


**C****6**

CARBON

12,011 0,48 0,77

2,25  $2s^2 2p^2$  11,26 +4 0,29 +2  
-4**Fe****26**

IRON

55,847 4,65 1,26

7,874  $3d^6 4s^2$  7,893   +6 $\delta$   $\gamma$   $\alpha$  +3 0,79

+2 0,92

FRANTSEVICH INSTITUTE FOR PROBLEMS OF MATERIAL SCIENCE  
OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF UKRAINE

INSTITUTE OF ENVIRONMENTAL GEOCHEMISTRY OF THE  
NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF UKRAINE

O. M. Lavrynenko

**THE PHASE FORMATION PROCESSES INTO A SHORT-  
CIRCUITED GALVANIC COUPLE IRON (ST3)-CARBON  
(COKE) SYSTEM IN WATER MEDIUM**

**The reviewers:**

**B. G. Shabalin** – Head of the Radiogeochemistry Department of the State Institution «Institute of Environmental Geochemistry» of the National Academy of Sciences of Ukraine, Doctor of Geological Sciences, Senior Researcher

**Y. K. Pirskiy** – Head of the Laboratory of Electrochemical Energy Materials, Institute of General and Inorganic Chemistry of the National Academy of Sciences of Ukraine, Doctor of Chemistry, Senior Researcher

**Abstract**

The monograph presents the results of an experimental study of the galvanic coagulation phase formation process in the system of short-circuited galvanic contacts iron – carbon (coke) that was carried out on the current model of industrial galvanocoagulator, water permeability and model solutions of inorganic salts hydroxide structures in situ. The influence of the galvanocoagulation parameters on the phase composition and mass of the formed precipitate, the value of the hydrogen index and the chemical composition of the dispersion medium are established. The conditions of the galvanic contact system transition to the steady state are discovered and the influence of the operating time of the iron component on the chemical and phase composition of the formed pulp is determined. Physicochemical and colloid-chemical mechanisms of phase formation in the system of short-circuited galvanic pair steel-3 – coke are revealed. The separation possibility of dispersed products of galvanic coagulation process by adaptation of traditional methods of natural raw materials separation is shown. Examples of electrolysis, galvanocoagulation and cementation in technological schemes of liquid waste disposal of galvanic productions are given in the monograph.

НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК УКРАИНЫ  
ИНСТИТУТ ПРОБЛЕМ МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЯ  
имени И.Н. ФРАНЦЕВИЧА

НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК УКРАИНЫ  
ГОСУДАРСТВЕННОЕ ПРЕДПРИЯТИЕ  
«ИНСТИТУТ ГЕОХИМИИ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ  
НАЦИОНАЛЬНОЙ АКАДЕМИИ НАУК УКРАИНЫ»

Е. Н. Лавриненко

**ПРОЦЕССЫ ФАЗООБРАЗОВАНИЯ В СИСТЕМЕ  
КОРОТКОЗАМКНУТЫХ ГАЛЬВАНОКОНТАКТОВ  
ЖЕЛЕЗО-УГЛЕРОД (КОКС)**

Киев  
ИЗДАТЕЛЬСТВО  
**КИМ**  
2020

УДК 544.018.2 :: [544.653.22 +544.015.2 : 549.5] + 66.087.5

*Утверждено в печать*  
*ученым советом Института проблем материаловедения*  
*им. И.Н. Францевича Национальной академии наук Украины*  
*(протокол № 8 от 16 октября 2018 г.)*  
*и ученым советом Государственного предприятия*  
*«Институт геохимии окружающей среды Национальной академии наук*  
*Украины» (протокол № 07 от 17 сентября 2018 г.)*

Рецензенты:

ШАБАЛИН Б.Г. – доктор геологических наук, старший научный сотрудник

ПИРСКИЙ Ю.К. – доктор химических наук, старший научный сотрудник

**Лавриненко Е.Н.**

Л 37 Процессы фазообразования в системе короткозамкнутых гальваноконтактов железо-углерод (кокс), издание 2-е, исправленное и дополненное в авторском переводе на русский – К.: «КИМ», 2020, – 350 с. ил. 81, табл. 26. библиогр. список: 312 наим.

ISBN 978-617-628-097-2

В монографии приведены результаты экспериментального исследования процесса гальванокоагуляционного фазообразования в системе короткозамкнутых гальваноконтактов железо – углерод (кокс), которое было проведено на действующей модели промышленного гальванокоагулятора при пропускании воды и модельных растворов неорганических солей тяжелых металлов и на дисковой установке, предусматривающей контроль за развитием оксидно-гидроксидных структур *in situ*. Установлено влияние параметров проведения гальванокоагуляции на фазовый состав и массу образующегося осадка, значение водородного показателя и химический состав дисперсионной среды. Выявлены условия перехода системы гальваноконтактов в стационарное состояние и определено влияние времени эксплуатации железной составляющей на химический и фазовый состав образующейся пульпы. Раскрыты физико-химические и коллоидно-химические механизмы фазообразования в системе короткозамкнутой гальванопары сталь3 – кокс. Показана возможность разделения дисперсных продуктов гальванокоагуляционного процесса путем адаптации традиционных методов сепарации природного сырья. Приведены примеры введения электролиза, гальванокоагуляции и цементации в технологические схемы обезвреживания жидких отходов гальванических производств.

Издание рассчитано на специалистов-химиков и технологов в области обезвреживания и переработки жидких отходов гальванических производств и охраны окружающей среды, оно может быть использовано преподавателями и студентами соответствующих средних и высших учебных заведений.

ISBN 978-617-628-097-2

© Лавриненко Е.Н., 2020

## СОДЕРЖАНИЕ

<b>ПРЕДИСЛОВИЕ / INTRODUCTION</b>	15
<b>БЛАГОДАРНОСТИ / GRATITUDE</b>	21
<b>Глава 1. ГАЛЬВАНОКОАГУЛЯЦИОННОЕ ИЗВЛЕЧЕНИЕ КАТИОНОВ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ ИЗ ТЕХНОГЕННЫХ РАСТВОРОВ</b>	22
<b>1.1. Общая характеристика жидких отходов гальванических производств</b>	22
<b>1.2. Характеристика основных методов обезвреживания жидких отходов гальванических производств</b>	24
<b>1.3. Использование металлического железа и его соединений в технологических схемах водоочистки 80-90х годов</b>	29
<b>1.4. Гальванокоагуляционный метод очистки сточных вод</b>	35
1.4.1. <i>Разработка метода гальванокоагуляционного обезвреживания жидких отходов гальванических производств (80-90 годы)</i>	35
1.4.2. <i>Развитие гальванокоагуляции в 2000-2010 годах</i>	45
1.4.3. <i>Современное состояние развития технологии гальванокоагуляционного обезвреживания сточных вод</i>	49
<b>SUMMARY 1</b>	54
<b>Глава 2. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ И КОЛЛОИДНО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ПРОЦЕССА ГАЛЬВАНОКОАГУЛЯЦИОННОГО ФАЗООБРАЗОВАНИЯ</b>	56
<b>2.1. Электрохимические аспекты действия короткозамкнутой гальванопары железо-углерод (кокс) и пространственное разделение процесса формирования дисперсных фаз</b>	57
2.1.1. <i>Процесс ионизации железа в условиях коррозии</i>	57
2.1.2. <i>Электрохимический механизм действия гальванопары железо-углерод</i>	63
2.1.3. <i>Гидролиз катионов железа</i>	69
2.1.4. <i>Характеристика зоны реакции</i>	72
2.1.5. <i>Пространственное разделение фазообразования в системах <math>Ст3(Fe^0)-H_2O-O_2/CO_2</math> и <math>Ст3(Fe^0)-C-H_2O-O_2/CO_2</math></i>	75
<b>2.2. Характеристика первичных структур, образующихся в системе железной составляющей гальванопары</b>	77

2.2.1. Характеристика первичных структур, образующихся на поверхности железного (СтЗ) полуэлемента гальванопары	79
2.2.2. Электрохимические исследования процесса формирования структур Fe(II)-Fe(III) СДГ	87
2.2.3. Формирование пленки приповерхностного слоя	93
<b>2.3. Кинетические закономерности и механизмы образования частиц минеральных фаз в системе железной составляющей гальванопары</b>	101
2.3.1. Формирование и фазовые трансформации Fe(II)-Fe(III) СДГ на поверхности стали	102
2.3.2. Влияние значения рН среды на фазовый состав структур, образующихся на поверхности железного полуэлемента гальванопары	110
2.3.3. Влияние окислительных условий на фазовые трансформации железо-кислородных соединений структурного γ-ряда	112
2.3.4. Влияние физико-химических факторов на образование и фазовые превращения частиц ферригидрита	117
<b>2.4. Коллоидно-химический механизм формирования частиц ферришпинелей в системе железного полуэлемента</b>	120
2.4.1. Теоретические аспекты формирования частиц ферришпинели в системах на основе железа и сталей	121
2.4.2. Экспериментальное исследование механизма формирования дисперсных фаз ферришпинелей в системе железного полуэлемента гальванопары	124
<b>SUMMARY 2</b>	130
<b>Глава 3. ИССЛЕДОВАНИЕ ГАЛЬВАНОКОАГУЛЯЦИОННЫХ ПРОЦЕССОВ В МОДЕЛЬНЫХ СИСТЕМАХ</b>	132
<b>3.1. Общая характеристика процессов фазообразования в системе гальваноконтактов железо-углерод (кокс)</b>	132
3.1.1. Подготовка гальванокоагулятора к работе	133
3.1.2. Характеристика стационарного состояния системы короткозамкнутых гальваноконтактов железа – углерод	135
3.1.3. Влияние времени эксплуатации загрузки гальванокоагулятора на процесс формирования дисперсных фаз	138
3.1.4. Влияние скорости потока на процесс фазообразования	139

<i>в рабочем режиме гальванокоагуляции</i>	
<i>3.1.5. Влияние значения pH исходных растворов на процесс фазообразования в системе гальваноконтактов железа – углерод</i>	142
<b>3.2. Процессы фазообразования при гальванокоагуляции модельных растворов FeSO<sub>4</sub> и Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub></b>	148
<b>3.3. Процесс гальванокоагуляционного фазообразования в модельных системах неорганических солей цинка, никеля, меди и хрома</b>	155
<i>3.3.1. Система хлорида цинка</i>	156
<i>3.3.2. Системы нитрата и сульфата цинка</i>	168
<i>3.3.3. Никель- и медьсодержащие системы</i>	176
<i>3.3.4. Сравнительный анализ фазового состава осадков, полученных в системах неорганических солей цинка, никеля и меди</i>	182
<i>3.3.5. Извлечение хрома (VI) в процессе гальванокоагуляционного фазообразования</i>	188
<b>SUMMARY 3</b>	190
<b>Глава 4. ФАЗООБРАЗОВАНИЕ В СИСТЕМАХ КОРОТКОЗАМКНУТОЙ ГАЛЬВАНОПАРЫ ЖЕЛЕЗО-УГЛЕРОД И ЕЕ СОСТАВЛЯЮЩИХ</b>	192
<b>4.1. Фазообразование в короткозамкнутом гальваноконтакте железо-углерод в условиях свободного доступа в систему окислителя</b>	195
<i>4.1.1. Система с водой</i>	196
<i>4.1.2. Цинксодержащие системы</i>	198
<i>4.1.3. Никельсодержащие системы</i>	202
<i>4.1.4. Медьсодержащие системы</i>	204
<b>4.2. Цементационное восстановление меди в системе железной составляющей</b>	209
<i>4.2.1. Цементация меди на железной составляющей гальванопары</i>	210
<i>4.2.2. Цементационное восстановление меди в системе короткозамкнутой гальванопары железо-углерод</i>	212
<i>4.2.3. Влияние химического состава углерода на процесс цементации в условиях гальваноконтакта</i>	213

4.2.4. Статический и динамический режим цементации в условиях гальваноконтакта	215
4.2.5. Влияние состава активизирующего раствора на процесс цементации меди в условиях гальваноконтакта	217
4.2.6. Кинетические закономерности цементации меди в условиях гальваноконтакта железо-углерод	218
<b>4.3. Оптимизация процесса извлечения <math>\text{Cu}^{2+}</math> из модельных растворов в системах на основе железа и углерода</b>	221
<b>SUMMARY 4</b>	224
<b>Глава 5. РАЗДЕЛЕНИЕ ДИСПЕРСНЫХ СМЕСЕЙ ОКСИДНО-ГИДРОКСИДНЫХ ФАЗ, ОБРАЗУЮЩИХСЯ ПРИ ГАЛЬВАНОКОАГУЛЯЦИИ МОДЕЛЬНЫХ РАСТВОРОВ</b>	226
<b>5.1. Разделение минеральных смесей, полученных при гальванокоагуляции модельных растворов неорганических солей</b>	227
5.1.1. Гидравлическая классификация	227
5.1.2. Магнитная сепарация	232
5.1.3. Флотация	239
<b>5.2. Исследование распределения минеральных фаз в продуктах гальванокоагуляционного процесса</b>	240
5.2.1. Полуколичественное распределение фаз в выборках	240
5.2.2. Количественная оценка содержания индивидуальных фаз в осадках	242
<b>SUMMARY 5</b>	245
<b>Глава 6. ПРИМЕНЕНИЕ ГАЛЬВАНОКОАГУЛЯЦИИ ПРИ КОМПЛЕКСНОМ ОБЕЗВРЕЖИВАНИИ ТЕХНОГЕННЫХ РАСТВОРОВ</b>	247
<b>6.1. Комплексная переработка жидких отходов химического никелирования</b>	248
6.1.1. Электролитическое извлечение никеля из отработанных электролитов химического никелирования	252
6.1.2. Гальванокоагуляционное обезвреживание кислых травильных растворов участка химического никелирования	259
6.1.3. Технологическая схема комплексного обезвреживания жидких отходов участка химического никелирования	269



<b>6.2. Гальванокоагуляционное обезвреживание медьсодержащих растворов производства печатных плат</b>	272
<i>6.2.1. Характеристика жидких отходов производства печатных плат</i>	275
<i>6.2.2. Отработка режимов гальванокоагуляционного фазообразования на модельных системах</i>	277
<i>6.2.3. Разработка технологической схемы обезвреживания медьсодержащих растворов производства печатных плат</i>	281
<b>6.3. Обезвреживание медьсодержащих хлорид-гипохлоритных растворов ювелирных производств</b>	284
<b>SUMMARY 6</b>	289
<b>ДОПОЛНЕНИЕ А1</b> Расчет термодинамических функций «зеленых комплексов» и их мицелл	290
<b>ДОПОЛНЕНИЕ А2</b> Расчет термодинамических функций реакций образования лепидокрокита при окислении «зеленых комплексов» и их мицелл	292
<b>ДОПОЛНЕНИЕ Б</b> Расчет термодинамических функций реакций образования частиц ферришпинелей в дисперсионной среде	294
<b>ДОПОЛНЕНИЕ В</b> Масса и полуколичественное распределение дисперсных фаз, полученных при гальванокоагуляции модельных растворов сульфатов железа (II) и железа (III)	296
<b>ДОПОЛНЕНИЕ Г</b> Химический состав, значение pH и выход дисперсного осадка при гальванокоагуляции модельных растворов хлорида, сульфата и нитрата цинка	300
<b>ДОПОЛНЕНИЕ Д</b> Состав конечных растворов после проведения цементации меди на железном скрапе в отсутствие свободного доступа в систему кислорода воздуха	308
<b>ДОПОЛНЕНИЕ Е</b> Минералогические характеристики и физико-химические свойства природных оксигидроксидов и оксидов железа и их растворимость в неорганических кислотах	310
<b>СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ</b>	311
<b>THE LIST OF FIGURES</b>	338
<b>THE LIST OF TABLES</b>	347

## CONTENT

<b>INTRODUCTION</b>	15
<b>GRATITUDE</b>	21
<b>Chapter 1. GALVANOCAGULATION EXTRACTION OF HEAVY METAL CATIONS FROM INDUSTRIAL SOLUTIONS</b>	22
<b>1.1. General characteristics of liquid waste from galvanic industries</b>	22
<b>1.2. Characteristics of the main methods of liquid waste neutralization from galvanic industries</b>	24
<b>1.3. The use of metallic iron and its compounds in the technological schemes of water treatment in the 80-90s</b>	29
<b>1.4. Galvanocoagulation method of wastewater treatment</b>	35
<i>1.4.1. The development of a galvanocoagulation neutralization method for liquid waste from galvanic industries (80-90 years)</i>	35
<i>1.4.2. The galvanocoagulation method development in 2000-2010 years</i>	45
<i>1.4.3. The current state of the galvanocoagulation technology development for wastewater treatment</i>	49
<b>SUMMARY 1</b>	54
<b>Chapter 2. PHYSICAL-CHEMICAL AND COLLOID-CHEMICAL BASIS OF THE GALVANOCAGULATION PHASE FORMATION PROCESS</b>	56
<b>2.1. Electrochemical aspects of the short-circuited galvanic pair iron-carbon (coke) operation and spatial separation of the phase formation process</b>	57
<i>2.1.1. Iron ionization process under the corrosion conditions</i>	57
<i>2.1.2. Electrochemical mechanism of iron-carbon galvanic pair action</i>	63
<i>2.1.3. The iron cations hydrolysis</i>	69
<i>2.1.4. The reaction zone characteristics</i>	72
<i>2.1.5. Spatial separation of the phase formation process in systems <math>St3(Fe^0)-H_2O-O_2/CO_2</math> and <math>St3(Fe^0)-C-H_2O-O_2/CO_2</math></i>	75
<b>2.2. Characterization of the primary structures formed in the iron half-element system of the galvanic couple</b>	77
<i>2.2.1. Characterization of the primary structures formed</i>	79

<i>in the iron (St3) half-element surface of the galvanic couple</i>	
<i>2.2.2. Electrochemical studies of the Fe(II)-Fe(III) LDH structures formation</i>	87
<i>2.2.3. The near-surface layer film formation</i>	93
<b>2.3. Kinetic regularities and mechanisms of mineral phases formation in the system of the iron half-element of galvanic couple</b>	101
<i>2.3.1. Formation and phase transformations of Fe(II) -Fe(III) LDH on the steel surface</i>	102
<i>2.3.2. The pH value influence to the structures phase composition formed on the iron half-element surface</i>	110
<i>2.3.3. Oxidative conditions effect on the iron-oxygen phases transformation of the <math>\gamma</math>-series</i>	112
<i>2.3.4. Influence of physical and chemical factors on formation and phase transformations of ferrihydrite particles</i>	117
<b>2.4. Colloid-chemical mechanism of the spinel ferrite particles formation in the iron half-element system</b>	120
<i>2.4.1. Theoretical aspects of the process of spinel ferrite particles formation in systems based on iron and steels</i>	121
<i>2.4.2. Experimental study of the formation mechanism of spinel ferrite particles in the iron half-element system</i>	124
<b>SUMMARY 2</b>	130
<b>Chapter 3. THE RESEARCH OF GALVANOCAGULATION PROCESSES IN MODEL SYSTEMS</b>	132
<b>3.1. General characteristics of phase formation processes in the system of galvanic contacts iron (St3) - carbon (coke)</b>	132
<i>3.1.1. Preparing the galvanic coagulator for work</i>	133
<i>3.1.2. Characteristic of the stationary state of the short-circuited galvanic contact iron - carbon system</i>	135
<i>3.1.3. The operating time influence of the galvanic coagulator loading on the dispersed phases formation</i>	138
<i>3.1.4. The flow rate influence on the phase formation processes during the operating mode of galvanic coagulation</i>	139
<i>3.1.5. The pH value influence on the initial solutions on the phase formation process in the galvanic contacts iron-carbon system</i>	142
<b>3.2. Phase formation processes during galvanic coagulation of model solutions FeSO<sub>4</sub> and Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub></b>	148

<b>3.3. Phase formation processes during galvanic coagulation of model solutions of inorganic salts of zinc, nickel, copper and chromium</b>	155
3.3.1. <i>Zinc chloride system</i>	156
3.3.2. <i>Zinc nitrate and sulfate systems</i>	168
3.3.3. <i>Nickel-containing and copper-containing systems</i>	176
3.3.4. <i>Comparative analysis of the phase composition of sediments obtained in the systems of zinc, nickel and copper inorganic salts</i>	182
3.3.5. <i>Chromium (VI) extraction in the process of galvanic coagulation phase formation</i>	188
<b>SUMMARY 3</b>	190
<b>Chapter 4. DISPERSE PHASES FORMATION IN THE SYSTEMS OF A SHORT-CIRCUITED IRON-CARBON GALVANOPAIR AND ITS SEMI-ELEMENTS</b>	192
<b>4.1. Phase formation in an iron-carbon galvanic contact with free access of the oxidizer to the reaction zone</b>	195
4.1.1. <i>System with water</i>	196
4.1.2. <i>Zinc-containing systems</i>	198
4.1.3. <i>Nickel-containing systems</i>	202
4.1.4. <i>Copper-containing systems</i>	204
<b>4.2. Cementational recovery of copper in the iron half-element system</b>	209
4.2.1. <i>Cementation of copper on the iron component of the galvanic pair</i>	210
4.2.2. <i>Cementational recovery of copper in a short-circuited iron-carbon galvanic pair</i>	212
4.2.3. <i>Influence of the chemical composition of carbon on the carburizing copper process under the galvanic contact conditions</i>	213
4.2.4. <i>Static and dynamic modes of carburizing in the galvanic contact conditions</i>	215
4.2.5. <i>Influence of chemical composition of activating solutions on the cementation process of copper under galvanic contact conditions</i>	217
4.2.6. <i>Kinetic laws of copper cementation under galvanic contact iron-carbon conditions</i>	218

<b>4.3. Optimization of the extraction of Cu<sup>2+</sup> from model solutions in systems based on iron and carbon</b>	221
<b>SUMMARY 4</b>	224
<b>Chapter 5. DISPERSE MIXTURES SEPARATION OF OXIDE-HYDROXIDE PHASES OBTAINED BY GALVANOCAGULATION OF MODEL SOLUTIONS</b>	226
<b>5.1. Mineral mixtures separation obtained by galvanic coagulation treatment of inorganic salts model solutions</b>	227
<i>5.1.1. Hydraulic classification</i>	227
<i>5.1.2. Magnetic separation</i>	232
<i>5.1.3. Flotation</i>	239
<b>5.2. Study of the mineral phases distribution in the galvanic coagulation processes products</b>	240
<i>5.2.1. Semi-quantitative distribution of phases in samples</i>	240
<i>5.2.2. Quantification of the individual phases content</i>	242
<b>SUMMARY 5</b>	245
<b>Chapter 6. THE GALVANOCAGULATION PROCESS APPLICATION IN THE COMPREHENSIVE DISMANTLING OF TECHNOGENIC SOLUTIONS</b>	247
<b>6.1. Complex processing of liquid waste from chemical nickel plating</b>	248
<i>6.1.1. Nickel electrolytic recovery from spent electrolytes of chemical nickel plating</i>	252
<i>6.1.2. Galvanic coagulation neutralization of acidic pickling solutions of the chemical nickel-plating area</i>	259
<i>6.1.3. Technological scheme for the integrated neutralization of liquid waste in the chemical nickel-plating section</i>	269
<b>6.2. Galvanic coagulation neutralization of copper-containing solutions in the printed circuit boards production</b>	272
<i>6.2.1. Characteristics of liquid waste from the printed circuit boards production</i>	275
<i>6.2.2. Modes development of galvanic coagulation phase formation in model systems</i>	277
<i>6.2.3. Technological scheme formation for the neutralization of copper-containing solutions for the printed circuit boards production</i>	281

<b>6.3. Neutralization of copper-containing chloride-hypochlorite solutions in jewelry production</b>	284
<b>SUMMARY 6</b>	289
<b>APPENDIX A1.</b> The thermodynamic functions' calculation of "green complexes" and their micelles	290
<b>APPENDIX A2.</b> The thermodynamic functions' calculation of the lepidocrocite formation reactions in the oxidation of "green complexes" and their micelles	292
<b>APPENDIX B.</b> The thermodynamic functions' calculation of the reactions of spinel ferrites formation particles in a dispersion medium	294
<b>APPENDIX C.</b> Mass and semi-quantitative distribution of dispersed phases in sediments obtained by galvanic coagulation in solutions of iron (II) and iron (III) sulfates	296
<b>APPENDIX D.</b> Chemical composition, pH value and dispersed precipitate yield during galvanic coagulation of zinc chloride, sulfate and nitrate model solutions	300
<b>APPENDIX E.</b> Final solutions' composition after copper cementation on iron scrap in the free supply absence to the air oxygen system	308
<b>APPENDIX F.</b> Mineralogical characteristics and physicochemical properties of iron-oxide natural minerals and their solubility in inorganic acids	310
<b>REFERENCES</b>	311
<b>THE LIST OF FIGURES</b>	338
<b>THE LIST OF TABLES</b>	347

*Посвящаю моим родителям  
Азе Александровне КАРБЫШЕВОЙ и  
Николаю Федоровичу КОЗЕНИУКУ*

## **ПРЕДИСЛОВИЕ**

Процессы формирования дисперсных фаз оксигидроксидов и оксидов железа в системе короткозамкнутой гальванопары *железо (сталь 3) – углерод (кокс)* были с успехом применены при разработке гальванокоагуляционного метода обезвреживания жидких отходов гальванических производств. Развитие этого метода приходится на середину 80-90х годов прошлого века, когда на многочисленных предприятиях металлообрабатывающей, машиностроительной и радиотехнической промышленности СССР функционировали гальванические участки, являющиеся главными источниками накопления экологически опасных высокотоксичных жидких и обезвоженных отходов.

В основу процесса гальванокоагуляции положен принцип действия короткозамкнутой гальванопары *железо-углерод (кокс)*, которая, без наложения тока от внешнего источника, обеспечивает анодное растворение железной составляющей с поступлением аквагидроксоформ железа в подлежащие очистке растворы. Одновременно, на углеродной составляющей гальванопары проходит катодный процесс деполяризации кислорода, сопровождающийся насыщением зоны реакции анионами гидроксила. Взаимодействие продуктов электрохимических реакций с компонентами дисперсионной среды в условиях умеренного окисления системы приводит к образованию суспензии (пульпы), состоящей из плотного дисперсного осадка, содержащего извлеченные вещества и соединения, и очищенной воды. Гальванокоагуляционное формирование дисперсных смесей ферритов, оксидов и оксигидроксидов железа, характеризующихся низким произведением растворимости, обеспечивает надежное компактирование веществ-загрязнителей в структуре частиц и агрегатов и предотвращает попадание последних в окружающую среду.

Несмотря на то, что в многочисленных научно-технических публикациях довольно подробно освещены результаты внедрения гальванокоагуляции на ряде промышленных предприятий, эксперименты с модельными системами, как правило, проводились только в рамках тематических исследований или при выполнении одного из этапов проектирования технологических схем водоочистки. По мнению самих разработчиков, в рабочей зоне аппарата одновременно проходит катодное восстановление катионов металлов, образование ферритов и соединений-включений (клатратов), коагуляция грубодисперсных примесей, сорбция органических веществ на новообразованных фазах. В то же время, многокомпонентный состав реальных техногенных стоков практически исключает как определение вклада каждого из перечисленных процессов в суммарный результат водоочистки, так и изучение влияния внешних физико-химических факторов на протекание электродных реакций, кинетические закономерности зарождения и фазовых трансформаций минеральных частиц, степень извлечения вредных веществ и т.д.

В монографии представлены результаты экспериментального исследования процесса гальванокоагуляции, который проводили на действующей модели промышленного гальванокоагулятора в системе короткозамкнутых гальваноконтактов *сталь3-кокс* при пропускании через систему гальванопар воды и модельных растворов неорганических солей тяжелых металлов. Определено влияние параметров гальванокоагуляционного процесса на фазовый состав и массу образующихся осадков, значение водородного показателя очищенных растворов и концентрацию в них анионов, ионизированных форм железа и других металлов, находящихся в исходной дисперсионной среде. Установлены условия перехода системы гальваноконтактов в стационарное состояние и влияние периода эксплуатации гальванопары, без пополнения железной составляющей, на химический и фазовый состав пульпы.

С нашей точки зрения, несмотря на то, что при масштабировании системы может наблюдаться существенное



изменение основных характеристик гальванокоагуляционного процесса, предложенная в работе методика исследования позволит провести их эффективную корректировку для любой модели гальванокоагулятора и оптимизировать режимы его работы.

Раскрытие физико-химических и коллоидно-химических механизмов фазообразования в системе короткозамкнутых гальваноконтактов *сталь3-кокс* проводили при помощи специально разработанного дискового устройства, которое позволило контролировать процесс формирования фаз оксидов и оксигидроксидов железа, непосредственно, *in situ*. В работе приведены результаты исследования процессов цементации меди на поверхности полужелезов гальванопары и фиксации катионных форм ряда тяжелых металлов продуктами гальванокоагуляционного процесса. В монографии также уделено внимание методам разделения дисперсных смесей путем адаптации традиционных методов, которые применяют для переработки природного железо-оксидного сырья – сепарацию в восходящем потоке воды, магнитную сепарацию, флотацию, выщелачивание.

На основании проведенных экспериментальных исследований сделаны авторские предложения по введению электролитического, цементационного и гальванокоагуляционного процессов в комплексные технологические схемы обезвреживания стоков участков химического никелирования, омеднения и переработки концентрированных кислых и медьсодержащих растворов. В приложениях приведены данные химического анализа, фазового распределения, расчета термодинамических функций, которые могут быть использованы при создании математических и геохимических моделей процессов формирования дисперсных фаз в системах на основе железа и углерода.

*Dedicated to my parents  
Aza Aleksandrovna KARBYISHEVA,  
and Nikolay Federovich KOZENYUK*

## **INTRODUCTION**

The processes of dispersed phases of oxyhydroxides and iron oxides formation in the short-circuited iron (steel 3) - carbon (charred coal) system of a galvanic couple were successfully used in the development of the galvanic coagulation method for the liquid waste neutralization from galvanic production. The development of this method occurred in the mid 80-90s of the last century, when galvanic sections functioned as the main accumulation sources of environmentally hazardous highly toxic liquid and dehydrated waste at numerous enterprises of the metalworking, engineering and radio engineering industries in the USSR.

The galvanic coagulation process is based on the operation principle of a short-circuited iron-carbon (coke) galvanic couple, which, without applying an external current source, provides anodic dissolution of the iron component with the iron aquahydroxoforms arrival in the cleared solutions.

At the same time, the oxygen depolarization process takes place on the carbon component of the galvanic couple, accompanied by the zone saturation reaction with hydroxyl anions in it. The interaction of the electrochemical reactions products with the components of the dispersion medium under moderate oxidation conditions of the system leads to the suspension (pulp) formation that consists of a dense dispersed precipitate containing the extracted substances, compounds and purified water. The galvanic coagulation formation of dispersed iron ferrites mixtures, oxides and oxyhydroxides is characterized by a low solubility level. It also ensures the pollutants reliable compaction into their structure and prevents the latter from entering to the environment.

Despite the fact that in numerous scientific and technical publications of the results of the galvanic coagulation research at a

number of industrial enterprises are fully covered, experiments with model systems, mostly, were carried out only as a part of case studies or when one of the designing technological stages of schemes for water treatment was performed. According to the developers themselves, the cathode reduction of metal cations, the formation of ferrites and inclusion compounds, the coagulation of coarse dispersed impurities, and the organic substances sorption on newly formed phases simultaneously occur in the working zone of the apparatus. At the same time, the multicomponent composition of real effluents practically excludes both determining the contribution of each of the listed processes to the total result of water treatment, and studying the influence of external physicochemical factors on the electrode reactions passage, kinetic laws of nucleation and mineral particles phase transformations, and the degree of harmful substances extraction, etc.

The monograph presents the results of an experimental study of the galvanic coagulation process, which was carried out on the current model of an industrial galvanic coagulator in a steel3 - coke system of short-circuited galvanic contacts when water and modeled solutions of inorganic salts of heavy metals were passed through the galvanic couple system. The influence of the parameters of the galvanic coagulation process on the phase composition and mass of precipitates shows in this study. Also the pH value of the purified solutions and the concentration of anions, ionized forms of iron and other metals in the initial dispersion medium in them are determined. The conditions for the transition of the galvanic contact system to a stationary state and the influence of the period of the galvanic couple operation, without replenishment of the iron component, on the chemical and phase composition of the pulp are established.

From our point of view, despite the fact that in case when the system is scaled up, a significant change in the main characteristics of the galvanic coagulation process can be observed, the research method proposed in this work allows them to be effectively adjusted for any galvanic coagulator model and also allows to optimize its operation modes.

The physicochemical and colloidal mechanisms of phase formation in the system of short-circuited steel-coke galvanic contacts were disclosed using a specially developed disk device. This helped to born the possibility to control the process of the phases formation of iron oxides and hydroxides directly in-situ. The paper presents the results of a study of the copper cementation processes on the surface of electrochemical semi-elements and the fixation of the cationic forms of the metals number by the galvanic coagulation process products. The monograph also focuses on separation methods of dispersed mixtures by adapting traditional methods that are used to process natural iron oxide raw materials - upstream separation, magnetic separation, flotation, leaching.

Based on the conducted experimental studies, author's proposals have been made for injection of electrolytic, cementation and galvanic coagulation processes into integrated technological schemes for the treatment of wastewater from chemical nickel plating, copper plating and processing of concentrated acidic and copper-containing solutions. The additions contain data on chemical analysis, phase distribution, and thermodynamic functions calculation that can be used to create mathematical and geochemical models of the dispersed phases formation in iron and carbon based systems.

## БЛАГОДАРНОСТИ

Автор выражает благодарность за ценные замечания и рекомендации рецензентам данной работы:

Заведующему отделом радиогеохимии Государственного учреждения «Институт геохимии окружающей среды» Национальной академии наук Украины, доктору геологических наук, старшему научному сотруднику **Борису Григорьевичу Шабалину**

Заведующему лабораторией материалов электрохимической энергетики Института общей и неорганической химии им. В. И. Вернадского НАН Украины, доктору химических наук, старшему научному сотруднику **Юрию Кузьмичу Пирскому**.

Автор с особой теплотой благодарит своих учителей, соавторов, коллег и друзей за плодотворное сотрудничество и поддержку идеи написания данной монографии.

## GRATITUDE

The author expresses his gratitude for the reviewers of this work for their valuable comments and recommendations:

Head of the Radiogeochemistry Department of the State Institution "Institute of Environmental Geochemistry" of the National Academy of Sciences of Ukraine, Doctor of Geological Sciences, Senior Researcher **Boris Grigorevich Shabalin**

Head of the Laboratory of Electrochemical Energy Materials, Institute of General and Inorganic Chemistry of the National Academy of Sciences of Ukraine, Doctor of Chemistry, Senior Researcher **Yuriy Kuzmich Pirskiy**.

The author thanks with special gratitude for his teachers, co-authors, colleagues and friends for fruitful cooperation and support for the idea of writing this monograph.

# ГЛАВА 1.

## ГАЛЬВАНОКОАГУЛЯЦИОННОЕ ИЗВЛЕЧЕНИЕ КАТИОНОВ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ ИЗ ТЕХНОГЕННЫХ РАСТВОРОВ

### 1.1. Общая характеристика жидких отходов гальванических производств

Разработка метода гальванокоагуляционной переработки сточных вод приходится на середину 80-90х годов прошлого столетия в период расцвета металлообрабатывающей, машиностроительной и радиотехнической отраслей народного хозяйства СССР. В то время практически на каждом предприятии тяжелой промышленности функционировали гальванические участки, которые были источником накопления значительных объемов экологически опасных токсичных отходов, что вызывало настоятельную потребность в создании новых и совершенствовании существующих методов их утилизации. Основное направление технического прогресса в сфере обезвреживания стоков гальванических отделений связывалось с повышением экономичности и эффективности процесса путем использования отходов других производств, что должно было сопровождаться ростом степени очистки сточных вод и расширением спектра химических элементов, подлежащих переработке. Опубликованные научные и патентные источники свидетельствуют о том, что главные тенденции в развитии и совершенствовании методов очистки сточных вод от катионов тяжелых и цветных металлов были связаны с использованием реагентов на основе сульфидов и соединений железа.

Гальванотехнические методы обработки металла применяли для получения медных, никелевых, хромовых, оловянных, цинковых, кадмиевых и благородно-металлических покрытий. Каждый процесс нанесения гальванического покрытия состоял из ряда операций, которые подразделялись на группы [1]:

1. подготовки поверхности металла для нанесения покрытия – шлифовки, обезжиривания и травления;

2. основного процесса – получения покрытия;
3. отделочных операций – облагораживания и защиты гальванических покрытий, включающих в себя процессы пассивирования, покраски, полировки и лакировки.

Как правило, жидкие отходы гальванического производства были представлены многокомпонентными растворами, которые, по содержанию тяжелых металлов, условно разделяли на промывочные (с суммарным содержанием солей 0,5-2,0 г/дм<sup>3</sup>) и концентрированные, которые получали в результате плановых и аварийных замен рабочих растворов и электролитов. В целом, параметры общего стока производства зависели от ряда факторов: режима работы цеха, срока запланированных замен рабочих растворов и регенерации гальванических ванн, ритмичности внеплановых и аварийных выбросов и тому подобное.

В то же время, стоки даже однотипных предприятий могли значительно отличаться друг от друга по химическому составу растворов и электролитов, которых, в середине двухтысячных годов, насчитывалось около тысячи [2].

По своему происхождению сточные воды гальванических производств подразделялись на группы [3], которые образовывались после:

- межоперационных и послеоперационных промывок изделий;
- технологической профилактики оборудования;
- использования вспомогательных растворов;
- промывки вентиляционных систем;
- мойки производственных помещений;
- аварийных сбросов;
- технологических и аварийных утечек.

Свойства стоков гальванических отделений зависели от типа основного вещества-загрязнителя, в роли которого могли выступать кислоты, щелочи, соединения тяжелых металлов, комплексообразователи и другие высокотоксичные вещества. По химическому составу выделяли цианистые, хромистые и кислотно-щелочные стоки. Общая черта всех сточных вод травильных

отделений – низкая концентрация кислоты и высокая концентрация ионов тяжелых металлов. Классификации сточных вод были приведены в многочисленных учебниках и монографиях, посвященных охране окружающей среды, обезвреживанию производственных стоков и очистке воды, например [1, 4, 5].

## **1.2. Характеристика основных методов обезвреживания жидких отходов гальванических производств**

Ко времени начала разработки метода гальванокоагуляции очистку техногенных стоков от ионов тяжелых металлов проводили с применением нескольких групп методов: электрохимических, реагентных, сорбционных, ионообменных, мембранных и комбинированных. Как правило, ионообменные, сорбционные и мембранные технологии внедряли на предприятиях локально, что позволяло организовать замкнутую схему водоснабжения, но требовало значительных экономических затрат и установки специального оборудования. Больше распространение получили реагентные и электрохимические технологии, что связано с относительной простотой их технологических схем. В тоже время, их применение не обеспечивало достижения уровня ПДК сточных вод для городских канализационных сетей и приводило к накоплению значительных объемов сильно увлажненных осадков, требующих дальнейшей переработки.

В целом, при выборе той или иной технологии водоочистки учитывали специфику стоков, их химический состав, концентрацию растворенных соединений, значение водородного показателя, наличие дисперсных примесей и поверхностно-активных веществ. По мнению специалистов, по ряду очевидных причин было признано невозможным создание универсальной технологии комплексной переработки техногенных стоков, поэтому для каждого предприятия возникала необходимость принятия того или иного технического решения [3].

На практике, при объединении всех типов жидких отходов образовывались многокомпонентные смеси хлоридов, сульфатов,



карбонатов и других солей, что существенно усложняло процедуру их обезвреживания. Таким образом, считалось целесообразным проведение раздельной очистки сточных вод различного химического состава.

*Ионообменные технологии* считались эффективными при:

1. проведении глубокой очистки сточных вод от ионов тяжелых и цветных металлов, концентрации которых не превышали  $1 \text{ г/дм}^3$ ;
2. корректировке минерального состава растворов (смягчении, снижении общего содержания солей);
3. очистке вод, подаваемых в системы оборотного водоснабжения.

Ионообменные смолы (иониты), применяемые при внедрении ионообменных технологий, представляют собой нерастворимые в воде полимерные высокомолекулярные соединения (ВМС). Их обменные свойства обусловлены наличием функциональных ионогенных групп, в состав которых входят протоны или гидроксил, способные к обмену с катионами и анионами растворов. В целом, развитие ионообменных технологий было направлено на организацию локальных систем водоподготовки.

Согласно схеме ионообменной очистки, сточные металлосодержащие воды сначала фильтровали для отделения дисперсных частиц (взвеси), а далее последовательно пропускали через катионитовые и анионитовые фильтры. На катионитовых фильтрах отделяли соответствующие катионы, а на анионитовых – проходило обессоливание растворов, качество очистки которых контролировали измерением электропроводности, после чего очищенная вода поступала в промывные ванны. Чаще всего ионный обмен применяли для извлечения акваформ хрома [6], никеля [7] и железа. Процессы ионообменной очистки сточных вод, включающие в себя стадии удаления примесей и регенерации ионитов, реализовали на фильтрах периодического или непрерывного действия. Сложности в обеспечении непрерывности процесса очистки воды были связаны с «отравлением» смол органическими веществами, необходимостью регенерации ионитов, значительными расходами воды [8].

*Мембранные методы* водоочистки обеспечивали высокие качественные показатели деминерализации и позволяли организовать на предприятиях замкнутую систему водоснабжения [9]. Они условно считались безреагентными и потребляли электроэнергию только на обеспечение давления, необходимого для фильтрования через полупроницаемые мембраны. В основу мембранных технологий положены несколько физико-химических процессов: обратный осмос; ультрафильтрация [10, 11]; диализ; испарение через мембрану [12], в том числе диффузионное [13].

Уровень техники мембранных технологий очистки стоков гальванических производств был проанализирован в работах [3, 14]. С точки зрения простоты утилизации концентрата, наиболее перспективным был признан метод, основанный на обратном осмосе [15]. Были разработаны мембранные технологии регенерации никеля [16], хрома [17], меди, кадмия, смеси металлов [18] с их последующим возвращением в производство. Но, несмотря на то, что после применения мембранных технологий концентрация ионов тяжелых металлов в очищенных водах не превышала уровня ПДК, их распространение ограничивалось недостаточным производством самих мембран.

*Сорбционные методы* обезвреживания техногенных растворов от ионов тяжелых металлов позволяли использовать очищенную воду в схемах оборотного водоснабжения [19]. Наибольшее распространение получили углеродные сорбенты. В многочисленных работах [20, 21] приведены примеры их использования для извлечения ионов меди, цинка, никеля, железа и хрома. Тем не менее, было доказано, что степень извлечения катионов никеля углеродными сорбентами низкая, а цинк относится к металлам, для извлечения которых сорбционные технологии малоэффективны как таковые. Активированный уголь, модифицированный слоем металла, мог одновременно играть роль сорбента и катализатора, как было показано в работе [22]. Также, получили распространение сорбционные технологии, основанные на использовании отходов растительного и животного происхождения, хелатных смол [23] и других. Отработанные

сорбенты сжигали, в результате чего продукты сорбции трансформировались в частицы оксидов металлов, которые могли быть использованы, например, для получения красителей [24, 25].

В тоже время, несмотря на неоспоримые преимущества перечисленных методов, при обезвреживании техногенных растворов от ионов тяжелых металлов наибольшее распространение получили *реагентные технологии* [26], которые, фактически, составляли основу действующих систем водоочистки.

Реагентная технология основывается на реакции нейтрализации, которая проходит за счет введения в техногенные стоки растворенных химических реагентов, в частности, щелочей, с последующим образованием нерастворимых химических соединений и их отделением из состава пульпы в твердом, преимущественно гидроксидном, состоянии [27, 28].

На состав и свойства осадков, образующихся при применении реагентной технологии, влияет ряд факторов, значимых для осаждения и фазовых превращений любых гидроксидных систем, а именно: условия осаждения; концентрация исходных растворов; количественное соотношение компонентов; химический состав соединений-осадителей; температура и значение pH среды [29]. В результате проведения такой очистки образовывались значительные объемы рыхлых сильно увлажненных (86,5-99,5 %) осадков гидроксидов и основных солей. Увеличению их объема способствовал дополнительный сброс в промывные воды концентрированных кислот и растворов солей металлов. Обычно, процесс уплотнения продуктов нейтрализации длился более 20 суток и требовал применения дополнительного оборудования, значительных энергетических и экономичных затрат [30]. Традиционно, он проводился несколькими методами: гравитационным, флотационным, сгущением в центробежном поле и фильтрацией [31, 32].

Согласно классической схеме реагентной очистки, растворы, содержащие акваформы Cr (VI) обрабатывались отдельно [33]. Совместно обрабатывали кислые и щелочные стоки, а также растворы, в состав которых входили ионы железа, цинка, меди,

никеля и других тяжелых металлов. Кислые сточные воды травильных отделений нейтрализовали известковым молоком до достижения значений рН 8-9, вследствие чего проходила нейтрализация кислот и осаждение гидроксидов железа и других металлов [34, 35]. Для повышения качества очистки воды процесс осаждения гидроксидов тяжелых металлов проводили с добавлением в загрязненный раствор солей железа, которые играли роль коагулянта [36]. При этом гидроксид железа (III) дополнительно связывал химическим путем катионы тяжелых металлов и, таким образом, способствовал повышению качества очистки воды. Другим средством интенсификации процесса осаждения гидроксидов тяжелых металлов стало добавление в состав пульпы промышленных коагулянтов и флокулянтов [37, 38]. Характеристика распространенных в тот период серий зарубежных промышленных флокулянтов была дана в работе [39].

В целом, преимущество реагентного метода обезвреживания жидких отходов гальванических производств заключалось в относительной простоте технологического оформления процесса и возможности использования в качестве реагентов отходов других производств. В то же время, реализация схемы реагентной очистки вызывала необходимость добавления в стоки значительного количества химических соединений и проведения их предварительной подготовки (растворения и разведения), а также требовала организации отстойников и шламохранилищ для дальнейшего обезвоживания ультрадисперсных осадков. Таким образом, в результате обезвреживания сточных вод реагентным методом, на территории предприятий производились и накапливались значительные объемы сильно обводненных аморфных гидроксидов тяжелых металлов. При их складировании в шламохранилищах в надосадочной жидкости постепенно росла концентрация основных солей, которые с течением времени подвергались гидролизу, что приводило к снижению значения рН пульпы, а, следовательно, могло вызвать растворение шламов и рост вероятности попадания ионов тяжелых металлов в окружающую среду. Другими негативными аспектами внедрения

реагентных технологий водоочистки стали потеря ценного сырья и невозможность организации на предприятиях схемы оборотного водоснабжения.

### **1.3. Использование металлического железа и его соединений в технологических схемах водоочистки 80-90х годов**

Для извлечения ионов тяжелых металлов из техногенных растворов с успехом использовали процессы их сорбции на гидроксидах и оксидах железа [40]. Преимущество такого технического решения заключалось в компактности и плотности конечных продуктов водоочистки. Использование оксидов железа дополнительно наделяло осадки магнитными свойствами, открывая тем самым возможность их сепарации из состава пульпы под действием магнитного поля [41]. Сорбционные свойства гидроксидов определялись условиями их формирования, составом загрязненной воды и другими факторами [42]. В целом, использование магнетита и ферритов вместо гидроксидов железа способствовало организации технологических схем очистки воды на меньших производственных площадях. Значительное количество вышедших в тот период научных публикаций было посвящено изучению адсорбционных свойств гидроксидов и оксидов ряда металлов [43, 44], описанию методов их получения [45], физико-химическим характеристикам дисперсных осадков и возможностям их переработки с последующим получением вторичного сырья. Наибольшее внимание авторы уделяли железосодержащим фазам [46], что было связано не только с магнитными свойствами и сорбционной активностью гидроксидов и оксидов железа, но и с их способностью трансформироваться в плотные малорастворимые соединения – ферриты, прочно фиксирующие ионы тяжелых металлов в кристаллической структуре и препятствующие их повторному поступлению в окружающую среду.

Тем не менее, в 80-90 гг. *ферритный метод* обработки техногенных сточных вод считался новым и недостаточно изученным в теоретическом плане [47-49]. Суть метода

заклучалась в проведении реакции ферритизации – образования дисперсных ферритов и магнетита при наличии в обрабатываемых растворах катионов железа и других тяжелых металлов. В процессе ферритизации из дисперсионной среды извлекались сопутствующие вещества-загрязнители и коллоидные примеси. В результате проведения этого процесса получали плотный, хорошо окристаллизованный осадок с ферримагнитными свойствами, что позволяло исключить из технологического цикла операции отстаивания и фильтрования [27].

Ферритный метод был испытан при очистке стоков гальванических производств, содержащих в своем составе акваформы титана, ванадия, хрома, марганца, железа, кобальта, никеля, меди, цинка [50, 51]. К преимуществам водоочистки методом ферритизации были отнесены:

- комплексность извлечения ионов различных тяжелых металлов в одну стадию;
- предотвращение выщелачивания катионов из кристаллической решетки ферритов благодаря их низкому (порядка  $10^{-38}$ ) произведению растворимости;
- возможность сопутствующего извлечения взвешенных соединений;
- прохождение процесса формирования фаз в растворах с высокими концентрациями солей.

Аппаратное оформление процесса характеризовалось простотой технологической схемы, при этом компактное оборудование легко монтировалось и транспортировалось [52, 53].

Также, с конца 70-х годов началось интенсивное развитие *электромагнитных технологий*. В ходе процесса электрокоагуляции тоже образовался химически стойкий ферримагнитный осадок, который эффективно отделялся и обезвоживался в магнитном поле и обеспечивал возможность безопасной утилизации [41].

Методы водоочистки с использованием магнитного поля условно разделяли на технологии очистки вод от примесей, обладающих магнитными свойствами, и технологии, при которых

веществам-загрязнителям искусственно придавали магнитные свойства. К первому типу относились: *магнитофильтрационный* (использование магнитных фильтров) и *магнитосорбционный* (добавление в раствор ферромагнитных сорбентов, главным образом магнетита или ферритов) процессы; ко второму – метод *ферритизации*, о чем говорилось выше, и метод *ферромагнитных ионитов* (создание полимерных сорбентов с магнитными свойствами). Преимуществами электромагнитных технологий считались: универсальность; высокая эффективность очистки стоков; комплексность; компактность осадков. Дальнейшее развитие технологий такого рода должно было быть направлено на уменьшение энергетических затрат и повышение эффективности очистки воды.

Однако, несмотря на все преимущества электромагнитных и сорбционных методов, очистка техногенных растворов от ионов тяжелых металлов в централизованных системах базировалась на *электрохимической технологии*, которую, условно, считали безреагентной [54, 55]. В этом случае реагентами выступали железо и алюминий, которые анодно растворялись под действием электрического тока и в катионной форме поступали в растворы, подлежащие очистке. В ходе электрохимических реакций в системе изменялся кислотно-щелочной баланс и проходило образования фаз гидроксидов, которые взаимодействовали между собой и с ионизированными формами металлов, а также другими примесями, находящимися в загрязненной воде. При этом продукт очистки представлял собой дисперсную оксидно-гидроксидную смесь, в состав которой входил широкий спектр соединений, таких как (окси)гидроксосоли ряда металлов, их гидроксиды, ферриты и магнетит.

Среди электрохимических методов, широко применяемых для обезвреживания сточных вод гальванических производств, выделяли *электрокоагуляцию* [56] и *электрофлотацию* [57, 58]. Метод электрокоагуляции заключался в ионизации металлических анодов при подаче тока с последующей гидратацией их ионов и образовании фаз гидроксидов, которые исполняли роль сорбента,

и коагулировали с фиксацией в своей структуре диспергированных и растворенных в воде веществ. Достаточно высокая степень очистки достигался за счет совместного осаждения гидроксидов тяжелых металлов и железа (III) при исходных значениях рН 5,5-6,5. Главными параметрами, влияющими на прохождение процесса электрокоагуляции, были определены: плотность тока (20-70 А/м<sup>2</sup>), значение рН среды и химический состав загрязненных растворов [59].

Наиболее эффективно электрокоагуляцию применяли для очистки промышленных вод, в состав которых входили акваформы хрома [60, 61]. Главными факторами, влияющими на степень очистки таких стоков, являлись концентрация ионизированных форм железа и значение рН дисперсионной среды. Механизм очистки хромсодержащих стоков заключался в химическом восстановлении бихромат- и хромат-ионов катионами Fe<sup>2+</sup> и взаимодействии акваформ Cr (III) с гидроксидом Fe (III), который образовался в составе пульпы при значениях рН > 5,5. Проведение процесса электролиза способствовало росту водородного показателя в зоне реакции, что вызывало осаждение гидроксидов металлов, сорбцию и окклюзию других растворенных веществ фазами (окси)гидроксидов, и, таким образом, дополнительно повышало суммарный эффект очистки воды [62-64]. Процесс электролиза проводили в электролизерах, многочисленные конструкции которых описаны в патентно-технической литературе [65].

Электрохимические методы отличались по направленности на очистку стоков различного состава и реализовались в трех видах аппаратов: электрокоагуляторах, электрофлотаторах и электрофлотокоагуляторах. Электрокоагуляторы использовали для извлечения коллоидных и взвешенных частиц путем увеличения их размеров за счет агрегации при взаимодействии с гидроксидами металлов, которые образовывались электрохимическим путем. Электрофлотаторы применяли для удаления вредных примесей пузырьками газа, которые выделялись на поверхности нерастворимых электродов во время флотации [66]. Электрофлото-



коагуляторы сочетали свойства предыдущих и обеспечивали прохождение процессов электрохимического растворения металлических анодов, коагуляцию примесей, флотацию коллоидных частиц и осаждение дисперсной фазы.

Эффективность электрокоагуляции в значительной степени зависела от аппаратурно-технологического оформления процесса. Для анодного растворения использовали листовое железо, железосодержащий коагулянт, пористый абразивный материал и тому подобное.

Преимуществом электрохимических технологий считалась их условная безреагентность, которая не вызывала повышение минерализации очищенной воды. Тем не менее, электрохимические методы требовали значительных энергетических затрат и не обеспечивали извлечение ионов тяжелых металлов до уровня ПДК. Таким образом, стоки, обезвреженные электрохимическим методом, нуждались в доочистке.

Вместе с тем, с экономической точки зрения важной проблемой стал поиск возможностей регенерации извлеченных металлов с возвращением их в производство. Очевидно, что такая перспектива рассматривалась для сильно концентрированных техногенных вод, к которым относились кислые травильные растворы и отработанные электролиты.

Одним из методов, который сочетал в себе процесс очистки жидких отходов гальванических производств и регенерацию металла стал *импульсный электролиз* [67]. Результаты экспериментальных исследований извлечения никеля, меди и цинка из промывных вод гальванических отделений опубликованы в цикле работ [68-70].

Другой метод водоочистки, который предусматривал возможность регенерации металла, основывался на процессах *цементации* [71, 72]. В частности, цементацию дисперсной меди на железном скрапе проводили при обезвреживании концентрированных медьсодержащих травильных растворов [73]. С точки зрения термодинамики, процесс цементации основывается

на свойствах металлов с отрицательным стандартным электродным потенциалом вытеснять из раствора и восстанавливать до металлического состояния гидратированные катионы металлов с положительным стандартным электродным потенциалом. Недостатком проведения цементации с целью очистки воды является прекращение восстановления металла при перекрытии поверхности железного скрапа дисперсными частицами, которые для возобновления процесса, необходимо удалять механическим путем, например, встряхиванием. При проведении цементации сопутствующим процессом могло быть образование гидроксидных шламов, содержащих железо и второй металл, например, медь [74]. С целью усовершенствования цементационной технологии было предложено использование пульсационного колонного реактора [75].

В целом считалось целесообразным проводить *комплексную переработку* минерализованных техногенных растворов, которая сочетала бы в себе получение очищенной воды, пригодной для возвращения в технологический процесс, и выделение полезных компонентов, которые могли бы быть использованы в качестве вторичного сырья [76]. Обычно, такая технологическая схема включала в себя предварительное осветление и обесцвечивание воды, коагуляцию примесей, опреснение, концентрирование и, наконец, выделение регенерируемых продуктов и полупродуктов из рассолов.

Таким образом, к моменту создания гальванокоагуляционного метода очистки воды, было понятно, что централизованная схема обезвреживания стоков гальванических производств, базировавшаяся на реагентной технологии, не удовлетворяет качеству очистки воды и, как следствие, не позволяет реализовать замкнутый цикл водоснабжения. Для локальных процессов водоочистки и организации бессточного производства считалось оправданным внедрение дорогостоящих сорбционных и ионообменных технологий, в то время как ограниченное производство мембран сдерживало распространение более эффективных мембранных технологий. Наиболее перспективным

направлением развития водоочистки виделось применение комбинированных схем, которые сочетали в себе рассмотренные выше традиционные технологии с принципиально новыми методами, апробацию которых проводили на отдельных экспериментальных участках.

При этом, несмотря на разнообразие технологических схем переработки сточных вод, действующие системы водоочистки не были способны обеспечить защиту окружающей среды от попадания большого количества компонентов гальванических растворов в канализационную сеть. Ни один из существующих в то время методов не предусматривал переработку всего спектра жидких и твердых отходов, сочетая в себе экономическую целесообразность и экологическую безопасность проведенного процесса [77].

#### **1.4. Гальванокоагуляционный метод очистки сточных вод**

Принимая во внимание актуальность более прогрессивного подхода к обезвреживанию жидких отходов гальванических производств, в качестве альтернативы электрокоагуляционной технологии, реализующейся в потенциостатических условиях, был предложен новый гальванокоагуляционный метод, при котором анодное растворение железа (стали) самопроизвольно проходило в системе короткозамкнутых гальванопар, состоящих из гальванических элементов различной природы. Процесс гальванокоагуляции реализовывался в коррозионных (гальваностатических) условиях без наложения тока от внешнего источника для поляризации электродов.

##### *1.4.1. Разработка метода гальванокоагуляционного обезвреживания жидких отходов гальванических производств (80-90 гг.)*

По данным *В.А. Чантурия* и *П.М. Соложенкина* [78], гальванокоагуляционный метод очистки воды впервые был запатентован в 1975 году *Р.И. Остроушко* [79]. Промышленные аппараты, предназначенные для извлечения ионизированных форм

металлов путем гальванохимической очистки (ГХО), которые получили название *гальванокоагуляторы*, были заявлены в 1980 году авторским коллективом в составе *В.А. Феофанова, Л.П. Ждановича, Б.В. Пилата, В.Г. Романенко и Б.С. Луханина*. Однако само изобретение было защищено только в 1991 году [80]. Позже метод, аппараты и технология очистки сточных вод были защищены патентами США, Германии (ФРГ), Франции. В то же время, в 1985 г. способ и устройство для очистки растворов от различных примесей были представлены *В.А. Феофановым* с сотрудниками в научно-техническом бюллетене [81, 82]. В течение 90-х годов вышеуказанный метод был апробирован и внедрен на ряде промышленных предприятий по переработке металлов – Балхашском ГМК [83, 84], Иртышском медьзаводе [85], Кольчугинском заводе по обработке цветных металлов [86], Кыштымском медьэлектролитном заводе [87], испробован для обезвреживания шахтных вод предприятия «Тувакобальт» [88].

В основу данного метода положен принцип действия короткозамкнутой гальванопары: *железо-медь, железо-кокс, алюминий-кокс* и других. Вследствие разности электрохимических потенциалов, электроотрицательны металлы – железо и алюминий анодно поляризовались и переходили в раствор в форме катионов. В результате прохождения комплекса физико-химических процессов в рабочей камере аппарата образовывался плотный кристаллический осадок, содержащий в себе все извлеченные из раствора загрязняющие вещества. Одновременно, в ходе гальванокоагуляции изменялось значение водородного показателя до устанавливания в очищенных растворах нейтральной или слабощелочной среды.

Как отмечалось в технической документации [81, 82], метод реализовался в аппаратах барабанного типа, которые эксплуатировались в проточном режиме и не имели ограничений по значениям рН растворов и концентрациям растворенных и эмульгированных веществ. Универсальность предложенного метода заключалась в возможности извлечения из техногенных растворов и природных вод ионов тяжелых и цветных металлов, а

также мышьяка, хрома, фтора, органических флотореагентов, нефтепродуктов и дисперсных примесей.

Разработчиками метода [81, 82] были задекларированы пять механизмов очистки воды, одновременно реализующихся в рабочей зоне аппарата:

- катодное осаждение катионов металлов;
- образование ферритов;
- образование соединений-включений (клатратов);
- коагуляция грубодисперсных примесей;
- сорбция органических соединений на новообразованных фазах гетита, лепидокрокита и магнетита.

Тем не менее, критический анализ публикаций этого периода свидетельствует: несмотря на признанную универсальность метода, при обезвреживании промышленных стоков и шахтных вод гальванокоагуляцию применяли как часть технологической схемы очистки, то есть растворы подлежали предварительной и последующей обработке. Предварительная обработка заключалась в разбавлении стоков [83, 87, 89], введении полиакриламида [87], удалении нефтепродуктов, фильтровании, отстаивании [86], предварительной выдержке гальванопар в растворе с добавлением известкового молока [88], регулировании значения рН раствора [63, 87] и температуры [82, 91]. Дальнейшая обработка пульпы, как правило, заключалась в проведении операций известкования и добавления реагентов, способствовавших ускорению осаждения дисперсной фазы и отстаивания [85, 90], а также мембранной доочистке. Для хромсодержащих растворов была обоснована целесообразность последовательного использования двух гальванокоагуляторов [89]: в первом, в течение 30 мин контакта раствора с составляющими гальванопары, достигался уровень очистки 60 %, а во втором, за такой же период – еще 37 %, то есть в сумме получали 97 %.

В целом, эксплуатацию гальванокоагуляторов проводили в динамическом (проточном) и статическом режимах. Сравнение эффективности обоих режимов для одинаковых стоков находим в работе [84]. Так, за 2,5 мин контакта гальванопар с раствором в

статическом режиме, достигался уровень очистки воды, хорошо согласующийся с результатом, полученным в динамическом режиме при производительности аппарата 50 / 109 м<sup>3</sup>/сутки или скорости потока 300-756 мл/мин.

Таким образом, процент извлечения металлов для статического и динамического режимов составил, соответственно, %: от мышьяка – 96-99 / 92-99; меди – 93-98 / 80-98; никеля – 20-55 / 20-60. Следует отметить, что скорость потока или время контакта раствора с полуэлементами гальванопары, является одним из основных параметров, варьирование которым позволяет достигнуть удовлетворительной степени очистки воды. На данный параметр обращают внимание авторы почти всех публикаций, посвященных гальванокоагуляционному методу переработки сточных вод.

Гальванопары, которые были использованы на практике, отличались как по своему составу, так и по соотношению полуэлементов: железо-медь (1,5:1) [83]; железо-медь (4:1) [91]; железо-графит (без указания соотношения) [84]; железо-графит (3:1) [88, 90]; железный скрап-кокс (4:1) [86]; железо-кокс (6:1); железо-кокс (3:1); сталь Ст3-сталь X18H9T [89]. В то же время, для обезвреживания, например, меди, были применены гальванопары железо-кокс [86] и железо-графит [83]; для хрома – железо-медь [91], сталь Ст3-сталь X18H9T [89] и железо-кокс [92].

Первый опыт по очистке вод методом гальванокоагуляции был получен на техногенных растворах, содержащих органические вещества (ксантогенаты, олеат натрия, реагент ВС-4 и керосин) [83]. Целью исследований стало изучение кинетических закономерностей очистки сточных вод и образования дисперсного магнетита в коагуляторе барабанного типа. Эксперимент проводили в статических условиях при загрузке барабанной камеры железным и медным скрапом в соотношении 1,5:1. Исследования подтвердили высокую эффективность гальванокоагуляционной очистки растворов от органических загрязнений. В этой же работе был проведен эксперимент по обезвреживанию растворов Балхашского ГМК, содержащих в

своем составе, г/дм<sup>3</sup>: медь – 54,76; никель – 27,84; мышьяк – 21,6; серную кислоту – 83,4; железо – 0,25. В этом исследовании сделан акцент на определении оптимальных параметров проведения процесса гальванокоагуляции для достижения высокого уровня очистки, в частности, при разбавлении исходных растворов. В ходе эксперимента катионы меди восстанавливались до металлического состояния на поверхности графита и, далее, отделялись в виде дисперсного осадка, а мышьяк образовывал с катионами железа химические соединения – арсенаты переменного состава. Таким образом, была продемонстрирована возможность извлечения из раствора катионов железа и мышьяка с образованием медно-мышьяксодержащего продукта, пригодного для использования в металлургическом процессе.

Исследование кинетических закономерностей извлечения ионов меди, мышьяка, никеля из промывных растворов после прохождения ними цементатора тоже было проведено на стоках Балхашского ГМК. В работе [84] указывается на то, что во время эксплуатации гальванокоагулятора в рабочую камеру неоднократно добавляли железный скрап. Также было отмечено, что увеличение продолжительности контакта раствора с составляющими гальванопары приводит к повышению конечных концентраций катионов железа и массы образующегося железосодержащего оксидно-гидроксидного осадка.

Дальнейшее изучение гальванокоагуляционной обработки мышьяк содержащих растворов было проведено в лабораторных условиях и направлено на определение влияния температуры раствора на степень извлечения соединений мышьяка и изменение значения pH среды [90]. Признано целесообразным проведение гальванокоагуляционного обезвреживания мышьяковых стоков при температуре 70 °С с последующим химическим осаждением соединений железа, что позволит использовать очищенные растворы при регенерации смолы или для сорбционного обезвреживания разбавленной серной кислоты.

Комбинированная схема глубокой очистки сточных вод от мышьяка и цветных металлов была предложена и внедрена в

промышленных условиях Иртышского медьзавода [85]. Технологическая схема состояла из гальванокоагуляционной обработки 1/4 части сточных вод; их дальнейшего объединения с необработанными сточными водами; известкованием и отстаиванием осадков.

Применение гальванокоагуляционного метода для очистки медно-аммиакатных растворов было проведено на производстве двусторонних печатных плат, при изготовлении которых применялась технология аммиакатного травления меди [87]. Сложность проведения процесса очистки воды заключалась в химической устойчивости медно-аммиакатных комплексов и отсутствии надежных способов их разрушения. Предварительная обработка растворов состояла в их разбавлении кислотнo-щелочными водами; удалении газообразного аммиака; добавлении в реактор 3-5 % HCl; осаждении гидроксида меди и осветлении раствора. Для интенсивного формирования флокул в раствор вводили 2-3 % полиакриламида. После отстаивания раствор поступал в гальванокоагулятор, заполненный стальным или алюминиевым скрапом.

Эффективность применения гальванокоагуляционного метода для обезвреживания стоков Кольчугинского завода по обработке цветных металлов, содержащих, кроме ионов меди, никеля, цинка и железа, нефтепродукты, было показано в работе [86]. Предварительная обработка таких растворов заключалась в удалении нефтепродуктов в гидроциклонах-флотаторах и фильтровании пульпы на механических фильтрах, после чего растворы подлежали гальванокоагуляции, известкованию и отстаиванию. Другим промышленным объектом, на отходах которого исследовали эффективность гальванокоагуляционного процесса при извлечении катионов тяжелых металлов, стали шахтные воды комбината «Тувакобальт» [88]. Испытания проводились в аппарате КБ-3 с рабочей зоной 0,03 м<sup>3</sup>, скоростью вращения барабана 5 об<sup>-1</sup>. Гальванокоагулятор заполняли смесью измельченного железного скрапа и кусочков графита. В состав шахтных вод вошли, г/дм<sup>3</sup>: никель – 0,05-0,8; кобальт – 0,01-0,2;



медь – 0,05-0,9; магний – 38-65; кальций – до 120; ионы бикарбоната – 5-263; анионы хлора – 5-165; сухой остаток составлял 500-720; значение рН варьировало в пределах 6,9-8,6. Для доочистки раствора от ионов никеля, меди и мышьяка в него добавляли известковое молоко с концентрацией 1 мг/дм<sup>3</sup>. Было установлено, что для достижения значений ПДК рыбохозяйственных водоемов гальванопару железо-графит необходимо выдерживать в шахтных водах в течение 20 ч. Очищенные гальванокоагуляцией шахтные воды самопроизвольно осветлялись в течение 15 ч, но при введении в состав пульпы 0,5 % полиакриламида ~ 80 % дисперсной фазы осаждалось за 90 мин.

Результаты очистки хромсодержащих стоков в режиме функционирования гальванопар железо-медь и железо-кокс освещены в работе [63]. В ходе проведенного исследования было установлено, что восстановление Cr (VI) интенсивно проходит при значениях рН 1,25-1,5 вследствие взаимодействия хроматов с атомарным водородом, который образуется электрохимическим путем. В работе [93] была представлена схема технологического процесса обезвреживания хромсодержащих сточных вод на станции нейтрализации Кыштымского медьэлектролитного завода (1986-1987 гг). Было установлено, что при катодной поляризации кокса в зоне двойного электрического слоя (ДЭС) повышается значение рН, что приводит к осаждению гидроксидов металлов. После выхода частиц гидроксидов из зоны ДЭС в объем раствора они растворялись из-за недостаточной щелочности среды. Таким образом, совокупность прямой и обратной реакций гидратации определяли сложный механизм извлечения хрома из кислых растворов. При значении исходного рН = 3 и продолжительности обработки раствора более 5 мин, зависимость извлечения хрома носила линейный характер, что сопровождалось постоянным выходом железа в зону реакции и приводило к образованию частиц FeCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. В то же время, в кислой и нейтральной среде равновесие процесса образования ферритов нарушалось, и в составе осадков образовывались соединения Cr(OH)<sub>3</sub> и [Cr(OH)<sub>2</sub>]HCrO<sub>4</sub>. Применение гальванокоагуляционной технологии

для обезвреживания промышленных хромосодержащих стоков было также предложено в работе [91]. Процесс восстановления хрома (VI) проводили в проточном режиме в системе гальванопары железо-медь. Медную составляющую загружали одновременно, а железную – добавляли по мере ее растворения. Авторы работы высказали предположение, что в условиях гальваноконтакта ускоряются процессы растворения железа и окисления катионов железа (II). Распределение фаз в составе осадков составило, %: магнетита – 80-85, оксигидроксидов железа – гетита и лепидокрокита – 15-20. В течение 30 мин осаждалось до 80-90 % дисперсной фазы. Исследование влияния исходного значения pH на процесс восстановления Cr(VI) в системе гальваноконтактов Ст3-сталь X18H9T было проведено с использованием модельных растворов бихромата калия и промышленных гальванических стоков производственного объединения «Лугансктепловоз» [89]. Кинетические исследования восстановления хрома из кислых растворов (значение  $pH_{исх}$  2-3) свидетельствовали о том, что при  $c(Cr^{6+}) = 0,1 \text{ г/дм}^3$  за 30 мин процесс проходил полностью. При увеличении исходной концентрации  $c(Cr^{6+})$  до  $10 \text{ г/дм}^3$  пяти процентный уровень очистки воды достигался только через 36 ч контакта раствора с составляющими гальванопары, что было объяснено пассивацией поверхности Ст3. Необходимая продолжительность контакта промышленных вод с гальванопарой значительно увеличивалась, что было связано с наличием в них нефтепродуктов, тоже пассивирующих поверхность Ст3. Установлено, что для получения удовлетворительного результата промышленные растворы необходимо разбавлять в 100-200 раз, а значение исходного pH повышать до 2,6-5,2. По данным рентгенофазового анализа, в осадках содержались частицы магнетита, лепидокрокита, гетита и сложного оксида  $(CrFe)_2O_3$ .

В работе [92], на примере промывных растворов травильных отделений заводов по обработке цветных металлов, было проведено исследование механизма извлечения компонентов кислых сточных вод в ходе гальванокоагуляционного процесса.

Анализ фазового состава осадков, образовавшихся на поверхности железного полуэлемента и в пульпе, показал преобладание частиц и агрегатов лепидокрокита.

Исследование механизма гальванокоагуляции проводили также на модельных растворах сульфатов меди, никеля, цинка и кальция с концентрацией солей  $100 \text{ мг/дм}^3$  и растворе  $\text{Na}_2(\text{SO}_4)$  с концентрацией  $80 \text{ мг/дм}^3$ . Показано, что ионы цветных металлов извлекались полностью, кальций – на 50-60 %, анионы сульфата – на 60-85 %. В фазовый состав осадков вошли ферриты вышеуказанных металлов, а при обработке растворов сульфата кальция и натрия обнаружен сложный алюмосиликат – плагиоклаз. Связывание сульфатов проходило за счет образования (окси)гидроксисульфата железа, вероятно, Fe (II)-Fe (III) слоистых двойных гидроксидов (СДГ). При исходном значении  $\text{pH} = 2,5$  и выше главной фазой в составе осадка был лепидокрокит. Обезвреживание растворов цветных металлов и хрома проходило за счет ферритизации и сорбции катионов металлов на магнетите и гидроксиде железа.

Результаты внедрения гальванохимических процессов были обобщены разработчиками метода гальванокоагуляции в монографии [94] и в работах [95, 96]. В целом, анализ результатов опубликованных исследований свидетельствует о том, что на исходном этапе развития метода фундаментального изучения физико-химических процессов, которые сопровождают гальванокоагуляционное обезвреживание растворов, не проводилось. Целью большинства опубликованных работ было:

1. решение проблем водоочистки на отдельных предприятиях, то есть создание технологической схемы для обезвреживания стоков определенного химического состава;
2. установление целесообразности введения гальванокоагуляционного процесса в технологическую схему водоочистки;
3. выбор оптимальных режимов проведения самого процесса гальванокоагуляции для сточных вод определенного состава.

Следует отметить, что исследование физико-химических и коллоидно-химических механизмов процесса гальванокоагуляции на производстве существенно осложнялось многокомпонентным составом реальных техногенных объектов.

Варьирование параметрами процесса гальванокоагуляции (составом и соотношением полуэлементов гальванопар; объемом барабанной камеры; продолжительностью контакта раствора с составляющими гальванопар или скоростью потока раствора через систему гальваноконтактов; составом примесей и органических веществ) не позволяло корректно сравнивать результаты исследований, полученных даже для отдельных металлов.

В то же время, анализ научных публикаций свидетельствует о том, что использование стального скрапа в качестве источника железа (II) позволяло без чрезмерных затрат реализовывать на практике надежную и экономичную технологию очистки сточных вод. При этом складывались благоприятные условия для автоматизированного управления технологическим процессом. Первый опыт введения гальванокоагуляторов в технологические схемы позволил сделать выводы о том, что применение гальванокоагуляции:

1. не требовало использования товарных реагентов, что исключало сложности с их приобретением, доставкой и хранением;
2. снижало стоимость обработки сточных вод;
3. позволяло значительно сократить площадь производственных помещений за счет исключения реакторов и узлов приготовления растворов реагентов, необходимых при традиционной очистке вод на станциях нейтрализации;
4. повышало технологичность и экономичность процесса оборотного водоснабжения благодаря снижению общего солесодержания обработанных сточных вод.

Таким образом, по сравнению с другими технологиями очистки воды, гальванокоагуляция была признана менее сложной для подготовки персонала, более надежной и менее вредной в эксплуатации.

#### *1.4.2. Развитие гальванокоагуляции в 2000-2010 гг.*

Гальванокоагуляция была внесены в реестр ЮНЕСКО, как рекомендованный новый метод очистки сточных вод [97].

Теоретические основы физико-химических процессов при гальванокоагуляционном или гальванохимическом извлечении ионов ряда металлов, разработка научных основ очистки сточных вод и управления свойствами гальванопары были обобщены авторами монографии [98] и освещены в работе [99]. По данным [100], при очистке  $1 \text{ м}^3$  сточных вод образуется  $0,4-1,5 \text{ кг}$  осадка с содержанием железа  $22-57 \%$  при влажности  $4-7 \%$ . Расход металлического железа составляет  $0,25-1 \text{ кг/м}^3$ , в зависимости от значения рН раствора, подлежащего обезвреживанию.

По мнению авторов [98, 99], скорость гальванохимического окисления полуэлементов гальванопары зависит от ряда факторов:

1. параметров электрического тока;
2. температуры дисперсионной среды;
3. характеристики составляющих гальванопары, их потенциалов;
4. характера взаимодействия гальванопары со сточными водами, в частности, растворимостью новообразованных фаз гидроксидов металлов; омического сопротивления системы; распределения плотности тока; других неучтенных параметров.

В целом, величина плотности тока соответствует скорости гальванохимического растворения анодной составляющей гальванопары. Для ее повышения целесообразно использовать окислители с более высоким окислительно-восстановительным потенциалом, специальные вещества-комплексообразователи и катализаторы.

В этот период развития гальванокоагуляции особое внимание было уделено разработке концепции конструирования устройств нового поколения с повышенной единичной производительностью [78]. В монографии [101] была дана характеристика главных типов

устройств, предназначенных для гальванохимической очистки сточных вод:

1. Проточные аппараты барабанного типа с барабанами в форме многогранника, которые обеспечивали возможность непрерывного режима очистки сточных вод (барабанные коагуляторы типа КБ-1, КБ-2 и КБ-8, которые выпускались на АО «Бердичевский машиностроительный завод «ПРОГРЕСС» г. Бердичев, Украина).
2. Оснащенные разделенными камерами устройства в виде неподвижных емкостей с механическим приводом для перемешивания гальванопары.
3. Аппараты для тангенциальной подачи сточных вод в коническую или прямоугольную емкость, а также в усеченный конус.
4. Устройство для очистки сточных вод с пульсационной камерой и узлом подачи воздуха, с тангенциальной подачей сточных вод и пульсацией насадки в виде вертикальной цилиндрической колонны, закрепленной на платформе, которая позволяет совершать колебательные движения.
5. Гальванохимические флотаторы, флотомашины с размещенными в них короткозамкнутыми гальваническими элементами; конический флотатор, оснащенный приводом для возвратно-поступательного движения насадки.
6. Гальванохимические пульсаторы, которые обеспечивали высокую производительность при простоте обслуживания и незначительных экономических затратах [102, 103].

Началось создание более сложных устройств, в которых одновременно проходило несколько процессов. Возникла гальванохимическая флотация [104], объединившая в себе гальванохимическую обработку сточных вод и флотацию тонкодисперсных гидрофобных примесей. Также начали развиваться гальванозлектрокоагуляционные методы очистки воды, которые сочетали в себе гальванохимический процесс и электрокоагуляцию [105]. Была предложена инновационная схема очистки сточных вод, содержащих углеводороды и ионы тяжелых

металлов, которая включала пропускание растворов через слои стальной проволоки или частиц металлического железа, в которые вводили угольные электроды с поданным напряжением 3-12 В.

Для интенсификации водоочистки в сточные воды добавляли растворы хлорида или сульфата железа (III) [106].

Усовершенствование гальванокоагуляционных аппаратов было связано, например, с вибрационными колебаниями анодной составляющей [107]. Для обеспечения деполяризации анода продолжительность разрыва составляла 15-20 мин. При этом, свободное поступление кислорода воздуха в зону реакции способствовало протеканию окислительно-восстановительных процессов на границе раздела *раствор-воздух-полуэлементы гальванопары*. Оптимальное соотношение компонентов гальванопары железо-углерод должно было составлять 5:1. При виброцементации меди плотность тока находилось в пределах 300-450 А/м<sup>2</sup>, в зависимости от состава обрабатываемого раствора. В ходе промышленных испытаний было установлено, что оптимальное время проведения цементации составляет 5 мин, за которые извлекается 92-96 % меди. Дальнейшая обработка (30 мин), позволяла удалить до 97-99 % меди, но содержание последней в составе осадков снижалось до 5-7 % вследствие образования дисперсных железо-кислородных минеральных фаз.

Создан двухступенчатый гидроциклонный модуль и рабочие элементы микрофльтрационного центробежного устройства, что позволило решить задачу последовательного сгущения осадков сточных вод гальванических производств, полученных после проведения процесса гальванокоагуляции [108]. Использование гидроциклонных модулей и микрофльтрационных центробежных устройств, с целью обезвоживания концентрата на фильтрах или центрифугах, позволило существенно сократить капитальные затраты на переоборудование станций нейтрализации.

Предложено использование метода гальванокоагуляции для получения дисперсного магнетита в качестве активного сорбента нефтепродуктов [109]. Интенсификацию процессов сорбции и коагуляции обеспечивали облучением суспензии ультразвуком,

после чего ее осаждали и обезжизняли с помощью гидроциклонов и фильтров. Выходная мощность колебаний изменялась от 0,25 до 1,0 кВт при частоте колебаний 24,4 кГц. Продолжительность контакта магнетита с раствором составляла 10 мин, за которые степень очистки достигала ~ 91 %. Под влиянием ультразвукового облучения агрегаты магнетита разрушались, их поверхность активировалась, а уровень очистки воды повышался за счет кавитации [110]. Другим способом активирования минерального сорбента, полученного методом гальванокоагуляции, было действие асимметричного переменного тока, представляющего собой импульсный ток специальной формы с различными величинами амплитуд и длительностью положительных и отрицательных полярностей [111].

Результаты исследования процесса гальванокоагуляционного обезвреживания серной кислоты в промышленных условиях были представлены в [112]. Авторами предложена усовершенствованная модель гальванокоагуляционного аппарата, позволившая повысить эффективность нейтрализации кислых металлосодержащих стоков. На примере никельсодержащего раствора доказана эффективность проведения гальванокоагуляции при подаче воздуха, высоком уровне заполнения барабанной камеры, повышенном содержании скрапа и длительной обработке воды.

В работах [113, 114] показана перспективность проведения глубокой гальванокоагуляционной очистки сточных вод от тория, урана и трансурановых элементов  $^{238}\text{U}$ ,  $^{239}\text{Pu}$ ,  $^{241}\text{Am}$ . При исходной  $c(\text{Th}^{4+}) = 100\text{-}125 \text{ мг/дм}^3$  его остаточное содержание находилось ниже пределов чувствительности метода ( $< 0,05 \text{ мг/дм}^3$ ). Одновременно с извлечением радионуклидов проходило связывания анионов. Коэффициент обезвреживания  $^{239}\text{Pu}$  составил  $1,95 \cdot 10^6$ , при остаточной активности раствора  $4 \text{ Бк/дм}^3$ . При обработке стоков с высоким содержанием  $^{241}\text{Am}$ , коэффициент очистки от  $^{239}\text{Pu}$  был равен  $1,25 \cdot 10^3$ , а от  $^{241}\text{Am}$  –  $1,38 \cdot 10^4$ , что является важным результатом, вследствие трудности извлечения америция из растворов. Содержание  $^{238}\text{U}$  после



гальванохимической обработки воды не превысило  $0,1 \text{ мг/дм}^3$ , что соответствует уровню санитарных норм для питьевой воды.

#### *1.4.3. Современное состояние развития технологии гальванокоагуляционного обезвреживания сточных вод*

Согласно оценке современного уровня развития гальванокоагуляционной технологии, приведенной в работе [115], теория и практика гальванокоагуляции до сих пор находится на стадии развития, о чем свидетельствует отсутствие единой терминологии, используемой при описании процесса, который в научных публикациях называют гальванокоагуляционным; гальванохимико-каталитическим; гальванохимико-ферритизационным (с применением внутреннего электролиза), очистки сточных вод в поле гальванозлемента или использование эффекта микрогальванопары при обработке воды, в развитие чего предложено новое направление гальванохимического получения коагулянтов. При этом до настоящего времени процесс гальванокоагуляции рассматривают как совокупность фазово-дисперсных преобразований, массопереноса, массообмена, катализа, сорбции, окклюзии, цементации и других [115], не задумываясь о том, что, с точки зрения коллоидной и физической химии, большинство из перечисленных процессов не могут проходить одновременно и, зачастую, препятствуют друг другу.

Анализ научных публикаций, посвященных использованию гальванохимических технологий для обезвреживания жидких отходов, свидетельствует, что за последние неполные 10 лет на территории стран постсоветского пространства возник своеобразный гальванокоагуляционный «бум». О повышенном интересе ученых и технологов Российской Федерации к практическому внедрению гальванокоагуляционной технологии обезвреживания шахтных вод и техногенных металлизированных стоков могут свидетельствовать, например, публикации 2015 года в журнале «Современные наукоемкие технологии». В частности, в ходе аналитического исследования техногенных вод горно-обогатительных комбинатов Уральского региона установлено, что

по содержанию меди, цинка, марганца, железа они приближены к традиционному гидроминеральному сырью, а, следовательно, могут служить источником дополнительного получения ценных компонентов и быть отнесенными к техногенным минеральным ресурсам. Согласно [116], применение гальванокоагуляции, которая была оценена как «принципиально новое техническое решение», позволит эффективно удалять цинк из сточных вод без необходимости подачи тока от внешнего источника и использования химических реагентов, при этом получать компактный ферритный осадок и очищенную воду, которую можно возвращать в технологический процесс. Признано эффективным использование гальванокоагуляционного метода очистки вод, образующихся при переработке сульфатных, медных и полиметаллических (медно-цинковых) колчеданных руд Южного Урала [117]. Другим примером является работа [118], в которой оценена эффективность гальванокоагуляционного метода при очистке промышленных сточных вод от трудноокисляемых органических веществ, тяжелых металлов, сульфатов и других вредных примесей, которые входят в состав отработанных технологических смазок и жидкостей. Сравнение результатов очистки промышленных сточных вод, содержащих отработанные эмульсии, смазки, масла, катионы тяжелых металлов, нефтепродукты, фосфаты, хлориды и ПАВы, при применении гальванокоагуляционного и реагентного методов очистки воды, находим в работе [119]. Внедрение гальванокоагуляции для обезвреживания техногенных хромсодержащих вод предложено в работе [120].

Об актуальности исследования и практического применения гальванохимического (гальванокоагуляционного) метода обезвреживания стоков также свидетельствует значительное количество защищенных диссертационных работ. Например: к.т.н. *Жалсанова Д. Б.* «Исследование и разработка технологии гальванокоагуляционной очистки сточных вод от органических загрязнителей на примере красителей и фенолов», Улан-Удэ, 2000; к.х.н. *Коничев М. А.* «Доочистка городских сточных вод от

фосфатов методом гальванокоагуляции», Москва, 2001; к.т.н. *Курилина Т. А.* «Повышение эффективности гальванокоагуляционного обезвреживания медьсодержащих сточных вод», Новосибирск, 2010; д.х.н. *Ковалева О. В.* «Комбинированные физико-химические методы обработки техногенных сточных вод», Кишинев, 2016; к.т.н. *Чалкова Н. Л.* «Разработка технологии селективного извлечения цинка из техногенных гидроресурсов медно-колчеданных месторождений», Магнитогорск, 2017; к.т.н. *Половков С. А.* «Интенсификация процессов сепарации стоков на нефтеперекачивающих станциях», Москва, 2018 и другие.

Развитием методологии изучения гальванохимических процессов, которые реализуются в системе короткозамкнутых гальваноконтактов, стало использование математического и геохимического моделирования. Примером математического моделирования процесса гальванокоагуляции может служить работа [121], в которой для хромсодержащих стоков были установлены механизмы фазообразования и рассчитана скорость протекания отдельных стадий реакций; доказана эффективность использования гальванопары железо-активированный уголь. Снижение содержания сульфатов в составе дисперсионной среды было объяснено не только сорбционной активностью активированного угля, но и вероятным образованием фаз гидросульфатов железа. В работе [122], для определения оптимальных режимов гальванокоагуляции, был проведен плановый эксперимент по методу *Бокса-Хантера*. Математические модели доказали, что эффективность очистки в значительной степени зависит от водородного показателя среды и продолжительности контакта раствора с составляющими гальванопары, и меньше – от исходной концентрации ионов хрома. В то же время, на объем образовавшегося осадка сильно влияет исходная концентрация ионов хрома и меньше – время контакта и значение рН среды. Полученные осадки, в состав которых вошли фазы гематита, магнетита, оксида хрома (III) и сульфата кальция, предложено использовать для изготовления строительной керамики различного назначения.

Результаты моделирования гальванохимического процесса обезвреживания комплексного электролита, содержащего катионы меди, никеля, цинка, кадмия, железа и анионы цианида, фторида, сульфата, хромата и хромита, представлены в работе [123].

Путем термодинамического моделирования системы « $Zn^{2+}-SO_4^{2-}-H_2O-H^+-OH^-$ » при температурах 4-30 °С и исходных концентрациях  $Zn^{2+}$ ,  $SO_4^{2-}$ ,  $Cl^-$  в диапазоне от 10 до 2000 мг/дм<sup>3</sup> установлено, что при рН 1,2-4,3 цинк находится в форме  $Zn^{2+}$  (99,8-99,9 %); при рН 4,6-6,5 – в форме  $Zn^{2+}$  (92,4-99,8%) и комплекса  $Zn(OH)^+$  (0,2-7,6 %) [124]. В металлоносных водах со значением рН 2,5-4,5 основные реакции образования ферритов проходят с участием  $Zn^{2+}$  и  $Fe^{2+}$  или  $[Fe_3(OH)_4]^{5+}$ , для которых  $\Delta G_{реакций}$  равна (-1039,4) и (-806,3) кДж/моль, соответственно. Кроме фазы феррита на поверхности пульпы выявлено наличие пленки оксида и гидроксида цинка. Установлено, что гальванокоагуляционное обезвреживание цинксодержащих растворов целесообразно проводить при значениях рН 5,2-6,5, в течение 14-16 мин, после предварительной 20-25 мин аэрации раствора воздухом, что позволяет получать продукт с достаточным для металлургической переработки массовым содержанием цинка.

Проблемы селективного извлечения меди и цинка из техногенных и шахтных вод медных и медно-цинковых месторождений были решены комбинированием гидролитического и сульфидного осаждения металлов, цементации и гальванокоагуляции [125]. В зависимости от применяемого метода, степень извлечения металлов варьировала от 45 до 99 %. Экспериментальное и теоретическое изучение процессов регенерации меди и цинка из кислых сульфатных шахтных вод доказало целесообразность проведения процесса в две стадии. На первой из них из растворов извлекали медь в форме сульфидов, восстановленного дисперсного медного порошка или ферритов, на второй – осаждали цинк в форме сульфидов.

В работах последних лет показана эффективность применения гальванокоагуляции для извлечения органических веществ. В частности, в работе [126] доказана эффективность использования

гальванопар Fe-C, Al-C, Fe-Cu и Al-Cu для обезвреживания отработанных смазочно-охлаждающих жидкостей (СОЖ) и извлечения из них нефтепродуктов. В зависимости от состава СОЖ и параметров процесса гальванокоагуляции, содержание нефтепродуктов снижалось от 50-160 г/дм<sup>3</sup> до 0,05-15,6 мг/дм<sup>3</sup>. Оптимальное время обработки стоков в барабане – 20 мин. Эффект обезвреживания увеличивался после предварительного нагрева сточных вод до температуры 40-60 °С.

Согласно данным [127], гальванокоагуляционное извлечение нефтепродуктов и других органических веществ проходит не только по сорбционному, но и по окислительному механизму. Показана принципиальная возможность использования гальванокоагуляционного процесса для доочистки сточных вод молочных производств после их предварительной физико-химической обработки [128]. Составляющими гальванопары были выбраны чугунный скрап и кокс в соотношении 2:1. Определено, что оптимальным условиям очистки вод соответствует исходное значение рН = 4 при продолжительности обработки 30 мин. В ходе гальванокоагуляции содержание хлоридов уменьшилось на 46 %, а фосфаты извлекались до 86 %.

Таким образом, анализ публикаций последних десяти лет свидетельствует о стремительном повышении интереса ученых и технологов к практическому применению и внедрению метода гальванокоагуляции на ряде промышленных предприятий металлообрабатывающей отрасли и добывающей индустрии и его направленность на возвращение извлеченных металлов в производство. В практику водоочистки введено применение совокупности двух или более физико-химических процессов. Приобретает распространение математическое и геохимическое моделирование химических реакций, которые сопровождают гальванокоагуляцию, что создает предпосылки для развития теоретических основ обезвреживания сточных вод в системах короткозамкнутых гальваноконтактов различной природы.

## SUMMARY 1

By the time the galvanic coagulation method was developed, industrial effluents were purified from heavy metal ions using electrochemical, reagent, sorption, ion-exchange, membrane and combined methods. Ion-exchange, sorption and membrane technologies were implemented locally, so that made it possible to organize a closed circuit of water supply, but required significant amount of costs for using special equipment. Reagent and electrochemical technologies differed from the previous ones in the relative simplicity of technological schemes, but their use did not ensure the achievement of the MPC level of wastewater for urban sewage networks and led to the accumulation of significant volumes of highly moistened precipitation. Nevertheless, the technogenic solutions purification from heavy metal ions in centralized systems was based on electrochemical technology, which was considered reagent less. A new galvanic coagulation method has been proposed as an alternative one to electrocoagulation technology. In contrast to electrocoagulation, the galvanic coagulation process took place under corrosive (galvanostatic) conditions without electric superposition from an external source for electrodes polarization. Anodic dissolution of iron (steel) under such conditions spontaneously took place in a system of short-circuited galvanic couples, consisting of galvanic cells of various natures.

Three stages can be formed in the development of the theory and practice of galvanocoagulation. The first of them is associated with the development of a method for galvanic coagulation neutralization of liquid waste from electroplating industries. It was first patented in 1975. Industrial devices designed for the extraction of ionized forms of metals were called galvanic coagulators, and were announced in 1980. During the 90s, this method was tested and implemented in a number of industrial metal processing facilities. The analysis of published studies indicates that at the initial stage of the development of the method of physicochemical processes fundamental study that accompanies galvanic coagulation neutralization of solutions was not carried out. The purpose of most of the work carried out was: 1. solving the

problems of water treatment at individual enterprises and creating a technological scheme for neutralizing effluents of a certain chemical composition; 2. determination of the feasibility of introducing the galvanic coagulation process into the technological scheme of water treatment; 3. optimal modes selection of waste water galvanic coagulation for a certain composition. The use of galvanic coagulation did not require the use of commercial reagents and so it reduced the cost of wastewater treatment and made it possible to significantly reduce the area of production premises, increase the manufacturability and efficiency of the recycling water supply process. In comparison to other water purification technologies, galvanic coagulation was found to be less difficult for preparing, more reliable and less harmful in operation. The second stage (2000-2010) is associated with the improvement of devices; more complex devices are created in which several processes take place simultaneously. Galvanic coagulation has been listed by UNESCO as a recommended new wastewater treatment method. The third stage falls on the last decade. The analysis of publications indicates a rapid increase in the interest of scientists and technologists in the practical application and implementation of the galvanic coagulation method at a number of industrial processes in the metalworking industry and the mining industry and its focus on returning the extracted metals to production. The use of a combination of two or more physical and chemical processes was included to the water purification practice. Mathematical and geochemical modeling of chemical reactions that accompany galvanic coagulation is gaining popularity, which creates the prerequisites for the theoretical found at ions development of wastewater disposal in systems of short-circuited galvanic contacts of various nature.

