

Розробка енергоощадної електромагнітної імпульсної активації феритизаційної переробки гальванічних відходів

Г. М. Кочетов, Т. О. Пріхна, Д. М. Самченко, О. Ю. Ковальчук

Розглядається перспектива підвищення рівня екологічної безпеки промислових підприємств в результаті реалізації ресурсозберігаючої технології переробки відходів гальванічних виробництв методом феритизації з електромагнітною імпульсною активацією процесу. Експериментально визначено вплив різних способів активації процесу феритизації: термічного та електромагнітного імпульсного при сталих технологічних параметрах ($C_{\Sigma}=10,41$ г/дм³; $Z=4/1$; $pH=10,5$; $\tau=25$ хв; $v=0,15$ м³/год) на ступінь вилучення іонів важких металів з гальванічних відходів. Показано, що найкращі показники переробки були досягнуті при наступних режимних характеристиках генерації електромагнітних імпульсних розрядів: амплітуді магнітної індукції 0,298 Тл, частоті імпульсів від 0,5 до 10 Гц. Такий спосіб активації забезпечує належний ступінь вилучення іонів важких металів – 99,97 % для використання очищених розчинів в оборотній системі водопостачання підприємства. Виконано структурні дослідження фазового складу і фізичних властивостей осадів феритизації. Екологічно безпечні феритизаційні осади, які отримані при термічному і електромагнітному імпульсному способах активації характеризуються високим ступенем ущільнення більш ніж 90 %, кристалічною структурою з максимальним вмістом феритних фаз з магнітними властивостями. Крім того, як показали експерименти з вилуговування важких металів, ці осади характеризуються високим ступенем їх іммобілізації, який сягає 99,96 %, на відміну від гальванічних шламів нейтралізації стічних вод <97,83 %. Метод електромагнітної імпульсної активації має і незаперечні енергетичні переваги в порівнянні з високотемпературним: енергозатрати знижуються більш ніж на 42 %. Запропонований процес переробки гальванічних відходів удосконаленим методом феритизації запобігає забрудненню навколишнього середовища, забезпечує ефективно і раціональне використання води, сировини та енергії в системі гальванічного виробництва

Ключові слова: феритизація, гальванічні відходи, важкі метали, електромагнітні імпульсні розряди, вилуговування

1. Вступ

Забруднення води є одним з головних факторів ризику для здоров'я людини. Токсичні стічні води гальванічних виробництв, а також відходи очистки води становлять особливу небезпеку з огляду на високий вміст токсичних сполук важких металів. Відомі методи очищення стічних вод гальванічних виробництв зводяться до їх переробки в малорозчинні гідроксиди з відокремленням їх у вигляді гальванічних шламів [1]. З цих нестійких речовин легко вилуговуються іони важких металів у ґрунт та водні об'єкти, тим самим наносячи невідправну

шкоду всій екосистемі [2]. В Україні щорічно накопичується у спеціально відведених місцях близько 2,26 млн. тонн токсичних відходів кислот, лугів і солей та 0,98 млн. тонн гальванічних шламів, що значно більше, ніж у інших країнах Європи [3]. Тому на переважній більшості підприємств повністю вичерпана можливість розміщення на власній території таких відходів. На теперішній час обсяг їх переробки та утилізації недостатній, а спеціальних полігонів не вистачає. Ось чому проблема переробки гальванічних відходів з кожним роком набуває все більшого значення.

Найбільш раціональними способами переробки гальванічних шламів є їх утилізація з отриманням продуктів комерційного застосування або вилучення з цих токсичних осадів та водночас цінних компонентів [4]. Однак всі відомі технології потребують застосування багатостадійних процесів та використанням великої кількості різноманітних, зокрема коштовних та небезпечних реагентів або значної витрати енергії [5]. Крім того, реалізація таких технологічних процесів вимагає серйозних капіталовкладень. Тому особливого значення набуває можливість подальшої розробки і впровадження екологічно надійних, маловідходних та енергоощадних технологій. Використання таких технологій дозволяє ефективно вилучати іони важких металів з гальванічних осадів та стічних вод і створювати замкнуті системи оборотного водопостачання.

Одним з перспективних методів переробки гальванічних відходів є метод феритизації [6]. Використання цього методу дозволяє отримати нешкідливі для довкілля хімічно стійкі сполуки феритів важких металів в результаті високотемпературної обробки розчинів лужним реагентом та киснем повітря. Крім того, цей метод забезпечує високий ступінь вилучення іонів важких металів з реакційної суміші [7].

Таким чином актуальним є удосконалення феритизаційної переробки гальванічних відходів шляхом зменшення витрати енергоресурсів на реалізацію технології.

2. Аналіз літературних даних та постановка проблеми

Доцільність застосування феритизації для переробки гальванічних відходів зумовлена одночасним вмістом в них сполук заліза, а також інших важких металів, зокрема: нікелю, міді, цинку. Останніми роками проведені чисельні дослідження з переробки гальванічних осадів і відпрацьованих технологічних розчинів феритизацією. Так, в роботі [8] розглянуто процес переробки гальванічних шламів з переведенням іонів заліза, нікелю, міді і цинку в нерозчинні сполуки. Недоліком такої феритизаційної переробки є те, що процес проводився при температурі реакційної суміші вище 60 °С, що потребує значних енергетичних витрат. В роботі [9] вказано на входження іонів Cu^{+2} в структуру феритів та хімічну стабільність осадів, щодо вилуговування іонів важких металів, а в [10] досліджено феритизацію висококонцентрованих хромовміщуючих стічних вод. Автори робіт [9, 10] досліджували модельні розчини, а не реальні рідкі відходи гальванічних виробництв. В своїх дослідженнях автори [9, 10] вказують на оптимальні параметри процесу феритизації, а саме: співвідношення концентрацій $\text{Fe}^{2+}/\text{Cu}^{2+} - 3,5$; $\text{Fe}^{2+}/\text{Cr}^{3+} - 7$. Умови феритизаційної переробки відходів во-

допідготовки мають і ряд недоліків – значна температура 80 °С і 65 °С та час перебігу процесу 10 і 1 годину для іонів міді і хрому, відповідно. В роботі [11] застосовано процес феритизації для очищення концентрованих стічних вод лінії міднення з вихідною концентрацією >10 г/дм³. В роботах авторів [8, 10, 11] встановлено, що головними чинниками, які впливають на перебіг процесу очистки стічної води, є значення рН, температури та тривалості процесу феритизації, а також співвідношення концентрацій важких металів.

Отже аналіз літератури [8–11] свідчить, що переробка рідких і згущених гальванічних відходів методом феритизації, як правило, здійснюється при температурі вище 60 °С з тривалістю більше години. З огляду на це традиційний термічний спосіб активації процесу є доволі енергоємним та ресурсозатратним. Альтернативою термічній може слугувати активація електромагнітними імпульсними розрядами. Авторами роботи [12] застосовувались розряди високої потужності, які суттєво енергозатрані. У публікації [13] досліджено процес очистки висококонцентрованих стічних вод лінії нікелювання з використанням електромагнітно імпульсної активації процесу феритизації. Однак у роботі [13] недостатньо досліджено вплив раціональні зміни режимних характеристик генерації електромагнітних імпульсних розрядів на процес очистки стічних вод від іонів важких металів та структурні властивості отриманих осадів. Тому, доцільне подальше удосконалення феритизаційного методу з електромагнітною імпульсною активацією процесу, яке спрямоване на мінімізацію енергетичних ресурсів з отриманням хімічно стійких відходів. Крім того, подальша утилізація таких стійких відходів сприятиме вирішенню проблеми екологічної безпеки та ресурсозбереження на гальванічному виробництві. Тому на часі створення та всебічне дослідження економічно ефективної переробки гальванічних відходів.

