, $\text{pH} = 9.5$, $t = 50 \text{ }^\circ\text{C}$; 3 – $\Sigma[\text{Ni}^{2+}] + [\text{Fe}^{2+}] + [\text{Fe}^{3+}] = 1 \text{ г/дм}^3$, $[\text{Ni}^{2+}]: \text{Fe}^{2+} : \text{Fe}^{3+} = 1 : 4 : 10$, $\text{pH} = 9.5$, $t = 35 \text{ }^\circ\text{C}$

На дифрактограмі зразка 2 (див. рис. 3.1), що відповідає осаду, утвореному при умовах $\sum[\text{Fe}^{2+}]+[\text{Cu}^{2+}] = 1 \text{ г/дм}^3$, $[\text{Fe}^{2+}]/[\text{Cu}^{2+}] = 4$, $\text{pH} = 9.5$, $t = 50 \text{ }^\circ\text{C}$, спостерігаються характерні дифракційні рефлекси для магнетиту Fe_3O_4 , проте, крім цього, спостерігаються дифракційні відбиття при 2.7600, 2.4682, 1.5099, 1.2316, 1.2076, що, очевидно, вказує на присутність сполуки CuFeO_2 [232, № 21-0290]. Однак, на дифрактограмі також спостерігаються розмиті дифракційні відбиття, які можуть бути віднесені як до Fe_3O_4 , так і до сполук CuFe_2O_4 [232, № 25-283], $\text{Cu}_{0.75}\text{Fe}_{2.25}\text{O}_4$ [227, № 73-2316], $\text{Cu}_{0.67}\text{Fe}_{2.33}\text{O}_4$ [232, № 73-2317], характерні дифракційні рефлекси яких співпадають. Слід відмітити, що всі дифракційні відбиття, що спостерігаються в досліджуваних системах, мають розмитий характер, що свідчить про високу дисперсність та низьку окристалізованість сполук. Для інтерпретації результатів, отриманих в даному випадку, найбільш характерними є дифракційні відбиття в області великих кутів. Таким чином, на дифрактограмі 2 (див. рис. 3.1) ми спостерігаємо дифракційні відбиття новоутворених ізоморфно-заміщених сполук, яких нема у магнетита, що являють собою, очевидно, ферити міді різного складу. Оксиди Cu_2O та CuO в осаді не виявлені.

На дифрактограмі зразка 3 (див. рис. 3.1), що відповідає осаду, утвореному при умовах $\sum [\text{Ni}^{2+}]+[\text{Fe}^{2+}]+[\text{Fe}^{3+}] = 1 \text{ г/дм}^3$, $[\text{Ni}^{2+} : \text{Fe}^{2+} : \text{Fe}^{3+}] = 1 : 4 : 10$, $\text{pH} = 9.5$, $t = 35 \text{ }^\circ\text{C}$, спостерігаються дифракційні рефлекси як магнетиту, так і нових ізоморфно-заміщених сполук NiFe_2O_4 [227, № 74-2081] та $\text{Ni}_{1.43}\text{Fe}_{1.7}\text{O}_4$ [232, № 80-0072]. Для NiFe_2O_4 спостерігаються 3 найбільш інтенсивних дифракційних відбиття 2.9464, 1.7068, 1.1240, які відрізняють цю сполуку від $\text{Ni}_{1.43}\text{Fe}_{1.7}\text{O}_4$. Оксид NiO не виявлений.

При утворенні осаду з вихідними параметрами $\sum [\text{Zn}^{2+}]+[\text{Fe}^{2+}]+[\text{Fe}^{3+}] = 1 \text{ г/дм}^3$, $[\text{Zn}^{2+} : \text{Fe}^{2+} : \text{Fe}^{3+}] = 1 : 19 : 40$, $\text{pH} = 9.5$, $t = 50 \text{ }^\circ\text{C}$ на дифрактограмі зразка 1 (див. рис. 3.2) спостерігаються дифракційні рефлекси як Fe_3O_4 , так і ZnFe_2O_4 [232, № 01-1109]. Свідченням того, що в результаті утворення осаду відбувається ізоморфне заміщення заліза на цинк в структурі магнетиту, а не співосадження, є характерні дифракційні відбиття ZnFe_2O_4 в області великих кутів. Аналогічний висновок можна зробити і для осаду, утвореного при умовах $\sum[\text{Cr}^{6+}]+[\text{Fe}^{2+}]=1 \text{ г/дм}^3$, $[\text{Fe}^{2+}] / [\text{Cr}^{6+}] = 15$, $\text{pH} = 9.5$, $t = 45 \text{ }^\circ\text{C}$. Як видно з дифрактограми зразка 2 (див. рис. 3.2), в області великих кутів спостерігаються характерні дифракційні

відбиття FeCr_2O_4 [232, № 34-0140]. Дифракційні рефлекси оксидів цинку (ZnO , ZnO_2) та хрому (CrO_2 , Cr_2O_3 , CrO_3 , Cr_2O_5 , Cr_3O_8) не зафіксовані.

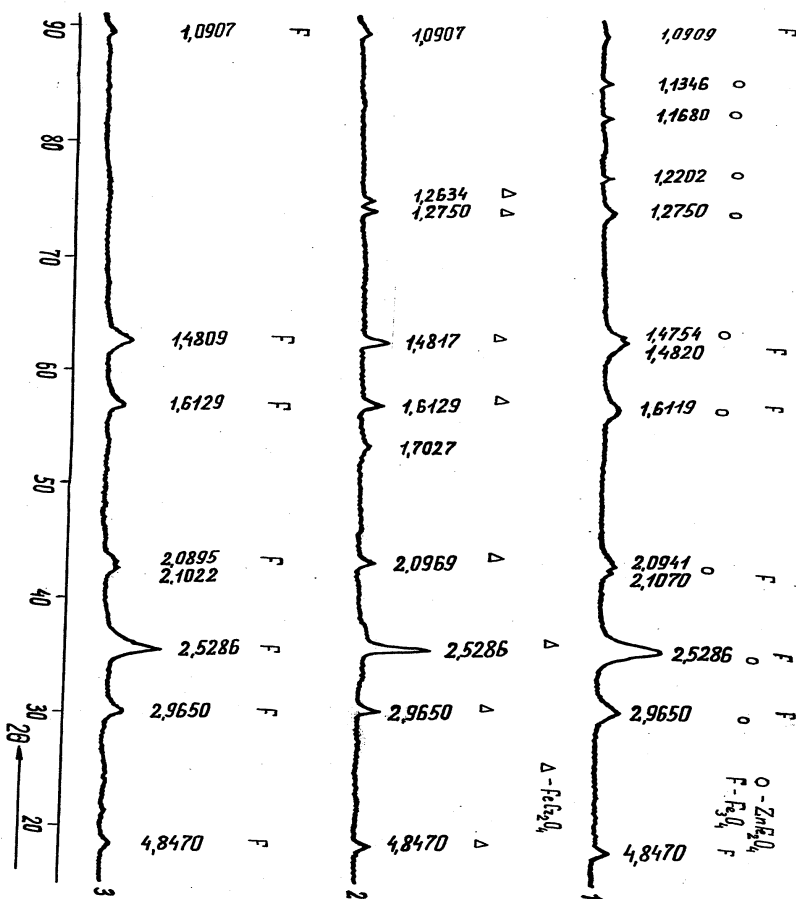


Рис. 3.2. - Дифрактограми осадів, утворених при спільному осадженні важких металів, проведеному при оптимальних умовах процесу феритизації:

1 – $\Sigma [\text{Zn}^{2+}] + [\text{Fe}^{2+}] + [\text{Fe}^{3+}] = 1 \text{ г/дм}^3$, $[\text{Zn}^{2+} : \text{Fe}^{2+} : \text{Fe}^{3+}] = 1 : 19 : 40$, $\text{pH} = 9.5$, $t = 50^\circ \text{C}$;
 2 – $\Sigma [\text{Cr}^{6+}] + [\text{Fe}^{2+}] = 1 \text{ г/дм}^3$, $[\text{Fe}^{2+}]/[\text{Cr}^{6+}] = 15$, $\text{pH} = 9.5$, $t = 45^\circ \text{C}$;
 3 – $\Sigma [\text{Fe}^{2+}] + [\text{Fe}^{3+}] + [\text{Cu}^{2+}] + [\text{Cr}^{6+}] + [\text{Ni}^{2+}] + [\text{Zn}^{2+}] = 0.96 \text{ г/дм}^3$, $[\text{Cu}^{2+}] = [\text{Cr}^{6+}] = [\text{Ni}^{2+}] = [\text{Zn}^{2+}] = 10 \text{ мг/дм}^3$, $[\text{Fe}^{2+}]/[\text{Fe}^{3+}] = 0.84$, $\text{pH} = 9.5$, $t = 45^\circ \text{C}$

На дифрактограмі зразка 3 (див. рис. 3.2), що відповідає осаду, утвореному при умовах $\Sigma [\text{Fe}^{2+}] + [\text{Fe}^{3+}] + [\text{Cu}^{2+}] + [\text{Cr}^{6+}] + [\text{Ni}^{2+}] + [\text{Zn}^{2+}] = 0.96 \text{ г/дм}^3$, $[\text{Cu}^{2+}] = [\text{Cr}^{6+}] = [\text{Ni}^{2+}] = [\text{Zn}^{2+}] = 10 \text{ мг/дм}^3$, $[\text{Fe}^{2+}]/[\text{Fe}^{3+}] = 0.84$, $\text{pH} = 9.5$, $t = 45 \text{ }^\circ\text{C}$, спостерігаються характерні дифракційні рефлекси для магнетиту Fe_3O_4 . Так як масова частка окремого важкого металу в суміші складає 0.01 %, то метод рентгенофазового аналізу не дає можливості виявити індивідуальні фази даних металів, оскільки його чутливість при введенні окремих компонентів складає близько 3 %. Проте, виходячи з вищепроведених дифрактограм, можна припустити, що і в цьому випадку утворюється переважно магнетит з домішками феритів відповідних металів.

Таким чином, на основі приведених даних рентгенофазового аналізу можна зробити висновок, що при очищенні води методом феритизації відбувається утворення сполук магнетиту та подальша зміна його структури з утворенням ізоморфно-заміщених сполук типу феритів, що надає їм магнітних властивостей.

3.2 Інтенсифікація процесів відокремлення осаду при очищенні води феритним методом

Відокремлення гідроксидів металів від води завжди складає в процесах очищення одну з найтриваліших та найдорожчих фаз, оскільки пов'язано, в більшості випадків, з відстоюванням, що, в свою чергу, передбачає наявність високооб'ємних споруд. Тому питанням інтенсифікації вказаних процесів завжди приділялось досить багато уваги, хоча переконливого прориву в даному напрямку протягом останніх десятиліть не спостерігалось.

Найпростішим та найбільш суттєвим з точки зору ефективності можна вважати рециркуляцію осаду. Застосування магнетиту в якості оборотного осаду було запропоновано при очищенні стічних вод, що містять іони важких металів, феритним методом для зниження температури проведення процесу з $60 - 90 \text{ }^\circ\text{C}$ до $0 - 25 \text{ }^\circ\text{C}$ [231]. Оскільки подальші дослідження в даному напрямку не проводились, а приведені дані явно недостатньо для розробки реальної технології, нами досліджено ефективність феритного очищення з використанням оборотного осаду та визначено оптимальні параметри такого очищення.

При дослідженні ефективності застосування оборотного осаду використовували розчини солей заліза (II) та заліза (III) в співвідношенні $K = [\text{Fe}^{2+}]/[\text{Fe}^{3+}] = 0.5$ з сумарною концентрацією іонів заліза 5 г/дм^3 та нейтралізували їх по описаній раніше методиці. Приготування початкової дози магнетиту проводили також по відомій методиці.

В результаті досліджень було встановлено, що із збільшенням кількості магнетиту, котрий безпосередньо додавався в розчин солей заліза, від 0 до 30 % об'єм осаду, що утворювався при обробці розчину солей заліза розчином NaOH, суттєво зменшувався (рис. 3.3).

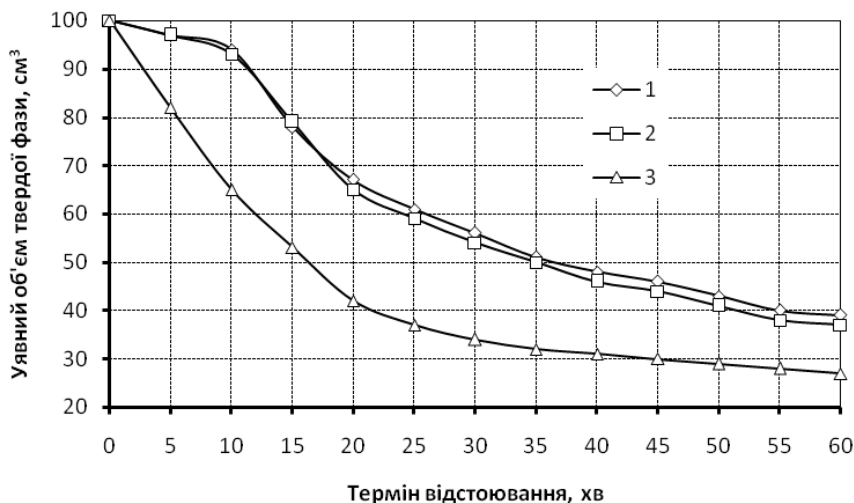


Рис. 3.3. - Криві седиментації осаду ($\Sigma[\text{Fe}^{2+}]+[\text{Fe}^{3+}]=5 \text{ г/дм}^3$, $K=0.5$, $\text{pH}=9.5$, $t=35 \text{ }^\circ\text{C}$): 1 – без магнетиту; 2 – при додаванні 5 % магнетиту; 3 – при додаванні 30 % магнетиту

При подальшому додаванні магнетиту об'єм осаду поступово зростає, проте навіть при додаванні 100 % магнетиту об'єм утвореного осаду приблизно на 15 % менший, ніж без його додавання. На нашу думку, це пояснюється тим, що в об'ємі розчину в результаті процесу рекристалізації відбувається ріст великих кристалів за рахунок розчинення малих, що супроводжується значним зменшенням питомої поверхні дисперсної фази магнетиту. Підтвердженням цього факту є збільшення розміру часток магнетиту при 4-кратній рециркуляції 15 %

магнетиту (рис. 3.4). При цьому вологість магнетиту, що визначалася після кожної стадії, в загальному зменшилась від 92 до 87.13 %. Як видно, основну кількість магнетиту складають частки діаметром близько 20 мкм. При однократній рециркуляції магнетиту спостерігається приріст часток магнетиту діаметром ≥ 20 мкм з одночасним зменшенням вмісту часток діаметром <20 мкм (рис. 3.4, крива 2). Подальша рециркуляція магнетиту призводить до значного приросту часток діаметром >20 мкм, при цьому вміст часток діаметром ≤ 20 мкм зменшується (рис. 3.4, крива 3). Характерно, що з кожною наступною рециркуляцією магнетиту об'єм осаду зменшується та спостерігається ріст часток магнетиту, а після 4-кратної рециркуляції ці показники майже не змінюються (рис. 3.5).

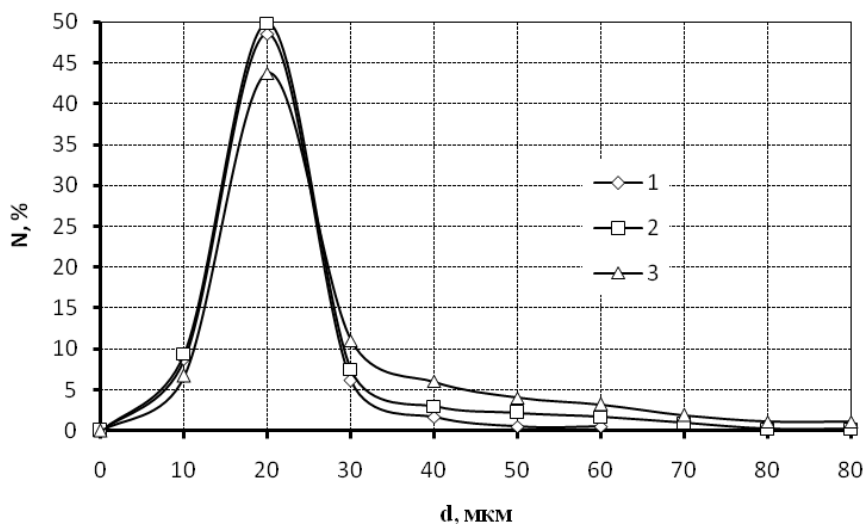


Рис. 3.4. - Вплив кількості рециркуляцій на розмір частинок магнетиту: 1 – без магнетиту; 2 – 1-кратна рециркуляція 15 % магнетиту; 3 – 4-кратна рециркуляція 15 % магнетиту ($\Sigma[\text{Fe}^{2+}] + [\text{Fe}^{3+}] = 5 \text{ г/дм}^3$, $K=0.5$, $\text{pH}=9.5$, $t=35 \text{ }^\circ\text{C}$)

В результаті проведених досліджень встановлено, що у випадку рециркуляції 100 % магнетиту ефективність процесу також досить висока. Навіть після 4-кратної рециркуляції об'єм отриманого осаду менше, ніж без додавання магнетиту (рис. 3.6), що говорить про

високу ступінь упорядкування структури часток магнетиту в результаті проходження процесів старіння.