## ГЛАВА 2. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ И КОЛЛОИДНО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ПРОЦЕССА ГАЛЬВАНОКОАГУЛЯЦИОННОГО ФАЗООБРАЗОВАНИЯ

Исследование фазового состава дисперсных осадков, полученных в ходе проведения гальванокоагуляции в системе короткозамкнутых гальваноконтактов *железо-углерод (кокс)*, показало, что использование даже модельных систем не дает ответа на ряд вопросов, касающихся механизмов зарождения и фазовых трансформаций первичных частиц оксигидроксидов и оксидов железа, их межчастичного взаимодействия, путей фиксации компонентов дисперсионной среды структурами новообразованных минеральных фаз и, главное, роль самого гальванического контакта в перечисленных процессах. По мнению доктора химических наук, профессора, академика Российской академии естественных наук Н. В. Перцова, высказанную в 2002 году, гальванокоагулятор представляет собой своеобразный «черный ящик», поэтому для раскрытия его загадки целесообразно обеспечить наибольшую визуализацию процесса формирования фаз. С этой целью было создано дисковое устройство, сходное с известной конструкцией д.х.н. *Эмиля Марковича Натансона* [129], но не предусматривающее перенос вращающегося железного дискового электрода из водной среды в органическую. Использование такой модельной системы обеспечивало возможность наблюдения за процессом фазообразования непосредственно *in situ* и позволяло останавливать формирование поверхностных структур на любой стадии с целью проведения аналитических и физико-химических исследований состава дисперсных фаз и дисперсионной среды.

Во второй части монографии приведены результаты изучения электрохимического механизма действия короткозамкнутой гальванопары железо-углерод в водной среде в присутствии катионов ряда металлов (цинка, никеля, меди, хрома). Для железного полуэлемента гальванопары дана характеристика зоны



реакции; предложено пространственное разделение процессов образования дисперсных фаз; установлен фазовый состав первичных частиц; получены кинетические зависимости зарождения и трансформаций первичных структур Fe(II)-Fe(III) слоистых двойных гидроксидов и ферригидрита в фазы оксидов и оксигидроксидов железа, и экспериментально доказан коллоидно-химический механизм формирования частиц ферришпинелей.

## **2.1. Электрохимические аспекты работы короткозамкнутой гальванопары железо-углерод (кокс) и пространственное разделение процесса фазообразования**

В основу процесса гальванокоагуляционного фазообразования положен принцип действия короткозамкнутой гальванопары железо-углерод (кокс), являющейся источником поступления в систему первичных продуктов электродных реакций. Именно протекание электродных реакций в условиях поступления в систему кислорода воздуха и диоксида углерода приводит к зарождению первичных частиц, трансформация которых обеспечивает связывание катионов тяжелых металлов, анионов неорганических солей и других веществ, находящихся в дисперсионной среде, в нерастворимые соединения. В данном разделе приведены сведения о теоретических основах коррозионного процесса, кинетике анодного растворения железа, гидролизе его ионов и солей. Приведены результаты исследования электрохимического механизма работы короткозамкнутой гальванопары железо-углерод, контактирующей с водной средой.

### *2.1.1. Процесс ионизации железа в условиях коррозии*

Необходимым условием прохождения электрохимической коррозии является сочетание реакций ионизации металла и разряда его ионов с другой электродной реакцией, ход которой направлен преимущественно в катодном направлении. Таким условиям удовлетворяет система короткозамкнутой гальванопары *железо (сталь 3) – углерод (кокс)*. В отсутствие углеродной составляющей коррозионный процесс на железном полуэлементе

гальванопары обусловлен гетерогенностью его поверхности, в частности, наличием на ней включений других фаз, а также продуктов взаимодействия металла с окружающей средой. В этом случае поверхность стали представляет собой совокупность локальных микрогальванических элементов, роль анода в которых играет железосодержащая составляющая структуры стали, например, феррит или оксид, а катода, соответственно, углеродсодержащие включения – графит или цементит [130]. Согласно теории локальных элементов [131], в этом случае скорость коррозии (или пропорциональный ей электрический ток, возникающий в результате работы локальных гальванических пар) зависит не только от электрохимических свойств электродов – полуэлементов этих пар, но и от омического сопротивления среды, в которой проходит коррозия и которая отделяет анод от катода.

В электрохимии металлов особое внимание уделено скорости реакции на границе раздела *металл–электролит*. В частности, реакция окисления металла, которую описывает простое уравнение:  $Me^0 \rightarrow Me^{n+} + ne^-$ , является гетерогенным химическим процессом переноса электрического заряда через поверхность раздела *металл-электролит* и гидратации ионов металла. Переход атома металла в раствор с образованием иона проходит стадии химического или адсорбционно-химического взаимодействия поверхностных атомов с компонентами среды с образованием промежуточных комплексов [132]. При переходе в раствор сольватированных катионов, число электронов на поверхности металла превышает число положительных зарядов ионов кристаллической решетки металла, что становится причиной возникновения двойного электрического слоя (ДЭС) на поверхности раздела *металл-электролит* [133]. При определенной концентрации катионов  $Me^{n+}$  и электронов, которые тоже влияют на разность потенциалов между металлом и раствором, на поверхности металла возникает динамическое равновесие прохождения процесса ионизации: количество катионов металла, которые образуются в течение 1 с становится равным количеству ионов, которые разрядились за это же время [134]. Непрерывность

растворения металла обеспечивается постоянным отводом электронов с его поверхности.

В общем случае, суммарный процесс анодного растворения железа состоит из ряда последовательных стадий [135]:

- массопереноса за счет диффузии из объема раствора к поверхности раздела между раствором и электродом с вероятным образованием заряженных комплексов;
- адсорбции ионов и молекул в области ДЭС;
- хемосорбции комплексообразующих ионов или молекул на поверхности металла, что приводит к частичному обобществлению их структуры с поверхностными ионами металла;
- переноса заряда, что подразумевает удаление катионов из кристаллической решетки металла, в которой остаются электроны;
- адсорбции первичных продуктов анодного растворения на поверхность металла;
- десорбции первичных продуктов и дальнейшее химическое превращение первичных продуктов анодного растворения;
- удаление конечных продуктов реакции с поверхности металла, что обеспечивает дальнейший перенос заряда.

Как правило, гидратация катионов происходит в кислых водных растворах, но при окислении некоторых элементарных металлов, в частности, железа, в умеренно-кислой, нейтральной или щелочной среде становится выгодным с точки зрения термодинамики образование соответствующих (окси)гидроксидов, (окси)гидроксосолей, кислородсодержащих анионов, оксидов и т.д. Образование таких соединений сопровождается изменением водородного показателя дисперсионной среды, что обуславливает зависимость электродных потенциалов соответствующих реакций окисления от значения рН раствора [136]. Наличие в водных растворах ионов, способствующих образованию аквагидроксокомплексов и малорастворимых соединений, может привести к уменьшению электродного потенциала металла за счет связывания гидратированных катионов и резкому уменьшению их

концентрации в водной среде, что, в свою очередь, повышает способность элементарного металла к окислению.

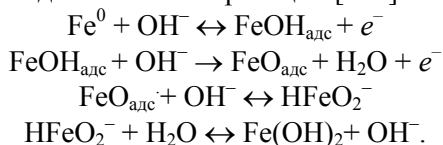
Анионы дисперсионной среды, в том числе и гидроксил, способны катализировать процесс анодного растворения железа. Суммарное влияние анионов на коррозионный процесс оценивают в зависимости от параметров прохождения коррозии, в частности, значения рН среды. Так, в области низких значений рН на свободной от гидроксила поверхности металла могут адсорбироваться другие анионы, что приводит к увеличению суммарной концентрации анионов на поверхности и ускорению процесса растворения металла. В области высоких значений рН, где концентрация  $[\text{OH}^-]$  и часть занятой им поверхности более значительны, на первый план выступает вытеснение анионов гидроксила другими анионами, при этом, несмотря на увеличение общей концентрации анионов, скорость растворения металла может уменьшиться [131]. Среди анионов, способствующих процессам окисления, следует выделить хлорид, карбонат, сульфат и гидроксил. Последний, даже при малых концентрациях, ускоряет ионизацию железа, что объясняется его большей мобильностью и сродством к катионам  $\text{Fe}^{2+}$ . При значениях рН 3-6 анодное растворение железа проходит при участии как гидроксила, так и анионов раствора [132]. Влияние анионов хлорида и сульфата связано с их адсорбционным взаимодействием с поверхностными атомами металла. В процессе анодного растворения стали анионы сульфата проявляют большую активность по сравнению с анионами хлорида [137], но, при наличии в дисперсионной среде обоих анионов, их вклад в коррозионный процесс зависит от соотношения [138]. Более подробно роль анионов в процессах анодного растворения железа освещена в специализированной литературе по электрохимии, в частности [139].

Для выявления возможности протекания реакции в гетерогенной электрохимической системе составляют диаграммы электрохимического равновесия, отражающие зависимость между равновесным потенциалом электрода, значением рН раствора и

активностью или концентрацией других компонентов, участвующих в реакции.

Исследования кинетики анодного растворения железа доказали, что разброс экспериментальных данных связан со схожестью энергий активации различных путей реакций, предлагаемых для описания данного процесса. Другим фактором может служить варьирование условиями проведения эксперимента. Например, скорость анодного растворения железа зависит от концентрации веществ, которые не входят в суммарное уравнение реакции окисления Fe (II) [140].

Согласно классическому представлению о кинетике анодного растворения железа в щелочной среде (*Кабанов Б. Н., Лейкус Д. И., Бушитэйн Р. Х., Фрумкин А. М., 1947 г.*), процесс описывается последовательность реакций [141]:



Скорость суммарного процесса определяется наиболее медленной реакцией и лимитируется переносом второго электрона с образованием адсорбированного гидроксида железа (II).

$$[\text{FeOH}_{\text{адс}}] = k_1[\text{OH}^-] \exp(\text{FE}/RT).$$

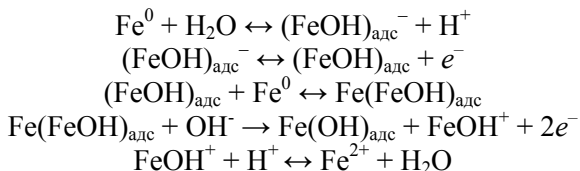
Скорость анодного растворения в щелочной среде увеличивается пропорционально квадрату содержания гидроксила  $[\text{OH}^-]^2$  согласно зависимости:

$$\begin{aligned} i &= k_2[\text{FeOH}_{\text{адс}}][\text{OH}^-] \exp[-(1-\alpha)\text{FE}/RT] = \\ &= k[\text{OH}^-]^2 \exp[(2-\alpha)\text{FE}/RT] \end{aligned}$$

При  $\alpha = 0,5$  уравнение согласуется с экспериментальными данными.

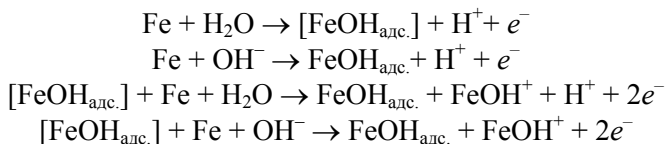
В приведенной последовательности реакций первая стадия равновесна, четвертая – быстрая. Тангенс поляризационной кривой  $\approx 40$  мВ.

В кислой среде процесс растворения железа проходит по схеме:



В данной последовательности реакций критичным является процесс разрушения адсорбированного комплекса, то есть стадия четыре.

*К. Хойслер* и *К. Бонгоффер* [142] тоже определили второй порядок реакции по анионам гидроксила и установили роль  $\text{FeOH}_{\text{адс}}$  в качестве катализатора анодного растворения железа. Схема процесса анодного растворения была представлена как:

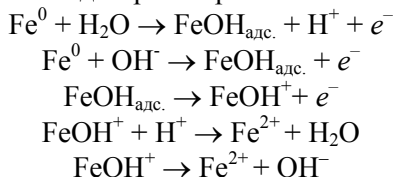


Лимитирующую стадию этого механизма описывает уравнение:

$$i = k \cdot [\text{OH}^-]^2 \cdot \exp[(3-2\alpha)\text{FE}/\text{RT}].$$

Тангенс угла поляризационной кривой  $\approx 30$  мВ.

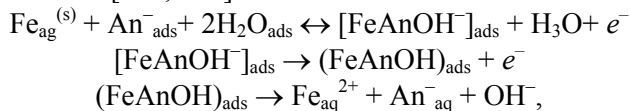
По данным *Дж. Бокрикса* с сотрудниками [143], tg угла наклона поляризационной кривой растворения железа составляет  $\sim 40$  мВ. По анионам гидроксила – реакция первого порядка. Последовательность стадий растворения записана как:



Кинетическое уравнение имеет вид:

$$i = k \cdot [\text{OH}^-]^2 \cdot \exp[(2-\alpha)\text{FE}/\text{RT}].$$

Дальнейшие исследования ионизации поверхности железа в водном электролите в области активного растворения учитывают влияние анионов. Кинетическая зависимость последовательного механизма такая [144, 145]:



где  $\text{Fe}_{\text{ag}}^{(s)}$  – частично гидратированный поверхностный атом, который находится в поле двойного электрического слоя, а  $\text{An}^-_{\text{ads}}$  – адсорбированный на поверхности железа частично гидратированный анион электролита. Процесс лимитируется переносом анионов [144, 145].

Таким образом, в системе железного полуэлемента ожидается замедление процесса формирования зародышевых частиц и накопление в дисперсионной среде катионов  $\text{Fe}^{2+}$  вследствие ограничения реакции деполяризации кислорода и недостаточного количества гидроксила, поступающего в зону реакции.

Наличие углеродной составляющей гальванопары интенсифицирует деполяризацию кислорода и насыщает зону реакции анионами  $\text{OH}^-$ , которые активно связывают катионы железа и участвуют в формировании зародышевых частиц минеральных фаз. В таких условиях скорость коррозионного процесса лимитируется диффузией.

### *2.1.2. Электрохимический механизм действия гальванопары железо-углерод*

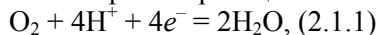
Исследование электрохимического механизма действия короткозамкнутой гальванопары *железо (сталь) – углерод (кокс)* было проведено путем измерения потенциалов коксового и железного полуэлементов и их компромиссного потенциала при контакте с водной средой, содержащей неорганические соли тяжелых металлов [146].

Для создания гальваноконтакта использовали образцы стали 3 (Ст3) и кусочки кокса (С), которые подвергли вакуумированию

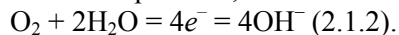
при  $T = 300 \text{ }^\circ\text{C}$  при последующем заполнении порового пространства углерода аргоном. Измерение потенциалов проводили в условиях естественной аэрации (образец кокса погружали в раствор не полностью) относительно насыщенного хлорсеребряного электрода сравнения. Электролитами служили водные растворы  $\text{ZnCl}_2$  с концентрацией  $(\text{Zn}^{2+}) = 80 \text{ мг/дм}^3$  и  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  с  $c(\text{Cr}^{6+}) = 85 \text{ мг/дм}^3$ , а также вода из водопроводной сети, не содержащая растворенного кислорода, для предотвращения чего проводили барботирование аргона через раствор. По результатам измерений построены электрохимические зависимости (рис. 2.1.1), позволяющие определить главные реакции, проходящие на поверхности *железного* (стального) и *коксового* полуэлементов, а также в короткозамкнутой гальванопаре *Ст3-С*. Измерения проводили при контакте Ст3 и кокса с растворами, содержащими акваформы  $\text{Zn}^{2+}$  и  $\text{Cr}^{6+}$  в диапазоне значений рН 2-10, в условиях естественной аэрации системы и, для сравнения, в отсутствие растворенного кислорода.

Зависимость потенциала коксового (углеродного) полуэлемента от значения рН раствора (рис. 2.1.1 а, *кривая 4*) свидетельствует о том, что в условиях естественной аэрации основной окислительно-восстановительной реакцией на поверхности углерода является восстановление кислорода.

В интервале значений рН 2-6 реакция имеет вид:



а в интервале значений рН 6-10, соответственно:



Равновесный потенциал  $E_p$  реакции восстановления кислорода описывает уравнение [131]:

$$E_p = 1,23 - 0,059 \text{ рН}, \quad \text{В.} \quad (2.1.3)$$

Зависимость  $E_p$  этой реакции от значений рН и ионного состава раствора отражают *кривые 2* на рис. 2.1.1 (а-в). Отличие хода *кривых 2* и *4* на указанных графиках объясняется тем, что вместе с реакциями (2.1.1) и (2.1.2) на поверхности кокса может проходить процесс окисления его структурных элементов



(углерода, серы), который вызывает поляризацию коксового полуэлемента гальванопары.

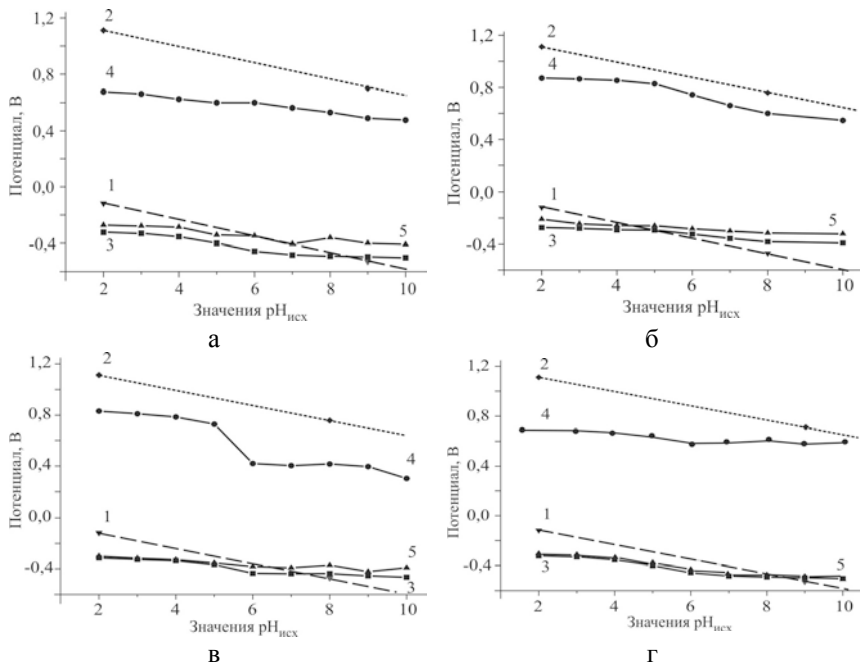


Рис. 2.1.1. Зависимости потенциала от значения pH: а – водопроводной воды; б –  $ZnCl_2$  при  $c(Zn^{2+}) = 80$  мг/дм<sup>3</sup>; в –  $K_2Cr_2O_7$  при  $c(Cr^{6+}) = 85$  мг/дм<sup>3</sup>; г – деионизированной воды. Цифрами обозначен: 1 – водородный электрод; 2 – кислородный электрод; 3 – железный полуэлемент (СтЗ); 4 – углеродный полуэлемент; 5 – короткозамкнутая гальванопара железо-углерод.

Другая катодная реакция, возможная с термодинамической точки зрения:

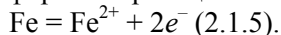


в указанных условиях быстро проходить не может, что связано с высоким перенапряжением выделения кислорода вследствие окисленного состояния поверхности кокса [147].

Таким образом, в условиях естественной аэрации коксовый полуэлемент короткозамкнутой гальванопары *железо-углерод* в растворах со значениями рН 2-10 представляет собой катод с развитой поверхностью, на котором в нейтральной среде проходит восстановление кислорода, сопровождающееся подщелачиванием раствора, а в кислой среде – связывание протонов. Следовательно, можно сделать вывод о том, что именно катодный процесс является регулятором значения рН в растворах, прошедших гальванокоагуляционную обработку, и именно он отвечает за свойство системы гальваноконтактов *железо-углерод (кокс)* «выравнивать» конечные значения рН или, иначе говоря, приводить водородный показатель дисперсионной среды к нейтральным или слабощелочным значениям.

В отсутствие растворенного кислорода зависимости  $E_{ст}$  кокса от рН не прослеживается (рис. 2.1.1. г), что подтверждает вывод о характере электрохимических реакций на поверхности кокса в условиях гальваноконтакта железо-углерод (кокс).

Представленная на рис. 2.1.1 а-г *кривая 3* характеризует зависимость потенциала железного полуэлемента от значения рН раствора. Согласно полученным данным, в диапазоне рН 2-7 потенциал железа зависит от водородного показателя раствора. Наклон *кривой 3* соответствует наклону *зависимости 1* равновесного потенциала, рассчитанного по реакции (2.1.4), от значения рН среды, что свидетельствует о коррозионной природе потенциала железа в условиях эксперимента [148]. Таким образом, в указанных условиях наблюдается коррозия железа с водородной и кислородной деполяризацией, вследствие чего железо переходит в раствор в катионной форме по реакции:



В тоже время, в интервале значений рН 7-10 потенциал железного полуэлемента не зависит от значения рН раствора, что свидетельствует об отсутствии водородной деполяризации. Тем не менее, и в этих условиях реакция ионизации железа (2.1.5) остается потенциалопределяющей.

Таким образом, учитывая, что среднее значение рН растворов, прошедших через систему гальваноконтактов железо-углерод, находится в пределах 6,5-8,5 [149], участие водорода в процессе восстановления ионизированных компонентов дисперсионной среды выглядит сомнительным.

Исследование компромиссного потенциала короткозамкнутой гальванопары свидетельствует о его зависимости от значений рН среды. При этом компромиссный потенциал несколько выше стандартного электродного потенциала железа (-0,44 В) и, в среднем, составляет (-0,3)–(-0,33) В.

Из хода зависимостей (рис. 2.1.1 б, в) можно предположить, что наличие в растворе катионов  $\text{Cr}^{6+}$  или  $\text{Zn}^{2+}$  существенно не влияет на прохождение электрохимических процессов, и, как следствие, не вносит изменений в механизм действия короткозамкнутой гальванопары *железо-углерод (кокс)*.

Исследование зависимости потенциалов железного и углеродного полуэлементов гальванопары и ее компромиссного потенциала от химического состава водной дисперсионной среды было проведено в диапазоне значений рН от 2 до 10 для воды и водных растворов  $\text{ZnCl}_2$ ,  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{CuSO}_4$  с исходными концентрациями металлов 100 мг/дм<sup>3</sup> (рис. 2.1.2). Именно такие растворы были выбраны нами для дальнейшей отработки режимов гальванокоагуляции на модельных системах. Полученные данные указывают на то, что компромиссный потенциал гальванопары *СтЗ-кокс* – коррозионный, а его значение варьирует от (-0,30) до (-0,35) В. При этом наличие в дисперсионной среде катионов цинка, никеля и меди практически не влияет на протекание электрохимического процесса.

Проведенные исследования позволяют сделать вывод о том, что электрохимический механизм действия гальванопары *железо (СтЗ) – углерод (кокс)* в условиях аэрации воздухом водных растворов, в том числе содержащих неорганические соли тяжелых металлов, представляет собой коррозию железа с преимущественно кислородной деполяризацией.

Образование атомарного водорода по реакции (2.1.4) ограничено:

1. значением водородного показателя среды, который, в ходе гальванокоагуляции достигает нейтральных или слабощелочных значений;
2. пренебрежимо малыми площадями катодных участков поверхности железных полуэлементов, на которых возможно восстановление водорода.

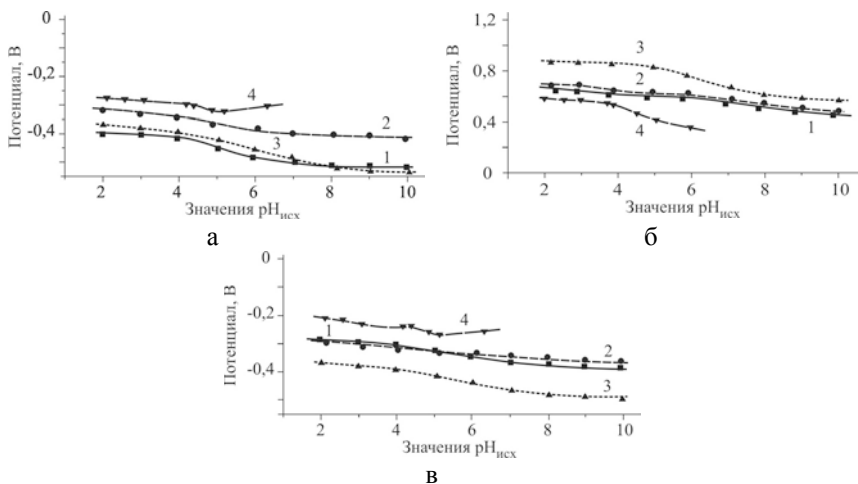


Рис. 2.1.2. Зависимости потенциала: а – железного полуэлемента (Ст3); б – углеродного полуэлемента (кокс); в – короткозамкнутой гальванопары железо-углерод, от значения рН дисперсионной среды:  
 1 – воды и растворов; 2 –  $ZnCl_2$ ; 3 –  $Ni(NO_3)_2$ ; 4 –  $CuSO_4$ ,  
 в которых  $c(Fe^{2+}) = 100 \text{ мг/дм}^3$ .

Таким образом, катодную и анодную реакции можно считать пространственно разделенными: на поверхности кокса проходит катодная реакция (2.1.1-2.1.2) восстановления кислорода с поступлением в приэлектродное пространство гидроксила или извлечения из него протонов, а на поверхности железа – реакция (2.1.5) его анодного растворения с образованием катионов  $Fe^{2+}$ . При аэрации системы воздухом возникают благоприятные условия

для образования и взаимодействия первичных продуктов электродных процессов –  $\text{Fe}^{2+}$  и  $\text{OH}^-$ , окисления неустойчивых мицеллярных форм железа и формирования первичных частиц железо-кислородных минеральных фаз.

На рис. 2.1.3 приведены кинетические зависимости суммарной концентрации  $c(\text{Fe}_\Sigma)$  катионов железа ( $\text{Fe}^{2+} + \text{Fe}^{3+}$ ) и  $c(\text{Fe}^{3+})$  в дисперсионной среде, контактировавшей с железным полуэлементом ( $\text{Cm3}$ ) и короткозамкнутой гальванопарой  $\text{Cm}(3)\text{-C}$ , которые иллюстрируют роль углеродного полуэлемента в окислительном процессе. Анализ полученных данных указывает на то, что в отсутствие гальваноконтакта в системе происходит накапливание катионов  $\text{Fe}^{2+}$ , в то время, как при наличии гальваноконтакта ионизированные формы  $\text{Fe}(\text{II})$  окисляются и входят в состав железо-кислородных соединений. В последнем случае роль окислителя играет гидроксил.

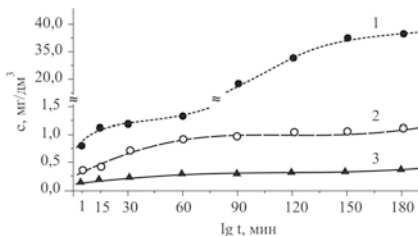


Рис. 2.1.3. Кинетические зависимости ионизации железа при контакте водной среды со  $\text{Cm}(3)$ : 1 –  $c(\text{Fe}_\Sigma)$ , мг/дм $^3$ ; 2 –  $c(\text{Fe}^{3+})$ , мг/дм $^3$  и короткозамкнутой гальванопарой  $\text{Cm}(3)\text{-C}$ : 3 –  $c(\text{Fe}_\Sigma)$ , мг/дм $^3$ .

### 2.1.3. Гидролиз катионов железа

Поступления ионов железа в водную дисперсионную среду приводит к их сольватации и гидролизу. Именно гидролизованные катионы и их полимеризированные формы входят в состав первичных частиц минеральных фаз, образующихся как в дисперсионной среде, так и на поверхности железа. В целом, степень гидролиза зависит от температуры, концентрации раствора и значения pH среды [55].

В водной дисперсионной среде до значения pH 6 катионы  $\text{Fe}^{2+}$  существуют преимущественно в гидратированной форме. В диапазоне значений pH от 6 до 9,7 проходит их гидролиз с формированием моноядерных гидроксокомплексов  $\text{FeOH}^+$ , в более

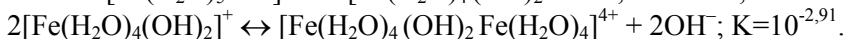
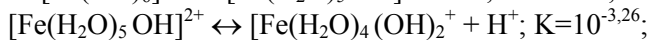
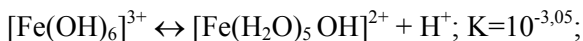
щелочной среде в системе образуется гидроксид  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  [150]. Для катионов  $\text{Fe}^{3+}$  их гидратированные формы существуют до значения  $\text{pH} = 1,5$ , а область гидролиза сдвигается в кислую область: в диапазоне значений  $\text{pH}$  от 1,5 до 2,5 значительный процент катионов  $\text{Fe}^{3+}$  гидролизуется с формированием моноядерных гидроксокомплексов  $\text{FeOH}^{2+}$  и  $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$ ; при  $\text{pH} = 2,5$  в системе начинается процесс димеризации, приводящий к формированию гидроксокомплексов  $\text{Fe}_2(\text{OH})_2^{4+}$  [151] и  $\text{Fe}_2(\text{OH})_4^{5+}$ . Полимеризация димеров возможна при условии достижения концентраций катионов железа, позволяющей им преодолеть «моноядерный барьер», определенный при  $c(\text{Fe}^{3+}) < 4 \cdot 10^{-5}$  и значении  $\text{pH} < 6$  [152]. При значении  $\text{pH} = 4,1$  и выше в растворе осаждается аморфный гидроксид  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  [153]. В то же время, на возможное существование комплексов  $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$ ,  $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$ ,  $\text{Fe}(\text{OH})_4^-$  при значениях  $\text{pH}$  6-12 указывают данные работы [154]. Предполагается, что осаждение аморфного гидроксида железа (III) возможно в интервале значений  $\text{pH}$  5-12 как в концентрированных растворах [155], так и в разбавленных до  $10^{-8}$  М [156].

Механизм гидролиза солей железа (III) с точки зрения химии координационных соединений рассматривался в ряде работ, в частности, в [157-159].

При обобщении приведенных литературных данных видно, что процесс гидролиза носит стадийный характер и, как правило, не останавливается на первой стадии формирования гидроксокатиона  $\text{Me}(\text{OH})^{(n-1)+}$ , а продолжается с последовательным образованием других, в том числе полиядерных гидратированных катионов. С ростом заряда центрального иона степень гидролиза и полимеризации увеличивается и зависит от  $\text{pH}$  среды: в кислой среде она выше, а концентрация гидролизующихся ионов – больше [160-162].

В зависимости от молярной концентрации солей  $\text{Fe}$  (III) и значения  $\text{pH}$  дисперсионной среды, в растворе может проходить образование ряда аквагидроксокомплексов:  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2]^+$ ,  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{OH})_3]$ ,  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ ,  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$ ,  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{OH})_4]^-$ ,  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})(\text{OH})_5]^{2+}$ ,  $[\text{Fe}(\text{OH})_6]^{3-}$  [163]. По данным [164], при значении

pH→0, в растворе содержится до 99 % комплекса  $[\text{Fe}(\text{OH})_6]^{3+}$ , который начинает гидролизываться при повышении pH до 2-3. Начальные стадии процесса гидролиза описывают зависимости:



При наличии в растворе анионов  $\text{ClO}_4^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{Cl}^-$ , катионы  $\text{Fe}^{3+}$  могут образовывать с ними соответствующие комплексы:  $\text{FeClO}_4^{2+}$  ( $\beta_{11}=0,5$ );  $\text{FeNO}_3^{2+}$  ( $\beta_{11}=0,7$ );  $\text{FeCl}_2^{2+}$  ( $\beta_{11}=4,6$ ,  $\beta_{21}=5,6$ ) [165];  $\text{FeOHCl}^+$  [166].

Вместе с тем, контакт железа или стали с воздухом приводит к адсорбции на их поверхность диоксида углерода [167], который может существовать в форме  $\text{CO}_2$  или карбонильной кислоты  $\text{H}_2\text{CO}_3$ , распадающейся в водной среде с образованием анионов  $\text{HCO}_3^-$  и  $\text{CO}_3^{2-}$ . Указанные анионы способны вступать во взаимодействие с катионами железа и образовывать различные комплексы, например,  $\text{FeHCO}_3^+$ ,  $\text{Fe}(\text{HCO}_3)_2$ ,  $\text{Fe}(\text{CO}_3)_2^{2-}$  [168].

Многоядерные гидроксокомплексы представляют собой цепочки, циклы и другие пространственные (координационные) структуры, в которых атомы металла соединены между собой оловыми и оксомостиковыми связями [160-162]. Оловые и диоловые связи образуются по октаэдрическим направлениям, таким образом, в результате полимеризации координационных структур зарождаются и растут коллоидные частицы.

При дальнейшем исследовании гальванокоагуляционного фазообразования в дисперсионную среду будут вводиться соли цинка, никеля и меди, следовательно, для анализа механизмов взаимодействия в системе гальванопары важны условия их гидролиза. В целом, процесс гидролиза солей и катионов, кроме водородного показателя, определяется концентрацией раствора, его температурой и наличием примесей. Гидролиз цинка начинается при значении pH > 6,3 и на начальной стадии проходит с образованием моноядерного комплекса  $\text{ZnOH}^+$  (pH = 6,31) или димера  $\text{Zn}_2(\text{OH})^{3+}$  (pH = 6,5). Осаждение гидроксида цинка

наблюдается при значении  $pH > 6,5$ , а гидроксида никеля – при значении  $pH \sim 6,7$ . При более низких значениях  $pH$  в растворе возможно образование катионных форм никеля со степенью окисления (I), (II), (III). Гидролиз солей меди начинается в сильноокислой среде и заканчивается при  $pH \sim 4,3$ . Формирование гидроксидов меди проходит стадии образования основных солей, например,  $(CuO \cdot CuSO_4) \cdot 2Cu(OH)_2 \cdot H_2O$ ,  $Cu(OH)_2 \cdot H_2O$  и других.

#### 2.1.4. Характеристика зоны реакции

Специфические химические условия, обусловленные ходом анодного и катодного процессов, а также микроциркуляцией вещества [169] между катодными и анодными участками на поверхности стали, мы характеризуем как *зону реакции* (рис. 2.1.4). Определение ширины зоны реакции осуществляли с учетом предположения, что размер структурных элементов поверхности стали составляет  $\sim 10^{-6}$  м, а характерный коэффициент диффузии для кислорода равен  $2 \cdot 10^{-9}$  м<sup>2</sup>/с. Характерное время  $t$ , за которое продукты электродных процессов перераспределяются между структурными элементами стали (зернами), равно:

$$t = \frac{d^2}{D} = \frac{(10^{-6} \text{ м})^2}{2 \cdot 10^{-9} \frac{\text{м}^2}{\text{с}}} = 0,5 \cdot 10^{-3} \text{ с}$$

Таким образом, за время одного оборота железной составляющей гальванопары, изготовленной в форме диска из СтЗ, продукты электродных реакций распространяются на расстояние, значительно большее, чем размер зерен на поверхности стали.

Дисковый электрод вращается со скоростью 2 об<sup>-1</sup>, то есть время  $t_1$ , за которое электрод контактирует с воздухом или с дисперсионной средой, составляет 60 с. Толщина слоя, в котором распространяются продукты электродных процессов в течение указанного времени, составляет  $\sim 400$  мкм:

$$\delta = \sqrt{\pi D t_1} = \sqrt{3 \cdot 10^{-9} \frac{\text{м}^2}{\text{с}} \cdot 60 \text{ с}} = \sqrt{18 \cdot 10^{-8} \text{ м}} = 4 \cdot 10^{-4} \text{ м} \approx 400 \text{ мкм}$$



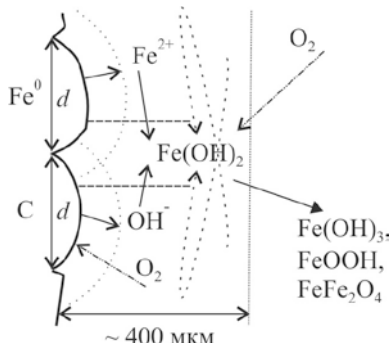


Рис. 2.1.4. Схематическое изображение зоны реакции;  $d$  – размер структурных элементов на поверхности железного полуэлемента гальванопары (Ст3).

Следовательно, при моделировании процесса гальванокоагуляционного фазообразования в системе короткозамкнутой гальванопары и ее железной составляющей считаем, что зона реакции распространяется на  $\sim 400$  мкм от поверхности электрода.

Оценку толщины пленки раствора, которая фиксируется на поверхности дискового электрода при вращении, проводили по уравнению [170, 171]:

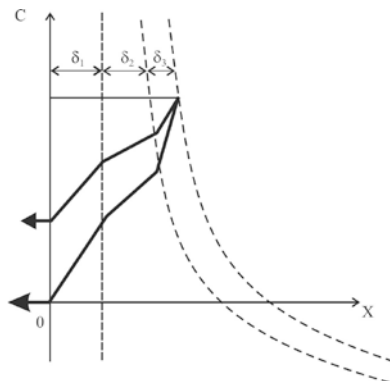
$$h_o = \frac{k(\mu\nu)^{\frac{2}{3}}}{(\rho g)^{\frac{1}{2}} \sigma^{\frac{1}{6}}} \approx 3,5 \cdot 10^{-5} \text{ м} = 35 \text{ мкм}$$

на основании таких данных: плотность  $\rho = 10^3 \text{ кг/м}^3$ ; ускорение свободного падения  $g = 10 \text{ Н/кг}$ ; поверхностное натяжение  $\sigma = 0,04 \text{ Н/м}$ ; вязкость  $\mu = 10^{-3} \text{ Па}\cdot\text{с}$ ; скорость  $V = 0,1 \text{ м/с}$ , коэффициент  $k = 0,94$ .

В изучаемой системе коэффициент  $k$  может изменяться в пределах от 0,94 до 1,88 в зависимости от скорости движения границы раздела (поверхности) *вода – воздух*. Учитывая это, толщина пленки составит около 35-70 мкм.

Рассматривая стационарный профиль пленки (рис. 2.1.5) с учетом толщины слоя поверхностных структур  $\delta_1$ , слоя жидкости  $\delta_2$  и приповерхностного слоя  $\delta_3$  проведем оценку времени прохождения через них кислорода.

Рис. 2.1.5. Стационарный профиль диффузии кислорода при формировании частиц на поверхности вращающегося стального диска



Время, за которое кислород пройдет сквозь слой жидкости, рассчитывается по уравнению:

$$t_2 \approx \frac{\delta_2^2}{D} = \frac{(50 \cdot 10^{-6} \text{ м})^2}{2 \cdot 10^{-9} \frac{\text{м}^2}{\text{с}}} = \frac{12,5 \cdot 10^{-10}}{10^{-9}} \text{ с} = 1,25 \text{ с}$$

где  $D$  – коэффициент диффузии кислорода, который составляет  $\sim 2 \cdot 10^{-9} \text{ м}^2/\text{с}$ , а  $\delta_2$  – толщина слоя жидкости –  $\sim 50 \cdot 10^{-6} \text{ м} = 50 \text{ мкм}$ .

Учитывая, что  $D_1 < D_2$ , их соотношение может составить порядка 0,1. При этом  $(\delta_1/\delta_2)^2 \approx 10^{-4}$ . То есть, несмотря на меньший коэффициент диффузии, время диффузии сквозь слой жидкости значительно превышает время диффузии сквозь слой поверхностных структур.

В свою очередь,  $D_3 < D_2$ , а  $\delta_3 \geq \delta_2$ . Согласно полученным нами экспериментальным данным, толщина пленки приповерхностного слоя (ППС) составляет  $\delta_3 \cong 0,5 \text{ мм} = 5 \cdot 10^{-4} \text{ м}$ . Для расчета взят меньший коэффициент диффузии ( $10^{-9} \text{ м}^2/\text{с}$ ) через пористую структуру приповерхностного слоя.

$$t_3 > \frac{(5 \cdot 10^{-4} \text{ м})^2}{2 \cdot 10^{-9} \frac{\text{м}^2}{\text{с}}} = 1,25 \cdot 10^2 \text{ с} = 150 \text{ с} \approx 2 \text{ мин}$$

Учитывая, что скорость вращения электрода составляет  $2 \text{ об}^{-1}$ , за один оборот диск контактирует с воздухом течение 1 мин и

кислород не успевает проникнуть в пленку приповерхностного слоя на всю толщину. Вероятно, гетерогенность ППС – образование двух различных минеральных фаз на внутренней и внешней поверхностях пленки, можно объяснить скоростью диффузии.

Выше была проведена оценка толщины слоя (~ 400 мкм), в котором распространяются продукты электродных процессов, и снижается концентрация кислорода. Она значительно превышает толщину слоя жидкости между поверхностью диска и поверхностью жидкости. То есть при контакте диска с воздухом диффузный фронт успевает распространиться до ППС, в результате чего на внутренней поверхности этой пленки изменяется концентрация продуктов реакции. За первые полуоборота диска приповерхностный слой минеральных фаз, расположенный на поверхности воды, насыщается кислородом. Во время второго полуоборота приповерхностный слой, перемещаясь на поверхность диска, обогащается продуктами электродных реакций. Таким образом, ППС периодически обогащается катионами железа и гидроксидом или кислородом. Так же периодически меняется концентрация кислорода в слое жидкости, увлекаемом диском при вращении. Эти процессы влияют на локализацию процесса фазообразования, скорость отдельных реакций и размер образующихся частиц дисперсной фазы.

#### *2.1.5. Пространственное разделение процесса фазообразования в системах $Ст3(Fe^0)-H_2O-O_2/CO_2$ и $Ст3(Fe^0)-C-H_2O-O_2/CO_2$*

Важным фактором, который непосредственно влияет на структуру и свойства частиц железо-кислородных минеральных фаз, образующихся в системах на основе железа и сталей, является окислитель, роль которого отведена кислороду воздуха. Уже вначале проведенного нами исследования процессов формирования зародышевых структур в системе железного полуэлемента  $Ст3(Fe^0)-H_2O-O_2/CO_2$  стало очевидно, что они пространственно разделены. Такое наблюдение дало основание выделить сначала три локальные области (зоны) формирования

фаз – поверхность стали (ПС), пленку ее приповерхностного слоя (ППС) и дисперсионную среду (ДС) (рис. 2.1.6) [172]. Дальнейшее разделение было проведено в соответствии с локальными окислительными условиями протекания процессов зарождения, формирования и трансформации первичных частиц железокислородных фаз (рис. 2.1.7) [173]. В частности, были выделены шесть условий фазообразования:

1. непосредственно на поверхности стали в начале зарождения пленки приповерхностного слоя;
2. на поверхности стали после зарождения мономолекулярного (ММ) слоя ППС;
3. в мономолекулярной ППС;
4. на поверхности и на внутренней, по отношению к поверхности стали, стороне развитой ППС;
5. на внешней, по отношению к поверхности стали, стороне ППС;
6. в дисперсионной среде, на удаленном от поверхности электрода расстоянии.

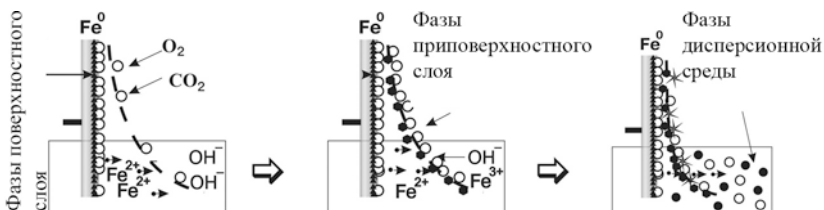


Рис. 2.1.6. Локализация процесса фазообразования в системе Fe<sup>0</sup>-H<sub>2</sub>O-O<sub>2</sub>

Главным критерием выделения локальных условий процесса фазообразования служила степень окисления аквагидроксиформ железа и участие в зарождении частиц первичных минеральных фаз преимущественно катионов Fe<sup>2+</sup> или Fe<sup>3+</sup>.

В частности, в системе короткозамкнутой гальванопары железо-углерод складываются оптимальные условия для полного окисления катионов Fe<sup>2+</sup> с образованием аквагидроксикомплексов Fe<sup>3+</sup>, которые участвуют в формировании зародышевой фазы ферригидрита. Процесу окисления железа способствует не только

насыщение зоны реакции (приэлектродного пространства) воздухом вследствие вращения гальванопары, но и участие в процессе окисления гидроксила, образующегося вследствие восстановления кислорода на поверхности кокса (углерода) [174].

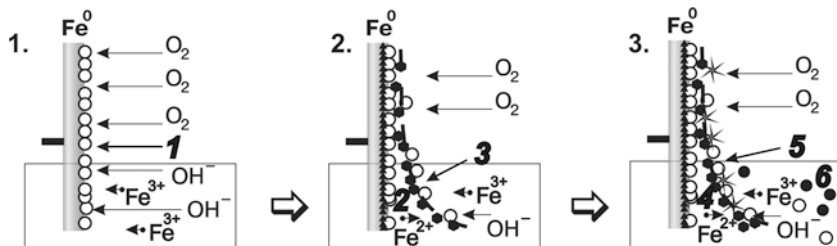


Рис. 2.1.7. Условия формирования железо-кислородных минеральных фаз в системе  $\text{Fe}^0\text{-H}_2\text{O-O}_2$ : 1 – ПС без ППС; 2 – ПС под ММ слоем ППС; 3 – в ММ слое ППС; 4 – на поверхности и на внутренней стороне ППС; 5 – на внешней стороне ППС; 6 – в дисперсионной среде.

В то же время, катионы  $\text{Fe}^{2+}$  могут образовывать в зоне реакции первичную неустойчивую фазу  $\text{Fe}(\text{OH})_2$ , которая легко трансформируется в структуру  $\text{Fe}(\text{II})\text{-Fe}(\text{III})$  слоистых двойных гидроксидов (СДГ) или *Green Rust (GR)* при умеренном окислении. Таким образом, в условиях гальваноконтакта железо-углерод (кокс) возникают благоприятные условия для развития индивидуальных частиц железо-кислородных фаз, относящихся к двум структурным рядам:

- «альфа» (ферригидрит, гетит, гематит, магнетит) и
- «гамма» ( $\text{Fe}(\text{II})\text{-Fe}(\text{III})$  СДГ, лепидокрокит, маггемит / магнетит).

## 2.2. Характеристика первичных структур, образующихся в системе железного полуэлемента гальванопары

Зарождение частиц железо-кислородных фаз на поверхности железа (стали) после ее предварительной физико-химической обработки начинается уже в течение первых минут контакта с водной дисперсионной средой. На рис. 2.2.1 представлены

электронные микрофотографии поверхности стали 3 (Ст3) в начале процесса фазообразования, на которых запечатлено разрушение (химическое растворение) металла и зарождение частиц первичных структур Fe(II)-Fe(III) СДГ (Green Rust) и ферригидрита Fh.

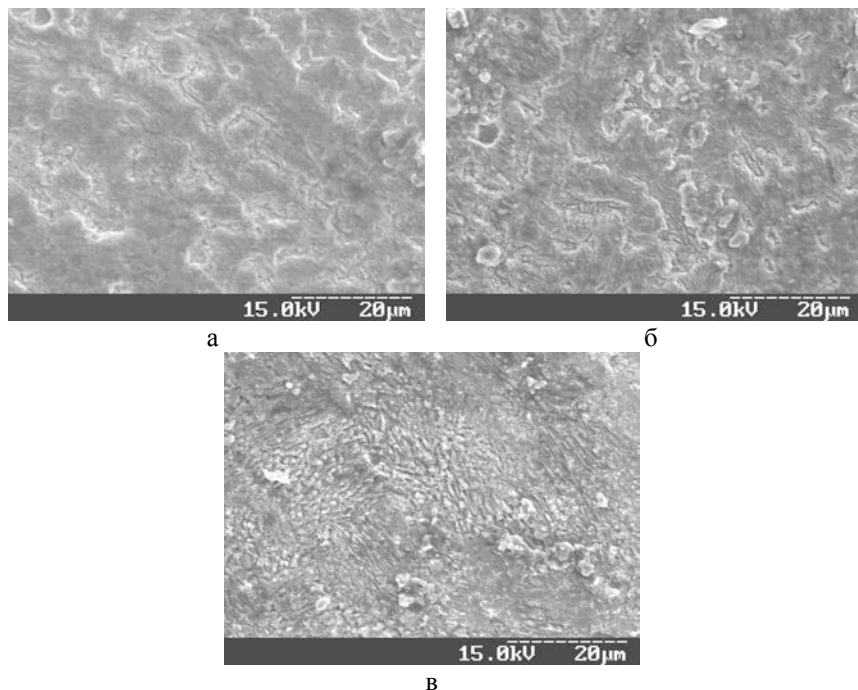


Рис. 2.2.1. Поверхность Ст3 после контакта с водной дисперсионной средой в течение: 1 мин (а), 2 мин (б), 5 мин (в).

На рис. 2.2.2 приведены дифрактограммы поверхности стали, снятые в режиме *in situ*: сразу после ее активирования раствором  $H_2SO_4$  (рис. 2.2.2 а); после 1 ч контакта с водным раствором  $FeSO_4$  при исходной  $c(Fe^{2+}) = 10 \text{ мг/дм}^3$  (рис. 2.2.2 б) и после 2 ч контакта с водным раствором  $Fe_2(SO_4)_3$  при исходной  $c(Fe^{3+}) = 10 \text{ мг/дм}^3$  (рис. 2.2.2 в).

В то время как на первой дифрактограмме (рис. 2.2.2 а) проявился единственный рефлекс  $\text{Fe}^0$ , отражающийся от железного полуэлемента; на второй (рис. 2.2.2 б) – регистрируются слабые рефлексы гидрокарбонатного Green Rust –  $\text{GR}(\text{CO}_3^{2-})$  и лепидокрокита  $\gamma\text{-FeOON}$ ; на третьей (рис. 2.2.2 в) – рефлексы 6-линейного ферригидрита  $\text{Fe}_5\text{O}_3(\text{OH})_9$  и единственный пик гетита  $\alpha\text{-FeOON}$ . Таким образом, даже после первых часов контакта Ст3 с водной дисперсионной средой количества минеральной фазы, образовавшейся на ее поверхности, достаточно для проведения рентгенофазового анализа *in situ* ( $> 5\%$ ).

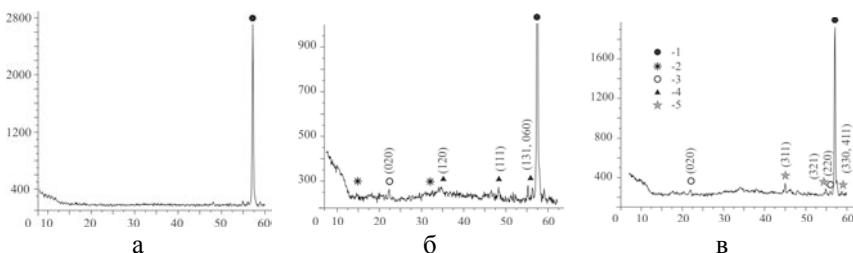


Рис. 2.2.2. Дифрактограммы, снятые в режиме *in situ* с поверхности Ст3 после: а – механической очистки и активации  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ; б – 1 ч контакта с водным раствором  $\text{FeSO}_4$ ; в – 2 ч контакта с водным раствором  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ . Цифрами обозначены: 1 –  $\text{Fe}^0$  (поверхность стали); 2 – Green Rust  $\text{GR}(\text{CO}_3^{2-})$ ; 3 – гетит; 4 – лепидокрокит; 5 – ферригидрит.

В целом, фазовый состав первичных частиц определяется окислительно-восстановительными условиями в зоне реакции или участием в процессе фазообразования аквагидроксоформ  $\text{Fe}^{2+}$  и / или  $\text{Fe}^{3+}$ .

### 2.2.1. Характеристика первичных структур, образующихся на поверхности железного (Ст3) полуэлемента гальванопары

Типичными представителями Fe(II)-Fe(III) слоистых двойных гидроксидов, образующихся в системах на основе железа, является Green Rust гидрокарбонатного (рис. 2.2.3) и гидроксо-сульфатного (рис. 2.2.4) состава, относящихся к первому или

второго типу структур СДГ, соответственно. Согласно современным литературным данным, их расширенные формулы записывают как  $\text{Fe}^{\text{II}}_4\text{Fe}^{\text{III}}_2(\text{OH})_{12}\text{CO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  [175] и  $\text{Fe}^{\text{II}}_4\text{Fe}^{\text{III}}_2(\text{OH})_{12}\text{SO}_4 \cdot \sim 8\text{H}_2\text{O}$  [176]. В сокращенном виде данные структуры обозначают, соответственно,  $\text{GR}(\text{CO}_3^{2-})$  и  $\text{GR}(\text{SO}_4^{2-})$ .

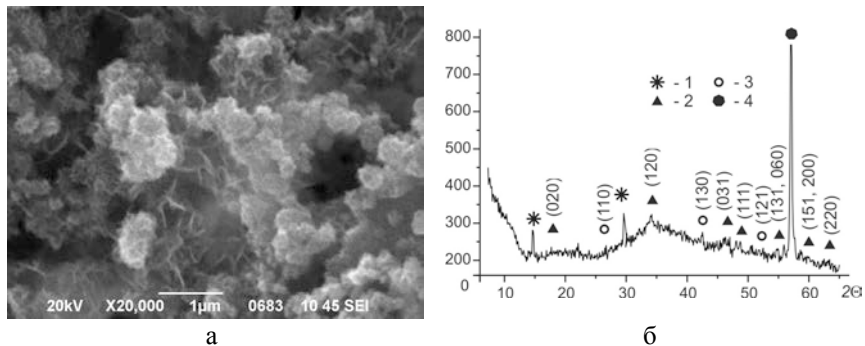


Рис. 2.2.3. Гидрокарбонатный Green Rust I ( $\text{GR}(\text{CO}_3^{2-})$ ), образовавшийся на поверхности стали при ее контакте с водной дисперсионной средой и кислородом воздуха: *а* – СЭМ-изображение, *б* – дифрактограмма. Цифрами обозначены фазы: 1 –  $\text{GR}(\text{CO}_3^{2-})$ , 2 – лепидокрокита  $\gamma\text{-FeOOH}$ ; 3 – гетита  $\alpha\text{-FeOOH}$ , 4 – металлического железа ( $\text{Fe}^0 / \text{Ст3}$ ).

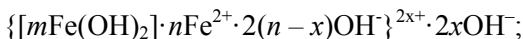
Для зарождения фазы Fe(II)-Fe(III) СДГ на поверхности стали необходимым условием является наличие в зоне реакции аквагидроформ Fe(II) и / или гидроксида  $\text{Fe}(\text{OH})_2$ . В процессе фазообразования принимают участие также кислород, анионы гидроксила, кислородсодержащие соединения углерода или другие, введенные с солями в дисперсионную среду, например, сульфат или хлорид.

В таких условиях в пленке воды, которая прилегает к поверхности электрода, могут формироваться своеобразные мицеллярные структуры, которые можно представить схематично таким образом:

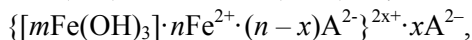
при наличии только аквагидроформ Fe(II):







при наличии аквагидроксоформ Fe (II) и Fe (III):



где  $\text{A}^{2-}$  – двухвалентные анионы  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ .

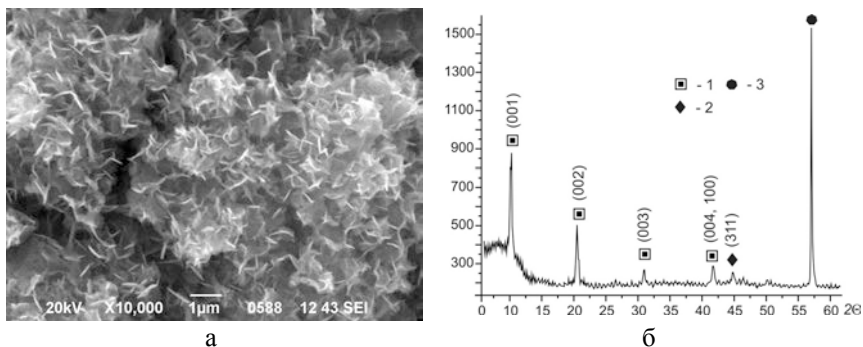
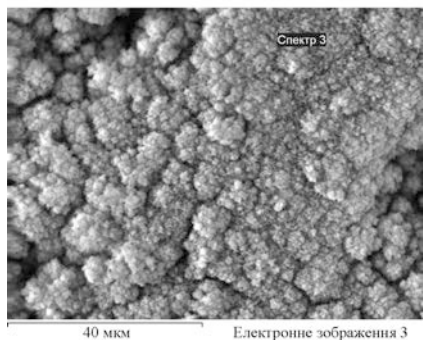


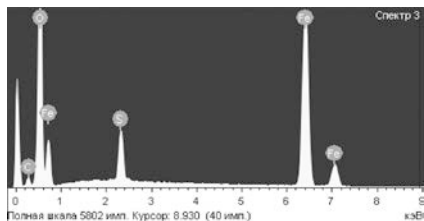
Рис. 2.2.4. Гидрокосульфатный Green Rust II ( $\text{GR}(\text{SO}_4^{2-})$ ), образовавшийся на поверхности стали, при ее контакте с водным раствором сульфата железа(II) и кислородом воздуха: *а* – СЭМ-изображение, *б* – дифрактограмма. Цифрами обозначены фазы: 1 –  $\text{GR}(\text{SO}_4^{2-})$ , 2 – магнетита  $\text{FeFe}_2\text{O}_4$ ; 3 – металлического железа ( $\text{Fe}^0 / \text{СтЗ}$ ).

Исследование элементного состава гидрокосульфатного Green Rust было проведено методом рентгеновской энергодисперсионной спектроскопии (ЭДС). Согласно полученным данным, в структуру  $\text{GR}(\text{SO}_4^{2-})$  входят атомы железа, кислорода, серы и углерода. Для пяти образцов  $\text{GR}(\text{SO}_4^{2-})$ , сформировавшихся на поверхности стали при ее контакте с раствором  $\text{FeSO}_4$  при  $c(\text{Fe}^{2+}) = 1000 \text{ мг/дм}^3$ , усредненное значение атомных процентов (ат.%) составляет: Fe – 37,41; O – 56,29; S – 6,29, C – 0,01. Химический состав  $\text{GR}(\text{SO}_4^{2-})$ , полученного при контакте поверхности стали с раствором  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  при  $c(\text{Fe}^{3+}) = 1000 \text{ мг/дм}^3$ , несколько отличается от предыдущего: в структуру  $\text{GR}(\text{SO}_4^{2-})$ , кроме атомов железа, кислорода, серы и углерода

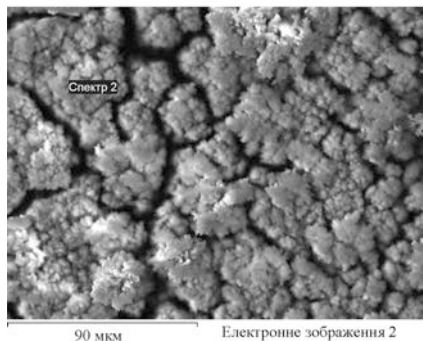
вошли атомы кремния. Усредненное значение атомных процентов для шести образцов  $\text{GR}(\text{SO}_4^{2-})$  составило: Fe – 36,94; O – 56,52; S – 6,51; на долю C и Si приходится ~0,03 ат.%. На рис. 2.2.5 приведены СЭМ изображения и энергодисперсионные спектры  $\text{GR}(\text{SO}_4^{2-})$ , формирование которых проходило при контакте Ст3 с растворами  $\text{FeSO}_4$  и  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  при  $C_{\text{Fe}} = 1000 \text{ мг/дм}^3$ .



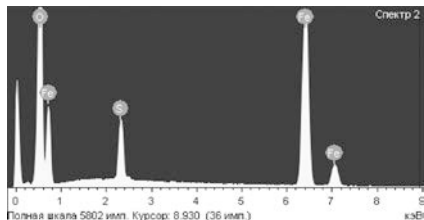
а



б



в



г

Рис. 2.2.5. Электронные изображения (а, в) и энергодисперсионные спектры (б, г) гидроксосульфатного Green Rust, образовавшегося на поверхности стали при ее контакте с растворами  $\text{FeSO}_4$  и  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ , соответственно.

Зарождение частиц гидрокарбонатного Green Rust на поверхности железа и сталей становится возможным при наличии в зоне реакции аквагидроксиформ железа (II), гидроксила и составляющих воздуха – кислорода и диоксида углерода. При анализе коллоидно-химического механизма коррозионного образования зародышевых структур одним из наиболее важных параметров являются условия окисления системы. Фактически, окислитель задает направленность процесса фазообразования на поверхности стали и обеспечивает локальное значение pH в зоне реакции от 7 до 9.

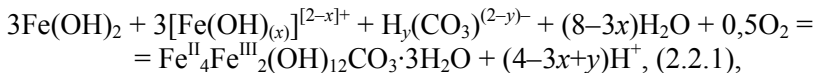
Согласно работе [177], при коррозионном процессе первичной поверхностной структурой является гелеобразная фаза  $\text{Fe}(\text{OH})_2$ . При свободном поступлении в систему воздуха на поверхности металла может проходить адсорбция кислорода и диоксида углерода. Но, как было показано в исследовании [178], при быстром окислении системы в условиях равновесия между чистой водой и  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  ( $\text{pH}_{\text{исх}} = 9,31$ ) гидратация диоксида углерода проходит медленнее окисления железа (II), в результате чего осаждения фазы  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  пройдет быстрее, чем образование  $\text{H}_2\text{CO}_3$  и не будет сопровождаться изменением локального значения pH. Незначительное влияние фазы гидроксида  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  на водородный показатель связано с уравниванием кислотного влияния растворенных форм  $\text{Fe}^{3+}$  основным влиянием анионов гидроксила. Образующиеся при таких условиях (окси)гидроксиды железа – гетит и / или лепидокрокит, не взаимодействуют с кислородсодержащими соединениями углерода, что практически исключает формирование частиц  $\text{GR}(\text{CO}_3^{2-})$  с их участием. В то же время, при медленном окислении системы, фаза  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  может вступать в реакцию с карбонатной кислотой и переходить в сидерит  $\text{FeCO}_3$  или, что более вероятно при стандартных условиях, в гидрокарбонатный Green Rust. При окислении гидроксиформ железа (II) в присутствии  $\text{H}_2\text{CO}_3$  значение  $\text{pH}_k$  снижается до 7.

Другим фактором, критическим для формирования структуры  $\text{GR}(\text{CO}_3^{2-})$  на поверхности железа и стали, может стать температура. Концентрация кислородсодержащих соединений

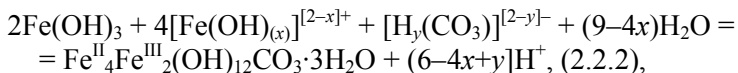
углерода, в том числе CO<sub>2</sub>, в водной среде находится в обратной корреляционной зависимости от температуры. В частности, при T = 10° C содержание CO<sub>2</sub> составляет 0,232 г на 100 г воды, при T = 60 °C оно уменьшается до 0,058 г на 100 г воды, а при T > 65 °C диоксид углерода в растворе не обнаруживается [179]. Таким образом, оптимальными условиями формирования частиц Green Rust можно считать температуру 10-35 ° C. Однако, по мнению авторов работы [168], формирование частиц GR(CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>) в водной среде может проходить в диапазоне температур от 25 до 90 °C, при этом для его образования при значении pH = 8,5-9,0 и температуре 25-50 °C не требуется высоких концентрации [HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>].

Формирование частиц GR(CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>) начинается на структурных дефектах поверхности стали (в коррозионных язвах, питтингах) (рис. 2.2.6 а, б), а затем распространяется на всю площадь электрода и образует на нем рыхлую пленку. Наличие в структуре Green Rust катионов Fe<sup>2+</sup> приводит к ее быстрому окислению при стандартных условиях, сопровождающемуся трансформацией в устойчивые фазы оксигидроксидов железа (рис. 2.2.6 в) и магнетит (рис. 2.2.6 г).

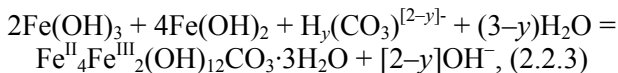
Схематично реакции образования гидрокарбонатного Green Rust на поверхности железного полуэлемента гальванопары могут быть представлены как:



где  $x = 0, 1$ ;  $y = 0, 1, 2$ ;



где  $x = 0, 1$ ;  $y = 0, 1, 2$



где  $y = 0, 1, 2$ ,

или, в упрощенном виде, по реакции (2.2.4):

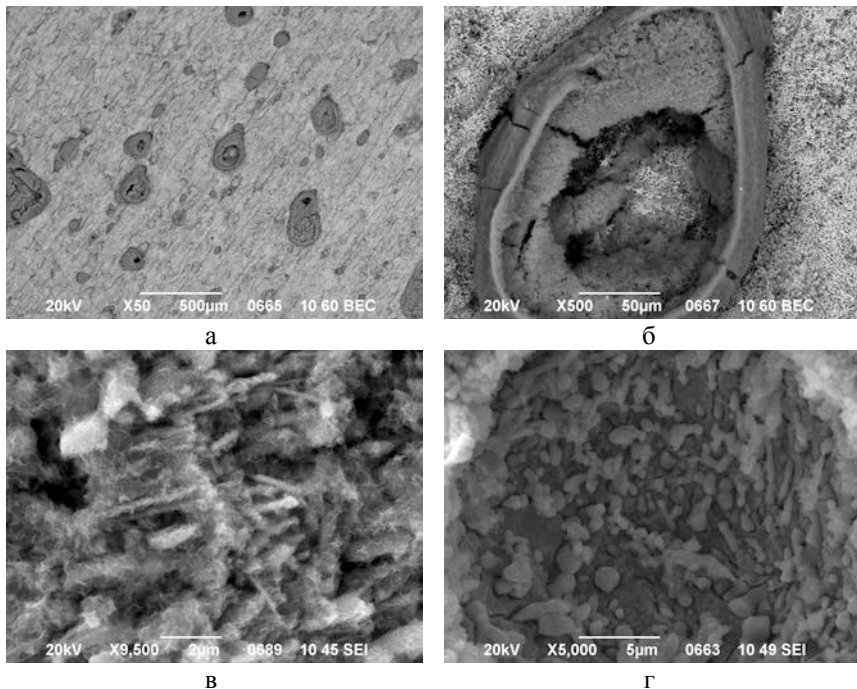
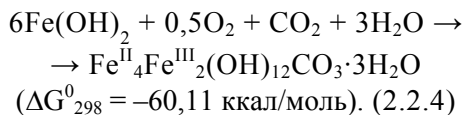
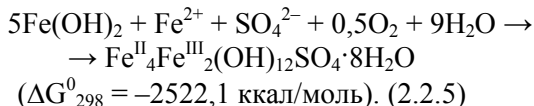


Рис. 2.2.6. Развитие железо-кислородных структур на поверхности стали:  
а, б – локализация центров образования зародышей  $\text{GR}(\text{CO}_3^{2-})$  на дефектах  
поверхности Ст3; в – оксигидроксиды железа; г – магнетит.

В то время как кислородсодержащие соединения углерода, необходимые для образования частиц  $\text{GR}(\text{CO}_3^{2-})$ , самопроизвольно попадают в зону реакции из воздуха, анионы сульфата, которые входят в структуру гидросульфатного Green Rust, вводят в систему принудительно. Например, формирование частиц  $\text{GR}(\text{SO}_4^{2-})$  проходит при контакте поверхности стали с водной дисперсионной средой, содержащей анионы  $\text{SO}_4^{2-}$ , либо за счет

взаимодействия мицеллярных форм Fe(II) и Fe(III) со «следовыми» количествами  $\text{SO}_4^{2-}$ , оставшимися на поверхности стали после ее активации раствором серной кислоты. Вероятные механизмы образования структуры  $\text{Fe}^{\text{II}}_4\text{Fe}^{\text{III}}_2(\text{OH})_{12}\text{SO}_4 \cdot \sim 8\text{H}_2\text{O}$  можно описать реакциями, аналогичными реакциям (2.2.1-2.2.4), при увеличении исходного количества молекул воды до восьми.

В общем виде уравнение имеет вид (2.2.5):



При окислении частиц *амакинита*  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  в присутствии катионов  $\text{Fe}^{2+}$  и анионов  $\text{SO}_4^{2-}$  или  $\text{CO}_3^{2-}$  его фазовое превращение в структуры слоистых двойных гидроксидов –  $\text{GR}(\text{SO}_4^{2-})$  или  $\text{GR}(\text{CO}_3^{2-})$  носит топотактический характер [180, 181]. То есть перестройка кристаллической решетки гидроксида железа (II) в решетку Green Rust проходит без ее разрушения.

В то же время, нельзя исключить возможность формирования структур Fe(II)-Fe(III) СДГ в водной дисперсионной среде за счет так называемых «зеленых комплексов», которые относятся к продуктам полимеризации аквагидроксоформ Fe(II) и Fe(III). В наших исследованиях [182] были выполнены расчеты термодинамических функций «зеленых комплексов», заряды которых находятся в диапазоне от (+4) до (-2) при соотношении катионов Fe(II) : Fe(III) = 2 : 1 и в диапазоне зарядов от (2) до (-1) при соотношении катионов Fe(II) : Fe(III) = 1 : 1. Также рассмотрена вероятность протекания реакций их трансформации в фазы Fe(II)-Fe(III) СДГ и лепидокрокита в широком диапазоне исходных значений рН дисперсионной среды (см. ПРИЛОЖЕНИЕ А1).

Дальнейшее развитие структур СДГ связано с образованием фаз оксигидроксидов железа и магнетита, что будет рассмотрено в подразделе 2.3 настоящей работы.

### 2.2.2. Электрохимические исследования процесса формирования структур Fe(II)-Fe(III) СДГ

Исследование процесса зарождения и трансформации структур Fe (II)-Fe (III) СДГ на поверхности железа и сталей, а также моделирование коррозионных процессов в атмосферных [183] или морских [184] условиях, как правило, проводят электрохимическим путем. Методически, электрохимические исследования коррозионного процесса осуществляют измерением потенциала разомкнутой цепи, значение которого находится между равновесными потенциалами систем  $\text{Fe}^{2+} / \text{Fe}^0$  и  $\text{O}_2 / \text{H}_2\text{O}$ , при аэрации электролита. Как правило, для проведения экспериментальных исследований используют классическую трех электродную ячейку с вращающимся рабочим дисковым электродом. Синтез проходит в слабощелочной среде при  $T \sim 25$  °С. Электрохимическое формирование фазы Green Rust проводят на поверхности железного (стального) электрода или инертных электродов, изготовленных из благородных металлов (золота, платины, серебра). Формирование частиц осуществляют в потенциостатических условиях – при изменении потенциала электрода или гальваностатических – при изменении силы тока.

Первый способ формирования слоя Green Rust основывается на *электрохимическом окислении поверхности железного (стального) электрода* при установлении соответствующего значения pH и подборе состава электролита, потенциала, режима окисления системы и т.д. Процесс контролируют методом вольтамперометрии, который дает численную информацию о ходе электрохимических реакций [185, 186]. Например, получение гидроксокарбонатного Green Rust  $[\text{Fe}_4^{\text{II}}\text{Fe}_2^{\text{III}}(\text{OH})_{12}]^{2+} \cdot [\text{CO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]^{2-}$  проводили при контакте активированной поверхности железного электрода (99,5 %  $\text{Fe}^0$ ) с комплексным электролитом (0,2 М водный раствор  $\text{NaCl} + \text{NaHCO}_3 + \text{NaOH}$  при  $\text{pH} = 9,6$  и  $T = 25$  °С) [186]. Варьирование значениями pH, потенциала и концентрации карбоната / бикарбоната позволило создать условия, при которых на поверхности электрода образуется исключительно фаза GR без

примеси сидерита или гетита. Устойчивая структура  $\text{GR}(\text{CO}_3^{2-})$  была получена в условиях потенциостатического окисления при  $E = -0,72$  В. Структурообразование проходило в две стадии: на I – в области потенциалов  $(-0,75)$ – $(-0,6)$  В наблюдалось окисление металла с образованием GR, а на II – при потенциале  $-0,3$  В – окисление GR до его преобразования в фазу оксигидроксида  $\text{FeOOH}$ . По мнению авторов данной работы, механизм формирования фазы  $\text{GR}(\text{CO}_3^{2-})$  связан с совместным осаждением комплексов  $\text{FeHCO}_3^+$ ,  $\text{Fe}(\text{HCO}_3)_2$ ,  $\text{Fe}(\text{CO}_3)_2^{2-}$ . Менее вероятным, с их точки зрения, выглядит окисление Fe (II) в структуре  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  и вхождение анионов  $\text{CO}_3^{2-}$  в межслоевое пространство гидроксида.

Потенциометрическое исследование процесса образования гидроксохлоридного Green Rust  $\text{GR}(\text{Cl})$  на поверхности железа [187] свидетельствует о том, что в течение первых 30 мин потенциал остается неизменным, а затем, во время окисления  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  и образования  $\text{GR}(\text{Cl})$ , он увеличивается. При значении  $\text{pH} \sim 9,0$  и потенциале  $(-0,55)$  В на поверхности электрода выявлено наличие фаз  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  и магнетита с примесью гетита, а при снижении потенциала до  $(-0,35)$  В – гидроксохлоридного  $\text{GR}(\text{Cl})$ , схематическая формула которого записывается в виде  $\text{Fe}_4(\text{OH})_8\text{Cl} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ . Образование структур Fe(II)-Fe(III) СДГ –  $\text{GR}(\text{Cl})$ ,  $\text{GR}(\text{SO}_4^{2-})$  или  $\text{GR}(\text{CO}_3^{2-})$ , в качестве промежуточных продуктов электрохимического окисления суспензии  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  в присутствии ряда анионов ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ), было рассмотрено в работе [188]. Наличие в дисперсионной среде нескольких анионов приводит к их конкуренции в структуре СДГ. В частности, при окислении  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  в присутствии анионов  $\text{SO}_4^{2-}$  и  $\text{CO}_3^{2-}$  образуется  $\text{GR}(\text{CO}_3^{2-})$ , а формирование  $\text{GR}(\text{SO}_4^{2-})$  возможно только при концентрации  $\text{CO}_3^{2-}$ , недостаточной для фазового превращения  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  в  $\text{GR}(\text{CO}_3^{2-})$ . В этом исследовании были выделены две стадии окисления структуры GR, первая из которых – вторичное (топотактическое) окисление  $\text{Fe}^{2+}$  в структуре Green Rust без разрушения или перестройки кристаллической решетки, вторая – общее твердофазное окисление Green Rust и его трансформация в  $\text{FeOOH}$ . Другим примером конкуренции анионов



в структуре СДГ может служить исследование [189]. При контакте железного электрода с карбонатно-бикарбонатным раствором электролита на его поверхности проходило формирование структур  $\text{GR}(\text{CO}_3^{2-})$  и сидерита  $\text{FeCO}_3$ . В присутствии хлоридно-сульфатного электролита на поверхности железа определены первичные поверхностные фазы  $\text{GR}(\text{SO}_4^{2-})$  и  $\text{GR}(\text{Cl})$ .

Электрохимическое исследование структурообразования на поверхности низкоуглеродистой стали, проведенное в деаэрированном карбонатно-бикарбонатном буфере ( $\text{pH} = 10,3$ ) [190], позволило выделить три участка на поляризационных кривых: *a* – активный, который характеризовался зарождением поверхностных гидрокарбонатных комплексов железа (наклон Тафелевской прямой составляет  $125 \pm 5$  мВ); *b* – переходный – от активного к пассивному, на котором проходило формирование частиц  $\text{GR}(\text{Cl})$ , и *c* – пассивный, который соответствовал условиям образования на поверхности электрода смеси  $\text{FeOOH}$  и  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Следует отметить, что для поверхностных структур Fe (II)-Fe (III) СДГ окислительно-восстановительный процесс – обратимый, что было доказано в работе [191]. Исследования проводили в атмосфере аргона с использованием трехэлектродной электрохимической ячейки, заполненной 0,4 М растворами  $\text{NaHCO}_3$  или  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . Рабочий электрод – железный (99,5 %); измерительный – платиновая проволока; электрод сравнения – хлорсеребряный. В систему вводили 1 М раствор  $\text{FeCl}_2$ , значение  $\text{pH}$  которого составило 9,0-9,5. После прекращения подачи аргона частицы Green Rust окислялись естественным путем в течение 25 мин, что сопровождалось снижением значения  $\text{pH}$  в системе  $\text{GR}(\text{SO}_4^{2-})$  и не вызвало изменения водородного показателя в системе  $\text{GR}(\text{CO}_3^{2-})$ . Осадки GR промывали водой, высушивали в атмосфере аргона и доокисляли кислородом воздуха до получения структур карбонатного  $\text{GRc-Fe(III)}$  и сульфатного  $\text{GRs-Fe(III)}$  составов. Далее окисленные структуры ex-Green Rusts восстанавливали электрохимическим путем при  $I_c = -100$  мА. Анодом служила устойчивая в коррозионных условиях сталь с нанесенным на ее поверхность композитом, содержащим 20 %

GRc-Fe (III) или GRs-Fe (III); катодом – графит. Участок псевдо плато на хроно-потенциометрической кривой описывал процесс восстановления окисленных форм GR-Fe (III), а снижение потенциала указывало на завершение процесса восстановления и образование структур  $\text{GR}(\text{CO}_3^-)$  и  $\text{GR}(\text{SO}_4^{2-})$ .

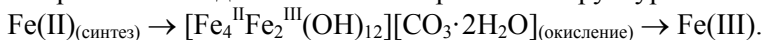
Электрохимическое исследование структур Fe (II)-Fe (III) СДГ при их формировании на *инертных подложках* позволяет проводить с образцами ряд дополнительных операций (промывку, высушивание, перенос в другие условия и т.д.); комбинировать электрохимические исследования *in situ* с другими физико-химическими методами; осуществлять ряд исследований *ex situ* без обработки образцов дополнительными реагентами.

Принцип формирования слоя GR на инертной подложке (второй способ) заключается в электрохимическом окислении растворенных компонентов, содержащих Fe (II) в присутствии соответствующих анионов, и электрохимическое осаждение железо-кислородных частиц на поверхности электрода [175].

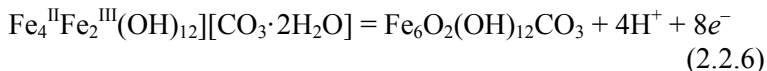
Параметры проведения электрохимического синтеза частиц GRs на поверхности золотого электрода (99,95 %  $\text{Au}^0$ ) следующие: значение pH 8,0-9,5; потенциал разомкнутой цепи (-0,4)–(-0,6) В; в гальваностатических условиях сила тока  $I_{\text{имп}}$  находится в пределах (+1)–(+50) мА; в потенциостатических –  $\Delta E$  составляет (+20)–(+150) мВ. Типичная зависимость потенциала от времени характеризуется падением потенциала  $E$  от (-0,42) до (-0,5) В, а далее – его незначительным увеличением до (-0,47) В с возникновением псевдо плато, которое указывает на зарождение и развитие фазы СДГ [192]. Другими приемами, которые используют при проведении электросинтеза частиц СДГ на поверхности инертных электродов, является изменение локального значения pH или степени окисления аквагидроксоформ железа, их перевода в доминирующую форму Fe (II), Fe (II) + Fe (III) или Fe (III) [183]. Метод локального изменение pH заключается в проведении электрохимической реакции, в ходе которой приэлектродное пространство подщелачивается, например, вследствие образования  $\text{OH}^-$  при восстановлении кислорода; при

этом катионы и комплексы железа образуют своеобразные гидроксидные структуры на поверхности электрода [193].

Электросинтез СДГ при изменении степени окисления катионов железа проводили в диапазоне температур электролита 25-70 °С с использованием в качестве рабочих электродов золотого (99,95 % Au<sup>0</sup>) и серебряного (99,95 % Ag<sup>0</sup>) дисков. Структуру GR(CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>) получали в гальваностатических условиях на поверхности серебряного электрода в растворе 0,4 М NaHCO<sub>3</sub> / 0,1 М 1-метил-имидазол / 0,01 М FeCl<sub>2</sub> при значении pH = 8,9 и температуре 25 °С. После формирования слоя поверхностных структур диск переносили в деаэрированный раствор 0,4 М NaHCO<sub>3</sub> при pH = 9,5. Гальваностатическое окисление проходило при силе тока I = 16,7 мА см<sup>-2</sup>. Плато потенциала при (-0,5 В) характеризовало стадии окисления первичных структур:



При T > 50 °С в ходе процесса окисления была получена единственная фаза оксигидрокарбоната железа (III) – Fe<sub>6</sub>O<sub>2</sub>(OH)<sub>12</sub>CO<sub>3</sub>. Твердофазная реакция электрохимического окисления GR(CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>) (анодный пик при -0,32 В) имеет вид:



Твердофазное катодное восстановление оксигидрокарбоната железа (III) до GR(CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>) проходит при (-0,48) В. Образование зародышевых частиц GRs на инертном электроде в потенциостатических условиях сопровождается увеличением выходной плотности тока до максимальных значений [194], а ее дальнейшее снижение объяснено высокой электропроводностью новообразованных фаз. Для проведения электрохимического синтеза в бикарбонатном электролите плотность тока составила – 100 мА·см<sup>-2</sup>, а в сульфатном – 50 мА·см<sup>-2</sup>.

Таким образом, наличие в структуре Fe (II)-Fe (III) СДГ катионов Fe<sup>2+</sup> способствует ее окислению, в том числе и электрохимическому, с преобразованием GR в частицы других минеральных фаз, что может быть использовано для получения

химически чистых гомогенных соединений железа. Примером проведения фазового превращения структур  $\text{GR}(\text{CO}_3^{2-})$  и  $\text{GR}(\text{SO}_4^{2-})$  электрохимическим методом с целью получения лепидокрокита на золотом электроде является работа [195]. Процесс синтеза проходит стадии формирования первичного слоя Fe (II)-Fe (III) СДГ на поверхности металла и его электрохимического окисления [196]. При окислении слоя Green Rust плотность тока составила  $12,7 \text{ mA cm}^{-2}$ , потенциал варьировал в узких пределах от (-0,32) до (-0,35) В. После окончания процесса окисления потенциал увеличивался до (+0,2) В и выше. Механизм фазового превращения GR в лепидокрокит включает промежуточную стадию растворения первичного слоя GR, после чего из продуктов растворения по всей площади электрода формируются зародыши лепидокрокита [197]. В то же время, трансформация Green Rust в лепидокрокит может проходить и твердофазным путем. В этом случае состав конечных продуктов определяется локальным значением pH [198]. В частности, при окислении суспензии Green Rust при значении pH = 8 была получена единственная фаза лепидокрокита. В диапазоне значений pH от 8 до 8,9 окисление суспензии приводило к формированию двухфазной системы Fe (III)-GR и  $\gamma\text{-FeOOH}$ , а при значении исходного pH > 8,9 единственным продуктом окисления становился ex-Green Rust – Fe (III)-GR. Для твердофазного превращения  $\text{GR}(\text{SO}_4^{2-})$  в лепидокрокит важным параметром является продолжительность окисления системы [199].

Таким образом, анализ результатов электрохимических исследований зарождения и развития структур Fe (II)-Fe (III) слоистых двойных гидроксидов (или Green Rust) различного анионного состава на поверхности железных или инертных (благородно-металлических) электродов позволяет выделить основные физико-химические факторы (химический состав растворов, значение pH среды, температуру, параметры проведения электросинтеза), оказывающие непосредственное влияние на ход фазообразования в системах на основе  $\text{Fe}^0$  (СтЗ) полуэлемента и в короткозамкнутой гальванопаре Fe-C (кокс).

### 2.2.3. Формирование пленки приповерхностного слоя

На поверхности раздела *воздух – пленка раствора*, которая увлекается дисковым электродом при вращении, образуется движущийся слой железо-кислородных частиц, составляющий пленку приповерхностного слоя (ППС). При вращении дискового электрода ППС отстает от слоя минеральных фаз, образованных на поверхности электрода, что связано с ее утолщением вследствие наращивания массы новообразованных частиц.

Формирование ПППШ обусловлено особенностями изучаемой системы и физико-химическими условиями, которые возникают в зоне реакции при протекании электрохимических (коррозионных) процессов на поверхности стали. Так, в первые минуты контакта поверхности стали с водной дисперсионной средой в зону реакции начинают поступать продукты электрохимического процесса (катионы  $\text{Fe}^{2+}$  и анионы  $\text{OH}^-$ ), которые взаимодействуют между собой и входят в состав аквагидроксоформ  $[\text{Fe}(\text{OH})_{(x)}]^{[2-x]^+}$ . Вращение дискового электрода обеспечивает насыщение зоны реакции кислородом воздуха, который, согласно приведенным выше расчетам, проходит через слой жидкости и достигает поверхности стали за 2,5 с. Таким образом, в зоне реакции создаются благоприятные условия для окисления находящегося в ней железа (II). Мы предполагаем, что в данных условиях в зоне реакции образуются мицеллы гидроксида железа (III). В слабощелочной среде (значение pH в зоне реакции составляет 7-9) ионизация  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  будет происходить по кислотному механизму [200]; в этом случае формула мицеллы должна быть записана как:

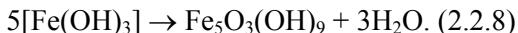
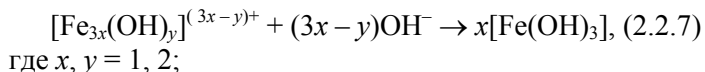


Очевидно, что количество вещества в зоне реакции будет непрерывно увеличиваться, а это приведет к возникновению градиента концентраций между ней и объемом раствора. В то же время, вращение электрода препятствует диффузии компонентов из зоны реакции в дисперсионную среду и способствует их накоплению на границе зоны реакции или пленки воды, которая

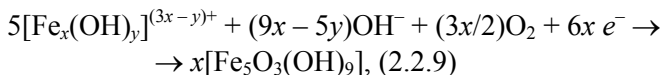
удерживается на поверхности электрода при его контакте с воздухом. Таким образом, в системе возникнут благоприятные условия для зарождения и структурирования частиц в пленке приповерхностного слоя.

Согласно данным рентгенофазового анализа и трансмиссионной электронной микроскопии, первичную пленку ППС образуют минеральные частицы, состоящие из ферригидрита. В отличие от структуры Fe(II)-Fe(III) СДГ, в структуру ферригидрита входят исключительно катионы  $Fe^{3+}$ . При исследовании коллоидно-химических механизмов формирования и трансформаций частиц железо-кислородных фаз в системах на основе железа и углеродистых сплавов мы показали [201], что формулой, более соответствующей структуре ферригидрита, является  $Fe_5O_3(OH)_9$ . Данное утверждение согласуется с мнением [202]. Поэтому для обозначения этой минеральной фазы мы будем пользоваться именно такой формой записи.

Схематические уравнения, описывающие процесс образования мицелл гидроксида железа (III) в зоне реакции и превращения их в частицы ферригидрита в ППС, должны быть записаны как:



Обобщенное схематическое уравнение приобретает вид:



где  $x, y = 1, 2$ .

На рис. 2.2.7 методом трансмиссионной электронной микроскопии зафиксировано начало структурирования первичной пленки приповерхностного слоя: образование агрегатов ферригидрита, их коагуляцию и поликонденсацию.

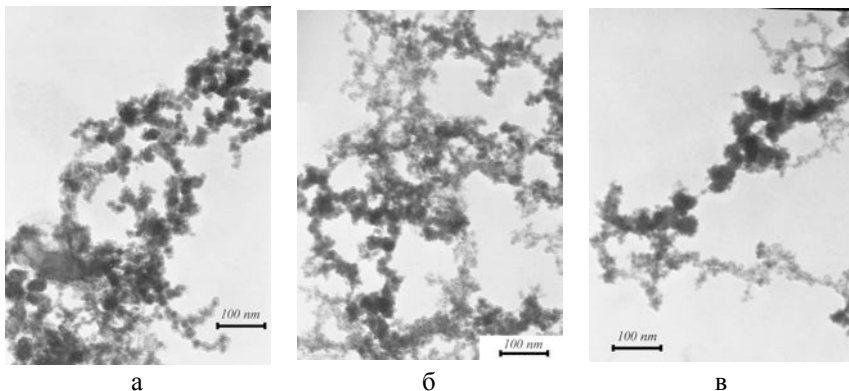
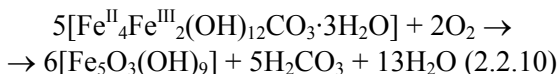
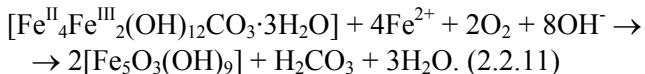


Рис. 2.2.7. Структурирование агрегатов ферригидрита в первичной пленке приповерхностного слоя. Длительность процесса, ч: *а* – 1; *б* – 2; *в* – 4.

Вместе с тем формирование частиц ферригидрита на поверхности стали может проходить за счет фазового превращения Fe(II)-Fe(III) СДГ в условиях ограниченного окисления системы [203]. Окисления Fe(II)-Fe(III) СДГ и их фазовое превращение в ферригидрит происходит с выделением карбоновой кислоты или продуктов ее гидролиза и воды, что схематически может быть представлено как:



В тоже время, наличие в зоне реакции  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{OH}^-$  и кислорода делает более вероятной другую схематическую реакцию:



Образование структурированной пленки ферригидрита экранирует поверхность электрода и зону реакции от контакта с воздухом, затрудняет поступление в систему окислителя (кислорода воздуха) и, таким образом, существенно влияет на дальнейший процесс формирования частиц железо-кислородных минеральных фаз.

В первом приближении, с образованием ферригидрита в пленке приповерхностного слоя, на поверхности железа начинается процесс фазового превращения Green Rust в магнетит. Аквагидроксиформы Fe (II) и Fe (III), которые поступают в ППС из зоны реакции, участвуют в формировании оксигидроксидов железа. Фазовые превращения первичных структур в пленке приповерхностного слоя приводят к образованию на ее внутренней стороне окристаллизованных игольчатых частиц лепидокрокита  $\gamma$ -FeOOH, а на ее внешней стороне – гетита  $\alpha$ -FeOOH.

На рис. 2.2.8 приведены ТЭМ изображения частиц пленки приповерхностного слоя. Обращает на себя внимание различие размеров первичных частиц ферригидрита, Green Rust и продуктов их превращения – оксигидроксидов железа (игольчатые кристаллы последних достигают нескольких мкм).

Вероятным механизмом формирования микроразмерных окристаллизованных частиц гетита  $\alpha$ -FeOOH и лепидокрокита  $\gamma$ -FeOOH является процесс *растворения – переосаждения* [203], или *реконструктивного преобразования* [204]. Трансформация Fe (II)-Fe (III) СДГ в водных растворах по такому механизму проходит в две стадии – окисления  $Fe^{2+}$  в структуре Green Rust с частичным растворением или деструкцией его наноразмерных частиц и повторного осаждения хорошо упорядоченных микроразмерных частиц оксигидроксидов железа, в частности лепидокрокита [205]. Подобный процесс был исследован в водной среде в условиях окисления Fe (II)-Fe (III) СДГ растворенным кислородом, что привело к формированию окристаллизованных частиц гетита [206]. Наличие в нейтральной среде акваформ  $Fe^{2+}$  – катализаторов растворения частиц ферригидрита, снижает активационный барьер реакции с 56 до 38 кДж/моль и, следовательно, ускоряет ее [207].

Трансформация ферригидрита в гетит проходит стадии растворения Fh с образованием моноядерных гидроксокомплексов  $Fe(OH)^{2+}$  и / или  $Fe(OH)_2^+$ , их полимеризации и осаждения фазы  $\alpha$ -FeOOH.



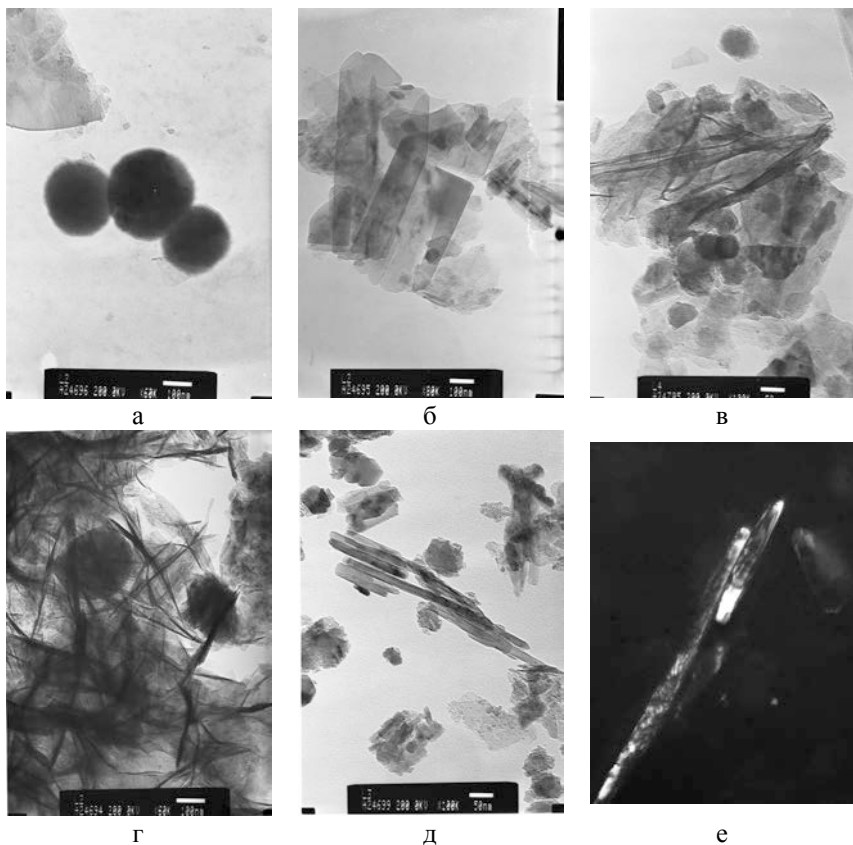


Рис. 2.2.8. Частицы, образовавшиеся в пленке приповерхностного слоя:  
*а* – ферригидрит; *б* – Green Rust; *в* – пластинки Green Rust и иголки  
 лепидокрокита, *г* – лепидокрокит; *д*, *е* – иголки гетита.

При этом формирование структуры гетита в водных растворах, по мнению авторов [207], возможно лишь при участии гидроксиформ  $\text{Fe}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_5^{2+}$ ,  $\text{Fe}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_4^+$ ,  $\text{Fe}(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_2^-$ ,  $\text{Fe}(\text{OH})_5(\text{H}_2\text{O})^{2-}$ ,  $\text{Fe}(\text{OH})_6^{3-}$ . Напротив, гексаакватион  $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$  препятствует трансформации ферригидрита в гетит. Поэтому в его присутствии происходит образование частиц гематита  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ .

Оптимальным условиям трансформации ферригидрита в лепидокрокит по механизму растворения – пересадения, при наличии в растворах «следовых» концентраций  $\text{Fe}^{2+}$ , соответствует  $T \leq 40$  °С и значение  $\text{pH} \sim 7,0$ , при котором  $\sim 50$  %  $\text{Fe}$  (II) существует в форме  $\text{FeOH}^+$ . Показательно, что именно гидросокомплекс  $\text{FeOH}^+$  является катализатором растворения ферригидрита и последующего осаждения окристаллизованной фазы лепидокрокита [207].