3. Ціль та задачі дослідження

Метою роботи є розробка режимних характеристик електромагнітної імпульсної активації феритизаційної переробки гальванічних відходів. Це дозволить підвищити ступінь енергоощадності та ресурсозбереження процесу знешкодження токсичних рідких відходів промислових виробництв.

Для досягнення цієї мети необхідно було вирішити такі завдання:

- провести експериментальні дослідження впливу характеристик електромагнітних імпульсних розрядів активації процесу феритизації на ступінь вилучення важких металів з розчинів гальванічних осадів;
- експериментально вивчити фізико-хімічні властивості феритизаційних осадів переробки рідких гальванічних відходів;
- дослідити вилуговування важких металів з отриманих осадів.

4. Матеріали і методи дослідження переробки гальванічних відходів методом феритизації з електромагнітною імпульсною активацією реакційної суміші

Для проведення експериментів використовували дві лабораторні установки з робочим об'ємом реактора 1 дм³: з термічною активацією феритизаційного

процесу при температурах до 75 °С [14] та електромагнітною імпульсною активацією при кімнатній температурі (рис. 1).

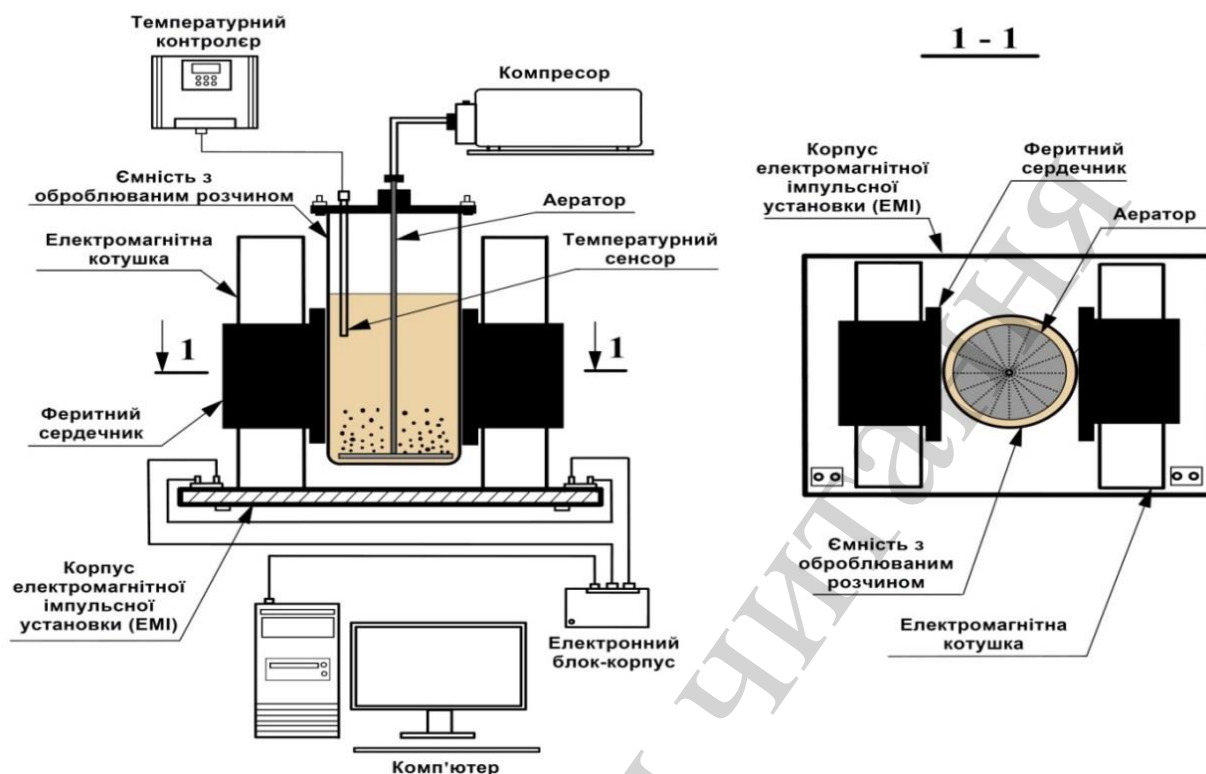


Рис. 1. Принципова схема лабораторної установки переробки гальванічних відходів методом феритизації з електромагнітною імпульсною активацією

Попередні дослідження [13] дозволили зробити висновок про доцільність проведення феритизаційного процесу при наступних режимних характеристиках генерації імпульсів: амплітудою магнітної індукції 0,08 і 0,3 Тл, частотою імпульсу від 0,1...1000 кГц і потужністю 35... 120 Вт. Електромагнітна імпульсна активація здійснювалася пакетами імпульсів в кількості від 1 до 5; інтервал між пакетами 10 с. Число імпульсів в пакеті становило від 1 до 10, період між імпульсами 5...1000 мс, тривалість імпульсу 5...1000 мс.

Досліджувався згущений осад, який є відходом реагентної очистки відпрацьованих електролітів нікелювання, міднення і цинкування, а також відпрацьований сірчаноокислотний розчин травлення сталі одного із промислових підприємств м. Києва (Україна). Основні характеристики гальванічного осаду і відпрацьованого травильного розчину представлено в табл. 1, 2. Переробка осаду провадилась в дві стадії. На першій стадії провадилось розчинення осаду у відпрацьованому травильному розчині. Друга стадія переробки – феритизація отриманого розчину. Для її здійснення відбувалось корегування необхідного співвідношення концентрації іонів феруму та сумарної концентрації іонів інших важких металів: $[Fe^{зар.}]/\Sigma ([Ni^{2+}]+[Cu^{2+}]+[Zn^{2+}])$ з додаванням водопровідної води. Для корегування величини рН використовували 25 %-ий розчин гідроксиду натрію з подальшою аерацією киснем повітря реакційної суміші.

Процес феритизації отриманої реакційної суміші проводився згідно оптимальних технологічних параметрах, які були встановлені нами в [11]:

- сумарна концентрація іонів важких металів $C_{\Sigma}=10,41$ г/дм³;
- співвідношення концентрацій іонів $[Fe^{зар.}]/\Sigma([Ni^{2+}]+[Cu^{2+}]+[Zn^{2+}])Z=4/1$;
- величина рН=10,5;
- тривалість процесу $\tau=25$ хв.
- швидкість аерації реакційної суміші киснем повітря $v=0,15$ м³/год.

Таблиця 1

Основні характеристики гальванічного осаду нейтралізації

Вміст іонів важких металів, г/дм ³				рН	Густина (ρ), г/см ³	Вологість (W), %	Сухий залишок мг/дм ³
Fe ^{зар.}	Ni ²⁺	Cu ²⁺	Zn ²⁺				
0,203	4,732	2,631	1,425	9,81	1,016	93,06	3040

Таблиця 2

Характеристики відпрацьованого сірчаноокислотного травильного розчину

Матеріал травлення	H ₂ SO ₄ , г/дм ³	Fe ^{зар.} , г/дм ³	SO ₄ , г/дм ³	рН	Завислі речовини, г/дм ³
Сталеві труби	41,0	46,6	79,89	1,45	0,35

Досліджувався процес феритизації як з термічним, так і електромагнітним імпульсним способом активації.