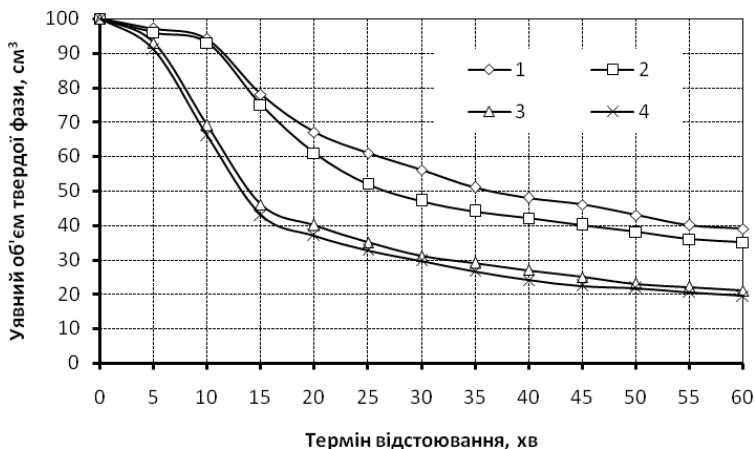


Рис. 3.5. - Криві седиментації осаду ($\Sigma[\text{Fe}^{2+}]+[\text{Fe}^{3+}]=5$ г/дм³, $K=0.5$, $\text{pH}=9.5$, $t=35$ °С): 1 – без магнетиту; 2 – 1-кратна рециркуляція 15% магнетиту; 3 – 4-кратна рециркуляція 15% магнетиту; 4 – 7-кратна рециркуляція 15% магнетиту

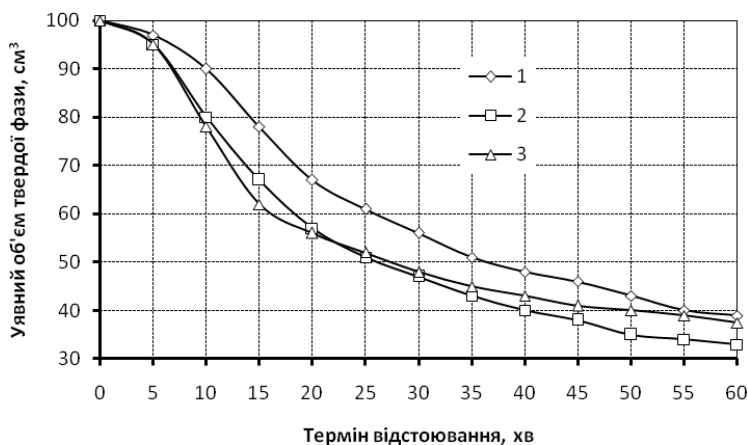


Рис. 3.6. - Криві седиментації осаду ($\Sigma[\text{Fe}^{2+}]+[\text{Fe}^{3+}]=5$ г/дм³, $K=0.5$, $\text{pH}=9.5$, $t=35$ °С): 1 – без магнетиту; 2 – 1-кратна рециркуляція 100% магнетиту; 3 – 4-кратна рециркуляція 100% магнетиту

Висока ефективність процесу рециркуляції зумовлена, на нашу думку, наступними факторами. Припустимо, що всі частинки магнетиту мають сферичну форму, початковий радіус r_0 та об'єм V_0 . Вірогідно також припустити, що ці частинки є центрами кристалізації в розчині і що магнетит нарощується на них в процесі осадження щільним шаром. Об'єм щільного шару магнетиту, що нарощується при кожному циклі осадження, позначимо через V . Оскільки концентрація іонів заліза в кожному циклі однакова, то і $V = \text{const}$. Кількість частинок, що циркулює в розчині в кожному циклі, позначимо через $N = \text{const}$. Як відомо, об'єм кулі визначається за формулою:

$$V_0 = \frac{4\pi r_0^3}{3}.$$

Звідки

$$r_0 = \sqrt[3]{\frac{3V_0}{4\pi}}.$$

При кількості циклів n

$$r_n = \sqrt[3]{\frac{3(V_0 + nV)}{4\pi}}.$$

Якщо врахувати, що кількість оборотного осаду для найкращого проходження процесу рециркуляції складає 30 %, то $V \approx 0.3V_0$. Тоді приріст радіусу частки за один цикл

$$\Delta r = \frac{r_{n+1}}{r_n} = \sqrt[3]{\frac{V_0 + (n+1)V}{V_0 + nV}} = \sqrt[3]{\frac{1.3 + 0.3n}{1 + 0.3n}}.$$

Графік отриманої залежності приросту радіусу часток при кожному наступному циклі осадження приведено на рис. 3.7. Як видно, з кожним циклом приріст радіусу часток зменшується, а тому об'єм осаду практично не зростає. Саме тому, на нашу думку, даний

метод при виборі оптимальних умов може бути досить ефективним і, що досить важливо, при значній кількості циклів обороту осадів.

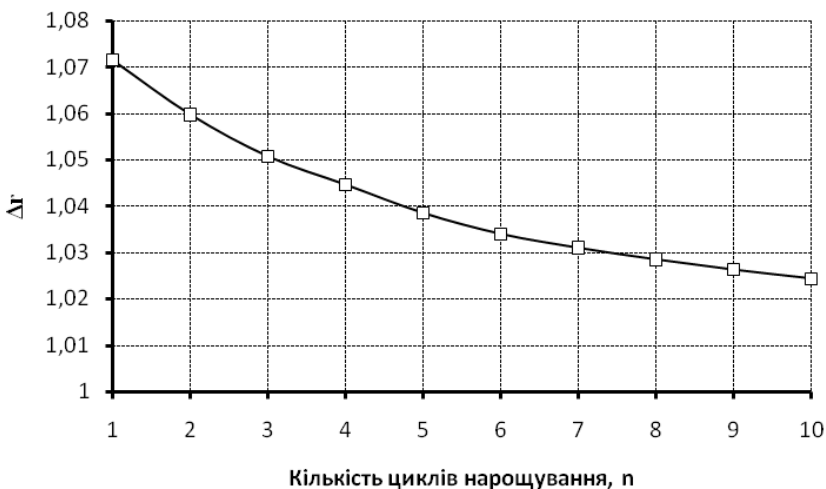


Рис. 3.7. - Вплив кількості рециркуляцій на приріст радіусу частинок

Варто відзначити, що проведення феритного очищення стічних вод із застосуванням оборотного осаду доцільно не тільки з технологічної точки зору. Такий прийом сприяє покращенню якості очищеної води. За нашими дослідженнями, залишкові концентрації іонів заліза в маточному розчині знаходяться на рівні нижче ГДК на скид у природні водойми (табл. 3.1). Таких параметрів очищення неможливо досягти навіть при дотриманні оптимального режиму очищення феритним методом без рециркуляції.

Таким чином, повернення частини осаду в голову процесу дозволяє значно прискорити його седиментацію, зменшити вологість та об'єм осаду, знизити залишкові концентрації іонів заліза в оброблених водах. Оптимальними параметрами такого очищення можна вважати: рН – 9–9.5; температуру – 30-40 °С; співвідношення концентрацій іонів - $[Fe^{2+}]/[Fe^{3+}] = 0.5$; кількість осаду, що рециркулюється – 30 % від маси магнетиту в розчині.

Таблиця 3.1 – Вплив кількості оборотного осаду на ефективність очищення від іонів заліза ($\Sigma[\text{Fe}^{2+}]+[\text{Fe}^{3+}]=5 \text{ г/дм}^3$, $K=0.5$, $\text{pH}=9.5$, $t=35 \text{ }^\circ\text{C}$)

Добавлено магнетиту, %	Залишкова концентрація іонів заліза, мг/дм^3
0	0.3
5	0.1
15	0.1
30	0.1
50	0.1
100	0.2

3.3 Використання шламів феритної очистки в процесах виготовлення будівельних матеріалів та конструкцій

Існуючі реагентні технології очищення стічних вод, як вже відзначалось, супроводжуються утворенням значних об'ємів сильно зволжених шламів. Оскільки, в більшості випадків, в склад шламу входять різноманітні сполуки, то утилізуються вони досить важко або зовсім не утилізуються. Феритний метод в значній мірі дозволяє покращити процес очищення, проте проблема утилізації шламів залишається досить гострою. В існуючих на даний момент публікаціях [12,86,106] підтверджується можливість застосування шламу в лакофарбовій промисловості, проте якісь конкретні докази такої можливості відсутні. Тому даний розділ присвячено визначенню найбільш реальних шляхів утилізації шламу після феритного очищення стічних вод.

Шлам після феритного очищення стічних вод – це суміш магнетиту та феритів, причому, кількість сполук заліза складатиме більшу частину осаду. Як ми вже відмічали в розділі 2, при видаленні іонів міді оптимальним є співвідношення $[\text{Fe}^{2+}]/[\text{Cu}^{2+}]$ в початковому розчині близько 4. Таким чином, в прокаленому шламі масова частка оксиду міді складає близько 10 %. Для інших іонів – нікель, хром, цинк – цей показник буде ще меншим, оскільки більше оптимальне співвідношення між іонами заліза та іонами домішок. Для нікелю, хрому та цинку вони складають відповідно 7, 6.2 та 2 %. Тому найпростішим та найбільш реальним шляхом є використання таких

шламів в якості залізного сурику. Проведені нами дослідження підтвердили таку можливість.

Відомо, що осад магнетиту при висушуванні має здатність до окислення з утворенням Fe_2O_3 . Тому всі досліджувані зразки після відділення води висушувались при температурі 250°C для надання осаду стабільного складу. Сам осад отримували, використовуючи суміш розчинів солей заліза (II) та заліза (III). Осадження проводили розчином лугу NaOH до pH 9.5-10 при температурі 25°C по методиці, приведений в розділі 2. Концентрація частинок магнетиту в маточному розчині складала 138.4 г/дм^3 . Крім цього, в початковому розчині до осадження знаходилось 57.1 г/дм^3 іонів SO_4^{2-} та 126.9 г/дм^3 іонів Cl^- . Порівняння фізико-хімічних показників осаду з вимогами ДСТУ 1438-94 (ГОСТ 8135-74) приведено в таблиці 3.2.

Таблиця 3.2 – Фізико-хімічні показники залізного сурику

№ п/п	Показник	Значення		
		по ДСТУ 1438-94	для осаду магнетиту, отриманого в лабораторії	для шламу впроваджені технології
1.	Масова частка оксиду заліза, %	не менше 65	69.840	77.210
2.	Масова частка води і летких сполук, %	не більше 1.0	0.360	0.899
3.	Масова частка сполук, розчинних в воді, %	не більше 1.0	8.321	3.193
4.	pH водної витяжки	6.5-7.5	11.4	6.6
5.	Масова частка сполук хлору в перерахунку на Cl , %	не більше 0.30	3.590	0.580
6.	Масова частка загальної сірки в перерахунку на SO_4 , %	не більше 0.1	4.670	4.353
7.	Маслоємність, г/100 г сурику	15-25	35	73
8.	Укривистість, г/м^2	не більше 20	29	65

Як видно з таблиці, найбільш суттєве перевищення спостерігається по сульфатах, хлоридах, pH водної витяжки,

маслоємності та укривистості. Тому очевидно, що використання осаду в якості пігменту неможливе без додаткової обробки. Перш за все необхідно відмити осад від надлишку солей. Для цього масу осаду відділяли від маточника та заливали дистильованою водою, об'єм якої дорівнював об'єму відділеного маточного розчину із пропорційним зменшенням взятої на аналіз кількості осаду. Операцію повторювали кілька разів до отримання параметрів, що відповідають стандарту. Результати досліджень приведені в таблиці 3.3.

Таблиця 3.3 – Результати відмивання осаду після феритного очищення води

Кількість промивок	Масова частка оксиду заліза, %	Масова частка загальної сірки в перерахунку на SO ₄ , %	Масова частка сполук хлору в перерахунку на Cl, %	pH водної витяжки
-	69.84	4.67	3.59	11.4
1	74.71	1.37	2.99	10.3
2	91.80	1.03	1.41	8.0
3	94.09	0.87	0.49	7.8
4	94.44	0.43	0.25	7.6
5	94.49	0.045	0.12	7.4

Очевидно, що в осад з розчину при отриманні магнетиту перейшло 4.67 % сульфатів та 3.59 % хлоридів. І тільки після п'ятикратної промивки параметри осадів відповідають стандарту. Оскільки циклічне відмивання потребує значних трудовитрат, то нами був досліджений процес одноразової промивки з використанням збільшеного об'єму води. Одиницею вимірювання також був об'єм маточного розчину. Результати досліджень показали, що одноразове додавання 16-кратного об'єму води до осаду призводить до зменшення вмісту сульфатів та хлоридів до значень, що відповідають ДСТУ (рис. 3.8).

Для порівняння результатів вважалось доцільним дослідити фізико-хімічні характеристики шламу після феритного очищення стічних вод в депо “Оболонь” Київського метрополітену, де впроваджена така технологія, який використовували для очищення від іонів важких металів (див. табл. 3.2).

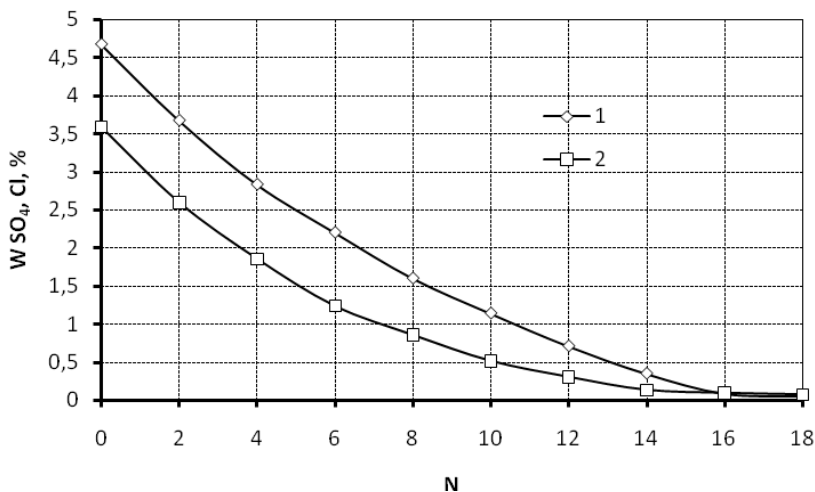


Рис. 3.8. - Залежність масової частки сполук сірки в сульфатах (1) та хлору в хлоридах (2) в осаді від кратності збільшення об'єму води (N – кількість об'ємів води в промивній дозі)

Як видно з таблиці, характеристики шламу практично по більшості показників відповідають вимогам стандарту. Параметри, що виходять за межі допустимих, можуть бути покращені шляхом додаткової промивки. Відносно збільшеної маслоємності та укривистості, то ними можна знехтувати, враховуючи відносну дешевизну пігменту та одночасне вирішення екологічних проблем. Таким чином, після додаткової обробки осад магнетиту може бути використаний в якості пігменту для приготування масляних фарб типу МА-15 “сурик залізний”. Більш раціональним нам вважається відмивання осаду шляхом використання його в якості сорбенту при очищенні низькоконцентрованих стічних вод промислових підприємств. Це дозволить ефективно очищати промивні води і уникнути спорудження додаткового обладнання для відмивання шламу. Крім цього, використання в процесах очищення води в якості сорбентів частинок з магнітними властивостями дозволяє значно скоротити тривалість технологічного циклу, відмовитись від використання високооб'ємних споруд, багатократно регенерувати

сорбент та повторно його використовувати або переробити на вторинні корисні продукти.

Таким чином, найбільш раціональною може бути наступна схема застосування феритного методу на підприємстві. На першому етапі з відпрацьованих електролітів травлення сталі отримують суспензію магнітних часток. Далі отриману суспензію використовують для очищення низькоконцентрованих стічних вод від іонів важких металів, нафтопродуктів, змулених речовин. Такий процес дозволяє одночасно відмити магнітні частки від надлишку солей. Після відділення осад висушується, прокалюється і використовується як сировина для отримання залізного сурику.

Завдяки наявності сполук заліза та інших металів шлам від феритних технологій можна успішно використовувати і як інший пігменти. В ряді випадків отримані із шламів пігменти практично не відрізняються від серійних [233, 234] і можуть успішно їх замінити.

Один з напрямів такого використання - забарвлення силікатної цегли [235]. Для цього шлам попередньо нейтралізують (в разі необхідності). Після цього сушать та подрібнюють. Для використання осаду як пігменту для силікатної цегли вміст Fe_2O_3 в ньому не повинен бути нижче 30 % [236]. Для підвищення стійкості від вимивання можливе додаткове прокалювання отриманого пігменту. Сполуки заліза можуть надавати цеглі червоний, коричневий, жовтий кольори. Згідно сучасних уявлень, в силікатній цеглі утворюються гідроферити кальцію, що потім руйнуються з утворенням гематиту, котрий і забарвлює цеглу [12]. Після змішування отриманого пігменту з вапняно-пісчаною сумішшю з неї формується цегла і запарюється в автоклаві [237]. Оптимальна кількість шламу на суху вагу суміші становить 3 – 5 %. Але варто зауважити, що коли водовбирання та морозостійкість такої цегли знаходяться в межах норми, то міцність знижується на 5 – 10 %. Як позитивний момент можна відзначити покращення формувальних властивостей маси при додаванні пігменту. Додавання такого пігменту до керамічної шихти може надавати плиткам різноманітного забарвлення. Досліди показують, що при наявності в пігменті оксидів FeO , Fe_2O_3 , Fe_3O_4 , MnO , CoO , Cr_2O_3 можна отримати забарвлення плитки від оливкового до темно-бордового [439].