Рассматривая процесс формирования микроразмерных частиц лепидокрокит и гетита в пленке приповерхностного слоя, мы легко можем проследить аналогию с процессами, которые были описаны выше для водных суспензий Green Rust и ферригидрита. В частности, в ППС среднее значение  $\text{pH}$  в зоне реакции составляет 7-9, то есть благоприятное как для гидратации, так и для гидролиза  $\text{Fe}$  (II), образующегося в процессе анодного растворения стали. При этом свободное поступление в систему кислорода способствует формированию акваформ железа (III).

Таким образом, с большой вероятностью первичные частицы ферригидрита и Green Rust растворяются в ППС; продукты их растворения взаимодействуют между собой и с другими компонентами, непрерывно поступающие в ППС из зоны реакции, а далее осаждаются в форме хорошо окристаллизованных микроразмерных частиц оксигидроксидов железа (III). В целом, на морфологию железо-кислородных частиц существенно влияет концентрация катионов железа, при которой проходит процесс фазообразования: кристаллы игольчатой формы образуются при высокой концентрации  $\text{Fe}$  (II) и  $\text{Fe}$  (III) [208]. Вполне возможно, что именно накопление аквагидроксоформ железа в ППС способствует такой морфологии частиц гетита и лепидокрокит.

Сплошная пленка приповерхностного слоя удерживается на поверхности электрода силами адгезии и при погружении электрода в раствор переходит на его поверхность за счет вязких сил, проявляя гидрофобные свойства.

На рис. 2.2.9 с помощью ТЭМ зафиксированы стадии структурирования пленки ППС. Вероятно, оксигидроксиды железа

образуют большие агрегаты, которые объединяются в островковые структуры (рис. 2.2.9 а), постепенно увеличиваются в размере за счет присоединения соседних островков (рис. 2.2.9 б) и наращивания фазового материала вследствие поступления в систему исходных компонентов из зоны реакции. Формирование пленки приповерхностного слоя заканчивается образованием сплошного слоя оксигидроксидных минеральных фаз (рис. 2.2.9 в).

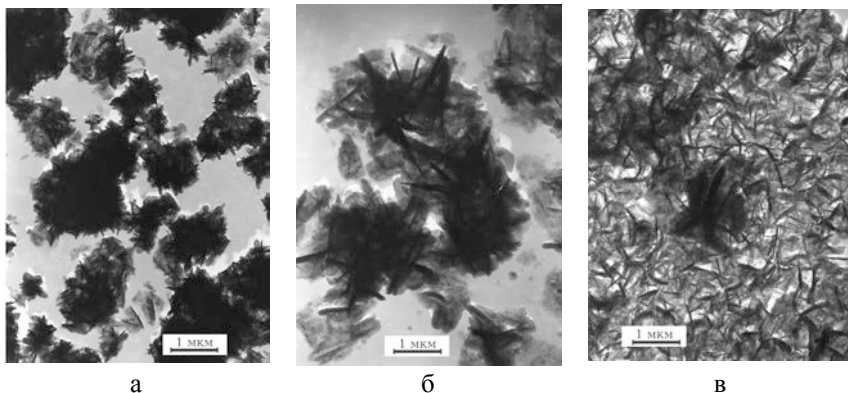


Рис. 2.2.9. Структурирование ППС: а – образование островковых структур; б – рост островков; в – сплошная пленка.

В силу специфики окислительных условий, частицы пленки приповерхностного слоя образуют структуры коагуляционного типа на обращенной к поверхности (внутренней) стороне ППС и конденсационно-кристаллизационного типа – на обращенной к воздуху (внешней) стороне ППС. Формирование внутреннего слоя ППС проходит в условиях избытка акваформ железа и гидроксила и ограниченного количества окислителя (кислорода воздуха), что может способствовать развитию не только частиц лепидокрокита, но и маггемита  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  или магнетита  $\text{FeFe}_2\text{O}_4$ .

Показательно, что частицы железо-кислородных минеральных фаз, образованных на внутренней поверхности ППС, характеризуются несовершенством структуры и наличием дефектов в кристаллической решетке. Внешняя часть ППС

формируется в условиях избытка окислителя. Микроразмерные частицы гетита  $\alpha\text{-FeOOH}$  в форме чешуек и игольчатые кристаллы лепидокрокита  $\gamma\text{-FeOOH}$  характеризуются совершенной структурой. Прекращение контакта пленки ППС с водной дисперсионной средой приводит к испарению воды, адсорбированной на поверхности оксигидроксидов железа, в результате чего пленка теряет эластичность и самопроизвольно отделяется от фаз поверхностного слоя.

Схема процесса формирования ППС и развития частиц минеральных фаз на поверхности стального электрода приведена на рис. 2.2.10.

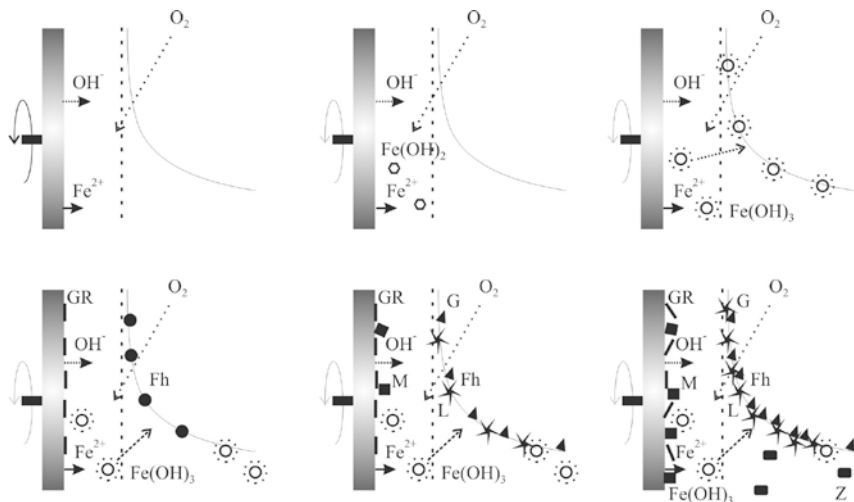


Рис. 2.2.10. Общая схема процесса фазообразования. Буквами обозначены фазы: GR – Green Rust, Fh – ферригидрита, G – гетита, L – лепидокрокита, M – магнетита, Z – частицы золя, образовавшиеся в дисперсионной среде и перешедшие в нее из зоны реакции.

### 2.3. Кинетические закономерности и механизмы образования минеральных фаз в системе железного полуэлемента гальванопары

Исследование кинетики формирования частиц минеральных фаз на поверхности железного полуэлемента гальванопары было проведено методом рентгенофазового анализа *in situ*, для чего был использован дополнительный модуль к гониометрической приставке ГП-13 на дифрактометре ДРОН [209]. Интенсивность отражения рентгеновских лучей от поверхностных структур определяли непосредственно во время их образования на поверхности электрода и в пленке его приповерхностного слоя. Для оценки вклада отражений каждого из слоев в суммарное отражение минеральных фаз съемку проводили сначала для обоих слоев, а затем – отдельно для ПС после удаления ППС.

Кинетические зависимости формирования зародышевой фазы гидрокосульфатного Green Rust были получены при контакте вращающегося дискового электрода, изготовленного из Ст3, с растворами  $\text{FeSO}_4$  и  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  при концентрации катионов железа 10, 100 и 1000 мг/дм<sup>3</sup> в диапазоне значений pH 3-11. Во всех экспериментальных условиях на поверхности стали и в ППС проходило формирование частиц гидрокосульфатного Green Rust  $\text{GR}(\text{SO}_4^{2-})$ , лепидокрокита  $\gamma\text{-FeOOH}$ , магнетита  $\text{FeFe}_2\text{O}_4$  и гетита  $\alpha\text{-FeOOH}$  с примесью гематита  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , но их относительное количество и соотношение изменялось в течение времени и определялось параметрами проведения процесса фазообразования.

В целом, химический состав аквагидроксоформ железа, которые принимали непосредственное участие в процессе формирования фаз, и, опосредованно, влияли на состав, размер, форму и морфологию их частиц, зависели от концентрации исходного раствора, значения водородного показателя и режима окисления системы. Получение кинетических зависимостей для фазы  $\text{GR}(\text{CO}_3^{2-})$  усложнялось ее меньшей устойчивостью к окислению в стандартных условиях, по сравнению с фазой  $\text{GR}(\text{SO}_4^{2-})$ , и быстрой трансформацией в фазы  $\text{FeOOH}$ .

### 2.3.1. Формирование и фазовые трансформации Fe(II)-Fe(III) СДГ на поверхности стали

Влияние окислителя на развитие первичных структур на поверхности стального электрода при его контакте с раствором  $\text{FeSO}_4$  (исходные  $c(\text{Fe}^{2+}) = 1000 \text{ мг/дм}^3$ ,  $\text{pH} = 6,5$ ) демонстрируют дифрактограммы, полученные в режиме *in situ* при свободном доступе окислителя (кислорода воздуха) в зону реакции (рис. 2.3.1 а) и при ограниченном окислении системы (Рис. 2.3.1 б).

В условиях свободного доступа воздуха в зону реакции на поверхности стали в течение 2 ч проходит формирование частиц  $\text{GR}(\text{SO}_4^{2-})$ , о чем свидетельствуют отражения от плоскостей (001), (002), (003), (004, 100), (005, 103), (104) (JCPDS file No 41-0014) (рис. 2.3.1 а). Интересным фактом является наличие отражений от (116), (110), (113), (024) плоскостей гематита  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  (JCPDS file No 33-0664), а также (020) и (111) плоскостей гетита  $\alpha\text{-FeOOH}$  (JCPDS file No 17-536). В течение суток интенсивность рефлексов Green Rust и гетита увеличивается. Начало снижения интенсивности пиков Green Rust совпадает с появлением и ростом интенсивности рефлексов лепидокрокита (JCPDS file No 08-0098): сначала (120), а далее (020), (031), (111), (131, 160), (161, 200), (220). Такая тенденция сохраняется в течение вторых суток до перехода системы в стационарное состояние. Одновременно с исчезновением рефлексов Green Rust в области больших углов на рентгенограммах исчезают рефлексы гематита, что допускает вхождение последнего в кристаллическую решетку  $\text{GR}(\text{SO}_4^{2-})$  в качестве структурного элемента или фазы-включения.

В условиях ограниченного окисления системы (рис. 2.3.1 б) процесс формирования частиц претерпевает изменения: заметные рефлексы Green Rust (001), (002), (003), (004, 100) проявляются на дифрактограмме через 1 ч контакта поверхности стали с дисперсионной средой; за этот период проявляется единственный рефлекс магнетита (311) (JCPDS file No 19-0629). Такая картина сохраняется в течение суток, но дополнительно появляется (110) рефлекс гетита  $\alpha\text{-FeOOH}$ . Через трое суток система переходит в

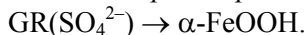
стационарное состояние и на поверхности стали идентифицируются фазы оксигидроксидов железа с примесью магнетита и  $GR(SO_4^{2-})$ . Интенсивность слабых рефлексов магнетита и малоугловых рефлексов  $GR(SO_4^{2-})$  остается неизменной в течение всего эксперимента.

Дополнительные исследования фазового состава осадков показали, что частицы Green Rust, магнетита и лепидокрокита локализованы непосредственно на поверхности стали, а частицы гетита накапливаются в пленке приповерхностного слоя.

Соответственно, основными фазовыми трансформациями *на поверхности стали* являются



*а в пленке приповерхностного слоя, соответственно,*



При снижении исходной  $c(Fe^{2+})$  до  $10 \text{ мг/дм}^3$  и значения  $pH_{исх}$  до 3,5 первые рефлексы  $GR(SO_4^{2-})$  проявляются через 2 ч контакта поверхности с ДС; их интенсивность увеличивается в течение 5 ч, а затем постепенно уменьшается до полного исчезновения. За 2 ч на поверхности образуется магнетит, а за 5 ч – лепидокрокит. Интенсивность рефлексов обеих фаз постепенно возрастает до достижения системой стационарного состояния (в течение 72 ч).

При контакте поверхности Ст3 с водным раствором  $Fe_2(SO_4)_3$  ( $c(Fe^{3+}) = 1000 \text{ мг/дм}^3$ ,  $pH_{исх} = 6,5$ ) в условиях свободного доступа окислителя в зону реакции (рис. 2.3.2 а) и ограниченного окисления системы (рис. 2.3.2 б) на поверхности стали образуются частицы  $GR(SO_4^{2-})$  и оксигидроксидов железа. Отличие систем состоит только в соотношении компонентов минеральных смесей. В частности, при окислении системы через 5 ч на поверхности Ст3 проявляются первые рефлексы  $GR(SO_4^{2-})$  и гематита (рис. 2.3.2 а). Относительное количество  $GR(SO_4^{2-})$  увеличивается в течение суток, а далее, на протяжении 90 ч, постепенно уменьшается до полного исчезновения. Рефлексы гетита тоже проявляются в течение первых часов, а первые рефлексы лепидокрокита – через 24 ч. Их количество и интенсивность увеличивается до перехода системы в стационарное состояние.

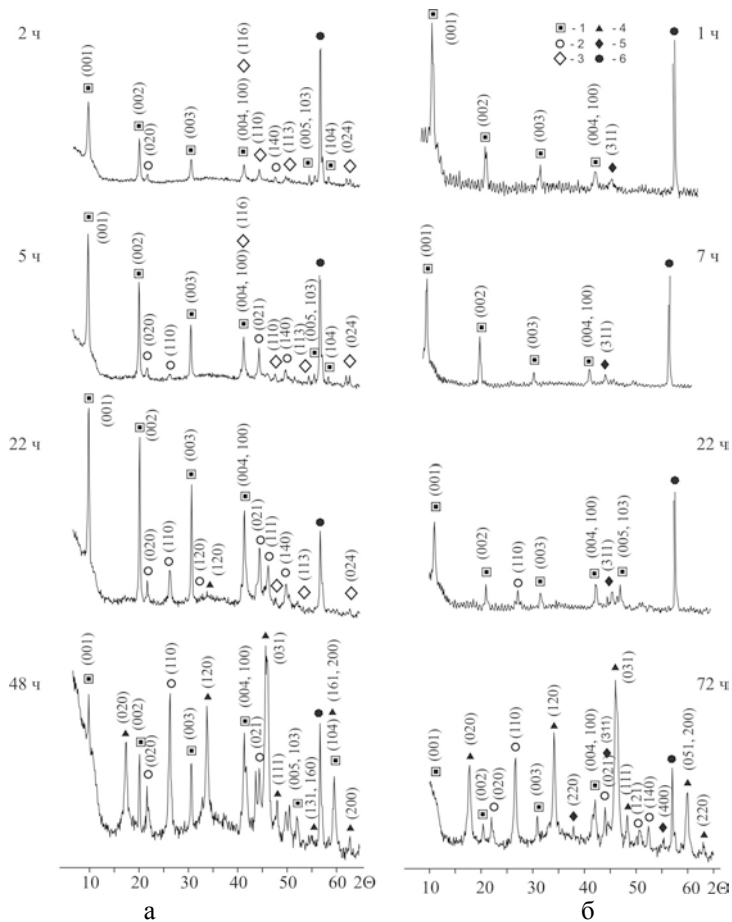


Рис. 2.3.1. Дифрактограммы минеральных фаз, образовавшихся на поверхности Ст3 при ее контакте с раствором FeSO<sub>4</sub> ( $c(\text{Fe}^{2+}) = 1000 \text{ мг/дм}^3$ ,  $\text{pH}_{\text{нех}} = 6,5$ ): *а* – в условиях свободного доступа окислителя; *б* – при ограниченном окислении системы.

Цифрами обозначены: 1 – GR(SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>); 2 – гегит; 3 – гематит; 4 – лепидокрокит; 5 – магнетит; 6 – Fe<sup>0</sup> (поверхность стали).



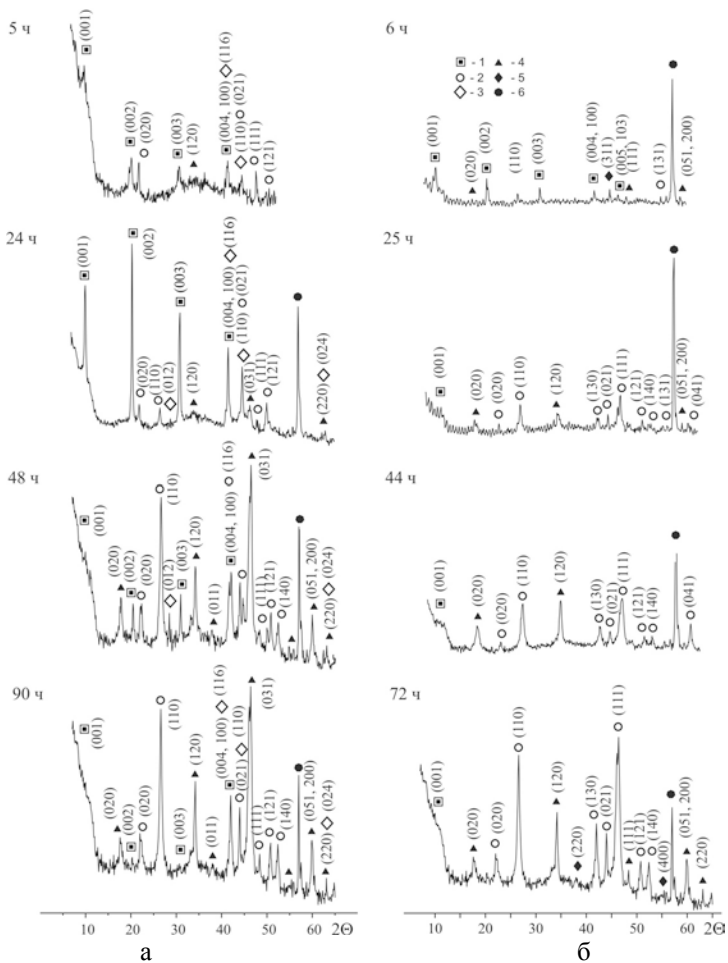


Рис. 2.3.2. Дифрактограммы минеральных фаз, образовавшихся на поверхности Ст3 при ее контакте с раствором  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  ( $c(\text{Fe}^{3+}) = 1000 \text{ мг/дм}^3$ ,  $\text{pH}_{\text{исх}} = 6,5$ ): *а* – в условиях окисления; *б* – при ограниченном окислении системы.. Цифрами обозначены: 1 –  $\text{GR}(\text{SO}_4^{2-})$ ; 2 –  $\alpha\text{-FeOON}$ ; 3 –  $\gamma\text{-FeOON}$ ; 4 –  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ; 5 –  $\text{FeFe}_2\text{O}_4$ ; 6 –  $\text{Fe}^0$  (поверхность стали)

При умеренном окислении системы через 6 ч прохождения процесса фазообразования на дифрактограмме отражаются (001), (002), (003), (004, 100) рефлексы  $\text{GR}(\text{SO}_4^{2-})$ , которые далее исчезают в течение суток (рис. 2.3.2 б). Одновременно возникают единичные рефлексы магнетита (311), лепидокрокита (020) и гетита (110), (131). Вероятно, исчезновение рефлексов  $\text{GR}(\text{SO}_4^{2-})$  связано с его фазовым превращением в оксигидроксиды железа, относительное количество которых увеличивается до перехода системы в стационарное состояние (72 ч).

При исходной концентрации  $c(\text{Fe}^{3+}) = 10 \text{ мг/дм}^3$  и значении  $\text{pH}_{\text{исх}} = 3$  образования фазы  $\text{GR}(\text{SO}_4^{2-})$  не наблюдалось, но за 2 ч проявляются рефлексы магнетита, а за 24 ч – лепидокрокита.

Кинетические зависимости содержания гидросульфатного Green Rust на поверхности стали при ее контакте с растворами сульфатов Fe (II) и Fe (III) представлены на рис. 2.3.3. Согласно ходу кривых относительное количество  $\text{GR}(\text{SO}_4^{2-})$  увеличивается в течение суток, а затем уменьшается до полного исчезновения, за исключением образца, полученного при  $c(\text{Fe}^{2+}) = 10 \text{ мг/дм}^3$ , для которого снижение интенсивности рефлексов наблюдалось после пяти часов.

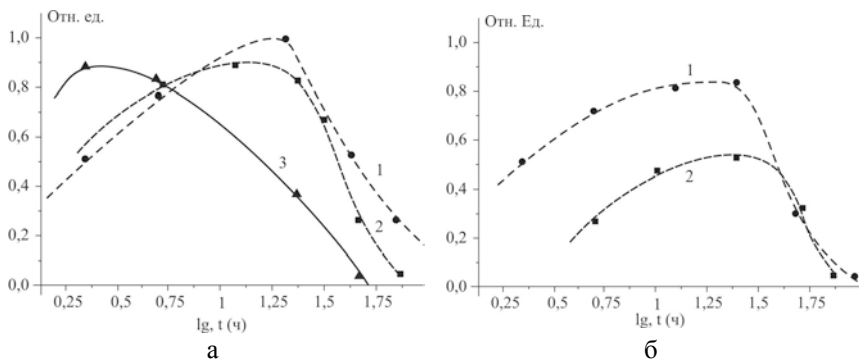


Рис. 2.3.3. Кинетические зависимости выхода гидросульфатного Green Rust (отн. ед.) на поверхности железного полуэлемента гальванопары при его контакте с растворами: а –  $\text{FeSO}_4$ ; б –  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ . Цифрами обозначены исходные концентрации железа,  $\text{мг/дм}^3$ : 1 – 1000; 2 – 100; 3 – 10.

Обобщая полученные данные, отметим, что относительное количество фазы  $\text{GR}(\text{SO}_4^{2-})$ , образовавшейся на поверхности стали в присутствии  $\text{Fe}(\text{II})$ , в два раза больше, чем при наличии в растворе  $\text{Fe}(\text{III})$ . Для всех систем количество оксигидроксидов железа постепенно увеличивается и достигает в среднем 80 % от суммарной массы поверхностных структур. Фазовые превращения  $\text{GR}(\text{SO}_4^{2-})$  на поверхности железной составляющей гальванопары тесно связаны с образованием структур лепидокрокита и магнетита. Кинетические зависимости развития этих минеральных фаз представлены на рис. 2.3.4 и рис. 2.3.5. Для образцов, полученных при  $c(\text{Fe}) = 1000 \text{ мг/дм}^3$ , регистрация фазы лепидокрокита методом РФА возможна через 5 ч контакта стали с раствором, а для образцов с  $c(\text{Fe}) = 100 \text{ мг/дм}^3$  – через 12 ч. Рефлексы магнетита при  $c(\text{Fe}) = 1000 \text{ мг/дм}^3$  проявляются на дифрактограммах через 70-90 ч, а при  $c(\text{Fe}) = 100 \text{ мг/дм}^3$  – через 5-10 ч. Принимая во внимание, что чувствительность РФА с использованием приборов ДРОН позволяет регистрировать минеральные фазы, содержание которых в составе смесей не ниже 5 %, появление соответствующих рефлексов может косвенно указывать на начало зарождения той или иной фазы.

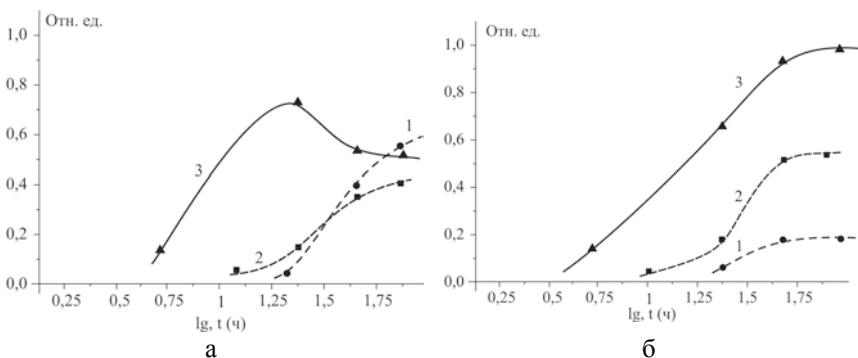


Рис. 2.3.4. Кинетические зависимости содержания (отн. ед.) лепидокрокита на поверхности железной составляющей гальванопары: а –  $\text{FeSO}_4$ ; б –  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ . Цифрами обозначены исходные концентрации железа,  $\text{мг/дм}^3$ : 1 – 1000; 2 – 100; 3 – 10.

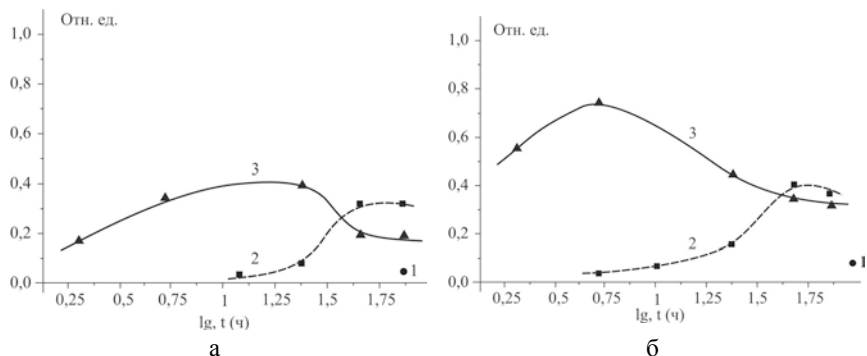


Рис. 2.3.5. Кинетические зависимости содержания (отн. ед.) магнетита на поверхности железной составляющей гальванопары: а –  $\text{FeSO}_4$ ; б –  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ .

Цифрами обозначены исходные концентрации железа,  $\text{мг/дм}^3$ :

1 – 1000; 2 – 100; 3 – 10.

Известно, что интенсивность рентгеновских лучей экспоненциально снижается в зависимости от пройденного пути в поглощающем веществе, согласно уравнению:  $I = I_0 e^{-kd}$ , ( $d$  – толщина слоя, коэффициент  $k$ , пропорциональный  $Z^3 \lambda^3$ , где  $Z$  – атомный номер элемента,  $\lambda$  – длина волны). На рис. 2.3.6 приведены кинетические кривые интенсивности отражения поверхности стали при ее контакте с растворами сульфатов железа. При  $c(\text{Fe}) = 10 \text{ мг/дм}^3$  рефлекс  $\text{Fe}^0$  ослабевает и исчезает за 24 ч, а при  $c(\text{Fe}) 100\text{-}1000 \text{ мг/дм}^3$  он проявляется до 70 ч.

Размер кристаллитов  $\text{GR}(\text{SO}_4^{2-})$ , рассчитанный по уравнению Дебая-Шеррера, находится в пределах 20-50 нм. Наблюдается тенденция к увеличению размера первичных частиц в течение суток, что совпадает с уменьшением количества и интенсивности рефлексов на дифрактограммах. Размер первичных частиц гетита варьирует в пределах 15-36 нм, а магнетита – 19-48 нм. Длина игл лепидокрокита составляет 11-23 нм.

Морфологию частиц  $\text{GR}(\text{SO}_4^{2-})$  и магнетита, полученных на поверхности стали, контактирующей с водными растворами  $\text{FeSO}_4$  и  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  при исходных концентрациях железа 100 и 1000  $\text{мг/дм}^3$  и значении  $\text{pH}_{\text{исх}} = 6,5$ , можно увидеть на рис. 2.3.7.

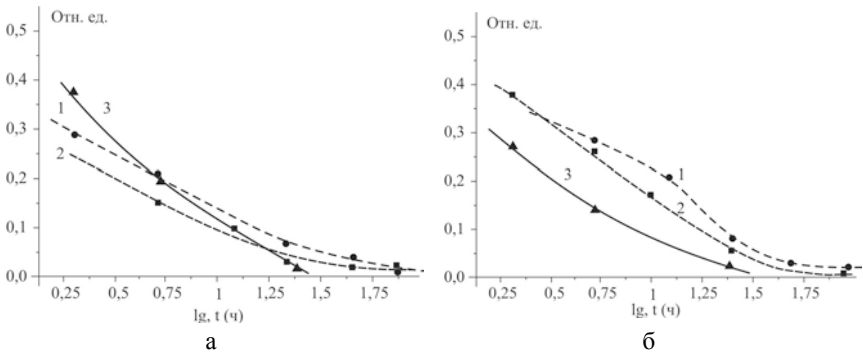


Рис. 2.3.6. Кинетические зависимости отражения поверхности стали ( $\text{Fe}^0$ ), во время ее контакта с растворами: а –  $\text{FeSO}_4$ ; б –  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ . Цифрами обозначены концентрации железа,  $\text{мг/дм}^3$ : 1 – 1000; 2 – 100; 3 – 10.

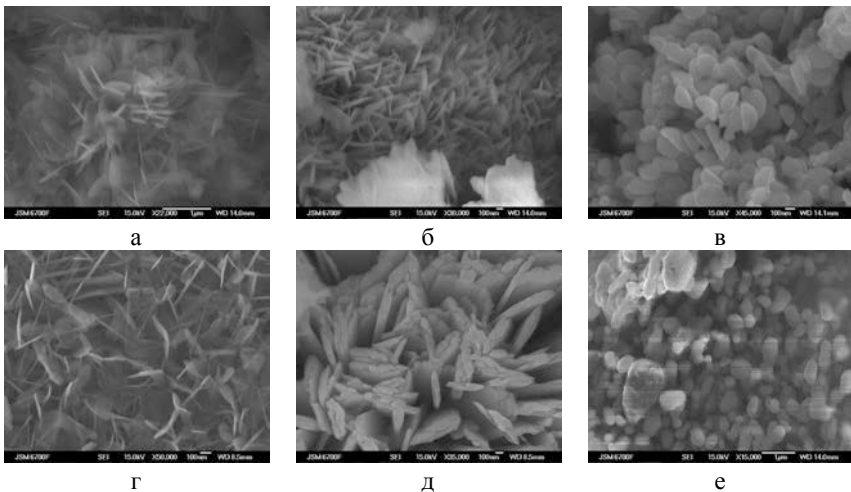


Рис. 2.3.7. Структуры, образовавшиеся на поверхности Ст3 при ее контакте с водными растворами  $\text{FeSO}_4$  ( $c(\text{Fe}^{2+}) = 100 \text{ мг/дм}^3$ ): а –  $\text{GR}(\text{SO}_4^{2-})$ ; б –  $\gamma\text{-FeOOH}$ ; в –  $\text{FeFe}_2\text{O}_4$ ;  $\text{FeSO}_4$  ( $c(\text{Fe}^{2+}) = 1000 \text{ мг/дм}^3$ ): г –  $\text{GR}(\text{SO}_4^{2-})$  и  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  ( $c(\text{Fe}^{3+}) = 100 \text{ мг/дм}^3$ ): д –  $\text{ex-GR}(\text{SO}_4^{2-})$ ; е –  $\text{FeFe}_2\text{O}_4$ .

### 2.3.2. Влияние значения pH среды на фазовый состав структур, образующихся на поверхности железного полуэлемента

Исследование влияния значения pH дисперсионной среды на фазовый состав структур, образующихся на поверхности железного полуэлемента, убедительно показывают, что он незначительный вследствие узкого диапазона значений pH в зоне реакции (7-9) и ограниченного количества аквагидроксоформ железа, которые могут существовать в таких условиях. Согласно данным РФА, полученным в режиме *in situ* (рис. 2.3.8), в диапазоне исходных значений pH от 1,5 до 11 на поверхности стали и в ППС образуется гидрокарбонатный Green Rust  $\text{GR}(\text{CO}_3^{2-})$  (JCPDS file №40-0127), лепидокрокит, магнетит и гетит.

При значении  $\text{pH}_{\text{исх}} = 1,5$  в течение 2 ч на поверхности стали появляются зародыши лепидокрокита (рефлексы (020) и (120)), количество и интенсивность которых растет в течение 72 ч. При повышении значения  $\text{pH}_{\text{исх}}$  до 4 рефлексы  $\gamma\text{-FeOOH}$  появляются через 1 ч контакта, а рефлексы магнетита – через 5 ч от начала процесса фазообразования; их интенсивность увеличивается втрое в течение 48 ч. При значении  $\text{pH} = 6,5$  фаза  $\gamma\text{-FeOOH}$  появляется на поверхности Ст3 через 2 ч, а магнетита – через 5 ч; при этом относительное количество магнетита больше, чем фазы  $\gamma\text{-FeOOH}$ . Система переходит в стационарное состояние за 48 ч. При исходном значении  $\text{pH} = 11$  частицы поверхностного слоя слабо окристаллизованы: на дифрактограммах проявляются несколько рефлексов  $\text{GR}(\text{CO}_3^{2-})$  и слабые рефлексы лепидокрокита. Только после 24 ч контакта стали со щелочной средой появляются рефлексы (311) и (220) магнетита, интенсивность которых растет.

Таким образом, в диапазоне  $\text{pH}_{\text{исх}}$  4-10 на поверхности Ст3 хорошо развиты фазы лепидокрокита и магнетита. По-видимому, это обусловлено катодной компенсацией водородного показателя в зоне реакции. Но в сильноокислой и сильнощелочной среде продуктов катодного процесса недостаточно для нейтрализации раствора в зоне реакции, что приводит к преимущественному формированию частиц (окси)гидроксидов железа.

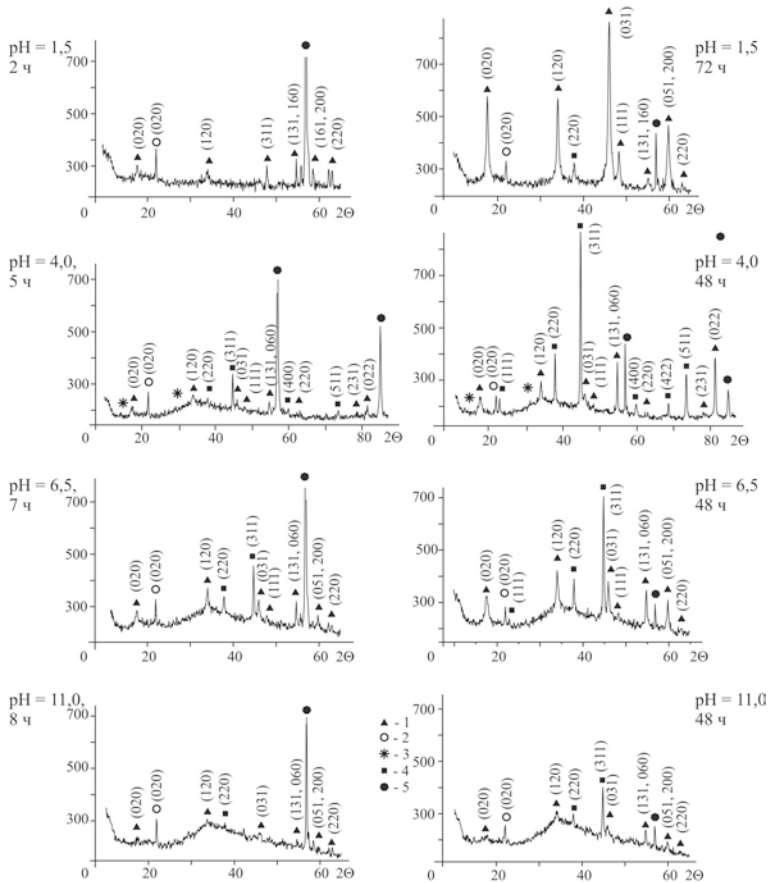


Рис. 2.3.8. Дифрактограммы минеральных фаз, образующихся на поверхности Ст3 при ее контакте с водой в диапазоне исходных значений pH от 1,5 до 11. Цифрами обозначены фазы: 1 –  $\gamma$ -FeOОН; 2 –  $\alpha$ -FeOОН; 3 –  $\text{GR}(\text{CO}_3^{2-})$ ; 4 –  $\text{FeFe}_2\text{O}_4$ ; 5 –  $\text{Fe}^0$  (поверхность стали).

Средний размер кристаллитов магнетита, рассчитанный по уравнению Дебая-Шеррера, с повышением исходного значения pH постепенно увеличивается и составляет  $\sim 21$  нм (pH = 4);  $\sim 26$  нм (pH = 6,5);  $\sim 31$  нм (pH = 11). С повышением значения pH

увеличивается средняя длина иголок лепидокрокита. Она составляет  $\sim 18$  нм ( $\text{pH} = 1,5$ );  $\sim 19$  нм ( $\text{pH} = 4,0$ );  $\sim 20$  нм ( $\text{pH} = 6,5$ ) и  $\sim 26$  нм ( $\text{pH} = 11$ ).

На рис. 2.3.9 приведены СЭМ изображения структур, полученных на поверхности стали при ее контакте с водными растворами  $\text{FeSO}_4$  при  $c(\text{Fe}^{2+}) = 1000$  мг/дм<sup>3</sup> и значениях  $\text{pH}_{\text{исх}} = 1,5$  (сферические частицы магнетита и изометрические частицы лепидокрокита) и  $\text{pH}_{\text{исх}} = 11$  (агрегаты гидроксосульфатного Green Rust).

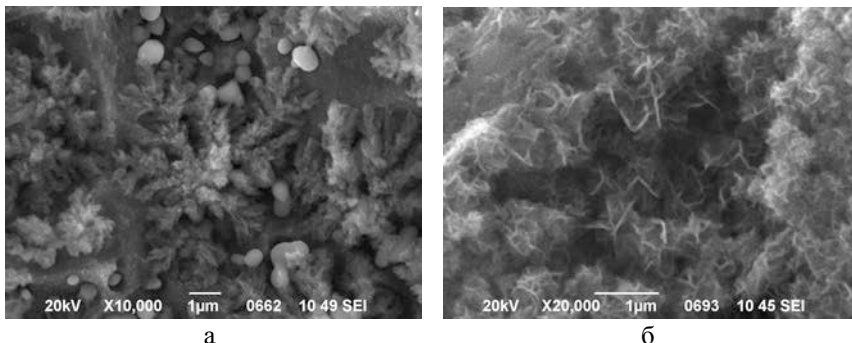


Рис. 2.3.9. СЭМ - изображения структур, образовавшихся на поверхности стали в присутствии аквагидроксоформ Fe (II) при  $c(\text{Fe}^{2+}) = 1000$  мг/дм<sup>3</sup> и значениях  $\text{pH}_{\text{исх}}$  1,5 (а) и 11 (б).

### 2.3.3. Влияние окислительных условий на трансформацию железо-кислородных фаз структурного $\gamma$ -ряда

В ходе исследования процессов фазообразования в системах на основе железа и сталей было установлено, что направленность фазовых превращений первичных частиц определяется условиями поступления окислителя в зону реакции. При рассмотрении возможных механизмов формирования и фазовых превращений зародышевых структур на поверхности стали предполагалось, что мицеллы гидроксида железа (II) и частицы Fe (II)-Fe (III) СДГ (Green Rust) являются прекурсорами лепидокрокита  $\gamma$ - $\text{FeOOH}$  и магнетита  $\text{FeFe}_2\text{O}_4$ . На рис. 2.3.10 приведена схема фазовых



трансформаций железо-кислородных минеральных фаз в пределах структурного  $\gamma$ -ряда [210]. Пунктирными стрелками обозначены фазовые связи в условиях полного (принудительного) окисления системы, сплошными – в условиях ее частичного (ограниченного) окисления.

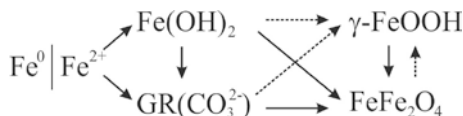
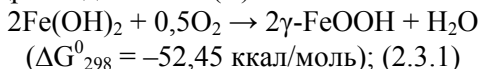


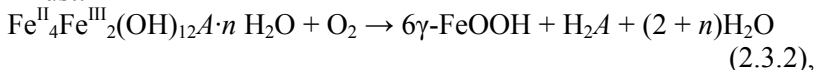
Рис. 2.3.10. Схема трансформаций фаз на поверхности Ст3 в условиях полного (пунктирные стрелки) и частичного (сплошные стрелки) окисления системы

В условиях полного окисления системы в ней образуются преимущественно частицы лепидокрокита. Схематически реакции формирования оксигидроксидов железа можно представить следующим образом:

– образование лепидокрокита при окислении мицелл или частиц гидроксида железа (II):

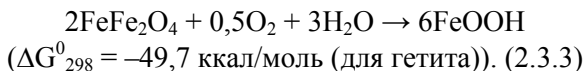


– образование лепидокрокита при окислении частиц Green Rust:



где  $A$  – анионы  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ;

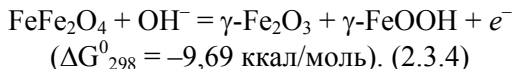
– образование лепидокрокита и гетита при окислении частиц магнетита:



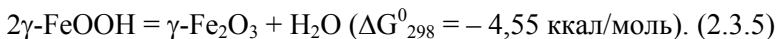
Аргументом в пользу реакции трансформации Green Rust в  $\gamma\text{-FeOOH}$  может быть наличие примеси  $\text{CO}_2$  в природных образцах лепидокрокита [211]. Формирование частиц лепидокрокита в дисперсионной среде может происходить в результате

преобразования мицелл гидроксидов железа. Также формирование оксигидроксида железа может быть связано с полимеризацией «зеленых комплексов», окраска которых обусловлена находящимися в их составе катионами  $\text{Fe}^{2+}$  (< 50 %). Способность указанных акваформ структурироваться до образования лепидокрокита была выявлена при исследовании механизма трансформации частиц структурного  $\gamma$ -ряда в водной дисперсионной среде [180]. Для теоретической проверки возможности формирования оксигидроксида железа путем структурирования соответствующих аквагидроксоформ нами в работе [182] был проведен расчет термодинамических функций реакций осаждения лепидокрокита при окислении «зеленых комплексов» и их мицелл, в которых соотношение катионов  $\text{Fe(II)} : \text{Fe(III)}$  составило 2 : 1 [ $\text{Fe}_2^{2+}\text{Fe}_1^{3+}\text{O}_x(\text{OH})_y$ ]<sup>(7-2x-y)</sup> и 1 : 1 [ $\text{Fe}_1^{2+}\text{Fe}_1^{3+}\text{O}_x(\text{OH})_y$ ]<sup>(5-2x-y)</sup> [212]. В ДОПОЛНЕНИИ А2 приведены уравнения возможных реакций образования частиц  $\gamma$ - $\text{FeOOH}$  и потенциалы свободной энергии Гиббса каждой из них. Наиболее вероятными первичными структурами, которые участвуют в формировании частиц  $\gamma$ - $\text{FeOOH}$ , являются электронейтральные мицеллы и гидроксокомплексы  $\text{Fe}$ , заряд которых равен (-1) и (-2).

Образование на поверхности СтЗ и ППС частиц маггемита  $\gamma$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , который тоже относится к фазам структурного  $\gamma$ -ряда, может проходить за счет деструкции магнетита (окисления) в присутствии гидроксила. Как правило, при окислении магнетита в щелочной среде одновременно образуются две минеральные фазы – маггемит  $\gamma$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  и лепидокрокит  $\gamma$ - $\text{FeOOH}$ :

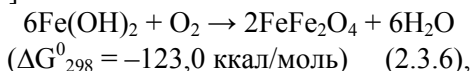


Другим вероятным механизмом образования маггемита может быть поликонденсация лепидокрокита по реакции (2.3.5), при этом степень окисления железа не меняется. Преобразование частиц лепидокрокита в маггемит проходит за счет перестройки кристаллической решетки ромбической сингонии в кубическую, что сопровождается потерей структурно-связанной воды.

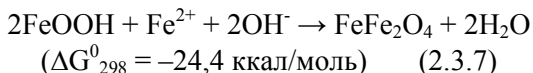


В условиях неполного (ограниченного) окисления системы процесс формирования железо-кислородных структур направлен по пути образования магнетита. Схематические реакции формирования частиц магнетита описывают процессы:

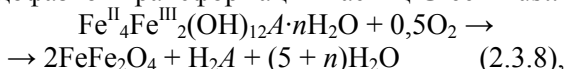
– трансформации гидроксида железа (II) при его частичном окислении, что аналогично процессу, типичному для водной среды [213]:



– трансформации частиц лепидокрокита в присутствии катионов железа (II) и гидроксила:



– твердофазной трансформации частиц Green Rust:



где  $A$  – анионы  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ .

Суть *контактно-рекристаллизационного (твердофазного) механизма* формирования частиц магнетита на поверхности стали заключается в аккумуляции зародышей магнетита на поверхности гидроксида  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  или  $\text{Fe}(\text{II})\text{-Fe}(\text{III})$  СДГ, где они образуют агрегаты и подвергаются перекристаллизации. Крупные частицы магнетита попадают в гель фазы-прекурсора (гидроксида железа (II) или Green Rust) и увеличиваются в размерах с вовлечением в свою структуру первичных частиц, которые их окружают. В таких условиях росту маленьких частиц препятствуют большие частицы, что становится причиной образования новых кластеров. Коагуляция зародышей магнетита проходит в условиях слабого отталкивания частиц и является результатом суммарного действия магнитных сил и сил Ван-дер-Ваальса. Таким образом, в системе возникает конкуренция между ростом крупных частиц за счет адгезии первичных (маленьких)

частиц, которые обычно образуют агрегаты, и агрегацией больших частиц. При достижении системой стационарного состояния размер частиц сравнивается, достигая среднего значения [214].

Механизм твердофазного превращения Green Rust в магнетит иллюстрируют электронные СЭМ-изображения, полученные при контакте СтЗ с сульфатами железа (рис. 2.3.11).

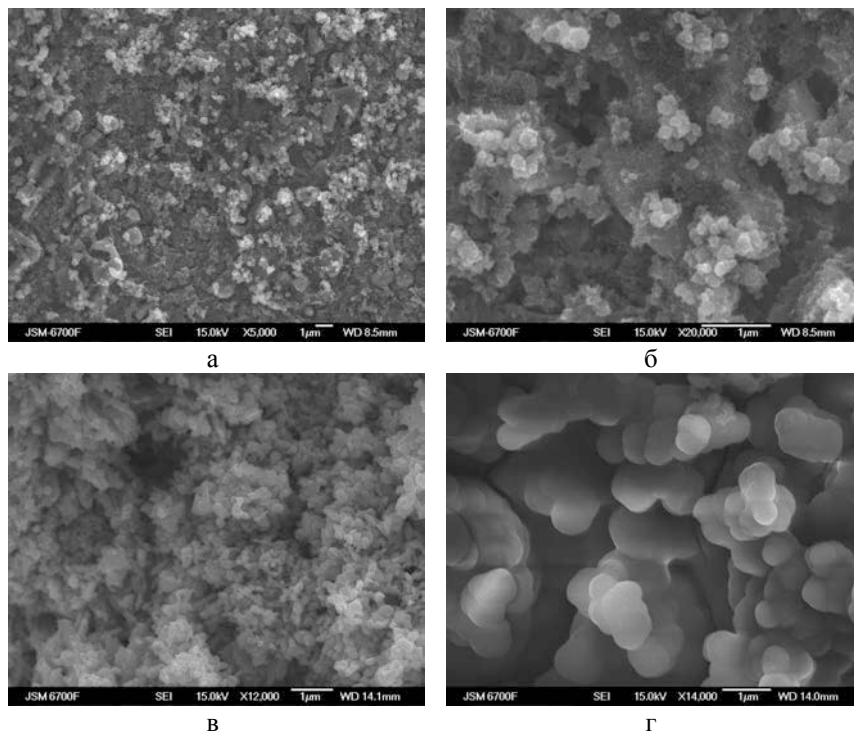


Рис. 2.3.11. Морфология структур, полученных в системе железного полуэлемента: *а, б* – зародышевые частицы магнетита на поверхности слоя Fe(II)-Fe(III) СДГ; *в* – агрегация частиц магнетита; *г* – агрегаты магнетита.

В частности, на рис. 2.3.11 *а, б* показана морфология зародышей магнетита, адсорбированных на поверхность фазы Fe(II)-Fe(III) СДГ и пористая структура агрегатов магнетита на

поверхности стали (рис. 2.3.11 в). На рис. 2.3.11 г представлено увеличенное изображение хрупких агрегатов магнетита, которые могут разрушаться после удаления с поверхности стали под действием незначительной механической нагрузки.

Однако в большинстве научных публикаций признается, что трансформация Green Rust в магнетит проходит по механизму *растворения - пересадения*. В этом случае, образование частиц магнетита является результатом взаимодействия соответствующих растворенных форм железа [215].

#### *2.3.4. Влияние физико-химических факторов на образование и фазовые превращения частиц ферригидрита*

В то время как частицы Fe (II)-Fe (III) СДГ принадлежат к типичным представителям дисперсных минералов, образующихся на поверхности стали при ее окислении в присутствии катионов  $Fe^{2+}$ , для формирования ферригидрита (Fh) необходимо наличие в зоне реакции аквагидроксиформ  $Fe^{3+}$ , гидроксила и кислорода. Возможной причиной осаждения ферригидрита на стали может стать контакт ее поверхности с раствором солей  $Fe^{3+}$  в условиях принудительного окисления системы, которое исключает участие в процессе фазообразования катионов  $Fe^{2+}$ .

На рис. 2.3.12 а представлено ТЭМ - изображение, а на рис. 2.3.12 в – дифракционные кольца слабо-окристаллизованного ферригидрита, полученного в системе железной составляющей гальванопары. Образование 60-100 нм частиц ферригидрита отмечается лишь при коррозионном процессе [216]. Более типичной формой существования Fh в природных условиях считаются крупные агрегаты (рис. 2.3.12 б), сложенные частицами значительно меньших размеров ( $< 10$  нм) [217].

Фазовые трансформации ферригидрита, образованного на поверхности вращающегося стального электрода или в его ППС, зависят от окислительно-восстановительных условий в зоне реакции. В частности, при длительном контакте Ст3 с водными растворами неорганических солей железа (III) на ее поверхности проходило формирование минеральной смеси, в состав которой

вошли ферригидрит, гетит, гематит и гидросульфатный Green Rust (рис. 2.3.13 а).

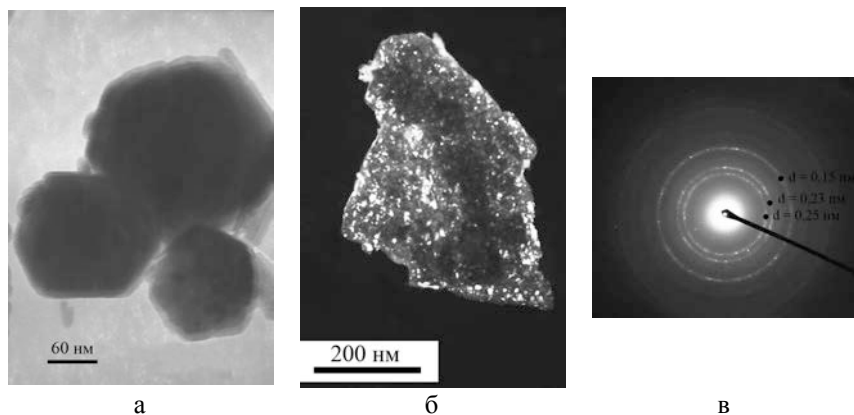
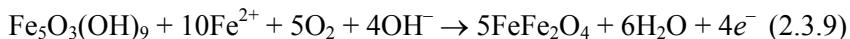


Рис. 2.3.12. Ферригидрит: *а* – индивидуальные частицы, полученные на поверхности Ст3; *б* – агрегат Fh; *в* – дифракционные кольца Fh коррозионной природы.

При умеренном окислении такой системы на поверхности стали в течение 2-5 ч образуется фаза магнетита (111), (220), (311), (400), (440) (рис. 2.3.13 б), а при интенсивном окислении – смесь оксигидроксидов железа – лепидокрокита и гетита (рис. 2.3.13 в). При меньших исходных концентрациях Fe(III):  $c(\text{Fe}^{3+}) = 10 \text{ мг/дм}^3$  на поверхности стали тоже образуется смесь оксигидроксидов железа, но их соотношение и степень кристалличности несколько выше (рис. 2.3.13 г). Развитие ферригидрита в условиях умеренного окисления при поступлении в зону реакции катионов  $\text{Fe}^{2+}$  связано с формированием магнетита, относительное количество которого достигает максимума в течение 24 ч, а дальше – уменьшается вследствие окисления.

Возможная реакция, описывающая процесс формирования частиц магнетита при фазовой трансформации ферригидрита в условиях коррозионного процесса, может быть записана как:



Преобразование частиц ферригидрита без участия окислителя и других компонентов окружающей среды, что сходно со «старением» гидроксидов железа [29], приводит к поликонденсации фазы гетита с удалением структурно-связанной воды:

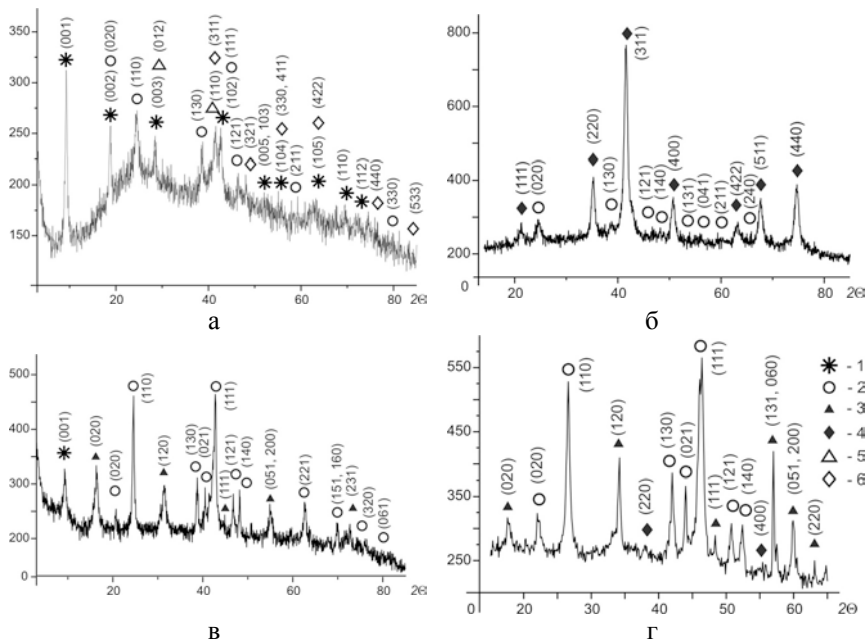


Рис. 2.3.13. Дифрактограммы структур, полученных на поверхности СтЗ, контактирующей с растворами  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ : а – зародышевые фазы; б – магнетит; в – оксигидроксиды железа при  $c(\text{Fe}^{3+}) = 1000 \text{ мг/дм}^3$ ; г – оксигидроксиды железа при  $c(\text{Fe}^{3+}) = 10 \text{ мг/дм}^3$ . Цифрами обозначены фазы: 1 –  $\text{GR}(\text{SO}_4^{2-})$ ; 2 –  $\alpha\text{-FeOOH}$ ; 3 –  $\gamma\text{-FeOOH}$ ; 4 –  $\text{FeFe}_2\text{O}_4$ ; 5 –  $\text{Fe}_5\text{O}_3(\text{OH})_9$ ; 6 –  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ .

На рис. 2.3.14 представлены ТЭМ изображения первичных частиц ферригидрита  $\text{Fe}_5\text{O}_3(\text{OH})_9$  (рис. 2.3.14 а) и продуктов его фазового превращения в течение 24 ч (рис. 2.3.14 б). На рис.

2.3.14 в показаны частицы магнетита кубической формы, которые, в отличие от образованных в поверхностном слое сферических агрегатов магнетита (рис. 2.3.11), формировались в свободных (несжатых) условиях. На рис. 2.3.14 г приведено изображение агрегатов гетита, являющегося продуктом конечного превращения ферригидрита. Средний размер рыхлых агрегатов гетита достигает 100 нм.

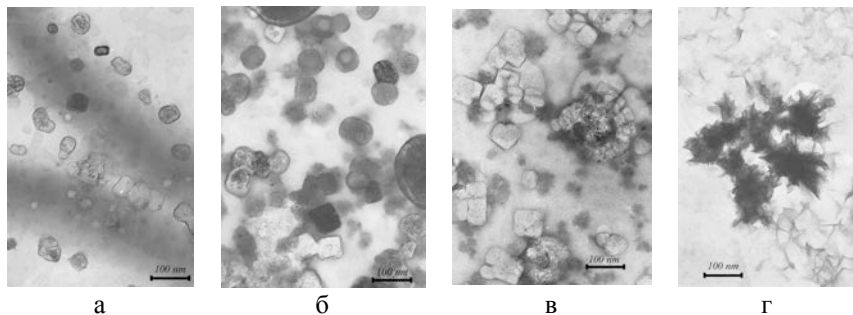


Рис. 2.3.14. ТЭМ - изображения продуктов фазового превращения ферригидрита: а – зародыши Fh, б – ферригидрит, в – магнетит; г – гетит.

#### 2.4. Коллоидно-химический механизм формирования частиц ферришпинелей в системе железного полуэлемента

Одним из главных условий эффективного проведения гальванокоагуляционного процесса в системе гальваноконтактов железо-углерод является обеспечение благоприятных физико-химических условий, при которых в составе дисперсного осадка будут образовываться преимущественно малорастворимые соединения оксидов железа и ферритов тяжелых металлов, катионы которых находились в исходной дисперсионной среде. Следовательно, при анализе коллоидно-химического механизма формирования дисперсных ферришпинелей в системах на основе железа и сталей возникает вопрос о первичной структуре (фазе – прекурсор), которая, при взаимодействии с катионами раствора, трансформируется в частицы ферришпинели ( $Me_xFe_{(1-x)}Fe_2O_4$ , в



которых катионами  $Me^{2+}$  могут быть  $Fe^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$  и другие [218].

#### *2.4.1. Теоретические аспекты процесса образования частиц ферришпинели в системах на основе железа и сталей*

В первом приближении, образование частиц ферритов переходных  $3d$ -металлов или допированного этими металлами магнетита, с равной вероятностью может быть связано как с фазовым превращением структур Green Rust при адсорбции на их поверхность катионов и вхождением последних в межслоевое пространство СДГ [219], так и со взаимодействием гетита и лепидокрокита с катионами и аквагидрокомплексами указанных металлов [220]. Но такое предположение противоречит условиям проведения эксперимента: растворы неорганических солей тяжелых металлов контактируют с активированной поверхностью железного полуэлемента гальванопары в отсутствие каких-либо минеральных фаз. Таким образом, развитие всех структур на поверхности стали начинается «с чистого листа». При таких условиях зарождение химически чистых фаз Green Rust и их превращение в оксигидроксиды железа с последующей адсорбцией на их поверхность катионов раствора может происходить только гипотетически. В то же время, не следует исключать, что компоненты дисперсионной среды имеют сродство к той или иной минеральной фазе, что, в целом, влияет на фазовый состав образующихся осадков.

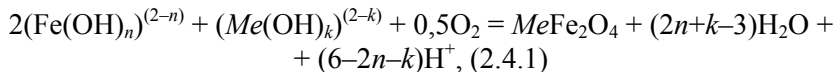
Анализ литературных источников свидетельствует о том, что катионы  $Fe^{2+}$  при адсорбции на поверхность гетита и лепидокрокита, могут играть роль катализатора частичного фазового превращения оксигидроксидов железа в ферришпинель [221, 222]. Согласно данным работы [223], взаимодействие катионов железа с гетитом проходит две последовательные стадии: быстротекающей адсорбции катионов  $Fe^{2+}$  на поверхность минеральной фазы и медленного их вхождения в кристаллическую решетку этой фазы. Перенос электронов от катионов  $Fe^{2+}$ , адсорбированных на поверхность гетита  $\alpha$ - $FeOOH$ ,

до катионов  $\text{Fe}^{3+}$  в его структуре приводит к равновесному изотопному эффекту между двумя окисленными формами железа. С другой стороны, передача электронов между катионами  $\text{Fe}^{2+}$  и гетитом, что было исследовано при наличии и отсутствии *десферриоксамина мезилата* – сильного комплексообразователя для  $\text{Fe}$  (III), указывает на аккумуляцию  $\text{Fe}$  (II) в структуре частично растворенного гетита [224].

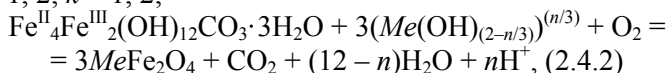
При наличии в дисперсионной среде, контактирующей с частицами оксигидроксидов железа, аквагидроксоформ тяжелых металлов, последние могут вступать во взаимодействие со структурными элементами гетита – октаэдрами  $\text{Fe}(\text{O}, \text{OH})_6$  [225] и изменять поверхностные свойства  $\alpha\text{-FeOOH}$ . Исключение составляют акваформы  $\text{Cu}$  (II), наличие которых, даже в условиях перенасыщения, не влечет за собой образование структур на поверхности частиц гетита [226]. В то же время, катионы дисперсионной среды влияют на структуру оксигидроксидов при их формировании в растворах солей тяжелых металлов.

В частности, окисление фазы Green Rust в присутствии катионов никеля приводит к образованию гетита [227], а при окислении акваформ железа (II) в присутствии катионов цинка в растворе осаждается мономинеральная фаза лепидокрокита [228]. В пользу формирования частиц ферришпинели за счет трансформации Green Rust может свидетельствовать существование смешанных слоистых двойных гидроксидов, например железо-цинковых [229] или железо-кобальтовых [219, 230], а также промежуточных фаз типа  $\text{CoFe}_2\text{O}_{4-x}(\text{OH})_2^x$  [231]. В целом, о сходстве химического состава слоистых двойных гидроксидов и ферришпинели свидетельствует максимальная устойчивость обеих структур при обеспечении соотношения 1 : 2 для катионов  $\text{Me}^{2+} : \text{Me}^{3+}$ . Другой возможный механизм формирования частиц ферришпинелей может заключаться в преобразовании мицеллярных форм или гидроксидов и оксигидроксидов железа при их контакте с аквагидроксоформами 3d-металлов дисперсионной среды.

Подводя итогу вышесказанному, приходим к выводу, что теоретически формирование частиц ферришпинелей в системах на основе железа и сталей может проходить при взаимодействии аквагидроксоформ металлов со степенью окисления (II) с: 1) аквагидроксоформами Fe (II) (реакция (2.4.1)), 2) частицами гидрокарбонатного Green Rust (реакция (2.4.2)) и / или 3) фазой лепидокрокита (реакция (2.4.3)):



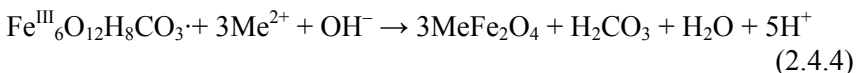
где  $n = 1, 2$ ;  $k = 1, 2$ ;



где  $n = 0, 3, 6$ ;



В случае принудительного окисления слоя  $\text{GR}(\text{CO}_3^{2-})$  с его переходом в форму Fe(III)-GR или ex-GR и дальнейшего добавления в дисперсионную среду водного раствора, содержащего катионы тяжелых металлов, реакция образования частиц ферришпинели приобретает вид [232]:



Приведенные выше зависимости не учитывают стадии образования промежуточных соединений, например, слоистых двойных гидроксидов нестехиометрического состава Me (II)-Fe (II / III) СДГ или обводненной ферришпинели. Рассматривается только принципиальную возможность нескольких механизмов формирования дисперсных фаз ферритов на поверхности железа и его углеродистых сплавов в окислительных условиях.

В то же время, учитывая чрезвычайно высокую скорость образования дисперсных осадков в ходе гальванокоагуляционного процесса, более вероятным с теоретической точки зрения выглядит представление о том, что формирование частиц

ферришпинелей происходит за счет взаимодействия акваформ железа и других металлов, а не частиц первичных оксидно-гидроксидных фаз. Для выяснения принципиальной возможности образования частиц ферритов в дисперсионной среде, нами был проведен анализ термодинамических функций реакций образования ферритов с учетом различных аквагидроксоформ металлов и определенных экспериментальным путем составов продуктов реакций [233, 234]. В ПРИЛОЖЕНИИ Б приведены возможные реакции ферритообразования и значения потенциалов Гиббса, рассчитанные для каждой из них. Согласно полученным данным, образование частиц ферришпинелей с наибольшей вероятностью проходит при участии аквагидроксокомплексов  $\text{Fe}_2(\text{OH})_2^{4+}$ ,  $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$ ,  $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$  или гидроксида железа (II). Термодинамические свойства ионов и соединений были взяты из справочной литературы [235-238].

#### *2.4.2. Экспериментальное исследование механизма формирования частиц ферришпинелей в системе железного полуэлемента*

Кинетические исследования процессов формирования частиц Fe (II)-Fe (III) слоистых двойных гидроксидов и их превращения в фазы оксигидроксидов железа позволили определить время, за которое на поверхности Ст3, контактирующей с водой, образуются островковые структуры или слои мономинеральных фаз  $\text{GR}(\text{CO}_3^{2-})$  и  $\gamma\text{-FeOOH}$ . Для экспериментальной проверки коллоидно-химического механизма, по которому проходит формирование частиц ферришпинелей в системе железной составляющей гальванопары мы выбрали условия, в которых с водными растворами неорганических солей цинка, никеля или меди взаимодействовали: 1) активированная поверхность Ст3; 2) образованный на поверхности стали слой  $\text{GR}(\text{CO}_3^{2-})$  или 3) слой лепидокрокита. Зародыши фазы  $\text{GR}(\text{CO}_3^{2-})$  получали при контакте поверхности стали с дистиллированной водой в течение 1 ч, развитый слой  $\text{GR}(\text{CO}_3^{2-})$  формировали в аналогичных условиях в течение 3 ч, а слой лепидокрокита получали за 5 ч свободного окисления системы. Подготовленный

таким образом стальной электрод переносили в раствор соответствующих солей. Формирование поверхностных структур с участием только ионизированных форм проводили при контакте активированной поверхности с металлосодержащим раствором. Исходные концентрации металлов составили  $100 \text{ мг/дм}^3$ , значение  $\text{pH}_{\text{исх}} = 6,5$ . Процесс фазообразования проводили при  $T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$ .

На рис. 2.4.1 представлены дифрактограммы образцов, полученных при контакте поверхности стали и новообразованных поверхностных структур  $\text{GR}(\text{CO}_3^{2-})$  и лепидокрокита с раствором сульфата меди, а на рис. 2.4.2, взаимодействие Ст3 и тех же фаз с раствором хлорида никеля. В осадках обеих систем обнаружены четыре фазы: Fe (II)-Fe (III) СДГ гидроксокарбонатного состава, лепидокрокит, гетит и феррит (магнетит). В целом, при увеличении продолжительности предварительного контакта поверхности стали с водной дисперсионной средой степень кристалличности поверхностных структур увеличивается.

Интенсивность рефлексов обоих оксигидроксидов железа практически не зависит от исходных условий. Прослеживается увеличение относительной интенсивности стопроцентного пика (311) магнетита от 370 до 750 отн. ед. для системы  $\text{CuSO}_4$  и от 370 до 700 отн. ед. для системы  $\text{NiCl}_2$ . Развитие ферришпинели на поверхности Ст3 возможно вследствие ее экранирования фазами оксигидроксидов железа (III) пленки приповерхностного слоя и создания локальных восстановительных условий, при которых формирование хорошо окристаллизованных частиц магнетита проходит интенсивнее, чем при окислительных условиях в отсутствие ППС (рис. 2.4.1 а и рис. 2.4.2 а).

В составе медьсодержащих осадков образуется лепидокрокит, а никельсодержащих – гетит. Размер кристаллитов  $\gamma\text{-FeOOH}$  системы  $\text{NiCl}_2$  составляет 9-21 нм,  $\alpha\text{-FeOOH}$  – 14-19 нм. Средний размер кристаллитов ферришпинели  $\sim 24$  нм. В системе  $\text{CuSO}_4$  первичные частицы лепидокрокита характеризуются размером 12-15 нм, гетита – 9-14 нм, ферришпинели – 14-28 нм.

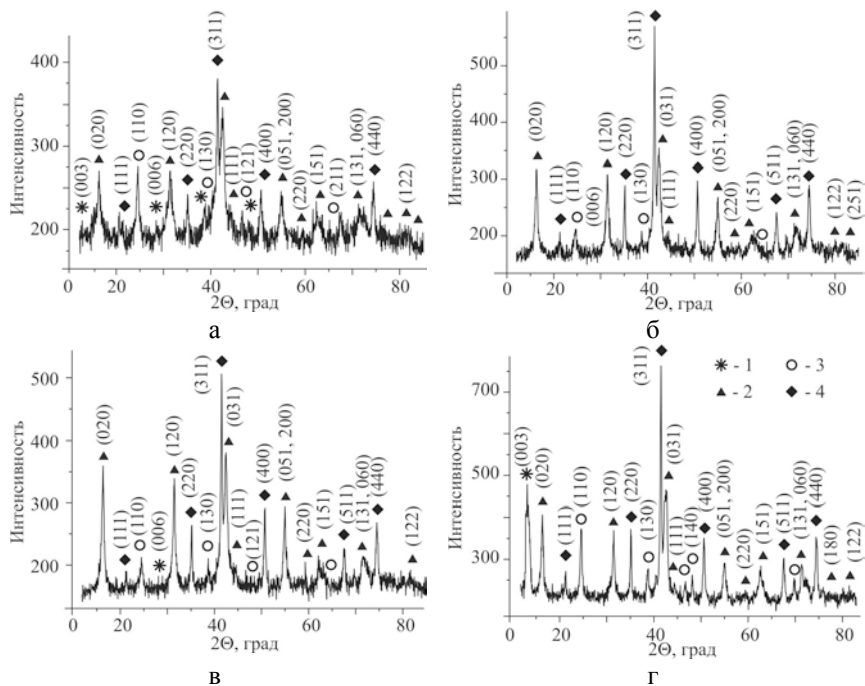


Рис. 2.4.1. Дифрактограммы фаз, полученных на поверхности Ст3 при ее контакте с дистиллированной водой в течение, ч: а – 0; б – 1; в – 3; г – 5 и последующего контакта с раствором  $\text{CuSO}_4$  ( $c(\text{Cu}^{2+}) = 100 \text{ мг/дм}^3$ ,  $\text{pH}_в = 6,5$ ,  $T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$ ). Цифрами обозначены фазы: 1 –  $\text{GR}(\text{CO}_3^{2-})$ , 2 –  $\gamma\text{-FeOOH}$ , 3 –  $\alpha\text{-FeOOH}$ , 4 –  $\text{FeFe}_2\text{O}_4$ .

По данным рентгенфлуоресцентной спектроскопии (РФС), максимальное содержание никеля обнаружено в осадках, полученных на активированной поверхности стали Ст3, без ее предварительного контакта с водой: оно находится на уровне 11-12 масс. %. Среднее содержание катионов  $\text{Ni}^{2+}$  для остальных образцов не превышает 7 масс. %. Содержание меди в осадках значительно ниже и варьирует от 1,7-1,9 масс. % в ППС при предварительном 1 и 3 ч контакте электрода с водой, до ~ 10 масс. % в фазах поверхностного слоя после 5 ч контакта Ст3 с

раствором  $\text{CuSO}_4$ . Максимальное содержание катионов  $\text{Cu}^{2+}$  (16 масс. %) определено в фазах поверхностного слоя, образованных после 3 ч контакта стали с водной дисперсионной средой.

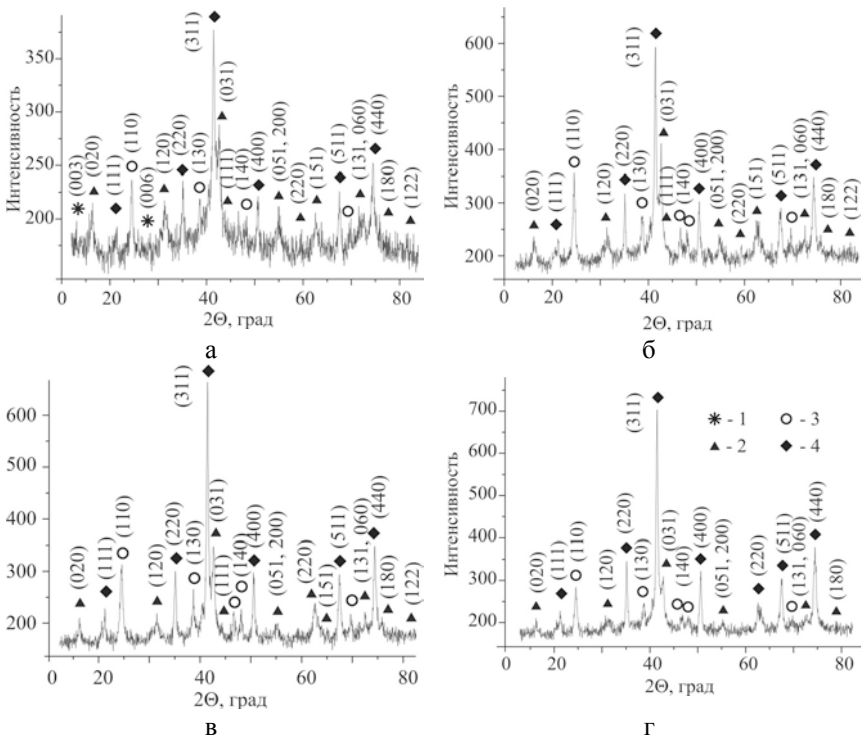


Рис. 2.4.2. Дифрактограммы фаз, полученных на поверхности Ст3 при ее контакте с дистиллированной водой в течение, ч: а – 0; б – 1; в – 3; г – 5 и последующего контакта с раствором  $\text{NiCl}_2$  ( $c(\text{Ni}^{2+}) = 100 \text{ мг/дм}^3$ ,  $\text{pH}_в = 6,5$ ,  $T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$ ). Цифрами обозначены фазы: 1 –  $\text{GR}(\text{CO}_3^{2-})$ , 2 –  $\gamma\text{-FeOOH}$ , 3 –  $\alpha\text{-FeOOH}$ , 4 –  $\text{FeFe}_2\text{O}_4$ .

Для уточнения механизма формирования частиц ферришпинели был проведен дополнительный эксперимент, при котором слой  $\text{GR}(\text{CO}_3^{2-})$  формировали в восстановительных условиях 3 ч, после чего электрод переносили в растворы  $\text{CuSO}_4$ ,

$\text{NiCl}_2$  и  $\text{ZnSO}_4$  с исходными концентрациями металлов  $100 \text{ мг/дм}^3$  и значением  $\text{pH}_{\text{исх}} = 6,5$ . Процесс фазообразования длился до перехода системы в стационарное состояние (48 ч). На рис. 2.4.3 представлены дифрактограммы поверхностных структур, которые убедительно свидетельствуют о том, что в таких условиях образование частиц ферришпинели не происходит. Контакт образованного на поверхности Ст3 слоя  $\text{GR}(\text{CO}_3^{2-})$  с раствором  $\text{CuSO}_4$  приводит к образованию лепидокрокита с незначительной примесью гетита (рис. 2.4.3 а). На дифрактограмме образца, полученного в системе  $\text{NiCl}_2$ , проявляются рефлексы Green Rust I и интенсивные пики гетита и лепидокрокита (рис. 2.4.3 б). Для системы  $\text{ZnSO}_4$  характерно образование фазы Green Rust II, вероятно, смешанного состава  $\text{Zn (II)-Fe (II/III)}$  СДГ. Кроме того, проявляются следовые рефлексы гидроксокарбонатного Green Rust и продукта его окисления – лепидокрокита.

Полученные результаты позволяют предположить, что в системе железного полуэлемента (Ст3) процесс формирования структур дисперсной ферришпинели происходит в локально-созданных восстановительных условиях – под сформировавшейся и развитой пленкой приповерхностного слоя. Механизм образования частиц ферришпинели реализуется за счет взаимодействия аквагидроксоформ  $\text{Fe (II)}$  и, возможно,  $\text{Fe (III)}$ , поступивших в зону реакции в результате анодного растворения железа или растворения первичных структур Green Rust, и ионизированных (катионных или анионных форм) металлов, находящихся в дисперсионной среде. Менее вероятным выглядит твердофазное превращение Green Rust или лепидокрокита с вовлечением в их структуру катионов дисперсионной среды, с которой контактируют указанные фазы. Более того, контакт развитого слоя Green Rust гидроксокарбонатного состава с растворами неорганических солей никеля, цинка и меди, проведенный с целью моделирования твердофазного превращения частиц  $\text{GR}(\text{CO}_3^{2-})$  в ферришпинель, доказали невозможность протекания этого процесса при стандартных условиях.



Повышение  $T$  до  $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ , как было показано нами в [239], интенсифицирует процесс растворения первичных частиц СДГ и способствует осаждению хорошо окристаллизованных структур ферришпинели – ферритов нестехиометрического состава или магнетита, допированного катионами дисперсионной среды.

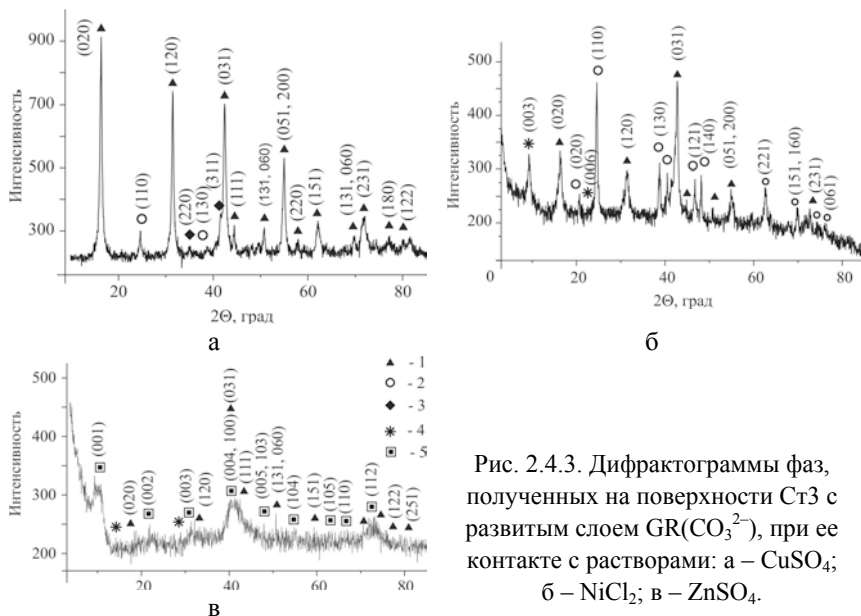


Рис. 2.4.3. Дифрактограммы фаз, полученных на поверхности Ст3 с развитым слоем  $\text{GR}(\text{CO}_3^{2-})$ , при ее контакте с растворами: а –  $\text{CuSO}_4$ ; б –  $\text{NiCl}_2$ ; в –  $\text{ZnSO}_4$ .

Цифрами обозначены фазы: 1 – лепидокрокита; 2 – гетита; 3 – магнетита (ферришпинели); 4 – Green Rust I; 5 – Green Rust II.

К числу наиболее устойчивых фаз, образующихся в системах на основе железа и стали, относится гетит. В присутствии сульфатсодержащих растворов на поверхности стали образуются слоистые двойные гидроксиды гидросульфатного состава, в структуру которых входят катионы железа и других переходных  $3d$ -металлов. Такие соединения сохраняют устойчивость в окислительных условиях и, в целом, препятствуют образованию частиц ферришпинелей.

## SUMMARY 2

The electrochemical mechanism of an iron (*St3*) - carbon (coke) galvanic couple action under conditions of air aeration with aqueous solutions, including those containing inorganic salts of heavy metals (zinc, nickel, copper, chromium), is corrosion of iron with predominantly oxygen depolarization. Under natural aeration conditions in solutions with pH values from 2 to 10, the coke half-element is a cathode with a developed surface, on which oxygen is reduced in a neutral medium, accompanied by alkalization of the solution, and proton binding in an acidic medium. Thus, the cathodic process is a regulator of the pH value and it is responsible for the property of the iron-carbon (coke) galvanic contact system for bringing the pH value of the dispersion medium to neutral or slightly alkaline values. The thickness of the layer in which the products of electrode reactions spread and the oxygen concentration decreases is  $\sim 400 \mu\text{m}$ . According to the colloid-chemical mechanism of phase formation, the following are distinguished: 1. the surface of the steel, 2. the film of the near-surface layer, and 3. the dispersion medium. The phase composition of the primary particles is determined by the redox conditions in the reaction zone or by the participation of  $\text{Fe}^{2+}$  and/or  $\text{Fe}^{3+}$  aquahydroxoforms in the phase formation process. A necessary condition for the nucleation of the Fe(II)-Fe(III)LDH phase on the steel surface is the presence of Fe(II) aquahydroxoforms and/or  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  hydroxide in the reaction zone. Oxygen, hydroxyl anions, oxygen-containing carbon compounds, sulfate or chloride anions also take part in the phase formation process. Under these conditions, a kind of micellar structures, which are precursors of Green Rust, can be formed in the water film that adjoins the electrode surface. Iron (III) hydroxide micelles are formed in the near-surface layer film.

The kinetics study of the particle's formation of mineral phases on the surface of the iron half-element of the galvanic couple was carried out by *in-situ* X-ray phase analysis. The direction of the phase transformations of primary particles is determined by the conditions for the entry of the oxidant into the reaction zone. Phase transformations *on*

*the steel surface* of  $\text{GR}(\text{SO}_4^{2-}) \rightarrow \gamma\text{-FeOOH}$  (oxidizing conditions) and  $\text{GR}(\text{SO}_4^{2-}) \rightarrow \text{FeFe}_2\text{O}_4$  ( $\text{pH}_{\text{init}}$  4-10, reducing conditions), and *in the near-surface layer film*  $\text{GR}(\text{SO}_4^{2-}) \rightarrow \alpha\text{-FeOOH}$ .

In the system of an iron half-element (St3), the process of dispersed spinel ferrite structures formation occurs under locally created recovery conditions – under the formed and developed oxyhydroxide film of the surface layer. The mechanism of spinel ferrite particles formation is conditioned by the interaction of Fe(II) and, possibly, Fe(III) aquahydroxoforms, which are entered the reaction zone as a result of anodic dissolution of iron or dissolution of the primary structures of Green Rust, and ionized (cationic or anionic forms) metals in a dispersion medium. In the presence of sulfate-containing solutions, layered double hydroxides of hydroxosulfate composition are formed on the steel surface, the structure of which includes cations of iron and other transition 3d-metals. Such compounds remain stable under oxidizing conditions and generally prevent the spinel ferrite particles formation.

### ГЛАВА 3.

## ИССЛЕДОВАНИЕ ГАЛЬВАНОКОАГУЛЯЦИОННЫХ ПРОЦЕССОВ В МОДЕЛЬНЫХ СИСТЕМАХ

### 3.1. Общая характеристика процессов фазообразования в системе гальваноконтактов железо (СтЗ) – углерод (кокс)

Экспериментальное изучение процесса фазообразования в системе зафиксированных гальваноконтактов железо-углерод проводили при помощи действующей модели промышленного гальванокоагулятора с объемом рабочей камеры барабанного типа  $12,5 \text{ дм}^3$  со скоростью ее вращения  $4 \text{ об}^{-1}$  при проточном режиме работы аппарата (рис. 3.1.1). Система короткозамкнутых гальванических пар была представлена железным скрапом (СтЗ) и кусочками кокса при массовом соотношении железа и углерода 4:1. В работающем при полной загрузке барабане содержалось, в среднем,  $1,1-1,2 \text{ дм}^3$  раствора. Дисперсионной средой служили вода и растворы  $\text{FeSO}_4$  и  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  при исходных концентрациях катионов железа от 10 до  $300 \text{ мг/дм}^3$ . Значение pH дисперсионной среды в диапазоне от 1 до 12 задавали введением в нее соответствующих объемов растворов  $\text{HCl}$  (1:1) и  $\text{NaOH}$  (1:20).

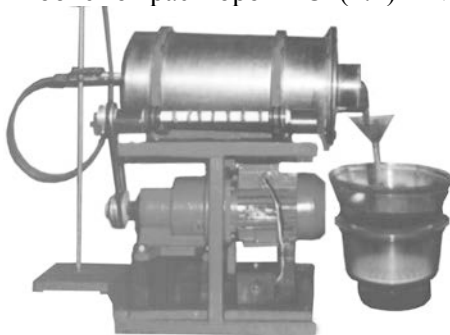


Рис. 3.1.1. Действующая модель гальванокоагулятора

В качестве переменных параметров гальванокоагуляции были выбраны химический состав и значение pH водных растворов и время контакта гальванопары с дисперсионной средой, что

достигалось задаванием скорости потока раствора через барабанную камеру аппарата ( $v_n$ ). В ходе эксперимента контролировали выход массы дисперсного осадка ( $M_{oc}$ ), в пересчете на 1  $dm^3$  суспензии (пульпы), его состав, распределение минеральных фаз, концентрацию катионов железа и значение рН дисперсионной среды после прекращения контакта раствора с загрузкой гальванокоагулятора ( $pH_k$ ). В исследовании также было уделено внимание условиям выхода аппарата на стационарный (рабочий) режим и определено влияние времени эксплуатации загрузки гальванокоагулятора, без пополнения железного полуэлемента, на эффективность процесса фазообразования.

### *3.1.1. Подготовка гальванокоагулятора к работе*

Перед загрузкой барабанной камеры гальванокоагулятора проводили предварительную обработку полуэлементов гальванопар. Важной процедурой, способствующей зарождению первичных частиц железо-кислородных минеральных фаз, в частности, Fe(II)-Fe(III) СДГ (Green Rust) или ферригидрита, является активирование поверхности скрапа раствором серной кислоты (ГЛАВА 2 данной работы). Углеродную составляющую (кусочки кокса) предварительно отмывали от частиц пыли с целью предотвращения блокировки гальванических контактов и отрицательного влияния на электродные процессы.

Перед началом работы заполненную смесью кокса и скрапа барабанную камеру промывали проточной водой для обновления поверхности гальванопар и удаления осадка, образовавшегося во время кратковременной остановки аппарата. Исследование фазового состава и массы дисперсного осадка было проведено для образцов, полученных во время промывки барабана водой в диапазоне скоростей потока от 0,01 до 0,3  $dm^3/min$ . Значение рН промывных вод составило  $\sim 7$ . В результате эксперимента было установлено, что масса осадка, который вымывается из гальванокоагулятора, при увеличении скорости потока существенно уменьшается (рис. 3.1.2). Рентгенофазовый анализ показал, что при  $v_n = 0,01 dm^3/min$  в составе суспензии (пульпы)

образуются дисперсные фазы магнетита  $\text{FeFe}_2\text{O}_4$ , маггемита  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  и гидроксида железа  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ . Увеличение  $v_{\text{п}}$  до  $0,05 \text{ дм}^3/\text{мин}$  приводит к исчезновению из состава осадка фазы магнетита и появлению в нем фаз маггемита, лепидокрокита и гидроксида железа (III). При  $v_{\text{п}} = 0,1 \text{ дм}^3/\text{мин}$  дисперсные фазы представлены маггемитом с незначительной примесью гидроксида железа (III), а при  $v_{\text{п}} = 0,3 \text{ дм}^3/\text{мин}$  в пульпе остается только фаза маггемита.

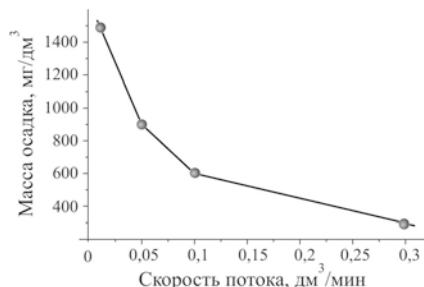


Рис. 3.1.2. Зависимость выхода осадка от скорости потока воды при промывке рабочей загрузки гальванокоагулятора

Комплексный физико-химический анализ образцов, отобранных при промывке барабанной камеры с рабочей загрузкой через каждый  $1 \text{ дм}^3$  раствора при скоростях потока  $0,01$ ,  $0,05$  и  $0,1 \text{ дм}^3/\text{мин}$ , указывает на то, что с течением времени в системе гальваноконтактов образуются осадки одинакового состава. В частности, фазовый состав осадка *пробы 1*, отобранной при  $v_{\text{п}} = 0,05 \text{ дм}^3/\text{мин}$  и *пробы 3*, полученной при  $v_{\text{п}} = 0,01 \text{ дм}^3/\text{мин}$ , практически одинаков. В свою очередь, *проба б*, полученная при  $v_{\text{п}} = 0,01 \text{ дм}^3/\text{мин}$ , характеризуется фазовым составом осадка, приближенным к фазовому составу *пробы 1*, отобранной при  $v_{\text{п}} = 0,1 \text{ дм}^3/\text{мин}$ . Но фазовый состав обеих *проб б*, отобранных при скорости потока  $0,05$  и  $0,1 \text{ дм}^3/\text{мин}$ , не отличается один от другого, что свидетельствует о стабилизации системы, или выходе гальванокоагулятора на рабочий режим.

Во время длительной остановки аппарата и неподвижности системы гальваноконтактов составляющие гальванопар могут «цементироваться» вследствие возникновения межфазных контактов, выполненных ультрадисперсными частицами оксидов

железа. Рентгенофазовый анализ осадка, отобранного с внутренней поверхности барабанной камеры после длительной остановки гальванокоагулятора, свидетельствует о наличии фаз магнетита, маггемита и гематита с примесью гетита. В то же время, фаза лепидокрокита в составе осадка отсутствует, что может быть связано как с трансформацией данной фазы в оксид железа, так и с ее наименьшей плотностью, в результате чего она быстро вымывается из аппарата во время гальванокоагуляции. В целом, указанный состав осадка может свидетельствовать о прохождении конденсационно-кристаллизационных процессов в неподвижной системе гальванопар без насыщения кислородом воздуха раствора, контактирующего с загрузкой аппарата.

### *3.1.2. Характеристика стационарного состояния системы короткозамкнутого гальваноконтакта железо – углерод*

При рабочей загрузке гальванокоагулятора, эксплуатируемого в проточном режиме, барабанную камеру заполняют на 3/4 смесью железного или стального скрапа и углерода (кокса). Из них только 1/3 загрузки непосредственно контактирует с дисперсионной средой, в то время как другие 2/3 находятся в контакте с воздухом, поступающим в барабан через входное отверстие вместе с водой, подлежащей очистке. Вращение барабанной камеры обеспечивает насыщение зоны реакции (приповерхностных слоев гальванопары) кислородом воздуха, диоксидом углерода и гидроксидом. Непрерывное обновление гальваноконтактов в ходе вращения камеры сопровождается их механической очисткой от частиц новообразованных железосодержащих фаз и создает условия, способствующие дальнейшему прохождению анодных и катодных реакций (см. ГЛАВА 2, раздел 2.1.2). Фактически, непрерывность процесса гальванокоагуляции обеспечивается постоянным расходом железной составляющей гальванопар вследствие ее ионизации (анодного растворения) и насыщения зоны реакции катионами  $Fe^{2+}$ , которые быстро окисляются в стандартных условиях и входят в состав дисперсных фаз оксидов и оксигидроксидов железа. Исходя из этого, для стабильной работы

системы массовое соотношение составляющих гальванопары необходимо сохранять постоянным, что достигается периодическим добавлением железного скрапа в барабанную камеру гальванокоагулятора. Например, добавление стального скрапа в промышленные гальванокоагуляционные устройства рекомендуется проводить раз в сутки [240].

Для определения условий перехода гальванокоагуляционной системы в стационарное состояние мы контролировали кинетику выхода массы осадка, его фазовый состав и распределение фаз в зависимости от времени эксплуатации загрузки барабанной камеры аппарата [241]. При рабочем режиме функционирования системы выход массы дисперсного осадка, его фазовый состав и химический состав дисперсионной среды практически не изменялись.

Изучение условий выхода системы на «режим» было проведено на рабочей загрузке барабана после остановки гальванокоагулятора в течение нескольких суток и возобновления его работы при скорости потока раствора через систему гальванопар  $0,3 \text{ дм}^3/\text{мин}$ . Для проведения анализа каждые 20 мин отбирали пробы суспензии, объемом  $1 \text{ дм}^3$ . Экспериментальные данные (рис. 3.1.3) свидетельствуют о том, что в течение первых 40-60 мин прохождения процесса гальванокоагуляции выход массы ультрадисперсного осадка в дисперсионную среду десятикратно превышает массу осадка при выходе системы «на режим» или достижении ею стационарного состояния.

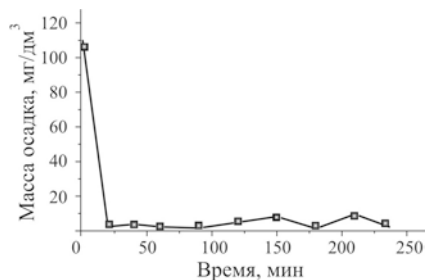


Рис. 3.1.3. Кинетическая зависимость выхода массы осадка при промывке системы гальваноконтактов ( $v_p = 0,3 \text{ дм}^3/\text{мин}$ ) после остановки аппарата



Во всех случаях главными минеральными фазами, образующимися в составе осадков при пропускании через систему гальваноконтактов воды, являются лепидокрокит, маггемит и магнетит, однако их распределение зависит от времени и условий функционирования системы.

Так, до перехода системы в стационарное состояние соотношение оксидов – гидроксидов железа составило: ~ 30 масс. % ферришпинели  $\text{FeFe}_2\text{O}_4$  +  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  и ~ 70 масс. % оксигидроксидов железа, преимущественно, лепидокрокита. При переходе системы в стационарное состояние это соотношение изменилось на обратное: 70 масс. % фаз ферришпинели и ~ 30 масс. % оксигидроксидов железа. В целом, такое распределение сохраняется в течение всего времени пребывания системы в рабочем режиме.

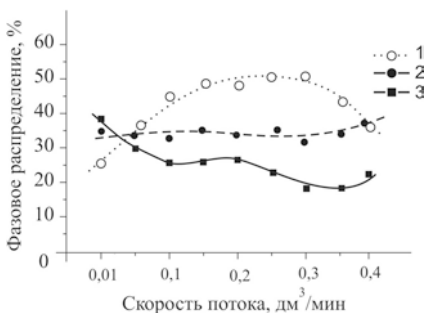


Рис. 3.1.4. Зависимость распределения железо-кислородных фаз от скорости потока. Цифрами обозначены фазы: 1 –  $\gamma\text{-FeOOH}$ ; 2 –  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ; 3 –  $\text{FeFe}_2\text{O}_4$ .

Дополнительно, на распределение минеральных фаз влияет скорость потока раствора через систему гальваноконтактов (рис. 3.1.4) или время контакта гальванопары с раствором. В частности, при  $v_n > 0,1$  дм³/мин в составе осадка доминирует пара фаз лепидокрокит  $\gamma\text{-FeOOH}$  – маггемит  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , а при  $v_n = 0,01\text{-}0,05$  дм³/мин осадок представлен другой парой – магнетит  $\text{FeFe}_2\text{O}_4$  – маггемит  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ . С переходом системы в стационарное состояние стабилизируется химический состав дисперсионной среды, в которой среднее суммарное содержание железа  $c(\text{Fe}_\Sigma)$  составляет

~ 0,3 мг/дм<sup>3</sup>, а значение рН варьирует в довольно узких пределах – 7,6-8,0 [242].

### *3.1.3. Влияние времени эксплуатации загрузки гальванокоагулятора на процесс формирования дисперсных фаз*

Исследование состава суспензий в зависимости от времени эксплуатации загрузки гальванокоагулятора указывает на то, что растворение железной составляющей гальванопары приводит к снижению выхода массы ультрадисперсного осадка, преобладания в нем фаз магнетита и маггемита и накопление в дисперсионной среде несвязанных в минеральные фазы катионов Fe<sup>2+</sup> до концентраций в десятки мг/дм<sup>3</sup>.