Планування девяти серій дослідів наведені у табл. 3. Для ініціювання процесу феритизації в реакційну суміш додавали магнетит (Fe₃O₄) [15].

Залишкові концентрації іонів важких металів (феруму, нікелю, міді і цинку) після переробки гальванічних відходів методом феритизації визначали на атомно-абсорбційному спектрофотометрі AA-6800 (Shimadzu, Японія).

Об'єм ущільненого осаду після центрифугування визначали за допомогою центрифуги ОПн-8 (Дастан М, Росія) при факторі розділення (Фр) 3600 протягом 2 хв. Частота обертання ротора становила 6000 об/хв.

Структурний аналіз отриманих осадів проводили методом порошкової рентгенівської дифракції в покроковому режимі з Cu - Kα випромінюванням на дифрактометрі Ultima IV (Rigaku, Японія). Зйомку проводили в інтервалі кутів 2θ 6–70° з кроком сканування 0,05° та часом експозиції в точці 2 с.

Для вивчення мікроструктури зразків осадів використовували скануючий електронний мікроскоп-аналізатор РЕММА-101А (SELMІ, Україна).

Стійкість отриманих осадів в нейтральному середовищі визначали шляхом вилуговування іонів важких металів, згідно EN 12457-1:2002 Part 1. Вилуговування проводилося в динамічному режимі. Для цього використовували установку зі швидкістю обертання 9 об./хв.

Таблиця 3

Умови проведення дослідів

№ п/п	Спосіб активації	T, °C	Fe ₃ O ₄	Амплітуда магнітної індукції в робочій зоні, Тл	Кількість пакетів імпульсів	Кількість імпульсів у пакеті	Частота імпульса, Гц	Інтервал між пакетами імпульсів, с	Період між імпульсами, мс	Тривалість імпульсу, мс
G1	Низькотемпературний	18	–	–	–	–	–	–	–	–
G2	Термічний	75	–	–	–	–	–	–	–	–
G3	ЕМІ	18	–	0,298	1	1	100	–	5	5
G4	ЕМІ	18	–	0,298	1	1	1	–	100	900
G5	ЕМІ	18	+	0,298	1	1	1	–	100	900
G6	ЕМІ	18	–	0,086	1	1	1	–	100	900
G7	ЕМІ	18	–	0,298	4	10	10	10	50	50
							5		100	100
							1		500	500
							0,5		1000	1000
G8	ЕМІ	18	+	0,086	5	10	1000	10	10	10
							100		50	50
							10		100	100
							1		500	500
							0,1		1000	1000
G9	ЕМІ	18	+	0,298	5	10	1000	10	10	10
							100		50	50
							10		100	100
							1		500	500
							0,1		1000	1000

Розрахунок витрати електричної енергії при термічному способі активації процесу проводили за формулою:

$$W = C \cdot V \cdot (T_2 - T_1), \quad (1)$$

де C – питома теплоємність води; V – об'єм реакційної суміші, дм³; T_1 і T_2 – відповідно температури вихідної та нагрітої води, °C.

Розрахунок здійснювався з урахуванням коефіцієнту корисної дії (ККД) електричного нагріву 95 %. Для електромагнітного імпульсного способу активації процесу кількість спожитої електроенергії визначалась за потужністю пристрою, який генерує електромагнітні імпульсні розряди.

5. Дослідження переробки гальванічних відходів методом феритизації з електромагнітною імпульсною активацією

5.1. Результати вилучення іонів важких металів з реакційної суміші в процесі феритизації

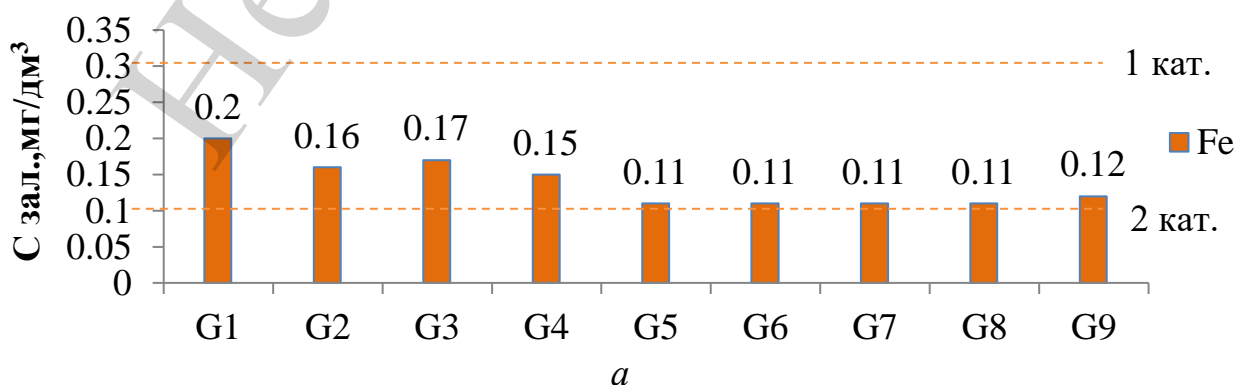
Результати експериментів з вилучення іонів важких металів з реакційної суміші в процесі феритизації при різних способах активації наведені на рис. 2. У всіх проведених дослідах залишкові концентрації іонів важких металів в розчині зна-

ходяться в межах від 0,05 мг/дм³ до 3,0 мг/дм³ незалежно від способу активації. Крім того, результатами досліджень (рис. 2) підтверджено недоцільність застосування процесу феритизації при 18 °С без використання електромагнітних імпульсів розрядів (G1 дослід). Залишкові концентрації важких металів в розчині при такому способі активації мають значення >3,0 мг/дм³.

Як видно із рис. 2, вода після феритизаційної перероби з термічною та електромагнітною імпульсною активацією процесу в серіях дослідів G3÷G9 відповідає вимогам 1 категорії для гальванічного виробництва, щодо гранично допустимих концентраціях (ГДК) іонів: феруму (Fe^{3ар.}), нікелю (Ni²⁺), міді (Cu²⁺) і цинку (Zn²⁺). В той же час залишкові концентрації іонів: феруму, нікелю та міді після процесу феритизації при 18 °С (G1), не відповідає вимогам зазначеного стандарту.

Як показують результати експериментальних досліджень серії (G3÷G9) дослідів, зміна режимних характеристик генерації електромагнітних імпульсних розрядів впливає на ефективність вилучення іонів важких металів з реакційної суміші. Слід відмітити, що зниження генеруючих частот з 100 Гц до 1 Гц при збільшенні періоду і тривалості імпульсу від 5 до 100 і 900 мс в дослідях (G3; G4) призводить до незначного зменшення концентрації іонів нікелю та міді в розчині. Додавання в реакційну суміш затравки магнетиту (G5) при сталих частоті, періоді і тривалості імпульсу (G4) зумовлює зменшення концентрації іонів нікелю з 0,82 мг/дм³ до 0,17 мг/дм³. Вміст інших іонів важких металів (феруму та цинку) в водному розчині залишаються практично незмінними. При зменшенні амплітуди магнітної індукції в робочій зоні з 0,298 до 0,086 Тс в серіях дослідів G4 і G6 концентрація іонів міді в розчині зростає, а нікелю зменшується. Значне зменшення залишкових концентрацій іонів міді в розчині досягнуто в серії дослідів G7, в якій змінювалась частота імпульсів від 0,5 Гц до 10 Гц при різній кількості їх пакетів. Вміст іонів феруму, нікелю та цинку в розчині ідентичний до дослідів (G3÷G6).