Наявність в шламі значної кількості гіпсу дозволяє додавати його в гіпсову сировину. Навіть якщо додавати шлам, отриманий по

традиційній технології, то в результаті можна отримати вироби, що відповідають по міцності 2 сорту [12]. Додавання ж шламу у вигляді магнетиту дозволяє отримати вироби 1-го сорту навіть при його частці в 20 %. При цьому також скорочуються строки схвачування. Більш високі показники у випадку застосування магнетиту пов'язуються із здатністю часток Fe_3O_4 швидше, ніж це проходить у випадку $FeO \cdot nH_2O$, зрощуватись з частками гіпсу. Використання подібної технології в 80 - х роках на Верх-Ісетському металургійному заводі давало щорічно 49 тис. руб. економії [239].

Розроблено технологію використання залізомістких шламів для нефритованих глазурей керамічних плиток [240]. Склад такої глазури наступний (в %): каолін -5, перліт - 48, подрібнене (бій) скло - 18, оксид цинку - 7, фосфорний шлак - 15, шлам - 7. Застосування такої глазури дозволяє отримати матове покриття коричневого кольору. Інші характеристики приведені в таблиці 3.4 в порівнянні із зразком, що використовується у виробничих умовах. Таким чином, запропонована глазурь мало відрізняється від існуючих виробничих зразків.

Таблиця 3.4 - Результати використання залізомістких шламів для нефритованих глазурей

Показник	Глазур	
	виробнича	розроблена
Температура випалювання, °С	1020	1020
ТКЛР, $10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$	5,8	6,2
Термостійкість, °С	150	150
Стирання, г/см ²	0,06	0,03
Блиск, %	45	32

Успішно такі осади можуть використовуватись для приготування декоративного розчину [241]. При цьому його доля може складати до 30 %. Можлива гама кольорів змінюється від бежевого до світло коричневого і залежить від кількості доданого осаду. Масова доля осаду в перлітово-боратовій глазури керамічних плиток може змінюватись від 3 до 25 %. Найбільш оптимальною для отримання шоколадного кольору є додавання 20 % осаду. Встановлено також, що якісні вироби можна отримати лише у випадку застосування високотемпературних глазурей, оскільки для легкоплавких отримують

неоднорідний сіро-зелений колір з наколами. Використання залізомістких відходів для отримання нефритованих глазурей дозволяє отримати хімічно та термічно стійкі, з хорошим блиском покриття для керамічних виробів [242]. Це дозволяє не лише вирішити питання охорони довкілля, а й знизити витрати на сировину.

В США розроблено метод отримання чорного скла з різноманітних побутових відходів [243]. Основними складовими частинами такого продукту є низькосортне тарне скло та сполуки заліза, що містяться в побутових відходах. Процес складається з двох етапів. На першому сміття піддають термічній обробці при температурі 760 - 1100 °С. В процесі обробки більша частина домішок вигоряє, а тарне скло збагачується оксидами дво- та трьохвалентного заліза. Після відділення скляної маси від інших компонентів відходів вона поступає на другий етап обробки. Тут температура термічної обробки зростає до 1300 - 1500 °С. При плавленні маса розділяється на три шари: нижній - розплавлений метал; середній - скломаса; верхній - шлаки. Тому розділення цих трьох складових не представляє труднощів. При таких температурах сполуки FeO та Fe₂O₃ взаємодіють між собою з утворенням Fe₃O₄, що надає склу чорного забарвлення. Зрозуміло, що така технологія придатна і для утилізації відпрацьованих магнітних часток, особливо без попередньої термообробки. Отримане чорне скло можна використати як конструкційний та опоряджувальний матеріал. Але найбільша його цінність в тім, що воно пропускає сонячні промені та поглинає тепло. Якраз такий матеріал потрібний, наприклад, для геліоконцентраторів. Досить детально вивчена можливість використання гальванічних шламів для приготування пігментів та фарб [106]. При цьому великий вплив на властивості таких пігментів справляють домішки різноманітних металів, і в першу чергу, хроматів. Вже при концентрації хроматів в стічній воді 60 мг/л (в перерахунку на Cr⁶⁺) використання залізомістких осадів для отримання пігментів досить проблематичне, а при збільшенні і взагалі неможливе. Основні властивості таких осадів приведені в таблиці 3.5 [106]. Варто також пам'ятати, що для видалення сульфатів необхідне прокалювання осадів. Оптимальною є температура в 700 – 750 °С, при якій утворюється SO₂ і виділяється з шламу [106]. Отримані пігменти можуть бути використані для виготовлення фарб та емалей.

Дослідження, проведені в Ярославському філіалі ДДПУ ЛФП показали, що оптимальною для масляної фарби МА-25 є наступна рецептура (в % за масою) [106]:

- оліфа комбінована К - 4 57,0;
- флотореагент Т - 66 0,8;
- білила цинкові 7,4;
- залізоокисний пігмент 34,8.

Таблиця 3.5 - Вплив різноманітних домішок на властивості пігментів, отриманих із залізомістких осадів

		Показники				
		Вміст заліза в перерахунку на Fe ₂ O ₃ , %	Нерозчинний в HCl залишок, %	Маслоємкість, г/100г пігменту	pH водної витяжки	
Концентрація домішок в стічній воді, мг/дм ³	Cr ⁶⁺	10	98,5	-	28,5	-
		25	88,0	0,2	30,5	-
		40	85,0	15	-	-
		60	75,0	20	45,5	-
		75	15,4	74,5	51,8	-
		200	7,4	84,5	57,1	-
		300	4,3	88,8	58	-
		400	2,84	91,5	60	-
	500	1,4	94,8	66,7	-	
	Cu ²⁺	100	98,2	0,16	46	5,0
	Ni ²⁺	100	93,3	2,2	46,8	4,6
	Zn ²⁺	100	95,3	1,7	54,2	6,4
	Cd ²⁺	100	93	4,63	38,6	6,6
Пігмент згідно ТУ 6-10-340-74		>80	-	30 - 50	3,5 - 7,5	

Додатково в фарбу вводили 2 % сиккативу ЖК - 1. Фарба такої рецептури дуже мало відрізнялась за більшістю показників від фарби промислового приготування (табл. 3.6).

Така ж відповідність ТУ спостерігається при використанні залізоокисного пігменту для отримання емалі ПФ - 266 для підлоги.

Рецептура емалі наступна (в % за масою) [106]:

- лак ПФ – 053 69,6;

- двоокис титану А – 01 1,5;
- залізоокисний пігмент 27,7;
- флотореагент Т - 66 1,2.

Таблиця 3.6 - Характеристики фарби, отриманої з використанням залізомістких шламів

Показник	Норма по ТУ	Дослідний зразок
Колір плівки	жовто-коричнева	темно-коричнева
Зовнішній вид плівки	після висихання напів-матова чи напівглянцева без сторонніх включень	напівглянцева без сторонніх включень
Умовна вязкість	65 – 130	115
Вміст нелетких речовин, %	71 – 83	76,2
Ступінь перетиру, мкм не більше	-	65
Укривистість в перерахунку на сиру плівку, г/м ² не більше	130	122
Час висихання (год) при 20±2 °С до ступеню 3, не більше	24	24
Твердість плівки, умовні одиниці, не менше	0,35	0,35
Стійкість плівки до дії води при 20±2 °С, хв. не менше	20	відповідно з ТУ

Додатково до складу емалі входить сиккатив НФ - 1 в кількості 7 % від маси емалі. Відповідність отриманої за такою рецептурою емалі показана в табл. 3.7. Для покращення якості в Ярославському політехнічному інституті розроблено метод, котрий дозволяє використовувати осад після електрохімічної очистки води для отримання пігменту [244]. Суть методу полягає в тому, що в процесі очистки в воду додають частки α -FeOOH, що стимулює процес кристалізації осаду в необхідному напрямку.

Таблиця 3.7 - Результати випробувань емалі ПФ - 266 для підлоги

Показник	Норма поТУ	Дослідний зразок
Зовнішній вид плівки	однородна поверхня без сторонніх включень	відповідає ТУ
Вязкість по ВЗ-4 при 20±0,5 °С, с	70 - 90	80
Вміст нелетких речовин, %	62±3	65,0
Ступінь перетиру, мкм	не більше 40	40
Укривистість в перерахунку на сиру плівку, г/м ²	не більше 110	30 - 40
Час висихання(год) при 20±2 °С до ступеню 3	не більше 24	24
Прогиб покриття, мм	не більше 1	1
Твердість, ум. од.	не менше 0,35	0,57
Стійкість до дії води при 40±2 °С, хв	не менше 10	через 10 хв плівка без змін
Блиск плівки, %	не менше 57	57

Задовільні результати отримані також при використанні залізоокисного пігменту для виготовлення казеїнових пігментних концентратів, котрі застосовуються при обробці шкіри для верху взуття. Сам пігмент мав наступні показники:

- укривистість 12 - 15 г/м² ;
- чистота кольору 38,5 %;
- яскравість 34,4 %;
- питома поверхня 17 м²/г;
- вміст заліза в перерахунку на Fe₂O₃ 80 %;
- вміст речовин, розчинних у воді 0,5 %;
- питома поверхня 17 м²/г;
- вміст заліза в перерахунку на Fe₂O₃ 80 %;
- вміст речовин, розчинних у воді 0,5 %;
- вміст вологи 1 %;
- рН водної витяжки 5,7;
- залишок на ситі 0,063 після мокрого просіву 0,5 %;
- дисперсність часток не більше 0,6 мкм;
- термостійкість 600 °С.

Використовувати такі шлами для виготовлення фарб пропонується і в [245].

З попереднього матеріалу зрозуміло, що основною складовою магнітних часток, в залежності від методу отримання, є сполуки заліза, кальцію, хрому, міді. Крім них на поверхні можуть сорбуватися самі різноманітні речовини, в тому числі і мікроорганізми. Магнетит є найбільшою масовою частиною таких осадів. Відомо, що застосування суспензії магнетиту дозволяє підвищувати якість бетону на 18-20 % [246]. Варто лише не забувати, що в результаті застосування феритного методу утворюються частки, в яких магнетит має значну дефектність, а на його поверхні завжди існує або шар гідроксидів, або шар інших нестійких (з точки зору міцності) речовин. Тому додавання таких осадів до початкових будівельних розчинів в значних кількостях може значно знизити їх міцність.

Розроблена технологія утилізації гальванічних осадів шляхом введення їх до складу бетонів на основі шлако-лужного вяжучого [247]. Така технологія не справляє негативного впливу на навколишнє середовище. Наприклад, було встановлено, що додавання шламів, котрі утворюються при нейтралізації вапном стічних вод гальванічних цехів, до кладочних розчинів в кількості 1-15 % практично не впливають на їх якість [248]. Для бетону допустимою є кількість шламу до 5 %, оскільки 20 %-на добавка знижує міцність бетону в 2 рази. Асфальт з добавкою 5 % шламу відповідає вимогам стандартів, а керамічна плитка з 10 %-ми шламу не змінює свої механічні характеристики. За даними [249] додавання 30 % шламу в шихту для виготовлення керамічних каналізаційних труб $\varnothing 150$ мм дозволяє навіть підвищити їх міцність в порівнянні з аналогічними, виготовленими по серійній технології. Додавання в керамічну масу осадів гальваностоків в кількості 1-2 % дозволяє знизити температуру випалювання з 1000 до 920 °С [250]. Міцнісні характеристики при цьому не знижуються, а морозостійкість навіть зростає. При виробництві глиняної цегли допустима доза осаду залежить від типу глини і може коливатися в межах 3 – 15 % [251]. Технологічні властивості продукції при цьому не погіршуються. Як вважається, при дозах осаду до 10 % механічна міцність зразків глиняної цегли, їх

морозостійкість збільшується, знижується пластичність за рахунок збільшення склофазы [250].

Якщо для нейтралізації використовується вапно, то шлам складається, переважно, з магнетиту та гіпсу. Такий шлам можна використовувати як сульфатний збудник твердіння доменних шлаків [252]. 15-20 % шламу додавали для одержання активізованих дрібнозернистих бетонів. Міцність таких бетонів через 28 діб становила 150 кгс/см², через 180 діб - 300-350 кгс/см². Таким чином, їх можна успішно використовувати в будівництві. Варто лише пам'ятати, що заморожування їх допускається не раніше трьох місяців після виготовлення. Тоді втрата міцності після 25 циклів заморожування - відтаювання не перевищує 8 - 10 %. При менших строках тверднення морозостійкість бетону недостатня. У віці 28 діб зменшення міцності після 25 циклів заморожування - відтаювання може сягати 30 %. Додавання до бетону 0.5-2 % гальванічних осадів дозволяє в 3-9 разів продовжити термін схвачування при незначному зниженні показників механічної міцності [253].

Крім міцностних характеристик існує ще один досить суттєвий аспект, котрий регламентує використання шламів в процесах виготовлення будівельних виробів. Це екологічні наслідки такого методу утилізації. В природному середовищі будівельні вироби перебуватимуть в різних умовах, а тому швидкість вимивання з них токсичних речовин буде визначати їх шкідливість для живих організмів. Відомо, наприклад, що іони нікелю, кобальту, міді значно сповільнюють процеси життєдіяльності живих організмів. Багато рослин схильні до накопичення важких металів, що не тільки призводить до зниження їх врожайності, але й згубно впливає на організм людини. Дуже шкідливі надмірні концентрації іонів металів і в водному середовищі.

Згідно досліджень [248], найбільшу токсичність мають як самі необроблені шлами, так і розчини для кладки цегли з їх добавкою (табл. 3.8). Найменшу токсичність має асфальт та вироби, котрі піддаються термообробці, в тому числі і сам прокалений шлам. Як виявилось, при прокалюванні при температурі 870 °С більшість гідроксидів металів, котрі містяться в шламах, переходять в стійкі сполуки оксидів. Їх розчинення в водному середовищі значно сповільнене і, відповідно, зменшується їх негативний вплив на живі

організми. З цієї точки зору додавання шламу до шихти керамічної плити є найбільш екологічно безпечно.

Таблиця 3.8 - Еколого-токсикологічна експертиза технологій утилізації шламів гальванічних виробництв

Зразок	Результати біотестування на організмах				
	Dunaliella salina – ступінь іммобілізації за 5 діб, %	Elodea canadensis – ступінь інгібування росту в довжину (% до контролю) при експозиції, діб			Daphnia magna – виживання при 48-годинній експозиції
		5	10	15	
Необроблений шлам, г/л					
5	100	50.2	загибель	загибель	загибель
2.5	100	48.1	50.9	загибель	загибель
1	100	28.1	46.4	36.1	94.2
0.1	92.4	15.1	48.2	50.6	86.2
Шлам, прокалений при 800 °С, г/л					
5	11.5	0.1	1.5	2.9	84.1
2.5	12.8	0	0.9	2.1	78.2
1	5.0	0	0.6	1.0	86.2
0.1	1.0	0	0	1.0	90.1
Кладочні розчини з додаванням шламу, %					
5	100	36.8	загибель	загибель	загибель
10	100	65.2	загибель	загибель	загибель
Залізобетон з додаванням шламу, %					
1	58.2	35.1	51.2	62.1	50.2
5	96.4	42.4	86.2	90.2	40.2
10	100	90.0	загибель	загибель	39.4
Керамічна плитка з додаванням шламу, %					
1	8.5	0.1	1.5	2.1	93.5
5	11.2	0.8	4.2	3.8	90.2
10	12.4	1.5	3.8	5.0	90.8
Асфальт з додаванням шламу, %					
5	3.2	0.5	1.8	4.5	94.2
10	6.8	1.5	2.9	5.2	86.2

Те ж можна сказати і про керамічні каналізаційні труби, де вимивання іонів важких металів не спостерігалось навіть при додаванні 30 % шламу [249]. Як стверджують вчені Югославії, додавання до 5 % шламів в масу для виготовлення цегли не зменшує її міцності і не справляє токсичної дії на навколишнє середовище [255]. З точки зору технологічних та експлуатаційних властивостей червоної цегли доза шламу може бути збільшена до 10 % [256].

В [257] досліджено використання в будівельній кераміці шламу, що містить 80 – 89 % гідроксиду заліза (III). Оскільки склад такого шламу досить близький до складу осадів феритних технологій, а напрям утилізації є екологічно безпечним і перспективним, розглянемо його більш детально.

Шлам такого складу використовували як інтенсифікатор спікання при виробництві плитки для підлоги. Як виявилось, додавання шламу дозволило на 50 °С знизити температуру випалювання. Оптимальним є додавання 7 % добавок, оскільки при 5 % відчутного ефекту не спостерігається, а при 10 % та більше відбувається спучування виробів. Порівняння характеристик еталонного виробу та виробу з додаванням шламу приведено в таблиці 3.9.