Оценка производительности гальванокоагулятора на новой загрузке была проведена на примере трех выборок, состоящих из 8 проб каждая. Для всех растворов исходное значение рН (рН<sub>исх</sub>) устанавливали ~ 6,6. Скорость прохождения воды через систему гальваноконтактов была выбрана 0,04; 0,08 и 0,25 дм<sup>3</sup>/мин. Анализ химического состава конечных растворов показал наличие в них только катионов Fe<sup>2+</sup>. Среднее значение рН конечных растворов (рН<sub>к</sub>) составило: для v<sub>п</sub> = 0,04 дм<sup>3</sup>/мин – 6,8; для v<sub>п</sub> = 0,08 дм<sup>3</sup>/мин – 7,3; для v<sub>п</sub> = 0,25 дм<sup>3</sup>/мин – 7,0.

На рис. 2.1.5 приведены кинетические зависимости выхода массы осадка (а) и концентрации катионов Fe<sup>2+</sup> (б). Полученные результаты указывают на то, что при v<sub>п</sub> = 0,04 дм<sup>3</sup>/мин масса дисперсной фазы в пульпе постепенно возрастает, а для скоростей потока 0,08 и 0,25 дм<sup>3</sup>/мин, наоборот, снижается и остается на одном уровне. Вместе с тем, для v<sub>п</sub> = 0,25 дм<sup>3</sup>/мин стабилизация массы дисперсной фазы достигается уже после выхода первого дм<sup>3</sup> суспензии, в то время как для v<sub>п</sub> = 0,08 дм<sup>3</sup>/мин этот показатель стабилизируется только на восьмом дм<sup>3</sup>. Увеличение скорости потока приводит к росту содержания Fe<sup>2+</sup> в конечных растворах, что может быть вызвано более медленным прохождением процесса формирования фаз по сравнению со скоростью ионизации железной составляющей гальванопар. То есть, катионы

$\text{Fe}^{2+}$  не успевают окислиться и войти в состав оксидно-гидроксидных соединений.

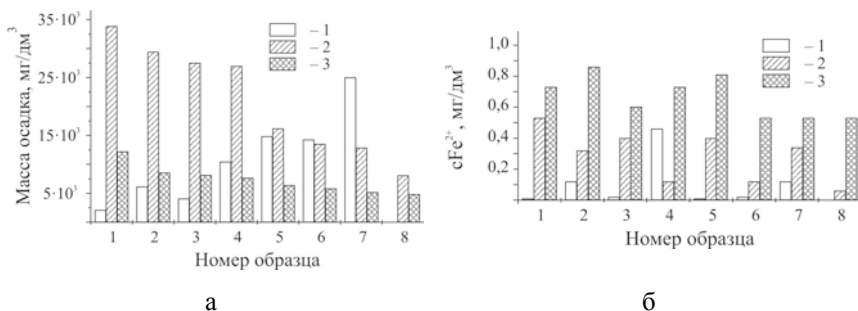


Рис. 3.1.5. Кинетические зависимости производительности гальванокоагулятора на новой загрузке (выход массы осадка (а) и концентрация катионов  $\text{Fe}^{2+}$  (б)) при скоростях потока,  $\text{дм}^3/\text{мин}$ : 1 – 0,04; 2 – 0,08; 3 – 0,25.

Таким образом, для проведения процесса гальванокоагуляции при использовании лабораторного устройства с объемом барабанной камеры  $12,5 \text{ дм}^3$ , заполненной смесью железного скрапа и кокса, оптимальной скоростью потока является  $v_n = 0,08 \text{ дм}^3/\text{мин}$ , при которой в пульпе образуется максимальная масса железо-кислородного осадка, а в дисперсионной среде остается  $\sim 0,35 \text{ мг}/\text{дм}^3$  катионных форм железа (II).

### 3.1.4. Влияние скорости потока на процессы фазообразования при рабочем режиме гальванокоагуляции

В целом, продолжительность контакта составляющих гальванопар с дисперсионной средой, как было предложено выше, может быть представлена скоростью потока раствора через барабанную камеру гальванокоагулятора. Можно предположить, что указанный параметр относится к одному из основных для управления процессом гальванокоагуляционного фазообразования.

Для изучения влияния скорости потока на общий выход массы осадка и его полуколичественное распределение был проведен эксперимент при  $v_{п}$ ,  $\text{дм}^3/\text{мин}$ : 0,01, 0,025, 0,05, 0,1, 0,15, 0,2, 0,3 и 0,4. Масса образующегося осадка приведена к 1  $\text{дм}^3$  суспензии (рис. 3.1.6) [243].

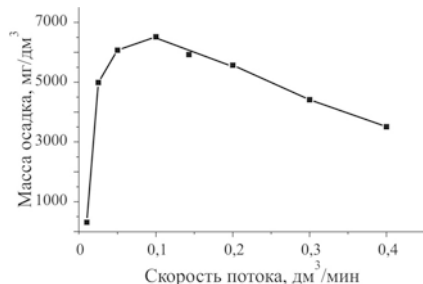


Рис. 3.1.6. Влияние скорости потока на выход осадка при рабочем режиме гальванокоагуляции

Максимальная масса осадка была получена при  $v_{п}$  раствора через барабан 0,1-0,12  $\text{дм}^3/\text{мин}$ , или в течение 9-11 мин контакта составляющих гальванопары с дисперсионной средой. При увеличении скорости потока до 0,4  $\text{дм}^3/\text{мин}$  выход осадка снижался до 300  $\text{мг}/\text{дм}^3$ , а при ее уменьшении до 0,01  $\text{дм}^3/\text{мин}$  выход осадка составлял 3500  $\text{мг}/\text{дм}^3$ . Вероятно, в первом случае скорости потока была недостаточной для вымывания осадка из барабанной камеры аппарата.

Полуколичественное распределение минеральных фаз, вошедших в состав дисперсного осадка, рассчитанное по данным РФА для образцов, полученных при скорости потока 0,01, 0,1, 0,2, 0,3 и 0,4  $\text{дм}^3/\text{мин}$  показало, что наибольшее относительное количество фазы магнетита образуется при  $v_{п} = 0,01 \text{ дм}^3/\text{мин}$ . При увеличении  $v_{п}$  до 0,1  $\text{дм}^3/\text{мин}$  и выше количество указанной фазы уменьшается вдвое. Образование фазы лепидокрокита, наоборот, при увеличении скорости потока интенсифицируется и при  $v_{п} = 0,1 \text{ дм}^3/\text{мин}$  на треть превышает ее количество, полученное при  $v_{п} = 0,01 \text{ дм}^3/\text{мин}$ . Выход фазы гетита уменьшается при росте скорости потока, а выход гематита практически не меняется при всех условиях проведения гальванокоагуляции. В целом, при  $v_{п} = 0,4 \text{ дм}^3/\text{мин}$  в

осадке образуются рыхлые (аморфизированные) сильно обводненные структуры коагуляционного типа. При меньших скоростях потока структура осадка более плотная, а степень его кристалличности – выше. Химический анализ дисперсионной среды показал, что при рабочем режиме эксплуатации аппарата ионизированное железо находится в степени окисления (II), при этом  $c(\text{Fe}^{2+})$  составляет  $\sim 0,3$  мг/дм<sup>3</sup>, и только при  $v_{\text{п}} = 0,4$  дм<sup>3</sup>/мин в дисперсионной среде выявлены «следовые» концентрации катионов  $\text{Fe}^{3+}$  (0,08 мг/дм<sup>3</sup>). Значение рН конечных растворов тоже не зависит от скорости потока и, в среднем, составляет 7,3.

Количественная характеристика выхода продуктов коррозионного процесса в условиях гальванокоагуляции, в зависимости от скорости потока раствора через барабанную камеру, была дана нами на основании данных РФА и ТГ-ДТА. Содержание аквагидроксоформ железа не учитывалось вследствие их низкой концентрации и устойчивости показателей при всех скоростях потока. Для расчета были взяты молекулярные массы главных минеральных фаз:  $M_{\text{FeOOH}} = 88,85$ ;  $M_{\text{Fe}_2\text{O}_3} = 159,7$  та  $M_{\text{Fe}_3\text{O}_4} = 231,55$ . Анализ данных (Таблица 3.1.1) показал, что при увеличении скорости потока в составе минеральных фаз возрастает содержание железа, максимальное количество которого достигается при  $v_{\text{п}} = 0,2$  дм<sup>3</sup>/мин и, далее, остается на одном уровне. В целом, максимальное количество железа, поступающее в дисперсионную среду вследствие протекания анодных процессов и последующего связывания в минеральные фазы, определяет производительность системы при ее выходе на рабочий режим.

Таким образом, скорость потока раствора через гальванокоагулятор является регулятором, как общей массы образовавшегося дисперсного осадка, так и фазового распределения железо-кислородных соединений. Получение зависимостей выхода массы осадка и его фазового распределения от скорости потока раствора через систему гальваноконтактов дает возможность настройки системы для обеспечения оптимальных условий формирования частиц оксидов железа и связывания компонентов дисперсионной среды в минеральные фазы.

Таблица 3.1.1.

Масса железа в осадках, образующихся в течение 10 мин при гальвано-коагуляции воды в диапазоне скоростей потока 0,01-0,4 дм<sup>3</sup>/мин

v <sub>п</sub> , дм <sup>3</sup> / мин	V мл, за t	M <sub>ос</sub> , мг/дм <sup>3</sup> ,	M <sub>ос</sub> в V, мг	Содержание железа в фазах, мг			ΣFe, мг
				FeOОН	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	
0,01	100	311	31	4	5,5	2,2	11,7
0,1	1000	6521	6521	1743	852	316	2911
0,2	2000	5571	11142	2540	1878	418	4836
0,3	3000	4412	13236	4420	1591	399	6410
0,4	4000	3512	14048	3175	2436	490	6101

### 3.1.5. Влияние значения рН исходных растворов на процесс фазообразования в системе гальваноконтактов железо-углерод

Исследование влияния исходного значения рН на фазовый состав ультрадисперсных осадков, концентрацию катионов железа в пульпе и значение рН<sub>к</sub> было проведено на модельных растворах в диапазоне значений рН<sub>исх</sub> от 1 до 12, которые пропускали через гальванокоагулятор при v<sub>п</sub> = 0,08 дм<sup>3</sup>/мин. После отбора каждой пробы барабан промывали водой в проточном режиме в течение 15 мин с максимальной скоростью потока [243]. Полученные данные сведены в Таблицу 3.1.2.

Практически, при всех значениях рН<sub>исх</sub> прослеживается обратная корреляционная зависимость между количеством образованной дисперсной фазы и концентрацией катионов Fe<sup>2+</sup> в конечном растворе. Например, при значении рН<sub>исх</sub> = 1 масса образовавшегося осадка составляет 87 мг/дм<sup>3</sup>, а концентрация железа в дисперсионной среде достигает 30 мг/дм<sup>3</sup>. В нейтральной среде (рН<sub>исх</sub> = 6) масса полученной дисперсной фазы значительно больше – 464 мг/дм<sup>3</sup>, а концентрация катионов Fe<sup>2+</sup>, соответственно, значительно ниже – 0,06 мг/дм<sup>3</sup>. Исключением является пульпа, полученная при значении рН<sub>исх</sub> = 9, что, вероятно, связано с изменением механизма формирования и трансформации железо-кислородных соединений в данных физико-химических условиях.

Таблица 3.1.2.

Химический состав дисперсионной среды и масса дисперсной фазы в пульпе при гальванокоагуляционной обработке водных растворов в диапазоне значений  $pH_{исх}$  1-12 ( $v_{п} = 0,08 \text{ дм}^3/\text{мин}$ ).

$pH_{исх}$	$M_{ос}, \text{ мг/дм}^3$	$c(Fe_{\Sigma}^2), \text{ мг/дм}^3$	$c(Fe^{3+}), \text{ мг/дм}^3$	$c(Fe^{2+}), \text{ мг/дм}^3$	$pH_{к}$
1	87	30,0	0,18	29,82	5,8
2	158	0,18	н/в	0,18	7,5
3	106	0,40	н/в	0,40	7,6
4	170	0,26	н/в	0,26	7,6
5	138	0,26	н/в	0,26	7,6
6	464	0,06	н/в	0,06	7,5
7	185	0,26	н/в	0,26	7,7
8	174	0,33	н/в	0,33	7,6
9	95	0,33	0,28	0,05	7,5
10	265	0,06	н/в	0,06	7,7
11	314	0,61	0,08	0,53	7,8
12	266	1,1	1,00	0,1	8,2

После прохождения растворов со значениями  $pH_{исх}$  от 2 до 10 через систему гальваноконтактов среднее значение водородного показателя «выравнивается» до  $\sim 7,6$ . Только в образцах, полученных при  $pH_{исх} = 1$ , значение  $pH_{к}$  снижается до 5,8, а при значениях  $pH_{исх}$  11-12 оно повышается до 7,8-8,2. Практически все железо в дисперсионной среде находится в степени окисления +2, что связано с переходом катионов  $Fe^{3+}$  в форму гидроксидов при значениях  $pH > 4,1$  или их непосредственном участии в процессе формирования оксидно-гидроксидных фаз. В то же время, в сильноокислой среде  $Fe(III)$  находится в катионной форме или образует аквагидроксикомплексы, а в сильнощелочной среде  $Fe^{3+}$  может поступать в раствор в виде анионных комплексов при растворении железо-кислородных соединений.

Свойство системы гальваноконтактов железо-углерод (кокс) нейтрализовать исходные растворы не зависит от скорости потока. Для иллюстрации этого положения нами была проведена серия экспериментов, в которых  $v_{п}$  была снижена до 0,014-0,016  $\text{дм}^3/\text{мин}$  (рис. 3.1.7) [244]. Как и в приведенном выше примере ( $v_{п} = 0,08$

дм<sup>3</sup>/мин), после прохождения процесса гальванокоагуляции значение водородного показателя дисперсионной среды варьировало от 7,5 до 8,2. Исключением стали образцы с исходным значением рН 1-2, в которых значение рН<sub>к</sub> увеличилось до 5,5, а при исходном значении рН = 0,4 оно увеличилось лишь до 3,2. В среднем, после прохождения процесса гальванокоагуляции, значение рН<sub>к</sub> пульпы изменялось, по модулю, на 3-4 единицы.

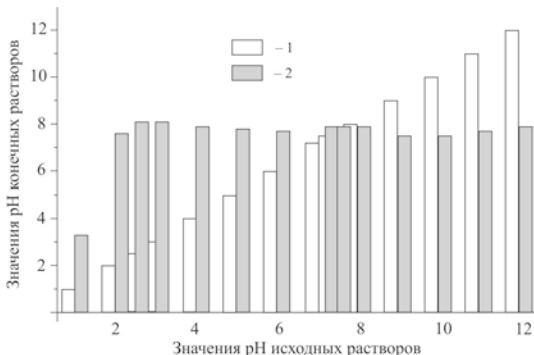


Рис. 3.1.7. Диаграмма «выравнивания» значений рН<sub>к</sub> после проведения гальванокоагуляции при  $v_{ц} = 0,015$  дм<sup>3</sup>/мин.  
Цифрами обозначены: 1 – рН<sub>исх</sub>; 2 – рН<sub>к</sub>

Максимальный выход осадка наблюдался в краевой кислой и щелочной областях. При прохождении 5 дм<sup>3</sup> раствора с рН<sub>исх</sub> ≤ 1 образуется 4000 мг дисперсной фазы, а при значениях рН<sub>исх</sub> 11-12 ее масса составляет ~ 160 мг. Распределение выхода массы осадка от значений рН исходных растворов представлены на рис. 3.1.8. В целом, осадки, полученные в кислой и щелочной среде, отличаются друг от друга даже визуально: в первом случае они имеют желто-оранжевый цвет и образуют рыхлые агрегаты, а во втором – образуют плотные осадки темно-коричневого и черного цвета, с явно выраженной кристаллической структурой. Согласно данным РФА, при гальванокоагуляции водных растворов со значениями рН<sub>исх</sub> от 0,4 до 4 в состав осадков входят обводненные оксигидроксиды железа – лепидокрокит и гетит. Главными



фазами, образующимися при значении  $pH_{исх} = 7$  и выше, являются лепидокрокит и маггемит  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  с примесью  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ . На данном этапе исследования наличие катионов  $\text{Fe}^{2+}$  в дисперсионной среде контролировалось качественной реакцией с ферроцианидом калия [245], которая, как правило, давала положительный результат.

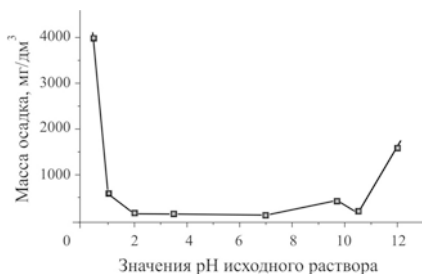


Рис. 3.1.8. Зависимость выхода массы дисперсного осадка от значения  $pH_{исх}$  при  $v_n$  раствора  $0,015 \text{ дм}^3/\text{мин}$

Количественное определение суммарной концентрации железа  $\text{Fe}_2$  и концентрации  $\text{Fe}^{3+}$  в дисперсионной среде после прохождения процесса гальванокоагуляции проводили методом фотоколориметрии [246]. Полученные зависимости приведены на рис. 3.1.9. В диапазоне  $pH_{исх}$  от 2,5 до 7,3 суммарная концентрация железа составила  $\sim 0,85 \text{ мг/дм}^3$ , а при  $pH_{исх} = 10 - 0,43 \text{ мг/дм}^3$ . При значениях  $pH_{исх}$  2,5 и 10 концентрация  $\text{Fe}^{3+}$  была равна  $0,22 \text{ мг/дм}^3$ , а при  $pH_{исх} = 7,3 - 0,7 \text{ мг/дм}^3$ . После отстаивания суспензии ( $pH_{исх}$  2,5 и 7,3) на воздухе в течение суток  $c(\text{Fe}_2)$  уменьшилась до  $0,35 \text{ мг/дм}^3$ , а в суспензии с  $pH_{исх} = 10 -$  до сотых  $\text{мг/дм}^3$ . В тоже время, только в суспензии с  $pH_{исх} = 7,3$  концентрация  $\text{Fe}^{3+}$  уменьшилась до  $0,41 \text{ мг/дм}^3$ . В сильноокислой среде ( $pH_{исх} = 1,1$ ) суммарная концентрация железа достигала  $550 \text{ мг/дм}^3$ , из них только  $4,6 \text{ мг/дм}^3$  приходилось на  $\text{Fe}^{3+}$ . Ниже значения исходного  $pH = 2$  в конечных растворах концентрация  $\text{Fe}_2$  резко снижалась до  $0,6\text{-}0,9 \text{ мг/дм}^3$ , и была представлена преимущественно  $\text{Fe}^{3+}$ , концентрация которого составила  $0,3\text{-}0,6 \text{ мг/дм}^3$ .

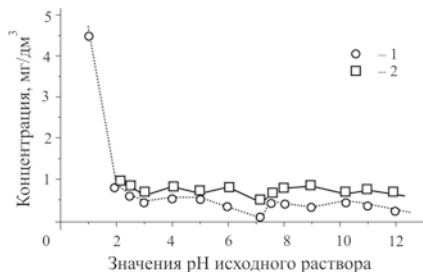


Рис. 3.1.9. Зависимость концентрации железа, мг/дм<sup>3</sup> от значения pH<sub>исх</sub> при v<sub>п</sub> = 0,015 дм<sup>3</sup>/мин. Цифрами обозначены, мг/дм<sup>3</sup>: 1 - с(Fe<sub>Σ</sub>); 2 - с(Fe<sup>3+</sup>).

Для сравнения были получены данные при скорости потока 0,25 дм<sup>3</sup>/мин при исходных значениях pH 3, 6 и 8 на новой или «свежей» загрузке. Результаты приведены в Таблице 3.1.3. Из полученных данных видно, что в системе, которая не перешла в стационарное состояние, образуется в 5-26 раз больше осадка по сравнению с рабочим режимом. В дисперсионной среде находятся аквагидроксоформы Fe<sup>2+</sup> и Fe<sup>3+</sup>. При всех показателях pH<sub>исх</sub> среднее значение pH<sub>к</sub> составляет ~ 7,6. Полуколичественное фазовое распределение, проведенное по данным РФА, свидетельствует о том, что увеличение значения pH<sub>исх</sub> приводит к снижению в осадках содержания фаз лепидокрокита γ-FeOОН и гематита α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и способствует увеличению выхода магнетита FeFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Максимальное количество гетита α-FeOОН образуется при значении pH<sub>исх</sub> = 6, а выход магнетита остается постоянным во всем диапазоне значений исходных pH.

Таблица 3.1.3.

Состав пульпы, полученной при гальванокоагуляции водных растворов на новой загрузке барабанной камеры

pH <sub>исх</sub>	M <sub>ос.</sub> , мг/дм <sup>3</sup>	c(Fe <sub>Σ</sub> ), мг/дм <sup>3</sup>	c(Fe <sup>3+</sup> ), мг/дм <sup>3</sup>	c(Fe <sup>2+</sup> ), мг/дм <sup>3</sup>	cCl <sub>2</sub> , мг/дм <sup>3</sup>	pH <sub>к</sub>
3	2788	0,67	0,18	0,49	0,52	7,7
6	2242	0,6	0,28	0,32	0,04	7,6
8	2117	0,7	0,18	0,52	–	7,5

Таким образом, мы предполагаем: несмотря на то, что экспериментальные исследования были проверены на модели

промышленного гальванокоагулятора и полученные зависимости могут изменяться при масштабировании системы, разработанная методика позволит проводить эффективную оценку и оптимизацию основных параметров работы любого гальванокоагуляционного устройства, функционирующего в режиме гальванопары *железо (сталь) - углерод (кокс)*.

### *Вывод*

Система незафиксированных гальваноконтактов железо-углерод (гальванокоагулятор) характеризуется рядом показателей, одни из которых динамично меняются в ходе ее эксплуатации, а другие остаются постоянными при любых условиях функционирования системы.

Важнейший показатель – производительность аппарата – снижается по мере расходования железной составляющей гальванопары. После длительной остановки гальванокоагулятора и последующей его промывки в течение 40 мин масса дисперсной фазы и состав промывочного раствора стабилизируются. В системе, которая не вышла на «режим», выход катионов железа в пульпе увеличивается при повышении скорости потока, а для системы, которая находится в рабочем режиме, концентрация ионов железа в пульпе остается постоянной.

Стационарному состоянию системы соответствуют условия, при которых в осадке сохраняется соотношение выхода масс оксидов (~ 70 масс. %) и оксигидроксидов (~ 30 масс. %), а в дисперсионной среде содержатся минимальные концентрации аквагидроксоформ железа (II) и устанавливаются нейтральные или слабощелочные показатели pH.

Скорость потока и  $pH_{исх}$  существенно влияют на фазовый состав осадков, но практически не отражаются на значениях pH конечных растворов.

### 3.2. Процессы фазообразования при гальванокоагуляции модельных растворов $\text{FeSO}_4$ и $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$

Катионы железа, поступающие в зону реакции в процессе анодного растворения стального скрапа, входят в состав новообразованных фаз оксидов и оксигидроксидов железа, поэтому дополнительное введение в систему солей железа при варьировании параметрами гальванокоагуляции может влиять на конечный состав пульпы: массу и распределение дисперсных фаз, химический состав и значение pH дисперсионной среды. Целью данной части исследования стало определение влияния солей железа (II) и железа (III), введенных в исходные растворы, на эффективность образования дисперсных фаз и их распределение в составе осадков.

Для проведения эксперимента модельной дисперсионной средой были выбраны растворы  $\text{FeSO}_4$  и  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  в диапазоне концентраций катионов железа от 10 до 300 мг/дм<sup>3</sup> при значениях  $\text{pH}_{\text{исх}}$  3, 6 и 8 и скорости потока раствора через систему гальваноконтактов 0,04; 0,08; 0,25 дм<sup>3</sup>/мин [247].

Исследование химического состава дисперсионной среды, полученной после проведения гальванокоагуляции растворов  $\text{FeSO}_4$ , показало, что при всех условиях в системе происходит практически полное связывания катионов железа (Таблица 2.2.1). Суммарное содержание железа в конечных растворах не превышает значений ПДК сбросных вод, которые могут поступать в городскую канализационную сеть. Исключением стали образцы, полученные при  $v_{\text{п}} = 0,25$  дм<sup>3</sup>/мин, значениях  $\text{pH}_{\text{исх}}$  3 и 8 при исходных  $c(\text{Fe}^{2+}) > 100$  мг/дм<sup>3</sup>. При гальванокоагуляции растворов  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  для системы становятся критичными большие скорости потока, высокие концентрации аквагидроксоформ железа (III) и низкие значения  $\text{pH}_{\text{исх}}$ , при которых в конечном растворе накапливается до 85 мг/дм<sup>3</sup> катионов  $\text{Fe}^{2+}$  (Таблица 3.2.2). То есть, требованиям ПДК для сбросных вод соответствуют максимальные исходные концентрации  $c(\text{Fe}^{2+}) \leq 300$  мг/дм<sup>3</sup> при значениях  $\text{pH}_{\text{исх}}$  6

и 8, а также исходные  $c(\text{Fe}^{3+}) = 100 \text{ мг/дм}^3$  при значении  $\text{pH}_{\text{исх}} = 3$  и  $v_{\text{п}}$  не выше  $0,04 \text{ дм}^3/\text{мин}$ .

Таблица 3.2.1.

Содержание катионов железа в дисперсионной среде при гальванокоагуляции растворов  $\text{FeSO}_4$

Исходные $c(\text{Fe}^{2+})$ , $\text{мг/дм}^3$	Скорость потока, $\text{дм}^3/\text{мин}$					
	0,04		0,08		0,25	
	$c(\text{Fe}_{\Sigma})$ , $\text{мг/дм}^3$	$c(\text{Fe}^{3+})$ , $\text{мг/дм}^3$	$c(\text{Fe}_{\Sigma})$ , $\text{мг/дм}^3$	$c(\text{Fe}^{3+})$ , $\text{мг/дм}^3$	$c(\text{Fe}_{\Sigma})$ , $\text{мг/дм}^3$	$c(\text{Fe}^{3+})$ , $\text{мг/дм}^3$
Значение $\text{pH}_{\text{исх}} = 3$						
Фон	0,29	н/о	0,11	н/о	0,46	н/о
10	0,41	н/о	0,27	н/о	0,68	н/о
50	0,29	н/о	0,2-0,33	н/о	0,1-8,5	н/о-3,5
100	0,45	н/о	0,29-8,2	н/о-1,8	0,5-32,3	0,5-9,2
300	2,3-37,5	2,1-10,6	0,13-26,1	н/о-2,8	3,2-85,0	1,5-9,2
Значение $\text{pH}_{\text{исх}} = 6$						
Фон	н/о	н/о	0,14	н/о	0,35	н/о
10	н/о	н/о	н/о	н/о	0,19	н/о
50	0,1	н/о	0,1	н/о	0,05-0,4	н/о
100	0,19	н/о	0,17	н/о	0,2-0,33	н/о
300	0,47-68,0	0,22-2,5	0,68-7,9	0,5-3,15	2,7-27,3	0,6-3,2
Значение $\text{pH}_{\text{исх}} = 8$						
Фон	0,27	н/о	0,46	н/о	0,22	н/о
10	0,27	н/о	0,14	н/о	0,05	н/о
50	0,37	н/о	0,26	н/о	0,17	н/о
100	0,17	н/о	0,18	н/о	0,15	н/о
300	0,5	н/о	0,52	н/о	1,7-16,3	1,1-2,8

Таким образом, после проведения гальванокоагуляции растворов  $\text{FeSO}_4$  ионизированное железо представлено преимущественно катионами  $\text{Fe}^{2+}$ , а содержание акваформ  $\text{Fe}^{3+}$  находится на уровне "следовых" концентраций. В то же время, при обезвреживании растворов  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ , в дисперсионной среде остаются гидратированные катионы  $\text{Fe}^{3+}$ , или, что более вероятно, аквагидрокомплексы  $[\text{Fe}(\text{OH})]^{2+}$ ,  $[\text{Fe}(\text{OH})]^+$  и их полимеризированные формы. С нашей точки зрения, накапливание катионов  $\text{Fe}^{2+}$  в растворах системы  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  вызвано торможением процесса фазообразования в присутствии анионов

$\text{SO}_4^{2-}$ , их пассивирующим влиянием на прохождение анодного процесса и формированием плотных малорастворимых соединений на поверхности стального скрапа – сульфатов гидратов железа переменного состава (Таблица 3.2.3) [244]. Такое допущение подтверждено существенно меньшими массами дисперсного осадка, образующегося в системе  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ , по сравнению с массами осадков, полученными в системе  $\text{FeSO}_4$ .

Таблица 3.2.2.

Содержание катионов железа в дисперсионной среде при гальванокоагуляции растворов  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$

Исходные $c(\text{Fe}^{3+})$ , мг/дм <sup>3</sup>	Скорость потока, дм <sup>3</sup> /мин					
	0,04		0,08		0,25	
	$c(\text{Fe}_{\Sigma})$ , мг/дм <sup>3</sup>	$c(\text{Fe}^{3+})$ , мг/дм <sup>3</sup>	$c(\text{Fe}_{\Sigma})$ , мг/дм <sup>3</sup>	$c(\text{Fe}^{3+})$ , мг/дм <sup>3</sup>	$c(\text{Fe}_{\Sigma})$ , мг/дм <sup>3</sup>	$c(\text{Fe}^{3+})$ , мг/дм <sup>3</sup>
Значение $\text{pH}_{\text{исх}} = 3$						
Фон	0,29	н/о	0,23	н/о	0,32	н/о
10	0,36	н/о	0,23	н/о	0,32	н/о
100	1,13	1,1	0,74	0,62	1,1-36,1	1,1-8,2
300	0,79	0,57	0,8-1,7	0,62	1,8-33,3	0,5-2,5
Значение $\text{pH}_{\text{исх}} = 6$						
Фон	н/о	н/о	0,14	н/о	0,35	н/о
10	0,17	н/о	0,25	н/о	0,17	н/о
100	0,9	0,9	0,5	0,43	0,53	0,43
300	0,4	0,1	0,89	0,69	1,16	1,05
Значение $\text{pH}_{\text{исх}} = 8$						
Фон	0,27	н/о	0,46	н/о	0,22	н/о
10	0,39	н/о	0,46	н/о	0,48	н/о
100	0,57	0,5	0,62	0,5	0,83	0,77
300	1,25	0,77	1,78	0,57-1,0	1,8-3,5	2,0-3,4

Иллюстрацией к изложенному выше стали кинетические зависимости выхода ионов  $\text{Fe}^{2+}$  в конечные растворы для системы  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  при исходной концентрации  $\text{Fe}^{3+} = 300$  мг/дм<sup>3</sup> при значениях  $\text{pH}_{\text{исх}}$  6 и 3 (рис. 3.2.1). В этих же условиях, в системе  $\text{FeSO}_4$  конечные концентрации катионов железа, за исключением образцов, полученных при значении  $\text{pH}_{\text{исх}} = 3$  и  $v_{\text{п}} = 0,25$  дм<sup>3</sup>/мин, остаются постоянными и не превышают 2 мг/дм<sup>3</sup>.

Таблица 3.2.3.

Фазовый состав дисперсного осадка, полученного при контакте гальванопары железо-углерод с растворами  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$

Фазы на поверхности СтЗ	Скорость потока раствора, $\text{дм}^3/\text{мин}$		
	0,40	0,08	0,25
Железо-кислородные фазы	$\alpha\text{-FeOOH}$ , $\gamma\text{-FeOOH}$ , $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , $\text{FeFe}_2\text{O}_4$	$\alpha\text{-FeOOH}$ , $\gamma\text{-FeOOH}$ , $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$	$\alpha\text{-FeOOH}$ , $\gamma\text{-FeOOH}$ , $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ,
Сульфаты гидраты железа	$\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , $\text{FeSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , $2\text{Fe}(\text{OH})\text{SO}_4$ , $\text{Fe}(\text{OH})\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , $2\text{Fe}(\text{OH})\text{SO}_4$ , $\text{Fe}(\text{OH})\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , $\text{Fe}_2(\text{OH})_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	$\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , $\text{FeSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , $\text{FeSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , $2\text{Fe}(\text{OH})(\text{SO}_4)$ , $\text{Fe}(\text{OH})(\text{SO}_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

На рис. 3.2.2 приведены зависимости среднего остаточного содержания анионов  $\text{SO}_4^{2-}$  (по % отношению к исходному содержанию) для систем сульфатов железа. Максимальные концентрации  $\text{SO}_4^{2-}$  остаются в растворах при исходных концентрациях катионов  $\text{Fe}^{2+}$  и  $\text{Fe}^{3+}$  в пределах 50-100  $\text{мг}/\text{дм}^3$ . При повышении исходных концентраций железа содержание анионов  $\text{SO}_4^{2-}$  постепенно снижается. Исходя из полученных результатов, процесс извлечения анионов  $\text{SO}_4^{2-}$  из дисперсионной среды практически не зависит от скорости потока раствора через систему гальваноконтактов, а определяется только их концентрацией в исходном растворе.

Сравнение масс осадков, полученных при гальванокоагуляции растворов сульфатов железа (II) и железа (III) (рис. 3.2.3 (а, б)) свидетельствует о том, что почти для всех образцов в системе  $\text{FeSO}_4$  наблюдается резкий рост выхода дисперсной фазы в пульпу при минимальных остаточных концентрациях катионов железа.

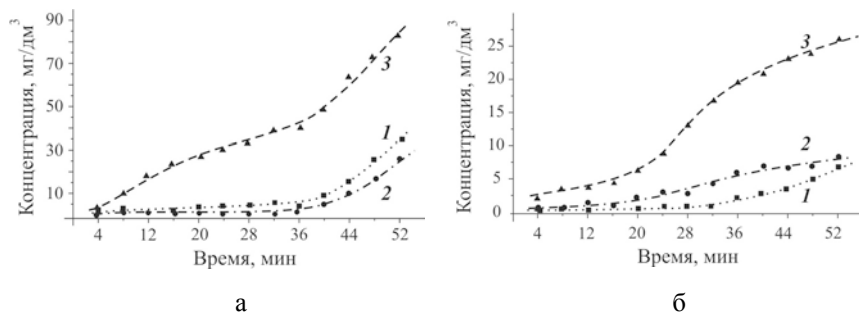


Рис. 3.2.1. Кинетические зависимости выхода катионов железа в дисперсионную среду при исходной концентрации  $Fe^{3+} = 300 \text{ мг/дм}^3$  и значении  $pH_{исх}$ : а – 3, б – 6. Цифрами обозначена скорость потока,  $\text{дм}^3/\text{мин}$ : 1 – 0,04, 2 – 0,08, 3 – 0,25.

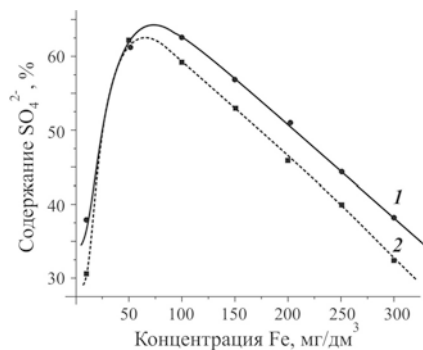


Рис. 3.2.2. Зависимости остаточного содержания  $SO_4^{2-}$  (% от введенного в систему) от исходной концентрации железа при гальванокоагуляции растворов: 1 –  $FeSO_4$ ; 2 –  $Fe_2(SO_4)_3$

Таким образом, в системе  $FeSO_4$  создаются благоприятные условия для формирования частиц минеральных фаз, при которых все железо, поступившее в водную среду в результате растворения железной составляющей гальванопары и в составе исходных растворов, связывается в оксидно-гидроксидные соединения. Для всех исследованных систем выход массы дисперсного осадка зависит от скорости потока: в нейтральной среде он минимальный при  $v_{п} = 0,08 \text{ дм}^3/\text{мин}$ , а в кислой – при  $v_{п} = 0,25 \text{ дм}^3/\text{мин}$ . Однако, в обеих системах количество осадка постепенно увеличивается от первой пробы выборки до четвертой. Выход массы осадка в



системе  $Fe_2(SO_4)_3$  в 3-4 раза меньше, чем масса осадков, полученных в системе  $FeSO_4$ .

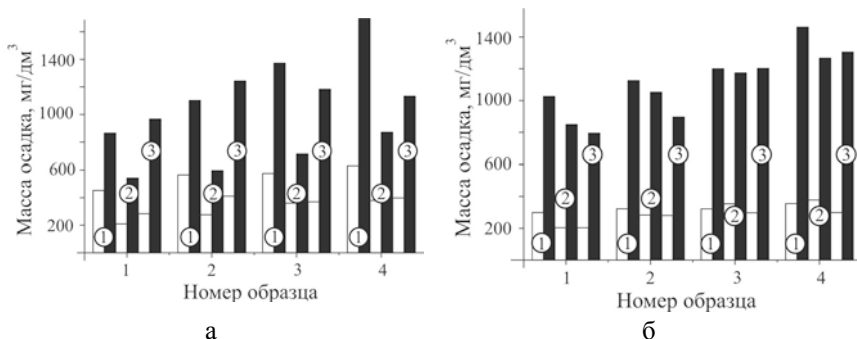


Рис. 3.2.3. Кинетические зависимости выхода массы дисперсного осадка при гальванокоагуляции растворов  $FeSO_4$  и  $Fe_2(SO_4)_3$ ,  $pH_{исх}$ : а – 6; б – 3.

Условные обозначения: столбчатые диаграммы белого цвета – система  $Fe_2(SO_4)_3$ , черного – системы  $FeSO_4$ . Цифрами в кружочках обозначены скорости потока через систему гальваноконтактов,  $дм^3/мин$ :

1 – 0,04; 2 – 0,08; 3 – 0,25.

В Таблица В1 (ПРИЛОЖЕНИЕ В) сведены данные по выходу дисперсного осадка при гальванокоагуляции воды и растворов  $Fe_2(SO_4)_3$ , в зависимости от значения  $pH_{исх}$  и скорости потока, а в Таблице В2 (ПРИЛОЖЕНИЕ В) представлены данные, полученные для растворов  $FeSO_4$ . В целом, масса осадка, полученного при пропускании через систему гальваноконтактов воды выше, по сравнению с массой осадков, полученных в растворах  $Fe_2(SO_4)_3$ . Это наблюдение хорошо согласуется с допущением относительно сильного торможения процесса фазообразования в присутствии  $Fe(III)$ . При  $v_{п} = 0,04-0,08$   $дм^3/мин$ , значениях  $pH_{исх}$  3 и 6 и исходных  $c(Fe^{3+})$  10-50  $мг/дм^3$  в составе пульпы прослеживается незначительное увеличение массы осадка. При исходных  $c(Fe^{3+}) = 100$   $мг/дм^3$  масса осадка уменьшается до минимума, а при повышении  $c(Fe^{3+})$  до 300  $мг/дм^3$  она постепенно увеличивается. Увеличение  $v_{п}$  до 0,08-0,25

дм<sup>3</sup>/мин приводит к снижению выхода массы дисперсных фаз в 3-4 раза по сравнению с массами осадков, полученных при  $v_{п} = 0,04$  дм<sup>3</sup>/мин. Для системы Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> наименьшее содержание дисперсной фазы в составе пульпы определено при исходной  $c(\text{Fe}^{3+}) = 100$  мг/дм<sup>3</sup>, а наибольшее – в отсутствие катионов Fe<sup>3+</sup> или при их минимальной концентрации (10 мг/дм<sup>3</sup>). Другим фактором, критичным для образования осадков, является скорость потока: выход осадка, независимо от значения  $pH_{\text{исх}}$ , наибольший при  $v_{п} = 0,04$  дм<sup>3</sup>/мин и, соответственно, наименьший – при  $v_{п} = 0,25$  дм<sup>3</sup>/мин. В тоже время, щелочная среда способствует процессу фазообразования при всех скоростях потока.

При анализе фазового состава пульпы, полученной при пропускании через систему гальваноконтактов железо-углерод воды и растворов FeSO<sub>4</sub> и Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>, обращает на себя внимание связь между нахождением в растворе катионов Fe<sup>2+</sup> и образованием частиц структурного гамма-ряда – лепидокрокита и маггемита. При наличии в растворах катионов Fe<sup>3+</sup> в составе осадков образуются минеральные частицы структурного альфа-ряда – гетит и гематит. Формирование частиц магнетита проходит в обеих системах и может быть как результатом развития фаз обоих структурных рядов, так и продуктом взаимодействия железосодержащих мицеллярных образований или аква(гидроксо)комплексов (ГЛАВА 2, раздел 2.4.2).

Дополнительное введение в исходные растворы сульфата железа (II) в ходе проведения гальванокоагуляции может способствовать интенсификации процесса фазообразования и, как следствие, создавать благоприятные условия для извлечения компонентов дисперсионной среды.

### *Вывод*

При пропускании растворов FeSO<sub>4</sub> через систему гальваноконтактов железо-углерод в составе пульпы образуются фазы лепидокрокита, маггемита и магнетита, при этом ионизированные формы железа практически полностью связываются в оксидно-гидроксидные соединения. Катионы Fe<sup>2+</sup>,

поступившие в систему в составе дисперсионной среды, частично окисляются и, вероятно, способствуют зарождению структур Fe(II)-Fe(III) СДГ. Отличие системы  $\text{FeSO}_4$  от системы с дистиллированной водой заключается лишь в выходе большей массы осадка и наличии в нем примеси сульфатов гидратов железа различного состава. Особенность системы  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  заключается в том, что в ходе гальванокоагуляции Fe (III) быстро превращается в гидроксид  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ , а, следовательно, процесс формирования дисперсного осадка проходит твердофазным путем, что требует значительно большего времени, чем взаимодействие ионизированных форм в системе  $\text{FeSO}_4$ .

Таким образом, очевидно, что наличие в растворе аквагидроксоформ  $\text{Fe}^{3+}$  приведет к снижению производительности системы при прохождении гальванокоагуляционного процесса и преимущественному образованию фаз гетита и магнетита. В тоже время, дополнительное введение в систему катионов  $\text{Fe}^{2+}$  может увеличить содержание активных компонентов и положительно повлиять на процесс связывания загрязняющих веществ в составе сточных вод.

### **3.3. Процессы фазообразования при гальванокоагуляции модельных растворов неорганических солей цинка, никеля, меди и хрома**

Исследование гальванокоагуляционного фазообразования с использованием модельных растворов ряда неорганических солей тяжелых металлов (цинка, никеля, меди и хрома) было обусловлено отличием стандартных электродных потенциалов этих металлов от железного и углеродного полуэлементов гальванопары, а также ее компромиссного потенциала. Анализируя перечисленные выше системы, с большой долей вероятности можно ожидать различие как в ходе процесса формирования дисперсных фаз, их структуре, составе и распределении, так и в степени извлечения катионов металлов из дисперсионной среды. Кроме этого, ожидаемо различие физико-химических и коллоидно-химических механизмов взаимодействия

акваформ тяжелых металлов с продуктами коррозионного процесса, полуэлементами гальванопары и частицами железосодержащих оксидно-гидроксидных фаз, образующихся в ходе гальванокоагуляционного процесса.

### 3.3.1. Система хлорида цинка

Выбор растворов неорганических солей цинка для моделирования процессов гальванокоагуляции в системе гальваноконтактов железа (СтЗ) – углерод (кокс) объясняется распространенностью соединений цинка в жидких отходах гальванических производств, металлообрабатывающей и добывающей промышленности; низкой степенью извлечения катионов  $Zn^{2+}$  в процессе гальванокоагуляции и его нахождением в сточных водах в степени окисления два. В то же время, выбор  $ZnCl_2$  для приготовления модельных растворов связан с распространением анионов хлорида в техногенных стоках, их способностью к активированию коррозии железа, а, следовательно, ускорению анодного растворения стального скрапа, что, в свою очередь, способствует формированию дисперсных железо-кислородных фаз. Для определения влияния анионной составляющей исходных растворов на фазовый состав дисперсных осадков и степень извлечения катионов  $Zn^{2+}$  из дисперсионной среды в процессе гальванокоагуляции нами также были использованы растворы сульфата и нитрата цинка.

#### *Методика эксперимента*

Определение оптимальных условий извлечения катионов цинка в процессе гальванокоагуляции для системы  $ZnCl_2$  было проведено по полной схеме эксперимента: в диапазоне исходных концентраций  $c(Zn^{2+})$  от 25 до 300 мг/дм<sup>3</sup> при скорости потока  $v_p$  раствора через гальванокоагулятор 0,04, 0,08 и 0,25 дм<sup>3</sup>/мин и значениях  $pH_{исх}$  дисперсионной среды 3, 6 и 8. В ходе исследования контролировали кинетику извлечения (или накопления) компонентов дисперсионной среды; состав и фазовое распределение дисперсного осадка [244, 248, 249]. Методически,

перед каждым экспериментом систему гальваноконтактов промывали проточной водой в течение часа для обеспечения выхода гальванокоагулятора на рабочий режим. Объем каждого модельного раствора составил 5 дм<sup>3</sup>. Для предотвращения возможной концентрационной погрешности первую порцию очищенного раствора (1,2 дм<sup>3</sup>) сливали, а другие 3,8 дм<sup>3</sup> последовательно отбирали в 4 емкости. Таким образом, получали выборку проб для каждого режима гальванокоагуляции (концентрации, значения рН и скорости потока). В каждой пробе контролировали значение рН<sub>к</sub>, концентрацию катионов Fe<sub>Σ</sub>, Fe<sup>3+</sup> и Zn<sup>2+</sup>, массу дисперсного осадка.

*Характеристика состава пульпы, полученной на рабочей нагрузке гальванокоагулятора*

Согласно данным химического анализа (ПРИЛОЖЕНИЕ Г, Таблица Г1), при исходных концентрациях Zn<sup>2+</sup> от 25 до 100 мг/дм<sup>3</sup> его остаточные концентрации после проведения гальванокоагуляции ниже показателя ПДК вод, которые могут сбрасываться в городскую канализационную сеть (5 мг/дм<sup>3</sup>) [250]. Среднее суммарное содержание железа составляет 1,1 мг/дм<sup>3</sup>, а с(Fe<sup>3+</sup>), соответственно, ~ 0,6 мг/дм<sup>3</sup>, что тоже не превышает норм ПДК для сбросных вод. Исключением стали выборки, полученные при значении рН<sub>исх</sub> = 3 и υ<sub>п</sub> = 0,25 дм<sup>3</sup>/мин, то есть в условиях перегрузки гальванокоагуляционной системы, когда окисление катионов Fe<sup>2+</sup> и формирование железо-кислородных фаз с вовлечением в их структуру катионов Zn<sup>2+</sup> проходит не полностью. Вероятно, именно этим можно объяснить «выбросы» в раствор Fe<sub>Σ</sub> до 180-450 мг/дм<sup>3</sup>, из них на долю Fe<sup>3+</sup> приходится до 30 мг/дм<sup>3</sup>, что наблюдалось нами при υ<sub>п</sub> = 0,04 дм<sup>3</sup>/мин, рН<sub>исх</sub> = 3 и с(Zn<sup>2+</sup>) = 100 мг/дм<sup>3</sup> и выше. Более того, в таких условиях в растворах содержится более 2,86·10<sup>-3</sup> моль/дм<sup>3</sup> анионов хлорида, который, как известно, активизирует точечные коррозионные процессы в кислой среде. С другой стороны, согласно [251], хлорид цинка способен пассивировать катодные процессы, то есть препятствовать деполяризации кислорода и поступлению в

систему гидроксила, который связывает акваформы железа в оксидно-гидроксидные соединения. Такое предположение хорошо согласуется с данными распределения масс осадков (ПРИЛОЖЕНИЕ Г, Таблица Г1), которые, при низких исходных концентрациях растворов  $ZnCl_2$ , в 3-5 раз выше по сравнению с массой осадков, полученных при исходных  $c(Zn^{2+}) < 100 \text{ мг/дм}^3$ . При увеличении  $c(Zn^{2+})$  до  $200 \text{ мг/дм}^3$  система начинает «пропускать» цинк: в последних пробах выборок содержание  $Zn^{2+}$  достигает  $10 \text{ мг/дм}^3$ . Концентрация  $300 \text{ мг/дм}^3$  становится критической для исследуемой системы: катионы цинка проходят через барабанную камеру гальванокоагулятора «транзитом» – метод перестает работать.

При исходных концентрациях  $Zn^{2+} \leq 100 \text{ мг/дм}^3$  извлечение анионов хлорида проходит до концентрации  $1 \text{ мг/дм}^3$ . В образцах с исходной  $c(Zn^{2+}) = 300 \text{ мг/дм}^3$ , в которых  $c(Cl^-) = 325,4 \text{ мг/дм}^3$ , содержание  $Cl^-$  в конечных растворах уменьшается в четыре раза. Исключением стали растворы с  $pH_{исх} = 3$ . Показательно, что извлечение хлоридов из дисперсионной среды зафиксировано даже в условиях прекращения связывания цинка.

В то же время, при всех рассмотренных условиях система короткозамкнутых гальваноконтактов железо-углерод сохраняет способность приводить водородный показатель к нейтральному или слабощелочному значению. Как показали результаты исследования, независимо от значения  $pH_{исх}$  (3, 6 или 8), среднее значение  $pH_k$  составляет  $\sim 7$ . При этом в каждой выборке наблюдается постепенное снижение водородного показателя на 0,1-0,3 единицы. Исключением являются некоторые пробы, для которых водородный показатель остается постоянным в течение всего эксперимента.

Для исследуемой системы оптимальной  $v_n$  раствора через систему гальваноконтактов при пропускании раствора  $ZnCl_2$ , как и для воды, что было показано выше, составляет  $0,08 \text{ дм}^3/\text{мин}$ . В первом приближении, при  $v_n = 0,04 \text{ дм}^3/\text{мин}$  в растворе повышается содержание несвязанных в соединения катионов  $Fe^{2+}$ , а при  $v_n = 0,25 \text{ дм}^3/\text{мин}$  концентрации ионизованных форм железа

недостаточно для полного извлечения катионов цинка из дисперсионной среды.

*Влияние исходной концентрации катионов  $Zn^{2+}$  на фазовый состав осадков*

Исследование влияния концентрации катионов  $Zn^{2+}$  на процесс гальванокоагуляционного фазообразования проводили при исходных  $c(Zn^{2+})$  10-300 мг/дм<sup>3</sup> [149]. На рис. 3.3.1. представлено фазовое распределение осажденных из пульпы дисперсных осадков (масс. %). Анализ данных указывает на то, что независимо от исходной  $c(Zn^{2+})$  и значения  $pH_{исх}$  дисперсионной среды в составе осадков находится от 25 до 40 масс. % оксигидроксидов железа: гетита и лепидокрокита. Образование оксидов железа, в частности, гематита, зависит от  $c(Zn^{2+})$  лишь в нейтральной среде, где его содержание в составе осадка находится в пределах 8-35 масс. %. Содержание маггемита во всем диапазоне исходных концентраций  $c(Zn^{2+})$  составляет от 10 до 25 масс. %. Во всех экспериментальных условиях выход магнетита находится в пределах 18-22 масс. %. Образование феррита цинка зависит от состава дисперсионной среды. Так, повышение  $c(Zn^{2+})$  в исходном растворе приводит к росту выхода массы феррита от 15 до 30 масс. % при нейтральном значении  $pH_{исх}$ . Обращает на себя внимание фазовый состав осадков, полученных в щелочной среде: выход оксидов железа и феррита цинка находится на одном уровне при всех концентрациях исходного раствора и составляет 15-20 масс. %.

По интенсивностям рефлексов на дифрактограммах к соединениям-примесям можно отнести акаганеит и гематит. Среди цинксодержащих фаз в составе осадков идентифицированы фаза оксида цинка, хлориды цинка разных кристаллографических модификаций:  $\beta-ZnCl_2$  (межплоскостные расстояния (MP), нм: 0,514; 0,327; 0,306) и  $\gamma-ZnCl_2$  (MP, нм: 0,349; 0,304; 0,256; 0,234), а также кристаллогидраты  $FeCl_2 \cdot nH_2O$  и  $FeCl_3 \cdot nH_2O$  разного состава и водосодержания. Дополнительно, при высоких исходных  $c(Zn^{2+})$ , на поверхности конечных растворов образуется пленка, состоящая

из фаз  $ZnCl_2 \cdot 4Zn(OH)_2$  (MP, нм: 0,787; 0,267; 0,273) и  $\gamma-Zn(OH)_2$  (MP, нм: 0,327; 0,326; 0,383).

В то время как образование фазы оксида цинка может быть результатом нарушения в системе ферритного соотношение компонентов [252], формирование пленки, состоящей из гидроксидов цинка, обусловлено повышением водородного показателя конечных растворов до слабощелочной среды и, одновременно, высокой концентрацией катионов цинка в исходном растворе. Идентификация растворимых соединений хлорида цинка в составе осадков дает основания с равной вероятностью отнести их к:

1. структурных элементов железо-кислородных фаз;
2. фазам-включениям, которые фиксируются во внутренних полостях оксидов или оксигидроксидов железа при окклюзии исходного раствора и коагуляции дисперсного осадка;
3. продуктов кристаллизации исходных растворов на поверхности частиц осадка при его высушивании.

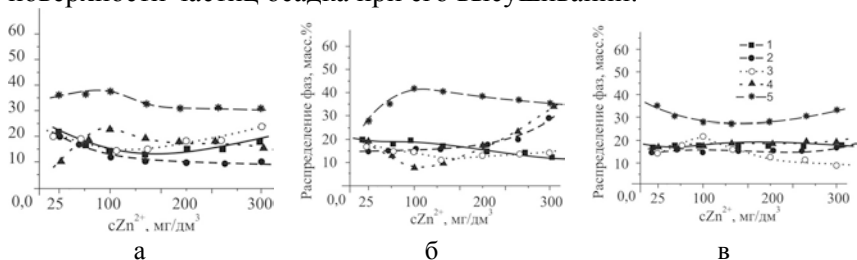


Рис. 3.3.1 Фазовое распределение осадков (масс. %), полученных при гальваноконгуляции растворов  $ZnCl_2$  со значениями  $pH_{исх}$ : а – 3,0; б – 6,5; в – 8,0. Цифрами обозначены фазы: 1 – магнетита; 2 – феррита цинка; 3 – маггемита; 4 – гематита; 5 – оксигидроксидов железа.

### *Сорбционные характеристики углеродной составляющей гальванопары*

Принимая во внимание развитую поверхность углеродной составляющей гальванопары – кокса, нами было проведено изучение принципиальной возможности сорбционного извлечения



аквагидроксоформ цинка из модельных растворов по сорбционному механизму. Для этого, через колонку, заполненную кусочками кокса, пропускали раствор  $ZnCl_2$  с концентрацией  $Zn^{2+} = 3 \text{ мг/дм}^3$  со значениями  $pH$  3, 6 и 8 при скорости потока  $v_n$  раствора через колонку 0,04 и 0,08  $\text{дм}^3/\text{мин}$ . Для анализа последовательно отбирались 4 пробы, после чего колонку промывали дистиллированной водой и аналитическим методом определяли концентрацию  $Zn^{2+}$  в отобранных пробах и фильтрате. Данные химико-аналитических исследований свидетельствуют о том, что при значении  $pH_{исх} = 8$  аквагидроксоформы цинка сорбируются на поверхность кокса: его содержание в конечном растворе не превышает 1  $\text{мг/дм}^3$ , а в промывной воде оно снижается до 0,25  $\text{мг/дм}^3$ . При значении  $pH_{исх} = 6$  сорбция цинка значительно ухудшается; его концентрация в конечном растворе составляет 2,5  $\text{мг/дм}^3$ , а в промывной воде – 0,5  $\text{мг/дм}^3$ .

В кислой среде происходит смывание цинка с поверхности углерода (кокса). При  $c(Zn^{2+}) = 3 \text{ мг/дм}^3$  концентрация цинка в конечном растворе увеличилась до 5  $\text{мг/дм}^3$ , а в промывной воде – до 1,5  $\text{мг/дм}^3$ .

Аналогичные «выбросы» наблюдались нами и при проведении гальванокоагуляционной очистки модельных растворов  $ZnCl_2$  с высокими концентрациями  $Zn^{2+}$  (200-300  $\text{мг/дм}^3$ ) в исходных растворах, когда периодически содержание катионов  $Zn^{2+}$  в конечных пробах почти вдвое превышало его исходные концентрации. Вероятно, при значении  $pH_{исх} = 8$  цинк удерживается на поверхности кокса в форме гидроксида, растворение которого происходит при снижении водородного показателя раствора.

Таким образом, по результатам исследования приходим к выводу, что углеродный (кокосый) полуэлемент гальванопары характеризуется низкой сорбционной активностью по отношению к аквагидроксоформам цинка, которую можно не учитывать в ходе проведения процесса гальванокоагуляционного обезвреживания цинксодержащих растворов.

### Влияние скорости потока на фазовый состав осадков

Данные полуколичественного распределения дисперсных фаз, полученных при гальванокоагуляции растворов  $ZnCl_2$  с исходной концентрацией  $c(Zn^{2+}) = 100 \text{ мг/дм}^3$ , представлены в Таблице 3.3.1 в пересчете на относительные единицы по результатам РФА.

Таблица 3.3.1.

Фазовое распределение осадков в зависимости от скорости потока и значения рН дисперсионной среды при  $c(Zn^{2+}) = 100 \text{ мг/дм}^3$

Дисперсная фаза	Скорость потока, $\text{дм}^3/\text{мин}$								
	0,04			0,08			0,25		
	Значения рН исходного раствора								
	3	6	8	3	6	8	3	6	8
Гетит	0,89	0,98	0,28	0,57	1,0	0,98	0,6	0,59	0,8
Лепидокрокит	0,39	0,36	0,31	0,83	1,0	0,84	0,62	0,6	0,41
Акаганеит	0,42	0,38	1,0	0,85	0,56	0,79	0,64	0,46	0,79
Гематит	1,0	0,31	0,38	-	0,29	0,42	0,41	0,38	0,25
Маггемит	0,61	0,52	1,0	0,52	0,77	0,47	0,71	0,43	0,44
Феррит цинка	0,96	1,0	0,85	0,78	0,9	0,87	0,84	0,9	0,91
Магнетит	0,88	1,0	0,84	0,67	1,	0,81	0,67	0,96	0,91
Хлорид цинка	0,29	0,33	0,33	1,0	0,08	0,4	-	0,28	-
Оксид цинка	0,44	1,0	-	0,38	0,2	-	0,3	0,62	0,46

В целом, при скорости потока  $0,04 \text{ дм}^3/\text{мин}$  выявлено образование наибольшего относительное количество фаз ферришпинелей – магнетита и феррита цинка. Именно эти фазы, вместе с гематитом и гетитом, являются основными компонентами осадков, полученными при значении  $\text{pH}_{\text{исх}} = 3$ . При повышении исходного значения рН до 6 в составе осадков снижается содержание гематита и, одновременно, увеличивается содержание гетита. Осадки, образованные при значении  $\text{pH}_{\text{исх}} = 8$  характеризуются максимальным выходом фаз маггемита и акаганеита. При  $v_n = 0,08 \text{ дм}^3/\text{мин}$  осадки отличаются наличием как оксигидроксидов железа – гетита и лепидокрокита, так и ферришпинели – магнетита и феррита цинка. При значении

исходного  $pH = 3$  в осадках содержится наибольшее количество гамма хлорида цинка  $\gamma\text{-ZnCl}_2$ . При  $v_n = 0,25 \text{ дм}^3/\text{мин}$  в составе осадков доминируют плотные окристаллизованные фазы магнетита и феррита цинка, а также присутствует примесь  $\text{ZnO}$ .

*Влияние концентрации исходного раствора  $\text{ZnCl}_2$  на фазовый состав осадков*

Исследование фазового состава было проведено для осадков, полученных при скорости потока  $0,04 \text{ дм}^3/\text{мин}$ , значениях  $pH$  3, 6, 8 и исходной концентрации  $c(\text{Zn}^{2+})$  25, 100, 300  $\text{мг}/\text{дм}^3$ .

Фазовое распределение рассчитано отдельно для каждого значения  $pH$  (Таблица 3.3.2.). Наибольшим разнообразием фазового состава характеризуются образцы, полученные при концентрации  $\text{Zn}^{2+} = 25 \text{ мг}/\text{дм}^3$ . В составе осадка определены фазы ферришпинели (феррит цинка, магнетит и маггемит), гематит, гетит и лепидокрокит. Также выявлено наличие фазы  $\gamma\text{-ZnCl}_2$ , а при значении  $pH_{\text{исх}} = 8$  развита фаза  $\text{ZnO}$ . При увеличении  $c(\text{Zn}^{2+})$  до  $100 \text{ мг}/\text{дм}^3$  в состав осадков входят фазы маггемита, гематита, феррита цинка. При  $pH_{\text{исх}} = 8$  уменьшается выход лепидокрокита и гетита. При  $c(\text{Zn}^{2+}) = 300 \text{ мг}/\text{дм}^3$  в составе осадка образуются фазы феррита цинка и акаганеита. В этих условиях при  $pH_{\text{исх}} = 8$ , кроме перечисленных фаз, формируются фазы магнетита и гематита, а при  $pH_{\text{исх}} = 3$  – определена дополнительная фаза  $\text{ZnO}$ .

Таким образом, при гальванокоагуляции модельных растворов  $\text{ZnCl}_2$  в стандартных условиях, образующийся осадок представляет собой смесь оксигидроксидов и оксидов железа, феррита и оксида цинка. Фазовый состав осадка определяется временем контакта составляющих гальванопар с раствором, его химическим составом и исходным значением  $pH$ , что непосредственно влияет на степень извлечения цинка и хлора из дисперсионной среды.

Таблица 3.3.2.

Распределение минеральных фаз в осадках (условные единицы) в зависимости от исходных  $c(\text{Zn}^{2+})$  и значений pH ( $v_{\text{п}} = 0,04 \text{ дм}^3/\text{мин}$ )

Дисперсная фаза	Значения pH исходного раствора								
	3			6			8		
	Концентрация $\text{Zn}^{2+}$ , мг/дм <sup>3</sup>								
	25	100	300	25	100	300	25	100	300
Гетит	1,0	0,64	0,88	1,0	0,68	0,42	0,77	1,0	0,51
Лепидокрокит	1,0	0,7	0,51	0,9	1,0	0,61	1,0	0,82	0,6
Акаганеит	0,12	0,25	1,0	0,39	0,27	1,0	0,12	0,3	1,0
Гематит	0,53	1,0	0,49	1,0	0,42	0,42	1,0	0,82	0,98
Маггемит	1,0	0,64	0,88	1,0	0,67	0,42	0,76	1,0	0,51
Феррит цинка	1,0	0,49	0,33	0,83	0,82	1,0	1,0	0,67	0,89
Хлорид цинка	1,0	0,08	0,28	1,0	0,39	0,23	1,0	0,22	-
Оксид цинка	-	-	1,0	-	1,0	0,42	1,0	-	-

Оптимальные условия формирования индивидуальных фаз в составе осадков следующие:

– для лепидокрокита  $\gamma\text{-FeOOH}$  – значения  $\text{pH}_{\text{исх}}$  3 и 6;  $v_{\text{п}} = 0,04\text{-}0,08 \text{ дм}^3/\text{мин}$ ; выход фазы существенно уменьшается при  $c(\text{Zn}^{2+}) = 300 \text{ мг/дм}^3$ ;

– для гетита  $\alpha\text{-FeOOH}$ , гематита  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  и маггемита  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  – значение  $\text{pH}_{\text{исх}} = 3$ ; увеличение скорости потока отрицательно влияет на выход маггемита  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ;

– для магнетита  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  – значение  $\text{pH}_{\text{исх}} = 6$ ; его выход уменьшается при исходных значениях pH 3 и 8, а также при увеличении исходных концентраций катионов цинка;

– для феррита цинка  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  – значения  $\text{pH}_{\text{исх}}$  3 и 8,  $v_{\text{п}} = 0,04$  и  $0,25 \text{ дм}^3/\text{мин}$ , концентрации 25, 300 мг/дм<sup>3</sup>. Средние показатели:  $\text{pH}_{\text{исх}} = 6$ ,  $c(\text{Zn}^{2+}) = 100 \text{ мг/дм}^3$  и  $v_{\text{п}} = 0,08 \text{ дм}^3/\text{мин}$  – наименее благоприятные для формирования фазы  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ ;

– для акаганеита  $\beta\text{-FeOOH}$  – значение  $\text{pH}_{\text{исх}} = 8$  и  $c(\text{Zn}^{2+}) = 300 \text{ мг/дм}^3$ ;

– оксид цинка  $\text{ZnO}$ , при повышении исходного pH, может образовываться даже при низких концентрациях  $c(\text{Zn}^{2+})$ , то есть в условиях избытка катионов железа;

– хлорид цинка  $\gamma\text{-ZnCl}_2$  образуется во всем диапазоне pH при  $c(\text{Zn}^{2+}) = 25 \text{ мг/дм}^3$  и  $v_n = 0,04 \text{ дм}^3/\text{мин}$ . Увеличение как скорости потока, так и концентрации ионов цинка приводит к исчезновению данной фазы из состава осадка.

#### *Десорбционные характеристики продуктов гальванокоагуляционного процесса*

Для выявления возможности повторного выщелачивания катионов  $\text{Zn}^{2+}$  из структуры дисперсных осадков их многократно промывали дистиллированной водой на фильтре. По данным химико-аналитических исследований, содержание  $\text{Zn}^{2+}$  в фильтрате составляло около  $0,01\text{-}0,03 \text{ мг/дм}^3$ . Полученный результат можно объяснить фиксацией цинка в структуре ферришпинели, произведение растворимости (ПР) которой составляет  $\sim 10^{-38}$ . Другие цинксодержащие соединения –  $\text{ZnCl}_2 \cdot 4\text{Zn}(\text{OH})_2$  и  $\gamma\text{-Zn}(\text{OH})_2$ , которые входят в состав осадков в виде примесей, тоже характеризуются невысокими значениями ПР  $\sim 10^{-14}$ , однако их повторное растворение более вероятно.

В то же время, растворимые модификации хлорида цинка, вероятно, фиксируются в замкнутых полостях коагулированных оксидно-гидроксидных фаз, поэтому не переходят в дисперсионную среду при промывании осадков. Именно надежность фиксации катионов в структуре дисперсных осадков, их компактность и устойчивость к воздействию внешних факторов, обуславливает экологическую безопасность конечных продуктов гальванокоагуляционного обезвреживания стоков гальванических производств при их длительном складировании.

#### *Влияние срока эксплуатации гальванопары на состав пульпы*

Одним из факторов, влияющих на эффективность связывания катионов из растворов, является время эксплуатации загрузки гальванокоагулятора, или, соотношение масс полуэлементов гальванопары. Для выявления влияния расходования скрапа на эффективность гальванокоагуляционного извлечения цинка из модельных растворов, эксперимент с исходными концентрациями

$Zn^{2+}$  25, 100, 300 мг/дм<sup>3</sup> был проведен на загрузке, проработавшей без пополнения в течение 300 ч. Полученные данные сведены в Таблицу Г2 (ПРИЛОЖЕНИЕ Г). Анализ данных указывает на уменьшение массы осадка и концентрации железа, что становится причиной снижения степени извлечения цинка. «Выбросы» катионов  $Fe^{2+}$  наблюдались только при  $c(Zn^{2+}) = 300$  мг/дм<sup>3</sup>. В тоже время, при исходных  $c(Zn^{2+})$  100 и 300 мг/дм<sup>3</sup> значение  $pH_k$  снижалось, по сравнению с показателями, полученными при рабочей загрузке (минимальное значение составило 4,1).

Влияние времени эксплуатации гальванопары на эффективность работы гальванокоагулятора демонстрирует эксперимент, в котором использовали новую загрузку (*серия а*), загрузку после трех недель непрерывной работы системы (*серия б*) и загрузку после двух месяцев эксплуатации (*серия в*). Гальванокоагуляцию проводили на модельных растворах  $ZnCl_2$  с концентрацией  $Zn^{2+} = 25$  мг/дм<sup>3</sup> при значении  $pH = 6,5$ . На рис. 3.3.2 (а-в) представлены кинетические зависимости выхода катионов железа в дисперсионную среду и извлечение из нее катионов цинка. Анализ данных свидетельствует о том, что по мере растворения железной составляющей гальванопары, в конечных растворах увеличивается остаточное содержание катионов  $Zn^{2+}$ . В то же время, в системе наблюдается замедление процесса фазообразования, на что указывает как уменьшение массы осадка (рис. 3.3.3), так и рост конечных концентраций железа (рис. 3.3.2 в).

Согласно данным РФА, по мере расходования железной составляющей гальванопар наблюдается снижение выхода рыхлых структур коагуляционного типа – лепидокрокита и гетита. Образование фаз ферришпинели – маггемита, магнетита и феррита цинка, постепенно увеличивается. По-видимому, с фазами ферришпинели связано увеличение выхода хлорида цинка, который может фиксироваться в их структуре. Образование фазы оксида цинка  $ZnO$  характерно для условий, при которых концентрация  $Zn^{2+}$  в растворе превышает концентрацию ионизированного железа.

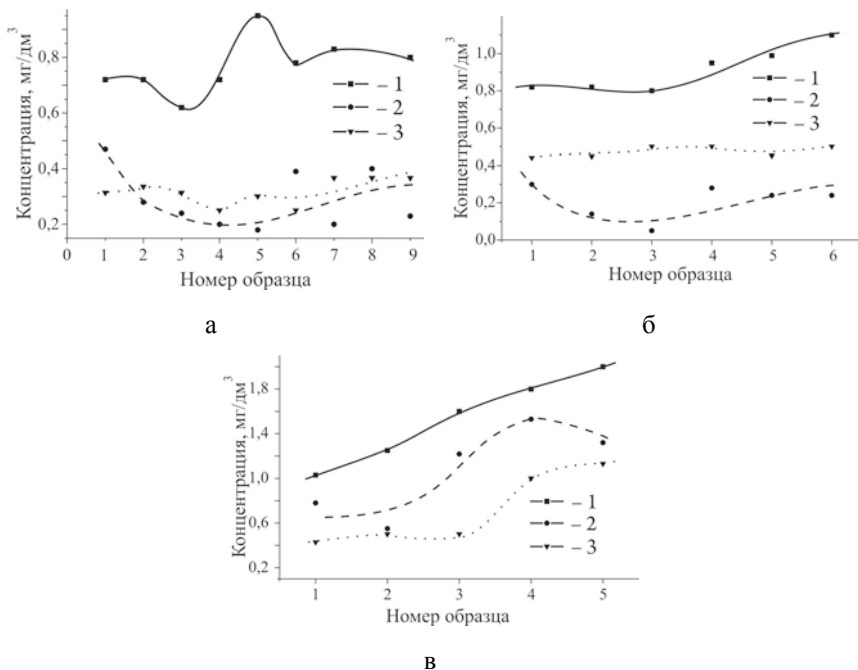


Рис. 3.3.2. Кинетические зависимости выхода катионов в дисперсионную среду при гальванокоагуляции раствора  $ZnCl_2$  на новой загрузке (а); после 3 недель (б) и после двух месяцев (в) эксплуатации гальванопар. Цифрами обозначены концентрации,  $mg/dm^3$ : 1 –  $Fe_2$ , 2 –  $Fe^{3+}$ , 3 –  $Zn^{2+}$ .

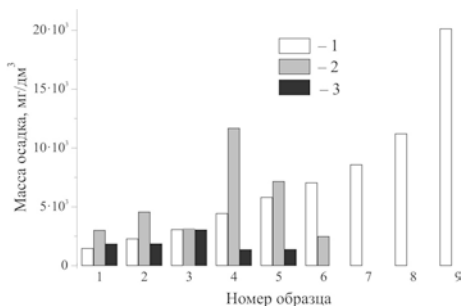


Рис. 3.3.3. Выход массы осадка при гальванокоагуляции раствора  $ZnCl_2$ : 1 – на новой загрузке, 2 – после 3 недель и 3 – после 2 месяцев ее эксплуатации.

### 3.3.2. Системы нитрата и сульфата цинка

Для определения влияния анионной составляющей дисперсионной среды на степень извлечения катионов цинка и выявления принципиальной возможности связывания анионов в процессе гальванокоагуляционного фазообразования, нами было проведено изучение модельных систем нитрата и сульфата цинка [149, 253].

Гальванокоагуляцию проводили в проточном режиме работы аппарата при  $v_n$  0,04; 0,08; 0,25  $\text{дм}^3/\text{мин}$  с исходными  $c(\text{Zn}^{2+})$  10, 25, 100 и 300  $\text{мг}/\text{дм}^3$ . В исходных растворах значение pH 3 и 6 устанавливали введением соответственного количества HCl (1:1), а значение pH = 8 – введением раствора NaOH (1:10).

Для определения влияния индивидуального аниона на степень извлечения цинка в процессе гальванокоагуляции было проведено дополнительное исследование. В качестве модельных растворов использовали  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ , в котором значение  $\text{pH}_{\text{исх}}$  3 и 6 устанавливали введением раствора  $\text{HNO}_3$  (1:1), и раствор  $\text{ZnSO}_4$ , в который вводили раствор  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (1:3) [244]. Исходная концентрация  $c(\text{Zn}^{2+}) = 10 \text{ мг}/\text{дм}^3$ . Таким образом, было проведено исследование систем с одним (Таблица 3.3.3 и Таблица 3.3.4) и двумя анионами. Результаты измерения массы осадков, химического состава и значения pH конечных растворов, для двуханионной системы нитрата цинка приведены в Таблице Г3 (ПРИЛОЖЕНИЕ Г), для растворов сульфата цинка – в Таблице Г4 (ПРИЛОЖЕНИЕ Г).

#### *Извлечение катионов цинка в системе $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$*

Извлечение ионов цинка до концентраций, не превышающих уровня ПДК вод, которые могут сбрасываться в городскую канализационную сеть, было достигнуто при исходных  $c(\text{Zn}^{2+})$  10-25  $\text{мг}/\text{дм}^3$ . Исключением стали образцы, полученные при значении pH = 8 и  $v_n = 0,25 \text{ дм}^3/\text{мин}$ . Увеличение исходной концентрации  $c(\text{Zn}^{2+})$  до 100  $\text{мг}/\text{дм}^3$  приводило к снижению степени извлечения цинка до 25-30 %, а при pH = 6 из раствора удалялось ~5 % цинка.



В тоже время, при исходной  $c(\text{Zn}^{2+}) = 300 \text{ мг/дм}^3$  стабильность работы системы утрачивалась и, в зависимости от условий проведения процесса гальванокоагуляции, концентрации цинка в конечных растворах варьировали от 14 до  $300 \text{ мг/дм}^3$ .

Извлечение анионов нитрата проходило на 50-80 % при  $c(\text{Zn}^{2+})$  до  $100 \text{ мг/дм}^3$ . В то же время, анионы хлорида, поступившие в систему при регулировании водородного показателя раствором HCl, практически не извлекались. При повышении  $c(\text{Zn}^{2+})$  до  $300 \text{ мг/дм}^3$  из раствора прекращали извлекаться анионы  $\text{NO}_3^-$  и начинали связываться анионы Cl<sup>-</sup>, что можно было отнести к своеобразной конкуренции анионов в процессах фазообразования. Среднее значение pH конечных растворов составило 7,7 в диапазоне исходных концентраций  $\text{Zn}^{2+}$  от 10 до  $100 \text{ мг/дм}^3$ ; при  $c(\text{Zn}^{2+}) = 300 \text{ мг/дм}^3$  водородный показатель снижался до 6,5.

В моноанионной нитратной системе (Таблица 3.3.3) максимальный выход дисперсной фазы наблюдался при  $c(\text{Zn}^{2+}) = 10 \text{ мг/дм}^3$ , что сопровождалось снижением концентрации катионов железа в дисперсионной среде. При всех условиях проведения процесса гальванокоагуляции извлечение катионов  $\text{Zn}^{2+}$  проходило до 0,12-0,2  $\text{мг/дм}^3$ , а содержание анионов  $\text{NO}_3^-$  снижалось почти в 10 раз. Показательно, что минимальная концентрация катионов  $\text{Zn}^{2+}$  совпала с максимальным остаточным содержанием  $\text{NO}_3^-$ . Среднее значение  $\text{pH}_k$  составило 7,5-7,7.

#### *Извлечение катионов цинка в системе $\text{ZnSO}_4$*

Анализ процессов фазообразования в системах *сульфата цинка* свидетельствует об уменьшении выхода дисперсного осадка, по сравнению с системами *нитрата цинка*. Максимальный выход осадка зафиксирован при значении  $\text{pH}_{\text{исх}} = 6$  и  $v_{\text{п}} = 0,08 \text{ дм}^3/\text{мин}$ . При исходной  $c(\text{Zn}^{2+})$  10-25  $\text{мг/дм}^3$  в конечных растворах достигался уровень ПДК сбросных вод. Исключение составила проба, полученная при значении  $\text{pH}_{\text{исх}} = 3$  и  $v_{\text{п}} = 0,25 \text{ дм}^3/\text{мин}$ , в которой  $c(\text{Zn}^{2+})$  в конечном растворе составила 1,0-5,5  $\text{мг/дм}^3$ . При повышении  $\text{pH}_{\text{исх}}$  до 8 при  $c(\text{Zn}^{2+}) = 100 \text{ мг/дм}^3$  извлечение цинка

прекращалось, а при  $pH_{исх} = 6$  катионы  $Zn^{2+}$  извлекались на 40 %. При исходном содержании  $Zn^{2+} = 300$  мг/дм<sup>3</sup> система утрачивала эффективность.

Извлечение анионов сульфата хуже всего проходило в кислой среде. Степень извлечения анионов  $SO_4^{2-}$  в нейтральной и щелочной средах достигало 80-90 %. Анионы хлорида практически полностью извлекались при всех условиях гальванокоагуляции. Для исходных  $c(Zn^{2+})$  10-100 мг/дм<sup>3</sup> среднее значение  $pH_k$  составило 6,6, а для исходных  $c(Zn^{2+}) = 300$  мг/дм<sup>3</sup> значение  $pH_k$  снизилось до 6,2.

Таблица 3.3.3.

Химический состав, значение pH и масса осадка при гальванокоагуляции модельных растворов нитрата цинка (моноанионная система)

Состав исходных растворов		$v_{п,}$ дм <sup>3</sup> /мин	Масса осадка, мг/дм <sup>3</sup>	Химический состав и значение pH конечных растворов				
$c(Zn^{2+}),$ мг/дм <sup>3</sup>	$pH_{в}$			$c(Fe_{Σ}),$ мг/дм <sup>3</sup>	$c(Fe^{3+})$ мг/дм <sup>3</sup>	$c(Zn^{2+})_{м}$ г/дм <sup>3</sup>	$c(NO_3^-)$ мг/дм <sup>3</sup>	$pH_k$
10	3	0,04	1344	0,7	0,6-0,02	0,15	55,4	7,5
	8		2764	0,2-0,7	0,23	0,2	38-92	7,5
	3	0,08	785	0,8-0,7	0,39	0,12	48-68	7,4
	8		1701	0,4-0,5	0,33	0,16	53-88	7,6
	3	0,25	1077-811	0,68	0,5-0,3	0,13	26-64	7,5
	8		1171-2086	0,51	0,23	0,17	35-98	7,7

При регулировании pH раствором  $H_2SO_4$  (1:3) (моноанионная система) (Таблица 3.3.4) до значения 3 при скоростях потока 0,08 и 0,25 дм<sup>3</sup>/мин извлечение катионов  $Zn^{2+}$  не проходило. При  $v_{п} = 0,04$  дм<sup>3</sup>/мин и значении  $pH_{исх} = 6$  содержание катионов  $Zn^{2+}$  в конечных растворах не превышало 1 мг/дм<sup>3</sup>, в тоже время, при значении  $pH_{исх} = 3$  конечная  $c(Zn^{2+})$  уменьшалась вдвое.

Показательно, что в отсутствие анионов хлорида в системе образовывалось вдвое большая масса осадка. При значении  $pH_{исх} = 6$  содержание анионов  $SO_4^{2-}$  практически не изменялось, а при значении  $pH_{исх} = 3$  оно уменьшалось на 30 %. Средняя концентрация  $Fe^{3+}$  составила  $\sim 1$  мг/дм<sup>3</sup>, суммарное содержание

железа не превышало 1,33 мг/дм<sup>3</sup>. В тоже время, при  $v_{п} = 0,25$  дм<sup>3</sup>/мин и значении  $pH_{исх} = 3$  конечная концентрация железа достигала 43,5 мг/дм<sup>3</sup>.

Таблица 3.3.4.

Химический состав, значение pH и масса осадка при гальванокоагуляции модельных растворов сульфата цинка (моноанионная система)

Состав исходных растворов		$v_{п}$ , дм <sup>3</sup> /мин	Масса осадка мг/дм <sup>3</sup>	Химический состав и значение pH конечных растворов				
$c(Zn^{2+})$ мг/дм <sup>3</sup>	$pH_{исх}$			$c(Fe_2)$ мг/дм <sup>3</sup>	$c(Fe^{3+})$ мг/дм <sup>3</sup>	$c(Zn^{2+})$ мг/дм <sup>3</sup>	$c(SO_4^{2-})$ мг/дм <sup>3</sup>	$pH_k$
10	3	0,04	540-810	1,3-5,8	0,5-0,6	1,5-5	112	7,0
	8		н/в	1,3-1,1	0,4	0,25-1	29	7,2
	3	0,08	980-1308	37-27	0,6-0,7	5-10	84	6,3
	8		1330	0,7-1,3	0,7-1,2	0,5-1,5	37	7,1
	3	0,25	1041	24-43	0,8-0,6	5-10	90	6,0
	8		н/в	1,2-0,9	1,0-0,5	0,5-8,5	44-37	7,1

*Влияние времени эксплуатации гальванопар на эффективность извлечения  $Zn^{2+}$  из растворов  $ZnSO_4$*

Для выявления влияния продолжительности работы гальванопары на степень извлечения катионов  $Zn^{2+}$  исследовали модельную систему сульфата цинке с  $c(Zn^{2+}) = 100$  мг/дм<sup>3</sup>, в которой значение pH регулировали введением раствора HCl (1:1). Гальванокоагуляцию проводили на загрузке, которая работала без пополнения скрапа в течение 6 недель без добавления железной составляющей. Результаты химического анализа, значение pH конечных растворов и массы образованного осадка приведены в Таблице 3.3.5. Прослеживается резкое снижение выхода массы дисперсного осадка и катионов железа, что, очевидно, ведет к прекращению связывания системой аквагидроксоформ цинка. В тоже время значение  $pH_k$  повышается с 6,8 до 7,2.

Таким образом, на эффективность извлечения катионов цинка из растворов солей  $ZnSO_4$  и  $ZnCl_2$  в системе гальваноконтактов

железо – углерод существенное влияние оказывает соотношение составляющих гальванопар. В отличие от системы  $ZnCl_2$ , в системе  $ZnSO_4$  не прослеживается «выбросов» катионов железа, что может быть связано как с пассивацией электродных процессов действием анионов  $SO_4^{2-}$ , так и с формированием фаз сульфатов гидратов цинка и железа на поверхности стального скрапа.

Таблица 3.3.5.

Химический состав, значение pH и масса осадка при гальванокоагуляции растворов  $ZnSO_4$  без пополнения железной составляющей

Состав исходных растворов		$v_{п}$ , дм <sup>3</sup> /мин	Масса осадка, мг/дм <sup>3</sup>	Химический состав и значение pH конечных растворов			
$c(Zn^{2+})$ мг/дм <sup>3</sup>	pH <sub>в</sub>			$c(Fe_{Σ})_3$ мг/дм <sup>3</sup>	$c(Fe^{3+})_3$ мг/дм <sup>3</sup>	$c(Zn^{2+})_3$ мг/дм <sup>3</sup>	pH <sub>к</sub>
100	3	0,04	93	1,09	0,13	3-100	7,6-7,2
	6		63	0,55	0,08-0,18	3-80	7,6-7,1
	8		84-106	0,36	0,08	60-100	7,6-7,1
	3	0,08	44	0,2-0,5	0,28-0,18	15-100	7,3-6,8
	6		112-89	0,38	0,02	80-100	7,0-6,8
	8		62-78	0,45	0,08-0,02	15-100	7,7-7,3
	3	0,25	103	0,45	0,39-0,8	100	7,7-7,1
	6		28-55	0,47	0,6-0,02	60-100	7,7-7,1
	8		86	0,48	0,08-0,28	30-100	7,8-7,1

*Исследование фазового состава осадков, полученных при гальванокоагуляции модельных растворов  $Zn(NO_3)_2$  и  $ZnSO_4$*

Распределение минеральных фаз исследовали в осадках, полученных после гальванокоагуляции растворов  $Zn(NO_3)_2$  и  $ZnSO_4$  с исходной концентрацией  $Zn^{2+} = 100$  мг/дм<sup>3</sup>, в которых pH<sub>исх</sub> 3 и 6 довели введением раствора HCl (1:1).

Результаты фазового распределения (отн. ед.) для системы  $Zn(NO_3)_2$  приведены в Таблице 3.3.6, для системы  $ZnSO_4$  – в Таблице 3.3.7. Согласно данным РФА, для системы  $Zn(NO_3)_2$  наиболее благоприятные условия фазообразования возникают в кислой среде при  $v_{п} = 0,04$  дм<sup>3</sup>/мин: в составе осадка определено максимальное количество ферришпинели (феррита цинка, магнетита, маггемита), гематита и гетита. При увеличении  $v_{п}$  до

0,08 дм<sup>3</sup>/мин суммарная масса осадка уменьшается, но относительное количество каждой фазы различно. В то время как содержание гетита уменьшается на 20 %, выход феррита цинка и магнетита – на 50 %. Относительное количество маггемита не превышает 25 %. При  $v_{п} = 0,25$  дм<sup>3</sup>/мин и значении  $pH_{исх} = 3$  основной фазой становится магнетит.

Таблица 3.3.6.

Фазовое распределение осадков, полученных при гальванокоагуляции растворов  $Zn(NO_3)_2$  при  $c(Zn^{2+}) = 100$  мг/дм<sup>3</sup>

Дисперсная фаза	Значение pH исходного раствора								
	3			6			8		
	Скорость потока, дм <sup>3</sup> /мин								
	0,04	0,08	0,25	0,04	0,08	0,25	0,04	0,08	0,25
Гетит	1,0	0,8	-	-	-	-	-	-	0,85
Гематит	1,0	-	-	-	0,67	-	0,5	0,42	0,27
Маггемит	1,0	0,36	0,28	0,35	0,22	0,29	0,26	0,32	0,82
Феррит цинка	1,0	0,49	0,31	0,35	0,28	0,27	0,26	0,22	0,4
Магнетит	1,0	0,54	0,77	0,48	0,38	0,4	0,12	0,52	0,6

При исходном значении pH = 6 образуются фазы магнетита, маггемита и феррита цинка; и только при  $v_{п} = 0,08$  дм<sup>3</sup>/мин возникают условия, благоприятные для образования гематита. При значении  $pH_{исх} = 8$  и скорости потока до 0,25 дм<sup>3</sup>/мин растет выход фаз магнетита и маггемита и снижается выход гематита. При  $v_{п} = 0,25$  дм<sup>3</sup>/мин происходит образование фазы гетита. Формирование феррита цинка находится на одном уровне; незначительное уменьшение выхода этой фазы наблюдается при  $v_{п} = 0,08$  дм<sup>3</sup>/мин.

Показательно, что в осадках системы нитрата цинка фаза лепидокрокита отсутствует, но на дифрактограммах проявляются рефлексы кристаллогидратов  $Zn(NO_3)_2 \cdot kH_2O$  (где k – 4, 6, 8), которые наиболее выражены в образцах, полученных при  $pH_{исх} = 3$ ,  $v_{п} 0,04-0,08$  дм<sup>3</sup>/мин и при  $pH_{исх} = 8$ ,  $v_{п} = 0,25$  дм<sup>3</sup>/мин. В данных условиях выход фаз гетита и магнетита максимальный; что, на первый взгляд, дает основание считать их коллекторами нитратов гидратов цинка. В тоже время, при значении  $pH_{исх} = 3$  и  $v_{п} = 0,25$  дм<sup>3</sup>/мин образуется значительное количество только фазы

магнетита, а рефлексy кристаллогидратов выражены слабо, делает более вероятным связывание последних фазой гетита.

Анализ моноанионных систем нитрата цинка показал, что при значении  $pH_{\text{вых}} = 6$  и  $v_{\text{п}} = 0,04 \text{ дм}^3/\text{мин}$  в состав осадка входят маггемит, гетит, гематит и феррит цинка; дополнительно выявлено наличие фаз  $Zn(NO_3)_2 \cdot 2Zn(OH)_2$  и  $Zn(NO_3)_2 \cdot kH_2O$  (где  $k - 1, 4$ ). При  $v_{\text{п}} = 0,25 \text{ дм}^3/\text{мин}$  и  $pH_{\text{исх}} = 3$  железосодержащие фазы представлены маггемитом, лепидокрокитом, гетитом, гематитом, магнетитом, а цинксодержащие – ферритом цинка,  $Zn(NO_3)_2 \cdot kH_2O$  (где  $k - 1, 4, 8$ ),  $Zn(NO_3)OH \cdot 2H_2O$  и  $Zn(NO_3)_2 \cdot 2Zn(OH)_2$ .

При гальванокоагуляции растворов сульфата цинка гематит образуется при всех скоростях потока в нейтральной и слабощелочной среде; его максимальное количество получено при  $v_{\text{п}} = 0,04 \text{ дм}^3/\text{мин}$  и  $pH_{\text{исх}} = 8$ . Оптимальными условиями формирования фазы лепидокрокита являются  $v_{\text{п}} = 0,25 \text{ дм}^3/\text{мин}$  и  $pH_{\text{исх}} = 8$ . Гетит интенсивнее всего образуется при  $pH_{\text{исх}} = 6$ , но при увеличении скорости потока его выход, в отличие от лепидокрокита, уменьшается. Наибольшее количество магнетита и феррита цинка получено при  $pH_{\text{исх}} = 8$  и  $v_{\text{п}} = 0,25 \text{ дм}^3/\text{мин}$ , а наименьшее – при  $v_{\text{п}} = 0,25 \text{ дм}^3/\text{мин}$ . Маггемит лучше всего образуется в условиях умеренных скоростей потока ( $0,08 \text{ дм}^3/\text{мин}$ ) и нейтральных  $pH$ ; минимальное количество этой фазы получено при  $v_{\text{п}} = 0,04 \text{ дм}^3/\text{мин}$ .

Во всех осадках присутствует основной сульфат гидрат цинка  $6Zn(OH)_2 \cdot ZnSO_4 \cdot 4H_2O$  (MP, нм: 0,75; 0,262; 0,258), который может существовать в водной среде только как фаза-включение без явно выраженной связи с фазой-коллектором. Наибольшее количество этой фазы получено при скорости потока  $0,04 \text{ дм}^3/\text{мин}$ .

При  $v_{\text{п}} = 0,04 \text{ дм}^3/\text{мин}$  в состав осадков моноанионных систем  $ZnSO_4$  входят структуры коагуляционного и конденсационно-кристаллизационного типа. Увеличение  $v_{\text{п}}$  до  $0,25 \text{ дм}^3/\text{мин}$  приводит к формированию структур коагуляционного типа и увеличению содержания воды в кристаллогидратах.

Таблица 3.3.7.

Фазовое распределение осадков, полученных при гальванокоагуляции растворов  $ZnSO_4$  при  $c(Zn^{2+}) = 100 \text{ мг/дм}^3$

Дисперсная фаза	Значения pH исходного раствора						
	3		6		8		
	Скорость потока, $\text{дм}^3/\text{мин}$						
	0,04	0,08	0,04	0,08	0,04	0,08	0,25
Гетит	0,7	0,39	1,0	0,93	0,81	0,22	0,43
Лепидокрокит	0,32	0,46	0,5	0,72	0,33	0,29	1,0
Гематит	-	-	0,57	0,59	1,0	0,49	0,42
Маггемит	0,35	0,23	0,42	1,0	0,35	0,29	0,63
Феррит цинка	0,59	0,46	0,43	0,64	0,56	0,42	1,0
Магнетит	0,5	0,43	0,96	0,56	0,72	-	1,0
Основной сульфат гидрат цинка	1,0	0,53	0,9	0,49	0,67	0,7	0,1

При малых скоростях потока в состав клатрированных соединений входят катионы  $Fe^{2+}$  и  $Fe^{3+}$ , а при  $v_p = 0,25 \text{ дм}^3/\text{мин}$  формируются соединения, содержащие катионы  $Fe^{2+}$ . В условиях  $v_p = 0,25 \text{ дм}^3/\text{мин}$  повышение значения pH способствует образованию фазы магнетита, а при  $pH_{исх} = 6$  состав клатрированных соединений дополняется  $Fe(OH)_2(SO_4)_2 \cdot 7H_2O$ . При этом фаза  $Zn(OH)_2$  не образуется. Особенностью данной системы является отсутствия фазы феррита цинка, что, вероятно, связано с избытком анионов сульфата. Данный вывод подтверждается анализом осадков, полученных при  $pH_{исх} = 8$ , в которых фаза феррита цинка была обнаружена.

### Вывод

При гальванокоагуляционной очистке растворов  $ZnCl_2$  с исходной  $c(Zn^{2+}) \leq 100 \text{ мг/дм}^3$  остаточное содержание цинка не превышает  $5 \text{ мг/дм}^3$ , за исключением проб, полученных при  $pH_{исх} = 3$  и  $v_p = 0,25 \text{ дм}^3/\text{мин}$ . В тоже время, извлечение цинка из растворов  $Zn(NO_3)_2$  и  $ZnSO_4$  при исходной  $c(Zn^{2+}) = 100 \text{ мг/дм}^3$  проходит только на 40-50%. При  $c(Zn^{2+}) = 300 \text{ мг/дм}^3$  эффективность работы всех систем утрачивается. Максимальный

разброс остаточных концентраций  $Zn^{2+}$  характерен для системы  $Zn(NO_3)_2$ .

Наибольший выход катионов железа определен в системе  $ZnCl_2$  при значении  $pH_{исх} = 3$  и низких скоростях потока, что обусловлено активированием коррозионных процессов. В двуханионных системах проявляется последовательность извлечения анионов: в системе  $Zn(NO_3)_2$  сначала связываются анионы  $NO_3^-$ , а потом  $Cl^-$ , в системе  $ZnSO_4$ , наоборот, сначала извлекаются анионы  $Cl^-$ , а потом –  $SO_4^{2-}$ . Предположительно, количество извлекаемых анионов зависит от их природы и параметров гальванокоагуляционного процесса. По составу конечных растворов моноанионная система  $Zn(NO_3)_2$  с концентрацией  $Zn^{2+} = 10$  мг/дм<sup>3</sup> приближена к двуханионной при  $pH_{исх}$  3 и 6. В аналогичных условиях моноанионная система  $ZnSO_4$  становится неэффективной для извлечения катионов  $Zn^{2+}$  и значительно отличается от своего двуханионного аналога. Во всех системах, в той или иной степени, наблюдается «выравнивание» pH конечных растворов до значений 6-8; только при исходном содержании  $Zn^{2+} = 300$  мг/дм<sup>3</sup> в растворе  $ZnCl_2$  показатель pH падает до минимального значения 4,1. На эффективность работы систем отрицательно влияет время эксплуатации загрузки гальванокоагулятора без пополнения железной составляющей.