Крім того, було проведено додаткові експерименти (G8, G9), в яких збільшували кількість пакетів імпульсів, частоту та амплітуду для досягнення найкращих показників переробки гальванічних відходів. Проте, при такій активації реакційної суміші не відмічено покращення ефективності вилучення іонів важких металів. Їх залишкові концентрації залишилися в межах значень дослідів G5 і G6.



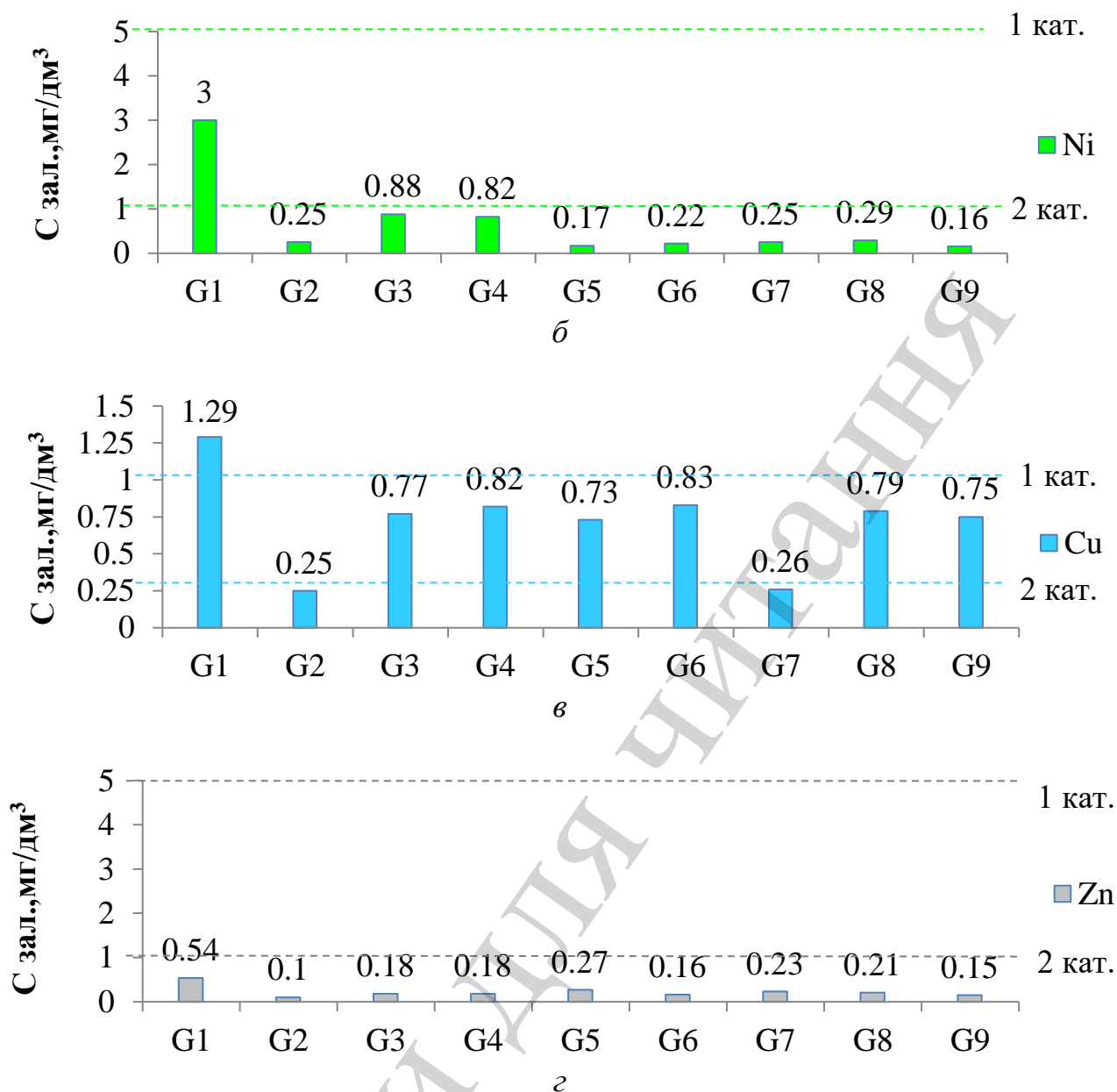


Рис. 2. Залишкові концентрації іонів важких металів $C_{зал.}$ при феритизації гальванічних відходів: *а* – феруму, *б* – нікелю, *в* – міді, *г* – цинку

5. 2. Дослідження властивостей отриманих феритизаційних осадів

В процесі феритизації при різних її способах активації та режимних характеристиках генерації електромагнітних імпульсних розрядів в розчині формується чорна дисперсна суспензія, яка в подальшому кристалізується з утворенням, головним чином, щільних феритних структур (рис. 3). Отриманий осад практично не містить як кристалізаційної, так і адсорбованої води, на відміну від гідроксидних і гідроксокарбонатних осадів реагентної очистки стічних вод [16].

Була досліджена структура отриманих зразків феритизованих осадів (G1÷G9). Дослідження фазового складу осадів (рис. 4) свідчать про їх високу кристалічність зразків усіх дев'яти серій дослідів за виключенням серії G1, з низькотемпературною активацією реакційної суміші. Дифрактограма цього зразка містить уширині піки низької інтенсивності, в той час як для зразків серій G2 ÷

G9 на дифрактограмах виявлені інтенсивні вузькі піки в діапазоні кутів 2θ $25\div 45^\circ$ та $55\div 65^\circ$. В них здебільшого містяться фази та феритів важких металів $\text{Fe}_2(\text{Fe},\text{Ni},\text{Cu},\text{Zn})\text{O}_4$ із структурою оберненої шпінелі і параметром кубічної решітки $a=8,39 \text{ \AA}$ (рис. 5). Як видно з рис. 5, існують піки, які відносяться до фаз оксигідроксидів заліза-нікелю, зокрема нікелевого лимоніту $(\text{FeNi})\text{O}(\text{OH})$, $a=2,96 \text{ \AA}$, а також, у незначній кількості, сульфату натрію Na_2SO_4 , $a=5,84 \text{ \AA}$.