Таблиця 3.9 - Результати використання шламів при виробництві плитки для підлоги

Показник	Еталон	Зразок, 7 % шламу
Водопоглинання, %	3.16	2.17
Усадка, %	7.0	7.5
Межа міцності при згині, МПа	17.1	21.1
ТКЛР, $1 \cdot 10^{-6} \text{C}^{-1}$	5.2	6.2

Як видно з таблиці, за окремими показниками зразок з додаванням шламу значно перевищує еталон. Такій ситуації сприяє наявність оксиду заліза (III), котрий формує армовану структуру та знижує деформацію. В ВО “Атоммаш” використовували шлам для заміни пігментів в глазурі декоративних керамічних облицювальних плиток [257]. Було встановлено, що при наступному хімічному складі шламу (%): Fe³⁺ - 64; Cr³⁺ - 3.5; Ni²⁺ - 2.6; зольність - 65.4 оптимальним є добавка в склад плиточної глазури 20-30 % осадів. При виробництві

стінових керамічних виробів гальванічні осаді також є досить корисними [258]. В цьому випадку, виконуючи роль плавня, в сукупності з органічними домішками, осад сприяє більш ранньому накопиченню рідкої фази. Це інтенсифікує процеси спікання та спучування. Добавка осаду в кількості 3-6 % на 40-60 % збільшує границю міцності на стиснення.

Шлам в пропорціях більше 10 % може успішно використовуватись для отримання керамзиту. Підвищення спучування глини з допомогою добавок дозволяє зменшити об'ємну вагу готового керамзиту. Доля осаду може бути доведена до 20-40 %, що дозволяє суттєво економити на скороченні витрат на добування та транспортування сировини і затратах на будівництво та експлуатацію полігонів складування осаду [259].

Аналогічною стійкістю до вимивання іонів важких металів відрізняється асфальт [248]. При двомісячній витримці асфальту з додаванням шламу в природній воді іони важких металів аналітично не виявлені. Про це свідчать і дані, приведені в таблиці 3.10 для хрому (VI) [248].

Підсумовуючи сказане вище, можна виділити два основні екологічно безпечні напрями утилізації відпрацьованих магнітних часток:

- в будівельних виробках, технологія виробництва яких передбачає інтенсивну термічну обробку;
- в матеріалах, де шлам використовується як наповнювач в нерозчинних в воді речовинах.

Таблиця 3.10 - Перехід у водну фазу хрому (IV) з будівельних матеріалів, виготовлених з додаванням шламу (3,27 % Cr) гальванічного виробництва (експозиція 168 год)

Будівельний матеріал	Перехід в воду, %	Швидкість виділення, мг/ (м ² -год)
Асфальт з додаванням 5 % шламу	0.018	0.006
Бетон з додаванням 5 % шламу	0.048	0.075
Кераміка з додаванням 10 % шламу	0.041	0.042

За оцінками дослідників [12], при нейтралізації залізомістких розчинів вапном можна вважати, що отриманий шлам в середньому на

50 % складається з магнетиту, решта гіпс та домішки. Відділення магнетиту від гіпсу пов'язано з великими труднощами, тому шлам можна використовувати в вигляді залізо- та гипсомісткої сировини.

Додавання шламу до будівельного гіпсу сповільнює його схвачування, робить розчин більш пластичним, клейким. Але значні дози шламу можуть негативно вплинути на міцність виробів, котрі виготовляються з такої суміші [260]. Лабораторними та виробничими дослідженнями встановлено, що шлам можна успішно використовувати в розчинах для спорудження цегляних будівель. Такі розчини не тільки не знижували якісних показників, а по деяких з них навіть перевищували контрольні розчини. За розрахунками [260] тільки в умовах м. Куйбишева гальванічні шлами можуть повністю замінити вапно, котре використовується в будівельних розчинах, а економія від впровадження таких добавок може скласти 0.6 - 1.5 крб. на 1 м³ розчину (в цінах 1989 р.). Але, на жаль, зовсім не приділено уваги екологічним наслідкам впровадження такої технології. Не встановлено також, як буде впливати на здоров'я будівельників постійний контакт з такими розчинами. Тому очевидно, що незважаючи на всі позитивні результати такого методу утилізації шламів, безпечним його назвати досить важко. Ще один напрям утилізації - використання їх в якості залізомісткої добавки при виробництві цементу [261]. Без зниження якості продукції залізомісткими шлами можна замінити піритні огарки в складі портландцементної сировинної суміші [262].

3.4 Використання магнітних частинок для отримання магнітних матеріалів

У випадку, коли магнітні частки не містять домішок гіпсу, а лише сполуки заліза та хрому і нікелю, їх можна використати для отримання сировини у виробництві порошкових магнітів [249]. Оптимальною є кількість сполук заліза у 80 – 90 %. Такий шлам нагрівають до 1300 - 1400 °С. Отриману масу темно-коричневого кольору охолоджують на повітрі і подрібнюють. Отриманий порошок містить біля 90 % Fe₂O₃. Можна також додавати в розплавлену масу хімічно чисте залізо в кількості до 50 %. При цьому колір порошку після подрібнення - синьо-сірий, а концентрація магнетиту сягає 65 -

70 %. Отримані порошки можна використовувати для приготування ферито-барієвих композицій.

Різноманітні матеріали застосовуються в дефектоскопії. Було встановлено, що для цих цілей можна використовувати і шлами після феритного очищення води [263, 264]. В магнітній дефектоскопії застосовують, в основному, порошки $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ та Fe_3O_4 [265]. Використовуються також шліфпорошки та порошки з відходів виробництва феритів. Було встановлено [265], що при виробництві барвника індиго утворюється шлам, котрий складається, переважно, з суміші гідроокису та гідрозакису заліза, тобто такий, як і випадку феритного методу. Отриманий шлам обробляли двома методами: промивали водою при різних температурах, після чого для отримання чорного порошку його сушили при 60 - 70 °С, а для отримання червоного - прокалювали при різних температурах. В результаті проведених досліджень виявили, що метод та температура промивки шламу практично не впливають на кінцеві характеристики порошку. При отриманні чорного порошку температура сушки в 60 -70 °С була зумовлена тим, що при її збільшенні відбувається окислення магнетиту та зміна кольору на темно-коричневий. Рентгеноскопічним аналізом встановлено, що в першому випадку в результаті сушки утворюється твердий розчин $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ в магнетиті, в другому - $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Обидва види порошків мають хороші дефектоскопічні властивості і можуть успішно використовуватись на виробництві .

Одним з можливих напрямків утилізації шламів при переробці їх в магнітний порошок може бути приготування магнітних рідин, котрі останнім часом широко використовуються у промисловості [266, 267]. І якщо для відповідальних вузлів машин та механізмів магнітних властивостей шламу може виявитись недостатньо, то для інших пристроїв він повністю підходить. Один з таких пристроїв - агрегат для дезинфекції поверхонь складної конфігурації. Такий агрегат являє собою праску, підшва якої виготовлена з магніту і має форму поверхні яку необхідно дезинфікувати . Для покращення контакту між оброблюваною поверхнею та праскою між ними розміщено магнітну рідину - колоїдний розчин магнетиту в гліцерині. Магнітна рідина утримується праскою і повністю проникає навіть у незначні отвори. Температура дезинфекції може змінюватись від 60 до 200 °С. Такий

агрегат дозволяє дезинфікувати об'єкти, з якими до цього часу відчувалися значні труднощі, наприклад - спортивні снаряди.

Досить широко в різних галузях народного господарства використовується гексаферит барію. Для його отримання пропонується використовувати шлами гальванічних виробництв, котрі містять 50 - 70 % заліза [268, 269]. Технологія такого процесу передбачає попереднє прокалювання шламу при 400 °С та змішування його у відповідному співвідношенні з вуглекислим барієм та каоліном. Всі складові подрібнювались до питомої поверхні 0.9 м²/г. З отриманої суміші формували зразки, котрі прокалювали при температурі 1200 °С протягом 5 хв. Після такої обробки основною складовою суміші був гексаферит барію BaO·6Fe₂O₃ з домішками інших феритів: NiFe₂O₄, ZnFe₂O₄, CaFe₄O₇. Ці ферити мають дрібнозернисту структуру і розподіляються між зернами гексафериту барію. Таким чином, з відходів гальванічних виробництв можливе отримання цінних матеріалів з магнітними властивостями. Позитивним є також той факт, що до складу початкового шламу входило близько 10 % органічних сполук. Це дозволяє значно розширити область застосування запропонованої технології, а сам матеріал використати, наприклад, для виготовлення робочих елементів перспективного диспергуючого обладнання [270].

Як встановлено раніше, феритний порошок досить добре поглинає електромагнітні випромінювання в широкому діапазоні частот (50 Гц - 50 ГГц), а тому може бути використаний для попередження негативного впливу різноманітних мікрохвильових пристроїв на живі організми [271]. У 1988 р. у Франції було пущено в дію промислову лінію отримання таких порошоків з відходів гальванічних виробництв. Потужність лінії сягає 25 т порошку на рік, хоча є реальні можливості збільшити її до 400 т/рік. Собівартість порошку становить 15 - 20 франків за кг. Сировиною служать гальванічні відходи, котрі містять сполуки заліза, нікелю, цинку. Такі розчини обробляють содовим реагентом, окислюють, відділяють осад від маточного розчину. Для отримання фериту осад прокалюють при 900 °С в безкисневій атмосфері. Така технологія дозволяє отримати з 1 т відпрацьованих травильних розчинів 100 - 150 кг порошку. Для використання порошку в процесах поглинання електромагнітних випромінювань його достатньо змішати з відповідною речовиною, наприклад,

епоксидною смолою [272] і сформувати вироби необхідної конфігурації або нанести на готові конструкції.

3.5 Утилізація відпрацьованих шламів в металургії

Один з можливих напрямків утилізації відпрацьованих шламів - отримання окатишів [239]. Позитивним в цій технології є те, що крім гідроксидів заліза, хрому, кадмію, нікелю, міді, цинку, титану шлам може містити інші тверді частки, мінеральні масла, ПАВ та ін. Крім цих осадів, до них додається шлам електрокоагуляційної обробки води з використанням сталевих електродів. Отримана суміш осадів зневоднюється і змішується з негашеним молотим вапном та молотим ваграночним шлаком. Із цієї суміші формують окатиші, котрі ще витримують 3 - 7 діб для набуття необхідної міцності. В подальшому ці окатиші можна додавати в піч при виплавленні чавуну. Метали, котрі містяться в окатишах, переходять в чавун, а неметалічні частки концентруються в ваграночному шлаку. Успішно такі окатиші можуть бути використані як інертний заповнювач для залізобетонних виробів.

Якщо суміш шламу з коксом нагрівати до 700 - 1300 °С в окислювальному середовищі то спостерігається возгонка свинцю, цинку, кадмію. Хром та цинк можна також відновити вуглицем чи воднем при 1000 °С за чотири години [106]. Водень відновлює і оксиди заліза, нікелю та кобальту до металевого [22]. Якщо шлам гальванічного виробництва прокалити при температурі 350 – 400 °С, то його успішно можна використати як добавку при плавці чавуну [273]. Така добавка не погіршує фізико-хімічні властивості металу, але покращує його корозійну стійкість та зносостійкість.

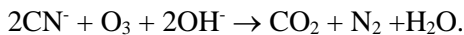
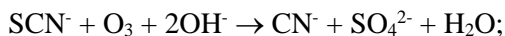
3.6 Інші напрямки утилізації

Останнім часом розробляються нові напрямки, де можна використовувати відпрацьовані шлами феритної о чистки води. Ці напрямки тільки формуються, тому повністю дослідженими їх вважати передчасно. Наприклад, запропоновано використання магнетиту для формування об'ємних електродів в електролізерах для очищення стічних вод [274]. Кількість досліджень тут обчислюється одиницями.

Одним з напрямків утилізації може бути повторне використання відпрацьованих шламів як неорганічних сорбентів [275, 276]. Перевагою таких сорбентів є їх амфолітні властивості: в кислому середовищі вони проявляють аніонобмінні, в лужному - катіонобмінні. Ємність таких сорбентів може наближатись до характеристик полімерних сорбентів. Із шламів можна отримати сорбенти, селективні до іонів хрому (III) та хрому (VI), германію, урану, міді, нікелю [277]. Наприклад, для вилучення іонів важких металів можна успішно використовувати гідроксид трьохвалентного заліза [278]. При цьому необхідне співвідношення $Fe^{3+}/\text{сума IBM} = 5:1$, а рН підтримується на рівні 9-10. Якщо для осадження використати гідроксид калію, то з осаду після прокалювання можна отримати феритовий порошок, а освітлена рідина представляє собою рідкі калійні добрива. Сорбційні характеристики гальванічних шламів можна значно покращити шляхом грануляції їх з використанням в якості в'язучого лінійних полімерів [279]. В такому випадку отримані сорбенти відрізняються селективністю по відношенню до іонів важких металів, миш'яку, телуру, трансуранових елементів. Варто зазначити, що такий метод може бути лише проміжною стадією для підвищення ефективності використання осадів і не дозволяє повністю вирішити питання їх утилізації.

Після відповідної обробки шлам можна перетворити на ферит кальцію, що є перспективним продуктом утилізації [280].

Досить перспективним напрямком є використання шламів для виготовлення каталізаторів. Наприклад, стічні води, котрі містять ціаніди, пропонується окислювати в завислому шарі феромагнітних частинок [281]. Процес окислення відповідає наступним рівнянням:



Самі магнітні частки виступають каталізаторами процесу. Їх оптимальний склад повинен відповідати співвідношенню



Co_3O_4 є хорошим каталізатором в процесі рідкофазного окислення октену-1 [282]. Чистий магнетит є хорошим каталізатором при отриманні водню з конверсійного газу [22]. Fe_2O_3 досить часто використовується в якості каталізатора як одноосібно, наприклад, при окисленні двоокису сірки, окису вуглецю, пропілену, розкладанні бромистого водню, так і спільно зі сполуками алюмінію, хрому, магнію та інших сполук при розкладанні перекису водню, гідратації ацетилену, конверсії окису вуглецю, синтезі аміаку і т.п. [283, 284, 285]. Якщо сформувати жаростійкі пінокерамічні блоки, котрі містять на поверхні шар оксидів заліза, кобальту, хрому, вольфраму, нікелю чи молібдену, то їх можна застосовувати для каталітичної очистки відхідних газів [286].

В Ярославському політехнічному інституті запропонували використовувати відпрацьовані залізомісткі шлами в процесах отримання бітуму. Шлам служить каталізатором термоокислення вуглеводневої сировини киснем повітря. Необхідна кількість шламу коливається в межах 0,1 - 0,8 % від маси сировини [106]. В тому ж інституті запропонували використовувати шлами, отримані при нейтралізації стічних вод вапном, для нейтралізації продуктів в виробництві бітуму з кислих гудронів. Необхідна кількість шламу визначається вмістом кальцію і складає 30 - 40 г на 1 кг кислого гудрону.

Розроблено кілька технологій використання відпрацьованих шламів, що складаються, в основному, з гідроксидів заліза та сірчаноокислого кальцію, для виготовлення наповнювачів для різних виробів [287]. Так, розроблено технологію отримання з таких шламів активатора та інертного наповнювача для гумових сумішей. Застосування таких добавок дозволяє покращити технічні та технологічні властивості гум, покращити процес вулканізації. До 40 % загальної маси може складати шлам у мильному мастилі, котре використовують при обробці металів тиском. Використання такого мастила зменшує витрату волочильного інструменту і відрізняється підвищеною термостійкістю.

Існують пропозиції отримувати із шламів різні реагенти. Але на даний час такі технології є високозатратні і не набули широкого поширення. Наприклад, при обробці сталевих поверхонь фосфорною кислотою утворюється шлам, котрий містить залізо, цинк та фосфат натрію [106]. Спочатку цей шлам розчиняють в гарячій соляній

кислоті, фільтрують та екстрагують Fe^{3+} ізопропіленом. Потім для отримання хлориду заліза органічну фазу реекстрагують водою. Для екстрагування цинку пропонується використовувати диетиловий ефір фосфорної кислоти.

Іони Cr^{3+} можна виділити з шламів наступним чином. Попередньо шлам розчиняють у сірчаній кислоті [288]. Використовуючи ді-2-етилгексилфосфорну кислоту 20% -ї концентрації можна екстрагувати іони Cr^{3+} в присутності іонів Fe^{2+} . Якщо в шламах містяться залізо, мідь, цинк, хром, нікель то послідовно використовуючи аміак, вуглекислий газ та сірчану кислоту в сукупності з нагріванням до 60-80 °С можна селективно виділяти їх з осадів [289]. Metали можна видаляти і у вигляді сульфідів. Для цього обробку осаду ведуть сірчаною кислотою при температурі >70 °С в атмосфері SO_2 та при наявності сірки [290]. Отримані сульфіди металів використовують як сировину для металургії. Такий метод прийнятний також в тому випадку, коли утилізуються і залишки горючих речовин [291]. Хром, мідь, нікель та цинк можна екстрагувати з водних розчинів при низьких рН алкілфосфатами, оксімами, алкілсульфонатами, β -дікетеном та карбоновими кислотами [292].

За дослідженнями [293], H_2SO_4 є найбільш придатною для вилучення сполук металів з гальванічних осадів. Позитивним тут є не лише незначна вартість сірчаної кислоти в порівнянні з іншими подібними реагентами, а й її хімічні властивості. При розбавленні кислоти та в процесі хімічної реакції виділяється значна кількість теплоти, що дозволяє прискорити процес без підводу енергії ззовні. Крім того, при необхідності кислоту можна відігнати та повторно використати в процесі. Встановлено, що за 30 хв сірчаною кислотою з осаду можна видалити 99 % міді, хрому, нікелю, цинку, заліза та 97 % кадмію.