Образование феррита цинка – главной фазы, ответственной за извлечение из раствора катионов цинка – проходит почти во всех условиях проведения процесса гальванокоагуляции. Исключением стали моноанионные системы  $ZnSO_4$ , в которых образование ферритов не происходит. В состав фаз-включений систем  $ZnSO_4$  входят катионы железа. Прослеживается связь хлоридов и гидроксохлоридов цинка с магнетитом, что присуще системам  $ZnCl_2$ , и гетитом, что характерно для систем  $Zn(NO_3)_2$ .

### *3.3.3. Никельсодержащие и медьсодержащие системы*

Исследование процессов гальванокоагуляции для никельсодержащих и медьсодержащих систем было проведено по сокращенной, по сравнению с цинксодержащими системами,



схеме [244, 254]. Дисперсионной средой были выбраны растворы сульфата, хлорида и нитрата никеля и меди (II) с исходными концентрациями каждого металла  $100 \text{ мг/дм}^3$  при значениях  $\text{pH}_{\text{исх}}$  3, 6 и 8. Скорости потока растворов через гальванокоагулятор составляли  $0,04$ ,  $0,08$  и  $0,25 \text{ дм}^3/\text{мин}$ . Экспериментальным путем было установлено влияние исходного значения  $\text{pH}$ , анионной составляющей дисперсионной среды и скорости потока (времени контакта раствора с гальванопарой) на степень извлечения катионов  $\text{Ni}^{2+}$  и  $\text{Cu}^{2+}$ . Для отдельных образцов получены кинетические зависимости извлечения катионов из состава растворов. Определены главные фазы-коллекторы гидроксосолей, в которых фиксируются анионы в ходе гальванокоагуляционного фазообразования.

#### *Система сульфата никеля*

Извлечение катионов никеля в гальванокоагуляционной системе зависит от скорости потока и значения  $\text{pH}$  исходного раствора: повышение  $v_{\text{п}}$  раствора через гальванокоагулятор от  $0,04$  до  $0,25 \text{ дм}^3/\text{мин}$  приводит к росту конечных  $c(\text{Ni}^{2+})$  от  $4-8$  до  $14-19 \text{ мг/дм}^3$ . В тоже время, для каждой  $v_{\text{п}}$  наибольшие остаточные концентрации никеля определены при  $\text{pH}_{\text{исх}} = 6$ . Увеличение скорости потока при  $\text{pH}_{\text{исх}} = 3$  приводит к увеличению конечной  $c(\text{Fe}^{2+})$  от  $14$  до  $56 \text{ мг/дм}^3$ , а при значении  $\text{pH}_{\text{исх}} = 6$  концентрация  $\text{Fe}^{2+}$  составляет  $\sim 2 \text{ мг/дм}^3$ .

Содержание катионов  $\text{Fe}^{3+}$  находится в пределах  $0,2-0,5 \text{ мг/дм}^3$  при значениях  $\text{pH}_{\text{исх}}$  6 и 8 и достигает  $2 \text{ мг/дм}^3$  при  $\text{pH}_{\text{исх}} = 3$  и  $v_{\text{п}} = 0,04 \text{ дм}^3/\text{мин}$ . Максимальная остаточная концентрация анионов  $\text{SO}_4^{2-}$  определена в растворах со значением  $\text{pH}_{\text{исх}} = 6$ . Анионы хлорида извлекаются до «следовых» концентраций, и только при  $v_{\text{п}} = 0,25 \text{ дм}^3/\text{мин}$  их остаточное содержание достигает  $4,4 \text{ мг/дм}^3$ . Значение  $\text{pH}_{\text{к}}$  дисперсионной среды составляет  $7,0-7,2$  при исходных значениях  $\text{pH}$  6 и 8, и снижается до 5 при  $\text{pH}_{\text{исх}} = 3$ .

По данным рентгенофазового анализа, в составе осадков присутствуют все основные фазы оксигидроксидов и оксидов

железа, а среди никельсодержащих фаз определены феррит  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ , оксид  $\text{NiO}$ , гидроксид  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  и оксигидроксид  $\text{NiOOH}$ .

Оптимальным условиям образования феррита никеля и магнетита соответствует нейтральная среда. Маггемит наиболее интенсивно образуется при  $v_{\text{п}} = 0,04 \text{ дм}^3/\text{мин}$ , а гематит – при  $v_{\text{п}} = 0,08 \text{ дм}^3/\text{мин}$ . Наибольшее количество акаганеита и лепидокрокита получено при значении  $\text{pH}_{\text{исх}} = 3$  и  $v_{\text{п}} = 0,04 \text{ дм}^3/\text{мин}$ ; в других условиях их относительное количество остается постоянным.

Осаждение гидроксида никеля не наблюдается в щелочной среде при  $v_{\text{п}} 0,04\text{-}0,08 \text{ дм}^3/\text{мин}$ , а оксида никеля – во всем диапазоне скоростей потока. Оксигидроксид никеля образуется в кислой среде. Его минимальное содержание прослеживается в образцах, полученных при значении  $\text{pH}_{\text{исх}} = 6$  и  $v_{\text{п}} 0,04\text{-}0,08 \text{ дм}^3/\text{мин}$ , в то время как при  $\text{pH}_{\text{исх}} = 8$  и  $v_{\text{п}} = 0,25 \text{ дм}^3/\text{мин}$  эта фаза не образуется. Дополнительно, на дифрактограммах проявляются рефлексы ряда сульфатов гидратов никеля и железа, в частности,  $\text{NiSO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  ( $n = 1, 2, 4, 7$ ),  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Fe}_4(\text{SO}_4)_6 \cdot 15\text{H}_2\text{O}$ ,  $2\text{Fe}(\text{OH})\text{SO}_4$ ,  $2\text{Fe}(\text{OH})\text{SO}_4 \cdot m\text{H}_2\text{O}$ . Анионы хлора, вместе с катионами никеля, входят в состав фаз  $\text{NiCl}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Ni}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$ . Вероятно, все перечисленные фазы могут фиксироваться в структуре оксидов и оксигидроксидов железа как фазы-включения.

Таким образом, в ходе гальванокоагуляционного процесса никель, в отличие от цинка, образует фазы оксида и гидроксида, а не соответствующего феррита. При этом значение  $\text{pH}_{\text{исх}}$  раствора и скорость потока почти не влияют на степень извлечения аквагидроксоформ никеля из дисперсионной среды. Введение в систему раствора  $\text{HCl}$  приводит к поступлению в дисперсионную среду катионов  $\text{Fe}^{2+}$  и снижению конечных значений  $\text{pH}$  до 5.

### *Система хлорида никеля*

Извлечение катионов никеля из хлоридных растворов проходит лучше всего в условиях нейтральной среды. В таких системах в дисперсионную среду поступает до  $1 \text{ мг}/\text{дм}^3$  катионов железа. Максимальная конечная  $c(\text{Fe}^{2+}) = 3,5 \text{ мг}/\text{дм}^3$  определена в образце, полученном при  $\text{pH}_{\text{исх}} = 3$  и  $v_{\text{п}} = 0,25 \text{ дм}^3/\text{мин}$ . Степень

извлечения анионов хлорида варьирует, в зависимости от состава исходных растворов, от «следовых» до 0,3 мг/дм<sup>3</sup>. Значение рН<sub>к</sub> составляет 6,1-7,6.

В системе NiCl<sub>2</sub> образуются все главные железосодержащие соединения, оксид, гидроксид и оксигидроксид никеля, что, по составу осадков, делает ее подобной системе NiSO<sub>4</sub>. Относительное количество гетита остается постоянным при всех условиях проведения гальванокоагуляции. Интенсивное образование фазы лепидокрокита наблюдается при значениях рН<sub>исх</sub> 3-6, а при рН<sub>исх</sub> = 8 его выход в составе осадка уменьшается. В то же время, при значении рН<sub>исх</sub> = 8 растет выход гематита и феррита никеля, для последнего оптимальная v<sub>п</sub> = 0,08 дм<sup>3</sup>/мин. При значении рН<sub>исх</sub> = 3 и v<sub>п</sub> 0,08-0,25 дм<sup>3</sup>/мин лучше всего проходит формирование фазы акаганеита. Гидроксид и оксигидроксид никеля образуется при v<sub>п</sub> 0,04-0,08 дм<sup>3</sup>/мин. При значении рН<sub>исх</sub> = 3 и v<sub>п</sub> 0,04 и 0,25 дм<sup>3</sup>/мин в составе осадка определено наличие фаз NiCl<sub>2</sub> и FeCl<sub>2</sub>. Для фазы FeCl<sub>3</sub> более благоприятной становится v<sub>п</sub> = 0,08 дм<sup>3</sup>/мин. Другими железосодержащими фазами являются FeCl<sub>3</sub>·kH<sub>2</sub>O (где k = 2, 6), 2FeCl<sub>3</sub>·lH<sub>2</sub>O (где l = 5, 7), FeCl<sub>2</sub>·xH<sub>2</sub>O (где x = 2, 4). По относительному количеству фаз прослеживается корреляция между парами фаз: лепидокрокит и FeCl<sub>2</sub>; гетит-гематит и FeCl<sub>3</sub>·2H<sub>2</sub>O; феррит никеля и FeCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O.

Таким образом, извлечение ионов Ni<sup>2+</sup> и Cl<sup>-</sup> почти не зависит от условий проведения процесса гальванокоагуляции, при этом накопление катионов Fe<sup>2+</sup> в дисперсионной среде до значительных концентраций не происходит. В составе осадка отмечено наличие кристаллогидратов – хлоридов никеля и железа различного состава, но оксидно-гидроксидная фаза железа, «ответственная» за связывание Ni<sup>2+</sup>, не прослеживается.

### *Система нитрата никеля*

При гальванокоагуляции растворов Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> конечные концентрации Ni<sup>2+</sup> находятся в пределах 5-17 мг/дм<sup>3</sup> и мало зависят от условий проведения процесса. Содержание катионов

$\text{Fe}^{2+}$  не превышает  $1,5 \text{ мг/дм}^3$ . Исключением стал образец, полученный при  $\text{pH}_{\text{исх}} = 3$  и  $\nu_{\text{п}} = 0,25 \text{ дм}^3/\text{мин}$ . В системе отмечается полное извлечение анионов хлорида. Извлечение анионов нитрата до  $21-89 \text{ мг/дм}^3$  тоже не зависит от условий проведения процесса гальванокоагуляции. Значение  $\text{pH}_{\text{к}}$  варьирует от 6,1 до 7,1. В системе  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$  образуются все основные фазы оксидов-гидроксидов железа и никеля, а также кристаллогидраты никель нитратов переменного состава, в частности,  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot k\text{H}_2\text{O}$  ( $k = 4, 6$ ),  $\text{Ni}_2(\text{NO}_3)_2(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Ni}_2(\text{NO}_3)_2(\text{OH})_4$ . Максимальный выход гетита и лепидокрокита наблюдается при значениях  $\text{pH}_{\text{исх}}$  3 и 6; увеличение  $\nu_{\text{п}}$  приводит к уменьшению выхода кристаллогидратов в составе осадков. То же касается выхода фаз феррита никеля и гематита, но значение оптимального  $\text{pH}$  их образования составляет 6. Напротив, формирование магнетита проходит интенсивнее при увеличении  $\nu_{\text{п}}$ . При значении  $\text{pH}_{\text{исх}} = 8$  в составе осадка присутствует оксигидроксид никеля и железа  $(\text{FeNi})\text{OOH}$ ; на его относительное количество положительно влияет увеличение  $\nu_{\text{п}}$ . Наиболее интенсивно фаза  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  образуется при значении  $\text{pH}_{\text{исх}} = 6$  и  $\nu_{\text{п}}$   $0,04-0,08 \text{ дм}^3/\text{мин}$ . Нитрат никеля и гидроксид никеля  $(\text{Ni}_3\text{O}_2(\text{OH})_4)$  были получены в осадках при всех  $\nu_{\text{п}}$  и значениях  $\text{pH}_{\text{исх}}$  6 и 8.

#### *Система сульфата меди*

Извлечение аквагидроксоформ меди при гальванокоагуляции модельных растворов  $\text{CuSO}_4$  проходит до концентраций  $0,01-0,7 \text{ мг/дм}^3$ , что значительно ниже уровня ПДК вод, которые могут поступать в городскую канализационную сеть. При всех значениях  $\text{pH}_{\text{исх}}$  в конечных растворах накапливаются катионы  $\text{Fe}^{2+}$ , достигая  $25 \text{ мг/дм}^3$  при  $\nu_{\text{п}}$   $0,04-0,08 \text{ дм}^3/\text{мин}$  и  $15 \text{ мг/дм}^3$  при  $\nu_{\text{п}} = 0,25 \text{ дм}^3/\text{мин}$ . В тоже время, катионы  $\text{Fe}^{3+}$  в дисперсионной среде обнаружены не были. Извлечение анионов  $\text{SO}_4^{2-}$ , по сравнению с аналогичной никельсодержащей системой, ухудшается: их остаточные концентрации увеличиваются при увеличении  $\nu_{\text{п}}$  до  $0,08-0,25 \text{ дм}^3/\text{мин}$ . В тоже время, анионы хлорида извлекаются

полностью. Значения  $pH_K$  пребывают в пределах 6,6-7,5, за исключением образцов, полученных при значении  $pH_{исх} = 3$ , в которых водородный показатель снижается до 4.

Состав осадков включает в себя все основные фазы оксигидроксидов и оксидов железа, два феррита меди (ферришпинель  $CuFe_2O_4$  и делафоссит  $CuFeO_2$ ), сложный оксид  $6CuO \cdot Cu_2O$ , а также ряд оксигидроксосульфатов переменного состава:  $CuSO_4$ ;  $CuSO_4 \cdot zH_2O$  ( $z = 3, 5$ );  $CuSO_4(OH)_6$ ;  $Cu_3(SO_4)(OH)_4$ ,  $Cu_3(SO_4)_2(OH)_2 \cdot 4H_2O$ ;  $Cu_4SO_4(OH)_6 \cdot 2H_2O$ ;  $Fe(OH)(SO_4) \cdot yH_2O$  ( $y = 2, 5$ );  $Fe_2(SO_4)_3 \cdot 10H_2O$ .

#### *Система хлорида меди*

При гальванокоагуляционной очистке растворов  $CuCl_2$  извлечение катионов  $Cu^{2+}$  проходит до конечных концентраций  $< 0,5 \text{ мг/дм}^3$  за исключением проб, полученных при значении  $pH_{исх} = 3$  и  $v_{п} = 0,25 \text{ дм}^3/\text{мин}$ , в которых в дисперсионной среде остается  $c(Cu^{2+}) = 1,45 \text{ мг/дм}^3$ . Аналогично системе сульфата меди, в кислой среде наблюдается активное растворение скрапа, что приводит к накапливанию в конечных растворах до  $46 \text{ мг/дм}^3$  катионов  $Fe^{2+}$ . Содержание аквагидроксоформ  $Fe^{3+}$  находится в пределах  $0,05\text{-}0,7 \text{ мг/дм}^3$ . Оптимальным условиям извлечения анионов хлорида соответствует нейтральная среда. В щелочной среде конечные концентрации хлора уменьшаются от 8 до  $1,96 \text{ мг/дм}^3$  при соответствующем увеличении  $v_{п}$  от 0,04 до  $0,25 \text{ дм}^3/\text{мин}$ . В кислой среде наоборот, увеличение  $v_{п}$  раствора от 0,04 до  $0,25 \text{ дм}^3/\text{мин}$  способствует росту конечных  $c(Cl^-)$  от 7,64 до  $25 \text{ мг/дм}^3$ . Значения  $pH_K$  составляют 7,0-7,4 при исходных значениях водородного показателя 6 и 8 и снижается до 4,2 при  $pH_{исх} = 3$ .

#### *Система нитрата меди*

В системе  $Cu(NO_3)_2$  критическим фактором для извлечения  $Cu^{2+}$  является скорость потока раствора или время контакта составляющих гальванопары с дисперсионной средой. В то время как при  $v_{п} = 0,25 \text{ дм}^3/\text{мин}$  и повышении  $pH_{исх}$  от 3 до 8 конечные  $c(Cu^{2+})$  увеличиваются от 1,2 до  $20 \text{ мг/дм}^3$ , при  $v_{п} = 0,04\text{-}0,08$

дм<sup>3</sup>/мин содержание катионов меди не превышает 0,9-1,1 мг/дм<sup>3</sup>. В отличие от других медьсодержащих систем, накопление акваформ железа в дисперсионной среде не происходит: конечное содержание Fe<sup>2+</sup> составляет 0,2-0,8 мг/дм<sup>3</sup>, а содержание Fe<sup>3+</sup>, соответственно, 0,04-0,3 мг/дм<sup>3</sup>. Содержание анионов NO<sub>3</sub><sup>-</sup> снижается до концентраций 12-80 мг/дм<sup>3</sup>. Максимальное содержание анионов хлорида (4 мг/дм<sup>3</sup>) определено при значении рН<sub>исх</sub> = 3 и υ<sub>п</sub> = 0,25 дм<sup>3</sup>/мин. При всех условиях проведения процесса гальванокоагуляции значение рН<sub>к</sub> составляет 6,5-7,0.

### *3.3.4. Сравнительный анализ фазового состава осадков, полученных в системах неорганических солей цинка, никеля и меди*

Для определения основных тенденций в формировании фазового состава дисперсных осадков, полученных в пульпе после проведения гальванокоагуляционного обезвреживания модельных растворов неорганических солей цинка, меди и никеля, мы провели пересчет распределения основных железо-кислородных фаз по данным полуколичественного рентгенофазового анализа [149] после калибровки прибора по методике внутреннего стандарта (методом подмешивания порошков) [255].

#### *Влияние значения рН дисперсионной среды на процесс гальванокоагуляционного фазообразования*

По данным РФА (рис. 3.3.4) при всех условиях проведения процесса гальванокоагуляции в состав осадка входит 20-45 масс. % оксигидроксидов железа, при этом, как свидетельствуют дополнительные исследования, содержание гетита почти вдвое превышает содержание лепидокрокита. Исключением является *система нитрата цинка*, в которой фаза лепидокрокита не обнаружена, но наличествует гетит. Образование фазы гематита в цинксодержащих системах выявлено в диапазоне значений рН 6-8. Во всех *системах никеля и меди* выход фазы гематита стабильный и составляет 3-18 масс. %. При наличии в дисперсионной среде катионов Zn<sup>2+</sup> и Cu<sup>2+</sup> образование фазы маггемита в значительной степени зависит от значения рН<sub>исх</sub>: для этой фазы наблюдается

разброс выхода от 3 до 45 масс. %. Образование фазы магнетита связано с катионной составляющей дисперсионной среды: в *никельсодержащих системах* его вклад составляет до 40 масс. %; а для *цинксодержащей системы* в нейтральной среде – 5-25 масс. %, в кислой и щелочной, соответственно, – 25-35 масс. %. Для *медьсодержащих систем* характерна зависимость выхода магнетита от анионной составляющей дисперсионной среды. В системе  $\text{CuCl}_2$  содержание магнетита составляет 2-10 масс. % при значении  $\text{pH}_{\text{исх}}$  4-8; в *системе*  $\text{CuSO}_4$  его выход увеличивается до 20 масс. % осадка; в *системе*  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  его выход в кислой и щелочной среде он не превышает 7-10 масс. %, а в нейтральной достигает 20 масс. %.

В системе гальваноконтакта железо-углерод проходит формирование частиц ферришпинели. В зависимости от катионной составляющей дисперсионной среды возможно образование феррита цинка (франклинита)  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ , феррита никеля (треворита)  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  и двух медьсодержащих ферритов: железомедной шпинели  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  и делафоссита  $\text{CuFeO}_2$ . Для *цинк- и никельсодержащих систем* выход фаз ферритов стабильный во всем диапазоне значений pH и, в среднем, составляет 25-35 масс. %. В *медьсодержащих системах* в присутствии анионов хлора и сульфата в условиях нейтральной среды выход ферритов равен 25 масс. %, а в кислой и щелочной среде – 3-10 масс. %. Минимальный выход ферритов (1,5-2,0 масс. %) установлен для *системы нитрата меди*.

Таким образом, полученные данные свидетельствуют о том, что фазовый состав ультрадисперсного осадка, образованного в ходе гальванокоагуляции модельных растворов неорганических солей цинка, никеля и меди, определяют химический состав и значение pH дисперсионной среды.

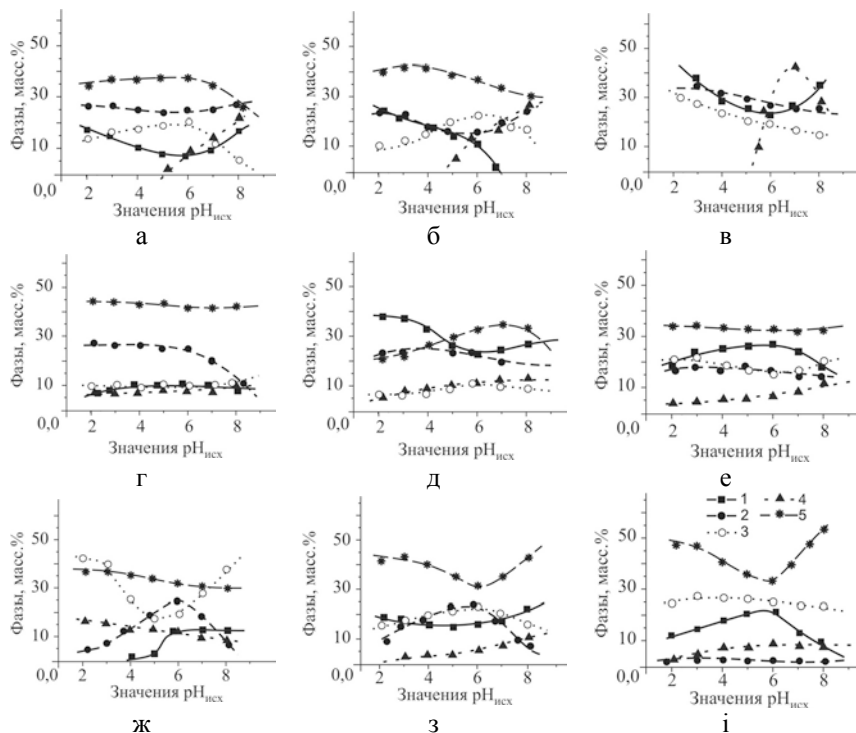


Рис. 3.3.4. Фазовое распределение осадков (масс. %) в зависимости от значений pH среды при концентрации катионов металла 100 мг/дм<sup>3</sup>:  
 а – ZnCl<sub>2</sub>; б – ZnSO<sub>4</sub>; в – Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>; г – NiCl<sub>2</sub>; д – NiSO<sub>4</sub>;  
 е – Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>; ж – CuCl<sub>2</sub>; з – CuSO<sub>4</sub>; и – Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. Цифрами обозначены:  
 1 – магнетит; 2 – ферриты цинка ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (а-в), никеля NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (г-е), меди  
 CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> + CuFeO<sub>2</sub> (ж-и); 3 – маггемит; 4 – гематит; 5 – оксигидроксиды  
 железа: гетит и лепидокрокит.

Главными фазами, фиксирующими катионы раствора, являются ферришпинели. Установлено, что устойчивый фазовый состав осадков в диапазоне значений pH<sub>исх</sub> 2-8 характерен для *никельсодержащих систем*. Выход фаз ферритов в *цинк* и *никельсодержащих системах* находится в пределах 25-35 масс. %



от общей массы дисперсного осадка. В *медьсодержащих системах* выход ферритов варьирует от 1,5-2,0 до 25 масс. %, что определяется анионной составляющей исходных растворов и их водородным показателем.

*Влияние времени контакта гальванопары железо – углерод на процесс гальванокоагуляционного фазообразования*

Скорость потока раствора через гальванокоагулятор в первую очередь определяет тип образующихся структур. Так при  $v_n = 0,25$   $\text{дм}^3/\text{мин}$  происходит формирование структур преимущественно коагуляционного типа, а при  $v_n = 0,04$   $\text{дм}^3/\text{мин}$  – конденсационно-кристаллизационного.

Фазовое распределение осадков по данным РФА (рис. 3.3.5), свидетельствует о том, что выход магнетита варьирует в диапазоне от 8 до 40 масс. % и зависит от химического состава раствора. Наибольший разброс содержания данной фазы характерен для медьсодержащих систем.

Для каждой системы выход магнетита стабильный и мало зависит от времени контакта дисперсионной среды с составляющими гальванопары. Выход гематита тоже практически не зависит от химического состава дисперсионной среды, за исключением *систем сульфата меди* и *хлорида цинка* ( $\text{pH}_{\text{исх}}$  6-8). Выход дисперсных фаз ферритов, в среднем, составляет 15-20 масс. %, за исключением *системы сульфата меди*, в которой общее содержание ферришпинели и делафоссита увеличивается от 8-10 масс. % при  $\text{pH}_{\text{исх}} = 3$  до 30 масс. % при  $\text{pH}_{\text{исх}}$  6-8.

Разброс суммарного содержания оксидгидроксидов железа варьирует в пределах 30-55 масс. %: их максимальное количество характерно для *системы сульфата меди* в кислой среде, а минимальное – для *системы хлорида цинка* в щелочной среде.

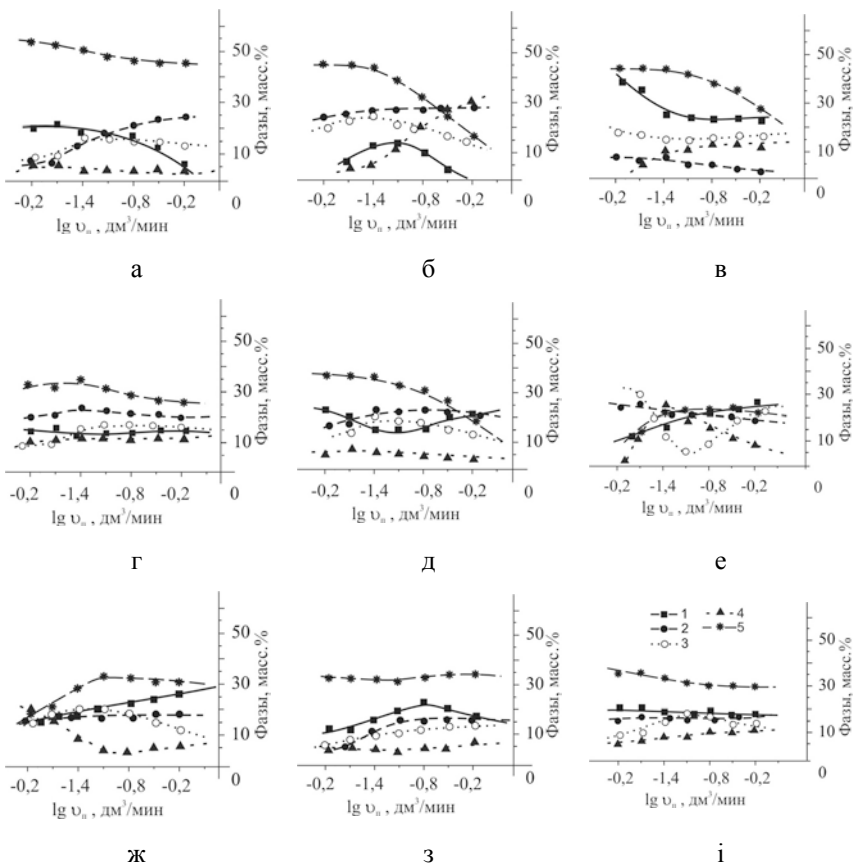


Рис. 3.3.5. Фазовое распределение осадков (масс. %) в зависимости от скорости потока при концентрации катионов металла  $100 \text{ мг/дм}^3$  в растворах  $\text{CuSO}_4$  при значениях  $\text{pH}_{\text{исх}}$ : а – 3; б – 6; в – 8; растворах  $\text{ZnCl}_2$  при значениях  $\text{pH}_{\text{исх}}$ : г – 3; д – 6; е – 8; растворах  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ : ж – 3; з – 6; и – 8. Цифрами обозначены: 1 – магнетит; 2 – ферриты цинка  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  (а-в), никеля  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  (г-е), меди  $\text{CuFe}_2\text{O}_4 + \text{CuFeO}_2$  (ж-и); 3 – маггемит; 4 – гематит; 5 – оксигидроксиды железа: гетит и лепидокрокит.

Таким образом, полученные данные подчеркивают принципиальную роль значения  $pH_{\text{исх}}$  дисперсионной среды и времени контакта с ней составляющих гальванопары (или скорость потока раствора через гальванокоагулятор) на распределение железо-кислородных фаз в составе осадков. Наиболее показательна скорость потока влияет на фазовый состав осадков *системы сульфата меди*, в которой выход фаз ферритов в кислой среде увеличивается, по сравнению со щелочной средой, от 8 до 25 масс. %, и *системы нитрата никеля*, в которой выход фазы феррита увеличивается от 8 до 18 масс. % при уменьшении скорости потока.

#### *Влияние анионной составляющей на процесс гальванокоагуляционного фазообразования*

В условиях гальванокоагуляционного процесса образование железо-кислородных фаз сопровождается осаждением основных солей железа и различных оксигидросолей, оксигидроксидов, оксидов и других соединений соответствующих металлов. В системе *хлорида цинка* идентифицируются ультрадисперсные фазы оксида цинка  $ZnO$ , хлоридов цинка  $\beta-ZnCl_2$ ,  $\gamma-ZnCl_2$  и железа  $FeCl_2$ ,  $FeCl_3$  и соединений типа  $Zn(OH)_2$  и  $ZnCl_2 \cdot 4Zn(OH)_2$ . Наличие в дисперсионной среде анионов  $NO_3^-$  и  $SO_4^{2-}$  вносит изменение в фазовый состав осадков и приводит к образованию ряда основных солей. В *системе нитрата цинка* образуются фазы кристаллогидратов  $Zn(NO_3)_2 \cdot kH_2O$  (где  $k = 4, 6, 8$ ). Их выход соотносится с выходом гетита, являющегося их вероятным коллектором. К второстепенным продуктам гальванокоагуляции можно отнести соединения  $Zn(NO_3)_2 \cdot H_2O$ ,  $Zn(NO_3)OH \cdot 2H_2O$  и  $Zn(NO_3)_2 \cdot 2Zn(OH)_2$ . В *системе сульфата цинка* происходит преимущественное образование сульфата гидрата цинка  $6Zn(OH)_2 \cdot ZnSO_4 \cdot 4H_2O$ .

Системы, содержащие катионы никеля и меди, характеризуются большим разнообразием фаз-включений, представленных кристаллогидратами основных солей меди, никеля и железа. В *медьсодержащих системах* выявлены оксиды

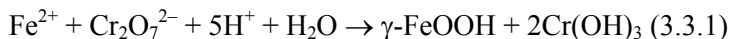
CuO, Cu<sub>2</sub>O, 6CuO·Cu<sub>2</sub>O и гидроксид Cu(OH)<sub>2</sub>, а в никельсодержащих – оксигидроксид NiOOH, гидроксид Ni(OH)<sub>2</sub> и оксиды NiO и Ni<sub>2</sub>O. Вероятными формами вхождения этих соединений в состав осадков является клатрирование в структуре оксидов железа и ферритов.

### 3.3.5. Извлечение хрома (VI) в процессе гальванокоагуляционного фазообразования

Несмотря на то, что гальванокоагуляционное обезвреживание хромсодержащих техногенных стоков с успехом применяли на протяжении 30 лет [89, 94], многокомпонентный состав промышленных вод существенно усложняет анализ процессов, проходящих в системе короткозамкнутых гальваноконтактов. В проведенном нами исследовании были определены оптимальные условия гальванокоагуляционного извлечения хрома (VI) из модельных растворов в зависимости от его концентрации в исходной дисперсионной среде и скорости потока раствора через барабанную камеру аппарата. Эксперимент проводили с использованием лабораторного устройства по методике, применявшейся для других модельных систем. Дисперсионной средой служили растворы K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> с концентрациями Cr(VI) 10, 50, 100 и 300 мг/дм<sup>3</sup> при рН<sub>исх</sub> = 4,5. В ходе эксперимента контролировали значения рН<sub>к</sub>, остаточное содержание Fe<sub>2</sub> и катионов Fe<sup>3+</sup>, Cr<sup>3+</sup> и Cr<sup>6+</sup>. На рис. 3.3.6 приведена логарифмическая зависимость конечных концентраций Cr<sup>3+</sup> от исходных концентраций Cr<sup>6+</sup> и длительности прохождения гальванокоагуляционного процесса.

Анализ полученных результатов дал основание выделить две стадии механизма извлечения хрома.

На *первой стадии* в системе гальваноконтактов проходит образование сорбционно-активного оксигидроксида железа – лепидокрокита γ-FeOOH, что сопровождается восстановлением Cr(VI) до Cr(III) и осаждением гидроксида Cr(OH)<sub>3</sub>.



Вторая стадия заключается во взаимодействии  $\text{Cr}(\text{OH})_3$  с катионами  $\text{Fe}^{2+}$  в щелочной среде, что требует непрерывного поступления  $\text{Fe}(\text{II})$  в зону реакции и может привести к образованию хромита:

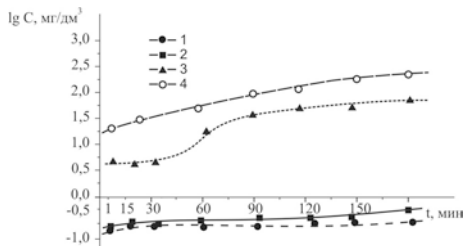
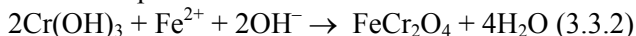


Рис. 3.3.6. Кинетические зависимости извлечения хрома (VI) от концентрации исходного раствора, мг/дм<sup>3</sup>: 1 – 10; 2 – 50; 3 – 100; 4 – 300.

При высоких исходных концентрациях  $\text{Cr}(\text{VI})$  в исследуемой системе наблюдалось только частичное прохождение первой стадии, что стало причиной накопления  $\text{Cr}(\text{OH})_3$  в составе пульпы. Поэтому, для соответствия требованиям ПДК, гальванокоагуляцию следует проводить при малых скоростях потока и невысоких исходных концентрациях  $\text{Cr}(\text{VI})$ , или последовательно использовать два гальванокоагуляционных аппарата.

### SUMMARY 3

The unfixed iron-carbon galvanic contacts system (galvanic coagulator) is characterized by a number of indicators, some of which can dynamically change during its operation, while other ones remain constant under any operating conditions of the system. The stationary state of the system corresponds to the conditions under which the yield ratio of oxides  $\sim 70$  wt.% and oxyhydroxides  $\sim 30$  wt.%, and the dispersion medium contains the minimum concentration of iron(II) aquahydroxoforms and sets neutral or slightly alkaline pH values. The flow rate and  $\text{pH}_{\text{in}}$  significantly affect to the precipitation of phase composition, but practically do not affect the pH value of the final solutions. The lepidocrocite, maghemite and magnetite phases are formed in the pulp under  $\text{FeSO}_4$  solutions passing through. Meanwhile iron ionized forms are almost completely bound into oxide-hydroxide compounds. The peculiarity of the  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  system is the fact that in the rapid formation of  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  hydroxide and the passage of the process of the dispersed precipitate formation in a solid-phase way, which takes much more time than the  $\text{FeSO}_4$  system. The presence of  $\text{Fe}^{3+}$  aquahydroxoforms in the solution leads to a decreasing in the productivity of the system and the predominant formation of goethite and magnetite phases. Additional  $\text{Fe}^{2+}$  cations injection into the system can increase the content of active components and have a positive effect on the binding pollutants process in wastewater. The phase composition of the ultrafine sediment formed during the galvanic coagulation of inorganic salts model solutions of zinc, nickel and copper determines the chemical composition and pH of the dispersion medium. Under all galvanic coagulation process conditions, the sediment contains 20-45 wt.% iron oxyhydroxides, while the content of goethite is almost twice the content of lepidocrocite. In dependence of the dispersion medium cationic component, the formations of zinc ferrite (franklinite)  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ , nickel ferrite (trevorite)  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  and two copper-containing ferrites: iron-copper spinel  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  and delafossite  $\text{CuFeO}_2$  are possible. For zinc- and nickel-containing systems, the ferrite phases yield is stable over the change of pH values and, on average, is about

25-35 wt.%. In copper-containing systems in the presence of chlorine and sulfate anions in a neutral environment, the ferrites yield is 25 wt.%, and in an acidic and alkaline environment is about 3-10 wt.%. The minimum ferrite yield (1.5-2.0 wt.%) is set for the copper nitrate system. The solution flow rate through the galvanic coagulator primarily determines the type of structures formed: a predominantly coagulation type structures are formed at  $p=0.25 \text{ dm}^3/\text{min}$ , and condensation-crystallization structures are formed at  $p=0.04 \text{ dm}^3/\text{min}$ . The most indicative of the flow rate affects the phase composition of *the copper sulfate system* sediments, in which the ferrite phases yield in an acidic medium increases, in comparison with an alkaline medium, from 8 to 25 wt. %, and the system of nickel nitrate, in which the ferrite phase yield increases from 8 to 18 wt. % with decreasing flow rate. Under the conditions of the galvanic coagulation process, the formation of iron-oxygen phases is accompanied by the precipitation of basic iron salts and various oxyhydroxosalts, oxyhydroxides, oxides and other compounds of the corresponding metals. *In the zinc chloride system*, ultrafine phases of zinc oxide, zinc and iron chlorides are identified. The presence of  $\text{NO}_3^{3-}$  and  $\text{SO}_4^{2-}$  anions in the dispersion medium leads to the number of basic salts formation. Systems containing nickel and copper cations are characterized by a wide variety of inclusion phases, represented by crystalline hydrates of basic copper, nickel and iron salts. The process of chromium binding in iron-carbon galvanic contact systems takes place in two stages. *At the first stage*, a sorption-active iron oxyhydroxide, lepidocrocite, is forming, and this process is accompanied by the reduction of Cr(VI) to Cr(III) and the precipitation of  $\text{Cr}(\text{OH})_3$  hydroxide. *The second stage* consists of the  $\text{Cr}(\text{OH})_3$  and  $\text{Fe}^{2+}$  cations interaction in an alkaline medium, which requires a continuous supply of Fe(II) to the reaction zone and can lead to the formation of chromite. At high initial Cr(VI) concentrations in the system, only the passage of the first stage was observed, this caused the  $\text{Cr}(\text{OH})_3$  accumulation in the pulp. Under such conditions, galvanic coagulation should be carried out at low flow rates and low initial concentration Cr(VI), or two galvanic coagulation devices should be used sequentially.

#### ГЛАВА 4.

### ФОРМИРОВАНИЕ ДИСПЕРСНЫХ ФАЗ В СИСТЕМАХ КОРОТКОЗАМКНУТОЙ ГАЛЬВАНОПАРЫ ЖЕЛЕЗО-УГЛЕРОД И ЕЕ ПОЛУЭЛЕМЕНТОВ

С целью исследования влияния короткозамкнутого гальванического контакта железо-углерод на формирование дисперсных фаз оксидов железа, оценки вероятности прохождения сопутствующих процессов, в частности, цементации, а также изучения влияния кислорода воздуха на фазовый состав, распределение и структуру дисперсных осадков, нами был проведен ряд экспериментов с использованием дополнительных устройств.

В частности, для визуализации процесса фазообразования в системе короткозамкнутой гальванопары было изготовлено лабораторное устройство, принципиальная схема которого приведена на рис. 4.1.1 а. Короткозамкнутый гальванокontakt создавала пара железного и углеродного полуэлементов, которые были скреплены между собой токонепроводящими зажимами и прилегли друг к другу всей площадью поверхности. Железный полуэлемент представлял собой диск диаметром 120 мм, изготовленный из стали марки Ст3. Углеродные полуэлементы были представлены кусочками кокса, разрезанными на прямоугольные параллелепипеды, размером 20 x 10 x 5 мм. Стальной диск (1) с закрепленным на его поверхности коксом (4), надетый на ось (2), вращался с помощью двигателя с редуктором (3) при скорости 2 об<sup>-1</sup>, погружаясь на 1/3 диаметра в раствор, налитый в кювету (6). В это время другие 2/3 поверхности диска приходили в контакт с воздухом. Формирование частиц железо-кислородных фаз проводили до перехода системы в стационарное состояние, которое достигалось в течение четырех суток.

Методически, перед каждым экспериментом полуэлементы гальванопары подвергались предварительной обработке: стальной диск отчищали от оксидной пленки, а поверхность кусочков кокса обновляли и шлифовали для обеспечения их плотного



контакта с поверхностью стального диска. Для сравнения, экспериментальные условия воспроизводили в системе одного железного полуэлемента гальванопары.

Непосредственно в ходе процесса фазообразования проводили визуальные наблюдения и описание состояния системы; отбирали образцы пленки приповерхностного слоя (ППС), определяли химический состав дисперсионной среды, измеряли водородный показатель. После окончания процесса фазообразования гальванопару высушивали на воздухе и послойно отделяли дисперсные фазы с ее поверхности для проведения дальнейших физико-химических исследований.

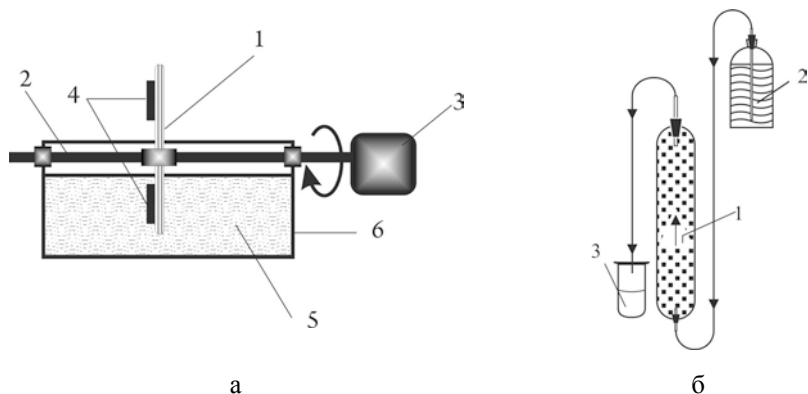


Рис. 4.1.1. Лабораторное оборудование для моделирования процессов гальванокоагуляционного фазообразования:

а – *дисковая установка*; условные обозначения: 1 – железный (Ст3) полуэлемент гальванопары; 2 – ось; 3 – двигатель с редуктором;

4 – углеродные (кокс) полуэлементы; 5 – раствор; 6 – кювета;

б – *колонный реактор*; условные обозначения: 1 – исходный раствор;

2 – колонка, заполненная скрапом и/или коксом; 3 – конечный раствор.

Исследование цементационного процесса осуществляли в колонном реакторе, схема которого приведена на рис. 4.1.1 б. Для загрузки колонки использовали: 1. смесь измельченного железного скрапа (Ст3) и углерода (кокса) в массовом соотношении 4:1, что

воспроизводило условия гальванокоагуляции; 2. измельченный железный скрап (Ст3); 3. кусочки кокса. Предварительную обработку составляющих гальванопары проводили аналогично подготовке смеси для заполнения барабанной камеры гальванокоагулятора.

Исследование процесса гальванокоагуляции растворов неорганических солей цинка, никеля и меди в системах на основе железа и углерода показало, что на состав, структуру и свойства частиц новообразованных фаз существенное влияние оказывает отношение стандартного электродного потенциала ( $E^0$ ) железа ( $Fe^0/Fe^{2+} = -0,44$  В) или компромиссного потенциала гальванопары ( $(-0,24) - (-0,38)$  В) к стандартному потенциалу металлов, катионы которых находятся в растворе. Факторами, вносящими коррективы в ход окислительно-восстановительного процесса для исследуемых систем, определены: химический состав и значение рН дисперсионной среды; концентрация раствора; окислительные или восстановительные условия в зоне реакции; состояние поверхности полуэлементов, их вещественный состав; природа веществ-активаторов и другие.

Таким образом, с точки зрения химизма взаимодействия гальванопары или ее железной составляющей с растворами неорганических солей цинка ( $Zn^0/Zn^{2+} = -0,72$  В), процесс фазообразования может проходить коррозионным путем, при котором в зону реакции поступают катионы  $Fe^{2+}$ .

Далее ионы железа окисляются, входят в состав первичных частиц или мицелл и трансформируются в дисперсные фазы оксидов с вовлечением их структуру катионов  $Zn^{2+}$ . При таком течении процесса главной фазой является ферришпинель, как правило, нестехиометрического состава, и оксигидроксиды железа. Дополнительно, при неблагоприятных условиях, в системе могут осаждаться оксид и гидроксид цинка, оксигидроксосоли железа и / или цинка различного состава и водосодержания (см. ГЛАВУ 3, подразделы 3.3.2 и 3.3.4).

Для никеля ( $Ni^0/Ni^{2+} = -0,25$  В) значение стандартного электродного потенциала приближено к компромиссному

потенциалу гальванопары, что делает маловероятным восстановление никеля до металла в условиях гальваноконтакта. В то же время, такой процесс вполне возможен на железной составляющей гальванопары, и, в первом приближении, определяется водородным показателем дисперсионной среды.

По значению стандартного электродного потенциала меди ( $\text{Cu}^0/\text{Cu}^{2+} = +0,34 \text{ В}$ ) восстановление медного порошка может проходить без осложнений как на железном полуэлементе гальванопары или стальном скрапе, так и на углеродных полуэлементах, создающих короткозамкнутую гальванопару. В то же время, при стандартных условиях дисперсная медь неустойчива и легко окисляется с образованием оксида меди, следовательно, в открытой системе фазовый состав конечного продукта определяют окислительно-восстановительные условия в зоне реакции.

В то же время, в растворах электроположительных, по отношению к железу, металлов механизм гальванокоагуляции принципиально меняется при наличии на поверхности железного полуэлемента окисленного слоя, например, фаз оксигидроксидов железа. В этом случае, процесс формирования поверхностных структур приобретает черты, сходные с процессом, характерным для цинксодержащих систем, что приводит к появлению в составе осадков частиц соответствующих ферритов. Именно на этом положении основывается предложенный нами метод ротационно-коррозионного диспергирования (РКД), который позволяет получать в системах на основе железа и сталей наноразмерные частицы ферришпинелей нестехиометрического состава – магнетит, допированный (легированный) катионами цинка, никеля, кобальта и меди [256, 257].

#### **4.1. Фазообразование в гальваноконтакте железо-углерод при свободном доступе окислителя в зону реакции**

Изучение гальванокоагуляционного процесса в открытой системе проводили с помощью дискового устройства (рис. 4.1 а). Дисперсионной средой служили вода и растворы неорганических солей цинка, никеля и меди с исходной концентрацией металлов

100 мг/дм<sup>3</sup> при значении рН<sub>исх</sub> = 6,5. Продолжительность процесса формирования фаз составила 24 ч.

#### 4.1.1. Система с водой

Переменный контакт короткозамкнутой гальванопары с воздухом и дисперсионной средой приводит к зарождению на поверхности металла частиц Fe (II)-Fe (III) слоистых двойных гидроксидов гидрокарбонатного состава GR(CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>). Такие структуры быстро окисляются на воздухе и трансформируются в лепидокрокит. При вращении гальванопары на поверхности раздела с дисперсионной средой происходит формирование пленки приповерхностного слоя (ППС), первичными структурами которой является ферригидрит. Наличие углеродных полуэлементов гальванопары способствует процессу деполяризации кислорода и насыщению приэлектродного пространства гидроксидом, что создает окислительные условия в зоне реакции. В такой системе продукты анодного растворения железа – аквагидроксиформы Fe (II) быстро окисляются и осаждаются в составе минеральных фаз структурного гамма-ряда – лепидокрокита и маггемита.



Лепидокрокит, слагающий пленку приповерхностного слоя, при доступе окислителя трансформируется в гетит, который, является наиболее устойчивой полиморфной модификацией оксигидроксидов железа. В целом, насыщение поверхностного слоя гидроксидом способствует формированию структур коагуляционного типа, которые легко удаляются с поверхности железного полуэлемента. С нашей точки зрения, при проведении процесса гальванокоагуляции, роль гальваноконтакта железо-углерод состоит в создании благоприятных условий для обновления поверхности железного полуэлемента путем «разрыхления» фаз поверхностного слоя. В частности, при вращении барабанной камеры и перемешивании железного скрапа и кокса фазы оксидов и оксигидроксидов железа счищаются с поверхности гальванопары и переходят в раствор. Таким образом,

в результате обновления поверхности гальванопар формирование структур может продолжаться до значительного снижения массы железной составляющей вследствие ее анодного растворения.

В системе железной составляющей на поверхности металла образуется плотный слой дисперсного магнетита, который может быть удален с нее лишь под действием механических сил. В таких условиях обновление поверхности железа затруднено, в результате чего процесс анодного растворения и фазообразования со временем прекращается.

Схематически фазовое распределение в системе гальванопары и ее железного полуэлемента приведено на рис. 4.1.2. В первом приближении, фазовый состав и структура минеральных фаз обусловлена диффузией катионов железа от поверхности железного полуэлемента в зону реакции и диффузией кислорода через слой новообразованных фаз, к поверхности железа. В минеральных фазах, образованных на поверхности стали (железного полуэлемента) четко прослеживается изменение соотношения атомов Fe и O. Так, во внешнем (оксигидроксидном) слое один катион  $Fe^{3+}$  связан с двумя анионами  $O^{2-}$ ; в среднем (оксидном) слое два катиона  $Fe^{3+}$  связываются с тремя анионами  $O^{2-}$ ; а на поверхности (в магнетитовом слое) три катиона железа, из которых один имеет степень окисления (2+), входят в соединение с четырьмя анионами  $O^{2-}$ . В гальваноконтакте соотношение двух катионов  $Fe^{3+}$  и трех анионов  $O^{2-}$  сохраняется во всех слоях, за исключением ППС, где оно составляет 1 ( $Fe^{3+}$ ): 2 ( $O^{2-}$ ).

При вращении гальванопары в водной среде на поверхность углерода проходит адгезия пленки оксигидроксидов железа, а вокруг углеродных полуэлементов (кокса) и под ними интенсивно формируются частицы лепидокрокита и маггемита.

Химический состав конечных растворов представлен в Таблице 4.1.1. В системе железного полуэлемента в растворе происходит накапливание катионов  $Fe^{2+}$  до концентраций  $\sim 38$  мг/дм<sup>3</sup>, а в системе короткозамкнутой гальванопары все ионизированное железо переходит в состав минеральных фаз: его остаточные концентрации не превышают 0,5 мг/дм<sup>3</sup>.

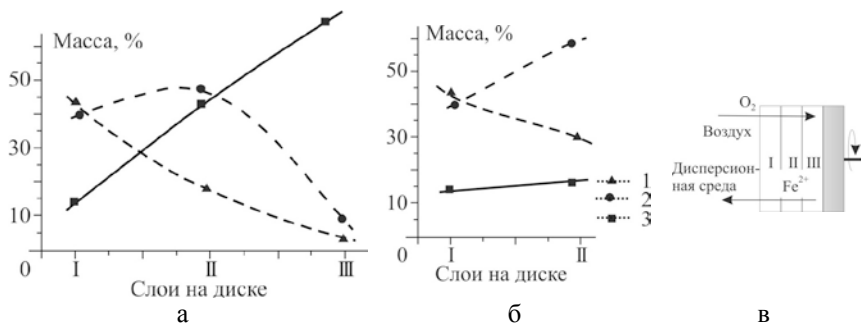


Рис. 4.1.2. Послойное распределение железо-кислородных фаз в системах железного полуэлемента (а) и гальванопары железо-углерод (б). На рис. (в) показано направление диффузии катионов железа и кислорода. Цифрами обозначены слои: I – оксигидроксидный (лепидокрокит  $\gamma$ -FeOOH); II – оксидный (маггемит  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>); III – ферритный (магнетит Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>).

#### 4.1.2. Цинксодержащие системы

##### Система ZnCl<sub>2</sub>

На начальной стадии процесса фазообразования в открытой системе гальванопары железо-углерод, контактирующей с раствором ZnCl<sub>2</sub>, наблюдалось зарождение первичных частиц Fe (II)-Fe (III) СДГ гидрокарбонатного состава, которые в течение 30-40 мин окислялись до лепидокрокита. Толщина оксигидроксидного слоя увеличивалась на участках, удаленных от поверхности углерода. Под внешним слоем оксигидридов железа был обнаружен слой ферришпинели, представленный маггемитом и ферритом цинка. После высушивания гальванопары частицы ферришпинели легко отделялись от поверхности железа. В системе железного полуэлемента тоже проходило формирование внешнего оксигидроксидного и среднего – ферритно-маггемитового слоев, но, дополнительно, на поверхности железа развилась плотная магнетитовая пленка.

Таблица 4.1.1.

Химический состав дисперсионной среды после контакта короткозамкнутой гальванопары и ее железной составляющей с водой и растворами неорганических солей тяжелых металлов

Полуэлементы гальванопары	Химический состав конечных растворов				
	$c(\text{Fe}_2^+)$ , мг/дм <sup>3</sup>	$c(\text{Fe}^{3+})$ , мг/дм <sup>3</sup>	* $c(\text{Me}^{2+})$ , мг/дм <sup>3</sup>	** $c(\text{A}^n)$ , мг/дм <sup>3</sup>	pH <sub>к</sub>
Система с водой					
Fe <sup>0</sup> (Ст3)	38	1,2	-	-	6,9
Fe <sup>0</sup> (Ст3)-С	0,43	н/о	-	-	6,5
Система ZnSO <sub>4</sub>					
Fe <sup>0</sup> (Ст3)	1,6	0,28	0,25	-	6,6
Fe <sup>0</sup> (Ст3)-С	н/о	н/о	10,0	-	6,6
Система ZnCl <sub>2</sub>					
Fe <sup>0</sup> (Ст3)	72	н/о	10	н/о	5,3
Fe <sup>0</sup> (Ст3)-С	н/о	н/о	80	н/о	6,1
Система Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>					
Fe <sup>0</sup> (Ст3)	53	0,3	10	н/в	3,6
Fe <sup>0</sup> (Ст3)-С	3,2	н/о	8	н/в	5,3
Система NiSO <sub>4</sub>					
Fe <sup>0</sup> (Ст3)	17,5	0,02	21,4	83,7	6,7
Fe <sup>0</sup> (Ст3)-С	17,5	0,04	5,4	82,3	6,8
Система NiCl <sub>2</sub>					
Fe <sup>0</sup> (Ст3)	12,5	0,2	12,0	1,0	5,2
Fe <sup>0</sup> (Ст3)-С	14,0	0,58	16,4	2,4	6,1
Система Ni(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>					
Fe <sup>0</sup> (Ст3)	12,5	0,3	16,5	78,4	6,6
Fe <sup>0</sup> (Ст3)-С	10,0	0,02	18,3	65,1	5,9
Система CuSO <sub>4</sub>					
Fe <sup>0</sup> (Ст3)	6,9	0,03	0,63	133,3	5,3
Fe <sup>0</sup> (Ст3)-С	6,9	0,02	1,12	113,6	5,1
Система CuCl <sub>2</sub>					
Fe <sup>0</sup> (Ст3)	27,7	4,9	1,78	0,5	5,0
Fe <sup>0</sup> (Ст3)-С	37,5	3,9	0,8	0,5	5,8
Система Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>					
Fe <sup>0</sup> (Ст3)	35	1,1	12,6	116	5,5
Fe <sup>0</sup> (Ст3)-С	14	0,3	3,4	126	5,7

\* – конечная концентрация катионов, соответственно, Zn<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup>,

\*\* – конечная концентрация анионов, соответственно, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, Cl<sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>.

По типу образующихся структур, конечный состав продуктов фазообразования в системе  $ZnCl_2$  аналогичен системе с  $H_2O$ , однако катионы  $Zn^{2+}$  извлекались из растворов только на 20 %. Полученный результат указывает на то, что, в системах на основе железа и углерода, не обеспечивается ферритное соотношение катионов в структуре ферришпинели, при котором на 1 катион  $Me^{2+}$  приходится 2 катиона  $Fe^{3+}$ . Нарушение ферритного соотношения характерно также для частиц, синтезированных на поверхности стального электрода методом ротационно-коррозионного диспергирования в присутствии солей кобальта, цинка и никеля [256, 257].

### Система $ZnSO_4$

Прохождение процесса формирования фаз в системе сульфата цинка проходит иначе. На начальной стадии в поверхностном слое образуются устойчивые структуры  $Zn(II)$ - $Fe(II/III)$  СДГ гидросульфатного состава, которые могут разрушаться и превращаться в оксиды при температурах свыше  $600\text{ }^\circ\text{C}$  [258]. Именно в составе этой фазы фиксируется наибольшее количество катионов цинка – остаточное содержание  $Zn^{2+}$  в растворе не превышает  $0,25\text{ мг/дм}^3$ . Средний слой представлен фазами со структурой ферришпинели, а пленка приповерхностного слоя – хорошо окристаллизованными чешуйками лепидокрокита, отличающимися стекляннным блеском и совершенной спайностью по плоскости прилегания к поверхности диска. Вероятно, в условиях гальваноконтакта развитие фазы  $Zn(II)$ - $Fe(II/III)$  СДГ проходит менее интенсивно, что проявляется в увеличении конечной концентрации катионов  $Zn^{2+}$  до  $10\text{ мг/дм}^3$ .

### Система $Zn(NO_3)_2$

Процесс зародышеобразования в системе гальваноконтакта начинается с формирования  $GR(CO_3^{2-})$  и его твердофазного превращения в лепидокрокит. За 2 часа в состав поверхностного слоя входят структуры ферришпинели – маггемит и феррит цинка. Аналогично системе сульфата цинка, пленку приповерхностного



слоя образуют плотные пластинчатые агрегаты лепидокрокита. Относительное количество этой фазы уменьшается вокруг углеродных полуэлементов. Образование так называемой «зеленой ржавчины» и / или фазы  $\text{GR}(\text{CO}_3^{2-})$  можно легко проследить на железном полуэлементе гальванопары, который в первые минуты контакта с раствором  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$  приобретает яркий зеленый цвет. Преобразование таких соединений по механизму растворения - переосаждения приводит к появлению кристаллической фазы цинксодержащей ферришпинели. Система достигает стационарного состояния после образования плотной ППС, состоящей из ультрадисперсных частиц лепидокрокита. Для обеих систем остаточные концентрации катионов  $\text{Zn}^{2+}$  находятся в пределах 8-10 мг/дм<sup>3</sup>, но при наличии одного железного полуэлемента  $\text{c}(\text{Fe}^{2+})$  в дисперсионной среде достигает 53 мг/дм<sup>3</sup>.

Таким образом, на основании полученных данных, приходим к выводу, что в системах хлорида и нитрата цинка на поверхности железного полуэлемента формируется плотный слой магнетита, который усложняет анодное растворение железа и замедляет развитие оксидно-гидроксидных фаз. В условиях гальванического контакта железо-углерод в поверхностном слое формируются структуры коагуляционного типа, в которых железо находится исключительно в степени окисления (+3). В таких условиях может проходить адагуляция (взаимная коагуляция) лепидокрокита и маггемита. Связывание катионов  $\text{Zn}^{2+}$  из хлоридного и нитратного растворов происходит за счет формирования частиц ферришпинели нестехиометрического состава. В системе сульфата цинка главной фазой, фиксирующей катионы цинка, является  $\text{Zn}(\text{II})\text{-Fe}(\text{II/III})$  СДГ. При наличии гальваноконтакта для всех систем связывание катионов железа в оксидно-гидроксидные соединения проходит до остаточных концентраций  $< 1$  мг/дм<sup>3</sup>, в то время как в системы железного полуэлемента конечные  $\text{c}(\text{Fe}^{2+})$  достигают 72 мг/дм<sup>3</sup>. Максимальная масса осадка была получена в системе  $\text{ZnCl}_2$ , вероятно, из-за каталитического влияния анионов хлорида на коррозионный процесс.

### 4.1.3. Никельсодержащие системы

При контакте железного полуэлемента с растворами неорганических солей никеля состав первичных частиц определяется исходной концентрацией катионов  $Ni^{2+}$ . При низких концентрациях первичной фазой становятся Fe (II)-Fe (III) СДГ гидрососульфатного или гидроксокарбонатного состава (Green Rust), при высоких – кластеры металлического никеля. В обоих случаях восстановителем выступают катионы  $Fe^{2+}$ , которые входят в структуру Green Rust или поступают в зону реакции вследствие анодного растворения железа. В то же время, при активировании поверхности железного полуэлемента раствором серной кислоты и его переносе в раствор хлорида никеля, после промывки водой, восстановления  $Ni^0$  не происходит, а первичными поверхностными фазами становятся Ni (II)-Fe (II/III) СДГ.

#### Система $NiCl_2$

Наличие на поверхности железного полуэлемента первичных частиц железо-кислородных фаз в системе хлорида никеля прослеживается лишь в течение 10-15 мин контакта, после чего начинается процесс восстановления никеля, который длится около 30 мин. В такой системе образования ППС не происходит. После высушивания железного полуэлемента на воздухе дисперсный никель покрывается слоем железооксидных фаз, в состав которых входят ферришпинель и лепидокрокит. В системе гальванопары железо-углерод на поверхности восстановленного никеля выделяются два слоя железо-кислородных фаз, аналогичных фазам железного полуэлемента, но с меньшим размером частиц.

#### Система $NiSO_4$

Ходом процесса фазообразования система *сульфата никеля* сходна с системой *хлорида никеля*, но восстановление  $Ni^0$  продолжается почти 6 ч. Пленку приповерхностного слоя слагают частицы гетита, образование которых обусловлено окислением катионных или мицеллярных форм Fe (II), поступивших в зону

реакции вследствие протекания окислительного процесса. Высушивание железного полуэлемента на воздухе приводит к формированию на слое восстановленного никеля дисперсных частиц ферришпинели сферической формы – смеси магнетита, маггемита и феррита никеля. Во внешнем слое обнаружены пластинчатые частицы лепидокрокита и сферические частицы маггемита. Процессы образования фаз в гальваноконтакте и в системе железного полуэлемента схожи. Отличие заключается в структуре самой ППС гальванопары, которая характеризуется меньшей плотностью и дисперсностью частиц.

### Система Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>

В системе *нитрата никеля* зародышевой фазой, образующейся на поверхности железного полуэлемента, выступает гидросокарбонатный Green Rust, который может служить восстановителем не только катионов никеля, но и анионов нитрата [259]. Данная система характеризуется наибольшей массой железо-кислородных фаз и развитием пленки приповерхностного слоя, в состав которой входит гетит и лепидокрокит. При наличии гальваноконтакта железо-углерод на поверхности металлического никеля тоже образуется слой ферришпинели, перекрытый внешним слоем лепидокрокита и маггемита.

Таким образом, формирование частиц железо-кислородных фаз в никельсодержащих системах начинается только после восстановления на поверхности железа до 80 % никеля. По фазовому составу осадки идентичны, но в условиях гальваноконтакта частицы минеральных фаз отличаются большим размером.

Анализ химического состава дисперсионной среды, проведенный после перехода систем в стационарное состояние (Таблица 4.1.1), свидетельствует о накоплении в ней катионов Fe<sup>2+</sup> от 10 до 17,5 мг/дм<sup>3</sup>, независимо от наличия или отсутствия углеродных полуэлементов. Снижение концентрации Ni<sup>2+</sup> в системах NiCl<sub>2</sub> и Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> проходит в 5-8 раз, а в системе NiSO<sub>4</sub>, при наличии гальваноконтакта, почти в 20 раз. Однако, в

отсутствии гальваноконтакта остаточное содержание никеля в системе  $\text{NiSO}_4$  равно  $21 \text{ мг/дм}^3$ . Анионы хлорида извлекаются на 95 % от исходной концентрации, а анионы нитрата и сульфата – только на 30 %.

#### *4.1.4. Медьсодержащие системы*

##### Система $\text{CuSO}_4$

Восстановление меди на поверхности железного полуэлемента из сульфатсодержащего раствора проходит согласно классическому взаимодействию железного гвоздя с раствором медного купороса и сопровождается поступлением в дисперсионную среду катионов  $\text{Fe}^{2+}$ .

При контакте железного диска с раствором  $\text{CuSO}_4$  восстановление металлической меди наблюдается в центральной части диска, а растворение железа – по его периферии [254]. При наличии углеродных полуэлементов восстановление меди распространяется на всю поверхность железа, при этом роль катодных и анодных участков играют дефекты поверхности стали 3. После высушивания гальванопары на воздухе под внешним слоем оксигидроксидов железа и ферришпинели обнаруживается слой соединений оксида меди, формирующих игольчатые агрегаты черного цвета. По данным РФА, восстановленная медь в течение суток переходит в сложный оксид  $6\text{CuO} \cdot \text{Cu}_2\text{O}$ .

Для определения влияния водородного показателя на процесс фазообразования в системе  $\text{CuSO}_4$  эксперимент был проведен при значении  $\text{pH}_{\text{исх}} = 10,4$ . В таких условиях восстановления меди не происходило, а поверхностные структуры были представлены внутренним слоем ферришпинели нестехиометрического состава и внешним слоем оксигидроксидов железа и кристаллогидратов сульфата меди.

##### Система $\text{CuCl}_2$

В отличие от системы  $\text{CuSO}_4$ , в системе  $\text{CuCl}_2$  восстановление металлической меди на поверхности железного полуэлемента не происходило. После высушивания диска было выделено два слоя:

внешний, составленный агрегатами оксигидроксидов железа и ферришпинели, и внутренний, представленный плотной пленкой магнетита, которая прочно удерживалась на поверхности стали. В то же время, в кювете наблюдалось осаждение рыхлого осадка – смеси лепидокрокита и гетита. В условиях гальваноконтакта фазы ферришпинели формировали игольчатые агрегаты.

### Система $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$

В системе нитрата меди восстановление металлической меди проходило на дефектах поверхности железного полуэлемента. После высушивания диска были отделены внешний слой, представленный агрегатами лепидокрокита с примесью ферришпинели, и внутренний плотный слой магнетита. Пленка приповерхностного слоя была сформирована окристаллизованным гетитом. В условиях гальваноконтакта и железного полуэлемента фазовый состав осадков одинаковый. Но в первом случае размер частиц – больше, а структура осадка – рыхлее.

Извлечение катионов меди в процессе гальванокоагуляции реализуется по окислительно-восстановительному механизму. В отличие от никельсодержащих систем, дисперсные частицы восстановленной меди в течение суток окислялись до оксида. Влияние углеродной составляющей проявлялось в образовании рыхлых слоев минеральных фаз с частицами и агрегатами большего размера по сравнению с фазами, сформировавшимися в системе железного полуэлемента.

По данным химического анализа, в дисперсионной среде медьсодержащих систем концентрация  $\text{Fe}^{2+}$  составила 37 мг/дм<sup>3</sup>. Наиболее высокие остаточные концентрации  $\text{Cu}^{2+}$  присущи системе  $\text{CuCl}_2$ . Анионы нитрата и сульфата извлекаются на 30 %, а анионы хлорида – на 95 %, что согласуется с данными, полученными для других систем. Значения  $\text{pH}_k$  варьирует в диапазоне от 5 до 5,7.

На рис. 4.1.3 приведены типичные дифрактограммы дисперсных фаз, образованных в системе короткозамкнутой гальванопары железо-углерод и на поверхности железного

полуэлемента. Во всех осадках наличествует лепидокрокит и ферришпинель, к которой относятся фазы маггемита, магнетита и феррита соответствующих металлов. В зависимости от химического состава дисперсионной среды, частицы минеральных фаз отличаются размерами, степенью кристалличности и относительным содержанием в составе осадка, что иллюстрирует ширина и интенсивность характеристических пиков на дифрактограммах.

Хорошо окристаллизованный лепидокрокит получен в системах *сульфата меди* (рис. 4.1.3 д) и *хлорида цинка* (рис. 4.1.3 а), а плотный магнетит – в системе *хлорида меди* (рис. 4.1.3 е). Фаза гетита присутствует в осадках систем *нитрата* и *сульфата никеля* (Рис. 4.1.3 в, Рис. 4.1.3 г) и системы *сульфата меди* (рис. 4.1.3 д). На дифрактограммах образцов, полученных в системах *сульфатов цинка* (рис. 4.1.3 б) и *никеля* (рис. 4.1.3 г), проявляются четкие рефлексы *Me(II)-Fe(II/III)* слоистых двойных гидроксидов гидрокосульфатного состава.

На рис. 4.1.4 представлены данные термогравиметрических исследований образцов, полученных в системах *сульфата* и *хлорида никеля*. На кривых ДТА проявляются типичные для железо-кислородных структур экзотермические эффекты, сопровождаемые потерей массы (кривые ДТГ) при температурах 100 и 270 °С. Они относятся к удалению адсорбционной и кристаллизационной воды, соответственно. В то же время, в системе *сульфата никеля* дополнительный эффект прослеживается при температурах 650-750 ° С, что может быть отнесено к разложению сульфатов и полному разрушению кристаллической решетки *Ni(II)-Fe(II/III)-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>* СДГ.

Разрушение структуры СДГ смешанного железно-никелевого состава сопровождается дополнительной потерей до 30 % массы, о чем свидетельствует перегиб на кривой ТГ. Аналогичные зависимости были получены нами для цинксодержащей системы [260]. Показательно, что в системе сульфата меди фаза СДГ смешанного железно-медного состава обнаружена не была [261].

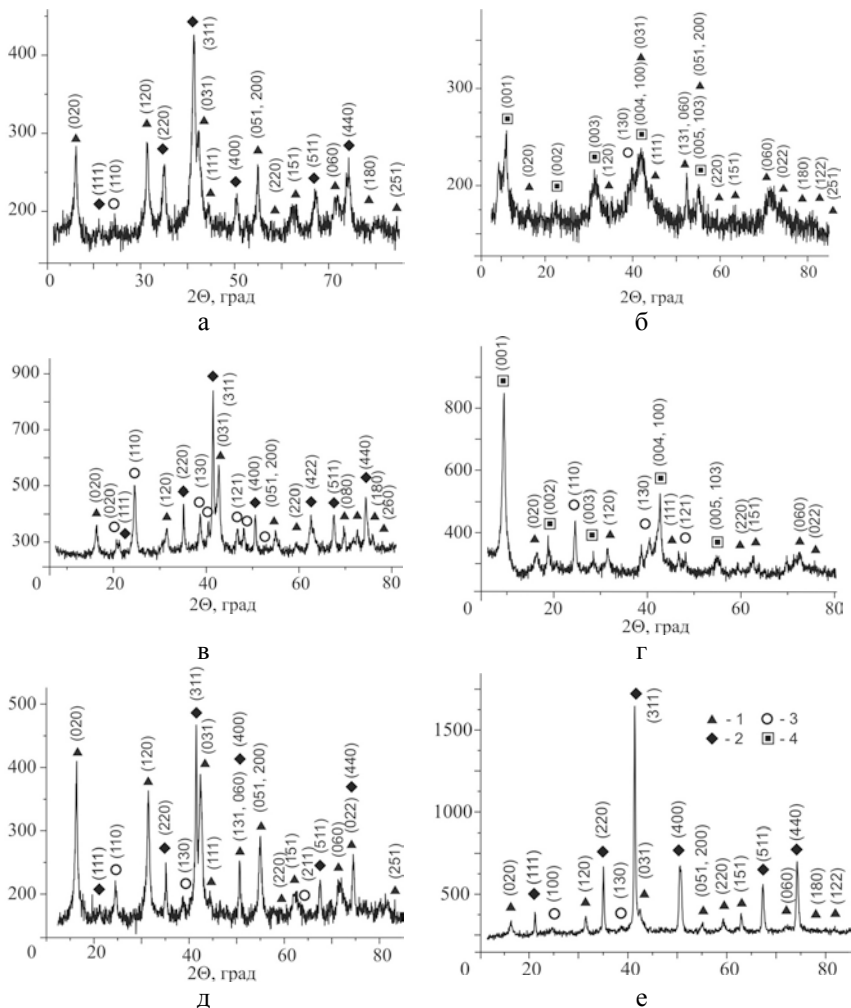


Рис. 4.1.3. Дифрактограммы минеральных фаз, полученных в открытых системах на основе железа при контакте с растворами: а –  $\text{ZnCl}_2$ ; б –  $\text{ZnSO}_4$ ; в –  $\text{Ni(NO}_3)_2$ ; г –  $\text{NiSO}_4$ ; д –  $\text{CuSO}_4$ ; е –  $\text{CuCl}_2$ . Цифрами обозначены фазы: 1 – лепидокрокита; 2 – ферришпинели (магнетит, маггемит, феррит); 3 – гегита; 4 –  $\text{Me(II)-Fe(II/III)}$  СДГ гидроксосульфатного состава.

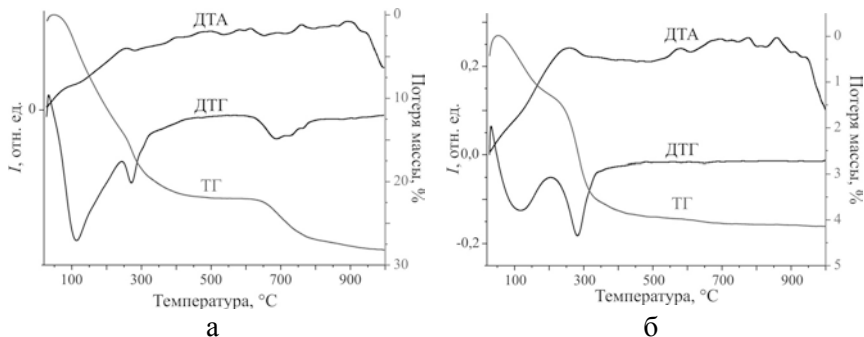


Рис. 4.1.4. Результаты термогравиметрического исследования образцов, полученных в системах на основе железа при контакте с растворами: 1 – NiSO<sub>4</sub>; 2 – NiCl<sub>2</sub>.

Представление о типичной морфологии структур, которые образуются в системах на основе железа, дают СЭМ изображения (рис. 4.1.5). Лепидокрокит пленки приповерхностного слоя образуется в форме пластинок микронных размеров, что иллюстрируют микрофотографии образцов, полученных в системах *нитратов цинка* (рис. 4.1.5 а) и *никеля* (рис. 4.1.5 б). Сферические частицы нанометровых размеров, на этих же изображениях, принадлежат ферришпинели, вероятно, маггемиту. Поверхностный слой гидрокарбонатных Ni (II)-Fe (II/III) СДГ, образовавшийся на поверхности железа в системе *хлорида никеля*, представлен на (рис. 4.1.5 в). Морфология частиц и агрегатов ферришпинели этой же системы – на рис. 4.1.5 г. Агрегаты лепидокрокита, формирующие рыхлую пленку приповерхностного слоя в системе *сульфата меди*, показаны на рис. 4.1.5 д, а поверхностный слой магнетита, формирование которого прошло в системе *хлорида меди*, изображен на рис. 4.1.5 е.



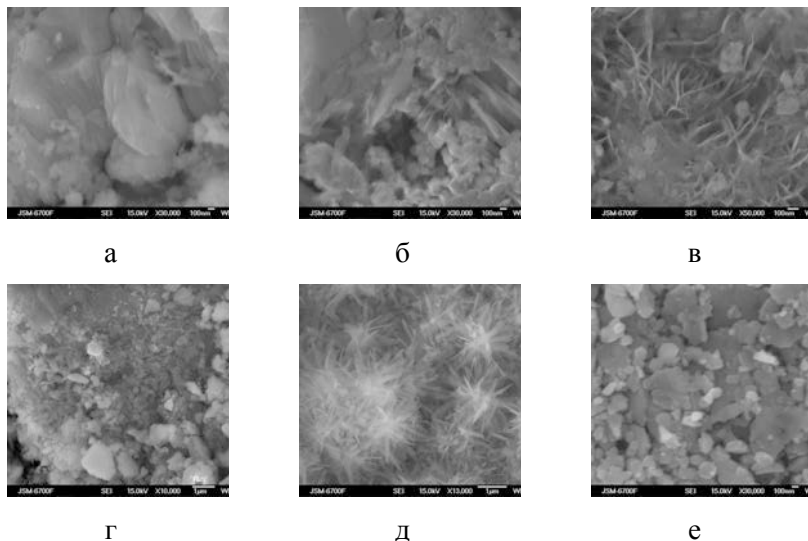
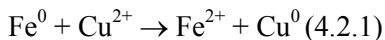


Рис. 4.1.5. СЭМ изображения поверхностных структур, полученных в системах на основе железа при их контакте с растворами: а –  $Zn(NO_3)_2$  (ППС, пластинки лепидокрокита и сферические частицы ферришпинели); б –  $Ni(NO_3)_2$  (ППС, лепидокрокит и ферришпинель); в –  $NiCl_2$  (ПС, гидросокарбонатный Green Rust); г –  $NiCl_2$  (ферришпинель); д –  $CuSO_4$  (ППС, лепидокрокит); е –  $CuCl_2$  (ферришпинель).

## 4.2. Цементационное восстановление меди в системе железного полуэлемента

Цементационное восстановление катионов  $Cu^{2+}$  из водных растворов на металлическом железе проходит по окислительно-восстановительной реакции (4.2.1), продуктами которой являются высокодисперсная металлическая медь и катионы  $Fe^{2+}$ , которые насыщают дисперсионную среду.



При этом катионы  $Cu^{2+}$ , которые остались в растворе, могут служить катализатором окисления  $Fe^{2+}$  [262, 263]. Следовательно, при наличии катионов  $Fe^{2+}$  и  $Cu^{2+}$  и значении водородного

показателя  $> 2,5$ , в дисперсионной среде может проходить дополнительная окислительно-восстановительная реакция (4.2.2), при которой возникают благоприятные условия зарождения и формирования оксидно-гидроксидных соединений железа (II) и железа (III).



Традиционно, при обезвреживании техногенных растворов процесс цементации проводят с использованием одной железосодержащей составляющей, которая самопроизвольно делится на локальные анодные и катодные зоны. При этом, окислительно-восстановительная реакция пространственно разделена: восстановление меди проходит на многочисленных катодных участках поверхности стали, а растворения железа, соответственно, на анодных [71]. При наличии короткозамкнутой гальванопары железо-углерод, о чем говорилось выше, восстановление меди может проходить не только на поверхности железного полуэлемента, но и в самом гальваноконтакте.

Как правило, при проведении цементационного процесса в промышленных условиях, контролируют состояние поверхности металла-цементатора, химический состав и значение pH исходного раствора, наличие в нем поверхностно-активных и других веществ и компонентов.

В классических монографиях [71, 264] освещены оптимальные условия проведения цементации и показано влияние дополнительных факторов на обменные процессы.

В частности, на пористость дисперсного осадка и скорость цементации влияет исходная концентрация  $\text{Cu}^{2+}$ : чем она выше, тем быстрее заканчивается процесс восстановления меди в результате перекрытия поверхности железа ее плотным осадком. При этом, процесс должен проходить в кислой среде ( $\text{pH} = 3$ ); в других условиях эффективность цементации снижается.

#### *4.2.1. Цементация меди на железной составляющей гальванопары*

Влияния анионной составляющей медьсодержащих растворов, их концентрации и значения pH на процесс контактного обмена –

вытеснение меди катионами  $\text{Fe}^{2+}$  при растворении скрапа, было исследовано с использованием колонного реактора (рис. 4.1.1 б) без доступа окислителя в зону реакции, для чего колонку заполняли медьсодержащим раствором и оставляли в статических условиях на определенное время. Модельными дисперсионными средами были выбраны растворы сульфата, хлорида и нитрата меди в диапазоне  $c(\text{Cu}^{2+})$  от 10 до  $10^4$  мг/дм<sup>3</sup>. Водородный показатель дисперсионной среды был равен 3, 6 и 8 [265].

Результаты химического анализа конечных растворов, полученных при проведении процесса цементации, представлены в Таблице Д1, ПРИЛОЖЕНИЯ Д. Из приведенных данных видно, что во всех исходных условиях растворы, полученные после проведения цементации, обогащаются катионами железа. В кислой дисперсионной среде коррозионный процесс проходит интенсивнее. При этом на окисление  $\text{Fe}^{2+}$  могут каталитически влиять анионы  $\text{NO}_3^-$  [262], а на ускорение катодного процесса – анионы  $\text{SO}_4^{2-}$  [263]. Минимальную остаточную концентрацию  $c(\text{Cu}^{2+}) = 1,5$  мг/дм<sup>3</sup> получили при цементации меди из раствора  $\text{CuSO}_4$  при  $c(\text{Cu}^{2+})$  10 и 100 мг/дм<sup>3</sup> и значении  $\text{pH}_{\text{исх}} = 6$ . В то же время, даже при минимальных исходных концентрациях меди, ее содержание в конечных растворах превышало требования ПДК вод, которые могут поступать в городскую канализационную сеть.

Преимуществами цементационного восстановления меди на железном скрапе из раствора  $\text{CuSO}_4$  без доступа кислорода воздуха является возможность получения дисперсного порошка меди и неблагоприятные условия для его окисления. Среди отрицательных факторов следует выделить накопление катионов  $\text{Fe}^{2+}$  в конечных растворах до сверхкритических концентраций, что требует дополнительных мер по их обезвреживанию и накапливание в конечных растворах катионов меди и анионов, которые, в условиях гальванокоагуляции, частично фиксируются структурой нерастворимых соединений железа. В отличие от гальванокоагуляционного процесса, цементация не приводит к нейтрализации раствора. В целом, цементационный процесс характеризуется рядом недостатков, что, в конечном итоге,

препятствует его широкому внедрению при обезвреживании техногенных растворов и отработанных электролитов.

#### *4.2.2. Цементационное восстановление меди в системе короткозамкнутой гальванопары железо-углерод*

В отличие от системы железного полуэлемента, цементация меди в колонном реакторе, загруженном измельченным железным скрапом и углеродом, проходит на обоих полуэлементах гальванопары. Наличие в составе загрузки углерода, который играет роль катода, приводит к непрерывному насыщению зоны реакции гидроксидом. В такой системе возникают благоприятные условия окисления частиц металлической меди и катионов  $\text{Fe}^{2+}$ . Последнее приводит к связыванию железа в частицы минеральных фаз. По данным РФА, в растворе, который прошел через цементационное устройство в системе гальванопары, находятся частицы ферришпинели (маггемита) и оксигидроксидов железа (гетита и лепидокрокита), а также медьсодержащие фазы –  $\text{Cu}_2\text{SO}_4(\text{OH})_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$ . Согласно фазовому распределению осадков, содержание оксидов и оксигидроксидов железа составляет ~70 масс. %, а медьсодержащих фаз, соответственно, ~30 масс. %. Об интенсивности формирования частиц оксигидроксидов и оксидов железа при цементации меди в условиях гальваноконтакта свидетельствуют концентрационные кинетические зависимости, представленные на рис. 4.2.1. При значении  $\text{pH}_{\text{исх}} = 3$  содержание катионов железа в дисперсионной среде практически не меняется и составляет ~ 2 мг/дм<sup>3</sup>, а при значении  $\text{pH}_{\text{исх}} = 6$  оно увеличивается в течение часа только до 6 мг/дм<sup>3</sup>.

Таким образом, в системе гальванопары практически все ионизированное железо окисляется и переходит в состав новообразованных фаз, которые, вероятно, перекрывают поверхность полуэлементов и препятствуют прохождению цементации. В кислой среде остаточные концентрации меди составляют 35-50 мг/дм<sup>3</sup>, а в нейтральной – 15-20 мг/дм<sup>3</sup>.

Следовательно, чем меньше  $\text{Fe}^{2+}$  остается в дисперсионной среде, тем больше в ней остаточное содержание катионов  $\text{Cu}^{2+}$ .

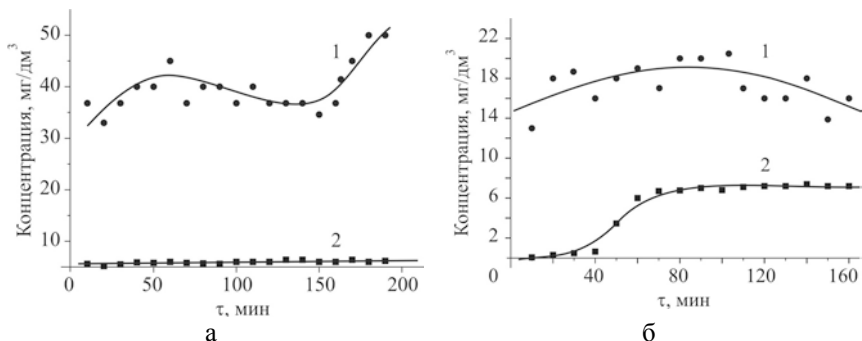


Рис. 4.2.1. Кинетические зависимости концентраций ( $\text{mg/dm}^3$ ) катионов: 1 –  $\text{Cu}^{2+}$ , 2 –  $\text{Fe}^{2+}$  в дисперсионной среде при значениях  $\text{pH}_{\text{исх}}$ : а – 3; б – 6.

#### 4.2.3. Влияние химического состава углерода на процесс цементации меди в условиях гальваноконтакта

Влияние природы углеродного (коксового) полуэлемента, контактирующего с железной составляющей, на процесс цементации меди иллюстрирует Таблица 4.2.1. В ней приведены данные химического анализа дисперсионной среды после удаления меди из растворов  $\text{CuSO}_4$  с исходной концентрацией  $\text{Cu}^{2+} = 100 \text{ mg/dm}^3$  и значением  $\text{pH}_{\text{исх}} = 6$  при использовании чистого углерода (*серия А*) и углерода, обогащенного серой (*серия Б*).

При проведении цементационного процесса состав углеродного полуэлемента гальванопары влияет на структуру и массу осадка: в первом случае (*серия А*) образуется рыхлый осадок, состоящий преимущественно из фазы гетита в форме крупных глобул, а во втором (*серия Б*) – смесь гетита и лепидокрокита с примесью частиц меньших размеров. Фазовое распределение свидетельствует о том, что в осадках *серии А* содержится 75 масс. % железо-кислородных соединений и, соответственно, 25 масс. % медьсодержащих, а в образцах *серии Б*

– 80 масс. % железо-кислородных соединений и 20 масс. % медьсодержащих.

Таблица 4.2.1.

Влияние состава углеродного полуэлемента на химический состав конечных растворов, полученных при цементации меди

Тип углерода	$c(\text{Fe}_2)$ , мг/дм <sup>3</sup>	$c(\text{Fe}^{3+})$ , мг/дм <sup>3</sup>	$c(\text{Cu}^{2+})$ , мг/дм <sup>3</sup>	$c(\text{SO}_4^{2-})$ , мг/дм <sup>3</sup>	Значение $\text{pH}_k$
Значение $\text{pH}_{\text{исх}} = 6$					
Серия А	0,7-9,6	н/о	н/о	1,9-3,3	7,5-6,3
Серия Б	10,7-17,5	н/о	0,35-0,83	0,2-1,6	6,1
Растворы после промывания колонки					
Серия А	0,86-1,4	0,3-0,8	0,02-0,17	0,12-0,27	6,5
Серия Б	1,25-5,8	0,48-1,75	0,6-5,2	0,9-0,43	6,1-5,9
Значение $\text{pH}_{\text{исх}} = 3$					
Серия А	0,6-9,7	н/о	13,9-31,5	1,6-1,2	5,6-4,9
Серия Б	14,7-59,1	1,1-3,0	13,0-41,0	1,1-4,3	4,0-4,2

Таким образом, наличие углеродной составляющей гальванопары становится причиной окисления катионов  $\text{Fe}^{2+}$ , что сопровождается осаждением комплексных соединений и оксигидроксидов железа, которые препятствуют восстановлению меди и окисляют ее металлические частицы до сложного оксида  $6\text{CuO} \cdot \text{Cu}_2\text{O}$ .

В отличие от гальванокоагуляционного процесса, в такой системе железосодержащий осадок не выносятся из зоны реакции в составе пульпы, а остается в колонке и накапливается до перехода системы в стационарное состояние. Положительным результатом проведения цементационного процесса в условиях гальваноконтакта является вхождение анионов сульфата в состав гидросоли  $\text{Cu}_2\text{SO}_4(\text{OH})_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  и смещение  $\text{pH}_k$  в сторону нейтральных значений.

#### *4.2.4. Статический и динамический режимы цементации в условиях гальваноконтакта*

При обезвреживании техногенных растворов применяют промышленные гальванокоагуляционные устройства, функционирующие в динамических и статических условиях. Поступление загрязненного раствора в барабанную камеру может осуществляться в проточном или стационарном режимах [101]. Сравнение эффективности извлечения меди в колонном реакторе, заполненном смесью скрапа и углерода, проводили в проточном и стационарном режимах из раствора  $\text{CuSO}_4$  при  $c(\text{Cu}^{2+}) = 250 \text{ мг/дм}^3$ . Результаты исследования сведены в Таблицу 4.2.2. При проведении процесса цементации в проточном режиме раствор поступал в колонку при скорости потока от 0,005 до 0,02  $\text{дм}^3/\text{мин}$ .

Анализ данных свидетельствует о том, что резкое снижение содержания  $\text{Cu}^{2+}$  наблюдается в первые несколько минут прохождения раствора через систему гальваноконтактов. Снижение конечных концентраций замедляется и, при минимальной скорости потока, в последних образцах приближается до уровня ПДК сбросных вод. Восстановление металлической меди интенсивнее проходит в короткозамкнутом гальваноконтакте. Дисперсный медный осадок, полученный в гальваноконтакте, характеризуется рыхлой структурой и легко отделяется от поверхности полуэлементов. В то же время, в колонном реакторе активно проходит анодное растворение железа сопровождаемое поступлением в раствор катионов  $\text{Fe}^{2+}$ , конечные концентрации которых достигают 45  $\text{мг/дм}^3$ . В отличие от системы гальванокоагулятора, в колонном реакторе затруднено удаление дисперсного железо-кислородного осадка, а его образование ограничено свободным пространством между контактами гальванопар и стенками колонки. Структура осадка рыхлая, по фазовому составу она представлена лепидокрокитом и гетитом с примесью маггемита.

Таблица 4.2.2.

Извлечение  $\text{Cu}^{2+}$  в заполненном скрапом и углеродом колонном реакторе при поступлении раствора в проточном и стационарном режимах

Объем раствора, $\text{дм}^3$	Длительность контакта раствора с гальванопарой, мин	Исходная $c(\text{Cu}^{2+})$ , $\text{мг/дм}^3$	Остаточная $c(\text{Cu}^{2+})$ , $\text{мг/дм}^3$
Проточный режим цементации			
220	15	250	32
	40		16
550	3	250	12,1
	4		11,8
	5		6,2
	10		2,5
	15		1,3
	20		1,4
1000	25	250	1,06
	2		53
	30		1,9
	40		1,7
1000 (без кислорода)	60	250	0,82
			0,87
Стационарный режим цементации			
300	10	100	30
	30		0,8
	60		0,8
	10	250	70
	30		25
	60		0,7

Исследование стационарного режима восстановления  $\text{Cu}^{2+}$  в системе гальваноконтактов железо-углерод проводили в колонном реакторе из раствора  $\text{CuSO}_4$  при исходных концентрациях катионов меди 100 и 250  $\text{мг/дм}^3$ . Согласно результатам химического анализа, в течение первых 10 мин содержание катионов меди в дисперсионной среде снижается втрое, а уровень ПДК достигается за 60 мин. При меньших исходных концентрациях катионов  $\text{Cu}^{2+}$  их восстановление проходит до «следовых» концентраций за 5-6 мин.



#### *4.2.5. Влияние состава активирующих растворов на процесс цементации меди в условиях гальваноконтакта*

Исследование процессов фазообразования в системах на основе железа показало, что активирование поверхности стали растворами кислот способствует зарождению частиц Fe (II)-Fe (III) СДГ различного состава, а, следовательно, направляет процесс развития минеральных фаз по пути образования оксидов или оксигидроксидов железа [266]. Для определения влияния химического состава активирующих растворов на процесс цементации меди в системе колонного реактора заполненного железным скрапом и углеродом нами было проведено исследование с использованием растворов солей и кислот. После предварительной активации скрапа каждым раствором, через колонку пропускали раствор сульфата меди с  $c(\text{Cu}^{2+}) = 500 \text{ мг/дм}^3$  при значении  $\text{pH}_{\text{исх}} = 6$  и скорости потока  $0,05 \text{ дм}^3/\text{мин}$ . В Таблице 4.2.3. приведены химический состав активирующего раствора и химический состав дисперсионной среды после окончания цементации. Согласно полученным результатам, наименее благоприятные условия для извлечения меди наблюдаются при использовании в качестве активатора 5 % раствора хлорида натрия, после использования которого в дисперсионной среде остается до  $32 \text{ мг/дм}^3$  катионов  $\text{Cu}^{2+}$ . Без активации скрапа, остаточная  $c(\text{Cu}^{2+}) = 16,5 \text{ мг/дм}^3$ . В то же время, использование 5 % растворов соляной или серной кислот, а также растворов, в которые вводили HCl, способствует снижению остаточного содержания меди до  $2\text{-}3 \text{ мг/дм}^3$ . Суммарный выход железа в дисперсионную среду варьирует от  $54 \text{ мг/дм}^3$  (5 % раствор NaCl) до  $86 \text{ мг/дм}^3$  при использовании сложного раствора  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  при  $c(\text{Fe}^{3+}) = 10 \text{ мг/дм}^3$ , в котором значение  $\text{pH}_{\text{исх}} = 2,5$  устанавливали добавлением 5 % раствора HCl. Показательно, что при всех условиях эксперимента в дисперсионной среде находятся аквагидроксоформы  $\text{Fe}^{3+}$ , которые составляют от 37 % (5 % раствор  $\text{ZnCl}_2$ ) до 96 % (5 % раствор HCl до  $\text{pH}_{\text{исх}} = 2,5$ ) от суммарного содержания ионов железа. В обезвреженном

медьсодержащем растворе среднее содержание  $Fe^{3+} = 40 \text{ мг/дм}^3$ , а остаточная концентрация  $Fe^{2+} = 28 \text{ мг/дм}^3$ . При использовании растворов-активаторов диапазон значений  $pH_k$  сужается от 4,6 до 5,3. В целом, накопление аквагидроксоформ железа (III) в конечных растворах отрицательно влияет не только на процесс восстановления меди, но, вероятно, будет влиять на процесс фазообразования при доочистке таких растворов в гальванокоагуляторе, как это было показано в ГЛАВЕ 3.

Таблица 4.2.3.