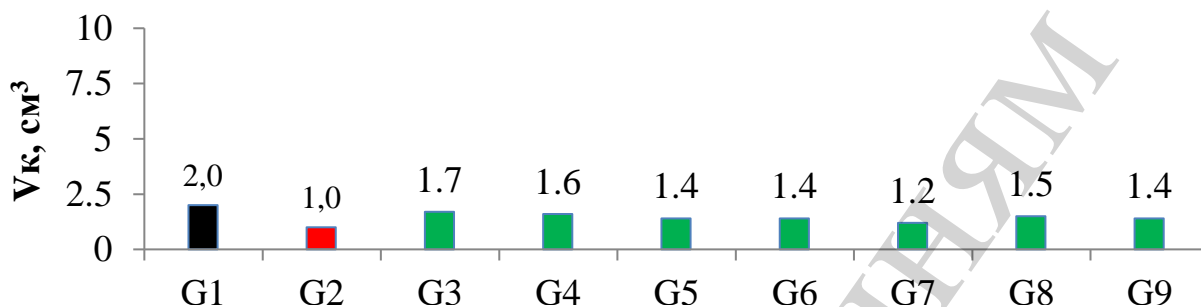


Рис. 3. Об'єм ущільнених осадів V_k отриманих при переробці гальванічних відходів методом феритизації

Слід відмітити, що рентгенограми зразків G2 і G7 є майже ідентичними, з незначною різницею інтенсивності рефлексів. Ці зразки мають найбільший ступінь кристалічності структури.

Дані електронної мікроскопії осадів (рис. 6) свідчать про утворення дисперсних структур осадів. Зразки серій G2 і G7 містять кристали неправильної форми в поровому просторі. Такі структури мають хорошу сорбційну здатність як до іонів важких металів, так і до органічних речовин, а отже можуть успішно використовуватись для очищення промивних стічних вод промислових виробництв [17].

Хімічна стабільність гальванічних шламів реагентної очистки стічних вод та отриманих осадів феритної переробки гальванічних відходів (зразки серій досвідів G1, G2 і G7) досліджувалась шляхом вилуговування з них іонів важких металів при $\text{pH}=6,6$.

Результати експериментів, приведені в табл. 4, показали, що для гальванічних шламів вміст іонів важких металів в елюаті вилуговування не відповідає вимогам ДСанПіН 2.2.7.029 –99 та Директиви 86/278/ЄС, щодо ГДК у ґрунті. Особливо значне перевищення нормативних значень концентрацій іонів нікелю і міді.

Як показують результати досліджень (табл. 4), вилуговування іонів важких металів з феритизованих осадів, в першу чергу, залежить від способів активації проведення процесу переробки гальванічних відходів. Слід зазначити, що всі досліджувані концентрації важких металів в елюаті при всіх способах активації, окрім низькотемпературної, відповідають вимогам стандартів ДСанПіН 2.2.7.029–99 та Директиви 86/278/ЄС. При використанні електромагнітної імпульсної активації концентрації в елюаті іонів заліза, міді та цинку мають вищі значення в порівнянні з традиційним термічним способом активації, проте різниця незначна і знаходиться у межах $0,1 \text{ мг/кг}$. Іони нікелю при термічному способі активації вилуговуються приблизно в 2 рази інтенсивніше в порівнянні з електромагнітно імпульсною активацією.

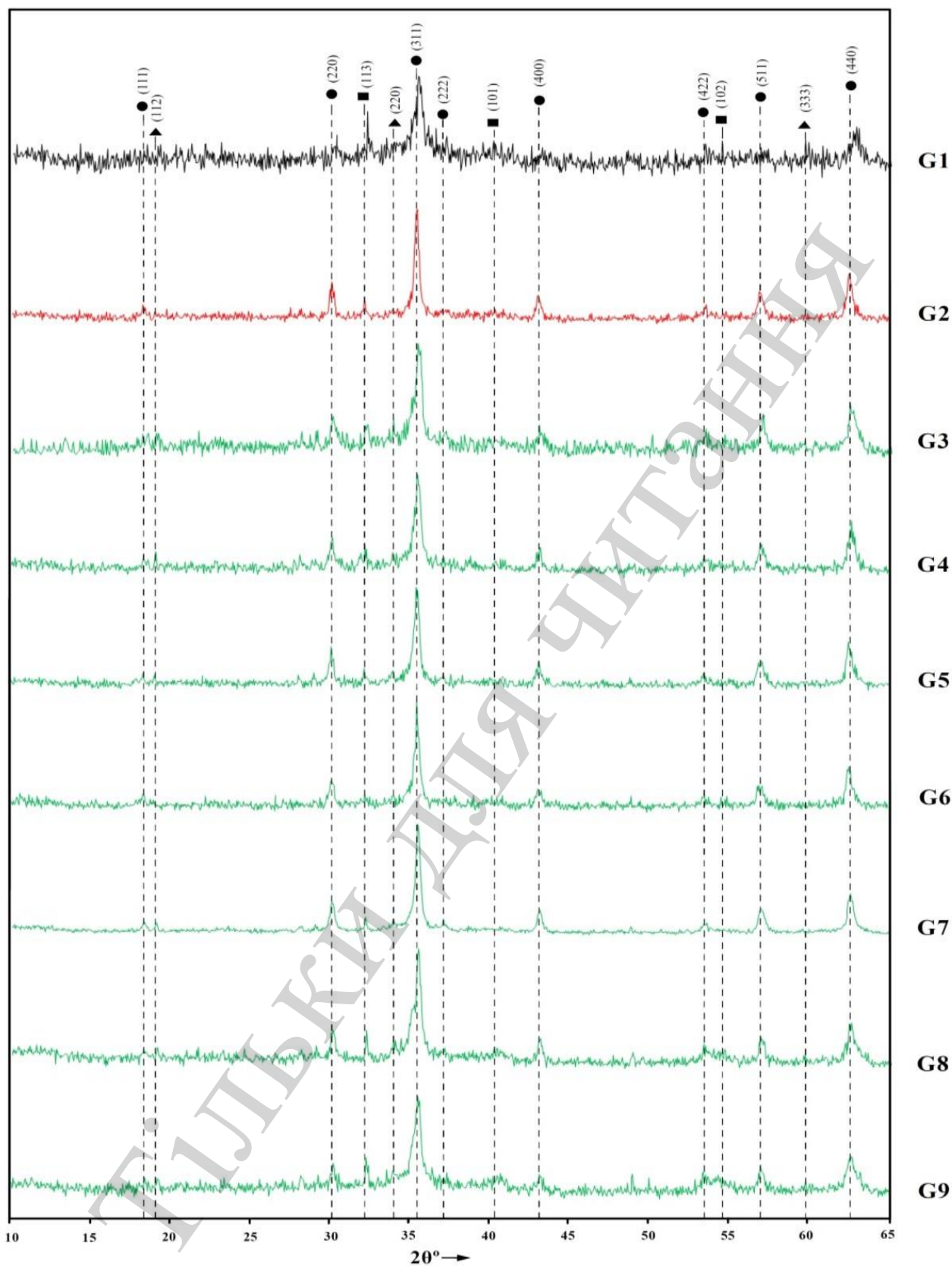
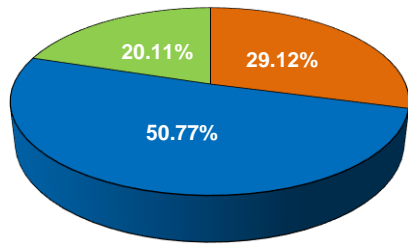
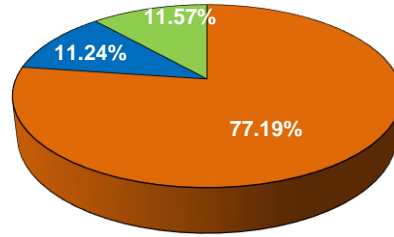