Розроблено технології, котрі дозволяють видаляти складові шламу у вигляді металевих осадів. Для цього шлам змішують з кислотою, лугом чи комплексоутворювачем [294]. Отриману суспензію заливають в середню комірку трьохкамерного електролізера. Електроліз проводять при однаковій величині струму і потенціалах 0.1 - 3.0 В для відповідних металів. Величина рН змінюється в діапазоні 4 - 10. В проведених дослідах використали шлам наступного складу (в %): $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ - 3,6; $\text{Fe}(\text{OH})_3$ - 57,8; $\text{Cu}(\text{OH})_2$

- 24,4; $Zn(OH)_2$ - 11.0; $Cr(OH)_3$ - 1.4; $Ni(OH)_2$ - 1.3. Після змішування шламу з сірчаною кислотою рН встановлювали на рівні 5.0-5.5. При струмі 2 А/дм² з розчину видаляли мідь. Для видалення цинку в катодну комірку вводили розчин аміаку до рН=8-9. Відновлення цинку проводили при струмі 12 А/дм². В обох випадках аноди виготовляли з графіту, а катоди з міді та цинку відповідно. Ефективність вилучення металів сягала 99,6 - 99,8 %.

Досліджено можливість використання для вилучення сполук металів з розчинів різноманітних комплексонів [295, 296]. Встановлено, що найбільша ефективність при вилученні сполук заліза спостерігається з використанням нітрилотриметилфосфонові кислоти (НТФ) і мольному співвідношенні НТФ:залізо = 0.8. В процесі обробки води утворюються малорозчинні комплекси. Відмічено, що НТФ є селективною до сполук заліза, що дозволяє використовувати її для обробки розчинів, що містять іони цинку, нікелю, хрому (ІІІ). Позитивним моментом є також можливість повторного використання оброблених розчинів в технологічних процесах, а отриманих осадів - в сільському господарстві як біологічно активних сполук.

Вилучати іони металів ефективніше, звичайно, з вологих шламів. Тоді скорочується тривалість технологічного циклу. Подальша обробка отриманих розчинів в електролізері дозволяє вилучити 90-95 % цинку, міді, нікелю, хрому [297].

ПЕРЕЛІК ПОСИЛАНЬ

1. Гончарук В. В., Радовенчик В. М., Гомеля М. Д. Отримання та використання високодисперсних сорбентів з магнітними властивостями. – К: Інфодрук. – 263 с.
2. Радовенчик В. М., Шутько А. П., Гомеля Н. Д. Водочистка с использованием магнитных полей // Химия и технология воды. - 1995. - **17**, №3. - С. 274 - 300.
3. Шутько А. П., Радовенчик В. М., Гомеля Н. Д. Получение магнитных частиц коллоидных размеров // Экологии и ресурсосбережение. - 1993. - №2. - С. 10 - 17.
4. Вонсовский С. В. Магнетизм. - М.: Наука, 1984. - 208 с.
5. Калининков В. Т., Ракитин Ю. В. Введение в магнетохимию. Метод статической магнитной восприимчивости в химии. - М.: Наука, 1980. - 302 с.
6. Ферриты / Под ред. Такэси Такэси. - М.: Металлургия, 1964. - 194 с.
7. Лектук Л. М., Журавлев Г. И. Химия и технология ферритов: Учебное пособие для вузов. - Л.: Химия, 1983. - 256 с.
8. Чалый В. П., Роженок С. П. Рентгенографическое исследование бинарных систем гидроокисей металлов // ЖНХ. - 1958. - **3**, №11. - С. 2523 - 2531.
9. Петрова Г. Н. Идеальное намагничивание как одна из причин высокого остаточного намагничивания горных пород // Изв. АН СССР. сер. географ. и геолог. - 1948. - **12**, №5. - С. 475 - 487.
10. Ситидзе Ю., Сато Х. Ферриты. - М.: Мир, 1964. - 408 с.
11. Вайнштейн И. А., Кленышева Л. Д., Сумин Л. М. Исследование метода нейтрализации отработанных травильных растворов аммиаком // В сб.: Очистка водного и воздушного бассейнов на предприятиях черной металлургии. - М.: Металлургия, 1974. - Вып. 2. - С.128-134.
12. Защита водоемов от загрязнения сточными водами предприятий черной металлургии / Г. М. Левин, Г. С. Пантелют, И. А. Вайнштейн, Ю. М. Супрун. - М.: Металлургия, 1978. - 216 с.
13. Бережной А. С. Многокомпонентные системы окислов. - К.: Наукова думка, 1970. - 544 с.
14. Парфентьев Ф. И., Пуссет Л. А. Физические основы магнитной записи звука. - М., 1957. - 323 с.
15. Таблицы физических величин : Справочник / Под ред. И. К. Кикоина. - М.: Атомиздат, 1976. - 1008 с.
16. Электрические свойства магнитных жидкостей / Г. М. Гордеев, Н. П. Матусевич, С. П. Ржевская, В. Е. Фертман // В сб.: Физические свойства магнитных жидкостей. - Свердловск, 1983. - С. 98-102.

17. Пурвинский О. Ф., Шишков А. А., Протасов Е. И. Магнитогравитационная сепарация золотосодержащих материалов // Тез. докл. VI Всесоюзной конференции по магнитным жидкостям. - М., 1991. - Т.2. - С. 98-99.
18. Калининская Т. В., Лобанова Л. Б., Пологих И. В. Изучение поведения окислов железа при температурах 400 - 1200°C // ЖПХ. - 1982. - **55**, №11. - С. 2464 - 2467.
19. Гороновский И. Т., Назаренко Ю. П., Некряч Е. Ф. Краткий справочник по химии. - К.: Изд. АН УССР, 1962. - 660 с.
20. Рабинович В. А., Хавин З. Я. Краткий химический справочник. Изд. 2-е, испр. и доп. - Л.:Химия, 1978. - 392 с.
21. Богацкий В. П., Минеева И. А. Физико-химическое исследование структуры и свойств кислородных соединений никеля // ЖОбщХ. - 1959. - **29**, №4. - С. 1382 - 1390.
22. Физико-химические свойства окислов. Справочник / Под ред. Г. В. Самсонова. - М.:Металлургия, 1969. - 456 с.
23. Отис З. Ф., Лепинь Л. К. Влияние температуры на химический и фазовый состав продуктов коррозии металлов в воде и водных растворах // Изв. АН Латв. ССР, сер. химическая. - 1961. - №1. - С. 7 - 12.
24. Сверхпроводящие машины и устройства / Под ред. С. Фонера и Б. Шварца. - М.:Мир, 1977. - 763 с.
25. Библик Е. Е., Гермашев В. Г., Лавров И. С. Стабилизация углеводородных феррожидкостей жирными кислотами / В сб.: Исследование конвективных и волновых процессов в ферромагнитных жидкостях. - Минск, 1975. - С.25 - 30.
26. Николадзе Г. И. Обезжелезивание природных и оборотных вод. - М.: Стройиздат, 1978. - 160 с.
27. Кинетика окисления ионов двухвалентного железа кислородом воздуха и хлором / В. В. Сысоева, Г. Н. Доброхотов, И. А. Строева, А. А. Ротинян // ЖПХ. - 1968. - **41**, №9. - С.1946 - 1950.
28. Горшков А. С., Рейбах М. С. Исследование кинетики окисления гидрата окиси железа // ЖПХ. - 1974. - **47**, №3. - С.649 - 651.
29. Huffman R. E., Davidson N. J. Kinetics of the Ferrous Iron-Oxygen Reaction in Sulfuric Acid Solution // Journal of the American Chemical Society. - 1956. - **78**, №23. - P.4836 - 4842.
30. Давыдов Ю. П. Состояние радионуклидов в растворах. - Мн.:Наука и техника, 1978. - 224 с.
31. Элик Э. Е., Ремпель С. И. К вопросу о кинетике и механизме образования магнетита в водной коллоидной среде // Труды Уральского лесотехнического института. - 1972. - Вып. 28. - С.163 - 173.
32. Авилов Г. В. Изготовление магнитных лент для кинематографии. - М.: Искусство, 1973. - 232 с.

33. Май Л. А. Кислотно-основные свойства гидроокисей и оксогидро-окисей железа // Изв. АН Латв. ССР, сер. химическая. - 1980. - №4. - С.402 - 407.
34. Krause A., Borkowska A. O utlenianiu $\text{Fe}(\text{OH})_2$ tlenem powietrza w zaloznosci od stezenia jonow H^+ i OH^- // Roczniki Chemii. - 1955. - **29**, №5. - С.999 - 1004.
35. Образование окислов и гидроокисей железа в водных растворах и их физические свойства / Мисава Тосихэй, Суэтака Ватару, Самодайра Сабруо // Дзайрё, J. Soc. Mater. Sci. Jap. - 1970. - **19**, №201. - С.537 - 542. Цит. по РЖХимия, 1971. - 3В40.
36. Kelly W. R., Olthof Meint. Iron oxidation in industrial waste stream / Proc. 37th Ind. Waste Conf. West Lafayette, Ind., 11-13 May 1982. Ann Arbor, Mich., 1983. - P.745 - 751.
37. Feitknecht W. Über die Oxydation von festen Hydroxyverbindungen des Eisens in wäßrigen Lösungen // Zeitschrift Für Elektrochemie. - 1959. - **63**, №1. - p. 34-43.
38. Агладзе Р. И., Джинчарадзе М. В. Влияние величины рН среды на окисление ионов Fe^{2+} в хлористом электролите // ЖПХ. - 1978. - **51**, №8. - С.1885 - 1887.
39. Уменьшение объема осадка при нейтрализации промывных вод травильного производства / Элик Э. Е., Ремпель С. И., Вайнштейн И. А., Левин Г. Э. // Водоснабжение и сан. техника. - 1971.- № 1.- С.17-18.
40. Kondo Masaki, Nakashima Nobuaki, Hirasawa Terutaka. Получение феррита с целью очистки сточных вод от тяжелых металлов // J. Jap. Soc. Powder and Powder Met., 1982. - **29**, №7. - P.236 - 245. Цит. по РЖХимия, 1983. - 16И446.
41. Вайнштейн И. А. Очистка и использование сточных вод травильных отделений. - М.: Металлургия, 1978. - 110 с.
42. Дыханов Н. Н., Курган Е. В., Зацепина Л. М. Контроль окончания процесса очистки сточных вод от ионов тяжелых металлов ферритным способом // В сб.: Моделирование и контроль качества вод. - Харьков, 1978.- С. 143 - 146.
43. Радовенчик В. М., Гомеля М. Д., Лук'яник С. І. Дослідження процесів утилізації залізомістких розчинів // Экотехнологии и ресурсосбережение. - 1994. - №5-6. - С.79 - 83.
44. Пат. 39891 Україна, МКВ С 01 G 49/06. Спосіб контролю протікання реакції феритоутворення / В. М. Радовенчик. - Опубл. – 16.07.01.
45. Радовенчик В. М., Гомеля Н. Д., Лукьяник С. И. Измерение окислительно-восстановительного потенциала при аэрации железосодержащих растворов // Химия и технология воды, 1997. – **19**, №2. – С.339 - 344.
46. Смирнов Д. Н., Генкин В. Е. Очистка сточных вод в процессах обработки металлов. - М.: Металлургия, 1989. - 224 с.

47. Снурников А. П., Пономарев В. Д. Об окислении двухвалентного железа соединениями меди в гидрометаллургии цинка // Цветные металлы. - 1956. - №8. - С. 22 - 33.
48. Коган Б.И. Применение химических методов к очистке сточных вод, содержащих ионы тяжелых металлов // Ученые записки ЦНИИОЛОВО. - 1969. - №2. - С.48 - 56.
49. Заявка 58 - 133886 Япония, МКИ С 02 F 1/64. Удаление ионов закисного железа из сточных вод в виде феррита / Сано Масакацу. - Опубл. 09.08.83.
50. Заявка 58 - 131190 Япония, МКИ С 02 F 1/64. Удаление ионов закисного железа из шахтных вод / Сано Масакацу. - Опубл. 04.08.83.
51. Лопатто Ю. С. Новый метод приготовления однородных ферро-магнитных порошков высокой степени дисперсности // ЖПХ. - 1959. - **32**, №12. - С.2796 - 2797.
52. А.с. 363665 СССР, МКИ С 01 G 49/08. Способ получения магнитной окиси железа / Н. И. Плотников - Опубл. 25.12.72.
53. Методы интенсификации процессов фильтрования осадков сточных вод / И. А. Вайнштейн, Л. Д. Кленышева, П. С. Майстренко, В. А. Холодный // Черная металлургия, 1982. - №22(930). - С.11 - 17.
54. Gardineer B. A., Sambucetti G. J. Obtaining Fe_3O_4 of high magnetic moment for magnetic inks // IBM Techn. Disclosure Bull. - 1974. - **17**, №6. - P. 1820.
55. Астанина А. Н., Руденко А. П. Механизм окисления закисного железа молекулярным кислородом в водном растворе // ЖФХ. - 1971. - **45**, №2. - С.345 - 351.
56. А.с. 394318 СССР, МКИ С 01 G 49/08. Способ переработки отработанных сернокислотных травильных растворов / И. А. Вайнштейн, Л. Д. Кленышева, Т. В. Онищенко. - Опубл. 22.08.73.
57. А.с. 827416 СССР, МКИ С 02 F 1/64. Способ очистки кислых железосодержащих вод / Ю. Ф. Будека. - Опубл. 07.05.81.
58. Астанина А. Н., Руденко А. П. Влияние кислот на гомогенное окисление иона Fe^{2+} молекулярным кислородом в водном растворе // ЖФХ. - 1971. - **45**, №2. - С. 352 - 356.
59. Беленький Е.Ф., Рискин И.В. Химия и технология пигментов. - Л.: Химия, 1974. - 656 с.
60. Кузьминых И. Н., Бабушкина М. Д. Окисление сульфата закиси железа в кислых водных растворах кислородом воздуха // ЖПХ. - 1955. - **28**, №6. - С.565 - 572.
61. Аксенов В. И., Волчков Г. Н. Об окислении ионов Fe^{2+} в железосодержащих промышленных сточных водах в присутствии серной и соляной кислот // В сб.: Охрана природных вод Урала. - Свердловск. - 1972. - Вып. 5. - С.80 - 82.

62. Мациевский Б. П., Докучаев А. Н., Лепинь Л. К. Кинетика окисления солей железа (II) кислородом в водных растворах в динамических условиях // Изв. АН Латв. ССР, сер. химическая. - 1965. - №4. - С.453 - 460.
63. Черная С. С., Мациевский Б. П. О механизме купрокатализа реакции $\text{Fe(II)}_{\text{aq}} + \text{O}_2$ в водных хлоридных растворах // Изв. АН Латв. ССР, сер. химическая. - 1980. - №4. - С.496 - 497.
64. Люлько В.В. Потенциометрическое исследование окисления хлористого железа кислородом // Изв. вузов. Химия и химическая технология. - 1962. - №6. - С.911 - 915.
65. Пат. 49-26657 Япония, МКИ С 02 С 5/04. Окисление двухвалентного железа, содержащегося в кислых сточных водах / Сайто Исаму. - Оpubл. 11.07.74.
66. Романова И.И. Очистка сточных вод гальванических производств за рубежом // Мат. семинара "Защита окружающей среды и техника безопасности в гальваническом производстве". - М. - 1982. - С.19-24.
67. Плотников Н. И. Некоторые вопросы очистки кислых сточных вод гальванических цехов // В сб.: Очистка водного и воздушного бассейнов на предприятиях черной металлургии. - М.: Металлургия, 1972. - Вып.1. - С.137 - 143.
68. Вайнштейн И. А., Кленышева Л. Д. Нейтрализация отработанных травильных растворов с получением уплотненного шлама. - В сб.: Очистка водного и воздушного бассейнов на предприятиях черной металлургии. - М.: Металлургия, 1972. - Вып.1. - С.143 - 148.
69. Ковалев В. В. Интенсификация электрохимических процессов водочистки. - Кишинев: Штиинца, 1986. - 136 с.
70. А.с. 1328356 СССР, МКИ С 09 С 1/24. Способ получения черного железисто-окисного пигмента / А. А. Бубнов, Ю. П. Кудрявский, Ю. Г. Распопов и др. - Оpubл. 07.08.87.
71. Кудрявский Ю. П., Юрейдлина Р. Г. Получение железисто-окисных пигментов из отходов титанового производства // Комплексное использование минерального сырья. - 1996. - №6. - С.68 - 73.
72. Влияние солевого состава на кинетику образования магнетита, его магнитную восприимчивость и магнитное обезвоживание / И. А. Вайнштейн, В. И. Конвисар, Л. Д. Кленышева, Н.Ф.Хворост // ЖПХ. - 1982. - 55, №1. - С.133 - 138.
73. Вайнштейн И. А., Куденко Г. А., Майстренко Г. С. К вопросу о нейтрализации промывных вод совместно с травильными растворами // В сб.: Очистка водного и воздушного бассейнов на предприятиях черной металлургии. - М.: Металлургия, 1974. - Вып 2. - С.124 - 127.