Влияние состава активирующего раствора на химический состав дисперсионной среды при цементации меди в условиях гальванопары

Химический состав активирующего раствора	Состав конечного раствора				Значение $pH_k$
	$c(Fe_2)$ , мг/дм <sup>3</sup>	$c(Fe^{3+})$ , мг/дм <sup>3</sup>	$c(Cu^{2+})$ , мг/дм <sup>3</sup>	$c(SO_4^{2-})$ , мг/дм <sup>3</sup>	
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (5%)	66	40/60	3,0	0,94	5,3
HCl (5%)	67,2	32,5/48	1 (2,3)	0,8	5,3
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (5%) + $c(Cu^{2+}) = 10 \text{ мг/дм}^3$	67,6	44/65	5,8 (7,8)	0,82	4,6
K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> (5%)	67	35/52	3,8 (5,4)	0,85	4,9
NaCl (5%)	54	36/67	32,4	0,9	4,8
Без активации	65,5	40/61	16,5	1,06	4,9
ZnCl <sub>2</sub> (5%)	82	30,5/37	4,6	0,93	4,6
HCl (5%) + $c(Fe^{3+}) = 10 \text{ мг/дм}^3$ , $pH = 2,5$ ( $V = 1 \text{ дм}^3$ )	86	44,6/52	6,2	0,96	4,9
HCl (5%), $pH = 3,5$	70	37,5/53	3,0	0,84	4,7
HCl (5%), $pH = 2,5$	70	67,5/96	2,0	0,89	4,8

#### 4.2.6. Кинетические закономерности цементации меди в условиях гальваноконтакта железо-углерод

Исследование влияния окислительно-восстановительных условий на извлечение катионов меди и изменение  $pH_k$  в системе гальваноконтактов железо-углерод проводили с помощью трех устройств: лабораторного гальванокоагулятора, дискового устройства и колонного реактора, принципиальное отличие которых заключается в условиях доступа окислителя в зону

реакции [267]. В то время, как при использовании дискового устройства контакт составляющих гальванопары с воздухом свободный, в колонном реакторе полуэлементы гальванопары могут контактировать только с кислородом дисперсионной среды. В этом ряду гальванокоагулятор занимает промежуточное положение, вследствие ограниченного контакта составляющих гальванопары с воздухом, что обусловлено конструкционными особенностями аппарата. Проведение кинетических исследований осуществляли на модельных растворах сульфата меди с  $c(\text{Cu}^{2+}) = 100 \text{ мг/дм}^3$  при значении  $\text{pH}_{\text{исх}} = 6$ . В каждой системе эксперимент длился 8 часов (рис. 4.2.2).

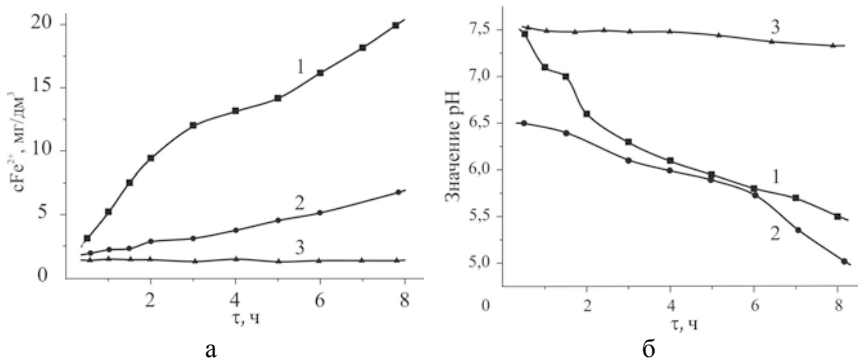


Рис. 4.2.2. Кинетические зависимости: а – выхода в раствор катионов  $\text{Fe}^{2+}$ , б – изменение водородного показателя. Цифрами обозначены зависимости, полученные при проведении процесса цементации: 1 – в колонном реакторе, 2 – на дисковом устройстве, 3 – в гальванокоагуляторе.

На рис. 4.2.2 а показаны кинетические концентрационные зависимости накопления катионов  $\text{Fe}^{2+}$  в дисперсионной среде. При прохождении цементации в колонном реакторе в восстановительных условиях в растворе накапливается до  $20 \text{ мг/дм}^3$  катионов  $\text{Fe}^{2+}$  (кривая 1). На дисковом устройстве в окислительных условиях, как было показано выше, катионы  $\text{Fe}^{2+}$  окисляются и входят в состав оксидно-гидроксидных фаз. В таких условиях остаточное содержание  $\text{Fe}^{2+}$  составляет  $\sim 6 \text{ мг/дм}^3$

(кривая 2). В гальванокоагуляторе, вследствие непрерывного насыщения зоны реакции гидроксидом при ограниченном поступлении кислорода, практически все ионизированное железо образует оксидно-гидроксидные соединения. В этом случае накопления аквагидроксоформ железа в растворе не происходит, а остаточные  $c(\text{Fe}^{2+})$  не превышают  $1,5 \text{ мг/дм}^3$  (кривая 3). Показательно, что для всех рассмотренных систем в дисперсионной среде не обнаружено наличие катионов  $\text{Fe}^{3+}$ .

На рис. 4.2.2 б приведены кинетические зависимости изменения водородного показателя в процессе извлечения меди. В начале окислительно-восстановительного процесса значение рН в системах колонного реактора и дискового устройства увеличилось до 7,5 (кривая 1) и 6,5 (кривая 2), а затем постепенно уменьшилось до 5,5 и 5,1, соответственно. В гальванокоагуляторе значение  $\text{pH}_{\text{исх}}$  повысилось до 7,5, а затем, в ходе процесса фазообразования, снизилось на 0,2 единицы (кривая 3).

При проведении процесса цементации в колонном реакторе остаточные концентрации  $\text{Cu}^{2+}$  находились в пределах  $0,05\text{-}0,08 \text{ мг/дм}^3$ , а при восстановлении меди на дисковом устройстве остаточная концентрация  $\text{Cu}^{2+}$  составила  $\sim 20 \text{ мг/дм}^3$ . Последующее снижение содержания катионов  $\text{Cu}^{2+}$  до  $1 \text{ мг/дм}^3$  связано с их входением в структуру железо-кислородных фаз. В ходе гальванокоагуляции извлечение катионов  $\text{Cu}^{2+}$  проходило практически полностью; остаточные  $c(\text{Cu}^{2+})$  находились в пределах  $0,06\text{-}0,07 \text{ мг/дм}^3$ , что совпало с результатом цементации. Связывание анионов сульфата до остаточных концентраций  $0,3 \text{ мг/дм}^3$  присуще только системе колонного реактора. При применении других устройств содержание  $\text{SO}_4^{2-}$  в конечных растворах не отличалось от исходных (дисковое устройство), или снижалось на 30 % (гальванокоагулятор). Тем не менее, при всех условиях проведения процесса фазообразования, остаточные концентрации сульфатов ниже уровня ПДК вод, которые могут поступать в городскую канализационную сеть ( $400 \text{ мг/дм}^3$ ).

### 4.3. Оптимизация процесса извлечения $\text{Cu}^{2+}$ из модельных растворов в системах на основе железа и углерода

Проведенный анализ процессов извлечения меди в системах на основе железа и углерода позволил определить преимущества и недостатки каждого из них. Очевидно, что наилучшими показателями по обезвреживанию медьсодержащих растворов отличаются гальванокоагуляция и цементация в восстановительной среде. Согласно данным, приведенным в разделе 3.2, наличие  $\text{Fe}^{2+}$  в дисперсионной среде положительно влияет на прохождение гальванокоагуляции, что характеризовалось увеличением массы дисперсного осадка и повышением исходных концентраций меди, при которых возможно достижение уровня ПДК сбросных вод. В частности, при обезвреживании растворов  $\text{FeSO}_4$  уровень ПДК достигался даже при  $c(\text{Fe}^{2+}) > 1000 \text{ мг/дм}^3$  [268].

Таким образом, с одной стороны при контакте с составляющими гальванопары катионы  $\text{Fe}^{2+}$  окисляются и входят в состав дисперсных оксидно-гидроксидных фаз железа, обеспечивая в конечных растворах уровня ПДК при значительно более высоких (на порядок) исходных концентрациях по сравнению с катионами других металлов. С другой стороны, при наличии в растворе нескольких видов катионов, например, железа и меди, наблюдается их своеобразная конкуренция [136] и в реакции фазообразования участвуют преимущественно катионы  $\text{Cu}^{2+}$ , а катионы  $\text{Fe}^{2+}$  остаются в дисперсионной среде.

Обобщая результаты исследования процесса извлечения катионов меди из водной дисперсионной среды было признано целесообразным совмещение цементации меди на железном скрапе в восстановительных условиях с последующей доочисткой обогащенных катионами  $\text{Fe}^{2+}$  малоконцентрированных медьсодержащих растворов методом гальванокоагуляции.

На рис. 4.3.1 приведена принципиальная схема, которая может быть положена в основу технологии обезвреживания медьсодержащих растворов в системах на основе железа и

углерода. Исходные медьсодержащие растворы поступают в бак-усреднитель 1 для проведения их подготовки к цементации, в частности, разведения или внесения реагентов для корректировки состава, после чего они подаются в колонный реактор 3, в котором проходит процесс цементации меди. Обогащенный железом раствор подают в бак-накопитель 4, а далее – в гальванокоагулятор 7, в котором катионы меди, которые не восстановились в колонном реакторе, и катионы железа, поступившие в раствор в процессе цементации, связываются в железо-кислородные соединения с образованием дисперсного осадка.

Пульпа, полученная при гальванокоагуляционном процессе, поступает в отстойник 8, где проходит осаждения дисперсных фаз и их отделение от очищенной воды, которая может быть использована при организации на предприятии замкнутого цикла водоснабжения.

Предложенная схема предусматривает также корректировку значений  $pH_{исх}$  (емкости 2 и 5). Подача раствора в гальванокоагулятор осуществляется с помощью насоса 6. Дисперсный осадок, полученный в результате очистки, может быть использован в качестве вторичного сырья или складироваться в шламохранилищах и на открытых площадках без угрозы загрязнения окружающей среды, что связано с физико-химическими свойствами оксидных соединений железа.

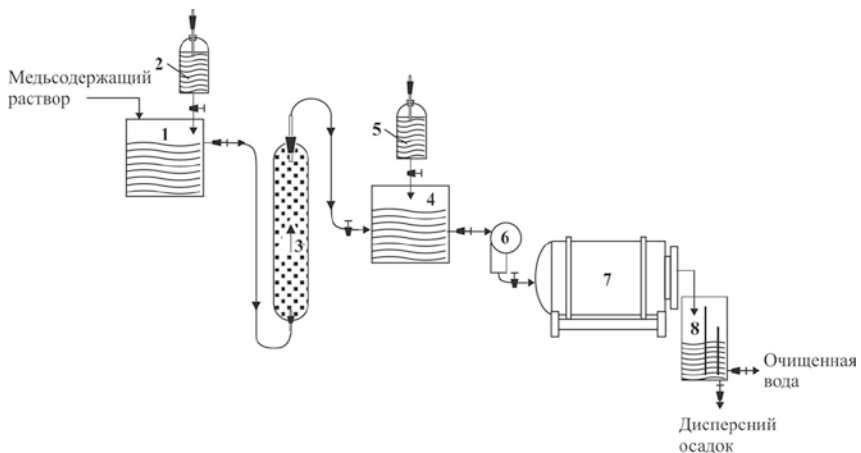


Рис. 4.3.1. Схема технологического процесса обезвреживания медьсодержащих растворов. Цифрами обозначены: 1 и 4 – баки-накопители; 2 и 5 – реагенты для корректировки значений pH; 3 – колонный реактор; 6 – насос; 7 – гальванокоагулятор; 8 – отстойник.

#### SUMMARY 4

To study the effect of a short-circuited galvanic iron-carbon contact on the formation of iron oxides dispersed phases, to assess the likelihood of accompanying processes, in particular, cementation, as well as to study the effect of air oxygen on the phase composition, distribution and structure of dispersed sediments, we carried out a number of experiments with additional devices using. In particular, a laboratory disk device was manufactured to visualize the phase formation process in a short-circuited galvanic couple system. The study of the carburizing process was carried out in a column reactor. To load the column used: 1. a mixture of crushed iron scrap (St3) and carbon (coke) in a mass ratio of 4: 1, which reproduced the conditions of galvanic coagulation; 2. crushed iron scrap (St3); 3. pieces of coke.

Modeling the processes of phase formation on a laboratory device for zinc-containing systems showed that in systems of zinc chloride and nitrate, a dense layer of magnetite forms on the iron half-element surface, which complicates the anodic dissolution of iron and slows down the development of oxide-hydroxide phases. Under the conditions of galvanic iron-carbon contact, coagulation-type structures are formed in the surface layer. The  $Zn^{2+}$  cations binding from chloride and nitrate solutions occur due to the formation of ferrite spinel particles of nonstoichiometric composition. In the zinc sulfate system, the main phase that fixes zinc cations is Zn(II)-Fe(II/III) LDH phase. Under the presence of a galvanic contact for all systems, the binding of iron cations into oxide-hydroxide compounds proceeds to residual concentrations  $<1 \text{ mg/dm}^3$ , and at the same time in the iron half-element systems final  $Fe^{2+}$  concentrations reach  $72 \text{ mg/dm}^3$ .

Efficiency comparison of binding copper cations in a galvanic coagulator, in a column reactor, and on a laboratory disk device showed that galvanic coagulation and cementation in a reducing environment are characterized by the best indicators for the neutralization of copper-containing solutions. The  $Fe^{2+}$  cations presence in a dispersion medium gives a positive effect on the passage of galvanic coagulation with the mass increase in dispersed sediment and an increase in the initial



copper concentrations, at which it is possible to reach the waste waters MPC level. Summarizing the results of the study of the extracting copper cations process from an aqueous dispersion medium, it was found expedient to combine the copper cementation on iron scrap under reducing conditions with subsequent post-treatment of low-concentration copper-containing solutions enriched with  $\text{Fe}^{2+}$  cations by the galvanic coagulation method.

## ГЛАВА 5.

### РАЗДЕЛЕНИЕ ДИСПЕРСНЫХ СМЕСЕЙ ОКСИДНО-ГИДРОКСИДНЫХ ФАЗ, ПОЛУЧЕННЫХ ПРИ ГАЛЬВАНОКОАГУЛЯЦИИ МОДЕЛЬНЫХ РАСТВОРОВ

В конце 90-х годов прошлого столетия дисперсные минеральные смеси, образующиеся при химическом, электрохимическом или физико-химическом обезвреживании жидких и обезвоженных отходов гальванических производств, считались перспективным сырьем для производства материалов технического назначения: пигментов, сорбентов, составляющих магнитных жидкостей, керамики и других [269-271]. На сегодняшний день тонкодисперсные минеральные фазы, в том числе оксиды железа, с успехом используются при изготовлении красителей, магнитных носителей, сенсоров, катализаторов. Одним из источников получения дисперсного оксидного сырья может стать процесс гальванокоагуляционного фазообразования, проводимого в системе гальваноконтактов *железо-углерод* или в системах на основе *железа* и *сталей*. Тем не менее, для получения качественных материалов актуальной задачей остается разработка методов разделения многокомпонентных дисперсных смесей с выделением в полупромышленный продукт частиц и агрегатов одинакового размера и / или фазового состава.

В промышленных условиях дисперсные железо-оксидные и железо-гидроксидные минералы выделяют из рудного сырья как единый продукт, без разделения на отдельные минеральные фазы, что требовало бы не только предварительной обработки исходного материала (диспергирования и гомогенизации), но и применения специального оборудования. Традиционно, на обогатительных фабриках для выделения этой группы минералов из природного и техногенного сырья чаще всего применяют магнитную сепарацию и флотацию [272]. Однако, как показали предварительные исследования, для разделения железосодержащих смесей с микронными размерами частиц и агрегатов использование какого-либо одного метода явно недостаточно. В связи с чем, мы считаем,

что для выделения индивидуальных частиц оксидов и оксигидроксидов железа из продуктов гальванокоагуляционного процесса, целесообразно комбинировать несколько физико-химических методов сепарации, применяемых в промышленности для переработки дисперсных минералов.

### **5.1. Разделение минеральных смесей, полученных при гальванокоагуляционной обработке модельных растворов неорганических солей**

Опираясь на различие физико-химических свойств железоксидных и железо-гидроксидных минералов (ПРИЛОЖЕНИЕ Е), нами была разработана комплексная методика разделения смесей минеральных фаз микронных размеров путем адаптации традиционных методов извлечения дисперсных оксидов и моногидратов железа из природного сырья [273]. В ее основу положено комбинирование гидравлической классификации, магнитной сепарации, флотации и химического выщелачивания. Предложенная методика позволила разделять дисперсные частицы и агрегаты по размеру и плотности. Чистоту выделенных фаз контролировали методом рентгенофазового анализа (РФА), рентгенфлуоресцентной спектроскопии (РФС) и трансмиссионной (просвечивающей) электронной микроскопии (ТЭМ).

#### *5.1.1. Гидравлическая классификация*

С целью первичного разделения диспергированных смесей железо-кислородных фаз нами был применена гидравлическая классификация – технологический прием сепарации дисперсной сырья по размерам в восходящем потоке воды [274], который основан на зависимости скоростей падения частиц и агрегатов в водной среде от размера их минеральных зерен. Аппарат для гидравлической классификации состоял из четырех камер прямоугольного сечения, которые соединялись между собой узкими каналами (рис. 5.1.1). Вода, поступающая в камеру снизу, создавала восходящий поток. Соотношение площадей сечений камер составило 1:4 и 16:64. В основу выбора режима сепарации

была положена крупность предельного зерна, которое должно было удаляться в слив при обеспечении скорости потока воды в аппарате, рассчитанной по формуле Стокса [275]. Для разделения дисперсных продуктов гальванокоагуляционного процесса был выбран предельный размер зерна 5 мкм менее плотной (самой легкой), среди имеющихся в исходной смеси, фаз – лепидокрокита  $\gamma\text{-FeOОН}$  ( $4,09 \text{ г/см}^3$  [211]). Частицы лепидокрокита уходили в слив при рассчитанной скорости потока или расходе воды  $0,05 \text{ дм}^3/\text{мин}$ . Сепарацию проводили в два этапа: на первом – в камерах сепаратора осаждались частицы разного размера, но одинаковой массы; на втором, при повторном разделении продуктов каждой из камер, проходило осаждения частиц и / или агрегатов одного размера. Конечное распределение частиц по камерам сепаратора был таким, мкм: I камера –  $> 28$ ; II камера – от  $(-28)$  до  $(+14)$ ; III камера – от  $(+14)$  до  $(+7)$ ; IV камера – от  $(-7)$  до  $(+5)$ .

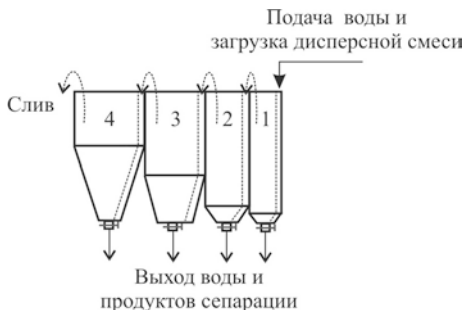


Рис. 5.1.1. Схема аппарата, применяемого для гидравлической классификации.

Методику разделения минеральных смесей обрабатывали на четырех и пятифазных образцах, полученных в процессе гальванокоагуляции воды ( $\text{pH}_{\text{исх}} = 6,5$ ) и раствора  $\text{FeSO}_4$  ( $\text{pH}_{\text{исх}} = 4$ ). В результате сепарации *четырёхфазной смеси* в первой камере были выделены частицы магнетита и маггемита с примесью агрегатов оксигидроксидов железа. Во второй камере осаждались сферические частицы маггемита размером 20-30 мкм и агрегаты лепидокрокита, с морфологией пластинок и игл, размером  $\sim 3$  мкм (рис. 5.1.2 а). В третьей камере проходило осаждения лепидокрокита с размером 0,3-0,8 мкм и отдельных частиц

маггемита, размер которых варьировал в диапазоне от 0,15 до 0,25 мкм (рис. 5.1.2 б). Во время сепарации *пятифазного образца* в первой камере была выделена фаза магнетита с примесью агрегированного гетита и лепидокрокита; во второй – получены сферические частицы маггемита, хорошо окристаллизованные зерна гематита, агрегаты гетита и лепидокрокита; главными продуктами третьей камеры были частицы оксигидроксидов железа, а второстепенными – зерна магнетита и маггемита.

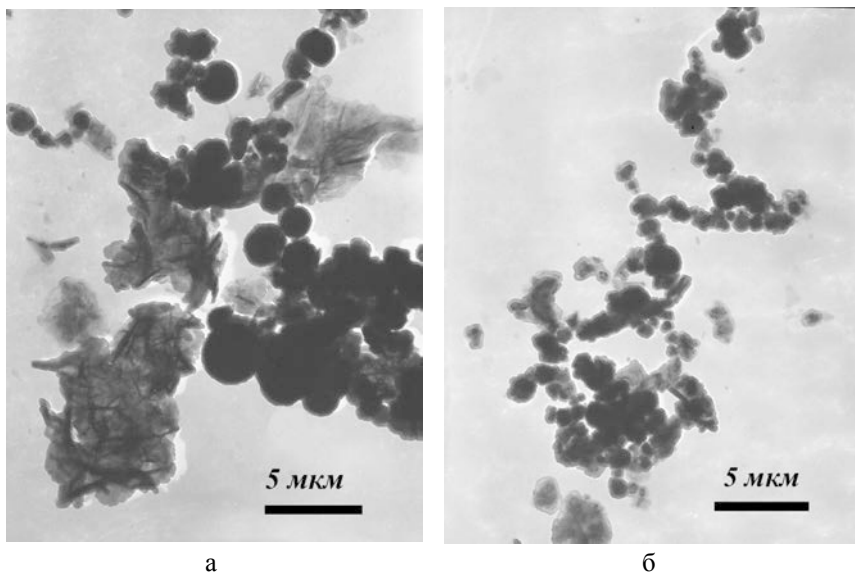


Рис. 5.1.2. Частицы и агрегаты лепидокрокита и маггемита, выделенные при сепарации четырехфазной смеси в восходящем потоке воды:  
*а* – камера II; *б* – камера III.

Сравнение рассчитанных размеров частиц, осажденных в каждой из камер, и данных ТЭМ изображений свидетельствуют о различии истинного и рассчитанного размера частиц. Такой разброс данных можно объяснить двумя причинами: первая состоит в предположении о сферической форме всех компонентов минеральных смесей и их осаждении в несжатых условиях, таким

образом, при расчетах не учитывалось агрегированное состояние частиц в суспензии; вторая причина связана с погрешностью при настройке скорости потока воды через камеры сепаратора.

Более точное распределение фаз в продуктах сепарации демонстрирует эксперимент, проведенный на трех образцах минеральных смесей, полученных при гальванокоагуляции воды и растворов хлоридов цинка и меди. Первый образец содержал в своем составе лепидокрокит, гетит, магнетит, маггемит и гематит; в состав второго, кроме всего спектра фаз первого образца, вошел феррит цинка; состав третьего образца был аналогичен первому, но, дополнительно, содержал ферриты меди  $\text{CuFe}_2\text{O}_4 + \text{CuFeO}_2$  [201].

Результаты распределения частиц и агрегатов иллюстрируют зависимости, приведенные на рис. 5.1.3, согласно которым в каждой камере сепаратора содержался весь спектр дисперсных фаз. Образцы осадков из камер отличались друг от друга только относительным количеством отдельных минералов. Таким образом, очевидно, что применение сепарации в восходящем потоке воды не позволяет проводить разделение дисперсной смеси на мономинеральные фазы, но дает возможность выделить оксидно-гидроксидные минералы одной массы, независимо от их фазового состава и структуры.

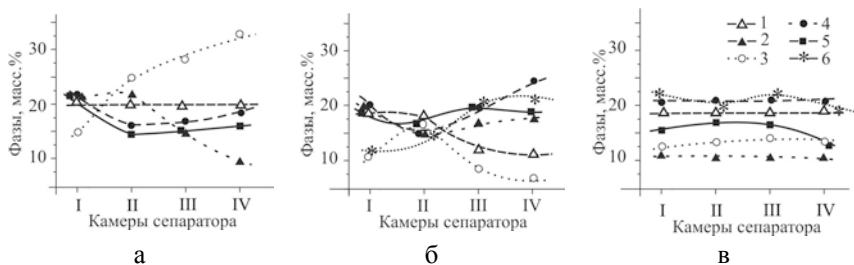


Рис. 5.1.3. Массовое распределение компонентов минеральных смесей, полученных при гальванокоагуляции воды (а); растворов  $\text{ZnCl}_2$  (б) и  $\text{CuCl}_2$  (в). Цифрами обозначен: 1 – гетит, 2 – гематит, 3 – лепидокрокит, 4 – маггемит, 5 – магнетит, 6 – феррит цинка (рис. б) и ферриты меди  $\text{CuFe}_2\text{O}_4 + \text{CuFeO}_2$  (рис. в).

Определение массового содержания (масс. %) железа и других металлов в составе продуктов сепарации было проведено с применением метода рентгенфлуоресцентной спектроскопии. Ход зависимостей, представленных на рис. 5.1.4, свидетельствует о том, что для цинксодержащих (а) и медьсодержащих (б) продуктов сепарации сохраняется устойчивое соотношение металлов, которое не зависит от размера частиц и агрегатов, их фазового состава и распределения по камерам сепаратора.

Таким образом, как было показано выше, для получения гомогенных железо-кислородных минеральных фаз целесообразно выполнять повторную сепарацию продуктов каждой из камер. В этом случае ожидается осаждение агрегатов легкой фракции (лепидокрокита и гетита) в первой камере и осаждение отдельных частиц тяжелой фракции (маггемита, магнетита и гематита) в последних камерах или их поступление в слив, что связано с меньшей кинетической устойчивостью агрегатов по сравнению с кинетической устойчивостью отдельных частиц даже тяжелой фракции.

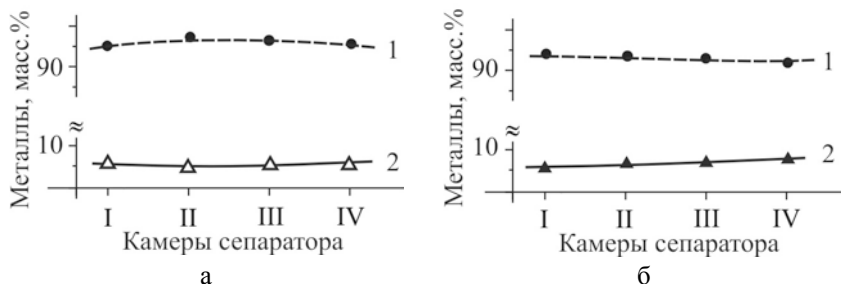


Рис. 5.1.4. Распределение (масс. %) в камерных продуктах сепарации железа (кривая 1), цинка (кривая 2 на рис. а) и меди (кривая 2 на рис. б).

Анализируя полученные данные, мы пришли к выводу о том, что осаждение частиц разного размера и плотности во всех четырех камерах обусловлено составом исходной суспензии, в которой одновременно присутствуют грубо- и тонкодисперсные агрегаты легких фракций (оксигидроксидов железа) и крупные и

мелкие индивидуальные частицы тяжелой фракции (оксидов железа) (рис. 5.1.2 а). В частности, в первой камере одновременно оседали крупные агрегаты оксигидроксидов железа и средние частицы тяжелой фазы – магнетита ( $5,2 \text{ г/см}^3$  [211]). Наличие в третьей камере (рис. 5.1.2 б) оксигидроксидов железа ( $\alpha\text{-FeOOH}$  и  $\gamma\text{-FeOOH}$ ) с незначительной примесью частиц магнетита и маггемита объясняется тем, что дисперсность тяжелых фаз, осевших в камере сепаратора, была выше дисперсности оксигидроксидов, за счет чего массы всех составляющих суспензии практически совпадали. Но, несмотря на несовершенство применения гидравлической классификации в восходящем потоке воды для сепарации дисперсных минеральных смесей, которые образовались в процессе гальванокоагуляции, в ходе проведенного исследования была доказана возможность разделения частиц и агрегатов легкой (оксигидроксидов железа) и тяжелой (магнетита и маггемита) фракций, что и было основной задачей этой части экспериментальной работы.

### *5.1.2. Магнитная сепарация*

С целью дальнейшей разработки методики разделения минеральных смесей, нами были выбраны дисперсные фазы, полученные при помощи дискового устройства (ГЛАВЫ 2 и 4). Как было показано выше, контакт железной составляющей с водной дисперсионной средой приводит к образованию на ее поверхности нескольких слоев дисперсных минеральных фаз, отличающихся от фаз соседних слоев своим размером, составом, структурой и свойствами. В первом приближении, послойное формирование фаз на поверхности железной составляющей гальванопары обусловлено спецификой движения кислорода воздуха и диоксида углерода к поверхности металла сопровождаемое катодным образованием гидроксила, и, соответственно, миграцией катионов железа от поверхности металла в дисперсионную среду. Количество слоев дисперсных оксидов и оксигидроксидов железа зависит от физико-химических условий прохождения процесса фазообразования и варьирует от



двух-трех до пяти (рис. 5.1.5) [244]. Слоистая структура осадка и отсутствие в нем агрегатов, образованных различными минералами, позволяет выделять мономинеральные частицы гетита, лепидокрокита, маггемита и магнетита. В основу этой части исследования было положено различие магнитных и флотационных свойств железо-оксидных и железо-гидроксидных минералов и растворимость их в минеральных кислотах (ПРИЛОЖЕНИЕ Е).

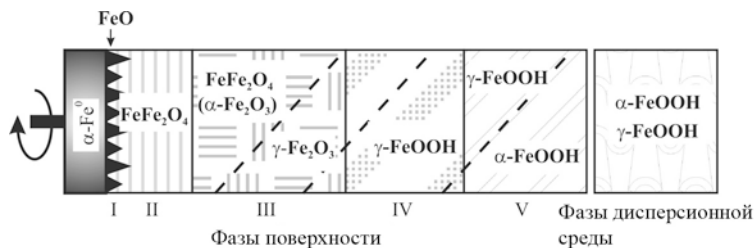


Рис. 5.1.5. Схематическое изображение слоистой структуры дисперсного осадка, полученного на поверхности железного полуэлемента гальванопары.

На рис. 5.1.6. приведены дифрактограммы смеси минеральных фаз, составляющих пленку приповерхностного слоя (а) (ППС) и совокупности фаз поверхностного и приповерхностного слоев (б). В первом приближении, пленка приповерхностного слоя сложена фазами лепидокрокита и гетита с незначительной примесью Fe (II)-Fe (III) СДГ гидрокарбонатного состава, а основной фазой поверхностного слоя является магнетит. По относительному количеству оксигидроксиды поверхностного слоя принадлежат к второстепенным минералам и могут образовывать пленку на поверхности частиц магнетита в результате их окисления на воздухе.

Внешний рыхлый слой минеральных фаз (обезвоженная пленка приповерхностного слоя) (рис. 5.1.5, V) характеризуется слабой адгезией к внешнему поверхностному слою (рис. 5.1.5, IV) и состоит из частиц желтого и оранжевого цветов, которые легко отделяются от слоя IV (гомогенного лепидокрокита) при

незначительной механической нагрузке. По данным РФА, слой V образован смесью оксигидроксидов железа со структурой коагуляционного типа. Дифрактограмма образца ППС (рис. 5.1.6 а), показывает наличие в нем фаз гетита, лепидокрокита и Green Rust. Размер кристаллов, рассчитанный по формуле Дебая-Шеррера, составил: ~ 12 нм для гетита; 6,5 нм для лепидокрокита и 17,4 нм для гидрокарбонатного Green Rust. Оксигидроксиды железа, по своим физико-химическим свойствам (плотности, цвету и растворимости в хлоридной кислоте), очень похожи между собой, поэтому главным критерием, положенным в основу их разделения, является отличие их магнитных характеристик. На рис. 5.1.6 б приведена дифрактограмма структур поверхностного слоя, который состоит, преимущественно, из фазы ферришпинели (магнетита) с небольшой примесью оксигидроксидов железа.

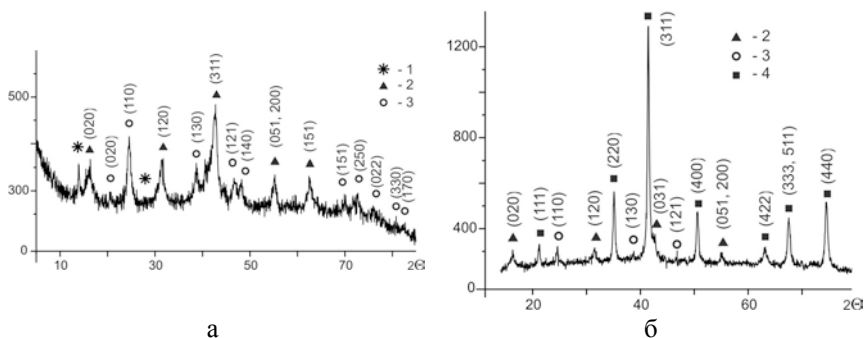


Рис. 5.1.6. Дифрактограммы фаз, образованных в системе железного полуэлемента гальванопары: а – пленка приповерхностного слоя; б – поверхностный слой. Цифрами обозначены фазы: 1 – GR(CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>), 2 – γ-FeOОН; 3 – α-FeOОН; 4 – FeFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.

Исследование магнитных свойств образцов, полученных на поверхности железного полуэлемента гальванопары, показало полное отсутствие магнитных свойств у гетита и наличие парамагнитных свойств у лепидокрокита, в результате чего такая смесь легко разделялась с помощью постоянного магнита.

На рис. 5.1.7. приведены петли гистерезиса смеси гетита и магнетита (а), мономинеральных фаз магнетита (б) и цинксодержащей ферришпинели (в), которые были получены в исследуемых системах. Наличие в образце дисперсного магнетита примеси слабомагнитного гетита (рис. 5.1.7 а) вызвало снижение его намагниченности насыщения по сравнению с  $M_s$  чистого магнетита (рис. 5.1.7 б). В то же время, вхождение в структуру магнетита катионов цинка увеличило намагниченность насыщения ферришпинели от 35 до 50  $A \cdot m^2 \cdot kg^{-1}$  (рис. 5.1.7 в). По форме петли гистерезиса (рис. 5.1.7 а, б) магнетит, полученный на поверхности стали, относится к суперпарамагнетикам, а ферришпинель железо-цинкового состава (рис. 5.1.7 в) является типичным ферримагнетиком.

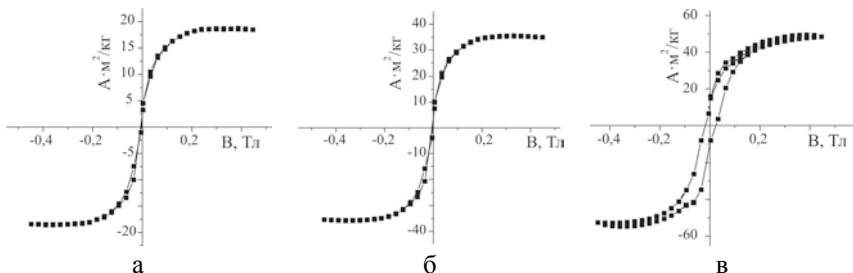


Рис. 5.1.7. Кривые намагниченности железо-кислородных минеральных фаз, полученных в системе железного полуэлемента: а – смесь магнетита и гетита, б – магнетит, в – цинксодержащая ферришпинель.

По данным трансмиссионной электронной микроскопии, размер частиц гетита (ППС) составляет 1-3 мкм (рис. 5.1.8 а). Частицы лепидокрокита представлены пластинками, радиально-волоконистыми агрегатами (рис. 5.1.8 б) с размером зерен 5-9 мкм.

Частицы и агрегаты оксидов железа меньших размеров; они характеризуются сферической формой или образуются в форме индивидуальных кристаллов с хорошо развитыми гранями (рис. 5.1.8 в, г). Мономинеральный состав продуктов магнитной сепарации подтвердили результаты РФА и ТЭМ.

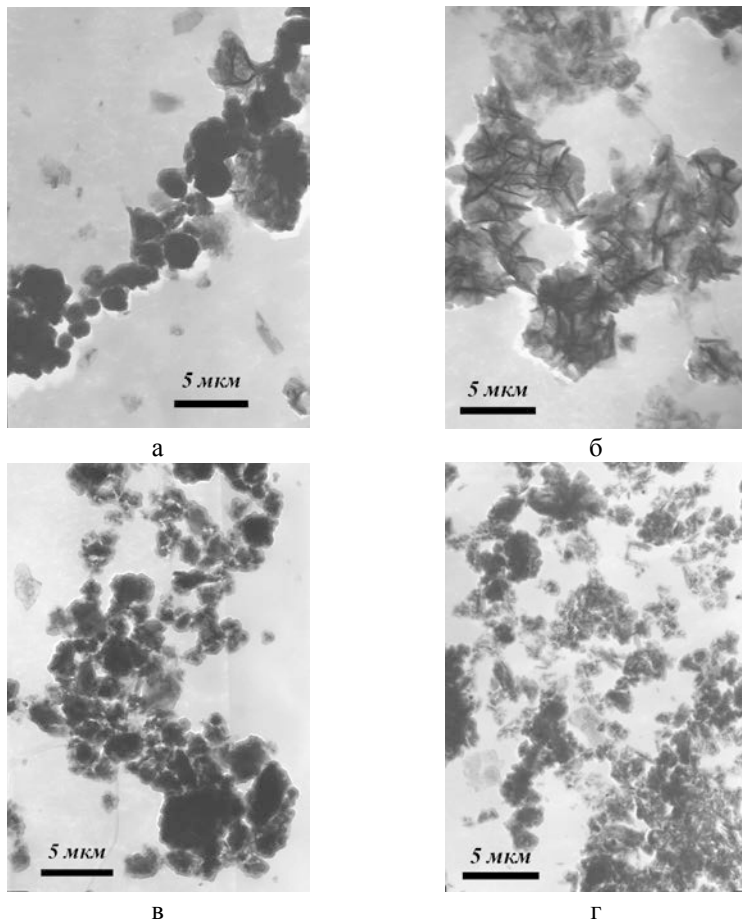
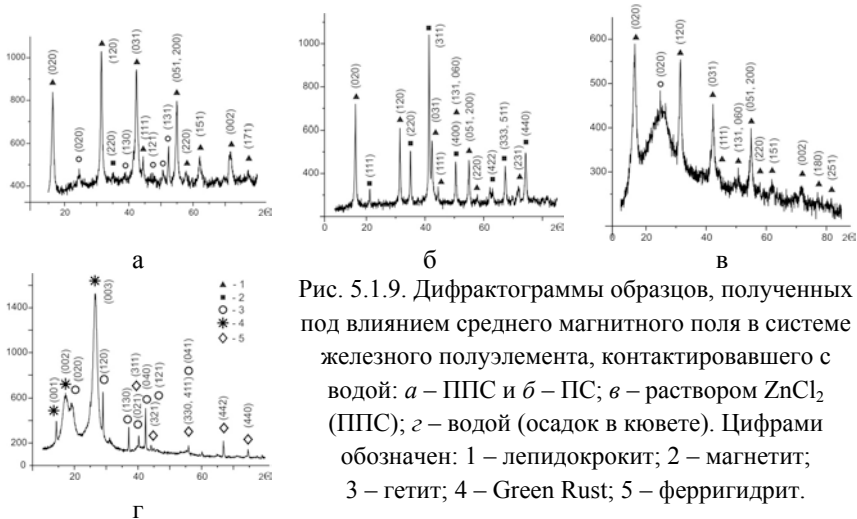


Рис. 5.1.8. Частицы и агрегаты минеральных фаз, выделенных методами магнитной сепарации и флотации: *а* – гетит; *б* – лепидокрокит; *в* – магнетит; *г* – магнетит и гематит.

Разделение фаз оксигидроксидов железа, слагающих ППС, может проходить непосредственно *in situ*, во время их формирования в системе вращающегося железного электрода под влиянием среднего магнитного поля [276]. По данным РФА, в

образцах, полученных при контакте поверхности стали с водой, идентифицируются частицы и агрегаты окристаллизованного лепидокрокита с незначительной примесью гетита (гидрогетита), размер частиц которого не превышает 8 нм (рис. 5.1.9 а). При контакте железного полуэлемента с раствором  $ZnCl_2$  в ППС тоже образуется лепидокрокит (частицы от 9 до 21 нм) с примесью гетита, размер частиц которого уменьшается до 2 нм (рис. 5.1.9 в).



В то время как состав поверхностных структур практически не зависит от действия магнитных сил и представлен фазой ферришпинели с примесью оксигидроксидов (рис. 5.1.9 б), под влиянием магнитного поля в дисперсионной среде образуется рыхлый осадок железо-кислородных соединений, который коагулирует и осаждается на дно кюветы. По фазовому составу он представляет собой смесь окисленных фаз Fe (II)-Fe (III) СДГ, ферригидрита и гетита (рис. 5.1.9 г). Показательно, что без влияния магнитных сил в растворе накапливаются частицы железо-кислородных фаз нанометровых размеров, образующие слабо-концентрированные ионно-стабилизированные золи [277]. В составе золя, формирование которого проходило в магнитном

поле, остаются только немагнитные наноразмерные частицы, например, ферригидрит. ТЕМ изображения структур, полученных в системе железного полуэлемента под действием магнитного поля, приведены на рис. 5.1.10.

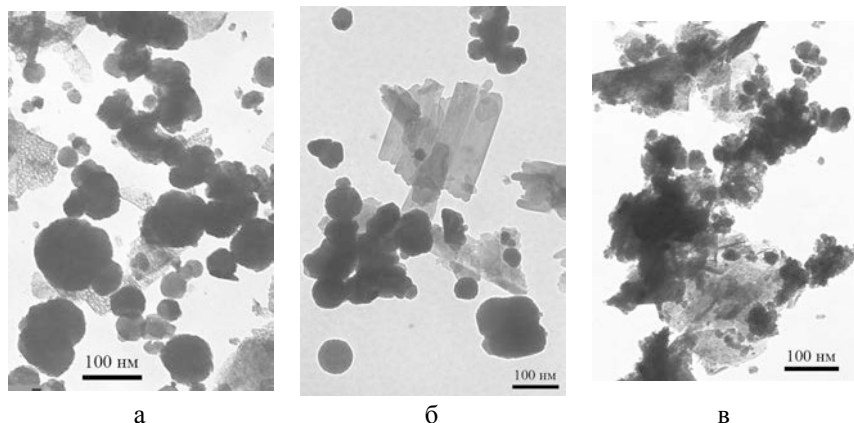


Рис. 5.1.10. Структуры, образующиеся в системе железного полуэлемента гальванопары под влиянием магнитных сил: *а* – магнетит; *б* – ферригидрит и Fe(II)-Fe(III) СДГ, *в* – соединения, продукты коагуляции золя.

Фазы поверхностного слоя представлены магнетитом (а); в состав зольей входят сферические частицы ферригидрита и пластинки Green Rust или Fe(II)-Fe(III) СДГ (б); в кювете осаждена смесь слабо окристаллизованных железо-кислородных соединений (в).

Таким образом, в системе железного полуэлемента, который при вращении контактирует с водными растворами и воздухом, под влиянием среднего магнитного поля происходит самопроизвольное разделение минеральных частиц по фазовому составу и магнитным свойствам. Так, на поверхности стали остается ферримангнитная фаза – слой частиц ферришпинели, которая легко удаляется после высушивания электрода. Пленка приповерхностного слоя состоит из парамагнитной фазы хорошо окристаллизованного лепидокрокита, а в осадок переходят

немагнитные или слабомагнитные фазы ферригидрита, гетита и Fe (II)-Fe (III) СДГ. В отсутствии действия магнитных сил, минеральные фазы поверхностного слоя представлены смесью магнетита, маггемита и гематита конденсационно-кристаллизационной структуры. В условиях окисления системы на поверхности железного полуэлемента могут сосуществовать магнетит и оксигидроксиды железа, для которых рассчитанный средний размер кристаллитов составляет ~ 19 нм для гетита, ~ 28 нм для лепидокрокита и ~ 18 нм для магнетита. В целом, частицы поверхностного слоя проявляют сильные магнитные свойства.

### 5.1.3. Флотация

Сходство магнитных свойств частиц поверхностного слоя, за исключением фазы гематита  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , которая относится к антиферромагнетикам, не позволило нам в полном объеме использовать магнитную сепарацию для их разделения, поэтому для этой группы железо-кислородных минералов был выбран флотационный метод. Флотацию осуществляли в лабораторной флотационной машине с объемом рабочей камеры 15 мл. В качестве собирателя использовали 1% раствор бутилового ксантогената калия, в качестве пенообразователя – вспениватель Т-80. В результате проведения флотации в пенный продукт были выделены относительно большие ( $> 10$  мкм) частицы и агрегаты магнетита и гематита, а в камерный – оксигидроксиды железа и маггемит. На рис 5.1.8 в показаны частицы маггемита, отделенные от исходной минеральной смеси в процессе флотации, которые представляют собой мелкие сферические образования с размером зерен 1,8-3,5 мкм. В целом, такое разделение фаз соответствует положению классической флотации о том, что при ее применении практически невозможно разделить частицы, размер которых менее 10-15 мкм [278, 279]. Благодаря различию показателей намагниченности насыщения ( $M_s$ ) компонентов минеральных смесей, которые, при  $T = 20$  °С, составляют – 92  $\text{A}\cdot\text{m}^2/\text{кг}$  для природного магнетита и 0,36  $\text{A}\cdot\text{m}^2/\text{кг}$  – для гематита [280], разделение камерных продуктов флотации, можно проводить

методами магнитной сепарации или использовать химическое растворение магнетита в разбавленной  $\text{HNO}_3$  (1:1) для получения единственной фазы – гематита.

На рис. 5.1.8 г приведено ТЭМ - изображение исходной смеси частиц гематита с размером зерен 0,4-1,5 мкм и магнетита с размером зерен 1,8-3,5 мкм. Согласно данным РФА, разделенные в магнитном поле образцы практически не содержали примесей других фаз оксигидроксидов или оксидов железа.

## **5.2. Исследование распределения минеральных фаз в продуктах гальванокоагуляционного процесса**

При проведении комплексного исследования химических, минералогических, коллоидно-химических и физико-химических свойств, состава и структуры компонентов минеральных смесей, полученных в процессе гальванокоагуляции с использованием железа и сталей, возникает необходимость в количественной оценке содержания индивидуальных фаз в образцах.

### *5.2.1. Полуколичественное распределение фаз в выборках*

В предыдущих наших работах [244, 273] для определения содержания индивидуальных фаз в смесях была предложена методика полуколичественного распределения фаз в группе образцов (выборке), при синтезе которой изменялся единственный исходный параметр, например, концентрация катионов, значение рН, температура, скорость потока раствора через систему гальваноконтактов, продолжительность процесса формирования фаз и тому подобное. Такой подход делал правомерным сравнение относительного содержания определенной фазы в выборке образцов. Базовым методом оценки содержания минералов в составе смеси служил рентгенофазовый анализ, при котором, как известно, интенсивность дифракционного отражения отдельных фаз пропорциональна их содержанию в образце [281]. Мы проводили оценку относительного количества отдельной минеральной фазы в выборке по интенсивности определенного рефлекса на дифрактограмме или площади характеристического



пика. Для расчета выбирали образец с наибольшим содержанием отдельной фазы (наиболее интенсивным пиком определенной фазы), который обозначался условной единицей.

Оценку относительного количества железо-кислородных минералов проводили по аналитическим линиям, которые не пересекались с дифракционными отражениями других минералов, находящихся в образце. Характеристическими линиями были выбраны  $d$ , нм:

- для гетита – 0,418 нм, отражение от плоскости (101), № карточки 17-0536;
- для лепидокрокита – 0,329 нм, отражение от плоскости (120) и 0,626 нм, отражение от плоскости (020), № карточки 47-1877;
- для гематита – 0,269 нм, отражение от плоскости (012), № карточек 13-0534 и 02-0915, при условии отсутствия в образце фазы гетита;
- для маггемита – 0,295 нм, отражение от плоскости (206), № карточки 15-0615;
- для магнетита – 0,253 нм, отражение от плоскости (311), № карточек 01-1111 и 11-0614) или 0,252 нм, № карточки 24-0081, согласно *International centre for Diffraction Data JCPDS 2000 (PCPDFWIN v.2.1)*.

Такая оценка давала возможность определять:

- 1) оптимальные физико-химические условия формирования отдельной минеральной фазы;
- 2) зависимость относительного количества отдельной минеральной фазы от условий ее получения [244, 248].

В то же время, при таком подходе не учитывалась изменение показателя ослабления рентгеновского пучка при прохождении через образец. Известно, что определяемое количество вещества зависит от показателей ослабления пучка и содержания всех фаз, имеющих в образце, таким образом, нарушается прямая пропорциональная зависимость между содержанием фазы и интенсивностью ее дифракционного отражения. Кроме этого, полуколичественная оценка распределения дисперсных фаз в

относительных единицах имеет ряд ограничений, в частности, оно не позволяет:

- 1) определять массы отдельных минералов в смеси;
- 2) осуществлять сравнение содержания отдельных минералов, полученных в разных группах образцов (выборках);
- 3) сравнивать содержание разных фаз в одной выборке образцов.

Очевидно, что для определения количественных соотношений компонентов минеральных смесей следует применять более точные и универсальные методы.

### *5.2.2. Количественная оценка содержания индивидуальных фаз*

Для определения массового содержания индивидуальных фаз в смесях [282] в качестве стандартных образцов были использованы микроразмерные частицы индивидуальных фаз, полученные при разделении продуктов гальванокоагуляционного процесса. Рентгенофазовые исследования выполняли с помощью дифрактометра ДРОН-УМ-1 с излучением кобальтового анода при скорости съемки – 1 °/мин. Количественное содержание железокислородных минеральных фаз в смесях определяли методом внутреннего стандарта (методом подмешивания) [283]. Веществами, которые подмешивали в образцы, были выбраны: диспергированный магнетит из концентрата руд Криворожского железорудного бассейна, а также фазы лепидокрокита, гетита, магемита и гематита, полученные при гальванокоагуляции воды и выделенные в индивидуальные фазы по разработанной нами методике [284].

Методически, определенное количество магнетита добавляли к полученным в процессе разделения дисперсным частицам оксигидроксидов и оксидов железа. Методика построения калибровочных графиков для гетита, лепидокрокита, гематита и магемита заключалась в проведении рентгенофазового анализа приготовленных смесей, содержащих от 5 до 60 % фазы, полученной при разделении, и соответственно от 95 до 40 % добавленного природного магнетита. Для расчета были взяты

аналитические линии, которые использовали для полуколичественной оценки, и по отношению интенсивности дифракционного отражения эталона этих линий к интенсивности дифракционного отражения фазы ( $I_1/I_e = const$ ), которая определяется, строили калибровочные графики.

Метод внутреннего стандарта позволил провести количественное определение состава многокомпонентных железо-кислородных смесей. Недостатком этого метода является выбор внешнего эталона.

Для получения калибровочного графика высокодисперсного магнетита была выбрана методика с добавлением фазы, которая определяется, т.е. природного магнетита [284]. В этом случае исключалось влияние ослабления показателя рентгеновского излучения на результаты измерения [281] и получена линейная зависимость интенсивности аналитических линий от содержания магнетита в минеральных смесях.

Таким образом, результатом проведенного исследования стала адаптация традиционных методов разделения природного сырья, направленная на разработку комплексной методики сепарации дисперсных железо-кислородных минеральных фаз по размеру и плотности частиц и агрегатов. Также были выделены гомогенные фазы оксидов и оксигидроксидов железа различных структурных рядов и кристаллографических модификаций, которые были использованы как стандартные (эталонные) образцы при построении калибровочных графиков для определения количественного распределения фаз в составе образцов.

В то же время, для использования мономинеральных частиц, например, в биологических исследованиях, более перспективными считаются электрофоретические методы разделения исходных дисперсных смесей, дающие возможность извлечения из них минеральных примесей [285]. Внедрение таких методов позволит, во-первых, избежать контакта дисперсии с поверхностно-активными веществами, которые вводят в суспензию при флотации, и, тем самым, предотвратить физико-химическую модификацию поверхности отделенных частиц, во-вторых,

обеспечить распределение минеральных компонентов только по фазовому составу, без учета размера частиц и агрегатов.

Проведенные исследования показали принципиальную возможность использования продуктов гальванокоагуляционного процесса для получения мономинерального дисперсного сырья, которое может быть применено для создания функциональных материалов. Разработанные рекомендации также могут стать полезными для применения адаптированных методов сепарации гомогенного сырья, полученного в системах на основе железа и сталей, с целью создания структурированных композитов, композиционных систем и материалов медико-биологического технического назначения.

## SUMMARY 5

Today, dispersed mineral phases, including iron oxides, are successfully used in the dyes manufacture, magnetic carriers, sensors, and catalysts. One of the sources for obtaining dispersed oxide raw materials can be the process of galvanic coagulation phase formation, carried out in the system of galvanic contacts *iron-carbon* or in systems based on *iron* and *steel*. To obtain high-quality materials, the methods development for separating multi component dispersed mixtures with the particles release and aggregates of the same size and/or phase composition into a semi-industrial product remains an urgent task.

Under the industrial conditions, dispersed iron-oxide and iron-hydroxide minerals are isolated from raw materials as a single product, without separation into separate mineral phases, that wouldn't require only preliminary processing of the initial material (dispersion and homogenization), but also would require the special equipment use. Based on the difference in the physicochemical properties of iron-oxide and iron-hydroxide minerals, we have developed a complex technique for separating mixtures of micron-sized mineral phases by adapting traditional methods for extracting dispersed iron oxides and monohydrates from natural raw materials. It is based on a combination of hydraulic classification, magnetic separation, flotation and chemical leaching. The proposed technique made it possible to separate by size and density dispersed particles and aggregates.

To determine the mass content of individual phases in mixtures during the products separation of the galvanic coagulation process standard samples of micro-sized particles were used. The quantitative content of iron-oxygen mineral phases in the mixtures was determined by the method of an internal standard (the mixing method). The substances that were mixed into the samples were: dispersed magnetite from the ores concentrate from the KrivoyRog's iron ore basin (Ukraine), as well as the phases of lepidocrocite, goethite, maghemite and hematite obtained by water galvanic coagulation and isolated into individual phases according to the method we developed. To obtain a calibration graph of highly dispersed magnetite, it was chosen a

technique with the addition of natural magnetite. In this case, the influence of the X-ray radiation index attenuation on the measurement results was excluded and a linear dependence of the analytical lines intensity on the content of magnetite in mineral mixtures was obtained.

The result of the study was the traditional methods adaptation for the natural raw materials separation, aimed at developing a comprehensive method for the separation of dispersed iron-oxygen mineral phases by the size and density of particles and aggregates. Homogeneous phases of iron oxides and oxyhydroxides of various structural series and crystallographic modifications were also identified, that were used as standard (reference) samples when constructing calibration graphs to determine the phases quantitative distribution in the sample's composition.

## **ГЛАВА 6.**

### **ПРИМЕНЕНИЕ ГАЛЬВАНОКОАГУЛЯЦИОННОГО ПРОЦЕССА В КОМПЛЕКСНОМ ОБЕЗВРЕЖИВАНИИ ТЕХНОГЕННЫХ РАСТВОРОВ**

Современный подход к переработке жидких отходов гальванических производств нацелен на организацию их комплексного обезвреживания. При его реализации из отработанных электролитов во вторичный продукт извлекают регенерированные цветные металлы, а очищенные растворы, соответствующие по своему химическому составу требованиям предельно допустимых концентраций (ПДК), сбрасывают в городскую канализационную сеть или возвращают в производственный цикл при внедрении замкнутой схемы водоснабжения.

В данной ГЛАВЕ показано практическое использование процессов гальванокоагуляционного фазообразования при переработке техногенных стоков гальванических производств. Технологические схемы, включающие гальванокоагуляцию, были опробованы и внедрены в процессах:

1. извлечения катионов меди и никеля из отработанных электролитов;
2. доочистки обедненных электролитов и обогащенных железом вод;
3. обезвреживания малоконцентрированных промывных вод;
4. нейтрализации концентрированных кислых и щелочных стоков.

Особое внимание было уделено введению в схемы водоочистки электролитического восстановления никеля и меди с целью их возвращения в производственный цикл. Для участков химического никелирования, омеднения печатных плат, переработки крецов ювелирного производства были предложены экологически безопасные и экономически выгодные технологические схемы водоочистки, которые удовлетворяли

существующим нормам качества воды и предусматривали создание на предприятиях замкнутой системы водоснабжения.

### **6.1. Комплексная переработка жидких отходов химического никелирования**

В ходе многостадийного процесса химического никелирования, включающего в себя предварительную обработку поверхности металла травлением и обезжириванием; нанесение никелевого покрытия; промывку поверхности металла до и после нанесения покрытия, образуются значительные объемы многокомпонентных жидких отходов в широком диапазоне концентраций вредных веществ [286]. С экологической точки зрения участки химического никелирования являются наиболее проблемными вследствие невозможности регенерации отработанных электролитов, а также использования на подготовительных операциях концентрированных кислот, щелочей, поверхностно-активных и других органических веществ, комплексных и токсичных соединений.

Типичным путем переработки жидких отходов участка химического никелирования является реагентная технология, при которой кислые и щелочные сточные воды сливают вместе на станции нейтрализации, достигая около нейтральных значений водородного показателя. Для осаждения гидроксидов и основных солей тяжелых металлов в смесь вводят щелочь, в частности, «известковое молоко». Применение реагентной технологии и обработка жидких отходов гальванических производств известью влечет за собой образование рыхлых сильно обводненных соединений, что требует значительных капитальных вложений в строительство отстойников и шламохранилищ. Получаемый осадок содержит более 90 % воды, следовательно, для его складирования необходимо проводить процедуру уплотнения в отстойниках, а затем – обезвоживания на пресс-фильтрах. Полученные таким способом обезвоженные осадки характеризуются высокой токсичностью, биологической и химической активностью, и создают, при нарушении условий



хранения, реальную угрозу окружающей среде. На практике, обезвоженные осадки гидроксидов используют как вторичное сырье для изготовления строительных материалов, керамики, красителей [287]. В дополнение к вышесказанному, качество очищенной реагентами воды в большинстве случаев не удовлетворяет требованиям ПДК сбросных вод и требует дорогостоящей доочистки [1].

Никель из отработанных электролитов химического никелирования наиболее эффективно извлекается с использованием электролитического метода [288]. Типичная процедура электролиза, без разделения катодного и анодного пространства, заключается в подщелачивании отработанного гипофосфитного раствора аммиаком до достижения значения  $\text{pH} = 11$  и проведении электролиза при плотности тока  $1 \text{ А/дм}^2$  [289]. В качестве материала анодов используют платинированный титан, катодов – листовую латунь, сталь или медь. Применение электролиза позволяет в течение 24 ч извлечь до 90 % никеля, а в течение следующих 12 ч – почти полностью удалить его остатки из состава обедненного электролита. При подаче тока на электроды, одновременно с восстановлением никеля, проходит анодное окисление гипофосфита и фосфита, выделение водорода и кислорода. Степень извлечения никеля из отработанных электролитов химического никелирования определяется значением  $\text{pH}$  исходного раствора. В частности, для достижения остаточной  $c(\text{Ni}^{2+}) = 10 \text{ мг/дм}^3$  при значении  $\text{pH}_{\text{исх}} = 8$  электролиз проводят 2 ч при плотности тока ( $j$ )  $15 \text{ А/дм}^2$  и  $T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$ , а при значении  $\text{pH}_{\text{исх}} > 9$  продолжительность процесса сокращается до 1,5 ч при  $j = 7,5 \text{ А/дм}^2$  и  $T = 50 \text{ }^\circ\text{C}$ , это позволяет экономить электроэнергию. Но, при значениях  $\text{pH}_{\text{исх}} > 9$  зависимость степени извлечения никеля от водородного показателя становится менее заметной, что исключает необходимость дальнейшего подщелачивание раствора.

В то же время, степень извлечения никеля находится в прямой корреляционной зависимости от катодной плотности тока: увеличение  $j$  от 7,5 до  $15 \text{ м}^2$  повышает степень извлечения никеля при  $\text{pH}_{\text{исх}} = 8$  вдвое, а при  $\text{pH}_{\text{исх}} = 10,5$  – в десять раз, но, в

последнем случае, уменьшается выход по току. Оптимальная температура раствора при проведении электролиза находится в пределах 50-70 °С; дальнейшее повышение температуры приводит к выделению аммиака и осаждению шлама.

Во время электролитического восстановления наблюдается незначительное растворение анода, которое может увеличиваться при повышении значения рН, температуры или плотности тока. Электролиз никеля сопровождается частичным каталитическим разложением гипофосфита.

Основными недостатками проведения электролитического восстановления никеля из обедненных растворов является необходимость поддержания соответствующей температуры и значения рН в течение всего процесса, а также значительные затраты электроэнергии на проведение самого процесса электролиза. При этом остаточные концентрации катионов  $\text{Ni}^{2+}$  двадцатикратно превышают уровень ПДК вод, которые могут поступать в городскую канализационную сеть (0,5 мг/дм<sup>3</sup>), что требует организации процесса доочистки конечного раствора.

Исходя из изложенного выше, целью данного исследования стала разработка комплексной компактной экологически безопасной технологической схемы переработки жидких отходов химического никелирования, которая бы обеспечила возвращение в производство до 98 % металлического никеля и включала в себя надежный способ утилизации сопутствующих веществ, входящих в состав отработанных растворов.

*Технологические операции участка химического никелирования и составы отработанных растворов:*

1. Для удаления технических масел, смазок и механических загрязнений металлические заготовки поступают в ванну обезжиривания, заполненную раствором кипящей щелочи – 3М раствор NaOH или 120 г/дм<sup>3</sup> гидроксида натрия.
2. Обезжиренные заготовки перемещают в ванну щелочной промывки (I). Промывочный раствор ванны (I) имеет значение рН 8,6-9,2 и содержит ~ 3,5 г/дм<sup>3</sup> катионов  $\text{Fe}^{2+}$ .

3. Промытые заготовки переносят в ванну травления, раствор которой представляет собой смесь серной и соляной кислот с суммарной концентрацией  $\sim 250 \text{ г/дм}^3$ , в котором суммарное содержание железа достигает  $100 \text{ г/дм}^3$ .
4. Для удаления остатков кислот заготовки переносят в ванну кислотной промывки (II). Промывочный раствор ванны (II) содержит от 7 до  $15 \text{ г/дм}^3$  суммарного железа и имеет значение pH 2,7-3,1.
5. Нанесение никелевого покрытия проводят в ванне химического никелирования. В составе отработанного электролита содержится от 15-20 до  $40 \text{ г/дм}^3$  [286] ионизированных форм никеля, до  $10 \text{ г/дм}^3$  ацетата натрия, 5-8  $\text{г/дм}^3$  фосфитов и веществ-стабилизаторов, позволяющих получать качественные покрытия. Значение pH равно 3-5.
6. Для удаления остатков электролита с поверхности заготовок, их переносят в промывочную ванну (III), раствор которой содержит  $\sim 2-5 \text{ мг/дм}^3$  акваформ никеля; от 2 до  $10 \text{ мг/дм}^3$  – железа, примесь фосфитов, сульфатов натрия, ацетатов. Среднее значение pH составляет 5,5-7,0.
7. Никелированные детали передают на высокотемпературную обработку.

Таким образом, после подготовительных операций накапливаются значительные объемы сильноокислых травильных растворов с высокими концентрациями железа и щелочные растворы обезжиривания, в состав которых входит комплекс органических веществ.

Несмотря на то, что в отработанных электролитах концентрация никеля составляет десятки  $\text{г/дм}^3$ , наличие примесей-стабилизаторов и гипофосфита натрия практически исключает их регенерацию [290], а, следовательно, возникает проблема их утилизации. Промывочные растворы характеризуются значительными вариациями значений pH, концентраций и химического состава и, по количеству, значительно превышают объемы отработанных стоков, полученных после проведения основных технологических операций.

### *6.1.1. Электролитическое извлечение никеля из отработанных электролитов химического никелирования*

При проведении процесса химического никелирования исходный состав электролита постепенно изменяется, что существенно влияет на качество никелевого покрытия и скорость его нанесения [291]. В частности, окисление гипофосфита натрия до фосфита и накопление последнего в растворе электролита приводит к образованию шероховатого покрытия и осаждения в растворе никелевого порошка. Введение в такие растворы щелочей для корректировки значения рН тоже приводит к образованию пористого, шероховатого покрытия.

Таким образом, считается невозможным проведение корректировки химического состава электролитов химического никелирования, что становится причиной частой смены рабочих растворов ванн и, как следствие, приводит к накапливанию значительных объемов концентрированных отходов, содержащих до 40 г/дм<sup>3</sup> никеля, солей аммония, гипофосфита натрия, органических кислот и других вспомогательных веществ, о чем говорилось выше. Одним из путей возвращения в производство никеля из отработанных электролитов химического никелирования может стать его электролитическое извлечение.

#### *Характеристика исходного раствора и методика эксперимента*

Для определения оптимальных параметров проведения электролитического извлечения никеля из кислых ацетатных растворов был выбран отработанный электролит химического никелирования со значением рН = 3,5, в состав которого вошли: сульфат никеля с концентрацией  $Ni^{2+} = 14$  г/дм<sup>3</sup>, ацетат натрия (20 г/дм<sup>3</sup>), гипофосфит натрия (3 г/дм<sup>3</sup>), фосфиты натрия (7 г/дм<sup>3</sup>). В ходе экспериментального исследования был проведен выбор материала электродов, установлены оптимальные температура и значение рН электролита, определены наиболее эффективные режимы проведения электролиза.

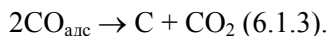
В ходе исследования контролировали 1. выход по току методом измерения массы восстановленного металла; 2. катодную плотность тока в условиях изменения значения рН и температуры электролита; 3. потенциал катода. Восстановление никеля проводили в экспериментальном электролизере объемом 50 дм<sup>3</sup> с катодом, площадью 0,2 м<sup>2</sup>. Кинетические параметры электрохимического восстановления никеля при различных температурах определяли путем построения поляризационных кривых. При проведении электролитического восстановления никеля измеряли температуру, определяли химический состав и значение рН электролита. Химический состав восстановленного металла исследовали методом спектрального анализа. Степень извлечения никеля контролировали аналитическим определением с(Ni<sup>2+</sup>) в конечных растворах.

#### *Выбор материала электродов*

Общеизвестными требованиями к материалу электродов являются умеренная электропроводность; каталитическая активность и селективность в условиях целевой электрохимической реакции; высокая механическая прочность; устойчивость в электролите и неизменность исходных физико-химических свойств в течение всего срока эксплуатации. При этом желательна низкая стоимость электродного материала. Учитывая перечисленные условия, для тестирования был выбран ряд материалов. В частности, при изготовлении катода использовали нержавеющую сталь 12Х18Н9Т, толщиной 0,5 мм, что обеспечивало легкое удаление восстановленного никеля с ее гибкой поверхности. В качестве анодного материала рассматривали: графит электротехнический, титан листовой с чистотой 99,3 %, сталь 10Х20Н9, стеклоуглерод СУ-12 и платинированный титан.

При использовании в качестве материала анода электротехнического графита на его поверхности проходило образование кислорода (реакция (6.1.1)), который активно

взаимодействовал с углеродом (реакции (6.1.2 и 6.1.3)), что приводило к быстрому разрушению анода [292]:



Стеклоуглерод марки СУ-12 проявлял удовлетворительную электропроводность ( $0,09 \text{ мм} \cdot \text{Ом}/\text{м}^2$ ), но, благодаря своим физико-химическим свойствам, разрушался в условиях электролиза аналогично графиту.

Листовой титан имел удовлетворительные механические и электротехнические свойства, однако при проведении электролиза перенапряжение кислорода на его поверхности настолько возрастало, что процесс восстановления никеля тормозился до полного прекращения. То есть, возникала пассивация поверхности анода.

При использовании стали 10Х20Н9 пассивации анода не наблюдалось, но поверхность анода разрушалась вследствие протекания коррозионного процесса, приводящего к поступлению в раствор ионизированных форм железа, никеля и хрома.

Таким образом, для изготовления анода был выбран платинированный титан, толщиной 2 мм, который отличался химической стойкостью в агрессивной среде, механической прочностью, удовлетворительными электрохимическими показателями, что давало возможность проведения электролиза при высокой (до  $2,5 \cdot 10^3 \text{ А}/\text{м}^2$ ) анодной плотности тока.

#### *Влияние значения рН электролита на протекание процесса электролиза*

Вследствие близости значений потенциалов восстановления никеля и водорода, в условиях проведения электролиза значение рН электролита приобретает критическое значение. Изучение влияния значения рН на электролитическое восстановление никеля проводили при катодной плотности тока  $200 \text{ А}/\text{м}^2$  при

температурах электролита 25, 70 и 90 °С. Продолжительность процесса электролиза – 10 ч.

Из хода зависимостей выхода по току ( $\eta$ ) от значений рН электролита видно (рис. 6.1.1), что для всех Т максимальный  $\eta$  достигается при водородном показателе 4,5-5,0. Вместе с тем, при проведении электролиза при температурах 25 и 90 °С разница между показателями выхода по току не превышала 5 %. За счет прохождения электрического тока через электролит, Т раствора повышалась до 55-60 °С и оставалась таковой до завершения процесса электролиза. Таким образом, в системе самопроизвольно возникали удовлетворительные условия для электролитического восстановления никеля без необходимости дополнительного нагревания раствора. В ходе электролиза значение рН электролита постепенно снижалось, что приводило к уменьшению скорости восстановления  $\text{Ni}^0$  и требовало постоянной корректировки значения рН добавлением щелочи.

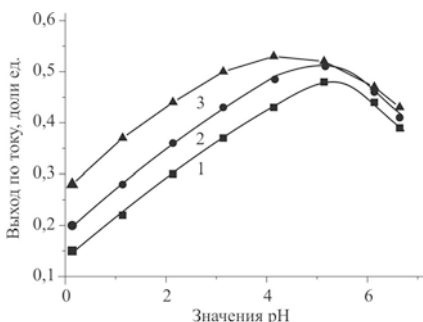


Рис 6.1.1. Зависимость выхода по току от значения рН, при температурах электролита, °С:  
1 – 25; 2 – 70; 3 – 90.

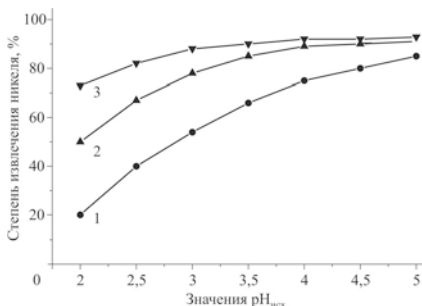
Длительность электролиза 10 ч;  
катодная плотность тока – 200 А/м<sup>2</sup>.

Влияние значения водородного показателя на степень извлечения никеля исследовали в диапазоне  $\text{pH}_{\text{исх}}$  от 2 до 5. Электролиз длился 10 ч при катодной плотности тока 200 А/м<sup>2</sup> и температурах 25, 70 и 90 °С. Из полученных данных видно (рис. 6.1.2), что в диапазоне  $\text{pH}_{\text{исх}}$  2-5 при Т = 90 °С разница в степени извлечения никеля не превышает 20 %, в то время, как для электролита с Т = 25 °С она составляет 70 %. В то же время, при значении  $\text{pH}_{\text{исх}}$  4,5-5 степени извлечения никеля отличаются лишь на 10 %. Таким образом, для извлечения до 90 % никеля из кислых

ацетатных электролитов без дополнительного нагрева раствора в нем необходимо поддерживать значение  $pH_{исх} \sim 5$ .

Рис 6.1.2. Зависимость степени извлечения никеля от значений  $pH_{исх}$  при температурах электролита, °С:  
1 – 25; 2 – 70; 3 – 90.

Длительность электролиза 10 ч;  
катодная плотность тока – 200 А/м<sup>2</sup>.



### *Влияние температуры электролита на прохождение процесса электролиза*

При определении оптимальной температуры проведения электролиза было установлено, что выход по току находится в прямой корреляционной зависимости от температуры электролита (рис. 6.1.3). В ходе эксперимента было показано, что самопроизвольный рост температуры электролита в процессе электролиза до 55-60 °С достаточен для достижения оптимальных показателей выхода по току. В то же время, повышение  $T$  выше 70 °С увеличивает парообразование в системе и может привести к снижению механической стойкости материалов электролизера и электродов.

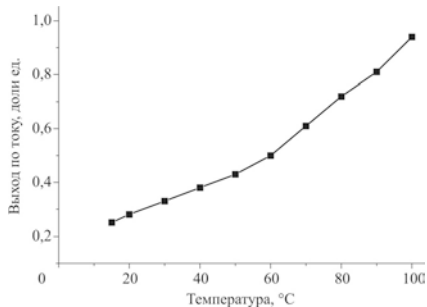


Рис 6.1.3. Зависимость выхода по току от температуры электролита.  
Длительность электролиза 10 ч;  
катодная плотность тока – 200 А/м<sup>2</sup>.

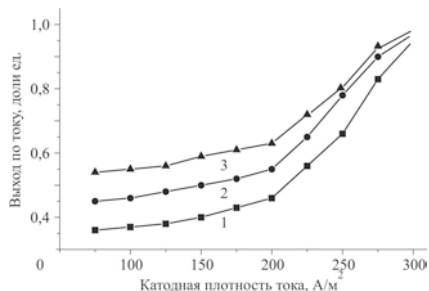


### Определение оптимальной катодной плотности тока

Показатель плотности тока лимитируется повышением температуры электролита в результате прохождения через него электрического тока. Определение плотности тока, оптимальной для электролитического выделения никеля, было проведено нами при температурах электролита 25, 70 и 90 °С (рис. 6.1.4). В ходе исследования установлено, что при  $T = 60$  °С электролиз целесообразно проводить при плотности тока не выше  $285 \text{ A/m}^2$ . В то же время, уменьшение температуры электролита ведет к снижению показателя плотности тока ( $\eta$ ), что отрицательно влияет на восстановление никеля. В свою очередь, повышение  $T$  до 90 °С вызывает ряд негативных последствий, о которых шла речь выше.

Рис 6.1.4. Зависимость выхода по току от катодной плотности тока при температуре электролита, °С:  
1 – 25; 2 – 70; 3 – 90.

Длительность электролиза 10 ч.



### Кинетика процесса электролитического восстановления никеля

Кинетику электрохимического осаждения никеля изучали с помощью поляризационных кривых. Измерение потенциалов катода приводили для плотностей тока в диапазоне от 0,0 до  $2,75 \text{ A/m}^2$  при  $T$  электролита 25, 70 и 90 °С. Поляризационные кривые (рис. 6.1.5) снимали с помощью потенциостата ПИ-50-1 в стандартной трехэлектродной ячейке, оснащенной платиновыми электродами и сульфатно-ртутно-закисным электродом сравнения [311]. Потенциал катода приведен относительно нормального водородного электрода (н.в.е.).

Из хода зависимостей можно сделать вывод об уменьшении перенапряжения выделения никеля с повышением температуры электролита. Следовательно, для достижения равной плотности

тока, в системе с электролитом, нагретым до 70 °С, нужно прикладывать меньшее напряжение, чем для системы с температурой электролита 25 °С. То есть, при проведении электролиза никеля при  $T \sim 70$  °С энергетические затраты уменьшаются по сравнению с энергозатратами при температуре электролита 25 °С.

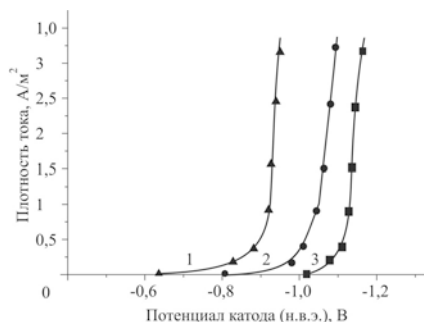


Рис 6.1.5. Поляризационные кривые электролитического восстановления никеля при температурах электролита, °С:  
1 – 25; 2 – 70; 3 – 90.

### *Химический состав восстановленного металла*

Для определения влияния материала электродов на химический состав восстановленного металла был проведен спектральный анализ образцов, полученных при работе всех электродных пар. Результаты анализа составов образцов практически идентичны (Таблица 6.1.1), что свидетельствует об отсутствии влияния материала электрода (анода) на химический состав восстановленного металла, который содержит, в среднем, 99,8 масс. % никеля и 0,2 масс. % железа.

Таким образом, для электролитического восстановления никеля из кислых ацетатных растворов (отработанных электролитов химического никелирования) можно использовать катод, изготовленный из стали 12Х18Н9Т, и анод – из платинированного титана. Электролиз следует проводить при катодной плотности тока 285 А/м<sup>2</sup>, значении  $pH_{исх}$  4,5-5,0 и температуре 55-60 °С, которая самопроизвольно достигается в системе за счет прохождения электрического тока через электролит.

Таблица 6.1.1.

Влияние материала электродов на химический состав  
восстановленного металла

Материал катода	Материал анода	Содержание никеля, масс. %	Содержание железа, масс. %
сталь 12Х18Н9Т	графит электротехнический	99,78	0,22
	листовой титан, 99,3 %	99,80	0,20
	сталь 10Х20Н9	99,79	0,21
	стеклоуглерод СУ-12	99,81	0,19
	платинированный титан	99,80	0,20

В составе полученного электролитического осадка содержится 99,8 масс. % восстановленного никеля. Учитывая варьирование концентраций ацетата натрия в электролитах химического никелирования различных предприятий, для отработки корректной технологической схемы желательно провести дополнительное исследование влияния концентрации ацетата и гипофосфита натрия на параметры процесса электрохимического извлечения никеля.

*6.1.2. Гальванокоагуляционное обезвреживание кислых травильных растворов участка химического никелирования*

Для комплексного обезвреживания кислых травильных растворов участка химического никелирования и доочистки малоконцентрированных (до  $2 \text{ г/дм}^3$ ) никельсодержащих растворов, полученных после промывочных операций и электролитического извлечения никеля из отработанных электролитов, было признано целесообразным применение метода гальванокоагуляции. Внедрение указанного метода позволит снизить экономические затраты на проведение водоподготовки в условиях предприятия и создать предпосылки для налаживания на нем схемы оборотного водоснабжения [293].

### *Характеристика техногенных растворов*

Отработанные травильные растворы представляют собой смесь концентрированных серной и соляной кислот с содержанием железа до десятков г/дм<sup>3</sup>. В растворах, взятых для экспериментального исследования, суммарное содержание железа составило ~240 мг/дм<sup>3</sup>, из которых  $c(\text{Fe}^{3+})$  не превышала 28 мг/дм<sup>3</sup>.

Никельсодержащие растворы, полученные после восстановления никеля электролитическим методом, содержали остаточные  $c(\text{Ni}^{2+})$  в пределах 1-2 г/дм<sup>3</sup> и примесь катионов  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$  и анионов  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ , которые поступили в дисперсионную среду за счет частичного растворения электрода (анода), изготовленного из нержавеющей стали. Согласно проведенным исследованиям [91], освещенным в ГЛАВЕ 3; подраздел 3.3.5, при проведении гальванокоагуляционного процесса акваформы  $\text{Cr}^{6+}$  восстанавливаются до  $\text{Cr}^{3+}$  и могут входить в состав дисперсных осадков, поэтому предполагалось, что наличие в исходных растворах незначительных концентраций хрома не будет существенно влиять на прохождение гальванокоагуляции. Дополнительно, в растворах содержались анионы  $\text{SO}_4^{2-}$ , концентрация которых не достигала уровня ПДК, и незначительные количества ионов  $\text{CH}_3\text{COO}^-$ ,  $\text{H}_2\text{PO}_2^-$ ,  $\text{Na}^+$ .

### *Методика исследования*

Процесс гальванокоагуляции проводили в проточном режиме на действующей модели промышленного гальванокоагулятора с объемом рабочей камеры 12,5 дм<sup>3</sup>, заполненной смесью железного скрапа и кокса в массовом соотношении 4:1. Подготовку гальванокоагулятора к работе, поддержку рабочего режима и контроль над массовым соотношением компонентов гальванопары осуществляли согласно рекомендациям, данным в ГЛАВЕ 3 настоящей монографии.

В ходе гальванокоагуляционного процесса варьировали соотношением вода / никельсодержащий раствор, исходными значениями pH и скоростью потока раствора через систему

гальваноконтактов. Пульпу отстаивали в течение суток и отфильтровывали, после чего определяли фазовый состав дисперсных осадков и химический состав дисперсионной среды.

*Гальванокоагуляционное обезвреживание кислых травильных растворов при их разведении водой*

В первой части исследования были определены оптимальные параметры проведения гальванокоагуляционного процесса с целью нейтрализации кислых травильных растворов и извлечения из них аквагидроксоформ железа, в условиях их разведения водой и реагентной корректировке значения  $pH_{исх}$ .

Снижение исходной концентрации катионов железа достигали разведением исходных растворов водой в диапазоне соотношений от 1:2 до 1:20. В таких условиях суммарная концентрация железа была снижена от 80 до 11,4 мг/дм<sup>3</sup>, из которой содержание  $Fe^{3+}$ , соответственно, снизилось от 9,2 до 1,3 мг/дм<sup>3</sup>. Значение  $pH_{исх}$  растворов было доведено до 3-6 введением от 16 до 21 г/дм<sup>3</sup> щелочи (NaOH) в разбавленный в соотношении 1:10 кислый раствор. Гальванокоагуляционное обезвреживание растворов проводили при скорости потока ( $v_n$ ) 0,02; 0,04; 0,08 и 0,25 дм<sup>3</sup>/мин.

Влияние степени разведения исходного раствора на химический состав дисперсионной среды, полученной после проведения процесса гальванокоагуляции при скорости потока раствора 0,04 дм<sup>3</sup>/хв, демонстрируют данные Таблицы 6.1.2. Разведение исходных растворов проводили водой в соотношении от 1:2 до 1:20, после чего значение  $pH_{исх}$  в полученных растворах доводили до 3. Экспериментальные данные указывают на то, что на степень связывания железа существенно влияют его исходные концентрации или степень разведения исходных растворов. В частности, уровень ПДК сбросных вод не достигается при разведении исходных растворов в 2-8 раз: даже при разведении в соотношении 1:8 содержание  $Fe_{\Sigma}$  в конечных растворах составляет 10 мг/дм<sup>3</sup>. В то же время, при разведении исходных растворов в 10-20 раз конечные концентрации удовлетворяют требованиям ПДК вод, которые могут поступать в городскую канализационную

сеть. В тоже время, степень разведения исходных растворов практически не влияет на массу образующегося дисперсного осадка, которая варьирует в пределах 580-630 мг/дм<sup>3</sup>, и на значение рН конечных растворов, которое составляет 6,2-6,8. Изучение фазового состава дисперсных осадков показало, что при увеличении соотношения вода / железосодержащий раствор в системе образуются, преимущественно, структуры коагуляционного типа – фазы маггемита и лепидокрокита. При низкой степени разведения растворов главными фазами становятся магнетит и гематит, относящиеся к структурам конденсационно-кристаллизационного типа.

Влияние значения рН исходного раствора в интервале от 3 до 6 на химический состав дисперсионной среды, значение рН<sub>к</sub> и массу образовавшегося осадка в условиях проведения гальванокоагуляционного процесса при  $v_n = 0,04$  дм<sup>3</sup>/мин и степени разведения исходного раствора 1:10, который является минимально допустимым для достижения уровня ПДК по содержанию железа, прослеживается по данным Таблицы 6.1.3.

Таблица 6.1.2.

Влияние степени разведения исходного раствора (рН<sub>исх</sub> = 3) на химический состав дисперсионной среды, полученной после проведения гальванокоагуляционного процесса при  $v_n = 0,04$  дм<sup>3</sup>/мин

Соотношение раствор : вода	c(Fe <sub>2</sub> ), мг/дм <sup>3</sup>	c(Fe <sup>3+</sup> ), мг/дм <sup>3</sup>	Значение рН <sub>к</sub>	Масса осадка, мг/дм <sup>3</sup>
1:2	45	6,0	6,7	580
1:4	42	4,0	6,2	620
1:6	29	1,7	6,7	600
1:8	10	1,5	6,0	585
1:10	2,5	0,3	6,5	630
1:15	2,4	0,2	6,8	625
1:20	2,1	0,1	6,5	628

В целом, повышение значения рН исходного раствора способствует уменьшению конечных концентраций Fe<sub>2</sub> от 2,5 мг/дм<sup>3</sup> (значение рН<sub>исх</sub> = 3) до 1,2 мг/дм<sup>3</sup> (значение рН<sub>исх</sub> = 6).

Концентрация  $\text{Fe}^{3+}$  в конечных растворах составляет 0,4-0,01 мг/дм<sup>3</sup>, а значение  $\text{pH}_k$  находится в пределах 5,5-7,5. Таким образом, показано, что повышение  $\text{pH}_{\text{исх}} > 4$  не целесообразно вследствие достижения требований ПДК по содержанию железа даже при значении  $\text{pH}_{\text{исх}} = 3$ .

Таблица 6.1.3.

Влияние значение  $\text{pH}_{\text{исх}}$  на химический состав дисперсионной среды, полученной при гальванокоагуляции разбавленного в соотношении 1:10 раствора и скорости потока 0,04 дм<sup>3</sup>/мин

Значение $\text{pH}_{\text{исх}}$	$c(\text{Fe}_{\Sigma})$ , мг/дм <sup>3</sup>	$c(\text{Fe}^{3+})$ , мг/дм <sup>3</sup>	Значение $\text{pH}_k$
3	2,5	0,4	5,5
4	1,6	0,3	6,9
5	1,53	0,03	6,8
6	1,2	0,01	7,5

Влияние значений  $\text{pH}_{\text{исх}}$  на фазовый состав осадков хорошо согласуется с данными, полученными для модельных систем. При повышении исходных значений  $\text{pH}$  структура железо-кислородных соединений переходит от коагуляционного типа (лепидокрокит, гетит, маггемит) к смешанному типу, при котором в составе осадков совместно существуют как коагуляционные, так и конденсационно-кристаллизационные фазы (гематит, магнетит, маггемит и лепидокрокит).

Результаты исследования влияния скорости потока (в диапазоне 0,02-0,25 дм<sup>3</sup>/мин) через систему гальваноконтактов на состав дисперсионной среды при гальванокоагуляции раствора, разбавленного в соотношении 1:10, в котором установлено значение  $\text{pH}_{\text{исх}} = 4$ , приведены в Таблице 6.1.4. Увеличение  $v_n$  от 0,08 до 0,25 дм<sup>3</sup>/мин приводит к увеличению конечных  $c(\text{Fe}_{\Sigma})$  от 5,3 до 9 мг/дм<sup>3</sup>.

Таким образом, гальванокоагуляционное извлечение катионов железа из разведенного в соотношении 1:10 раствора признано целесообразным проводить при  $v_n = 0,04$  дм<sup>3</sup>/мин, при которой конечная  $c(\text{Fe}_{\Sigma})$  составляет 1,5 мг/дм<sup>3</sup>. При скорости потока 0,02

дм<sup>3</sup>/мин продолжительность переработки одинаковых объемов увеличивается вдвое, а конечное содержание суммарного железа уменьшается лишь на 0,3 мг/дм<sup>3</sup>. Увеличение скорости потока до 0,08 дм<sup>3</sup>/мин не позволяет достичь значения ПДК по содержанию железа. Увеличение скорости потока от 0,02 до 0,25 дм<sup>3</sup>/мин приводит к снижению рН<sub>к</sub> от 7,5 до 5,5. Нейтральные значение рН<sub>к</sub> достигаются при v<sub>п</sub> 0,04-0,08 дм<sup>3</sup>/мин. При всех условиях проведения эксперимента выход массы осадка оставался стабильным и варьировал в пределах аппаратной ошибки от 605 до 615 мг/дм<sup>3</sup>.

Таблица 6.1.4.

Влияние скорости потока на химический состав дисперсионной среды, полученной при гальванокоагуляции разбавленного в соотношении 1:10 раствора при значении рН<sub>исх</sub> = 4.

Скорость потока, дм <sup>3</sup> /хв	c(Fe <sub>Σ</sub> ), мг/дм <sup>3</sup>	c(Fe <sup>3+</sup> ), мг/дм <sup>3</sup>	Значение рН <sub>к</sub>
0,02	1,22	0,02	7,5
0,04	1,5	0,28	6,7
0,08	5,3	0,7	6,8
0,25	9,0	1,2	5,5

Экспериментальным путем установлено, что обезвреживание кислых травильных растворов до уровня ПДК вод, которые могут сбрасываться в городскую канализационную сеть, достигается в гальванокоагуляционном устройстве с объемом рабочей камеры 12,5 дм<sup>3</sup>, при скорости потока не выше 0,04 дм<sup>3</sup>/мин, разведении исходных растворов водой в соотношении 1:10 и значении рН<sub>исх</sub>=4.

*Гальванокоагуляционное обезвреживание кислых травильных растворов при их разведении обедненными электролитами химического никелирования*

Во второй части исследования для разведения кислых травильных растворов был использован мало концентрированный раствор, полученный после электрохимического извлечения



никеля из отработанного электролита. Такое решение позволило значительно упростить технологическую схему очистки растворов в условиях предприятия. Проведение эксперимента планировалось по схеме, аналогичной схеме, примененной в первой части исследования.

При проведении гальванокоагуляционного обезвреживания жидких отходов гальванических производств в условиях предприятия концентрация тяжелых металлов в растворах не должна превышать  $100 \text{ мг/дм}^3$  [86, 91]. То есть, обедненный никелем электролит, который остался после проведения электролитического извлечения никеля, необходимо развести в 10-20 раз. При добавлении никельсодержащих растворов в кислый травильный раствор в диапазоне соотношений от 1:5 до 1:20, исходная концентрация катионов никеля варьирует от 83,4 до 95,2  $\text{мг/дм}^3$ , то есть достигаются условия  $c(\text{Ni}^{2+}) < 100 \text{ мг/дм}^3$ . При этом разница в исходном содержании  $\text{Ni}^{2+}$  не превышает  $12 \text{ мг/дм}^3$ , что дает основания предположить незначительное влияние степени разведения на извлечение никеля. В десятикратно разведенном растворе суммарное содержание железа не превышает  $24 \text{ мг/дм}^3$ , из них  $c(\text{Fe}^{3+}) = 1,9 \text{ мг/дм}^3$ ;  $c(\text{Cr}^{6+})$  составляет  $6 \text{ мг/дм}^3$ , а  $c(\text{Cr}^{3+}) - 2 \text{ мг/дм}^3$ . Изучение влияния степени разбавления (1:5; 1:10; 1:15; 1:20) кислого травильного раствора никельсодержащим электролитом с исходной  $c(\text{Ni}^{2+}) < 100 \text{ мг/дм}^3$  на эффективность извлечения катионов из дисперсионной среды проводили при значении  $\text{pH}_{\text{исх}} = 4$  и  $v_{\text{п}} = 0,04 \text{ дм}^3/\text{мин}$ .

В отработанных кислотах содержание акваформ железа значительно выше ( $c(\text{Fe}_{\Sigma}) = 240 \text{ мг/дм}^3$ ), чем в никельсодержащих электролитах ( $c(\text{Fe}_{\Sigma}) = 2,4 \text{ мг/дм}^3$ ). Вследствие этого конечные концентрации катионов железа в растворах, полученных после проведения гальванокоагуляции, находятся в обратной корреляционной зависимости от степени разведения исходного раствора (Таблица 6.1.5).

Уровень ПДК сбросных вод для железа достигается при соотношении кислого раствора и никельсодержащего электролита 1 : 15. Остаточная концентрация  $\text{Fe}_{\Sigma}$  равна  $2,3 \text{ мг/дм}^3$ , при этом

содержание  $Fe^{3+} = 0,15 \text{ мг/дм}^3$ . В то же время, для катионов никеля выявлена прямая корреляционная зависимость между их конечной концентрацией и степенью разведения исходного раствора, что, очевидно, связано с наличием  $Ni^{2+}$  в электролите, которым разводят отработанные кислоты. При разведении раствора в соотношениях 1:10 и 1:15 конечные  $c(Ni^{2+})$  находятся на уровне ПДК ( $\sim 0,5 \text{ мг/дм}^3$ ). Остаточного содержания хрома не обнаружено.

Таблица 6.1.5.

Влияние степени разведения исходного раствора никельсодержащим электролитом на химический состав дисперсионной среды, значение  $pH_k$  и массу образовавшегося осадка

Соотношение кислый раствор / электролит	Значение $pH_k$	$c(Ni^{2+})$ , мг/дм <sup>3</sup>	$c(Fe_{\Sigma})$ , мг/дм <sup>3</sup>	$c(Fe^{3+})$ , мг/дм <sup>3</sup>	Масса осадка, мг/дм <sup>3</sup>
1:5	6,5	0,41	7,0	4,7	600
1:10	6,8	0,48	3,0	0,35	580
1:15	6,7	0,51	2,3	0,15	595
1:20	6,9	1,24	2,2	0,13	610

Анализ полученных данных свидетельствует о том, что для дальнейшего проведения гальванокоагуляционной обработки кислые растворы необходимо разводить никельсодержащим электролитом в оптимальном соотношении 1:15. Степень разведения раствора не влияет на значение  $pH_k$  и массу образующего дисперсного осадка: указанные показатели остаются неизменными при всех условиях проведения гальванокоагуляции. Как и предполагалось, ионы хрома полностью извлекаются из дисперсионной среды и принципиально не влияют на процесс обезвреживания растворов.

В фазовом составе осадков выявлены основные модификации оксидов и оксигидроксидов железа (гетит, лепидокрокит, гематит, маггемит, магнетит) и ряд соединений никеля: гидроксид  $Ni(OH)_2$ , оксигидроксид  $NiOOH$ , оксид  $NiO$  и феррит  $NiFe_2O_4$ .

Влияние значения  $pH_{исх}$  дисперсионной среды (в диапазоне 3-6) на химический состав, значение  $pH_k$  и массу образовавшегося осадка изучали с использованием раствора, разбавленного в соотношении 1:15. Гальванокоагуляцию проводили при скорости потока 0,04 дм<sup>3</sup>/мин. Полученные данные представлены в Таблице 6.1.6. При значениях  $pH_{исх}$  3 и 4 содержание катионов в дисперсионной среде превышает требования ПДК и составляет для  $c(Fe_{\Sigma})$  7,0 и 3,1 мг/дм<sup>3</sup>, а  $c(Ni^{2+})$ , в этих же условиях, 1,54 и 0,51 мг/дм<sup>3</sup>. Анализ данных показал, что для достижения требований ПДК целесообразно устанавливать значение  $pH_{исх} = 5$ ; в данных условиях конечные концентрации  $Fe_{\Sigma}$  не превышают 2,1 мг/дм<sup>3</sup>, а  $Ni^{2+} - 0,5$  мг/дм<sup>3</sup>. Увеличение  $pH_{исх}$  до 5 и выше требует лишних затрат щелочи и не приводит к существенному изменению химического состава конечного раствора по сравнению с раствором, полученным при  $pH_{исх} = 5$ .

Прослеживается прямая корреляционная зависимость между исходными и конечными значениями водородного показателя. Во всем выбранном диапазоне  $pH_{исх}$  акваформы хрома извлекаются полностью. Масса дисперсионной фазы не зависит от условий проведения гальванокоагуляционного процесса.

Таблица 6.1.6.

Влияние значение  $pH_{исх}$  на состав пульпы, полученной при гальванокоагуляции кислого раствора, разведенного никельсодержащим электролитом в соотношении 1:15.