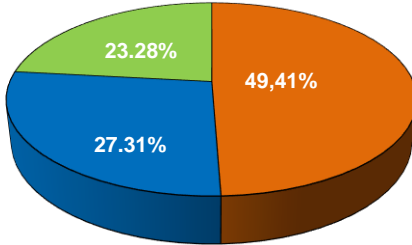
Рис. 4. Дифрактограми осадів, які отримано при переробці гальванічних відходів методом феритизації: ● – $(\text{Fe,Ni,Cu,Zn})\text{Fe}_2\text{O}_4$; ▲ – $(\text{FeNi})\text{O}(\text{OH})$; ■ – Na_2SO_4



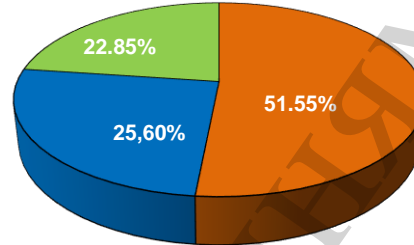
a



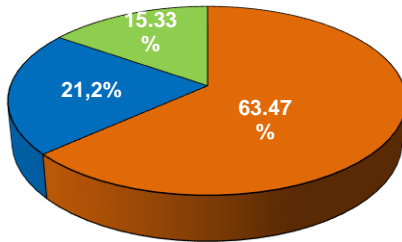
б



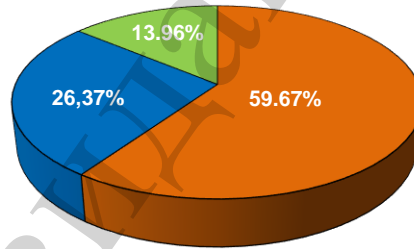
в



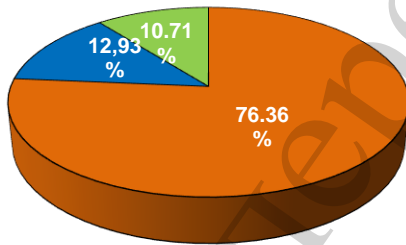
г



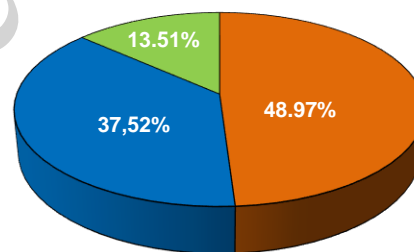
д



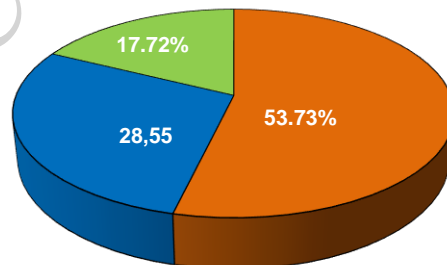
е






є



ж



з

Рис. 5. Фазовий склад осади́в: *a* – G1; *б* – G2; *в* – G3; *г* – G4; *д* – G5; *е* – G6; *є* – G7; *ж* – G8; *з* – G9;  – (Fe,Ni,Cu,Zn)Fe₂O₄;  – (FeNi)O(OH);  – Na₂SO₄

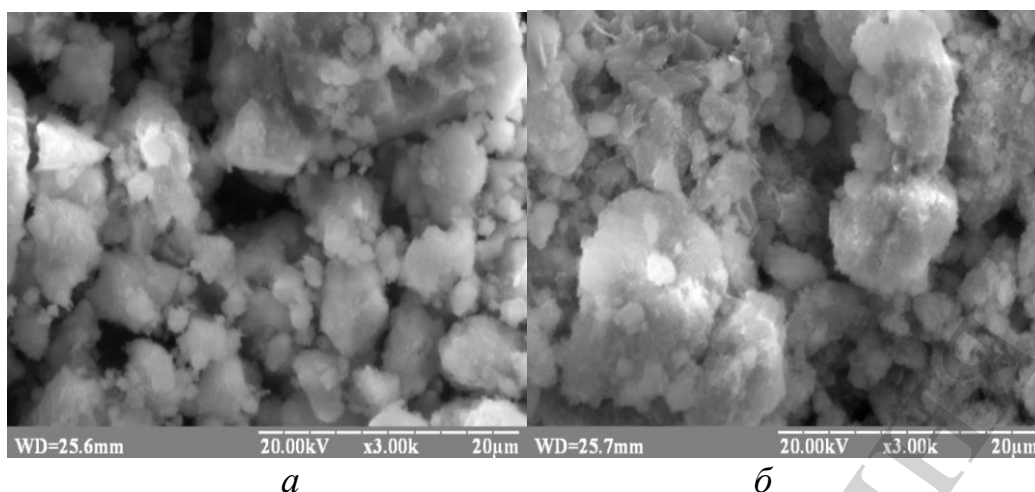


Рис. 6. Мікрофотографії зразків осадів при збільшенні в 3000 разів: *a* –термічна (G2); *б* –електромагнітна імпульсна (G7) активація феритизації.

Таблиця 4

Результати вилуговування іонів металів, мг/кг

Ме-тали	Гальва-нічний шлам	Осад феритизованої переробки шламів			ГДК у ґрунті	
		Спосіб активації процесу			ДСанПіН 2.2.7.029-99	Директива 86/278/ЄС
		Низькотем-пературний	Термі-чний	Електро-магнітний імпульсний		
Fe ^{заг.}	0,86	0,41	0,20	0,21	–	–
Ni ²⁺	660	10,91	0,78	0,47	4,0	50
Cu ²⁺	47,6	3,24	0,72	0,83	3,0	50
Zn ²⁺	16,52	1,17	0,33	0,41	23,0	150

6. Обговорення результатів дослідження переробки гальванічних відходів удосконаленням методом феритизації

На підставі результатів, які зображені на діаграмі рис. 2, можна зробити висновок про перспективність застосування феритного методу з електромагнітною імпульсною активацією для переробки рідких та згущених гальванічних відходів. Процес феритизації забезпечує достатньо високий ступінь вилучення іонів важких металів з реакційної суміші з утворенням екологічно безпечних нерозчинних сполук – 99,97 %. Це пов'язано з тим, що в процесі вилучення іонів важких металів відіграє не сорбція зазначених іонів на поверхні утвореного осаду, а кристалізація нерозчинних сполук металів, зокрема гідроксидів і оксогідроксидів, на поверхні феромагнітних частинок. При цьому на ефективність вилучення іонів важких металів при переробці гальванічних відходів суттєво впливає структура та розміри цих частинок. Застосування електромагнітних імпульсних розрядів для активації феритизаційного процесу в порівнянні з традиційною термічною активацією дозволяє заощаджити до 42 % енерговитрат. При цьому не погіршується як ступінь вилучення іонів важких металів з реакційної суміші, так і кристалічна структура осаду. Встановлено, що найкращі результати щодо вказаних вище були отримані в зразках серії дослідів G7 – амплітудою

магнітної індукції 0,298 Тл та частоти імпульсу від 0,5 до 10 Гц, як свідчать дані наведені в табл. 3. Очищену воду після феритизаційної переробки гальванічних відходів можна використовувати в оборотній системі водопостачання [18].