74. Мациевский Б. П., Черная С. С. Кинетика и механизм реакции окисления хлорида железа (II) кислородом в водных подкисленных растворах // Изв. АН Латв ССР. сер. химическая. - 1980. - №4. - С.439 - 444.
75. Структурообразование в связках на основе гидроксонитратов и гидрососульфатов железа (III) / Г. М. Барвинок, Н. Ю. Гармаш, М. К. Хрипун и др. // ЖПХ. - 1986. - **59**, №11. - С.2564 - 2567.
76. Сокольский Д. В., Дорфман Я. А. Катализ лигандами окислительно-восстановительных реакций в водных растворах. - Алма - Ата: Наука, 1972. - 336 с.
77. Кленышева Л. Д. Исследование процесса получения магнетита из железосодержащих серноокислотных растворов. Автореф. ... к.т.н., Харьков. - 1982. - 22 с.
78. Исследование процесса образования закиси - окиси железа при нейтрализации отработанных травильных растворов / И. А. Вайнштейн, С. М. Ивков, Л. Д. Кленышева, Н. Ф. Тимченко // В сб.: Очистка водного и воздушного бассейнов на предприятиях черной металлургии. - М.: Металлургия, 1978. - Вып.7. - С.34 - 38.
79. Пат. 1132979 Англия, МКИ С 01 С 03/14. A method of producing an ammonium salt and iron oxid from a solution of ferrous salt / Takata Shinya, Kishitaka Hisashi, Shimamura Yashihisa. - Опубл. 06.11.68.
80. Tamaura Yutaka, Chyo Gyong Sun, Katsura Takashi. The Fe_3O_4 - formation by the Ferrite Process : oxidation of the feactive $Fe(OH)_2$ suspension induced by sacrose // Water Research. - 1979. - **13**, №1. - P. 21 - 31.
81. А.с. 258289 СССР, МКИ С 01 В 5/02. Способ переработки серноокислотных железосодержащих отработанных растворов / С. И. Ремпель, Э. Е. Элик, В. А. Мухин. - Опубл. 03.12.69.
82. Пат. 3261665 США, МКИ С 01 С 05/09. Process for the treatment of waste sulfuric acid pickle liquor / Rathmell Richard K. - Опубл. - 19.07.66.
83. Основные направления утилизации отходов при химической обработке металлопроката / Л. В. Нестеренко, Т. В. Бардина, И. А. Фрисман и др. / Водоснабжение и сан. техника. - 1979. - №9. - С.9 - 11.
84. Технология нейтрализации железосодержащих растворов с утилизацией ценных компонентов / Н. И. Мартянова, В. Д. Рябов, И. В. Ильчак и др. // Тез. докл. Всесоюз. н.-техн. конф. "Состояние и перспективы перевода предприятий цветной металлургии на бессточные системы водопользования". - Алма-Ата, 1988. - С.136.
85. Пат. 4119536 США, МКИ С 02 С 5/04. Method of disposing of a ferrous - ion containing acidic aqueous waste by forming polycrystalline iron compound particles / K. Ywase, T. Takada, M. Kiyama. - Опубл. 10.10.78.
86. Терновцев В. Е., Пухачев В. М. Очистка промышленных сточных вод. - К.: Будівельник, 1986. - 120 с.

87. Золотова Е. Ф., Асс Г. Ю. Очистка сточных вод от железа, марганца, фтора и сероводорода. - М.: Стройиздат, 1975. - 176 с.
88. Кульский Л. А. Химия и технология обработки воды. - Киев, 1960. - 360 с.
89. Чалый В. П., Лукачина Е. Н. Исследование образования ферритов никеля, меди и цинка из гидроокисей // Изв. АН СССР. Неорганические материалы. - 1968. - 4, №2. - С.237 - 243.
90. Чалый В. П., Лукачина Е. Н. Изучение кинетики и механизма ферритообразования в системах гидроокиси металлов при старении / Материалы II межотраслевого совещания по методам получения и анализа ферритовых материалов и сырья для них. - М., 1968. - Ч.1. - С.153 - 160.
91. Рабкин Л. И., Соскин С. А., Эпштейн Б. Ш. Ферриты. Строение, свойства, технология производства. - Л.: Энергия. - 1968. - 384 с.
92. Цикоза Л. Т., Тарасова Д. В., Фенелонов В. Б. Пористая структура и механическая прочность окиси меди // Коллоидный журнал. - 1979. - 41, №5. - С. 947 - 953.
93. Влияние примесей Al, Cr, Pb, Cu, Mg, Na и K на свойства никель - цинковых ферритов / Б. Г. Гулида, Л. Я. Мондин, Г. Ф. Дерунец и др.// Материалы II межотраслевого совещания по методам получения и анализа ферритовых материалов и сырья для них. - М., 1968. - Ч.1. - С.205 - 217.
94. Получение и использование магнитных жидкостей с легированной феррофазой / М. Г. Ахалая, М. С. Какиашвили, Е. Р. Вольтер и др. // Тез. докл. XIII Рижского совещания по магнитной гидродинамике. - Саласпилс. - 1990. - Т.3. - С.181 - 182.
95. Магнитная очистка сточных вод, содержащих ионы тяжёлых металлов / И. Е. Манековская, П. Ф. Турчин, Н. В. Яцков и др.// Деп. в УкрНИИНТИ 14.03.91. - №349 – Ук - 91. - 19 с.
96. Радовенчик В. М. Исследование процессов и разработка методов очистки сточных вод с использованием магнитных частиц высокой дисперсности. Дисс. на соискание ... степени к.т.н. - К.: КПИ. - 1993.- 161 с.
97. Забулонский И. А. Реагент для очистки сточных вод на основе феррита меди // 13 Всесоюзный семинар “Химия и технология неорганических сорбентов”: Тез. докл. - Минск. - 1991. - С. 24.
98. Забулонский И. А., Бологова Ю. Р. Обезвреживание и утилизация высококонцентрированных медьсодержащих растворов / В сб.: Строительные материалы, изделия и санитарная техника. - К.: Будівельник, 1991. - Вып.14. - С. 97 - 99.
99. Поздняков А. К. Применение гидроксидов железа для очистки хромсодержащих стоков / Мат. семинара ”Очистка производственных сточных вод и утилизация осадков машиностроительной промышленности”. - М.: МДНТП. - 1988. - С. 14 - 17.

100. Алфёрова Л. А., Евтютова И. Н., Смирнов Е. М. Очистка высококонцентрированных сточных вод предприятий металлообработки от хрома (VI) и цинка с утилизацией образующихся осадков. - Там же. - С. 8 - 14.
101. Радовенчик В. М., Гомеля М. Д., Срібний Л. С. Очистка стічних вод від хроматів магніто-сорбційним методом / Тези Міжнародн. конф. по екології Карпатського регіону "CERECO-94". - Ужгород, 1994. - Ч.П. - С. P86.
102. Удаление тяжёлых металлов ферритным методом и характеристика образующихся осадков / Kim Byung-Kwan, Yoshino Kuni-hiko, Hasegawa Hiroshi, Yasui Itaru // J.Chem. Soc. Jap., Chem. and Ind. Chem. - 1988. - №3. - С. 351 - 356.
103. Терновцев В. Е., Сергеев Ю. С., Мезин Б. В. Очистка сточных вод гальванических производств магнетитом / В сб.: Строительные материалы, изделия и санитарная техника. - К.: Будівельник, 1988. - Вып.11. - С. 93-95.
104. О возможности магнитосорбционной очистки сточных вод / А. П. Вежанский, Н. В. Яцков, И. Б. Лозин и др. // Тез. докл. конф. "Региональные экологические проблемы Крыма и пути их решения". - Севастополь. - 1991. - С. 20 - 21.
105. Удаление ионов тяжёлых металлов из растворов ферритным методом / Ю. В. Топкин, И. Г. Рода, Н. В. Афиногенов, Н. Н. Прищеп // Химия и технология воды. - 1990. - 12, №10. - С. 896 - 897.
106. Рациональное использование и очистка воды на машиностроительных предприятиях / В. М. Макаров, Ю. П. Беличенко, В. С. Галустов, А. И. Чуфаровский. - М.: Машиностроение. - 1988. - 272 с.
107. Пат. 57-14918 Япония, МКИ С 02 F 1/62. Способ переработки растворов от процессов хромирования / М. Миухаси. - Оpubл. 27.03.82.
108. Rosinski H., Kurowski Z., Malej J. Zastosowanie separacji magnetycznej do usuwania związkow chromu i zelaza ze sciekow przemyslowych / Monogr. Pkrakow. - 1985. - №34,cz.2. - S.225-235.
109. Топкин Ю. В., Рода И. Г., Афиногенов Н. В. Удаление ионов тяжелых металлов из кислотно - щелочных сточных вод гальванического производства / Экологические проблемы в области гальванотехники: Тез. докл. межреспубл. науч.-техн. конференции. - К., 1991. - С.54-55.
110. Пат. 57-36040 Япония, МКИ С 02 F 1/70. Использование гидроксида двухвалентного железа для удаления хрома из сточных вод / Арика Кудзуо, Тани Ватару. - Оpubл. 02.08.82.
111. Пат. 2049544 Россия, МКИ В 01 J 20/30. Способ получения сорбента для очистки сточных вод от ионов тяжелых металлов / В. В. Федоров, Я. А. Гофман, В. Н. Зайцев, В. Н. Свиных. - Оpubл. - 10.12.95.
112. Сальмин Х. Очистка хромсодержащих сточных вод с использованием магнетита / Региональные экологические проблемы и пути их решения : Тез. докл. н.-техн. конференции. - Черкассы, 1990. - С.39.

113. Рохленко Д. А., Сокол В. А., Бромберг А. В. Регулирование дисперсности труднорастворимых осадков / Химические реактивы и препараты. - М.: ИРЕА. - 1969. - Вып.31. - С.455-474.
114. Хабаров О. С. Очистка сточных вод в металлургии. - М.: Металлургия, 1976. - 224 с.
115. Рискин И. В. Окисные соединения железа, получаемые при восстановлении нитробензола металлическим железом // ЖПХ. - 1946. - **19**, №5-6. - С. 569-576.
116. А. с. 436027 СССР, МКИ С016 49/06. Способ получения магнитной окиси железа / Н. И. Плотников, А. Ю. Климов. - Опубл. 15.07.74.
117. Технология коагулянтов. - Л.: Химия. - 1974. - 128 с.
118. Стендер В. В. Прикладная электрохимия. - Харьков.: Изд. ХГУ, 1961. - 540 с.
119. Nojiri Naohiro. Electronic ferrite formation system for heavy metal removal // J. Water Pollut. Contr. Fed. - 1980. - **52**, № 7. - P. 1898 - 1906.
120. Ковалев В. В., Банд М. И. Исследование сорбционной активности ферромагнитных осадков в процессах электрохимической очистки сточных вод / Матер. Всесоюз. совещ. "Адсорбенты и адсорбционные процессы в решении проблем охраны природы". - Кишнев. - 1986. - С. 91 - 92.
121. Заявка 57-159588 Япония, МКИ С 02 F 1/46. Удаление тяжелых металлов из щелочного раствора, содержащего соли железа (II) / Сано Масакацу. - Опубл. 01.10.82.
122. Глінка М. Л. Загальна хімія. - Київ: Вища школа, 1976. - 624 с.
123. Громов Б. В. Возможность окисления железа в растворах сульфата цинка с помощью кислорода воздуха // ЖПХ. - 1946. - **19**, №5-6. - С. 561 - 568.
124. Elmore W. C. Ferromagnetic colloid for studying magnetic structures // J. Phys. Rev. - 1938. - **54**, №4. - P. 309 - 310.
125. А.с. 833545 СССР, МКИ С 01 С 49/08. Способ получения ферромагнитной жидкости / Н. П. Матусевич, В. К. Рахуба, В. Б. Самойлов. - Опуб. 30.05.81.
126. Берковский Б. М., Медведев В. Ф., Краков М. С. Магнитные жидкости. - М.: Химия. - 1989. - 240 с.
127. Kiyama Masao. Commentary experiments on the formation of Fe₃O₄ precipitate from aqueous solution / Bull. Inst. Chem. Res. Kyoto Univ. - 1969. - **47**, №6. - P. 607 - 612.
128. Исследование кинетики образования коллоидных частиц магнетита / Е. Е. Бирик, О. В. Бузунов, Н. М. Грибанов, И. С. Лавров // ЖПХ. - 1979. - **52**, №7. - С. 1631 - 1632.
129. Основные закономерности синтеза высокодисперсного магнетита /Е. Е. Бирик, О. В. Бузунов, Н. М. Грибанов, И. С. Лавров // Тез. докл. IV

- Всесоюзной конференции по магнитным жидкостям. – Иваново. - 1985. - Т.1. - С. 45-46.
130. Получение и свойства высококонцентрированных феррожидкостей / Е. Е. Бибик, О. В. Бузунов, Н. М. Грибанов, В. Г. Гермашов // Материалы Всесоюзного семинара по проблемам намагничивающихся жидкостей. – М.: Изд-во Моск. ун-та, 1979. - С.8 - 9.
131. А.с. 342457 СССР, МКИ С 01 G 49/08. Способ получения окиси-закаиси железа / Н. И. Плотников, В. А. Артинников, В. К. Макаренко. - Оpubл. 25.03.78.
132. Асатиани З. Е., Чавчанидзе М. Г. Рентгенографические исследования высокодисперсных ферритов, используемых для приготовления магнитных жидкостей // Тез. докл. III конференции по применению магнитных жидкостей в биологии и медицине. - Сухуми. – 1989 - С.16.
133. Карякин Ю. В., Ангелов И. И. Чистые химические реактивы. - М.: Госуд. н.- техн. изд. хим. литературы. - 1955. - 583 с.
134. Полупромышленный способ получения ферромагнитных жидкостей / Е. Е. Бибик, Н. М. Грибанов, И. С. Лавров, И. Ю. Мишурич. - В сб.: Дисперсные системы и их поведение в электрических и магнитных полях. - Л. - 1976. - №1. - С.27 - 29.
135. Фертман В. Е. Магнитные жидкости : Справ. пособие. - Мн.: Выш. шк., 1988. -184 с.
136. Влияние температуры на получение высокодисперсного магнетита / Е. Е. Бибик, О. В. Бузунов, Н. М. Грибанов, А. А. Гринчишин // Тез. докл. Всесоюз. н.-техн. конференции "Проблемы феррогидродинамики в судостроении". – Николаев. – 1981. - С.20 - 21.
137. Радовенчик В. М., Гомеля Н. Д., Терещенко О. Н. Исследование процессов утилизации железосодержащих растворов ферритным методом // Экотехнологии и ресурсосбережение. - 1995. - №4. - С. 61 - 64.
138. Майоров М. М. Экспериментальное исследование магнитной проницаемости феррожидкости в переменном магнитном поле // Магнитная гидродинамика. - 1979. - №2. - С. 21 - 26.
139. А.с. 649657 СССР, МКИ С 01 G 49/08. Способ получения ферромагнитной жидкости / М. А. Берлин, В. А. Антипов, А. М. Цыбулевский, Н. Г. Пиндюрин. - Оpubл. 28.02.79.
140. Пат. 4094804 США, МКИ С 01 С 40/08. Method for preparing a water-base magnetic fluid / Shimoiizaka J. - Оpubл. 12.07.78.
141. Tanaka T., Tamagawa N. Magnetic properties of Fe-Co alloy fine particles // Jap. J. Appl. Phys. - 1967. - 6, №9. - P.1096 - 1100.
142. Пат. 3990981 США, МКИ Н 01 F 1/00. Water based magnetic inks and the manufacture thereof / Zlata Kovac, Somers and Barbara A. Gardineer. – Оpubл. 09.11.76.

143. Khalafalla S. E., Reimers G. W. Preparation of dilutionstable aqueous magnetic fluids // IEEE Trans. on Magnetics. - 1980. - **16**, №2. - P. 178 -183.
144. Gardineer B. A., Sambucetti G. I. Preparation of magnetite for use in magnetic ink printing // IBM Techn. Disclosure Bull. - 1974. - **17**, №6. - P. 1817 - 1819.
145. Щункевич Т. М., Лесникович А. И. Условия получения высокодисперсного магнетита для очистки воды от нефтепродуктов / Международ. конф. “Коллоидная химия в решении проблем охраны окружающей среды”. – Минск. - 1994. - С.73 - 74.
146. Исследование образования коллоидных частиц магнетита с использованием гамма-излучения. / Е. Е. Бирик, О. В. Бузунов, Н. М. Грибанов, А. А. Гринчишин // Тез. докл. Всесоюзн. н.-техн. конференции “Проблемы феррогидродинамики в судостроении”. – Николаев. – 1981. - С. 22.
147. А.с. 1028602 СССР, МКИ С 01G 49/08. Способ получения коллоидного раствора магнетита / М. Г. Ахалая, М. С. Какиашвили, В. П. Берия. - Опубл. 15.03.83.
148. Полупромышленный способ получения ферромагнитных жид-костей / Е. Е. Бирик, Н. М. Грибанов, И. С. Лавров, И. В. Мишуриц - В сб.: Дисперсные системы и их поведение в электрических и магнитных полях. - Л. - 1976. - №1. - С.27 - 29.
149. Оптимизация непрерывного процесса синтеза магнетита / В. А. Силаев, Е. Н. Бойкова, О. Н. Куркова, О. Л. Чернышев // Тез. докл. VI Всесоюзной конференции по магнитным жидкостям. - М. - 1991. –Т.1. - С.119 - 120.
150. Чалый В. П. Гидроокиси металлов. - К.: Наукова думка. - 1972. - 158 с.
151. Бирик Е. Е., Бузунов О. В, Грибанов Н. М. Исследование процесса получения высокодисперсного феррита кобальта // Тез. докл. VI Всесоюзной конференции по магнитным жидкостям. - М. - 1991. –Т.1. - С.24 - 25.
152. Kinichi Hasegawa, Toshihiko Sato. Particle - Size Distribution of CoFe_2O_4 Formed by the Coprecipitation Method // Journal of Applied Physics. - 1967. - **38**, №12. - P.4707 - 4713.
153. Schuele W. J., Deetscreek V. D. Preparation, Growth and Study of Ultrafine Ferrite Particles // Journal of Applied Physics. - 1961. - **32**, №3. - P.235 - 236S.
154. Oppgard A. L., Darnell F. J., Miller H. C. Magnetic Properties of Single - Domain Iron and Iron - Cobalt Particles Prepared by Borohydride Reduction // Journal of Applied Physics. - 1961. - 32, №3. - P.184S - 185S.
155. Sato T. Formation and magnetic properties of ultrafine spinel ferrites // IEEE Transactions on Magnetics. - 1970. - MAG-6, №4. - P. 795 - 799.
156. Чалый В. П., Новосадова Е. Б. Фазовые превращения в системе гидроокисей марганца (II), цинка и железа (III) // Изв. АН СССР. Неорганические материалы. - 1973. - **9**, №12. - С.2190 - 2194.