Значение $pH_{исх}$	Значение $pH_k$	$c(Ni^{2+})_2$ , мг/дм <sup>3</sup>	$c(Fe_{\Sigma})_3$ , мг/дм <sup>3</sup>	$c(Fe^{3+})_3$ , мг/дм <sup>3</sup>	Масса осадка, мг/дм <sup>3</sup>
3	5,5	1,54	7,0	2,2	600
4	6,9	0,51	3,1	0,6	584
5	7,5	0,5	2,1	н/о	590
6	8,0	0,47	0,5	н/о	597

Влияние скорости потока в диапазоне от 0,02 до 0,25 дм<sup>3</sup>/мин, на химический состав, значение  $pH_k$  и массу образовавшегося осадка исследовали для исходного раствора, полученного при

разведении кислого травильного раствора никельсодержащим электролитом в соотношении 1:15 при  $pH_{исх} = 5$  (Таблица 6.1.7).

Таблица 6.1.7.

Влияние скорости потока на состав пульпы, полученной при гальванокоагуляции кислого раствора, разведенного никельсодержащим электролитом в соотношении 1:15 при значении  $pH_{исх} = 5$ .

Скорость потока, $dm^3/xв$	Значение $pH_k$	$c(Ni^{2+})$ , $mg/dm^3$	$c(Fe_{\Sigma})$ , $mg/dm^3$	$c(Fe^{3+})$ , $mg/dm^3$	Масса осадка, $mg/dm^3$
0,02	6,8	0,43	0,22	0,01	597
0,04	7,0	0,5	0,75	0,04	603
0,08	6,9	0,94	2,23	0,51	594
0,25	7,0	5,4	4,52	0,83	520

Согласно полученным данным, при гальванокоагуляционном обезвреживании кислых травильных растворов, разведенных слабо концентрированным никельсодержащим электролитом, сохраняются тенденции, выявленные для гальванокоагуляции кислых растворов, разведенных водой. В частности, оптимальная скорость потока –  $0,04 dm^3/мин$ , при которой конечная  $c(Fe_{\Sigma})$  равна  $0,75 mg/dm^3$ , а  $c(Ni^{2+})$  –  $0,5 mg/dm^3$ , что соответствует нормам ПДК для сбросных вод. При  $v_{п} < 0,08 dm^3/мин$  в дисперсионной среде остаются катионы  $Ni^{2+}$ , а при  $v_{п} = 0,25 dm^3/мин$  в ней присутствуют «следы»  $Cr^{6+}$ . Вероятно, в таких условиях снижается интенсивность процесса фазообразования, что сопровождается уменьшением массы образующегося осадка до  $520 mg/dm^3$ . При этом, показатель  $v_{п}$  не влияет на значение  $pH_k$ , которое составляет 6,8-7,0.

Таким образом, на примере кислых травильных растворов и обедненных электролитов химического никелирования показана возможность комплексного обезвреживания жидких отходов гальванического производства методом гальванокоагуляционного фазообразования до достижения уровня ПДК вод, которые могут поступать в городскую канализационную сеть. Для кислых травильных растворов, при разведении водой в соотношении 1:10,

оптимальное значение  $pH_{исх}$  не должно быть ниже 4. Совместное обезвреживания кислых травильных растворов и обедненных никельсодержащих электролитов с исходной  $c(Ni^{2+}) < 100 \text{ мг/дм}^3$  приводит к увеличению ионной нагрузки на систему гальваноконтактов, что требует повышения  $pH_{исх}$  до 5 и увеличения степени разбавления растворов до 1:15. Однако, для обеих систем оптимальная  $v_{п} = 0,04 \text{ дм}^3/\text{мин}$ .

### *6.1.3. Технологическая схема комплексного обезвреживания жидких отходов участка химического никелирования*

На основании результатов экспериментальных исследований электролитического извлечения никеля из отработанных электролитов химического никелирования и гальванокоагуляции кислых травильных растворов, разбавленных мало-концентрированными никельсодержащими растворами, создана комплексная технологическая схема обезвреживания жидких отходов участка химического никелирования, защищенная декларационным патентом на полезную модель [295].

Согласно предложенной полезной модели, процесс переработки жидких отходов производства химического никелирования заключается в электрохимическом извлечении никеля из отработанных электролитов химического никелирования и гальванокоагуляционном обезвреживании сточных вод, образовавшихся на подготовительных и заключительных производственных операциях. Промывные воды после операций обезжиривания и травления объединяют; содержание катионов железа и значение pH корректируют до приемлемого уровня добавлением отработанных растворов травления или обезжиривания.

Отработанный раствор электролиза объединяют с водами после отмывки никелированных деталей; полученный раствор обрабатывают в цементационном реакторе, что обеспечивает извлечение остатков никеля. Образующийся при этом обогащенный железом раствор и скорректированную смесь промывных вод направляют на гальванокоагуляцию с

последующим разделением полученной пульпы в отстойнике на дисперсный шлам и очищенную воду.

На рис. 6.1.6 приведена схема технологического процесса переработки жидких отходов производства химического никелирования, которая состоит двух потоков.

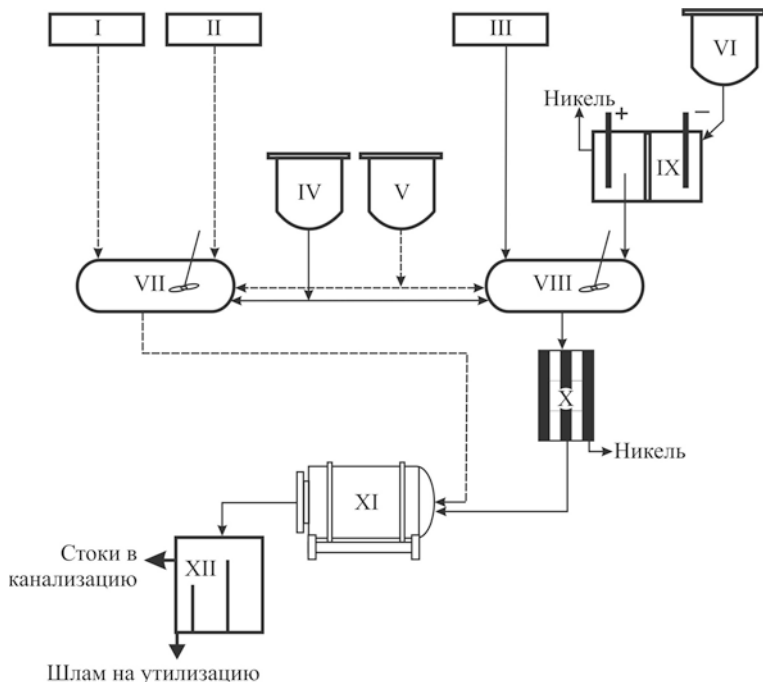


Рис. 6.1.6. Схема комплексной переработки жидких отходов производства химического никелирования. Цифрами обозначены: I – ванна щелочной промывки; II – ванна кислотной промывки; III – ванна промывки после нанесения никелевого покрытия; IV – бак-накопитель отработанных щелочей; V – бак-накопитель отработанных кислот; VI – бак-накопитель отработанных электролитов; VII и VIII – смесители; IX – электролизер; X – колонный реактор; XI – гальванокоагулятор; XII – отстойник.

В первом потоке процесс переработки состоит из таких операций:

1. подача растворов из ванн (I) и (II), с введением в них отработанных кислот травления из бака-накопителя (V), на корректировку в смеситель (VII);
2. гальванокоагуляция смешанного раствора ( $c(\text{Fe}_{\Sigma})$  до  $2 \text{ г/дм}^3$ , значение  $\text{pH}_{\text{исх}} = 4-10$ ) в гальванокоагуляторе (XI) и последующее разделение полученной пульпы в отстойнике (XII) на шлам и очищенную воду.

Во втором потоке проводят:

1. электролитическое восстановление никеля из отработанных электролитов (VI) в электролизере (IX);
2. объединение и корректировка добавлением щелочи (IV) обедненного электролита ( $c(\text{Ni}^{2+}) < 1,5 \text{ г/дм}^3$ , значение  $\text{pH}_{\text{к}}=6$ ) с промывными водами после никелирования из ванны (III) в смесителе (VIII);
3. химическое восстановление никеля до металлического состояния в колонном реакторе (X);
4. гальванокоагуляционное обезвреживание раствора после прохождения колонного реактора ( $c(\text{Fe}_{\Sigma}) < 0,5 \text{ г/дм}^3$ ,  $c(\text{Ni}^{2+}) < 0,1 \text{ г/дм}^3$ ,  $\text{pH}_{\text{к}} 2,5-3,5$ ) в гальванокоагуляторе (XI);
5. подача пульпы для отстаивания и разделения в отстойнике (XII).

При внедрении технологической схемы в процессе электролиза восстанавливается металлический осадок, содержащий 98-99 % никеля и, соответственно, 1-2 % железа. Полученный электролитический металл может быть использован повторно в процессе никелирования или других металлургических процессах. Гальванокоагуляционное обезвреживание обедненного электролита и промывных вод позволяет удалить из растворов весь спектр вредных примесей, которые образуются в процессе химического никелирования, и перевести их в форму шлама, который после осаждения и сушки, может быть использован в качестве вторичного сырья для производства красителей, пигментов, магнитных жидкостей, строительных материалов и других [295]. Водный раствор из отстойника можно сливать в

городскую канализационную сеть или использовать для создания на предприятии системы оборотного водоснабжения.

## **6.2. Гальванокоагуляционное обезвреживание медьсодержащих растворов производства печатных плат**

На многих предприятиях электроники и компьютерной техники изготовление печатных плат проводят методом химического травления фольгированного диэлектрика и комбинированным методом, который сочетает в себе процесс химического травления с электрохимическим наращиванием меди в отверстиях плат. Внедрение этих методов объединяет в себе относительную простоту технологической схемы, механизацию и автоматизацию процесса, высокое качество полученной продукции. Основу печатных плат, изготовленных таким образом, составляют фольгированные медью диэлектрики, преимущественно, гетинаксы и стеклотекстолиты.

Технологическая схема состоит из ряда операций:

- подготовки поверхности фольги и ее покрытие светочувствительной кислотоупорной фотоэмульсией;
- экспонирования негатива и проявления изображения рисунка печатного монтажа;
- химического травления пробельных участков схемы;
- удаления кислотоупорного слоя;
- нанесения гальванического покрытия на полученный печатный монтаж;
- механической обработки печатной платы и нанесения защитного покрытия.

В ходе изготовления печатных плат проводят многочисленные промывочные операции. При использовании комбинированного метода, дополнительно проводят процедуру химической и электролитической металлизации отверстий и печатных проводников, что обеспечивает качество медного слоя в отверстиях плат.

При производстве печатных плат образуются многокомпонентные жидкие отходы, химический состав которых



определяется спецификой технологических процессов, материалом основы, функциональной направленностью созданной продукции. Наибольшее количество концентрированных медьсодержащих отходов приходится на операцию травления. Наиболее распространенными травильными растворами являются щелочные электролиты медно-аммиачного состава. При их использовании роль окислителя играет хлорид меди (I), а комплексообразователями служат хлорид или гидроксид аммония, окислители, многоатомные спирты, амины, тартраты, лактаты, цитраты и тому подобное. Процесс химического омеднения отверстий печатных плат основывается на автокаталитическом восстановлении меди из растворов ее комплексных солей. Активирование диэлектрической поверхности основания плат проводят коллоидными частицами благородных металлов, в частности платины, палладия, золота, серебра [296]. Каждая из перечисленных операций заканчивается промывкой поверхности плат. Главными соединениями, которые поступают в промывные воды, являются гидроксокомплексы меди разного анионного состава; соляная, борфтористоводородная и борная кислоты, органические вещества и другие.

Учитывая отсутствие в Украине собственных месторождений меди, вопрос ее возвращения в производство путем переработки соответствующих отходов гальванических производств остается актуальным до настоящего времени. Примеры типовых технологических схем регенерации меди из концентрированных медьсодержащих растворов с целью получения вторичного сырья находим в технических решениях [297, 298]. В то же время, внедрение большинства физико-химических и электрохимических процессов не обеспечивает извлечение меди до уровня ПДК сбросных вод, которые могут поступать в городскую канализационную сеть. Обычно концентрация  $\text{Cu}^{2+}$  в конечных растворах достигает 100-200 мг/дм<sup>3</sup>. Очевидно, что они нуждаются доочистке, поэтому для производства возникает острая проблема обезвреживания малоконцентрированных медно-аммиачных стоков. Примером использования систем на основе железа для

обезвреживания концентрированных медьсодержащих аммиачных растворов служит, например, в работа [299]. Эффективность проведения гальванохимического обезвреживания медьсодержащих аммиачных растворов показана в одной из первых работ по гальванокоагуляции [87].

Исходя из вышесказанного, в данной части исследования проведено усовершенствование типовой схемы обезвреживания малоконцентрированных медьсодержащих растворов производства печатных плат с применением процессов цементации и гальванокоагуляции [300].

На рис. 6.2.1 приведена типовая технологическая схема доочистки малоконцентрированных медьсодержащих жидких отходов производства печатных плат. Ниже использованы параметры процесса обезвреживания стоков одного из действующих в период 2004-2006 гг. предприятий Израиля.

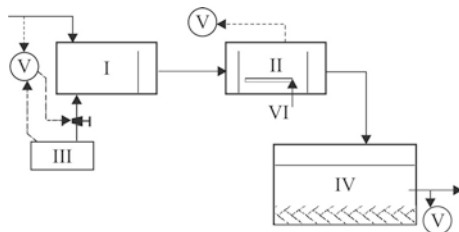


Рис. 6.2.1. Технологическая схема реагентного обезвреживания мало-концентрированных медьсодержащих стоков производства печатных плат.

Цифрами обозначены: I – бак-усреднитель; II – емкость для продувки кислородом и корректировки значения pH; III – емкость для известкового молока; IV – емкость для разделения суспензии; V – pH-метры; VI – компрессор для продувки раствора воздухом.

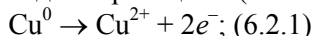
В емкость (I) объемом  $5 \text{ м}^3$  при  $v_n = 30 \text{ м}^3/\text{ч}$  подавали отработанные электролиты химического и гальванохимического омеднения, щелочные медно-аммиачные травильные растворы и промывные воды. Указанные стоки усредняли и подщелачивали раствором известкового молока  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  в емкости (III) до значения  $\text{pH}_{\text{исх}}$  8-9, что контролировалось измерением значения pH

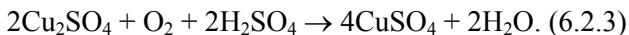
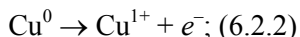
(V). Обработанный раствор подавали в емкость (II) объемом 5 м<sup>3</sup>, в которой проводили его продувку кислородом воздуха (VI) и контрольное измерение значения рН (V). Емкости (I) и (III) были оснащены системой переливов для организации отстаивания образовавшегося осадка. В емкости (IV) объемом 300 м<sup>3</sup> проходило окончательное отделение дисперсного осадка от дисперсионной среды. Концентрации меди в емкостях (I) и (II) варьировали от 50 до 200 мг/дм<sup>3</sup>, а в емкости (IV) – от 1 до 9 мг/дм<sup>3</sup>. Таким образом, на выходе из очистного комплекса концентрация катионов меди значительно превышала требования предельно допустимых концентраций для сбросных вод. Для решения этой проблемы раствор из емкости (IV) разводили водой, после чего его сливали в канализационную сеть, а осадок гидроксидов и основных солей меди с примесью никеля, олова, свинца, палладия, дважды в год вывозили в шламохранилище. Очевидно, что представленная технологическая схема не соответствовала современному подходу к обезвреживанию отходов гальванического производства.

### *6.2.1. Характеристика жидких отходов производства печатных плат*

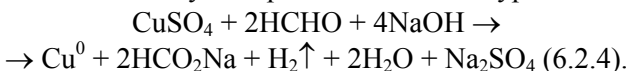
Для дальнейшей разработки технологической схемы было принято решение провести анализ реакций, проходящих в технологическом процессе изготовления печатных плат, и определить формы нахождения меди и других компонентов в растворах, которые поступают в емкость (I).

1. Исходный электролит, который используют для проведения гальванохимического омеднения отверстий печатных плат, содержит: 200-250 г/дм<sup>3</sup> сульфата меди (I), 50-75 г/дм<sup>3</sup> серной кислоты, 20-30 г/дм<sup>3</sup> этилового спирта; температура раствора 15-20 °С. При длительной эксплуатации в электролите увеличивается концентрация CuSO<sub>4</sub> и снижается содержание H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, что приводит к чрезмерному увеличению анодной плотности тока и частичному окислению катионов меди по реакциям (6.2.1-6.2.3):





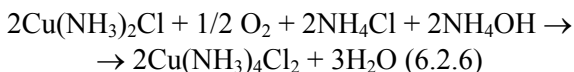
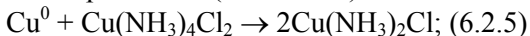
2. Химическое омеднение поверхности стеклотекстолита и отверстий плат или поверхности медной фольги включает в себя операции сенсбилизации, активации и осаждения меди. Поверхность основания активируют нанесением тонкого слоя палладия, золота или платины, после чего проводят операцию омеднения. В общем случае процесс описывает уравнение (6.2.4):



Для ускорения реакции омеднения используют: HCl (10 %); H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (5 %); H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (10 %); NaOH (5 %), Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (5 %); водный раствор Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (5 %). Водородный показатель промышленных растворов, используемых для фольгированного материала равен 5,4, а для нефольгированного – 14.

3. Электролитическое омеднение отверстий проводят в электролите, в состав которого входят: Cu(BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub> – 230-250 г/дм<sup>3</sup>; HBF<sub>4</sub> – 18-20 г/дм<sup>3</sup>; значение pH составляет 0,8-1,2.

4. Травление плат в медно-аммиачном растворе осуществляется по реакциям (6.2.5-6.2.6):



Оптимальному составу медно-аммиачного раствора, по данным [301], соответствует смесь: 150-160 г/дм<sup>3</sup> CuCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O; 100-110 г/дм<sup>3</sup> NH<sub>4</sub>Cl; 0,145-0,15 дм<sup>3</sup> 25 % раствора NH<sub>4</sub>OH на 1 дм<sup>3</sup> воды. Оптимальное значение pH составляет 8,5-9,0. Критическая концентрация Cu<sup>2+</sup> не должна превышать 100 мг/дм<sup>3</sup>.

Преимуществом использования медно-аммиачного раствора, в отличие от рассмотренного в разделе 6.2 электролита химического никелирования, является возможность достаточно простой корректировки его состава. Так, при накапливании в растворе ионов Cu<sup>2+</sup> и Cl<sup>-</sup>, происходит разрушение комплекса Cu(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>Cl и образование осадка, поэтому часть рабочего электролита

удаляется из технологического процесса в емкость (I), а в оставшуюся часть добавляют корректирующий раствор, который содержит хлорид и гидроксид аммония. В таких условиях в состав корректирующего раствора не входит хлорид меди  $\text{CuCl}_2$ , который используют только при подготовке исходного травильного раствора [302].

Таким образом, в растворах, поступающих на доочистку, содержатся: сульфаты и аммиакаты меди с примесью хлорида и формальдегида меди в соотношении 50:50. Также в них входят примеси коллоидных частиц  $\text{Pd}^0$ , катионы  $\text{Ni}^{2+}$ ;  $\text{Pb}^{2+}$ ;  $\text{Sb}^{2+}$ , анионы фторбората и цианида.

### *6.2.2. Обработка режимов гальванокоагуляционного фазообразования в модельных системах*

Для усовершенствования действующей технологической схемы нами было предложено введение дополнительных модулей цементационного и гальванокоагуляционного обезвреживания малоконцентрированных стоков. Выбор оптимальных режимов извлечения акваформ меди проводили с использованием колонного реактора и лабораторного гальванокоагулятора, заполненных смесью железного скрапа и кокса в соотношении 4:1. В качестве модельных растворов использовали растворы хлорида, сульфата, нитрата и аммиаката меди с исходными  $c(\text{Cu}^{2+}) = 100 \text{ мг/дм}^3$  и значениями  $\text{pH}_{\text{исх}}$  3, 6 и 8. Кинетические зависимости извлечения катионов  $\text{Cu}^{2+}$  из дисперсионной среды при проведении гальванокоагуляции представлены на рис. 6.2.2.

Анализ данных показал, что конечные концентрации меди увеличиваются в ряду  $\text{SO}_4^{2-} < \text{Cl}^- < \text{NO}_3^-$ , таким образом, степень извлечения меди из растворов зависит от анионной составляющей, контактирующей с гальванопарой. В тоже время, повышение значения  $\text{pH}$  среды от 3 до 8 и образования гидроксидов меди во всех случаях способствует снижению ее остаточных концентраций в растворе. Конечные  $c(\text{Fe}_{\Sigma})$  составляют 0,2-0,9  $\text{мг/дм}^3$  при исходном значении  $\text{pH}$  6 и 8, и увеличиваются до 25  $\text{мг/дм}^3$  в сульфатных растворах и до 37  $\text{мг/дм}^3$  – в хлоридных, при значении

$pH_{исх} = 3$  (Таблица 6.2.1). Напротив, в кислых нитратных растворах ( $pH_{исх} = 3$ ) концентрация  $c(Fe^{2+})$  не превышает  $6 \text{ мг/дм}^3$ . Значение  $pH_k$  составляет 7,0-7,2 при гальванокоагуляции нейтральных или слабощелочных растворов и снижается до 4,2-4,3 при проведении процесса фазообразования в кислых растворах.

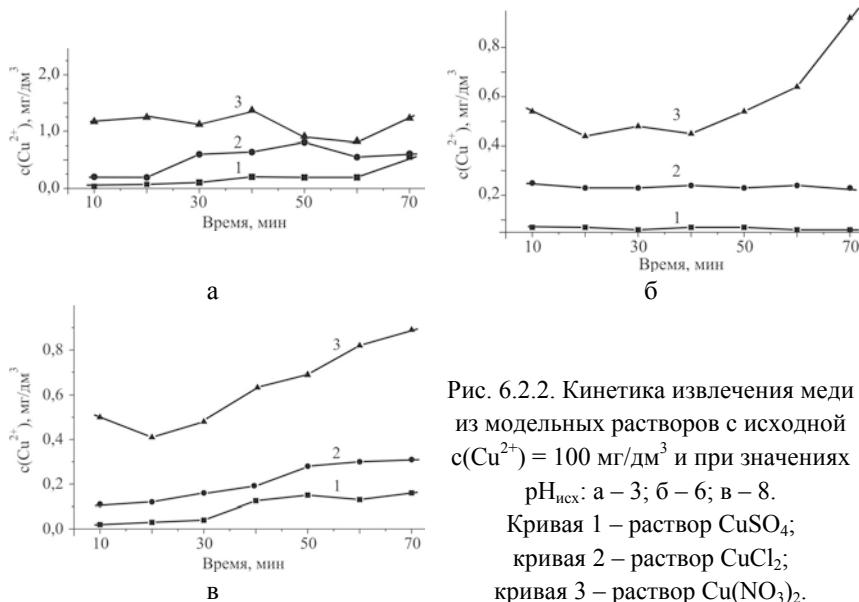


Рис. 6.2.2. Кинетика извлечения меди из модельных растворов с исходной  $c(Cu^{2+}) = 100 \text{ мг/дм}^3$  и при значениях  $pH_{исх}$ : а – 3; б – 6; в – 8. Кривая 1 – раствор  $CuSO_4$ ; кривая 2 – раствор  $CuCl_2$ ; кривая 3 – раствор  $Cu(NO_3)_2$ .

В дисперсионной среде остается около 60 %, от исходного содержания анионов сульфата и нитрата. В кислой среде конечные концентрации  $Cl^-$  достигают  $25 \text{ мг/дм}^3$ , а при значениях  $pH_{исх}$  6 и 8 они находятся в диапазоне от 0,05 до  $1,9 \text{ мг/дм}^3$ .

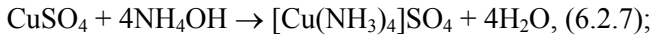
В составе дисперсных осадков выявлено наличие фаз магнетита, маггемита, гематита, гетита, лепидокрокита, акаганеита. Катионы меди входят в состав гидроксида  $Cu(OH)_2$ , смеси оксидов:  $CuO$ ,  $Cu_2O$ ,  $6CuO \cdot Cu_2O$  и двух ферритов  $CuFe_2O_4$ ,  $CuFeO_2$ . Также на дифрактограммах проявляются рефлексии кристаллогидратов меди и железа разного анионного состава.

Таблица 6.2.1.

Суммарное содержание железа и значения рН<sub>к</sub> после проведения процесса гальванокоагуляции в модельных системах

Значения рН <sub>исх</sub>	Химический состав модельных растворов		
	CuSO <sub>4</sub>	CuCl <sub>2</sub>	Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>
Суммарное содержание железа в дисперсионной среде, мг/дм <sup>3</sup>			
3	0,02-25,5	6,9-37,5	6,1
6	0,18	0,55	0,86
8	0,34	0,33	0,61
Значения рН <sub>к</sub>			
3	7,1-4,2	5,0-4,3	6,1-6,3
6	7,5-7,3	7,4-7,2	7,0
8	7,2-7,4	7,0	7,0

Процесс извлечения меди из аммиачного раствора исследовали при помощи колонного реактора в режиме гальванопары железо-углерод (кокс). Аммиакаты меди получали при обработке навески кристаллогидрата CuSO<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O раствором аммиака в соответствии с реакциями (6.2.7, 6.2.8):



и при введении раствора аммиака в водный раствор CuCl<sub>2</sub>, с образованием комплекса [Cu(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]Cl<sub>2</sub>, который по реакции диссоциации переходит в ионы [Cu(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]<sup>2+</sup> и 2Cl<sup>-</sup> [303].

На рис. 6.2.3 а приведены кинетические зависимости извлечения меди при пропускании через колонный реактор модельного раствора с исходной с(Cu<sup>2+</sup>) = 9 мг/дм<sup>3</sup>.

Результаты экспериментального исследования показали, что при значении рН<sub>исх</sub> = 9 медь извлекается до “следовых” концентраций из растворов, содержащих сульфат меди (кривая 2) и смесь сульфата с аммиаком меди в соотношении 1:1 (кривая 3). При снижении значения рН<sub>исх</sub> до 7 эффективность извлечения меди в системе гальваноконтактов снижается (кривая 1). В тоже время, для всех систем конечные с(Fe<sub>Σ</sub>) составляют ~ 0,3 мг/дм<sup>3</sup>, из них с(Fe<sup>3+</sup>) не превышает 0,08 мг/дм<sup>3</sup>. Показательно, что в

колонном реакторе, в отличие от гальванокоагулятора, конечные и исходные значения pH практически совпадают.

Для моделирования процесса фракционирования суспензии, состав которой аналогичен составу пульпы, образующейся в емкости (IV) (рис. 6.2.1), использовали раствор сульфата и аммиаката меди с исходной  $c(\text{Cu}^{2+}) = 200 \text{ мг/дм}^3$  при значении  $\text{pH}_{\text{исх}} = 9$ . Модельную суспензию отстаивали и отфильтровывали, после чего пропускали через колонный реактор. Кинетическая зависимость извлечения меди из фильтрата  $c(\text{Cu}^{2+}) = 9,3 \text{ мг/дм}^3$  представлена на рис. 6.2.3 а (*кривая 4*). Ход *кривой 4* максимально приближен к ходу *кривой 3*, что дает основание сделать вывод о сходстве состава и параметров обезвреживания обоих растворов. Прохождение фильтрата через колонный реактор сопровождается незначительным выходом в дисперсионную среду катионов железа (до  $0,7 \text{ мг/дм}^3$ ). Значение  $\text{pH}_k$  равно 7,5.

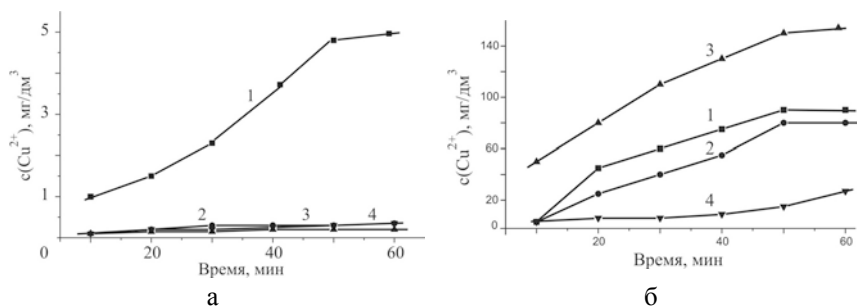


Рис. 6.2.3. Кинетические зависимости извлечения меди в колонном реакторе из модельных растворов:

- а** – исходная  $c(\text{Cu}^{2+}) = 9 \text{ мг/дм}^3$ , где *кривая 1* – раствор  $\text{CuSO}_4$  при  $\text{pH}_{\text{исх}} = 7$ ; *кривая 2* – раствор  $\text{CuSO}_4$  при  $\text{pH}_{\text{исх}} = 9$ ; *кривая 3* – смесь сульфата и аммиаката меди в соотношении 1:1 при  $\text{pH}_{\text{исх}} = 9$ ; *кривая 4* – фильтрат после обработки сульфатно-аммиакатного раствора (1:1) раствором щелочи;
- б** – исходная  $c(\text{Cu}^{2+}) = 200 \text{ мг/дм}^3$ , где *кривая 1* – раствор  $\text{CuSO}_4$  при  $\text{pH}_{\text{исх}} = 7$ ; *кривая 2* – раствор  $\text{CuSO}_4$  при  $\text{pH}_{\text{исх}} = 9$ ; *кривая 3* – смесь сульфата и аммиаката меди при  $\text{pH}_{\text{исх}} = 3$ ; *кривая 4* – смесь сульфата и аммиаката меди при  $\text{pH}_{\text{исх}} = 7$ .



На рис. 6.2.3 б представлены зависимости, описывающие кинетику извлечения меди из растворов сульфата и аммиаката с исходной концентрацией  $(\text{Cu}^{2+}) = 200 \text{ мг/дм}^3$  при значениях pH 7 и 9, при их пропускании через колонный реактор, заполненный составляющими гальванопары железо-углерод. Из приведенных данных видно, что минимальные конечные  $c(\text{Cu}^{2+}) = 27 \text{ мг/дм}^3$  были получены при пропускании смеси сульфата и аммиаката меди в соотношении 1:1 при значении  $\text{pH}_{\text{исх}} = 7$  (кривая 4). Во всех остальных системах конечные концентрации меди достигают 80-155  $\text{мг/дм}^3$ , что сопровождается накоплением катионов  $\text{Fe}^{2+}$  в дисперсионной среде до концентраций 18-30  $\text{мг/дм}^3$  и снижением водородного показателя до 4,6-6,3.

Обобщая полученные данные, следует отметить, что при прохождении через колонный реактор растворов сульфата меди и смеси сульфата и аммиаката меди с исходными концентрациями  $(\text{Cu}^{2+}) < 10 \text{ мг/дм}^3$  и значением  $\text{pH}_{\text{исх}} = 9$ , извлечение катионов  $\text{Cu}^{2+}$  проходит практически полностью. В тоже время, проведение гальванокоагуляционного процесса при  $c(\text{Cu}^{2+}) = 200 \text{ мг/дм}^3$ , даже в самых благоприятных условиях фазообразования, снижает  $c(\text{Cu}^{2+})$  до 27  $\text{мг/дм}^3$ . Очевидно, что гальванокоагуляционное обезвреживание растворов с исходным содержанием меди 200  $\text{мг/дм}^3$  и выше невозможно проводить в одну стадию.

### *6.2.3. Разработка технологической схемы обезвреживания медьсодержащих растворов производства печатных плат*

Технологическую схему обезвреживания медьсодержащих растворов обрабатывали на промышленных образцах, полученных (см. рис. 6.2.1): 1 – из входного отверстия в емкость (I); 2 – из самой емкости (I); 3 – из выходного отверстия; 4 – после промывной операции при нанесении рисунка на фоторезист. В Таблице 6.2.2 сведены исходные данные ( $c(\text{Cu}^{2+})$  и значения  $\text{pH}_{\text{исх}}$ ) и эти же показатели после проведения гальванокоагуляции на лабораторном устройстве. После первого прохождения исходного раствора с  $c(\text{Cu}^{2+}) = 200 \text{ мг/дм}^3$  через систему гальваноконтактов концентрация катионов меди в пульпе снижается до 25-30  $\text{мг/дм}^3$ .

Таблица 6.2.2.

Концентрации меди и значения рН в промышленных образцах до и после проведения процесса гальванокоагуляционного фазообразования

Состав раствора	Номер образца			
	1	2	3	4
Исходные растворы				
$c(\text{Cu}^{2+})$ , мг/дм <sup>3</sup>	200	10,1	9,6	11,5
Значения $\text{pH}_{\text{исх}}$	2,4	8,8	12,2	2,4
Конечные растворы				
$c(\text{Cu}^{2+})$ , мг/дм <sup>3</sup>	27*	0,2	0,8**	0,7
Значения $\text{pH}_{\text{к}}$	6,3	7,6	11,7	6,9

\* – значение, полученное при стандартном проведении гальванокоагуляции; при увеличении времени контакта раствора с гальванопарой или при повторном пропускании раствора через гальванокоагулятор конечные концентрации меди составляют 0,9 и 0,4 мг/дм<sup>3</sup>, соответственно;

\*\* – предварительная обработка раствора в турбофлотационной ячейке.

После разделения пульпы в отстойнике, отделенный раствор с малой концентрацией меди пропускали через второй гальванокоагулятор, что привело к снижению остаточных  $c(\text{Cu}^{2+})$  до норм ПДК, удовлетворяющих экологическим нормам для сбросных вод западных стран. Наличие других соединений в составе исходных растворов принципиально не влияло на процесс гальванокоагуляционного фазообразования.

Таким образом, мы предложили два технических решения проблемы водоочистки для производства печатных плат [300].

В *первом варианте* (рис. 6.2.4 а) к действующей на предприятии схеме (рис. 6.2.1) добавляется несложный узел доочистки, созданный на базе гальванокоагулятора КБ-1 (VIII), в который обычным насосом (VII), мощностью 4-5 кВт и производительностью ~ 30 м<sup>3</sup>/ч, подается раствор из емкости (IV). Содержание  $\text{Cu}^{2+}$  в ходе гальванокоагуляции снижается до 1 мг/дм<sup>3</sup>. Суспензия направляется в отстойник (IX), объемом 2-5 м<sup>3</sup>, из которого очищенная вода может поступать в канализационную сеть или использоваться для нужд предприятия.

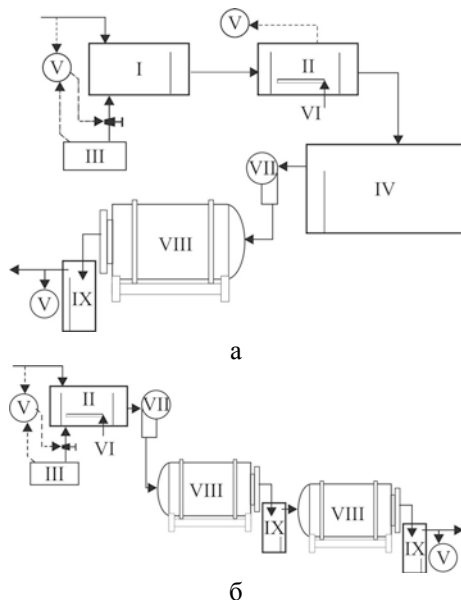


Рис. 6.2.4. Варианты *а* и *б* технологической схемы доочистки мало-концентрированных медьсодержащих растворов производства печатных плат. Цифрами обозначены: I – бак-усреднитель; II – емкость для продувки кислородом и корректировки значения pH; III – емкость для известкового молока; IV – емкость для разделения суспензии; V – pH-метры; VI – компрессор для продувки раствора воздухом; VII – насос; VIII – гальванокоагулятор КБ-1; IX и XII – отстойники, X – гальванокоагулятор КБ-8.

При внедрении *второго варианта* технического решения (рис. 6.2.4 б), от существующей технологической схемы остается только узел реагентной подготовки раствора. При необходимости, в емкость (I) вводят реагент, способствующий образованию зародышей дисперсных фаз, например, известь. После проведения подготовительной операции, раствор подают на основную стадию очистки, которую проводят с использованием промышленного гальванокоагулятора КБ-8 с объемом рабочей камеры 1,6 м<sup>3</sup> (X).

После прохождения первичной очистки концентрация  $\text{Cu}^{2+}$  снижается с 200 до 25-30 мг/дм<sup>3</sup>. После отделения дисперсного осадка в отстойнике (XII), надосадочную жидкость подают, как и в *варианте (а)*, на доочистку в гальванокоагулятор КБ-1 (VIII). Далее схема полностью совпадает со схемой *варианта (а)*. Осадок, полученный в ходе комплексного обезвреживания стоков, может быть использован в качестве вторичного сырья или складироваться без угрозы для окружающей среды.

Таким образом, предложенные технические решения позволяют без высоких экономических и энергетических затрат обеспечить полное обезвреживание жидких отходов производства печатных плат на базе действующих схем водоочистки. Внедрение любого предложенного варианта схемы обезвреживания даст возможность получать высокодисперсные плотные осадки – смесь оксидов и оксигидроксидов железа, фиксирующие катионы  $\text{Cu}^{2+}$ , и очищенную воду, с концентрацией вредных веществ ниже уровня ПДК вод, пригодных для сброса в городскую канализационную сеть.

### **6.3. Обезвреживание медьсодержащих хлорид-гипохлоритных растворов ювелирных производств**

На ювелирных производствах значительное внимание уделяют возвратным отходам (крецам), из которых извлекают и возвращают в производство благородные металлы. Согласно терминологии, крец – это смесь возвратных отходов золота и серебра с различными материалами шлифовки и полировки. Одна из известных технологий извлечения благородных металлов из крецов основывается на применении хлорид-гипохлоритных растворов. После извлечения золота и серебра таким способом, остаются кислые жидкие отходы, в состав которых входят неблагородные металлы ювелирных сплавов, в частности, медь. В зависимости от химического состава сплава, содержание  $\text{Cu}^{2+}$  в жидких отходах варьирует от 8,2 до 27,4 г/дм<sup>3</sup>. Ко второй по значимости группы металлов относятся цинк, никель и кадмий, содержание которых в составе крецов составляет, соответственно,

8 масс.%, 8 масс.% и 9,4 масс.% [304], что соответствует концентрациям  $c(\text{Zn}^{2+})$  и  $c(\text{Ni}^{2+})$  – 2,05-6,85 мг/дм<sup>3</sup>, а  $c(\text{Cd}^{2+})$  – от 2,4 до 8,0 мг/дм<sup>3</sup>. К третьей группе металлов принадлежат  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Sb}^{2+}$ ,  $\text{Bi}^{2+}$ ,  $\text{Sn}^{2+}$ , суммарное содержание которых в жидких отходах переработки крецов не превышает 0,28 масс.% [305], что соответствует концентрациям 0,07-0,24 г/дм<sup>3</sup>. Однако, несмотря на разнообразие акваформ тяжелых металлов, которые содержатся в таких растворах, извлечение и регенерация меди с возвращением ее в производство считается краеугольным камнем комплексной переработки жидких отходов ювелирных производств.

В практике водоочистки для извлечения ценных компонентов из жидких отходов гальванических производств применяют методы упаривания, обратного осмоса, электродиализа, ионного обмена, флокуляции, ультрафильтрации. Наибольшее распространение получил метод выпаривания и перегонки с возвращением концентрата в гальванические ванны, а дистиллированной жидкости – на промывку изделий. Типичными процессами извлечения меди из отработанных кислых травильных растворов является электролиз и цементация, о чем говорилось в ГЛАВЕ 4 и разделе 6.2 этой части работы.

Согласно [306], восстановление меди из отработанного раствора травления при значении  $\text{pH}_{\text{исх}}$  7-8 и исходной  $c(\text{Cu}^{2+}) = 50$  мг/дм<sup>3</sup>, проводили при его пропускании через систему гальваноконтактов *стальной скрап – активированный уголь*, загруженную в соотношении 1 : 1. В результате была получена дисперсная медь, которая прочно удерживалась на поверхности полуэлементов гальванопары, и обогащенные железом растворы, требующие дополнительной очистки. В целом, этот метод может быть достаточным эффективным в условиях низких исходных концентраций меди.

Для переработки малоконцентрированных медьсодержащих травильных растворов применяют электроэкстракцию с корректировкой значения  $\text{pH}_{\text{исх}}$  до нейтрального и электролиз с использованием биполярного электрода, что позволяет повысить интенсивность извлечения меди за счет увеличения вклада

миграционной составляющей в процесс массопереноса [307]. При этом предусматривается возврат в производство обедненного медьсодержащего электролита. Электрохимическое извлечение меди из медно-хлоридного травильного раствора проводили при его пропускании через катодную камеру диафрагменного электролизера, где металлическая медь восстанавливалась на катоде, а затем – через анодную камеру, в которой катионы  $\text{Cu}^+$  и  $\text{Fe}^{2+}$  окислялись, соответственно, до  $\text{Cu}^{2+}$  и  $\text{Fe}^{3+}$  [308]. При усовершенствовании этого метода электролиз отработанного травильного раствора с исходной  $c(\text{Cu}^{2+}) = 100 \text{ мг/дм}^3$  проводили в диафрагменном электролизере при окислительно-восстановительном потенциале анолита от +1,1 до +1,2 В с рециркуляцией образовавшегося  $\text{Cl}_2 \uparrow$  в исходный раствор [309]. Процесс осаждения  $\text{Cu}^0$  проходил в замкнутой катодной камере, в то время как в анодной камере проходило окисление катионов  $\text{Cu}^+$ . Несмотря на то, что выход по току меди на катоде составил ~93 %, раствор, оставшийся после проведения электролиза, содержал ~20 мг/дм<sup>3</sup> меди, что превышало требования ПДК для сбросных вод. Для извлечения меди из малоконцентрированных растворов, содержащих  $\text{CuCl}_2$ ,  $\text{FeCl}_3$  и  $\text{HCl}$  или, соответственно,  $\text{CuSO}_4$  и  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , использовали электролизер проточного типа с катодом, изготовленным из терморасширенного графита [310].

Предложенная нами технологическая схема обезвреживания жидких отходов после извлечения благородных металлов из крецов была защищена патентом на полезную модель [311]. Данная схема включала в себя:

- корректировку значения  $\text{pH}_{\text{исх}}$  растворов, поступающих на переработку;
- электролитическое восстановление меди до металлического состояния и ее удаление из электролизера;
- корректировку водородного показателя обедненного медьсодержащего электролита до значений  $\text{pH}$  3,5-4,5;
- цементацию меди из обедненного электролита в колонном реакторе, заполненном железным скрапом;

- гальванокоагуляцию обогащенного катионами  $Fe^{2+}$  раствора, полученного после проведения цементации;
- разделение пульпы, полученной после проведения гальванокоагуляции, на дисперсный шлам и очищенную воду.

При внедрении такого способа переработки отработанных электролитов и сточных вод, из жидких отходов восстанавливают металлическую медь со степенью чистоты 98-99 %, которую можно использовать как вторичное сырье в ювелирном или другом производстве. Технологическая схема комплексной переработки жидких отходов, оставшихся после извлечения благородных металлов из крцов, представлена на рис. 6.3.1 [311].

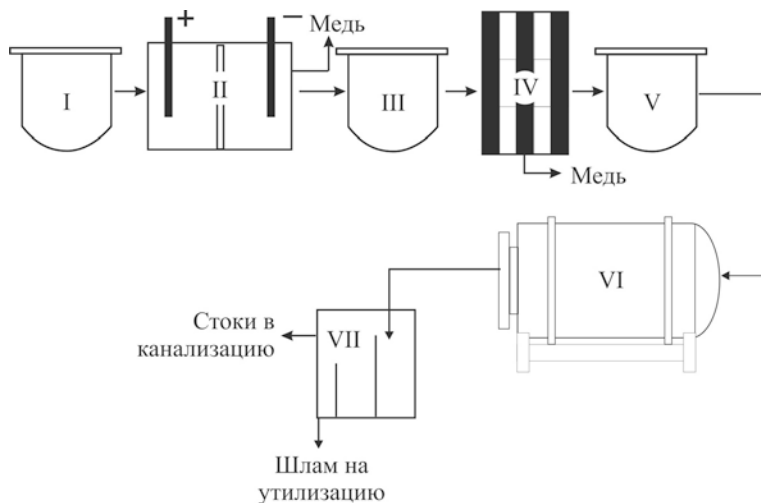


Рис. 6.3.1. Схема комплексной переработки жидких отходов после извлечения благородных металлов из крцов. Цифрами обозначены: I – емкость с исходным раствором; II – диафрагменный электролизер; III – бак-накопитель с обедненным электролитом; IV – колонный реактор; V – бак-накопитель растворов после цементации меди; VI – гальванокоагулятор; VII – отстойник.

Исходные кислые стоки с ориентировочным содержанием  $c(\text{Cu}^{2+}) \sim 26 \text{ г/дм}^3$ ;  $c(\text{Zn}^{2+}) \sim 6 \text{ г/дм}^3$ ;  $c(\text{Ni}^{2+}) \sim 2 \text{ г/дм}^3$ ;  $c(\text{Sb}^{2+}) - 0,01 \text{ г/дм}^3$ ;  $c(\text{Pb}^{2+}) - 0,03 \text{ г/дм}^3$ ;  $c(\text{Bi}^{2+}) - 0,03 \text{ г/дм}^3$ ;  $c(\text{Fe}_{\Sigma}) - 0,15 \text{ г/дм}^3$ ;  $c(\text{Sn}^{2+}) - 0,06 \text{ г/дм}^3$  и значением  $\text{pH}_{\text{исх}} = 1,1$  поступали в емкость (I), в которой проводили корректировку значения  $\text{pH}_{\text{исх}}$  до 4-5 введением  $\text{NaOH}$ , после чего подготовленный раствор подавали в диафрагменный электролизер (II). Электролитическое восстановление меди до металлического состояния проводили при обеспечении катодной плотности тока  $8-10 \text{ А/дм}^2$ . После завершения процесса электролиза дисперсный медный осадок (содержание меди 99,8 %) удаляли из обедненного электролита, в котором остаточная концентрация  $\text{Cu}^{2+} = 1,2-1,5 \text{ г/дм}^3$ , суммарное содержание ионизированных форм других металлов  $< 2 \text{ г/дм}^3$ ; значение  $\text{pH}_k \sim 2$ . Такой электролит поступал в бак-накопитель (III), в котором проводили повышение значения  $\text{pH}$  до 3, после чего раствор подавали в колонный реактор (IV), где проходила цементация остатков меди. На выходе из колонного реактора получали раствор с  $c(\text{Cu}^{2+})$  до  $60 \text{ мг/дм}^3$ ,  $c(\text{Fe}_{\Sigma})$  до  $300 \text{ мг/дм}^3$  и значением  $\text{pH}$  3,5-4,5. Обогащенный железом раствор подавали в накопитель (V), из которого он поступал в гальванокоагулятор (VI), а потом – в отстойник (VII), в котором проходило разделение дисперсного осадка и очищенной воды. Состав полученной воды такой:  $c(\text{Fe}_{\Sigma}) - \text{до } 2,0 \text{ мг/дм}^3$ ;  $c(\text{Cu}^{2+}) - 0,5 \text{ мг/дм}^3$ ;  $c(\text{Zn}^{2+}) - 1,5 \text{ мг/дм}^3$ ;  $c(\text{Ni}^{2+}) - 0,5 \text{ мг/дм}^3$ ;  $c(\text{Cd}^{2+}) - 0,05 \text{ мг/дм}^3$ ;  $c(\text{Pb}^{2+}) - 0,1 \text{ мг/дм}^3$ ;  $c(\text{Cr}^{3+}) - 2,3 \text{ мг/дм}^3$ ;  $c(\text{Cr}^{2+}) - 0,1 \text{ мг/дм}^3$ ; значение  $\text{pH}_k - 6,0-7,5$ . Дисперсный осадок, в форме легко отделяемого шлама, мог быть использован в качестве пигмента или ферромагнитного порошка [295].

Таким образом, внедрение предложенной нами технологической схемы переработки жидких медьсодержащих отходов ювелирных производств позволило не только вернуть медь в производственный процесс, но и обеспечить условия для создания на предприятии цикла оборотного водоснабжения.



## SUMMARY 6

This chapter tells about the practical use of galvanic coagulation phase formation processes in the processing of man-made wastewater from galvanic industries. Technological schemes, including galvanic coagulation, have been tested and implemented in the processes:

1. copper and nickel cations recovery from waste electrolytes;
2. depleted electrolytes and iron-rich waters post-treatment;
3. low-concentrated wash water neutralization;
4. concentrated acidic and alkaline effluents neutralization.

Particular attention was paid to the injection of electrolytic reduction of nickel and copper into the water treatment schemes for their returning to the production cycle. For the chemical nickel-plating areas, copper-plating of printed circuit boards, jewelry creams processing, ecologically safe and economically profitable technological water treatment schemes were proposed. They met the existing water quality standards and were provided at enterprises for the closed water supply system creation.

## ПРИЛОЖЕНИЕ А1

### Расчет термодинамических функций «зеленых комплексов» и их мицелл

Расчет значений потенциала Гиббса «зеленых комплексов» и их мицелл, проведенный в диапазоне температур 10–90 °С (283–363 К) по стандартной формуле [236]:

$$(\Delta G)_{\text{реакции}} = (\Delta H)_{298 \text{ реакции}} - T(\Delta S)_{298 \text{ реакции}} - T\Delta C \left( \ln \frac{T}{298,15^\circ} + \frac{298,15^\circ}{T} - 1 \right)$$

Было сделано предположение о том, что теплоемкость «зеленых комплексов» и их мицелл в указанном диапазоне температур имеет одинаковый порядок величин и при сравнительном анализе энергии Гиббса может не учитываться [312]. Такое предположение согласуется с расчетом изобарных потенциалов для индивидуальных веществ по формуле *М. И. Темкина* и *Л. О. Шварцмана* [235]:

$$\Delta G^0 = \Delta H^0_{298} - T \cdot S_{298} - T(aM_0 + bM_1 + cM_2),$$

где коэффициенты  $M_0$ ,  $M_1$  и  $M_2$  в диапазоне температур 0 – 90 °С равны 0,00. Приблизительный упрощенный расчет значений потенциала Гиббса осуществлялся с допущением о независимости энтропии от температуры:  $\Delta G^0_{298} = \text{const}$ ,  $(\Delta G)_{\text{реакции}} = \text{const}$  [235].

Таблица А1  
 Расчет термодинамических функций «зеленых комплексов» и их мицелл

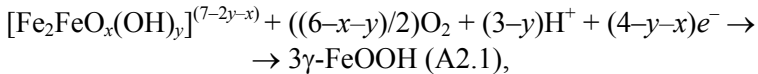
Формула	$-\Delta H^0_{298}$ , ккал/моль	$S_{298}$ , кал/ моль·град	$-\Delta G^0$ , ккал/моль при температуре, К				
			283	298	303	323	363
<i>Соотношение Fe(II):Fe(III) = 2:1 (тип I)</i>							
$[\text{Fe}_2\text{FeO}(\text{OH})]^{4+}$	112,8	-106,0	82,8	81,2	80,6	78,5	74,3
$[\text{Fe}_2\text{FeO}(\text{OH})_2]^{3+}$	167,73	-108,6	137,0	135,4	134,8	132,7	128,3
$[\text{Fe}_2\text{FeO}_2(\text{OH})]^{2+}$	114,2	-92,8	87,9	84,5	86,0	84,2	80,5
$[\text{Fe}_2\text{FeO}_2(\text{OH})_2]^{1+}$	199,1	-95,3	172,2	170,7	170,2	168,3	164,5
$[\text{Fe}_2\text{FeO}_3(\text{OH})_3]^0$	224,1	-97,7	196,4	195,0	194,5	192,5	188,6
$[\text{Fe}_2\text{Fe}_3\text{O}_3(\text{OH})_2]^{1-}$	170,5	-71,8	150,2	149,1	148,8	147,3	144,5
$[\text{Fe}_2\text{FeO}_3(\text{OH})_3]^{2-}$	225,5	-84,7	201,5	200,3	199,8	198,1	194,8
<i>Соотношение Fe(II):Fe(III) = 1:1 (тип II)</i>							
$[\text{FeFeO}(\text{OH})]^{2+}$	90,6	-81,0	67,70	66,5	66,08	64,5	61,2
$[\text{FeFeO}(\text{OH})_2]^{1+}$	145,6	-83,6	121,9	120,7	120,27	118,6	115,3
$[\text{FeFeO}_2(\text{OH})]^0$	92,0	-67,8	72,8	71,6	71,5	70,1	67,4
$[\text{FeFeO}_2(\text{OH})_2]^{1-}$	147,0	-70,3	127,1	126,0	125,7	124,3	121,5
$[\text{FeFeO}(\text{OH})]^{2+}$	90,6	-81,0	67,7	66,5	66,1	64,5	61,2

## ПРИЛОЖЕНИЕ А2

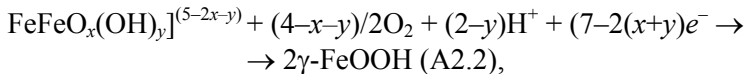
### Расчет термодинамических функций реакций образования лепидокрокита при окислении «зеленых комплексов» и их мицелл

Вероятными реакциями образования частиц лепидокрокит при преобразовании «зеленых комплексов» и их мицелл могут быть следующие:

для кислой дисперсионной среды:

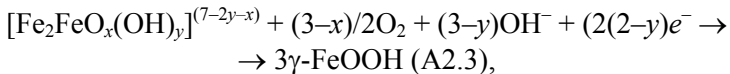


где  $x, y = 1-3$ ;

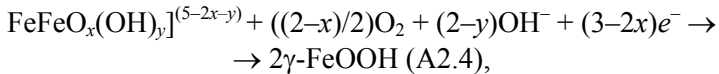


где  $x, y = 1, 2$ ;

для щелочной дисперсионной среды:



где  $x, y = 1-3$ ;



где  $x, y = 1, 2$ .

С нашей точки зрения, в нейтральной дисперсионной среде происходит окисление электронейтральных мицелл  $[\text{Fe}_2\text{FeO}_2(\text{OH})_3]$  и  $[\text{FeFeO}_2(\text{OH})]$  или трансформация аквагидроксикомплексов типа I с зарядами (-1) и II типу – с зарядами (-2).

Таблица А2

Расчет термодинамических функций формирования частиц лепидокрокита при преобразовании «зеленых комплексов» и их мицелл

Коэффициенты		$-\Delta H^0_{298}$ , ккал/моль	$+ S_{298}$ , кал/ (моль·град)	$-\Delta G^0$ , ккал/моль при температуре, К				
x	y			283	298	303	323	363
<i>тип I</i> [ $Fe_2^{3+}Fe_1^3O_4(OH)_f$ ], $x, y = I-3$								
<i>Уравнения А2.1</i>								
1-3	1	282,4	101,3	311,1	312,6	313,1	315,2	319,2
1	2	228,9	117,1	262,0	263,8	264,4	266,7	271,4
1,3	3	175,3	133,0	212,9	214,9	215,6	218,2	223,6
2	2	198,9	117,1	232,0	233,9	234,4	236,7	241,4
2	3	175,3	132,8	212,9	214,9	215,5	218,2	223,5
3	2	228,9	106,9	259,1	260,7	261,2	263,4	267,7
<i>Уравнения А2.2</i>								
$x, y = 1; x = 1, y = 2; x = 2, y = 1; x = 3, y = 1; x, y = 3$		175,3	133,0	212,9	214,9	215,6	218,2	223,6
2	2	145,3	133,0	182,9	184,9	185,6	188,2	193,6
3	2	175,3	122,9	210,0	211,9	212,5	214,9	219,8
<i>тип II</i> [ $FeFeO_4(OH)_f$ ], $x, y = I-2$								
<i>Уравнения А2.3</i>								
1,2	1	173,8	86,7	198,3	199,6	200,0	201,8	205,2
<i>Уравнения А2.4</i>								
1,2	1,2	120,2	102,5	149,2	150,8	151,37	153,3	157,4

## ПРИЛОЖЕНИЕ Б

### Расчет термодинамических функций реакций образования частиц ферришпинелей в дисперсионной среде

Расчет потенциала Гиббса реакций образования частиц ферришпинели – ферритов переходных 3d-металлов со степенью окисления (+2), выполняли для стандартных условий (T = 298 К) согласно стандартной формулы, приведенной в ПРИЛОЖЕНИИ А1. Поскольку эксперимент проводили при T<sub>298</sub>, температурная поправка, которая задается последним членом уравнения, не учитывается. Термодинамические свойства ионов и соединений были взяты из справочных источников [235-238].

Теоретически, мы предполагаем, что в системе короткозамкнутых гальваноконтактов железо-углерод и в зоне реакции железного полуэлемента гальванопары процесс образования ферритов может проходить при участии аквагидроксиформ железа и других металлов по реакциям, которые описывают соответствующие уравнения:

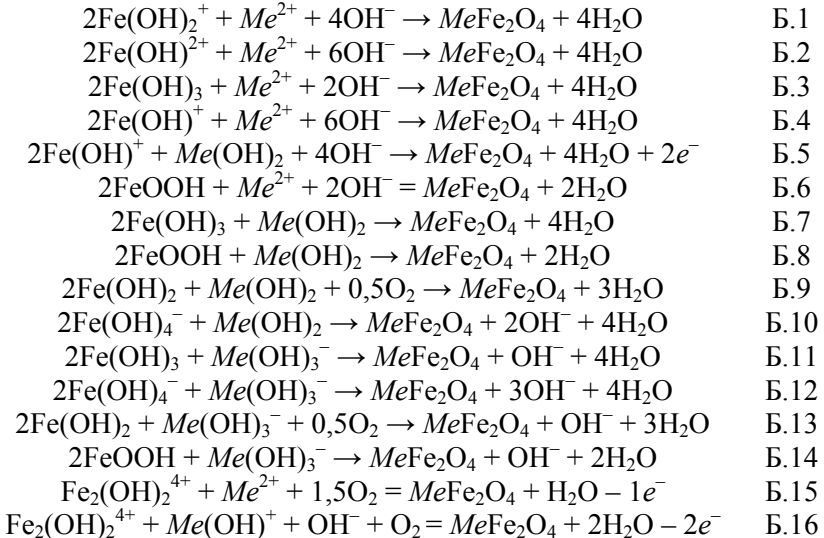


Таблица Б1

Расчет значений потенциала Гиббса для реакций образования ферритов  
в водной дисперсионной среде

Номер уравнения	Значение потенциала Гиббса реакций образования ферришпинелей в водной дисперсионной среде, $-\Delta G_{298}^0$ ккал/моль				
	FeFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	ZnFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	NiFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	CuFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>
Б.1	78,5	91,2	82,7	78,5	82,4
Б.2	105,9	118,6	110,1	105,9	109,8
Б.3	30,6	43,4	34,9	30,6	34,6
Б.4	82,8	95,5	87,0	82,8	86,7
Б.5	64,4	75,3	60,8	62,3	60,4
Б.6	-69,1	37,2	28,7	24,5	28,4
Б.7	12,2	23,1	8,7	10,2	8,2
Б.8	6,0	17,0	2,5	4,0	2,1
Б.9	67,8	78,7	64,2	65,7	63,8
Б.10	25,6	36,5	22,0	23,5	21,6
Б.11	17,0	29,0	н/д	н/д	н/д
Б.12	87,6	42,4	н/д	н/д	н/д
Б.13	70,6	82,7	н/д	н/д	н/д
Б.14	10,8	22,9	н/д	н/д	н/д
Б.15	166,1	178,9	170,5	166,2	170,1
Б.16	135,8	153,5	143,1	141,7	140,6

Прим.: н/д – недостаточно данных для расчетов

## ПРИЛОЖЕНИЕ В

### Масса и полуколичественное распределение дисперсных фаз в осадках, полученных при гальванокоагуляции растворов сульфатов железа (II) и железа (III)

Таблица В1

Масса и полуколичественное распределение дисперсных фаз, полученных в осадках системы  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$

с( $\text{Fe}^{3+}$ ), мг/дм <sup>3</sup>	Образец		Масса осадка, мг/дм <sup>3</sup>	Полуколичественное распределение фаз, %						Крист. фазы, %	Аморф. фазы, %
	рН <sub>ис</sub>	$V_{ис}$ дм <sup>3</sup> /мин		$\alpha$ -FeOОН	$\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	$\gamma$ -FeOОН	$\gamma$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	8		
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	
				11,5	29,5	1,5	0,4	51,7	94,6		
0 (вода)	3	0,04	361,5	8,3	8,2	0,6	0,1	9,4	26,5	73,5	
		0,08	457,2	1,6	17,9	0,2	0,0	13,9	33,6	66,4	
		0,25	100	7,0	6,8	0,2	0,2	13,6	27,8	72,2	
0 (вода)	6	0,04	259,2	8,9	15,6	0,1	0,3	5,8	30,7	69,3	
		0,08	196,3	6,4	13,2	0,5	0,3	11,8	32,2	67,8	
		0,25	124,3	9,6	15,5	0,9	1,0	62,0	89,0	11,0	
0 (вода)	8	0,04	1628,5	9,4	2,7	0,5	0,2	79,8	92,6	7,4	
		0,08	670,2	7,7	16,5	0,9	0,9	71,6	97,7	2,3	
		0,25	787,2	36,2	4,2	0,8	1,3	27,8	70,3	29,7	
10	3	0,04	436,0	5,7	5,5	2,0	0,7	29,3	43,2	56,8	
		0,08	214,8	3,1	18,9	0,3	0,1	41,2	71,2	28,8	
		0,25	158,1	24,1	4,4	0,2	1,1	51,0	94,9	5,1	
10	6	0,04	726,8	24,5	7,3	1,0	0,3	52,1	89,3	10,7	
		0,08	589,3	12,1	3,1	0,2	0,2	18,0	33,6	66,4	
		0,25	375	5,7	7,7	0,2	0,3	27,2	41,1	58,9	
10	8	0,04	502,4	8,2	1,8	0,5	0,5	24,2	35,2	64,8	
		0,08	440,7	5,7	7,7	0,2	0,3	27,2	41,1	58,9	
10	8	0,25	237,7	8,2	1,8	0,5	0,5	24,2	35,2	64,8	



1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
50	3	0,04	275,1	5,7	1,7	0,2	0,3	40,3	48,3	51,7
		0,08	261	8,3	7,7	0,1	0,6	15,7	32,3	67,7
		0,25	223,5	9,5	5,5	0,1	0,5	16,0	31,7	68,3
		0,04	271,7	21,0	4,0	0,3	0,5	13,2	39,0	61,0
		0,08	261,4	10,8	7,0	0,4	0,4	19,9	38,6	61,4
0,25	276,9	8,9	2,4	0,3	0,3	26,2	38,1	61,9		
8	8	0,04	437	17,8	11,7	0,2	0,1	28,2	58,0	42,0
		0,08	307,3	17,0	33,9	0,5	0,3	37,9	89,6	10,4
		0,25	203,8	7,0	0,9	0,2	0,1	19,6	27,7	72,3
		0,04	150	24,1	7,7	0,5	0,7	50,4	83,5	16,5
		0,08	195,1	46,4	5,7	0,8	1,0	44,5	98,4	1,6
100	3	0,25	176,8	8,9	1,8	0,1	0,9	32,3	44,0	56,0
		0,04	277,6	15,9	12,4	0,2	1,3	28,1	57,9	42,1
		0,08	238,8	27,3	2,8	0,2	0,3	29,7	60,4	39,6
		0,25	194,4	11,3	12,8	0,4	0,0	29,9	54,4	45,6
		0,04	273,7	11,4	6,4	0,3	0,6	46,1	64,9	35,1
8	8	0,08	223,8	22,2	7,3	0,2	0,8	24,6	55,1	44,9
		0,25	186,5	13,4	3,8	0,3	0,6	43,3	61,2	38,8
		0,04	324,95	5,7	5,5	0,1	1,1	41,3	53,8	46,2
		0,08	304,83	5,7	1,5	0,6	0,5	17,4	25,8	74,2
		0,25	269,95	6,0	11,9	0,7	0,8	28,4	16,5	83,5
300	6	0,04	556,3	15,9	13,4	0,5	0,5	35,1	65,4	34,6
		0,08	306,8	1,9	13,2	0,3	0,8	33,1	49,3	50,7
		0,25	365,9	28,0	4,4	0,0	1,1	23,9	57,4	42,6
		0,04	383,75	17,1	7,3	0,1	0,3	17,1	42,0	58,0
		0,08	298,3	5,7	11,7	0,1	0,3	13,1	31,0	69,0
0,25	279,5	14,6	4,4	0,2	0,7	14,3	34,3	65,7		

Таблица В1  
 Масса и полуколичественное распределение дисперсных фаз, полученных в осадках  
 системы FeSO<sub>4</sub>

Образец		Масса осадка, мг/дм <sup>3</sup>	Полуколичественное распределение фаз, %					
сFe <sup>2+</sup> мг/дм <sup>3</sup>	pH <sub>ис</sub>		V <sub>ис</sub> , дм <sup>3</sup> /мин	α-FeOОН	γ-FeOОН	α-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	γ-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>
1	2	4	0,04	5	6	7	8	9
				1,6	6,8	0,4	0,4	0,4
10	3	0,08	267,8	1,6	7,7	0,9	0,9	87,7
				4,1	3,4	2,2	2,2	85,6
				1,3	6,9	0,9	0,9	90,7
				4,7	8,3	1,7	1,7	82,3
8	6	0,25	146,2	8,8	3,5	3,1	3,1	78,8
				17,8	40,0	1,4	1,4	35,3
				26,1	48,2	0,9	0,9	17,8
				21,4	37,7	1,5	1,5	32,1
3	3	0,04	597,2	23,9	34,4	2,1	2,1	30,5
				25,4	28,5	4,3	4,3	37,3
				17,8	29,8	1,0	1,0	46,5
				26,6	34,9	1,8	1,8	30,3
100	6	0,08	637,9	24,2	36,1	4,0	4,0	30,0
				21,7	45,5	4,6	4,6	21,5
				25,7	39,5	1,8	1,8	28,0
				13,6	22,0	1,5	1,5	59,4
8	8	0,25	1025,6	18,0	26,1	2,7	2,7	49,6

Окончание Таблицы В1

1	2	3	4	5	6	7	8	9	
300	3	0,04	849,4	26,0	36,7	5,3	5,3	27,7	
		0,08	794,6	10,0	14,5	0,3	0,3	0,3	73,1
		0,25	864,4	25,9	31,2	2,8	2,8	2,8	35,9
	6	0,04	543,2	26,1	28,7	2,2	2,2	2,2	39,6
		0,08	1131,3	13,6	22,7	1,5	1,5	1,5	59,0
		0,25	697,6	23,0	32,1	3,0	3,0	3,0	37,7
		0,04	1302	14,0	18,9	1,3	1,3	1,3	10,9
	8	0,08	565,1	33,0	47,7	2,1	2,1	2,1	22,5
		0,25	366,6	1,6	6,8	0,4	0,4	0,4	90,3

## ПРИЛОЖЕНИЕ Г

### Химический состав, значение pH и выход дисперсного осадка при гальванокоагуляции модельных растворов хлорида, сульфата и нитрата цинка

Таблица Г1

Химический состав, значение pH и выход дисперсного осадка при гальванокоагуляции модельных растворов хлорида цинка

Состав исходных растворов		$v_p$ , дм <sup>3</sup> / мин	Масса осадка, мг/дм <sup>3</sup>	Химический состав и значение pH конечных растворов			
$c(\text{Zn}^{2+})$ , мг/дм <sup>3</sup>	pH <sub>исх</sub>			$c(\text{Fe}_{\Sigma})$ , мг/дм <sup>3</sup>	$c(\text{Fe}^{3+})$ , мг/дм <sup>3</sup>	$c(\text{Zn}^{2+})$ , мг/дм <sup>3</sup>	pH <sub>к</sub>
1	2	3	4	5	6	7	8
25	3	0,04	668-528	1,3	0,01-н/в	1,5	7,7
	6		514-387	1,2	н/в	0,5	7,9-7,7
	8		866	1,25-1,0	н/в	1,0-1,5	7,8-7,9
	3	0,08	437-293	1,0-1,2	0,59	0,25	7,8-7,6
	6		658-361	1,1	н/в	0,25-0,3	7,8-7,6
	8		327	1,1-1,0	н/в	1,0-10	7,9
	3	0,25	352	1,3-0,9	0,55-0,7	1,0-7,5	7,7-7,2
	6		197	1,24	0,57	2,0-6,0	7,9-7,6
	8		192	1,1	0,6	1,0	7,7-7,8
50	3	0,04	710	1,14	0,64	1,5	7,7-7,6
	6		726	1,1	0,64	1,0	7,5
	8		365-800	1,1	0,62	0,5	7,9
	3	0,08	821-1128	1,1-1,28	н/в	0,25	7,7-7,6
	6		595	0,86-1,05	н/в	0,25	7,9-7,8
	8		1483	1,05-0,89	н/в	0,25	7,9
	3	0,25	497	2,19	н/в	1,0-0,9	8,0-6,8
	6		1159-586	1,09	н/в	0,5-1,5	8,0-7,8
	8		1297	0,81-0,63	н/в	0,5-1,5	7,9

## Окончание Таблицы Г1

1	2	3	4	5	6	7	8
100	3	0,04	803	2,2-170	0,63-38	1,0-3,0	7,0-5,8
	6		883-619	1,1	0,7	0,5	7,6
	8		770	0,87	0,7	0,25	7,7-7,8
	3	0,08	1086	2,62	0,96	0,25-3,0	7,5-7,2
	6		942-313	0,99	0,48	0,25-2,0	7,7-7,3
	8		1669-447	1,0-0,73	0,28	0,25-0,5	7,6
	3	0,25	681	1,1-8,4	1,0-0,6	0,5-5,0	7,8-6,8
	6		253	0,94-1,1	0,3	0,25-1,0	7,6-7,3
	8		813	0,86-1,1	0,3	0,25-0,5	7,8
200	3	0,04	1155	5,4-450	4,6-22	0,5-5,0	7,5-6,5
	6		787-460	1,2-1,8	н/в	0,5-2,0	7,9-7,2
	8		605	0,83	н/в	0,5	8,1
	3	0,08	318	0,57-4,2	0,37-3,7	1,0-10	6,2
	6		96-125	0,8	н/в	1,0-10	7,6-6,9
	8		155	0,06	н/в	0,5-10	7,8-7,2
	3	0,25	405-123	1,1-4,6	1,1	1,0-10	-
	6		177	0,58	0,3	0,25-1,0	-
	8		108	0,67	0,3	0,25-0,5	-
300	3	0,04	187	0,88-55	0,6-21	10-200	6,7-5,0
	6		94-147	0,97	0,2	50-200	6,3
	8		138	0,8-0,97	0,25	3,0-80	6,8-6,6
	3	0,08	195	0,28-2,6	0,04	30-300	7,3-6,2
	6		73-104	0,74	0,37	3,0-150	7,6
	8		149-169	0,87	0,25	20-150	6,8
	3	0,25	133-117	0,48	н/в	20-300	7,1-6,7
	6		53-77	0,45	н/в	25-300	6,9-6,6
	8		113	0,38-0,16	н/в	2,5-250	7,5-6,9

Таблица Г2

Химический состав, значение рН и выход дисперсного осадка при гальванокоагуляции модельных растворов хлорида цинка на загрузке, которая эксплуатировалась в течение 300 ч

Состав исходных растворов		V <sub>из</sub> , дм <sup>3</sup> /мин	Масса осадка, мг/дм <sup>3</sup>	Химический состав и значение рН конечных растворов					
c(Zn <sup>2+</sup> ), мг/дм <sup>3</sup>	рН <sub>исх</sub>			5	6	7	8	9	
10	2	0,04	1283-1950*	0,56	н/в	0,1-0,2	0,74-0,37	7,0	
	3			0,46-1,38	0,08-0,8	0,1-0,5	0,67	7,6-7,5	
	6			0,4-1,2	н/в-0,6	0,1-0,25	0,5	7,3-7,2	
	3	0,08	2261-1292	0,67-0,46	0,67-0,29	0,1-0,2	0,5	7,2-7,0	
	6		2870-1406	0,6-1,26	0,4-0,7	0,1	0,48	7,5	
	8		1722-1470	0,76-0,4	0,5-н/в	0,1	0,26	7,7-7,9	
	3		533-428	0,27-0,54	н/в	0,25	0,3-0,5	7,3-7,4	
	6		3775-1653	2,3-0,74	0,28-н/в	0,2	0,65	7,2	
8	1122-598	0,74-0,4	0,28-0,08	0,25	<0,1	7,7-8,1			
25	3	0,04	459	0,4	0,08	0,1	0,64	7,5	
	6		554	0,33	н/в	0,25	0,4	7,7	
	8		498	0,33	0,07	0,25	0,5	7,7	
	3	0,08	819	0,5	н/в	0,1	0,7	7,4	
	6		854	0,25-0,3	0,2-н/в	0,25	0,68	7,7	
	8		1152	0,2	0,07	0,25	0,62	7,7	
	3		787	0,57	0,08	0,25	0,86	7,4	
	6		990	0,34	н/в	0,25	0,9	7,7	
8	765	0,33	н/в	0,25	0,3	7,7			

Окончание Таблицы Г2

1	2	3	4	5	6	7	8	9	
100	3	0,04	226	2,3	0,19	6,5	15,9	6,4	
	6		287	0,6	0,05	0,25	0,46	7,9	
	8	171	0,74	0,3	0,25	0,7	7,3		
	3	0,08	289	10,7	0,6	8	16,9	6,1	
	6		412	0,66	0,18	0,3	0,38	7,7	
	8		501	0,63	0,2	0,18	0,53	7,4	
	3		260	29	1,2	10	14,4	5,1	
	300	8	0,25	448	1,25	1,1	0,3	0,5	7,57,1
8		717		0,8	0,2	0,7	0,66	4,5	
3		0,04	291	84	0,7	300	47,7	7,4	
6			238	1,65	0,45	240	59	5,8	
8			170	17,3	0,55	170	84	4,1	
3			333	83	0,78	228	58	6,6	
300		6	0,08	299	3,5	0,37	210	78	4,5
		8		340	63	0,85	300	34	4,2
	3	0,25	270	94	1,15	265	65,5	6,1	
	6		434	23	0,6	300	23,5	4,3	
	8		303	48,5	0,7	300	80,3		

\* – Через разделитель (-) приведены значения в первой и последней пробе выборки при динамичном росте или снижении показателя

Таблица ГЗ  
Химический состав, значение рН и выход дисперсного осадка при гальванокоагуляции модельных растворов нитрата цинка

Состав исходных растворов		v <sub>п</sub> , дм <sup>3</sup> / мин	Масса осадка, мг/дм <sup>3</sup>	Химический состав и значение рН конечных растворов					
c(Zn <sup>2+</sup> ), мг/дм <sup>3</sup>	рН <sub>исх</sub>			c(Fe <sub>2</sub> ), мг/дм <sup>3</sup>	c(Fe <sup>3+</sup> ), мг/дм <sup>3</sup>	c(Zn <sup>2+</sup> ), мг/дм <sup>3</sup>	c(NO <sub>3</sub> ), мг/дм <sup>3</sup>	c(Cl <sup>-</sup> ), мг/дм <sup>3</sup>	рН <sub>к</sub>
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
			1101	0,53-0,63	0,32	0,1	13,9	0,32	7,7-7,5
	8	40	464-1910	0,51	0,08-0,3	0,16-0,1	9,5	-	7,7
	3	80	996	0,6-0,76	0,28-0,39	0,15-0,11	9,35	0,4-0,17	7,4-7,3
10	8		1119	0,61	0,5-0,28	0,28-0,18	18,9	-	7,7
	3	250	584	1,0-1,33	0,38	0,15	5,0-17,0	0,32	7,7-6,8
	8		1141-825	0,71-0,62	0,29	0,17	20,3	-	7,7
	3	40	193	0,88	0,65	0,01	7,0-18,0	0,44	7,6-7,8
25	6		184	0,74-0,6	0,5	0,2-0,13	10,1	0,36	7,2-7,4
	8		238-284	2,0-1,35	1,47-1,3	0,25-0,31	6,0-10,8	-	7,8
	3		374	1,1-1,38	0,55	0,12-0,28	14,5	0,32	7,3
	6	80	127	0,6-0,72	0,28-0,5	0,01-0,17	13,3	0,23	7,8-7,9
	8		215-327	2,2-1,75	1,47	0,11-0,27	7,4	-	7,7
	3	250	313	0,81-1,03	0,5	0,12-1,3	8,5-18	0,58	7,7-7,2
	6		156	0,72	1,8-0,5	0,02-0,21	14,4	0,41	7,9
	8		174-195	2,35-2,8	2,3	0,5-0,23	5,7	-	7,7



Окончание Таблицы Г3

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
100	3	40	74-44	0,88-4,0	0,5	85-62	40-24	0,66	7,0-6,7
	6		62-98	1,9-2,1	1,5-1,2	13,5-48	68,75	0,45	7,0-7,3
	8	80	125-190	2,1-1,7	1,4-1,3	32-65	15-75	-	7,2
	3		76-132	1,2-3,0	0,6	38-75	77,5	0,56	7,2-6,9
	6	80	168-90	2,5-2,0	1,3	56-39	51,7	0,55	7,1
	8		138-253	2,4-1,8	1,5-1,3	57-45	42,5-115	-	7,35
	3	250	120	1,1-4,9	0,5-3,0	58,5-37	62,5-116	0,52-0,3	7,3-6,8
	6		127	3,15	2,0	44	15-77,5	0,54	7,1-6,9
8	80	143-59	2,86	2,2	47,9	39-120	-	7,3	
3		150	1,75-2,25	1,1-0,4	140-90,5	563	0,39	6,5	
6	40	218	1,76-2,25	0,29	200-74,5	566	0,27	6,3-6,4	
8		106-182	0,96	0,4-0,5	126-76	438	-	6,8-6,7	
3	80	191	1,5-0,41	0,4	153,2	468	0,27-0,5	6,9-6,6	
6		309-257	1,69	0,28	229-146	565	0,34-0,1	6,2	
8	80	108-182	0,86	0,4-0,5	225-113	408	-	6,8-6,7	
3		126	1,8-1,45	0,8-0,4	160-19	560	0,37	6,8-6,5	
6	250	293-221	1,15	0,4-0,28	32,4-142	490	0,38-0,2	6,7-6,5	
8		140-172	1,05-0,74	0,5-0,4	14,5-102	276	-	6,55	

Таблица Г4

Химический состав, значение рН и выход дисперсного осадка при гальванокоагуляции модельных растворов сульфата цинка

Состав исходных растворов		v <sub>ис</sub> , дм <sup>3</sup> / мин	Масса осадка, мг/дм <sup>3</sup>	Химический состав и значение рН конечных растворов						
c(Zn <sup>2+</sup> ), мг/дм <sup>3</sup>	рН <sub>исх</sub>			c(Fe <sup>3+</sup> ), мг/дм <sup>3</sup>	c(Fe <sup>2+</sup> ), мг/дм <sup>3</sup>	c(Zn <sup>2+</sup> ), мг/дм <sup>3</sup>	c(SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> ), мг/дм <sup>3</sup>	c(Cl <sup>-</sup> ), мг/дм <sup>3</sup>	рН <sub>к</sub>	
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	
10	3	40	328-613	0,18	0,022	0,3	н/в-3,5	0,23	7,2	
	6		751-1015	0,17-0,05	0,15	0,3	н/в	0,4-0,1	7,0-7,3	
	8	80	375-1114	0,92-0,38	0,68	0,25	н/в-0,3	-	7,0-7,3	
	3		387-493	0,57-0,17	0,3	0,3	н/в	0,1	7,2	
	6		621	0,5-0,08	0,39	0,21	н/в-0,96	0,16	7,2-7,3	
	8		378	1,25-1,0	1,1	0,25	н/в-0,2	-	7,2-7,3	
	3	502	250	635	0,4	0,39	0,2-0,5	н/в-8,2	0,07	7,3-7,2
	6	635		0,28	0,29	0,25	н/в-1,9	0,14	7,2	
8	276-453	1,44-1,15		1,2	0,25	23,8	-	7,1-7,3		
3	208	2,38-1,14		1,8	0,41	н/в	<0,1	6,9-6,7		
25	6	40	474-790	1,48-0,32	1,11	0,2	н/в-8,5	0,51	6,9-7,1	
	8		249-446	0,64	0,55	0,01	30,9	-	7,1-7,3	
	3	80	358	1,23	1,2	0,36	н/в-8,28	0,1-0,2	6,8-6,7	
	6		452	0,8	0,75	0,3-0,2	н/в-6,6	0,31	6,9	
	8		662	0,77-0,22	0,18	0,08	н/в-20,6	-	7,2-7,5	
	3		354	2,35-4,1	2,24	1,0-5,5	3,5-н/в	<0,1	6,8-6,5	
	6	467	250	662	1,6	0,6	0,42	11,9-н/в	0,1-0,2	6,9-6,8
	8	662		0,68	0,41	0,15	н/в-20,9	-	6,55	

Окончание Таблицы Г4

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	
100	3	40	362	1,25-5,5	3,07	62-48	59,2	н/в	6,5-6,3	
	6		563	0,64	0,6	46,75	н/в	0,33	7,05	
	8		321-700	0,44-0,26	0,21	99,7	н/в-19,2	-	-	6,5-6,8
	3	80	403	5,99	3,14-3,52	73,72	н/в-28,0	н/в	7,5-7,3	
	6		457	1,04	1,0	52,35	н/в-22,3	0,19	7,0-6,7	
	8		437	0,51	0,27	100,0	н/в-12,5	-	-	6,6-6,5
	3		374	3,25-11,6	3,64	63-77	75,5	н/в	н/в	6,6-6,2
	6		619	1,48-3,92	2,0	70,5-49	н/в-28,1	0,07	0,07	6,5-6,3
8	476-415	0,58	0,33	100	1,44-26,7	-	-	6,3-6,3		
3	272	40	3,5-21,0	4,5-11,6	223-165	56,5	н/в	6,3-5,8		
6	325-556		2,15-3,41	2,61	235-258	116,2	0,3-н/в	6,1-6,0		
8	255-526		0,3-1,92	0,62	186-247	32,4	-	-	6,3-6,1	
3	1608-2951		9,4-37,35	15,1-37,5	225-300	67-106	н/в	н/в	6,0-5,8	
6	355-675	80	2,95-8,8	2,75	201-259	58,3	н/в	н/в	6,4-6,1	
8	343		0,39-2,67	0,79	279	40-17	-	-	6,1-6,0	
3	1839		21,5-42,0	32,5-42	231-300	90	н/в	н/в	6,0-5,8	
6	526	250	3,4-7,1	3,18	171	83	н/в	н/в	6,3-6,1	
8	473-360		0,54	0,34	235-217	32	-	-	6,3-6,1	

## ПРИЛОЖЕНИЕ Д

Таблица Д1

Состав конечных растворов после проведения цементации меди  
на железном скрапе в отсутствие свободного поступления в систему  
кислорода воздуха

Исходная с(Cu <sup>2+</sup> ), мг/дм <sup>3</sup>	Состав конечных растворов при значениях pH исходных растворов				
	с(Fe <sub>2</sub> ), мг/дм <sup>3</sup>	с(Fe <sup>3+</sup> ), мг/дм <sup>3</sup>	с(Cu <sup>2+</sup> ), мг/дм <sup>3</sup>	С(SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> ), мг/дм <sup>3</sup>	pH <sub>к</sub>
<b>1</b>	<b>2</b>	<b>3</b>	<b>4</b>	<b>5</b>	<b>6</b>
Система сульфата меди, значение pH 3					
10	7,7	4,1	1,7	13,0	5,0
100	9,52	0,6	19,1	36,3	4,9
1000	56,1	4,8	32,2	159	4,8
10000	1437	797	1117	2395	4,7
Система сульфата меди, значение pH 6					
10	1,3	0,6	1,5	13,4	5,2
100	9,6	6,2	1,5	19,3	5,1
1000	57,4	4,8	7,0	16,3	4,7
10000	136	121	175	1451	4,5
Система сульфата меди, значение pH 8					
10	7,5	3,7	3,7	13,4	5,5
100	9,6	6,5	4,6	19,3	5,0
1000	73,8	4,8	28,1	160	4,8
10000	1451	1334	2335	1207	4,5

Система хлорида меди, значение pH 3					
10	8,5	3,95	2,3	12,2	5,3
100	8,3	7,05	8,36	193	5,4
1000	68,2	16,5	120	1260	5,2
10000	–	–	–	–	–
Система хлорида меди, значение pH 6					
10	0,41	0,17	3,4	11,1	6,8
100	7,7	5,2	3,8	136,1	5,5
1000	71	27,5	15,6	1000	5,0
10000	620	570	1680	12700	4,9
Система хлорида меди, значение pH 8					
10	1,6	0,79	2,44	15,5	6,2
100	8,0	6,8	8,56	170,0	5,5
1000	69	12,5	140	1080	5,0
10000	–	–	–	–	–
Система нитрата меди, значение pH 3					
100	12,3	11,1	3,0	17,8	4,3
1000	124	40,3	10,1	1811	4,4
Система нитрата меди, значение pH 6					
100	6,8	6,7	3,0	181	4,5
1000	116	32,8	10,2	1899	4,4
Система нитрата меди, значение pH 8					
100	11,2	7,2	4,2	195,1	5,1
1000	38	15,8	12,6	2000	4,4

## ПРИЛОЖЕНИЕ Е

### Минералогические характеристики и физико-химические свойства железно-оксидных природных минералов и их растворимость в неорганических кислотах [197, 211]

Название и формула	Сингония	Цвет	Плотность, г/см <sup>3</sup>	Магнитная восприимчивость при 300 К, А·м <sup>2</sup> /Г	Растворимость в кислотах	Удельная поверхность, м <sup>2</sup> /г	ТНЗ
Ферригидрит Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> (OH) <sub>9</sub>	гексагональная	желто-бурый	3,96	слабый анти-ферромагнетик	–	100–700	7,8
Амакиннит Fe(OH) <sub>2</sub>	тригональная	светло-зеленый	3,00	слабый анти-ферромагнетик	разбавленная HCl	–	–
Гетит α-FeOОН	ромбическая	бурый, желто-бурый	4,30	анти-ферромагнетик (0,01–1)	HCl, ЭДТА, Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>4</sub> , орг. кислоты	20–200	7,5–9,5
Лепидокрокит γ-FeOОН	ромбическая	бурый, желтый, красный	4,09	парамагнетик	HCl, щитраты	15–260	6,7–7,45
Акаганеит β-FeOОН	тетрагональная	темно-коричневый	5–5,5	анти-ферромагнетик	HCl, ЭДТА	100–150	7,2
Гематит α-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	тригональная	от черного до красного	5,26	ферромагнетик (0,3)	HCl, ЭДТА, органические кислоты	10–90	7,5–9,5
Маггемит γ-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	кубическая	темно-коричневый	4,88	ферромагнетик (60–80)	KSCN, ЭДТА, оксалат, HClO <sub>4</sub>	8–130	6,6
Магнетит FeFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	кубическая	железно-черный	5,20	ферромагнетик (92–100)	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , ЭДТА, тиогликолев., аскорбиновая, меркапто-карбоксильная кислоты	4–100	6,4–7,1
СоFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	кубическая	черно-коричневый	–	ферромагнетик	тиогликолев. кислота	–	6,5–8,2

## СПИСОК ПЕРВОИСТОЧНИКОВ

1. Бучило Э. Очистка сточных вод гальванических и травильных отделений. – М.: Металлургия, 1974. – 200 с.
2. Белов Д.Н., Зайцев В.А. Основные организационно-технологические подходы к созданию безотходного гальванического производства на примере Московского региона // Хим. пром. – 1995. – № 56. – с. 27-30.
3. Запольский А.К., Образцов В.В. Комплексная переработка сточных вод гальванических производств. – К.: Техніка, 1989. – 200 с.
4. Кульский Л.А., Гребенюк В.Д., Савлук О.С. Электрохимия в процессах очистки воды. – К.: Техника, 1987. – 224 с.
5. Ансеров Ю.Д., Дурнев В.Д. Машиностроение и охрана окружающей среды. – Л.: Машиностроение, 1979. – 224 с.
6. Нечаев В.Н. Создание малоотходной технологии основных гальванических процессов // Экономика и технология гальванического производства. – М.: МДНТП, 1986. – С. 121-124.
7. Шилин А.И., Седова Л.Д., Рузин Л.И. Регенерация цветных и драгоценных металлов в гальванотехнике // Экономика и технология гальванического производства. – М.: МДНТП, 1986. – С. 125-127.
8. Найденко В.В., Губанов Л.И., Чернышева В.И. Технология очистки промышленных сточных вод 4.1 Ионный обмен // Методические указания. – Горький: ГИСИ, 1980. – 30 с.
9. Тимофеева С.С. Современное состояние технологии регенерации и утилизации металлов сточных вод гальванических производств // Химия и технология воды. – 1990. – Т. 12, № 3. – С. 237-245.
10. Яминов А.А. Орлов А.К., Карелин Ф.И., Рапопорт Я.Д. Обработка воды обратным осмосом и ультрафильтрацией. – М.: Стройиздат, 1978. – 121 с.
11. Жужиков В.А. Фильтрация. – М.: Химия, 1980. – 398 с.
12. Гольдман А.М., Крайзман М.А. Об использовании ионитовых мембран в электрофлотации // Физико-технические проблемы обогащения полезных ископаемых. – М.: Наука, 1975. – С. 197-204.
13. Мазанко А.Ф., Комарьян Г.М., Ромашин О.П. Промышленный мембранный электролиз. – М.: Химия, 1989. – 238 с.

14. Гребенюк В.Д., Соболевская Т.Т., Махно А.Г. Состояние и перспективы развития методов очистки сточных вод гальванических производств // Химия и технология воды. – 1989. – Т. 11., № 5. – С. 407-421
15. Дубицкая Н.И. Применение метода обратного осмоса для очистки сточных вод // Бум. промышленность. – 1987. – № 6. – С. 5-6.
16. Найденко В. В., Беднова Л. И., Ерехинский А. В., Губанов Л. Н., Комаров И.И. Замкнутая система водопользования участка никелирования гальванического цеха // Водоснабжение и сан. техника. – 1984. – № 6. – С. 3-6.
17. Губанов Л.Н., Найденко В.В., Масанкин Е.В. Исследование мембранной технологии доочистки гальваностокков. / Извлечение из сточных вод и использование ценных веществ в системах водоотведения: Межвуз. темат. сб. тр. – Ленинград, 1986. – С. 56-60.
18. Дытнерский Ю.Н. Баромембранные процессы. – М.: Химия, 1983. – 59 с.
19. Смирнов А.Д. Сорбционная очистка воды. – Л.: Химия, 1982. – 168 с.
20. Леонов С.Б., Домрачева В.А., Вершинина В.П., Дудар В.И. Влияние кислотности среды на адсорбцию металлов углеродными сорбентами // Цветные металлы. – 1997. – № 1. – С. 33-34.
21. Кельцев Н.В. Основы адсорбционной техники. – М.: Химия, 1984. – 591 с.
22. Пат. 4420401 США. Очистка отработанных электролитов цехов гальванических покрытий. / Kretas G.A., Ireland I.R. – Заявл. 22.06.81 г. – Оpubл. 13.12.83 г. CO2F1/70.]
23. Заявка 59-8 3730 Японии. Выделение следовых количеств ионов металлов. – Заявл. 05.11.82 г. – Оpubл. 15.05.84 г. МКИ C22B70/00.
24. Баранов А.Н., Тимофеева С.С. Пирометаллургическая технология утилизации осадков сточных вод гальванических производств // Химия и технология воды. – 1996. – Т. 18, № 4. – С. 388-391.
25. Калининская Т.В., Панкратова Н.М. Коричневый железозоокисной пигмент // Лакокрасочные материалы и их применение. – 1975. – №2. – С. 27.
26. Очистка и анализ сточных вод гальванических производств // Тематическая подборка. – Рига, 1979. – 149 с.
27. Вайнштейн И.А. Очистка и использование сточных вод травильных отделений (переработка растворов солей железа). — М.: Металлургия, 1986. – 110 с.



28. Жуков А.И., Монгайт И.Л., Родзиллер И.Д. Методы очистки производственных сточных вод. Справочное пособие. – М.: Стройиздат, 1977. – 203 с.
29. Чалый В.П. Гидроокиси металлов (Закономерности образования, состав, структура и свойства). – К.: Наук. думка, 1972. – 158 с.
30. Яковлев С.В., Аксенов В.И., Волков Л.С. Обезвоживание осадков сточных вод металлообрабатывающей промышленности – М.: Стройиздат, 1984. – 97 с.
31. Гаврилов М.И., Монгайт И.Л., Круглова Н.Л. Перспективные методы обработки осадков сточных вод промышленности – М.: ЦИНИС, 1975. -53 с.
32. Калинин В.С., Барбин М.Б., Долина Л.Ф. Интенсификация процессов обезвоживания. – М.: Недра, 1982. – 224 с.
33. Терновцев В.Е., Сергеев Ю.С., Мезин Б.В. Исследование процесса удаления из воды ионов хрома // Наука и техника в городском хозяйстве. – 1988. – № 64. – С. 74-77.
34. Милованов Л.В. Очистка и использование сточных вод предприятий цветной металлургии. – М.: Металлургия, 1971. – 383 с.
35. Вассерман И.М. Химическое осаждение из растворов –Л.: Химия, 1980. -208 с.
36. Фролова С.И., Бухаринова О.Л. Железосодержащий коагулянт в обессоливании сточных вод // Химия и технология воды. – 1994. – Т. 16, № 2. – С. 176-179.
37. Запольский А.К., Баран А.А. Коагулянты и флокулянты в процессах очистки воды. – Л.: Химия, 1987. – 205 с.
38. Бабенков Е.Д. Очистка воды коагулянтами. – М.: Наука, 1977. – 356 с.
39. Тимофеева С.С., Кочергина Н.Г., Бейм А.М. Интенсификация осаждения гидроксидов металлов при реагентной очистке сточных вод гальванических производств. // Химия и технология воды. – 1995. – Т. 17, № 1. – С. 73-77.
40. Егоров Ю.В. Статика сорбции микрокомпонентов оксигидратами. – М.: Атомиздат, 1975. – 200 с.
41. Радовенчик В.М., Шутько А.П., Гомеля Н.Д. Водоочистка с использованием магнитных полей // Химия и технология воды. – 1995. – Т. 17, № 3. – С. 274-300.