Аналіз результатів досліджень ущільнення феритизаційних осадів центрифугуванням, які представлені на рис. 3, дозволили встановити, що об'єм ущільненого осаду (V_k) залежить від способу активації процесу. Об'єм осадів скорочується вдвічі при використанні феритизації з електромагнітною імпульсною та термічною активацією (серії дослідів $G2$ і $G7$) в порівнянні з осадом низькотемпературної феритизації при 18 °С ($G1$). Це, ймовірно, пояснюється збільшенням кількості щільних фаз в сформованому осаді. Цей осад містить ферити, а також різні модифікації оксигідратів заліза і нікелю, які підвищують щільність осаду. За результатами дослідження (рис. 3) можна стверджувати, що масова частка феритних фаз в складі сформованого осаду (серії $G2$, $G7$) набагато більша в порівнянні з осадом низькотемпературної активації ($G1$). Результати дослідження питомих об'ємів феритизаційних осадів дають змогу опосередковано оцінити і феромагнітні властивості, з огляду на те, що осад з мінімальним питомим об'ємом характеризується максимальною магнітною сприйнятливостю [19].

Дані структурного аналізу феритизаційних осадів, які представлені на рис. 4, 5, добре корелюють з результатами дослідження питомих об'ємів осадів (рис. 3) з огляду на те, що більш упорядкованій структурі відповідають осади з меншим питомим об'ємом. З наявних даних про механізм процесу феритизації, слід очікувати досить складний фазовий склад отриманих осадів. В осаді можуть бути присутні різні модифікації оксидів і оксигідратів феруму, нікелю, міді та цинку, які за своєю природою є феромагнітними, але завдяки малим розмірам мають парамагнітні властивості [17]. Аналіз структурних досліджень засвідчив, що зразки серій дослідів $G2$ і $G7$, які отримані при термічному і електромагнітному імпульсному способі активації відповідно характеризуються максимальним вмістом фаз феритів з магнітними властивостями ($\geq 89\%$). В цих серіях дослідів фазовий склад осадів практично практично однаковий. Слід зазначити, що крім утворення феритних фаз в осаді залишаються проміжні твердофазні продукти процесу феритизації, які обмежено стійкі в лужному середовищі [20]. Це і призводить до певного збільшення залишкової концентрації іонів важких металів в обробленому розчині. Присутність сульфату натрію на рентгенограммах осадів пояснюється тим, що отримані феритизовані осади не промивались водою.

Аналізуючи результати вилуговування іонів важких металів з гальванічних шламів (табл. 4), встановлено, що переважна більшість залишкових концентрацій важких металів, не відповідає вимогам діючих стандартів, щодо ГДК у ґрунті, передусім нікелю і міді. Зберігання таких осадів на откритих майданчиках і звалищах екологічно небезпечно з огляду на те, що накопичення в ґрунтах важких металів вище зазначених допустимих норм, призводить до небезпечного їх забруднення з порушенням життєздатності всієї екосистеми.

Вилуговування іонів нікелю залежить від складу і структури отриманих осадів, головним чином від наявності фази нікелевого лимоніту ($(\text{FeNi})\text{O}(\text{OH})$). Відомо [21], ця фаза є нестабільною у водному розчині: саме кількісний вміст цієї фази

може визначати величину вилуговування іонів нікелю. Чим більший вміст цієї фази, тим вище значення концентрацій іонів нікелю після їх вилуговування.

Результати вилуговування важких металів вказують на те, що зразки феритного осаду, які отримані при термічному і електромагнітному імпульсному способі активації, характеризуються високим ступенем іммобілізації токсичних металів – 99,96 %. Слід зазначити, що гідроксидні гальванічні шлами на відміну від феритних осадів мають більш низький ступень іммобілізації токсичних металів (<97,83 %), тим самим наносячи не виправну шкоду всій екосистемі. Результати досліджень вилуговування іонів важких металів з осадів феритизаційної переробки отриманих при термічному і електромагнітному імпульсному способах активації процесу феритизації показали надійну фіксацію цих металів у складі новоутворень із хімічно і термічно стійкою структурою оберненої шпінелі.

Аналіз фізико-хімічних властивостей феритизованих осадів свідчить про очевидну екологічну неприйнятність застосування процесу переробки гальванічних відходів феритизацією з низькотемпературною активацією, оскільки в утворених осадах ідентифіковано присутність хімічно нестійких фаз. Це перешкоджає подальшій безпечній утилізації утворених вторинних продуктів. Тому використання такого методу переробки гальванічних відходів вважаємо недоцільним.

Осади, які отримані при термічній та електромагнітній імпульсній активації процесу переробки відходів, на відміну від осадів низькотемпературної феритизації, хімічно стійкі та мають реальні екологічно безпечні шляхи утилізації. Наприклад, їх можна застосовувати для виробництва будівельних, феритних, пігментних та сорбційних матеріалів [22–25].

Розроблену феритизаційну технологію з електромагнітною імпульсною активацією процесу доцільно використовувати на підприємствах з річним об'ємом накопичення до 100 м³ рідких гальванічних відходів. Технологічно ефективно використання реактора об'ємом до 0,5 м³ для переробки відходів.

В подальшому вважаємо за доцільне дослідити можливість використання продуктів переробки гальванічних відходів як компонент для лужних цементів та шляхом вилуговування іонів важких металів визначити іммобілізаційні властивості цих матеріалів в різних середовищах.

7. Висновки

1. Експериментально вивчено вплив режимних характеристик генерації електромагнітних імпульсних розрядів на ефективність вилучення іонів важких металів (Fe, Ni, Cu, Zn) при переробці гальванічних відходів методом феритизації. Показано, що найефективніші результати були досягнуті при наступних параметрах генерації електромагнітних імпульсних розрядів: амплітуда магнітної індукції 0,298 Тл, діапазон генеруючих частот від 0,5 до 10 Гц. При цьому досягається високий ступінь вилучення іонів важких до 99,97 %, а отриманий водний розчин придатний до використання в оборотній системі водопостачання.

2. Аналіз структурних досліджень засвідчив, що феритизаційні осади, отримані при термічному і електромагнітному способі активації та раціональних технологічних параметрах феритизації ($C_{\Sigma}=10,41$ г/дм³; $Z=4/1$; $pH=10,5$; $\tau=25$ хв; $v=0,15$ м³/год) характеризуються максимальним вмістом феритних фаз з магніт-

ними властивостями ($\geq 89\%$) та ступенем ущільнення осаду $>90\%$. Такі осади в порівнянні з відходами традиційної реагентної очистки стічних вод мають високу хімічну стійкість і здатність до подальшої утилізації.

3. Результати досліджень вилуговування іонів важких металів (Fe, Ni, Cu, Zn) з осадів, які отримані при термічному і електромагнітному імпульсному способах активації процесу феритизації показали надійну фіксацію цих металів у складі утворених сполук із структурою оберненої шпінелі. Отримані осади характеризуються високим ступенем іммобілізації важких металів – $99,96\%$ на відміну від гідроксидних шламів гальванічних виробництв $<97,83\%$.

Подяка

Автори вдячні за фінансову підтримку науково-дослідного проєкту: МОН України – 5 ДБ-2018 КНУБА та УНТЦ – № 6363 в рамках яких виконуються ці дослідження.

Література

1. Tokach, Y. E., Rubanov, Y. K., Pivovarova, N. A., Balyatinskaya, L. N. (2013). Galvanic Sludge Recycling with the Extraction of Valuable Components. *Middle East Journal of Scientific Research*, 18 (11), 1646–1655.