157. Вольски В., Политаньска У. Ферромагнитные продукты кипячения гидроокисей железа и никеля // ЖПХ. - 1966. - **39**, №8. - С.1700 - 1705.
158. Политаньска У. Ферромагнитные фазы в продуктах нагревания системы $Mg(OH)_2 - Ni(OH)_2 - Fe(OH)_3$ // ЖПХ. - 1977. - **50**, №10. - С.2247 - 2252.
159. Свиридов В. В., Каратаева Т. П. Особенности образования феррита магния из гидроокисей магния и железа // В сб.: Физические и физико-химические свойства ферритов. - Мн.:Наука и техника. - 1966. - С.32 - 38.
160. Влияние условий осаждения на состав, структуру и свойства гидроокисных ферритовых порошков / Е. Н. Лукачина, В. И. Стеценко, А. И. Гунченко и др. // Химическая технология. - 1979. - №3. - С.21 - 23.
161. Глинкин М. А., Зинатулина Н. М. Использование метода гальвано-коагуляции для очистки стоков от тяжелых металлов / Международная н.-техн. конференция “Экология химических производств”. - Мн.: РИЦ “Физинтер”. - 1994. - С.85 - 86.
162. Изучение растворения высокодисперсного феррита марганца в модельных системах методом ЭПР / М. С. Какиашвили, Л. А. Миминошвили, М. И. Тибагуа и др. // III конференция по применению магнитных жидкостей в биологии и медицине. – Сухуми. - 1989. - С.57 - 58.
163. Получение синтетического феррита при использовании отрабо-танного травильного раствора для очистки сточных вод гальванического производства / Ouyang Lun, Gao Nianying // Хуаньцзин кюсюэ, J. Environ. Sci. - 1984. - **5**, №6. - С.59-61. Цит. по РЖХимия, 1985. - 15ИЗ75.
164. Очистка промышленных сточных вод методом ферритизации / Е. Г. Ризо, С. Н. Дмитриев, Г. Г. Рудзский, М. К. Негматов // В сб.: Методы и сооружения для очистки и доочистки сточных вод и систем водопользования. - Л.:ЛИСИ, 1988. - С. 74 - 79.
165. Ферритизация анионитов в восстановительной щелочной среде / Г. К. Имангазиева, Ю. Н. Свядош, Н. Я. Любман и др. // В сб.: Синтез и применение ферромагнитных сорбентов. - Алма-Ата. - 1971. - Вып.5. - С.85 - 88.
166. Лурье Ю. Ю. Расчетные и справочные таблицы для химиков. - М.: Госхимиздат, 1947. - 331 с.
167. Растворимость магнетита в кипящей воде высокой температуры / А. М. Стырикович, О. И. Мартынова, И. Ф. Кобяков и др. // Теплоэнергетика. - 1971. - №7. - С. 82 - 84.
168. О применимости топохимической модели растворения некоторых окислов в кислотах / И. Г. Горичев, Ф. Т. Ашхаруа, С. К. Вайнман, Н. Г. Ключников // ЖФХ. - 1976. - **50**, №6. - С. 1610 - 1613.
169. Подобаев Н. И. О природе потенциала магнетитового электрода в кислых средах / Тез. докл. III Респуб. н.-техн. конференции “Химическая и электрохимическая обработка проката”. – Днепропетровск. - 1983. - С.63 - 64.

170. Шутько А. П., Радовенчик В. М., Гомеля Н. Д. Оптимальные условия применения магнетита в процессах водоочистки // Химия и технология воды. - 1994. - **16**, №1. - С. 58 - 61.
171. Исследование растворимости тяжелых металлов, входящих в состав ферритов / Kondoh Masaki, Nakashima Nobuaki, Hirasawa Terutaka // Mizu kankyo gakkaiishi = J. Jap. Soc. Water Environ. - 1992. - **15**, №5. - P. 313 - 320. Цит. по РЖХимия, 1993. - 21И294.
172. Комиссарова Т. Е., Барсукова А. М. Определение некоторых свободных окислов в ферритах / Материалы II межотраслевого совещания по методам получения и анализа ферритовых материалов и сырья для них. - М. - 1969. - Ч. II. - С. 19 - 30.
173. Заявка 52-84198 Япония, МКИ С 01 G 49/02. Активированный фер-рит / Тото Гайдзи, Накура Торао, Окадзаки Сюдзи. - Опубл. 13.07.77.
174. Заявка 52-86974 Япония, МКИ В 01 J 1/00. Сорбент для очистки сточных вод от ионов тяжелых металлов / Тото Гайдзи, Сэкидо Сиро, Абэ Юдзи. - Опубл. 20.07.77.
175. Шутько А. П., Радовенчик В. М., Гомеля Н. Д. Исследование сорбционной способности синтетического магнетита // Химия и технология воды. - 1994. - **16**, №3. - С. 71 - 76.
176. Некоторые аспекты механизма стабилизации гидросуспензий магнетита / Л. А. Демина, М. А. Лунина, А. А. Хачатурян, В. К. Кожинская // Материалы III Всесоюзной школы-семинара по магнитным жидкостям. - М. - 1983. - С. 79 - 80.
177. Иванова О. И. Адсорбционные взаимодействия при стабилизации магнитной фазы / Тез. докл. V Всесоюзной конференции по магнитным жидкостям. - М. - 1988. - Т. I. - С. 108.
178. Kaiser R., Miskolczy G. Magnetic Properties of Stable Dispersions of Subdomain Magnetite Particles // J. Appl. Phys. - 1970. - **41**, №3. - P. 1064 - 1072.
179. Исследование взаимодействия олеиновой кислоты с высокодис-персным магнетитом в МЖ / Т. М. Шункевич, В. Н. Науменко, С. А. Воробьева, А. И. Лесникович // Тез. докл. V Всесоюзной конференции по магнитным жидкостям. - М. - 1988. - Т. I. - С. 154 - 155.
180. Ахалая М. Г., Какиашвили М. С., Вольтер Е. Р. Электронные поверхностные состояния в частицах феррофазы магнитных жидкостей / Тез. докл. IV Всесоюзной конференции по магнитным жидкостям. - Иваново. - 1985. - Т. I. - С. 14 - 15.
181. Какиашвили М. С., Вольтер Е. Р. Влияние защитных оболочек и кислорода на микроструктуру дисперсных частиц магнитных жидкостей / Сб.: Структурные свойства и гидродинамика магнитных коллоидов. - Свердловск. - 1986. - С. 35 - 43.

182. Лунина М. А., Хачатурян А. А. Влияние температуры и состава среды на стабилизацию дисперсного магнетита в процессе синтеза магнитных жидкостей / Тез. докл. V Всесоюзной конференции по магнитным жидкостям. – М. - 1988. - Т.1. - С.164.
183. Шипко М. Н., Белоногова А. К., Подтяжкин Е. Я. Исследования поверхностных состояний коллоидных частиц оксидов железа методом ЯГР - спектроскопии / Там же , Т. 2. - С. 146 - 147.
184. К вопросу об адсорбции олеиновой и стеариновой кислот на магнетите в синтезе магнитных жидкостей / Л. А. Бобко, А. Б. Нечаева, Т. Г. Брагина, С. И. Новикова // Тез. докл. VI Всесоюзн. конференции по магнитным жидкостям. - М. – 1991. - Т. I. - С.28 - 29.
185. Матусевич Н. П. Получение ферромагнитных жидкостей на воде / В сб.: Проблемы механики магнитных жидкостей. – Минск. - 1981. - С. 3 - 10.
186. О воздействии агрессивных сред на устойчивость магнитных жидкостей / Л. А. Бобко, Н. И. Дюповкина, Л. К. Глухова и др. // Тез. докл. VI Всесоюзн. конференции по магнитным жидкостям. - М. - 1991. - Т. I. - С. 26 - 27.
187. Massart R. Preparation of aqueous magnetic liquids in alkaline and acidic media // IEEE Trans. Magnetics. - 1981. – MAG-17, №2. - P.1247 - 1248.
188. Грануляция гексаферрита бария в растворах простых эфиров целлюлозы / Г. С. Скок, Е. Е. Бибик, Е. А. Соколова и др. // В сб.: Дисперсные системы и их поведение в электрических и магнитных полях. - Л. - 1976. - №1. - С. 44 - 48.
189. Ахалая М. Г., Вольтер Е. Р., Какиашвили М. С. Исследование фотостабилизации коллоидного магнетита // Тез. докл. VI Всесоюзн. конференции по магнитным жидкостям. - М. - 1991. - Т. I. - С. 14 - 15.
190. Духин С. С., Дерягин Б. В. Электрофорез. - М.:Наука, 1976. - 328 с.
191. Григоров О. Н. Электрокинетические явления. – Л.: Изд-во Ленингр. ун-та. – 1973. – 198 с.
192. Электроповерхностные явления и электрофильтрование / С. С. Духин, В. Р. Эстрела-Льопис, Э. К. Жолковский. – К.: Наук. думка. – 1985. – 287 с.
193. Кушка А. Н. Влияние электрокинетического потенциала ферромагнитных смесей на процесс гетерокоагуляции / В сб.: Строительные материалы, изделия и санитарная техника. - 1990. -Вып. 13. - С. 88 - 91.
194. Ахалая М. Г., Вольтер Е. Р., Какиашвили М. С. Исследование фотостабилизации коллоидного магнетита // Тез. докл. VI Всесоюзн. конференции по магнитным жидкостям. - М. - 1991. - Т. I. - С. 14 - 15.
195. Шипко М. Н., Белоногова А. К., Неверов И. В. Кристаллохимические и магнитные свойства магнетита в магнитной жидкости. / V Всесоюзное совещание по физике магнитных жидкостей. – Пермь. - 1990. - С.131 - 132.

196. Jolivet J. P., Massart R., Fruchart J. M. Synthèse et physicochimie de colloïdes magnétiques non surfactés en milieu aqueux / *Nouv. J. Chim.* - 1983. - 7, №5. - P.325 - 331.
197. Sawa Toshio, Izumi Kenkichi. Formation of oxides and hydroxides of iron in ultra pure water / *World Congr. III Chem. Eng., Tokyo, Sept.21-25, 1986.* - Vol.2, S.1., s.a. 996 - 999. Цит. по РЖХимия, 1988. - 7И330.
198. De Latour C., Kolm H. Magnetic separation in water pollution control – II // *IEEE Transactions on Magnetics.* - 1975. - MAG-11, №5. - P.1570 - 1572.
199. Пат. N 4025611 США, МКИ С ОI G 49/02. Способ получения сверхтонкого порошка магнетита / Ф. Монтино, К. Монферрато, Л. Коломбо, Д. Сирони. - Опубл. 27.05.77.
200. Пат. N 4024232 США, МКИ С ОI G 49/02. Способ получения магнетита с регулируемым размером частиц, исходя из растворов закисного сульфата железа / А. Гарлери, А. Геддо, Д. Марзиано, Б. Вивиани. - Опубл. 17.05.77.
201. А.с. 1175876 СССР, МКИ С 02 F 1/58. Способ получения реагента для очистки сточных вод / И. А. Вайнштейн, Л. Д. Кленышева, А. Б. Задорожная и др. - Опубл. 30.08.85.
202. Магнитостатические свойства коллоидов магнетита / Е. Е. Бибик, Б. Я. Матыгуллин, Ю. Л. Райхер, М. И. Шлиомис // *Магнитная гидродинамика.* - 1973. - № I. - С. 68 - 73.
203. Фертман В. Е. Магнитные жидкости - естественная конвекция и теплообмен. - Мн. : Наука и техника, 1978. - 208 с.
204. Кленышева Л. Д., Задорожная А. Б., Бунтури И.Н. Методы интенсификации разделения суспензии гидроксидов железа // *Экотехнологии и ресурсосбережение.* - 1994. - №5-6. - С.87 - 91.
205. А.с.1682317 СССР, МКИ С 01 G 49/08. Способ получения игольчатого оксида железа / В. В. Попов, М. В. Кирко, Е. Ф. Левина и др. - Опубл. 07.10.91.
206. Preparation of monodisperse magnetite sols in W/O microemulsion / G. Masao, K. Kijiro, K. Kazuhiko, K. Agao // *J. Colloid. and Interface Sci.* - 1983. - 93, №1. - P.293 - 295.
207. Блум Э. Я., Майоров М. М., Цеберс А. О. Магнитные жидкости. - Рига: Зинатне, 1989. - 216 с.
208. Элик Э. Е., Ремпель С. И. Уменьшение объема шлама при нейтрализации сточных вод производства двуоксида титана / *Изв. вузов. Строительство и архитектура,* 1970. - №9. - С. 112 - 115.
209. Правила приймання стічних вод підприємств у систему каналізації м. Києва: розпорядження КМДА від 18.06.2003 №1073. – К., 2003. – 20 с.
210. Лурье Ю. Ю. Аналитическая химия промышленных сточных вод. – Л.: Химия. – 1984. – 445 с.

211. Методика исследования сточных вод: Завод сухих элементов “Сириус”. – Клайпеда, 1981. – 21 с.
212. Майоров М. М. Экспериментальное исследование магнитной проницаемости феррожидкости в переменном магнитном поле // Магнитная гидродинамика. - 1979. - №2. - С. 21 - 26.
213. Радовенчик В. М., Коростягинец В. Д., Иваненко Е. И. Исследование эффективности выделения ионов железа из водных растворов ферритным методом // Химия и технология воды. – 2001. – 23, № 2. – С. 172 – 176.
214. Радовенчик В. М., Иваненко Е. И. Очистка низкоконцентрированных железосодержащих вод ферритным методом // Химия и технология воды. – 21, № 5. – С. 534 – 540.
215. Радовенчик В. М., Гомеля Н. Д., Терещенко О. Н. Исследование процессов утилизации железосодержащих растворов ферритным методом // Экотехнологии и ресурсосбережение. – 1995. – № 4. – С. 61 – 64.
216. Радовенчик В. М., Иваненко Е. И., Коростягинец В. Д. Совместная утилизация железо- и хромсодержащих растворов // Экотехнологии и ресурсосбережение. – 2001. – № 1. – С. 36 – 38.
217. Магнитная очистка сточных вод, содержащих ионы тяжелых металлов / И. Е. Манковская, П. Ф. Турчинин, Н. В. Яцков и др. // Деп. в УкрНИИНТИ 14.03.91. - № 349 – Ук – 91. – 19 с.
218. Радовенчик В. М., Иваненко О. І. Очистка стічних вод від іонів нікелю феритним методом // Наукові вісті НТУУ „КПІ”. – 2001. – № 3. – С. 140 – 143.
219. Радовенчик В. М., Иваненко О. І. Очищення стічних вод від іонів заліза та цинку // Проблеми збору, переробки та утилізації відходів: 36.наук.ст. / ОЦНТЕІ – Одеса. – 2001. – С. 285 – 289.
220. Каданер Л. И. Справочник по гальваностегии. – К.: Техніка, 1976. – 254 с.
221. Кузнецов Ю. В., Щebetковский В. Н., Трусев А. Г. Основы очистки воды от радиоактивных загрязнений. – М.: Атомиздат, 1974. – 360 с.
222. Радовенчик В. М., Терещенко О. Н., Прусс Л. Л. Извлечение изотопов ¹³⁷Cs из водных растворов ферритным методом // Экотехнологии и ресурсосбережение. – 1998. – №2. – С. 60 – 62.
223. Гомеля Н. Д., Терещенко О. Н. Повышение эффективности очистки воды от радиоизотопов Cs-137 и Sr-90 // Экотехнологии и ресурсосбережение. – 1998. – № 4. – С. 44 – 46.
224. Шульга Е. А. К вопросу о сорбционных свойствах смешанных ферроцианидов // Журнал неорганической химии. – 1964. – т. 9. – С. 2782.
225. О применимости топомимической модели растворения некоторых окислов в кислотах / И. Г. Горичев, Ф. Г. Агихаруа, С. К. Вайнман, Н. Г. Ключников // Журнал физической химии. – 1976. – 50, № 6. – С. 1610 – 1613.