42. Левина С.А., Ермоленко Н.Ф. Структура и адсорбционная активность гидроокисей алюминия и железа в зависимости от условий их образования. – Коллоидн. журн. – 1955. – № 4. – С. 287-294.
43. Когановский А.М. Влияние коагуляции коллоидных гидроокисей алюминия и железа на изменение доступности их поверхности // Коллоиды. – 1951. – Вып. 4. – 283-289.
44. Тихомолова К.П., Цуканова В.М. Специфическая адсорбция гидролизующихся катионов металлов на оксидах (обзор). // Журнал прикл. химии. – 1997. – Т. 70, № 3. – С. 353-370.
45. Сухарев И.Ю. Синтез и применение специфических оксигидратных сорбентов – М.: Энергоатомиздат, 1987. – 120 с.
46. Пирумян Ю.Л. Физико-химические характеристики и методы обработки железосодержащих осадков сточных вод // Химия и технология воды. – 1995. – Т. 17, № 2. – С. 134-149.
47. Любман Н.Я., Имангазиева Г.К., Ким З.И. Очистка растворов от ионов цветных металлов методом ферритизации // Организация бессточной технологии и совершенствование методов очистки сточных вод на предприятиях цветной металлургии: Тр. ин-та «Казмеханообр». – Алма-Ата, 1981. – Вып. 24. – С. 25-32.
48. Ризо Е.Г., Рудзский Г.Г., Негматов М.К. Очистка промышленных сточных вод методом ферритизации // Методы и сооружения для очистки и доочистки сточных вод и систем водопользования: Межвуз.тем.сб. тр.-л. ЛИСИ, 1988. – С.74-79.
49. Топкин Ю.В., Рода И.Г., Афиногенов Н.В. Удаление ионов тяжелых металлов из растворов ферритным методом // Химия и технология воды, 1990. – Т. 12, № 10. – С. 895-897.
50. Тихомолова К.П., Васильева Е.О., Луныякова О.Н. Извлечение цинка из водных растворов путем их контакта с порошком марганец-цинкового феррита // Журнал прикл. химии. – 1995. – Т. 68, № 7. – С. 1067-1074.
51. Зоря Е.В., Богатырева Е.Н. Использование ферритов для очистки сточных вод гальванических производств от ионов никеля // Строительные материалы, изделия и санитарная техника. – 1991. – № 14. – С. 99 - 101.
52. Терновцев В.Е., Пухачев В.М. Очистка промышленных сточных вод. – К.: Будівельник, 1986. – 120 с.

53. Степанчикова И.Г., Макаров С.В., Зайцев В.А., Власов А.С. Получение магнитных материалов из шламов очистки сточных вод гальванических производств / В сб: Очистка сточных вод и регенерация ценных компонентов. – М.: МХТИ им. Менделеева, 1990. – С. 45-50.]
54. Бушков В.Н. Электрохимия в решении проблем экологии. – Новосибирск: Наука, Сиб. отд., 1989. – С. 62-74.
55. Яковлев С.В., Краснобородько И.Г., Рогов В.М. Технология электрохимической очистки воды. – Л.: Стройиздат, 1987. – 312 с.
56. Савицкая И.В., Макаров В.М., Индейкин Е.А. Сравнение эффективности осаждения тяжелых металлов реагентными и электрокоагуляционными методами // Химия и технология воды. – 1980. – Т.2, № 2. — С. 169-170.
57. Костик В.В, Бабинец С.К. Технологическая схема флотационной очистки сточных вод от ионов тяжелых металлов // Экотехнологии и ресурсосбережение. – 1995. – № 2. – С.50-53.
58. Макаренко В.К. Электрофлотация гидратных осадков тяжелых металлов // Флотационные методы извлечения ценных компонентов из растворов и очистка сточных вод. – 1972. – Вып. 2. – С. 67-69.
59. Духанкина Л.С., Якименко П.М. Очистка сточных вод методом электрокоагуляции // Пути совершенствования оборотного водоснабжения. очистки промышленных сточных вод, проектирования и строительства очистных сооружений: Сб. науч.тр. ин-та «Казмеханобр». – Алма-Ата, 1977. – Т. 1., № 17. – С. 209-210.
60. Арчакова Г.А. Применение электрохимического метода для очистки хромсодержащих сточных вод // В сб.: Проблема охраны природных вод. – Минск: Наука и техника, 1974. – С. 165-171.
61. Дмитриев В.Д., Максимов Ю.И. Электрокоагуляционная очистка воды от шестивалентного хрома // Тр. Ленингр. инж.-строит. ин-та: Межвуз. темат. сб. –1977. – Вып. 1. – С. 92-102.
62. Лурье Ю.Ю., Кобякова Н.И., Генкин В.Е. К вопросу о механизме электрохимического восстановления хрома при электролизе водных растворов с использованием стальных анодов. // Научные исследования в области физ.-хим. очистки промышленных сточных вод: Тр. ин-та ВОДГЕО. – Москва, 1978. – № 71. – С. 30-32.

63. Феофанов В.А., Вдовкин Г.Г., Жданович Л.П., Луханин Б.С.  
Электрохимическое восстановление хромат-ионов // Способы очистки сточных и кондиционирование оборотных вод с использованием гидротехнических сооружений : Тр. ин-та «Казмеханобр». – Алма-Ата, 1985. – Вып. 28. – С. 96-102.
64. Селицкий Г.А., Генкин В.Е., Рогозина Н.Е. Очистка сточных вод от хрома методом электрокоагуляции // Экспресс-информация. ЦБНТИ Минводхоза СССР, 1971. – № 5. – С. 11-16.
65. Назарян Н.М., Ефимов В.Г. Электрокоагуляторы для очистки промышленных стоков. – Харьков: Вища школа, 1983. – 142 с.
66. Гольдман В.М., Крайзман М.А. Газогенератор электрофлотационных аппаратов. / В кн.: Совершенствование флотации руд и растворенных веществ. – М.: Наука, 1976. – С. 92-103.
67. Костин Н.А., Кублановский В.С., Заблудовский В.А. Импульсный электролиз. – К.: Наук. думка, 1989. – 168 с.
68. Лабяк О.В., Костин Н.А. Извлечение никеля из промывных вод гальванических производств импульсным электролизером // Химия и технология воды. – 1996. – Т. 18, № 4. – С. 392-399.
69. Лабяк О.В., Костин Н.А. Извлечение меди из промывных вод гальванических производств импульсным электролизом // Химия и технология воды, 1997. – Т. 19, № 1. – С. 60-64.
70. Костин Н.А., Лабяк О.В., Шейкина О.Г. Извлечение цинка из промывных вод гальванических производств импульсным электролизом // Химия и технология воды, 1996. – Т. 18, № 5. – С. 470-475.
71. Алкацев М.И. Процессы цементации в цветной металлургии. – М.: Металлургия, 1981. – 116 с.
72. Антропов Л.И., Донченко М.И. Контактный обмен (цементация) металлов // Коррозия и защита от коррозии. – М.: ВИНТИ, 1983. – С. 1-170.
73. Артамонов В.П., Помосов А.В. Цементация как способ получения медного порошка // Электроосаждение. анодное растворение, коррозия металлов: Тр. Уральского политехн. ин-та. – Свердловск, 1975. – № 235. – С. 70-74.

74. Васильев А.Н., Макарова Н.А., Галинский А.А. Очистка сточных вод гальванических производств от ионов меди. // Химия и технология воды. – 1996. – Т. 18, № 6. – С. 649-651.
75. Быков Е.Д., Дьяков В.С., Литвиненко Б.Г., Кириченко Т.Г. Исследование процесса цементации меди в пульсационном колонном реакторе // Химическая промышленность. – 1995. – № 7. – С. 49-51.
76. Гребенюк В.Д., Вербич С.З., Сорокин Г.В., Кеймиров М.А. Регенерация тяжелых металлов из промывных вод гальванических производств // Химия и технология воды. – 1996. – Т. 18, № 4. – С. 379-383.
77. Губанов Л.Н., Кнохинов Б.И., Масанкин Э.В., Прокофьев Ю.Н. Техно-экономический анализ систем очищения гальваносток // Водоснабжение и санитарная техника. – 1993. – № 11-12. – С.24-26.
78. Чантурия В.А., Соложенкин П.М. Гальванохимическая обработка воды: теория процесса, оборудование и практика использования для удаления примесей // Электронная обработка материалов. – 2004. – № 2. – С. 67–81.
79. А. с. 456793 СССР. МКИ С 02 F1/463 C25 B1/00. Способ очистки сточных вод / Р.И. Остроушко. Оpubл.15.01.75.Бюл. № 2.
80. А. с. 841369 СССР. МКИ 5 С 22 В 11/12. Аппарат для извлечения металлов / В.А. Феофанов, Л.П. Жданович, Б.В. Пилат, В.Г. Романенко, Б.С. Луханин Оpubл.1991. № 41.
81. Феофанов В.А., Вдовкин В.Г., Жданович Л.П., Луханин Б.С. Способ и устройство для очистки растворов от различных примесей // Техническое предложение. – Алма-Ата, 1985.
82. Электрокоагуляционный способ очистки промышленных сточных вод // Бюллетень технико-экономической информации. – 1976. – № 9. – С. 37.
83. Феофанов В.А., Жданович Л.П., Луханин Б.С., Вдовкин В.Г., Шаров В.И., Симкин Э.А. Очистка сточных вод коагуляцией // Водооборот, очистка промышленных сточных вод и эксплуатация хвостохранилищ : Сб. науч.тр. ин-та «Казмеханобр». – Алма-Ата, 1983. – Вып. 26. – С. 79-86.
84. Феофанов В.А., Жданович Л.П., Луханин Б.С., Милахина М.А. Использование гальванокоагуляционного аппарата для очистки сточных вод от ионов меди и мышьяка // Разработка и внедрение бессточных систем водопользования и эксплуатация хвостохранилищ : Сб. науч. тр. ин-та «Казмеханобр». – Алма-Ата, 1984. – Вып. 27. – С. 44-48.

85. Порубаев В.П. Отчет. Разработка технологии очистки сточных вод Иртышского медьзавода на очистных сооружениях до рыбохозяйственных норм с выдачей рекомендаций для внедрения. – Алма-Ата, «Казмеханобр», 1984. – № 01830019303.
86. Феофанов В.А., Жданович Л.П., Луханин Б.С. Глубокая очистка сточных вод от катионов металлов с использованием метода гальванокоагуляции // Эффективные методы очистки и кондиционирования сточных вод предприятий цветной металлургии : Сб. науч. тр. ин-та «Казмеханобр». – Алма-Ата, 1987. – Вып. 30. – С. 70-75.
87. Вейхер А.А., Золотова Г.Е., Кондратьев П.П. Очистка медно-аммиакатных сточных вод и отработанных электролитов методом гальванокоагуляции // Средства связи : Научн.-техн. сб. Мин. промышл. средств связи, 1988. – Вып. 2. – С. 38-40.
88. Андреев П.П., Рыкова Т.Ф., Соловьева Е.В. Очистка шахтных вод методом гальванокоагуляции // Цветная металлургия. – 1988. – № 9. – С. 39-40.
89. Гликин М.А., Зинатулина Н.М., Гнездилова Т.Н. Исследование процесса очистки хромсодержащих стоков методом гальванокоагуляции // Экотехнологии и ресурсосбережение. – 1995. – № 1. – С. 60-63.
90. Вдовкин В.Г., Феофанов В.А., Жданович Л.П., Луханин Б.С. Гальванокоагуляционный метод очистки мышьякосодержащих растворов // Эффективные методы очистки и кондиционирования сточных вод предприятий цветной металлургии : Сб. науч. тр. ин-та «Казмеханобр». – Алма-Ата, 1987. – Вып. 30. – С. 64-69.
91. Вейхер А.А., Золотова Г.Е., Кондратьев П.П. Обезвреживание хромсодержащих сточных вод методом гальванокоагуляции // Средства связи : Научн.-техн. сб. Мин. промышл. средств связи, 1988. – Вып. 2. – С. 35-37.
92. Соколова Л.П., Смурова Е.С., Кокорина Е.Б., Самсонов А.К., Дедков Ю.М. Исследование механизма извлечения компонентов кислых сточных вод в процессах гальванокоагуляционной очистки // Журн. прикл. химии. – 1991. – Т. 64, № 3. – С. 551-555.
93. Луханин Б.С., Феофанов В.А., Жданович Л.П. Метод гальванокоагуляции для очистки хромсодержащих сточных вод // Цветная металлургия. – 1988. – № 7. – С. 52-53.

94. Феофанов В., Давыдов, Г., Чилиева, Л. Очистка сточных вод методом гальванокоагуляции. Алма-Ата: «Казмеханобр», 1991. 53с.
95. Феофанов В.А., Погорелов В.И., Жданович Л.П. Гальванокоагуляционное кондиционирование оборотных вод // Цветная металлургия. – 1990. – № 10. – С.69-70.
96. Дзюбинский Ф.А., Феофанов В.А., Жданович Л.П. Кондиционирование оборотных вод методом гальванокоагуляции// Цветная металлургия. – 1990. – № 8. – С.66-68.
97. Соложенкин П.М. Состояние и проблемы очистки сточных вод с применением эффекта макрогальванопары. Научные и технические аспекты охраны окружающей среды. // Обзорная информация. ВИНТИ. – 2002. – Вып. 2. – С. 51-107.
98. Solozhenkin P., Chanturiya V., Solozhenkin I. New generation of apparatuses for galvanochemical cleaning of waste waters. Springer, New York, 2001.
99. Соложенкин П.М. Механизм гальванохимической очистки сточных вод от токсичных загрязнений // Горный информационно-аналитический бюллетень (научно-технический журнал). – 2005. – Сем.№ 15. – С.262-266.
100. Соложенкин П.М., Небера В.П., Соложенкин И.П. Эффект макрогальванопары в очистке сточных вод: теоретические проблемы и конструирование аппаратуры // Докл. на симп. "Неделя горняка - 2001". Москва, МГГУ, 29 января – 2 февраля 2001 г.
101. Чантурия В. А., Соложенкин П. М. Гальванохимические методы очистки техногенных вод. Теория и практика. М.: ИКЦ «Академкнига», 2005. –204 с.
102. Соложенкин П. М., Небера В.П., Соложенкин И.П. Эффект макрогальванопары в очистке сточных вод: теоретические проблемы и конструирование аппаратуры // Горн. информ.-аналит. Бюлл. – 2001. – № 9. – С. 15 36.
103. Соложенкин П. М., Чантурия В.А., Соложенкин И.П. Новое поколение аппаратов для гальванохимической очистки сточных вод // Химическое и нефтегазовое машиностроение. – 2001. – № 8. –С. 37-41.
104. Горохов И.Н., Наумов М.Е., Курков А.В., Бабенко Ю.И. и др. Интенсификация очистки сточных вод флотогальванокоагуляцией // Молочная промышленность. – 1996. – № 2. – С.17-38.

105. Патент 2 057080 РФ.МПК С 02 F 1 / 46. Способ очистки сточной воды и устройство для его осуществления / А.А. Рязанцев, А.А. Батоева // Оpubл. 27.03 96. Бюл. № 9.
106. Пат. 6096222 США, МПК 7 C02 F 1/463. Удаление растворенных загрязнений из воды (Agent to remove dissolved contaminants from water) / S. R. Wurzburger, J. M. Overton. // Оpubл. 01.08.2000, НПК 210/713.
107. Феофанов В.А., Дзюбинский Ф.А., Шадрунова И.В., Орехова Н.Н. Критерии гальванокоагуляционного извлечения и утилизации меди из техногенных вод // Горн. информ.-аналит. бюлл. – 2006. – Вып. 12. – С. 149-151.
108. Иванова М.И., Лонтьев В.В, Векслер Г.Б., Каталымов А.В. Модернизация технологии очистки сточных вод гальванических производств на основе методов гальванокоагуляции и интенсивного гидромеханического разделения // Записки горного института. – 2003. – № 154. – С. 177-179.
109. Абрамов О.В., Кошелева М.К., Кереметин П.П., Муллакаев М.С. Очистка сточных вод текстильных предприятий гальванохимическим методом с использованием ультразвукового поля // Технология текстильной промышленности. – 2009. – Т. 316, № 3. – С. 107-110.
110. Кошелева М.К., Кереметин П.П., Векслер Г.Б., Абрамов В.О. Аппаратурно-технологическое оформление и расчет процесса ультразвуковой гальванокоагуляционной очистки сточных вод от органических загрязнений // Технол. текстильной промышленности. 2013. – Т.343, № 1. – С. 138-143
111. Пат. 2431231 РФ, Устройство для получения асимметричного тока / Т.И. Халтурина, Ю.В. Хомутова, О.В. Чурбакова, Т.А. Курилина - № 2010131777; заявл. 28.07.2010; опубл. 10.10.2011.
112. Sokolova L.P., Skornyakov V.V., Beklemisheva G.S., Ivanova M.I., Kipriyanov A.A., Veksler G.B. Accelerating Galvanic Coagulation in Effluents // Chem Petrol Eng. – 2003. – V. 39, № 11. – P. 672-675.
113. Островский Ю.В., Заборцев Г.М., Шпак А.А., Матюха В.А., Сафин Б.Р. Гальванохимическая обработка жидких радиоактивных отходов // Радиохимия. – 1999. –Т. 4., Вып. 4. – С. 364-367.
114. Jenk U., Schreyer J., Klinger Ch. Fe(O) / Lignitic Coal: An Efficient and Mechanically Stable Reactive Material for Purification of Water Containing Heavy Metals, Radionuclides, and Nitroaromatics // Environ. Sci. Technol. – 2003. – V. 37. № 3. – P. 644-651.



115. Ковалева О. Гальванохимико-ферритизационная очистка многокомпонентных сточных вод // Revistă științifică a Universității de Stat din Moldova. – 2013. – Vol. 16, No 1. – P. 170-180.
116. Чалкова Н.Л., Чалкова К.Д., Чернышова Э.П. Особенности гальванокоагуляционного способа извлечения цинка из гидротехногенных систем // Современные наукоемкие технологии. – 2015. – № 11. – С. 53-55
117. Орехова Н.Н., Чалкова Н.Л., Чалкова К.Д. Технологические перспективы переработки гидротехногенных георесурсов медноколчеданных месторождений // Успехи современного естествознания. – 2015. – № 12. – С. 155-157.
118. Диньмухаметова Л.С., Самойлик Е.Н., Тягунова В.Г. Анализ эффективности применения гальванохимического метода к комплексной очистке промышленных сточных вод // Современные наукоемкие технологии. – 2015. – № 10. – С. 15-19.
119. Попов В.Г., Тягунова В.Г., Диньмухаметова Л.С. Сравнение результатов очистки промышленных сточных вод сложного состава реагентным и гальванокоагуляционным методами // Фундаментальные исследования. – 2017. – № 1. – С. 101-105.
120. Муллакаев М., Векслер Г. Гальванокоагуляционная очистка хромсодержащих сточных вод. // Экология и промышленность России. – 2018. – Т. 8, № 22. – С. 8-13.
121. Халтурина Т.И., Бобрик А.Г., Чурбакова О.В. Исследование технологического процесса обезвреживания хромсодержащих сточных вод предприятий машиностроительного профиля // Вестник ИрГТУ. – 2015. – Т. 107, №12. – С. 107-113.
122. Ахназарова С.Л., Кафаров В.В. Оптимизация эксперимента в химии и химической технологии. М.: Высш. шк.,1978. – С. 99-114.
123. Озерянская В.В., Колбасин А.В., Согомонян А.А., Рыбалкина И.С. Исследование эффективности метода гальванохимической обработки // Вестник ДГТУ. – 2010. – Т.10, №7(50). – С. 1089-1093.
124. Шадрунова И.В., Чалкова Н.Л., Орехова Н.Н., Чалкова К.Д. Обоснование эффективных параметров извлечения ионов цинка из рудничных вод электрохимическим методом // Успехи современного естествознания. – 2016. – № 1. – С. 157-160.

125. Shadrunova. I.V., Orekhova N.N. Experimental Comparison of Processes for Recovery of Copper and Zinc from Mine Water // International Journal of Applied Engineering Research ISSN 0973-4562. – 2017. – V. 12, No 24. – P. 15078-15085.
126. Долина Л.Ф., Решетняк Т.П. Очистка сточных вод промышленных предприятий природными металлами // Наука та прогрес транспорту. Вісник Дніпр. Нац. універ. залізничного транспорту. – 2018. – № 2 (74). – С. 7-14.
127. Тягунова В.Г., Самойлик Е.Н., Диньмухаметова Л.С., Попов В.Г. Исследование деструкции органических загрязнителей при комплексной гальванокоагуляционной очистке сточных вод // Фундаментальные исследования. – 2015. – № 11. – С. 327-332.
128. Маниева В.И., Батоева А.А., Сизых М.Р. Гальванокоагуляционная очистка сточных вод от органических примесей // Кожа и мех в XXI веке: технология, качество, экология, образование: Материалы IX Междунар. научно-практ. конф. – Улан-Удэ: Изд-во ВСГУТУ, 2013. – с. 334-338.
129. Натансон Э.М. Коллоидные металлы – К. : Изд-во АН УССР, 1959. – 348 с.
130. Жук Н. П. Курс теории коррозии и защиты металлов / [2-е изд.]. – М. : Альянс, 2006. – 474 с.
131. Антропов Л.И. Теоретическая электрохимия: Учеб. для хим.-технолог. спец. вузов. / [4-е изд., перераб. и доп.] – М.: Высш. шк., 1984.– 519 с.
132. Колотыркин Я.М. Влияние анионов на кинетику растворения металлов // Успехи химии. – 1962. – № 31. – С. 322-355.
133. Фрумкин А.Н., Андреев В.Н., Богуславский Л.И., Дамаскин Б.Б., Догонадзе Р.Р., Казаринов В.Е., Кришталек Л.И., Кузнецов А.М., Петрий О.А., Плесков Ю.В. / ред. В.Е. Казаринов. Двойной слой и электродная кинетика – М.: Наука, 1981. – 376 с.
134. Фрумкин А.Н. Электродные процессы. Кинетика растворения металлов. – М.: Наука, 1987. – С. 193-196.
135. Киш Л. Кинетика электрохимического растворения металлов. – М.: Мир, 1990. – 272 с.
136. Быстрых Л.И. Химическая активность металлов. – Омск: Зап.сиб. книжное изд., 1976. – 131 с.

137. Колотыркин Я.М. Влияние природы анионов на кинетику и механизм растворения (коррозии) металлов в растворах электролитов // Защита металлов. – 1967. – Т. 3, № 2. – С. 131-144.
138. Bockris J.O'M., Kita H. Analysis of galvanostatic transients and application to the iron electrode reaction. // J. Electrochem. Soc. 1961. – V. 108, № 7. – P. 676-687.
139. Лазоренко-Маневич Р.М., Соколова Л.А., Колотыркин Я.М. Механизм участия анионов в анодном растворении железа // Электрохимия. – 1995. – Т. 31, №3. – С. 235-243.
140. Дамаскин Б.Б., Петрий О.А. Введение в электрохимическую кинетику. – М.: Висш. Школа, 1983. – 400 с.
141. Фрумкин А.Н. Кинетика электродных процессов: учебное пособие – М.: Изд-во МГУ, 1952. – 319 с.
142. Bonhoeffer K.F., Heusler K.E. Bemerkung uber die anodische Auflosung von Eisen // Z. Electrochem. – 1957. – В. 61, № 1. – S. 122-123.
143. Bockris J.O'M., Drazic D.M., Despic A.R. The electrode kinetics of the deposition and dissolution of iron // Electrochim. Acta. – 1961. – V. 4. – P. 325-361.
144. Bockris J.O.M., Genshow M.A., Brusic V., Wroblowa H. The mechanism of the passivation of iron in neutral solution: an ellipsometric and coulometric investigation // Electrochim. Acta. – 1971. – V. 16, № 11. – P. 1859.
145. Wroblowa H., Brusic V., Bockris J.O.M. Ellipsometric investigations of Anodic Film Growth on iron in Neutral Solution. The Prepassive Film. // J. Phys. Chem. – 1971. – V. 75, № 18. – P. 2823.
146. Зозуля В.В., Лавриненко Е.Н., Прокопенко В.А., Перцов Н.В. О механизме процессов в гальванопаре железо – углерод (кокс) в аэрированном растворе, содержащем ионы тяжелых металлов // Укр. хім. журн. – 2000. – Т. 66, № 7. – С. 48-50.
147. Береза С.В., Федорова Т.М., Камулбаева М.С. Очистка сточных вод предприятий цветной металлургии, эксплуатация хвостохранилищ в условиях водооборота. – 1982. – № 25. – С. 87-95.
148. Колотыркин Я.М. Питтинговая коррозия металлов // Химическая промышленность. – 1963. – № 9. – С. 678-686.
149. Лавриненко О.М. Утворення ультра дисперсних феритів нікелю, міді та цинку в системі гальваноконтакту залізо-вуглець. 1. Вплив фізико-хімічних

- умов гальванокоагуляційного процесу на склад осадів // Наукові вісті НТУУ «КПІ» – 2007. – № 6. – С. 131-139.
150. Lewis D. The hydrolysis of iron(III) and iron(II) ions between 25°C and 375°C // Aktiebolaget Atomenergi Studsvik, Nyköping, Sweden, 1971. – АЕ-436. – 20 p.
151. Wendt H. The mechanism of formation of binuclear isopolybases // Inorgan.Chem. – 1969. – V. 8, № 7. – S. 1527.
152. Батлер Д.Н. Ионные равновесия. – [пер. с англ. / Под ред. А.А. Пендина] – Л.: Химия, 1973. – с. 448.
153. Base C.F., Mesmer R.E. The Hydrolysis of Cations. – Wiley-Interscience: New York, 1976.
154. Степин Б.Д., Горштейн И.Н., Блюм Г.З., Курдюмов Г.М., Оглоблина И.П. Методы получения особо чистых неорганических веществ. – Л.: Химия, 1969. – 480 с.
155. Spiro T.G., Allerton S.E., Renner J. The hydrolytic polymerization of iron(III) // Электрохимия. – 1966. – V. 80, № 12. – S. 2721.
156. Lengweiler H., Buser W., Feitknecht W. Die Ermittlung der Löslichkeit von Eisen (III) - hydroxiden mit Fe. III. Der Zustand kleiner Mengen-Eisen (III) - hydroxid in wässriger Lösung // Helv.chim. acta. – 1961. – V. 44, № 3. – S. 805.
157. Wells C.F., Salam M.A. Hydrolysis of Ferrous Ions : a Kinetic Method for the Determination of the Fe(II) Species // Nature. – 1965. – V. 205. – P. 690–692.
158. Behar B., Stein G. A spectroscopic study of hydrolysis and dimerization in aqueous ferric solutions // Isr. J. Chem. – 1969. – V. 7, № 6. – S. 827.
159. Mathe I., Bakk-Mathe E. Magnetic properties of the binuclear iron  $[\text{Fe}_2(\text{OH})_2]^{4+}$  // Rev. roumaine Chim. – 1966. – V. 11. – S. 225.
160. Роллингсон К. // В сб.: Химия координационных соединений / Ред Дж. Бейлара – М.: ИЛ, 1960. – 379 с.
161. Современная химия координационных соединений / Ред. Дж.Льюиса, Р.Уилкинса. – М.: ИЛ, 1963.
162. Лилич Л.С. Проблемы современной химии координационных соединений // Сб.: по ред. – Л.: ЛГУ, 1968. – №. 2. – 134 с.
163. Singley J.E., Sullivan J.H. Reactions of metal ions in dilute solutions: recalculations of hydrolysis of iron (III) data // J. AWWA – 1969. – V. 61, № 4. – S. 190-192.

164. Коттон Ф., Уилкинсон Дж. Современная неорганическая химия. Ч.3. Химия переходных элементов. – М.: Мир, 1969. – 592 с.
165. Sillen L.G., Martell A.E. Stability constants of metaii-ion complexes. // Sec.I. – London, 1964. Suppl. – 1977. – № 1. – P. 1
166. Stefánsson A. Iron (III) hydrolysis and solubility at 25 degrees C. // Environ Sci Technol.– 2007. – V. 41, No 17. – P.6117-23.
167. Юнг Л. Анодные оксидные пленки : Пер. с англ. – Л. : Энергия, 1967. – 232 с.
168. Legrand L., Savoye S., Chausse A., Messina R. Study of oxidation products formed on iron in solutions containing bicarbonate/carbonate // Electrochim. Acta. – 2000. – No 46. – P. 111-117.
169. Корочкова Т.Е., Шкода Н.Г., Чернова А.А., Розенбаум В.М. Точные аналитические решения в теории броуновских моторов и насосов // Поверхность. – 2012. – Вып. 4. – С. 19–35.
170. Дерягин Б.В., Чураев Н.В., Муллер В.М. Поверхностные силы / отв. ред. Е. Д. Щукин. – М. : Наука, 1985. – 398 с.
171. Mysels K.J., Shinoda K., Frankel S. Soap films. Studies of their thinning – Pergamon Press, London, 1959. – 107 p.
172. Прокопенко В.А., Лавриненко Е.Н., Мамуня С.В. Локализация процессов образования наноразмерных железо-кислородных структур в системе  $\text{Fe}^0\text{-H}_2\text{O-O}_2$  // Наносистемы, наноматериали, нанотехнології. – 2005. – Т. 3, Вип. 2. – С. 513–520.
173. Прокопенко В.А., Лавриненко Е.Н., Мамуня С.В. Процесс фазообразования в системе  $\text{Fe}^0\text{-H}_2\text{O-O}_2$  в присутствии катионов железа Ч. 1. Система  $\text{Fe}^0\text{-H}_2\text{O-O}_2\text{-FeSO}_4$  // Коллоидн. журнал. – 2006. – Т. 68, № 6. – С. 821-828.
174. Сысоева В.В., Доброхотов Г.Н., Строева И.А., Ротинян А.Л. Кинетика окисления ионов двухвалентного железа кислородом воздуха и хлором // Журн. прикл. хим. –1968. – Т. XLI. – № 9. – С. 1946-1950.
175. Peulon S., Antony H., Legrand L., Chausse A. Thin layers of iron corrosion products electrochemically deposited on inert substrates: synthesis and behaviour // Electrochem. Acta. – 2004. – V. 49. – P. 2891-2899.
176. Génin J.-M.R., Olowe A.A., Refait Ph., Simon L. On the stoichiometry and Pourbaix diagram of  $\text{Fe(II)-Fe(III)}$  hydroxyl-sulphate or sulphate containing green

- rust 2; an electrochemical and Mössbauer spectroscopy study // *Corros. Sci.* – 1996. – V. 38. – P. 1751-1762.
177. Génin J.-M.R., Ruby Ch., Gehin A., Refait Ph. Synthesis of green rusts by oxidation of  $\text{Fe}(\text{OH})_2$ , their products of oxidation and reduction of ferric oxyhydroxides; Eh-pH Pourbaix diagrams // *C. R. Geosci.* – 2006. – V. 338. – P. 433–446.
178. Tamura H. The role of rusts in corrosion and corrosion protection of iron and steel // *Corros. Sci.* – 2008. – V. 50. – P. 1872-1883.
179. Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии / Справ, изд.-6-е изд., перераб. и доп.– М.: Химия, 1989. – 448 с.: ил. - ISBN 5-7245-0000-0
180. Чухров Ф.В., Ермилова Л.П., Горшков А.И. Гипергенные окислы железа в геологических процессах. – М.: Наука, 1975.– 207 с.
181. Mackay A.L. Some aspects of the topochemistry of the iron oxides and hydroxides // Reprinted from J. H. de Boer et al. (Editors) // *Reactivity of Solids: Proceed. of the 4 Intern. Symp. on the Reactivity of Solids Amsterdam, 1960.* – P. 571–583.
182. Лавриненко Е.Н., Прокопенко В.А., Лебовка Н.И., Мамуня С.В. Влияние температуры на развитие наноразмерных зародышевых железокислородных структур в системе  $\text{Fe}^0\text{-H}_2\text{O-O}_2$  // *Коллоидн. журнал.* – 2008. – Т. 70, № 3. – С. 336–343.
183. Leygraf C., Graedel T. *Atmospheric Corrosion* – Wiley Interscience, New York, 2000.
- 184 Duan J., Wu S., Zhang X., Huangb G., Duc M., Ho B. Corrosion of carbon steel influenced by anaerobic biofilm in natural seawater // *Electrochim. Acta.* – 2008. – V. 54, Is. 1. – P. 22–28.
185. Bousselmi L., Fiaud C., Tribollet B., Triki E. Impedance spectroscopic study of a steel electrode in condition of scaling and corrosion Interphase model // *Electrochim. Acta.* – 1999. – V. 44. – P. 4357-4363.
186. Legrand L., Abdelmoula M., Géhin A., Chaussre A., Génin J.-M.R. Electrochemical formation of a new Fe(II)-Fe(III) hydroxy-carbonate green rust: characterisation and morphology // *Electrochim. Acta.* – 2001. – V. 46, Is.12. – P. 1815-1822.

187. Refait P., Abdelmoula M., Génin J.-M.R. Mechanisms of formation and structure of green rust one in aqueous corrosion of iron in the presence of chloride ions // *Corros. Sci.* – 1998 – V. 40 – P. 1547-1560.
188. Refait Ph., Drissi S.H., Pytkiewicz J., Génin J.-M. R. The anionic species competition in iron aqueous corrosion: Role of various green rust compounds // *Corros. Sci.* – 1997 – V. 39, Is. 9. – P. 1699-1710.
189. Refait P., Abdelmoula M., Génin J.-M. R., Sabot R. Green rust in electrochemical and microbially influenced corrosion of steel // *C. R. Geosci.* – 2006 – V. 338 – P. 476-487.
190. Al-Kharafi F.M., Ateya B.G., Abdallah R.M. Electrochemical behaviour of low carbon steel in concentrated carbonate chloride brines // *J. Appl. Electrochem.* – 2002. – V. 32(12). – P. 1363-1370.
191. Lair V., Antony H., Legrand L., Chausse A. Electrochemical reduction of ferric corrosion products and evaluation of galvanic coupling with iron // *Corros. Sci.* – 2006 – V. 48 – P. 2050-2063.
192. Hills G.J., Schifffrin D.J. and Thompson J. Electrochemical Nucleation from Molten Salts. Part I: Diffusion Controlled Electrodeposition of Silver from Alkali Molten Nitrates // *Electrochim. Acta.* – 1974. – V. 19. – 657-670.
193. Génin J.-M.R., Refait Ph., Bourrie G., Abdelmoula M., Trolard F. Structure and stability of the Fe(II)-Fe(III) green rust “fougerite” mineral and its potential for reducing pollutants in soil solutions // *Appl. Geochem.* – 2001. – V. 16. – P. 559-570.
194. Hansen H.Ch.B., Borggaard O.K., Sørensen J. Evaluation of the free energy of formation of Fe(II)-Fe(III) hydroxide-sulphate (green rust) and its reduction of nitrite // *Geochim. Cosmochim. Acta.* – 1994. – V. 58, Is. 12. – P. 2599-2608.
195. Antony H., Peulon S., Legrand L., Chausse A. Electrochemical synthesis of lepidocrocite thin films on gold substrate EQCM, IRRAS, SEM and XRD study // *Electrochem. Acta.* – 2004. – V. 50 – P. 1015-1021.
196. Peulon S., Legrand L., Antony H., Chausse A. Electrochemical deposition of thin films of green rusts 1 and 2 on inert gold substrate // *Electrochem. Commun.* – 2003. – V. 5. – P. 208-213.
197. Schwertmann U., Cornell R. M. Iron oxides in the laboratory: preparation and characterization Weinheim - New York – Bazel – Cambridge, 2000 – 188 p.

198. Legrand L., Mazerolles L., Chausse A. The oxidation of carbonate green rust into ferric phases: solid-state reaction or transformation via solution // *Geochim. Cosmochim. Acta.* – 2004. – V. 68. – P. 3497–3507.
199. Lin R., Spicer R.L., Tungate F.L., Davis B.H. A study of the oxidation of ferrous hydroxide in slightly basic solution to produce  $\gamma$ -FeOOH // *Coll. Surf. A: Physicochem. Eng. Asp.* – 1996. – V. 113. – P. 79-96.
200. Манк В.В., Мірошников О.М., Подобій О.В., Стеценко Н.О. Колоїдна хімія: Практикум – К. : НУХТ, 2008. – 170 с.
201. Лавриненко Е. Н. Формирование нано- и микроразмерных железо-кислородных структур в системах  $\text{Fe}^0\text{-H}_2\text{O-O}_2$  и  $\text{Fe}^0\text{-C-H}_2\text{O-O}_2$  // *Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології.* – 2007. – Т. 5, Спец. вип., ч. 1. – С. 141–159.
202. Cornell R.M., Schwertmann U. The iron oxides: structure, properties, reactions, occurrence and uses // 2<sup>th</sup> ed. – Wiley-VCH, Weinheim, Germany, 2003. – 703 p.
203. Refait Ph., Benali O., Abdelmoula M., Génin J.-M.R. Formation of «ferric green rust» and/or ferrihydrite by fast oxidation of iron(II–III) hydroxychloride green rust // *Corros. Sci.* – 2003. – V. 45. – P. 2435-2449.
204. Tronc E., Belleville P., Jolivet J.P., Livage J. Transformation of ferric hydroxide into spinel by Fe(II) adsorption // *Langmuir.* – 1992. – V. 8. – P. 313–319.
205. Srinivasan R., Lin R., Spicer R.L., Davis B.H. Structural features in the formation of the green rust intermediate and  $\gamma$ -FeOOH // *Coll. Surf. A: Physicochem. Eng. Asp.* – 1996. – V. 113, N 1. – P. 97-105.
206. Refait Ph., Génin A., Abdelmoula M., Génin J.-M.R. Coprecipitation thermodynamics of iron(II–III) hydroxysulphate green rust from Fe(II) and Fe(III) salts // *Corros. Sci.* – 2003. – V. 45. – P. 659-676.
207. Yee N., Shaw S., Benning L.G., Nguyen T.H. The rate of ferrihydrite transformation to goethite via the Fe(II) pathway // *Am. Mineral.* – 2006. – V. 91. – P. 92-96.
208. Глинчук М. Д. Наноферроіки / М. Д. Глинчук, А. В. Рагуля. – К. : Наукова думка, 2010. – 312 с. – (Проект «Наукова книга»).
209. Lavrynenko O.M., Natreba S.V., Prokopenko V.A., Korol Ya.D. Kinetic of the formation Fe(II)-Fe(III) layered double hydroxides on steel surface in presence of



- ferrous and ferric ions // Modern problems of surface chemistry and physics : Mat. of Internat. Symp. 18–21 May 2010 Kyiv, Ukraine. – P. 194-195.
210. Lavrynenko O.M., Starchenko V.Yu., Netroba S.V., Prokopenko V.A. Effect of temperature on kinetic regularities of forming nanosized particles on steel surface contacting with aqueous dispersion medium // Хімія, фізика та технологія поверхні. – 2011. – Т. 2, № 4. – С. 393–398.
211. Дир У. А. Пороодообразующие минералы. Несиликатные минералы / У. А. Дир, Р. А. Хауи, Дж. Зусман : пер. с англ. – М. : Мир, 1966. – Т. 5. – 408 с.
212. Misawa T., Hashimoto K., Shimodaira S. The mechanism of formation of iron oxide and oxi-hydroxides in aqueous solutions at room temperature // Corros. Sci. – 1974. – V. 14, No 2. – P. 131-149.
213. Olowe A.A., Génin J.-M.R. The mechanism of oxidation of ferrous hydroxide in sulphated aqueous media: Importance of the initial ratio of the reactants // Corros. Sci. – 1991. – V. 32, No 9. – P. 965-984.
214. Sugimoto T., Matijevic E. Formation of Uniform Spherical Magnetite Particles by Crystallization from Ferrous Hydroxide Gels // J. Coll. Interf. Sci. – 1980. – V. 74, No 1. – P. 227-243.
215. Sumoondur A., Shaw S., Ahmed I., Benning L.G. Green rust as a precursor for magnetite: an in situ synchrotron based study // Mineral. Mag. – 2008. – V. 72(1). – P. 201-204
216. Kāgi R., Wenk Ch, Hug S. Arsenic removal using iron colloids // Eawag News: 66e. Swiss Federal Institute of Aquatic Sci. and Technol. – 2009. – P. 13-15.
217. Лавриненко О. М. Феригідрит: лабораторний синтез, структура та фазові перетворення // Мінералогічний журнал. – 2011. – Т. 33, № 4. – С. 12-26.
218. Лавриненко О. М. Формування та фазові перетворення ультрадисперсних залізооксидних мінералів у системах на основі заліза та вуглецю // Зап. Укр. Мінерал. тов. – 2010. – Т. 7. – С. 43-52.
219. Ma R., Liu Zh., Takada K., Iyi N., Bando Y., Sasaki T. Synthesis and Exfoliation of  $\text{Co}^{2+}$ - $\text{Fe}^{3+}$  Layered Double Hydroxides: An Innovative Topochemical Approach // J. Am. Chem. Soc. – 2007. – V. 129, N 16. – P. 5257-5263.
220. Esmadi F., Simm J. Sorption of cobalt(II) by amorphous ferric hydroxide // Coll. Surf. A: Physicochem. Eng. Asp. – 1995. – V. 104. – P. 265-270.

221. Pedersen H.D., Postma D., Jakobsen R., Larsen O. Fast transformation of iron oxyhydroxides by the catalytic action of aqueous Fe(II) // *Geochim. Cosmochim. Acta.* – 2005. – V. 69, Is. 16. – P. 3967-3977.
222. Tamaura Y., Ito K., Katsura T. Transformation of  $\gamma$ -FeO(OH) to Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> by adsorption of iron(II) ion on  $\gamma$ -FeO(OH) // *J. Chem. Soc., Dalton Trans., Inorganic Chemistry* – 1983. – P. 189-194.
223. Jang J.H., Mathur R., Liermann L.J., Ruebush S., Brantley S.L. An iron isotope signature related to electron transfer between aqueous ferrous iron and goethite // *Chemical Geology.* – 2008. – V. 250, Is. 1-4. – P. 40-48.
224. Williams A.G.B., Scherer, M.M. Spectroscopic Evidence for Fe(II)–Fe(III) Electron Transfer at the Iron Oxide–Water Interface // *Environ. Sci. Technol.* – 2004. – V. 38, No 18. – P. 4782-4790.
225. Washeda Y., Suzuki S. Characterization of Corrosion products on Steel Surface - Springer, 2005. – 297 p.
226. Peacock C.L., Sherman D.M. Copper (II) sorption onto goethite, hematite and lepidocrocite: a surface complexation model based on ab initio molecular geometries and EXAFS spectroscopy // *Geochim. Cosmochim. Acta.* – 2004. – V. 68, No. 12. – P. 2623-2637.
227. Inoue K., Shinoda K., Suzuki S., Waseda Y. Reduction of Copper Ions in Green Rust Suspension and Oxidation of Green Rust Containing Metallic Copper // *Mater. Trans.* – 2008. – V. 49, No. 9. – P. pp. 1941-1946.
228. Gräfe M., Singh B. Metal cation substitution in lepidocrocite (gamma-FeOOH) // *Goldschmidt Conference Abstract 2006 A 210*
229. Parida K.M., Mohapatra L. Carbonate intercalated Zn/Fe layered double hydroxide: A novel photocatalyst for the enhanced photo degradation of azo dyes // *Chem. Eng. J.* – 2012. – V. 179. – P. 131-139.
230. Maaz K., Khalid W., Mumtaz A., Hasanain S.K., Liu J., Duan J.L. Magnetic characterization of Co<sub>1-x</sub>Ni<sub>x</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (0<x<1) nanoparticles prepared by co-precipitation route // *Physica E.* – 2009. – V. 41. – P. 593–599.
231. Sudakar C., Kutty T.R.N. Structural and magnetic characteristics of cobalt ferrite-coated nano-fibrous  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> // *J. Magn. Magn. Mater.* – 2004. – V. 279. – P. 363-374.

232. Mullet M., Guillemin Y., Ruby Ch. Oxidation and deprotonation of synthetic FeII-FeIII (oxy)hydrocarbonate Green Rust: An X-ray photoelectron study // J. Sol. St. Chem. – 2008. – V. 181. – P. 81-89.
233. Лавриненко О. М. Утворення ультрадисперсних феритів нікелю, міді та цинку в системі гальваноконтакту залізо-вуглець. Ч. 2. Аналіз колоїдно-хімічних механізмів утворення ультрадисперсних феритів у системі гальваноконтакту залізо-вуглець // Наукові вісті НТУУ «КПІ». – 2008. – № 3. – С. 119-129.
234. Лавриненко Е.Н., Нетреба С.В. Формирование наноразмерных структур в системе  $\text{Ст3-H}_2\text{O-O}_2\text{-CoCl}_2$  // Труды Одесского политехнического университета. – 2008. – Вып. 2. – С. 250-255.
235. Карапетьянц М. Х. Химическая термодинамика – [3-е изд.]. – М. : Химия, 1975. – 584 с.,
236. Булах А. Г. Методы термодинамики в минералогии. – Л. : Недра, 1974. – 183 с.
237. Карпов И.К., Кашик С.А., Пампура В.Д. Константы веществ для термодинамических расчетов в геохимии и петрологии. – М. : Наука, 1971. – 385 с.
238. Наумов Г.Б., Рыженко Б.Н., Ходаковский И.Л. Справочник термодинамических величин (для геологов). – [4-е изд.]. – М. : Атомиздат, 1971. – 240 с.
239. Lavrynenko O.M., Pavlenko O.Yu., Shchukin Yu.S., Kosorukov P.A., Legenchuk O.V. The formation of the non-stoichiometric copper, zinc and nickel spinel ferrite nanoparticles under rotation-corrosion dispergation conditions // Наноструктурное материаловедение – 2014. – № 2. – С. 18-37.
240. Коагулятор барабанный КБ-1 / Техническое описание КК 227.00.000 ТО // СКТБ «Казмеханобр». – Алма-Ата, 1986. – 25 с.
241. Лавриненко Е.Н., Прокопенко В.А. Влияние состава исходного раствора на параметры работы гальванокоагулятора / Период. сб.: Обработка дисперсных материалов и сред – Одесса: НПО “ВОТУМ”, 1999. – Вып. 9. – С. 179-184.
242. Лавриненко О.М. Закономірності утворення ультрадисперсних залізокисневих структур у системі гальваноконтакту залізо-вуглець // Наукові вісті НТУУ «КПІ» – 2007. – № 5. – С. 110-117.

243. Прокопенко В.А., Лавриненко Е.Н., Перцов Н.В. Образование дисперсных фаз при гальваноконтакте железа с углеродом в водной среде // ДАН Украины. – 2001. – № 5. – 140-145.
244. Лавриненко О.М. Процеси утворення дисперсних фаз у системі гальваноконтакту залізо-вуглець (кокс) у водному середовищі: дис. ... канд. хім. наук: 02.00.11. – К., 2002. – 220 с.
245. Шапиро М.А., Шапиро С.А. Аналитическая химия. – М: Высшая школа, 1963. –С. 116-118.
246. Лурье Ю.Ю. Аналитическая химия промышленных стоков. – М: Химия, 1984. – С.111-112.
247. Лавриненко О.М., Прокопенко В.А., Мамуна С.В. Вивчення процесів фазоутворення в системі гальваноконтакту залізо-вуглець (кокс) в розчинах  $\text{FeSO}_4$  та  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  // Наукові вісті НТУУ «КПІ» – 2005. – № 6. – С. 143-151.
248. Лавриненко Е.Н., Прокопенко В.А., Перцов Н.В. Закономерности процессов извлечения ионов цинка из растворов методом гальванокоагуляционного фазаобразования // В междунар. период. сб.: Обработка дисперсных материалов и сред. – Одесса: НПО «ВОТУМ», 2000. – Вып. 10. – С. 159-164.
249. Лавриненко Е.Н., Прокопенко В.А., Перцов Н.В. Вилучення іонів цинку з розчинів методом гальванокоагуляційного фазоутворення // Укр. хім. журн – 2001. – Т. 67, № 11. – С. 28-32.
250. Предельно допустимые концентрации вредных веществ в воздухе и воде для выбора и гигиенической оценки методов обезвреживания химических отходов. – Л: Химия, 1975. – С. 396-397.
251. Защита от коррозии и биоповреждений машин, оборудования и сооружений / Справочник / под ред. А.А. Герасименко. – М.: Машиностроение, 1987. – Т. 1, - С. 688.
252. Лукачина Е.Н. Ферритообразование в системах гидроокисей никеля (II), меди (II), цинка (II) и железа (III) // Автореф. дис. ... к.х.н. – К., 1966. – 18 с.
253. Лавриненко Е.Н., Прокопенко В.А., Перцов Н.В. Влияние анионного состава исходного раствора на параметры извлечения из них ионов цинка методом гальванокоагуляции // В междунар. период. сб.: Обработка дисперсных материалов и сред. Одесса: НПО «ВОТУМ», 2001. – Вып. 11. – С. 219-223.

254. Прокопенко В.А., Лавриненко Е.Н., Перцов Н.В. Коллоидно-химические основы извлечения ионов никеля и меди из техногенных и природных вод методом гальванокоагуляционного фазообразования // В междунар. период. сб.: Обработка дисперсных материалов и сред. – Одесса: НПО «ВОТУМ», 2002. – Вып. 12. – С. 200-208.
255. Азаров Л., Бургер М. Метод порошка в рентгенографии. – М.: Изд.-во иностр. лит., 1961. – 285 с.
256. Lavrynenko O.M., Shchukin Yu.S., Pavlenko O.Yu., Kosorukov P.A. The features of the non-stoichiometric cobalt spinel ferrite and magnetite nanoparticle formation under rotation-corrosion dispergation conditions. // Material Science of Nanostructures. – 2014. – №1. – С. 3-26.
257. Lavrynenko O.M., Shabalin B.G. Comparative study of physical-chemical properties of spinel ferrite nanoparticles formed on the steel surface in the open-air system // Nanostudies. – 2017. – № 15-16. – P. 5-26.
258. Li F., Liu J., Evans D.G., Duan X. Stoichiometric Synthesis of Pure  $MFe_2O_4$  (M = Mg, Co, and Ni) Spinel Ferrites from Tailored Layered Double Hydroxide (Hydrotalcite-Like) Precursors // Chem. Mater. – 2004. – V. 16. – P. 1597–1602.
259. Hansen H.Ch.B., Guldberg S., Erbs M., Koch Ch.B. Kinetics of nitrate reduction by green rusts – effects of interlayer anion and Fe(II):Fe(III) ratio // Applied Clay Sci. – 2001. – V. 18. – P. 81-91.
260. Lavrynenko O., Dudchenko N., Pavlenko O., Brik A. Phase composition, thermal behavior and magnetic properties of zinc- and nickel-bearing powders formed on the steel surface in an open-air system // Eur. Chem. Bull. – 2016. – 5(12). – P. 524-530. doi: 10.17628/ECB.2016.5.524
261. Lavrynenko OM, Pavlenko O.Yu., Shchukin Yu.S. Characteristic of the Nanoparticles Formed on the Carbon Steel Surface Contacting with 3d-Metal Water Salt Solutions in the Open-Air System // Nanoscale Research Letters. – 2016. – V. 11. – P. 67. doi 10.1186/s11671-016-1267-2
262. Шаплик М.С., Петрова Т.П. Кинетика электродных реакций с участием ионов меди (II) в водных растворах // Электродные процессы в водных растворах: Сб научн. тр. / под ред. А.В. Городыцкого, А.С. Кублановского. – К.: Наукова думка, 1979. – С. 44-78.

263. Снурников А.П., Пономарев В.Д. Об окислении двухвалентного железа соединениями меди в гидрометаллургии цинка // Цветные металлы. – 1956. – № 8. – С. 22-33.
264. Набойченко С.С., Смирнов В.И. Гидрометаллургия меди. – М.: Металлургия, 1974. – 272 с.
265. Прокопенко В.А., Лавриненко О.М., Мамуня С.В. Оптимізація вилучення міді з водних розчинів при цементаційних і гальванокоагуляційних процесах в системі  $Fe^0 - C - Cu^{2+}$  // Науково-виробничий журнал „Хімічна промисловість України”. – 2005. – № 5(70) – С. 49-57.
266. Lavrynenko O.M., Shabalin B.G., Shchukin Yu.S., Pavlenko O.Yu. The effect of chemical composition of acidic activators contacting with carbon steel on development of layered double hydroxides on its surface // Nano Studies. – 2015. – № 12. – P. 119-132
267. Прокопенко В.А., Лавриненко О.М., Перцов Н.В. Коллоидно-химические основы извлечения ионов меди из техногенных и природных вод методом гальванокоагуляционного фазообразования // У міжнар. період. зб.: Обработка дисперсных материалов и сред. Одесса: НПО «ВОТУМ», 2003. – Вып. 13. – С. 126-134.
268. Способ очистки природной воды от ионов железа / З.Р. Ульберг, Н.В. Перцов, В.А. Прокопенко, Т.А. Полищук // Заявка в пат. ведомство Украины № 93030245 от 15.02.93 // В Бюлл. «Промислова власність». – 1994. – № 5.
269. Макаров В.М., Якунина Г.В., Гайдученя Г.М., Гершликович И.Л. Железооксидные пигменты из отходов гальванических производств // Лакокрасочные материалы и их применение. – 1988. – № 1. – С. 69-70.
270. Сухарев И. Ю. Синтез и применение специфических оксигидратных сорбентов. – М. : Энергоатомиздат, 1987. – 120 с.
271. Гончарук В.В., Радовенчик В.М., Гомеля М.Д. Отримання та використання високодисперсних сорбентів з магнітними властивостями – К., 2003. – 263 с.
272. Глембоцкий В.А., Бехтле Г.А. Флотация железных руд. – М. : Недра, 1964. – 224 с.
273. Прокопенко В.А., Лавриненко Е.Н., Ващенко А.А., Надел Л.Г. Адаптация традиционных физико-химических методов разделения для дисперсных фаз железо-кислородных соединений // Экотехнологии и ресурсосбережение. – 2005. – № 6. – С. 36-42.

274. Митрофанов С.И., Барский Л.А., Самыгин В.Д. Исследование полезных ископаемых на обогатимость. – М. : Недра, 1974. – 352 с.
275. Щукин Е.А., Перцов А.В., Амелина Е.А. Коллоидная химия. – [3-е изд.]. – М.: Высшая школа, 2004. – 445 с.
276. Лавриненко О.М., Павленко О.Ю. Вплив середнього магнітного поля на формування ферум-оксигенвмісних мінеральних фаз методом ротаційно-корозійного диспергування // Наукові вісті НТУУ «КПІ» – 2014. – № 2. – С.127-135.
277. Lavrynenko O.M. Nanosized iron oxide and hydroxide minerals as products of the phase formation in iron – carbon – water – oxygen systems // Nano Studies – 2012. – № 4. – pp. 5-40.
278. Дерягин Б.В., Духин С.С., Рулев Н.Н. Микрофлотация: Водоочистка, обогащение. – М. : Химия, 1986. – 112 с.,
279. Духин С.С., Рулев Н.Н. Влияние размера частиц на селективность флотации // Коллоидн. журнал. – 1984. – Т. 46, № 4. – С. 775-778.
280. Багин В.И., Гендлер Т.С., Авилова Т.А. Магнетизм  $\alpha$ -окислов и гидроокислов железа. – М. : Изд-во Ин-та физики Земли им. О. Ю. Шмидта АН СССР, 1988. – 180 с.
281. Горшков В.С., Тимошов В.В., Савельев В.Г. Методы физико-химического анализа вязущих веществ. – М. : Высшая школа, 1981. – 335 с.
282. Руководство по рентгеновскому исследованию минералов / под ред. В. А. Франк-Каменецкого. – Л. : Недра, 1975. – 399 с.
283. Азаров Л., Бургер М. Метод порошка в рентгенографии. – [пер. с англ.] – М. : Изд-во иностр. лит., 1961. – 285 с.
284. Ковба Л.М., Трунов В.К. Рентгенофазовый анализ. – [2-е изд.]. – М.: Изд-во МГУ, 1976. – 232 с.
285. С.С. Духин, Б.В. Дерягин, Электрофорез. – М. : Наука : 1976. – 332 с.
286. Анцайтис В.А. Химическое никелирование. – М.: Филиал ВИНТИ, 1975. – 12 с.
287. Афонский С.С., Губская Е.С. Нейтрализация, очистка, регенерация и утилизация хромсодержащих гальваностокков (Обзор) // Экотехнологии и ресурсосбережение. – 1996. – № 3. – С. 21-32.

288. Дин С.В. Технология извлечения никеля из отработанных электролитов никелирования. – Автореф. дис. к.т.н. – М., 1994. – 16 с.
289. Шалкаукас М.И., Климантавичюте Г.А. Электролиз отработанных растворов химического никелирования // Гальванотехника и обработка поверхности. – 1993. – Т. 11, № 5. – 59-64.
290. Щербань М.Г. Анодное окисление гипофосфита натрия и механизм действия стабилизирующих добавок в растворах никелирования. – Автореф. дис. к.х.н. – Пермь, 2000. – 19 с
291. Химическое никелирование / Под ред. Т.П. Пилипенко – Гос. ком. совмина УССР по координации научно-исследовательских работ, Ин-т технической информации ЦБТИ Харьковского совнархоза – К.: 1965. – 42 с.
292. Прикладная электрохимия / Под ред. А.Л. Ротиняна – Л.: Химия, 1974. – 536с.
293. Лавриненко О.М., Перцов М.В., Прокопенко В.А. Знешкодження кислих травильних розчинів ділянки хімічного нікелювання методом гальванокоагуляції // Наукові вісті НТУУ «КПІ». – 2003. – № 5. – С. 112-117.
294. Прокопенко В.А., Лавриненко О.М., Зозуля В.В. Процес переробки рідких відходів виробництва хімічного нікелювання // Деклараційний патент на корисну модель – МПК (2006) C02F 1/46 – Бюл. № 8. – 15.08.2006
295. Макаров В.М., Индейкин Е.А., Юсова А.П., Савицкая И.В., Бабанин В.Ф., Васильев С.В., Дербенева Л.Г. Практическое использование осадков, содержащих оксиды тяжелых металлов // Химия и технология воды. – 1984. – Т. 6, № 1. – С. 35-37.
296. Rothschild B.F. Copper Electroplating Systems: An Evolution // Electronic Packaging and Production – 1975. – V. 15, № 8. – P. 102.
297. Галла В.Ю., Бузаш В.М. Извлечение меди из отходов гальванических производств // Электрохимическая экология. – Киев: 1990. – Вып. 11. – С. 12-13.
298. Белецкий В.М., Морозенко Э.С. Очистка медьсодержащих стоков / Тез. Докл. Научно-практич. Семинара. – К.: Знание, 1992. – С. 14.
299. Васильев А.Н., Маркова Н.А., Галинский А.А., Зайченко В.Н. Очистка сточных вод гальванических производств от ионов меди // Химия и технология воды. – 1996. – Т. 18, № 6. – С. 649-651.



300. Прокопенко В.А., Лавриненко Е.Н. Использование гальванокоагуляционных процессов для обезвреживания меди из отработанных растворов производства печатных плат // Экотехнологии и ресурсосбережение – 2005. – № 4. – С. 24-30.
301. Справочник по печатным схемам / К.Ф. Кумбза, пер. с англ. Под ред. Б.Н. Файзулаева, В.Н. Квасницкого – М.: Советское радио, 1972. – 696 с.
302. Щербаков Н.М., Крылова Н.С., Лукина В.А. Процесс травления в производстве печатных плат. – Труды Всесоюз. научно-исслед. института электромеханики – М., 1979. – Т. 58. – С. 80-85.
303. Некрасов Б.В. Курс общей химии. – М.: Госхимиздат, 1060. – С. 354.
304. Бреполь Э. Теория и практика ювелирного дела. / Под ред. Л.А. Гутова, Г.Т. Оболдуева. – Л.: Машиностроение, 1977. – [3-е издание]. – 382 с.
305. Малышев В.М., Румянцев Д.В. Золото. – М.: Metallургия, 1979. – 287 с., ГОСТ 6835-72
306. Васильев А.Н., Маркова Н.А., Галинский А.А., Зайченко В.Н. Очистка сточных вод от солей меди и выделение меди методом цементации на железосодержащих контактах // Экотехнологии и ресурсосбережение. – 1995. – № 6. – С. 57-58.
307. Иванова Н.Д., Власенко Н.Е., Болдырев Е.И. Увеличение скорости извлечения меди и цинка из промывных вод с помощью биполярного электрода // Экотехнологии и ресурсосбережение. – 2000. – № 6. – С. 33-37.
308. Балагурова Г.А., Кучеренко В.И., Флеров З.Н. Катодное выделение меди из отработанных травильных растворов // Журн. прикл. химии. – 1973. – Т. 46, № 2. – С. 324-328.
309. Патент України № 48449. Спосіб відновлення мідьхлоридного травильного розчину в діафрагмовому електролізері / Н.М. Корчик, А.А. Нестер, В.С. Шугайлов // Бюл. № 8, 2002 р.
310. Патент України № 48449. Спосіб вилучення кольорових металів із низькоконцентрованих розчинів / Г.М. Загоровський, Г.П. Приходько, О.О. Чуйко, В.М. Огенко, С.О. Слесаревський // Бюл. № 4, 2002 р.
311. Прокопенко В.А., Лавриненко О.М., Зозуля В.В. Процес переробки рідких відходів після вилучення благородних металів з крецов // Деклараційний патент на корисну модель – МПК (2006) C25C 1/00 – Бюл. № 5. – 15.05.2006
312. Towe K.M. Mineralogical constitution of colloidal «hydrous ferric oxides» / K. M. Towe, W. F. Bradley // J. Coll. Interf. Sci. – 1967. – V. 24. – P. 384-392.

## THE LIST OF FIGURES

**Fig. 2.1.1.** Potential dependence on pH value: a - tap water; b -  $\text{ZnCl}_2$  at  $c(\text{Zn}^{2+}) = 80 \text{ mg/dm}^3$ ; c -  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  at  $c(\text{Cr}^{6+}) = 85 \text{ mg/dm}^3$ ; d - deionized water. The numbers indicate: 1 - hydrogen electrode; 2 - oxygen electrode; 3 - iron half-element (St3); 4 - carbon half-element; 5 - short-circuited iron-carbon galvanic pair

**Fig. 2.1.2.** Potential dependencies from the pH value of the dispersion medium: a - iron half-element (St3); b - carbon half-element (coke); c - short-circuited iron-carbon galvanic pair; 1 - water and solutions: 2 -  $\text{ZnCl}_2$ ; 3 -  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ ; 3 -  $\text{CuSO}_4$ , in which  $c(\text{Me}^{2+}) = 100 \text{ mg/dm}^3$ .

**Fig. 2.1.3.** Kinetic dependences of iron ionization upon contact of an aqueous medium with St (3): 1 -  $c(\text{Fe}_2)$ ,  $\text{mg/dm}^3$ ; 2 - with  $(\text{Fe}^{3+})$ ,  $\text{mg/dm}^3$  and short-circuited galvanic couple.

**Fig. 2.1.4.** Schematic representation of the reaction zone; d - size of structural elements on the surface of the iron half-element of the galvanic couple (St3).

**Fig. 2.1.5.** Stationary oxygen diffusion profile during particle formation on the rotating steel disk surface.

**Fig. 2.1.6.** Localization of the phase formation process in the  $\text{Fe}^0\text{-H}_2\text{O-O}_2$  system.

**Fig. 2.1.7.** Conditions for the iron-oxygen mineral phases formation in the  $\text{Fe}^0\text{-H}_2\text{O-O}_2$  system: 1 - SL without NSF; 2 - SL under the MM layer of NSF; 3 - in the MM layer of the NSF; 4 - on the surface and on the inside of the NSF; 5 - on the outside of the NSF; 6 - in a dispersion medium.

**Fig. 2.2.1.** Surface St3 after contact with an aqueous dispersion medium for: 1 min (a), 2 min (b), 5 min (c)

**Fig. 2.2.2.** Diffraction patterns taken in situ from the surface of St3 after: a - mechanical cleaning and activation by  $\text{H}_2\text{SO}_4$  solution; b - 1-hour contact with an aqueous solution of  $\text{FeSO}_4$ ; c - 2-hour contact with an aqueous solution of  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ . The numbers indicate: 1 -  $\text{Fe}^0$  (steel surface); 2 - Green Rust ( $\text{GR}(\text{CO}_3^{2-})$ ); 3 - goethite; 4 - lepidocrocite; 5 - ferrihydrite.

**Fig. 2.2.3.** Hydroxocarbonate Green Rust I ( $\text{GR}(\text{CO}_3^{2-})$ ) formed on the steel surface upon contact with an aqueous dispersion medium and atmospheric oxygen: a - SEM image, b - diffraction pattern. Numbers indicate phases: 1 -  $\text{GR}(\text{CO}_3^{2-})$ , 2 - lepidocrocite  $\gamma\text{-FeOOH}$ ; 3 - goethite  $\alpha\text{-FeOOH}$ , 4 - metallic iron ( $\text{Fe}^0/\text{St3}$ ).

**Fig. 2.2.4.** Hydroxosulfate Green Rust II ( $\text{GR}(\text{SO}_4^{2-})$ ) formed on the steel surface upon contact with an aqueous solution of iron(II) sulfate and atmospheric oxygen: a - SEM image, b - diffractogram. Numbers denote phases: 1 -  $\text{GR}(\text{SO}_4^{2-})$ , 2 - magnetite  $\text{FeFe}_2\text{O}_4$ ; 3 - metallic iron ( $\text{Fe}^0/\text{St3}$ ).

**Fig. 2.2.5.** SEM images (a, c) and energy dispersive spectra (b, d) of hydroxosulfate Green Rust formed on the steel surface upon its contact with  $\text{FeSO}_4$  and  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  solutions.

**Fig. 2.2.6.** Iron-oxygen structures development on the steel surface: a, b - localization of the centers of the formation of nuclei  $\text{GR}(\text{CO}_3^{2-})$  on the surface defects of St3; c - iron oxyhydroxides; d - magnetite

**Fig. 2.2.7.** Structuring of ferrihydrite aggregates in the primary film of the near-surface layer. Process duration, h: a - 1; b - 2; c - 4

**Fig. 2.2.8.** Particles formed in the film of the near-surface layer: a - ferrihydrite; b - Green Rust; c - Green Rust plates and lepidocrocite needles, d - lepidocrocite; d, f - goethite needles.

**Fig. 2.2.9.** Structuring of NSF: a - formation of island structures; b - islet growth; c - continuous film

**Fig. 2.2.10.** General scheme of the phase formation process. The letters indicate the phases: GR - Green Rust, Fh - ferrihydrite, G - goethite, L - lepidocrocite, M - magnetite, Z - sol particles formed in the dispersion medium and passed into it from the reaction zone

**Fig. 2.3.1.** Diffraction patterns of mineral phases formed on the surface of St3 during its contact with a  $\text{FeSO}_4$  solution ( $c(\text{Fe}^{2+}) = 1000 \text{ mg/dm}^3$ ,  $\text{pH}_{\text{init}} = 6.5$ ): a - under conditions of free access of the oxidizer; b - with limited oxidation of the system. The numbers indicate: 1 -  $\text{GR}(\text{SO}_4^{2-})$ ; 2 - goethite; 3 - hematite; 4 - lepidocrocite; 5 - magnetite; 6 -  $\text{Fe}^0$  (steel surface)

**Fig. 2.3.2.** Diffraction patterns of mineral phases formed on the surface of St3 during its contact with a solution of  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  ( $c(\text{Fe}^{3+}) = 1000 \text{ mg/dm}^3$ ,  $\text{pH}_{\text{init}} = 6.5$ ): a - under oxidation conditions; b - with limited oxidation of the system. The numbers indicate: 1 -  $\text{GR}(\text{SO}_4^{2-})$ ; 2 -  $\alpha\text{-FeOOH}$ ; 3 -  $\gamma\text{-FeOOH}$ ; 4 -  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ; 5 -  $\text{FeFe}_2\text{O}_4$ ; 6 -  $\text{Fe}^0$  (steel surface).

**Fig. 2.3.3.** Kinetic dependences of the yield of hydroxosulfate Green Rust (rel. units) on the surface of the iron half-element of the galvanic couple when it comes into contact with solutions: a -  $\text{FeSO}_4$ ; b -  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ . The numbers indicate the initial concentration of iron,  $\text{mg/dm}^3$ : 1 - 1000; 2 - 100; 3 - 10.

**Fig. 2.3.4.** Kinetic dependences of the content (rel. units) of lepidocrocite on the surface of the iron component of the galvanic pair: a -  $\text{FeSO}_4$ ; b -  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ . The numbers indicate the initial concentration of iron,  $\text{mg}/\text{dm}^3$ : 1 - 1000; 2 - 100; 3 - 10.

**Fig. 2.3.5.** Kinetic dependences of the content (rel. units) of magnetite on the surface of the iron component of the galvanic pair: a -  $\text{FeSO}_4$ ; b -  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ . The numbers indicate the initial concentration of iron,  $\text{mg}/\text{dm}^3$ : 1 - 1000; 2 - 100; 3 - 10.

**Fig. 2.3.6.** Kinetic dependences of the steel surface reflection ( $\text{Fe}^0$ ), during its contact with solutions: a -  $\text{FeSO}_4$ ; b -  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ . The numbers indicate the initial concentration of iron,  $\text{mg}/\text{dm}^3$ : 1 - 1000; 2 - 100; 3 - 10.

**Fig. 2.3.7.** Structures formed on the surface of St3 upon its contact with aqueous solutions of  $\text{FeSO}_4$  ( $c(\text{Fe}^{2+}) = 100 \text{ mg}/\text{dm}^3$ ): a -  $\text{GR}(\text{SO}_4^{2-})$ ; b -  $\gamma\text{-FeOOH}$ ; c -  $\text{FeFe}_2\text{O}_4$ ;  $\text{FeSO}_4$  ( $c(\text{Fe}^{2+}) = 1000 \text{ mg}/\text{dm}^3$ ): d -  $\text{GR}(\text{SO}_4^{2-})$  and  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  ( $c(\text{Fe}^{3+}) = 100 \text{ mg}/\text{dm}^3$ ): e -  $\text{ex-GR}(\text{SO}_4^{2-})$ ; f -  $\text{FeFe}_2\text{O}_4$ .

**Fig. 2.3.8.** Diffraction patterns of mineral phases formed on the surface of St3 during its contact with water in the range of initial pH values from 1.5 to 11. Numbers indicate phases: 1 -  $\gamma\text{-FeOOH}$ ; 2 -  $\alpha\text{-FeOOH}$ ; 3 -  $\text{GR}(\text{CO}_3^{2-})$ ; 4 -  $\text{FeFe}_2\text{O}_4$ ; 2 -  $\text{Fe}^0$  (steel surface)

**Fig. 2.3.9.** SEM - images of structures formed on the steel surface in the presence of Fe(II) aquahydroxoforms at  $c(\text{Fe}^{2+}) = 1000 \text{ mg}/\text{dm}^3$  and  $\text{pH}_{\text{in}}$  values (a) 1.5 and (b) 11.

**Fig. 2.3.10.** Scheme of phase transformations on the St3 surface under conditions of complete (dotted arrows) and partial (solid arrows) oxidation of the system.

**Fig. 2.3.11.** The morphology of the structures obtained in the system of the iron half-element: a, b - nucleated magnetite particles on the surface of the Fe(II)-Fe(III) LDH layer; c - aggregation of magnetite particles; d - aggregates of magnetite.

**Fig. 2.3.12.** Ferrihydrite: a - individual particles obtained on the surface of St3; b - Fh aggregate; c - diffraction rings Fh of corrosive nature

**Fig. 2.3.13.** Diffraction patterns of the structures obtained on the St3 surface in contact with  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  solutions: a - nucleus structures; b - magnetite; c - iron oxyhydroxides at  $c(\text{Fe}^{3+}) = 1000 \text{ mg}/\text{dm}^3$ ; d - iron oxyhydroxides at  $c(\text{Fe}^{3+})=10$

mg/dm<sup>3</sup>. The numbers indicate the phases: 1 – GR(SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>); 2 – α-FeOOH; 3 – γ-FeOOH; 4 – FeFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>; 5 – Fe<sub>5</sub>O<sub>3</sub>(OH)<sub>9</sub>; 6 – α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

**Fig. 2.3.14.** TEM - images of the phase transformation products of ferrihydrite: a - Fh nuclei, b - ferrihydrite, c - magnetite; d – goethite.

**Fig. 2.4.1.** Diffraction patterns of the phases obtained on the St3 surface during its contact with distilled water for, h: a - 0; b - 1; at 3; d - 5 and subsequent contact with a CuSO<sub>4</sub> solution (c(Cu<sup>2+</sup>) = 100 mg/dm<sup>3</sup>, pH<sub>in</sub> = 6.5, T = 20°C). Numbers indicate phases: 1 – GR(CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>), 2 – γ-FeOOH, 3 – α-FeOOH, 4 – FeFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.

**Fig. 2.4.2.** Diffraction patterns of phases obtained on the St3 surface during its contact with distilled water for, h: a - 0; b - 1; at 3; d - 5 and subsequent contact with a NiCl<sub>2</sub> solution (c(Ni<sup>2+</sup>) = 100 mg/dm<sup>3</sup>, pH<sub>in</sub> = 6.5, T = 20°C). Numbers indicate phases: 1 – GR(CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>), 2 – γ-FeOOH, 3 – α-FeOOH, 4 – FeFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.

**Fig. 2.4.3.** Diffraction patterns of phases obtained on the St3 surface with a developed layer of GR(CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>), upon contact with solutions: a – CuSO<sub>4</sub>; b – NiCl<sub>2</sub>; B – ZnSO<sub>4</sub>

**Fig. 3.1.1.** Working model of galvanic coagulator.

**Fig. 3.1.2.** Dependence of the sediment yield on the water flow rate under flushing the working load of the galvanic coagulator.

**Fig. 3.1.3.** Kinetic dependence of the sediment mass yield under flushing the system of galvanic contacts (v<sub>f</sub> = 0.3 dm<sup>3</sup>/min) after the apparatus stopping.

**Fig. 3.1.4.** Dependence of the distribution of iron-oxygen phases on the flow rate. The numbers indicate the phases: 1 – γ-FeOOH; 2 – γ-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 3 – FeFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.

**Fig. 3.1.5.** Kinetic dependences of galvanic coagulator performance on a new charge (sediment mass yield (a) and Fe<sup>2+</sup> cation concentration (b)) at flow rates, dm<sup>3</sup>/min: 1 - 0.04; 2 - 0.08; 3 - 0.25.

**Fig. 3.1.6.** The flow rate influence on the sediment yield during the operating mode of galvanic coagulation.

**Fig. 3.1.7.** "Equalizational" diagram of pH<sub>fin</sub> values after galvanic coagulation at v<sub>p</sub> = 0.015 dm<sup>3</sup>/min. The numbers indicate: 1 - pH<sub>in</sub>; 2 – pH<sub>fin</sub>.

**Fig. 3.1.8.** Dependence of the mass yield of dispersed sediment on the pH<sub>in</sub> value at v<sub>f</sub> of the solution 0.015 dm<sup>3</sup>/min.

**Fig. 3.1.9.** Dependence of the iron concentration,  $\text{mg}/\text{dm}^3$  on the  $\text{pH}_{\text{in}}$  value at  $v_p = 0.015 \text{ dm}^3/\text{min}$ . Numbers indicate,  $\text{mg}/\text{dm}^3$ : 1 -  $c(\text{Fe}_2)$ ; 2 -  $c(\text{Fe}^{3+})$ .

**Fig. 3.2.1.** Kinetic dependences of the iron cations yield into the dispersion medium at an initial concentration  $\text{Fe}^{3+} = 300 \text{ mg}/\text{dm}^3$  and a  $\text{pH}_{\text{in}}$  value: a - 3, b - 6. The numbers indicate the flow rate,  $\text{dm}^3/\text{min}$ : 1 - 0.04, 2 - 0.08, 3 - 0.25.

**Fig. 3.2.2.** The residual content dependences of  $\text{SO}_4^{2-}$  (% of the introduced into the system) on the initial iron concentration during galvanic coagulation of solutions: 1 -  $\text{FeSO}_4$ ; 2 -  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ .

**Fig. 3.2.3.** Kinetic dependences of the dispersed sediment mass yield during galvanic coagulation of  $\text{FeSO}_4$  and  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  solutions,  $\text{pH}_{\text{in}}$ : a - 6; b - 3. Legend: white bar graphs -  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  system, black -  $\text{FeSO}_4$  systems. The numbers in the circles indicate the flow rate through the system of galvanic contacts,  $\text{dm}^3/\text{min}$ : 1 - 0.04; 2 - 0.08; 3 - 0.25.

**Fig. 3.3.1.** Phase distribution of precipitates (wt.%) Obtained by galvanic coagulation of  $\text{ZnCl}_2$  solutions with  $\text{pH}_{\text{in}}$  values: a - 3.0; b - 6.5; c - 8.0. The numbers indicate the phases: 1 - magnetite; 2 - zinc ferrite; 3 - maghemite; 4 - hematite; 5 - iron oxyhydroxides.

**Fig. 3.3.2.** Kinetic dependences of the cations yield into a dispersion medium during galvanic coagulation of a  $\text{ZnCl}_2$  solution on a new load (a); after 3 weeks (b) and after two months (c) of operation of galvanic couples. The numbers indicate the concentrations,  $\text{mg}/\text{dm}^3$ : 1 -  $\text{Fe}_\Sigma$ , 2 -  $\text{Fe}^{3+}$ , 3 -  $\text{Zn}^{2+}$ .

**Fig. 3.3.3.** The yield of the sediment mass during galvanic coagulation of the  $\text{ZnCl}_2$  solution: 1 - on a new load, 2 - after 3 weeks, and 3 - after 2 months of its operation.

**Fig. 3.3.4.** Phase distribution of precipitation (wt.%) Depending on the pH values of the medium at a metal cation concentration of  $100 \text{ mg}/\text{dm}^3$ : a -  $\text{ZnCl}_2$ ; b -  $\text{ZnSO}_4$ ; c -  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ ; d -  $\text{NiCl}_2$ ; e -  $\text{NiSO}_4$ ; e -  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ ; g -  $\text{CuCl}_2$ ; h -  $\text{CuSO}_4$ ; and -  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ . The numbers indicate: 1 - magnetite; 2 - spinel ferrites of zinc  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  (a-c), nickel  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  (d-f), copper  $\text{CuFe}_2\text{O}_4 + \text{CuFeO}_2$  (g-i); 3 - maghemite; 4 - hematite; 5 - iron oxyhydroxides: goethite and lepidocrocite.

**Fig. 3.3.5.** Phase distribution of precipitates (wt.%) depending on the flow rate at a metal cation concentration of  $100 \text{ mg}/\text{dm}^3$  in  $\text{CuSO}_4$  solutions at  $\text{pH}_{\text{in}}$

values: a - 3; b - 6; at 8; ZnCl<sub>2</sub> solutions at pH<sub>in</sub> values: g - 3; d - 6; e - 8; Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> solutions: g - 3; h - 6; and - 8. The numbers indicate: 1 - magnetite; 2 - spinel ferrites of zinc ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (a-c), nickel NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (d-f), copper CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> + CuFeO<sub>2</sub> (g-i); 3 - maghemite; 4 - hematite; 5 - iron oxyhydroxides: goethite and lepidocrocite.

**Fig. 3.3.6.** Kinetic dependences of the chromium (VI) extraction on the concentration of the initial solution, mg/dm<sup>3</sup>: 1 - 10; 2 - 50; 3 - 100; 4 - 300.

**Fig. 4.1.1.** Laboratory equipment for modeling the processes of galvanic coagulation phase formation: a - disk installation; Legend: 1 - iron (St3) galvanic pair half-element; 2 - axis; 3 - motor with a gearbox; 4 - carbon (coke) semi-elements; 5 - solution; 6 - cuvette; b - column reactor; Legend: 1 - initial solution; 2 - column filled with scrap and/or coke; 3 - final solution.

**Fig. 4.1.2.** Layer-by-layer distribution of iron-oxygen phases in the systems of an iron half-element (a) and an iron-carbon galvanic pair (b). In fig. (c) shows the direction of diffusion of iron and oxygen cations. The numbers indicate the layers: I - oxyhydroxide (lepidocrocite  $\gamma$ -FeOOH); II - oxide (maghemite  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>); III - spinel ferritic (magnetite Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>).

**Fig. 4.1.3.** Diffraction patterns of mineral phases obtained in the open systems based on iron in contact with solutions: a - ZnCl<sub>2</sub>; b - ZnSO<sub>4</sub>; c - Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>; d - NiSO<sub>4</sub>; e - CuSO<sub>4</sub>; f - CuCl<sub>2</sub>. The numbers indicate the phases: 1 - lepidocrocite; 2 - spinel ferrites (magnetite, maghemite, ferrite); 3 - goethite; 4 - Me(II)-Fe(II/III) LDH hydroxosulfate composition.

**Fig. 4.1.4.** The results of thermogravimetric studies of the samples obtained in systems based on iron upon contact with solutions: 1 - NiSO<sub>4</sub>; 2 - NiCl<sub>2</sub>.

**Fig. 4.1.5.** SEM images of surface structures obtained in iron-based systems in contact with solutions: a - Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (NSF, lepidocrocite plates and spherical particles of spinel ferrite); b - Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (NSF, lepidocrocite and spinel ferrite); c - NiCl<sub>2</sub> (SL, hydroxycarbonate Green Rust); d - NiCl<sub>2</sub> (spinel ferrite); e - CuSO<sub>4</sub> (NSL, lepidocrocite); f - CuCl<sub>2</sub> (spinel ferrite).

**Fig. 4.2.1.** Kinetic dependences of the concentrations (mg/dm<sup>3</sup>) of cations: 1 - Cu<sup>2+</sup>, 2 - Fe<sup>2+</sup> in a dispersion medium at pH<sub>in</sub> values: a - 3; b - 6.

**Fig. 4.2.2.** Kinetic dependences: a - Fe<sup>2+</sup> cations release into solution, b - change in pH value. The numbers indicate the dependences obtained during

the cementation process: 1 - in a column reactor, 2 - on a disk device, 3 - in a galvanic coagulator.

**Fig. 4.3.1.** Diagram of the technological process for neutralizing copper-containing solutions. The numbers indicate: 1 and 4 - storage tanks; 2 and 5 - reagents for adjusting pH values; 3 - column reactor; 6 - pump; 7 - galvanic coagulator; 7 - sump.

**Fig. 5.1.1.** Diagram of the device used for hydraulic classification.

**Fig. 5.1.2.** Particles and aggregates of lepidocrocite and maghemite isolated during the separation of a four-phase mixture in an upward flow of water: a - chamber II; b - chamber III.

**Fig. 5.1.3.** Mass distribution of the components of mineral mixtures obtained by galvanic coagulation of water (a); solutions of  $ZnCl_2$  (b) and  $CuCl_2$  (c). The numbers indicate: 1 - goethite, 2 - hematite, 3 - lepidocrocite, 4 - maghemite, 5 - magnetite, 6 - zinc spinel ferrite (Fig. b) and copper spinel ferrites  $CuFe_2O_4 + CuFeO_2$  (Fig. c)

**Fig. 5.1.4.** Distribution (wt%) in the chamber products of separation of iron (curve 1), zinc (curve 2 in Fig. a) and copper (curve 2 in Fig. b).

**Fig. 5.1.5.** Schematic representation of the layered structure of a dispersed deposit obtained on the iron half-element surface of a galvanic couple.

**Fig. 5.1.6.** Diffraction patterns of the phases formed in the iron half-element system of the galvanic couple: a - film of the surface layer; b - surface layer. Numbers indicate phases: 1 -  $GR(CO32-)$ , 2 -  $\gamma-FeOOH$ ; 3 -  $\alpha-FeOOH$ ; 4 -  $FeFe_2O_4$ .

**Fig. 5.1.7.** Magnetization curves of iron-oxygen mineral phases obtained in the system of an iron half-element: a - a mixture of magnetite and goethite, b - magnetite, c - zinc-containing spinel ferrite.

**Fig. 5.1.8.** Particles and aggregates of mineral phases separated by magnetic separation and flotation methods: a - goethite; b - lepidocrocite; c - maghemite; d - magnetite and hematite.

**Fig. 5.1.9.** Diffraction patterns of samples obtained under the influence of an average magnetic field in the system of an iron half-element in contact with water: a - NSF and b - SL; c -  $ZnCl_2$  solution (NSF); d - water (sediment in the



cuvette). The numbers indicate: 1 - lepidocrocite; 2 - magnetite; 3 - goethite; 4 - Green Rust; 5 – ferrihydrite.

**Fig. 5.1.10.** Structures formed in the system of an iron half-element of a galvanic couple under the influence of magnetic forces: a - magnetite; b - ferrihydrite and Fe(II)-Fe(III) LDH, c - compounds, sol coagulation products.

**Fig. 6.1.1.** Current efficiency versus pH value at electrolyte temperatures, °C: 1 - 25; 2 - 70; 3 - 90. Duration of electrolysis 10 h; cathode current density - 200 A/m<sup>2</sup>.

**Fig. 6.1.2.** Degree dependence of nickel extraction on the pH<sub>in</sub> values at electrolyte temperatures, °C: 1 - 25; 2 - 70; 3 - 90. Duration of electrolysis 10 h; cathode current density - 200 A/m<sup>2</sup>.

**Fig. 6.1.3.** Current efficiency versus electrolyte temperature. Duration of electrolysis 10 h; cathode current density - 200 A/m<sup>2</sup>.

**Fig. 6.1.4.** Dependence of the current output on the cathode current density at the electrolyte temperature, °C: 1 - 25; 2 - 70; 3 - 90. Duration of electrolysis 10 h.

**Fig. 6.1.5.** Polarization curves of nickel electrolytic reduction at electrolyte temperatures, °C: 1 - 25; 2 - 70; 3 - 90.

**Fig. 6.1.6.** Complex processing scheme of liquid waste from the production of chemical nickel plating. The numbers indicate: I - alkaline washing bath; II - acid washing bath; III - rinsing bath after nickel plating; IV - storage tank of spent alkalis; V - waste acid storage tank; VI - storage tank for spent electrolytes; VII and VIII - mixers; IX - electrolyzer; X - column reactor; XI - galvanic coagulator; XII - sedimentation tank.

**Fig. 6.2.1.** Technological scheme of reagent neutralization of low-concentrated copper-containing effluents from the production of printed circuit boards. The numbers indicate: I - averaging tank; II - tank for oxygen purging and pH adjustment; III - container for milk of lime; IV - capacity for separating the suspension; V - pH meters; VI - compressor for purging the solution with air.

**Fig. 6.2.2.** Kinetics of copper extraction from model solutions with initial  $c(\text{Cu}^{2+}) = 100 \text{ mg/dm}^3$  and at pH<sub>in</sub> values: a - 3; b - 6; c - 8. *Curve 1* - CuSO<sub>4</sub> solution; *curve 2* - CuCl<sub>2</sub> solution; *curve 3* - Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> solution.

**Fig. 6.2.3.** Kinetic dependences of copper extraction in a column reactor from model solutions: a - initial  $c(\text{Cu}^{2+}) = 9 \text{ mg/dm}^3$ , where *curve 1* is a  $\text{CuSO}_4$  solution at  $\text{pH}_{\text{in}} = 7$ ; *curve 2* -  $\text{CuSO}_4$  solution at  $\text{pH}_{\text{in}} = 9$ ; *curve 3* - a mixture of copper sulfate and ammoniacalate in a ratio of 1: 1 at  $\text{pH}_{\text{in}} = 9$ ; *curve 4* - filtrate after treatment of sulfate-ammonia solution (1: 1) with alkali solution; b - initial  $c(\text{Cu}^{2+}) = 200 \text{ mg/dm}^3$ , where *curve 1* is  $\text{CuSO}_4$  solution at  $\text{pH}_{\text{in}} = 7$ ; *curve 2* -  $\text{CuSO}_4$  solution at  $\text{pH}_{\text{in}} = 9$ ; *curve 3* - a mixture of copper sulfate and ammonia at  $\text{pH}_{\text{in}} = 3$ ; *curve 4* - a mixture of copper sulfate and ammonia at  $\text{pH}_{\text{in}} = 7$ .

**Fig. 6.2.4.** Variants *a* and *b* of the technological scheme for the post-treatment of low-concentrated copper-containing solutions for the production of printed circuit boards. The numbers indicate: I - averaging tank; II - tank for oxygen purging and pH adjustment; III - container for lime milk; IV - capacity for separating the suspension; V - pH meters; VI - compressor for blowing the solution with air; VII - pump; VIII - KB-1 galvanic coagulator; IX and XII - sedimentation tanks, X – KB-8 galvanic coagulator.

**Fig. 6.3.1.** Scheme of the complex processing of liquid waste after the extraction of precious metals from the crust. The numbers indicate: I - container with the original solution; II - diaphragm electrolyzer; III - storage tank with depleted electrolyte; IV - column reactor; V - storage tank for solutions after copper cementation; VI - galvanic coagulator; VII - sedimentation tank.

## THE LIST OF TABLES

- Table 3.1.1.** The mass of iron in sediments formed during galvanic coagulation in the range of flow rates 0.01-0.4 dm<sup>3</sup>/min for 10 minutes.
- Table 3.1.2.** Chemical composition of the dispersion medium and the mass of the dispersed phase in the pulp during galvanic coagulation treatment of aqueous solutions in the range of pH<sub>in</sub> values 1-12 ( $v_f = 0.08$  dm<sup>3</sup>/min).
- Table 3.1.3.** The pulp composition obtained by galvanic coagulation of aqueous solutions on a new loading of the drum chamber.
- Table 3.2.1.** The iron cations presence in a dispersion medium during galvanic coagulation of FeSO<sub>4</sub> solutions.
- Table 3.2.2.** The iron cations presence in a dispersion medium during galvanic coagulation of Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> solutions.
- Table 3.2.3.** Phase composition of the dispersed precipitate obtained upon contact of an iron-carbon galvanic pair with Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> solutions.
- Table 3.3.1.** Precipitation phase distribution in dependence of the flow rate and the pH value of the dispersion medium,  $c(\text{Zn}^{2+}) = 100$  mg/dm<sup>3</sup>.
- Table 3.3.2.** Mineral phases distribution in sediments (conventional units) depending on the initial  $c(\text{Zn}^{2+})$  and pH values ( $v_f = 0.04$  dm<sup>3</sup>/min).
- Table 3.3.3.** Chemical composition, pH value and sediment mass during galvanic coagulation in zinc nitrate model solutions (monoanionic system).
- Table 3.3.4.** Chemical composition, pH value and sediment mass during galvanic coagulation in zinc sulfate model solutions (monoanionic system).
- Table 3.3.5.** Chemical composition, pH value and sediment mass during galvanic coagulation of ZnSO<sub>4</sub> solutions without the iron component replenishment.
- Table 3.3.6.** Phase distribution of precipitates obtained by galvanic coagulation of Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> solutions at  $c(\text{Zn}^{2+}) = 100$  mg/dm<sup>3</sup>.
- Table 3.3.7.** Phase distribution of precipitates obtained by galvanic coagulation of ZnSO<sub>4</sub> solutions at  $c(\text{Zn}^{2+}) = 100$  mg/dm<sup>3</sup>.
- Table 4.1.1.** Chemical composition of the dispersion medium after contact of a short-circuited galvanic pair and its iron component with water and inorganic salts of heavy metals solutions.
- Table 4.2.1.** The composition of the carbon half-element influence on the chemical composition of the final solutions obtained under copper cementation process.

**Table 4.2.2.**  $\text{Cu}^{2+}$  extraction in a column reactor filled with scrap and carbon when a solution is supplied in flow-through and stationary modes.

**Table 4.2.3.** Influence of the activating solution' composition on the chemical composition of the dispersion medium during the copper cementation under the galvanic couple conditions.

**Table 6.1.1.** Effect of electrode material on the recovered metal chemical composition.

**Table 6.1.2.** Influence of the degree of the initial solution dilution ( $\text{pH}_{\text{in}} = 3$ ) on the chemical composition of the dispersion medium obtained after the galvanic coagulation process at  $v_f = 0.04 \text{ dm}^3/\text{min}$ .

**Table 6.1.3.** The influence of the  $\text{pH}_{\text{in}}$  value on the chemical composition of the dispersion medium obtained by galvanic coagulation of a solution diluted in a ratio of 1:10 and a flow rate of  $0.04 \text{ dm}^3/\text{min}$ .

**Table 6.1.4.** The flow rate influence on the chemical composition of the dispersion medium obtained by galvanic coagulation of a solution diluted in a ratio of 1:10 at  $\text{pH}_{\text{in}} = 4$ .

**Table 6.1.5.** Influence of the degree of dilution of the initial solution with a nickel-containing electrolyte on the dispersion medium chemical composition, the  $\text{pH}_{\text{fin}}$  value and the formed precipitate mass.

**Table 6.1.6.** The influence of the  $\text{pH}_{\text{in}}$  value on the pulp composition obtained by galvanic coagulation of an acidic solution diluted with a nickel-containing electrolyte in a ratio of 1:15.

**Table 6.1.7.** The flow rate influence on the pulp composition obtained by galvanic coagulation of an acidic solution diluted with a nickel-containing electrolyte in a ratio of 1:15 at a value of  $\text{pH}_{\text{in}}=5$ .

**Table 6.2.1.** The total iron content and  $\text{pH}_{\text{fin}}$  values after the galvanic coagulation process in model systems.

**Table 6.2.2.** Copper concentration and pH values in industrial samples before and after the process of galvanic coagulation phase formation.



## Lavrynenko Olena Mykolaivna

Doctor of Chemistry, Senior Scientist, works as the Leading Scientific Researcher of the Frantsevich Institute for Problems of Material Science of the National Academy of Sciences of Ukraine and, at the same time, works as the Leading Scientific Researcher in State Institution “Institute of Environmental Geochemistry” of the National Academy of Sciences of Ukraine.

The scientific interest's sphere is the processes of dispersed structures forming and composites in systems based on iron and steel; synthesis of nanosized phases in REE systems; the research of natural dispersed systems and oxidation processes under hypergenesis conditions.

The generalization of the research of phase formation processes in the system of short-circuited galvanic contacts iron (*steel 3*) – carbon (*coke*) is carried out in the monograph.

The development of model systems, the definition of a stationary mill system (Steel-3 – coke), features of extraction of zinc, nickel and copper cations from solutions of inorganic salts, was shown in the author's dissertation for the degree of candidate of chemical sciences (2002) called “*Formation processes of dispersed phases in the iron-carbon (coke) galvanic contact system in an aqueous medium*” (scientific supervisor PhD, senior scientist researcher V.A. Prokopenko).

The development of methods for the separation of iron oxides and oxyhydroxides mineral mixtures, the creation and testing of technological schemes for the disposal of liquid waste from galvanic production was researched in the period from year 2002 to 2006. The results of the study of the processes of formation, development and transformation of nucleating seeds of mineral phases on the steel surface, as well as the analysis of colloid-chemical mechanisms and kinetic regularities of phase formation processes in these systems were included in the author's dissertation for the degree of Doctor of Chemical Sciences called “*Formation of composite structured systems based on iron-containing minerals, their structure and properties*” (2013). Further study of open systems based on iron and steel was aimed to obtain nanoscale structures and composites for medical and biological purposes.

Наукове видання

Лавриненко Олена Миколаївна

ПРОЦЕСИ ФАЗОУТВОРЕННЯ В СИСТЕМІ  
КОРОТКОЗАМКНЕНИХ ГАЛЬВАНOKОНТАКТІВ  
ЗАЛІЗО (СТЗ) – ВУГЛЕЦЬ (КОКС) У ВОДНОМУ СЕРЕДОВИЩІ

(рос. мовою)

Видання друге перероблене і доповнене  
в авторському перекладі

Формат 60x84/16. Тираж 300. Зам. № 029-20.

Видавець та виготівник “Видавництво КІМ”  
Свідоцтво про внесення до державного реєстру суб’єктів  
видавничої справи серії ДК № 2888 від 3.07.2007 р.  
03680, м. Київ, вул. Кржижанівського, 3  
ОКТБ – корп. 5, оф. 140. Тел.: (044) 221-41-05.