226. Забулонский И. А. Реагент для очистки сточных вод на основе феррита меди // 13 Всесоюз. семинар „Хим. и технол. неорган. сорбентов”, Минск, февр., 1991: Тез. доклад. / НИИ физ.-хим. пробл. Белорус. гос. ун-та. – Минск, 1991. – С. 24.
227. Priestley A. P. Water treatment with recyclable magnetic microparticles // *Magn. Separ. News.* - 1983. - №1. - P.5 - 19.
228. Гигиеническая оценка новой технологии обезвреживания гальванических отходов / М. И. Чубирко, Г. М. Басова, Л. С. Карпушина и др. // *Гигиена и санитария.* - 1996. - №1. - С.12-13.
229. Wrede D. V. Neutralisation und Verfestigung von problemschlamm und deren Verwertung // *Wasser und Boden.* - 1985. - **37**, №12. - S.592 - 594.
230. Очистка сточных вод промышленных предприятий с регенерацией ценных и полезных компонентов / Инженерное обеспечение объектов строительства. - М.:ВИНИТИ. - 1984. - Сер.9. - Вып.4. - 51 с.
231. Yoneda N., Ito S., Kobayashi S. Magnetic separation of heavy metal ions in water // *Proc. 10th World Congr. Metal Finish.*, Kyoto, 1980. – Tokyo, 1980. – P. 482 – 485.
232. Картоотека ASTM. Powder Diffraction File: Alphabetical Index Inorganic Compounds, 1977. – International Centre for Diffractional Data. – 1601 Park Lane, Swarthmore, Pennsylvania 19081 U.S.A.
233. Макаров В. М. Комплексная переработка и использование осадков сточных вод гальванических производств / Всесоюзн. н. - техн. совещание “Вторичные ресурсы - резерв экономики и улучшения окружающей среды” – Сумы. - 1987. - С.91 - 93.
234. Железооксидные пигменты из отходов гальванических производств / В. М. Макаров, Г. В. Якунина, Г. М. Гайдученя, И. Л. Гершликович // *Лакокрасочные материалы и их применение.* - 1988. - №1. - С.69 - 70.
235. Утилізація шлаків травільних відділень / І. Ляхович, З. Серкова, І. Вайнштейн та ін. // *Будівельні матеріали та конструкції.* – 1974. - № 3. - С.26.
236. Создание малоотходной технологии комплексной переработки технологических растворов металлообрабатывающих производств / В. М. Таран, Н. М. Варламова, Р. И. Любивая и др. // *Респ. н.-техн. конф. “Замкнутые технологические системы водоиспользования и утилизация осадков сточных вод в промышленности”.* - Кишнев. - 1985. - С.108.
237. Anderson M. A., Tejedor-Tejedot M. J., Stesnforth R. R. Influence of aggregation on the uptake kinetics of phosphate by goethite // *Environ. Sci. and Technol.*, 1985. - **19**, №7. - P.632 - 637.
238. Чоп М. Ю., Пашенко А. А. Высокожелезистые металлургические шлаки в керамических массах // В сб.: *Строительные материалы из попутных продуктов промышленности.* - Л.: ЛИСИ, - 1988. - С. 39-42.

239. Аксенов В. И., Галкин Ю. А., Лотош В. Е. Некоторые вопросы подготовки осадков производственных сточных вод с целью их утилизации / Мат. семинара “Технология обработки осадков природных и сточных вод“. - 1990. - С. 53 - 60.
240. Использование отходов очистки сточных вод в производстве строительной керамики / Н. Г. Олефиренко, Ю. Л. Пирусян, Ю. Д. Трусова и др. // Стекло и керамика. - 1986. - № 6. - С.3 - 4.
241. Утилизация осадков от электрокоагуляционной очистки сточных вод гальванического производства / А. И. Иваненко, Е. И. Соловьева, В. М. Коротков, Г. С. Шевякова // Респ. н.-техн. конф. “Замкнутые технологические системы водоиспользования и утилизация осадков сточных вод в промышленности”. – Кишнев. - 1985. - С.23-24.
242. Мухамеджанова М. Т., Иркаходжаева А. П., Сиражиддинов Н. А. Железосодержащие отходы - сырье для получения нефритовых глазурей // Стекло и керамика. - 1989. - №1. - С.3.
243. Койфман Н. М., Френкель Б. Н. Использование новых видов отходов в производстве стекла // Стекло и керамика. - 1985. - №10. – С. 28 - 29.
244. А. с. 881102 СССР, МКИ С 09 С 1/24. Способ получения коричневого железистоокисного пигмента / Е. А. Индейкин, В. М. Макаров, А. П. Юсова и др. - Оpubл. 15.11.81.
245. Пат. 53 - 36950 Япония, МКИ С 02 С 5/02. Удаление ионов железа и других металлов из кислых водных растворов / Тода Кодзи, Харииси Нонао. - Оpubл. 05.10.78.
246. Никольская Н. А. Получение высокопрочных бетонов на основе магнитной жидкости / Тез. докл. Всесоюз. н.-тех. конференции “Проблемы феррогидродинамики в судостроении “. – Николаев. - 1981. - С.69.
247. Утилизация и иммобилизация различных токсичных отходов / П. В. Кривенко, Ж. В. Скурчинская, А. Г. Гелевера и др. // Эко-техно-логии и ресурсосбережение. - 1997. - №5. - С.62 - 66.
248. Комплексная оценка технологий утилизации осадков сточных вод гальванических производств / С. С. Тимофеева, А. Н. Баранов, А. Э. Балаян, А. Д. Зубарёва // Химия и технология воды. - 1991. - 13, № 1, - С. 68 - 71.
249. Утилизация шламов очистки сточных вод гальванических производств / О. А. Суржко, В. П. Ратькова, В. И. Семёнов, А. Г. Потехин // Мат. семинара “Технология обработки осадков природных и сточных вод “. - 1990. - С. 46 - 49.
250. Никитина О. И., Никитин В. И., Езерский В. А. Утилизация осадков гальваностокков при производстве глинистого кирпича // Научно-практ. конф. “Внедрение безотходных и малоотходных технологий - путь к решению экологических проблем”. – Минск. - 1988. - С.105 - 107.

251. Глинина Л. А., Миронов В. С. Использование осадков гальванических отделений в производстве керамических изделий // Респ. н.-техн. конф. "Замкнутые технологические системы водоиспользования и утилизация осадков сточных вод в промышленности". – Кичнев. - 1985. - С.118-119.
252. Утилізація шламів травильних відділень / І. Ляхович, З. Серкова, І. Вайнштейн та ін. // Будівельні матеріали та конструкції. – 1974. - № 3. - С.26.
253. Możliwości wykorzystania osadów pogalwanicznych / M. Pikulska, A. Lis, P. Majewski, F. Tuznik // Powt. ochr. - 1988. - 16, №5-6. - С.84 - 87.
254. Kozelj B., Vuk D. Termična imobilizacija galvanshina muljev // Nova proizvod. - 1985. - 35, №3/6. - Р.81 - 83.
255. Использование гидроксидных осадков машиностроительных заводов в производстве строительной керамики /Л. А. Глинина, В. С. Миронов, С. Ф. Туматов, В. Н. Шапкин // В сб.: Технология физико-химической очистки промышленных сточных вод, анализ, контроль и регулирование процессов очистки. - М. - 1985. - С.36-38.
256. Использование отходов очистки сточных вод в производстве строительной керамики / Н. Г. Олефиренко, Ю. Л. Пирусян, Ю. Д.Трусова и др. // Стекло и керамика. - 1986. - № 6. - С.3 - 4.
257. Ратькова В. П., Суржко О. А., Рязанова Т. Ф. Утилизация шламов гальванических цехов в производстве облицовочных плиток // Мат. семинара "Очистка производственных сточных вод и утилизация осадков машиностроительной промышленности". - М., 1988. - С.153-155.
258. Кучерова Э. А., Паничев А. Ю., Федорова С. В. Утилизация осадков сточных вод машиностроительных предприятий в производстве стеновой керамики // Там же. - С.151 - 152.
259. Тацки Л. Н., Федорова С. В., Балановский И. А. Утилизация осадков сточных вод машиностроительных предприятий при производстве керамзита / Там же. - С.156-158.
260. Сухов Ю. В., Коренькова С. Ф., Шеина Т. В. Заменитель извести в строительных растворах // Строительные материалы. – 1989. - №1. - С.14 - 15.
261. Оптимизация затрат на утилизацию некондиционных железосодержащих отходов черной металлургии / В. Г. Братчиков, О. П. Островский, А. Г. Злобин и др. // Всесоюзн. н. - техн. совещание "Очистка природных и сточных вод". - М. - 1989. - С.199 - 200.
262. Использование ферритно-кальциевого шлака в качестве железосодержащего компонента при производстве портландцементного клинкера / В. П. Шелудько, В. Е. Каушанский, С. Н. Ежова, Н. Г. Кондакова // Тр. ГосВНИИ цементной промышленности. - 1986. - №89. - С.21-27.
263. Топкин Ю. В., Рода И. Г., Афиногенов Н. В. Вторичное использование ферритных осадков после обезвреживания промывных вод в гальванотехнике

- // Тез. док. зональной конференции "Прогрессивная технология и вопросы экологии в гальванотехнике". – Пенза. – 1990. – С.68.
264. Топкин Ю. В., Рода И. Г., Афинагенов Н. В. Удаление цветных металлов ферритным методом из сточных вод гальванических производств / Всесоюз. н.-техн. конференция "Состояние и перспективы перевода предприятий цветной металлургии на бессточные системы водопользования". - Алма-Ата. - 1988. - С.166 - 167.
265. Лисицин С. М., Брюханов Л. В., Могилевская С. Р. Использование ферромагнитных материалов в магнитно-порошковой дефектоскопии / Материалы II Межотраслевого совещания по методам получения и анализа ферритовых материалов и сырья для них. - М. - 1968. – С.258 - 265.
266. Блум Э. Я. Практическое применение магнитных жидкостей // Десятое рижское совещание по магнитной гидродинамике: Тез.докл. – Саласпилс. - 1984. - С.8 - 12.
267. Магнитные жидкости - состояние и перспективы применения в машиностроении // Механизация и автоматизация производства.- 1990. - № 4. - С.1 - 39.
268. Гексаферрит бария на основе отходов гальванических производств / А. С. Власов, И. Г. Степанчикова, С. В. Макаров и др. // Стекло и керамика. - 1987. - № 4. - С. 5-6.
269. Получение магнитных материалов из шламов очистки сточных вод гальванических производств / И. Г. Степанчикова, С. В. Макаров, В. А. Зайцев, А. С. Власов // В сб.: Очистка сточных вод и регенерация ценных компонентов. - М. – 1990. - С. 45 - 50.
270. Новый метод диспергирования пигментных суспензий / В. А. Абросимов, Ю. Н. Кузнецов, В. Н. Ляпунов и др. // Лакокрасочные материалы и их применение. - 1980. - № 4. - С. 41- 42.
271. Kempf H. Des ferrites absorbantes a partir de dechets toxiques // Usin Nonv. - 1990. - № 2274. - P.58 .
272. Заявка 52 - 124465 Япония, МКИ С 016 49/00. Удаление металлов из сточных вод в виде ферритов / Канамори Масару, Кадзикава Мики, Такаидзава Хидэо. - Оpubл. 19.10.77.
273. Епифанов Ю. В., Ульченко А. М., Мельничук А. К. Получение легирующих добавок для металлургии из осадков гальванических производств / Межреспубл. н.-техн. конференция "Экологические проблемы в области гальванотехники". – К. - 1991. - С.99 - 100.
274. Харламова Т. А., Митатова Н. И. Электрохимическая очистка сточных вод от красителей и поверхностно-активных веществ // Химическая промышленность. - 1986. - № 4. - С.14-18.

275. Величкин В. П., Бунькова Н. Л. Утилизация продуктов очистки сточных вод, содержащих Cr^{6+} // Межреспубл. н.-техн. конференция "Экологические проблемы в области гальванотехники". - К. - 1991. - С. 98 - 99.
276. Перспективы утилизации отходов производства при очистке гальваносточков / В. П. Величкин, И. А. Арнова, Н. Л. Бунькова, Н. И. Ходорская // Тез. докл. межрегиональн. н.-техн. конф. "Технологические и экологические проблемы защиты металлов от коррозии". - Иркутск - 1991. - С. 33-34.
277. Корюкова В. П., Ковальчук Л. И., Щипкова Н. Н. Синтез сорбентов на основе шламов производства пигментов // IX семинар "Химия и технология неорганических сорбентов". - Пермь. - 1985. - С.42-43.
278. А.с. 2060962 Россия, МКИ С 02 F 1/62. Способ очистки сточных вод от ионов тяжелых металлов / Б. Н. Зюльков, В. М. Хорошкин, В. Н. Малышева, Ф. П. Андреева. - Опубл. 27.05.96.
279. Использование гальваншламов для изготовления селективных ионообменных материалов / М. В. Зильберман, Е. Г. Налимова, И. А. Елизарова, Л. Ф. Гафиева // Тез. докл. междунар. конф. "Загрязнение окружающей среды: проблемы токсикологии и эпидемиологии". - Пермь. - 1993. - С.52-53.
280. Линецкая И. М. Утилизация отходов гальванического производства // Водоснабжение и сан. техника. - 1991. - № 10. - С. 6 - 7.
281. А.с. 1303560 СССР, МКИ С 02 F 1/78. Способ очистки цианосодержащих сточных вод / Н. Б. Сократова, В. Н. Дружинин, Г. Я. Алибеков и др. - Опубл. 15.04.87.
282. Козак С. И., Никипанчук М. В. Влияние некоторых оксидов металлов на процесс жидкофазного окисления октена-1 / Вестник Львов. политехн. ин-та. - №149 // Химия, технология веществ и их применение. - Львов: Вища школа. - 1981. - С.29-32.
283. Крутиков П. Г., Чешун А. В., Рагулин В. В. О каталитической активности окислов железа в реакции разложения перекиси водорода // ЖПХ. - 1984. - 57, №4. - С.779 - 784.
284. Приготовление и исследование катализаторов глубокого окисления на пористых металлических носителях / О. Н. Коваленко, П. Г. Цырульников, В. В. Поповский и др. // ЖПХ. - 1984. - 57, №4. - С.793 - 796.
285. Исследование фазового состава катализатора синтеза аммиака типа СА-1Н методом локального рентгеноспектрального анализа / Т. В. Сапрыкина, П. Д. Рабина, М. Г. Чудинов и др. // Кинетика и катализ. - 1976. - 17, №3. - С.723 - 729.
286. Заявка 3608635 ФРГ, МКИ В 01 D 53/56. Реактор для каталитической очистки отходящих газов / Х. Швирс, Г. Форстер, Ф. Драгх и др. - Опубл. 17.09.87.

287. Василенко Н. Ю., Васильева И. В. Использование отходов травильного процесса черной металлургии / Тез. докл. III Республ. н.-техн. конф. "Химическая и электрохимическая обработка проката". - Днепропетровск. - 1983. - С.19.
288. Нерworth M. T., Bechstead L. W. Chrominum recovery from electroplating sludge // Plat. And Surface Finish. - 1989. - **76**, №11. -P.55 - 52.
289. Phule P. P., Dexit S., Mallikarjunan R. The recovery of principal metal values from metal finishing hydroxide sludge // Indian J. Technol. - 1985. - **23**, №12. - P.462 - 464.
290. Пат. 4572822 США, МКИ С 01 В 03/02. Извлечение металлов из промышленных отходов / Дова Менинд. - Оpubл. 25.02.86.
291. А.с. 221608 ЧССР, МКИ С 02 G 11/10. Способ ликвидации шламов гальванических цехов / В. Римл. - Оpubл. 15.05.85.
292. Brooks C. S. Waste metal recovery case histories / Proc. 41 st. Ind. Waste Conf., West Lafayette, Ind., May 13-15, 1986". - Chelsea, Mich., 1987. - P. 647-651.
293. Renard D. E. Metal recovery from leached plating sludge // Plat. and Surface Finish., 1987. - 74, №10. - P.46-48.
294. А.с. 254463 ЧССР, МКИ С 02 F 01/46. Zpusob separace kovu z odpadnich polymetalickykh kalu v kovoprumsly / V. Ruml, M. Soukup, K. Gruner. - Оpubл. 15.09.88.
295. Регенерация ценных продуктов из концентрированных железосодержащих сточных вод с помощью комплексонов / Е. Н. Овчинникова, Е. М. Смирнов, В. Н. Трофимов, Л. А. Алферова // В сб.: Физико-химическая очистка и методы анализа промышленных сточных вод. - М. - 1988. - С.30-32.
296. Овчинникова Е. Н., Смирнов Е. М., Трофимов В. Н. Использование комплексонов НТФ для очистки высококонцентрированных сточных вод от железа // Очистка производственных сточных вод и утилизация осадков машиностроительной промышленности. Мат. семинара. - М. - 1988. - С.18-23.
297. Николаева Т. Д., Колесников В. А. Извлечение цветных металлов из шлама гальванических производств // Межреспубл. н.-техн. конференция "Экологические проблемы в области гальванотехники". - К. - 1991. - С.96 - 97.