2. Kurama, H. (2009). Treatment and recovery of nickel rich precipitate from plating plant waste. *Journal of Environmental Engineering and Landscape Management*, 17 (4), 212–218. doi: <https://doi.org/10.3846/1648-6897.2009.17.212-218>

3. Національна доповідь про стан навколишнього природного середовища в Україні у 2015 році (2017). К.: Міністерство екології та природних ресурсів України, ФОП Грінв Д.С., 308.

4. Gomelia, N., Trokhymenko, G., Hlushko, O., Shabliy, T. (2018). Electroextraction of heavy metals from wastewater for the protection of natural water bodies from pollution. *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*, 1 (10 (91)), 55–61. doi: <https://doi.org/10.15587/1729-4061.2018.123929>

5. Peng, J., Song, Y., Yuan, P., Cui, X., Qiu, G. (2009). The remediation of heavy metals contaminated sediment. *Journal of Hazardous Materials*, 161 (2-3), 633–640. doi: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.04.061>

6. Tu, Y.-J., Chang, C.-K., You, C.-F., Wang, S.-L. (2012). Treatment of complex heavy metal wastewater using a multi-staged ferrite process. *Journal of Hazardous Materials*, 209-210, 379–384. doi: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2012.01.050>

7. Teremova, M. I., Petrakovskaya, E. A., Romanchenko, A. S., Tuzikov, F. V., Gurevich, Y. L., Tsibina, O. V. et. al. (2016). Ferritization of industrial waste water and microbial synthesis of iron-based magnetic nanomaterials from sediments. *Environmental Progress & Sustainable Energy*, 35 (5), 1407–1414. doi: <https://doi.org/10.1002/ep.12368>

8. Podol'skaya, Z. V., Buzaeva, M. V., Klimov, E. S. (2011). Adsorption of heavy metal ions on galvanic sludges and disposal of the sludges in soil. *Russian Journal of Applied Chemistry*, 84 (1), 40–43. doi: <https://doi.org/10.1134/s107042721101006x>

9. Lu, H.-C., Chang, J.-E., Shih, P.-H., Chiang, L.-C. (2008). Stabilization of copper sludge by high-temperature CuFe_2O_4 synthesis process. *Journal of Hazardous Materials*, 150 (3), 504–509. doi: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.04.130>
10. Frolova, L. A., Pivovarov, A. A., Anisimova, L. B., Yakubovskaya, Z. N., Yakubovskii, A. I. (2017). The extraction of chromium (III) from concentrated solutions by ferrite method. *Voprosy Khimii i Khimicheskoi Tekhnologii*, 6, 110–115.
11. Heuss-Aßbichler, S., John, M., Klapper, D., Bläß, U. W., Kochetov, G. (2016). Recovery of copper as zero-valent phase and/or copper oxide nanoparticles from wastewater by ferritization. *Journal of Environmental Management*, 181, 1–7. doi: <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2016.05.053>
12. Yadollahpour, A., Rashidi, S., Ghotbeddin, Z., Rezaee, Z. (2014). Electromagnetic Fields for the Treatments of Wastewater: A Review of Applications and Future Opportunities. *Journal of Pure and Applied Microbiology*, 8 (5), 3711–3719.
13. Kochetov, G., Prikhna, T., Kovalchuk, O., Samchenko, D. (2018). Research of the treatment of depleted nickel-plating electrolytes by the ferritization method. *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*, 3 (6 (93)), 52–60. doi: <https://doi.org/10.15587/1729-4061.2018.133797>
14. Kochetov, G., Samchenko, D., Naumenko, I. (2014). Improvement of the ferritisation method for removal of nickel compounds from wastewater. *Civil and Environmental Engineering*, 5, 143–148.
15. Yang, X., He, J., Yang, Q., Jiao, R., Liao, G., Wang, D. (2019). Cu(I)-doped Fe_3O_4 nanoparticles/porous C composite for enhanced H_2O_2 oxidation of carbamazepine. *Journal of Colloid and Interface Science*, 551, 16–25. doi: <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2019.04.083>
16. Umut, E., Coşkun, M., Pineider, F., Berti, D., Güngüneş, H. (2019). Nickel ferrite nanoparticles for simultaneous use in magnetic resonance imaging and magnetic fluid hyperthermia. *Journal of Colloid and Interface Science*, 550, 199–209. doi: <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2019.04.092>
17. Bajorek, A., Berger, C., Dulski, M., Łopadczak, P., Zubko, M., Prusik, K. et al. (2019). Microstructural and magnetic characterization of $\text{Ni}_0.5\text{Zn}_0.5\text{Fe}_2\text{O}_4$ ferrite nanoparticles. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 129, 1–21. doi: <https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2018.12.045>
18. Merentsov, N. A., Bokhan, S. A., Lebedev, V. N., Persidskiy, A. V., Balashov, V. A. (2018). System for Centralised Collection, Recycling and Removal of Waste Pickling and Galvanic Solutions and Sludge. *Materials Science Forum*, 927, 183–189. doi: <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/msf.927.183>
19. Debnath, T., Bandyopadhyay, A., Chakraborty, T., Das, S., Sutradhar, S. (2019). Influence of different Cr concentrations on the structural and ferromagnetic properties of ZnO nanomaterials prepared by the hydrothermal synthesis route. *Materials Research Bulletin*, 118, 110480. doi: <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2019.05.005>
20. Ntumba Malenga, E., Mulaba-Bafubiandi, A. F., Nheta, W. (2015). Alkaline leaching of nickel bearing ammonium jarosite precipitate using KOH, NaOH and NH_4OH in the presence of EDTA and Na_2S . *Hydrometallurgy*, 155, 69–78. doi: <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2015.04.004>

21. Halbedel, B., Prikhna, T., Quiroz, P., Schawohl, J., Kups, T., Monastyrrov, M. (2018). Iron oxide nanopowder synthesized by electroerosion dispersion (EED) – Properties and potential for microwave applications. *Current Applied Physics*, 18 (11), 1410–1414. doi: <https://doi.org/10.1016/j.cap.2018.08.006>
22. Kovalchuk, O., Kochetov, G., Samchenko, D., Kolodko, A. (2019). Development of a technology for utilizing the electroplating wastes by applying a ferritization method to the alkaline-activated materials. *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*, 2 (10 (98)), 27–34. doi: <https://doi.org/10.15587/1729-4061.2019.160959>
23. Gao, J., Cheng, F. (2018). Study on the preparation of spinel ferrites with enhanced magnetic properties using limonite laterite ore as raw materials. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 460, 213–222. doi: <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2018.04.010>
24. Stepin, S. N., Garifullina, E. I., Katnov, V. E., Usmanov, I. V., Tolstosheyeva, S. I. (2018). Properties of anti-corrosive ferrite pigment synthesized with the use of production waste. *International Multidisciplinary Scientific GeoConference Surveying Geology and Mining Ecology Management, SGEM*, 18 (6.1), 417–423. doi: <https://doi.org/10.5593/sgem2018/6.1/s24.056>
25. Makarchuk, O., Dontsova, T., Perekos, A. (2017). Magnetic Nanocomposite Sorbents on Mineral Base. *Nanophysics, Nanomaterials, Interface Studies, and Applications*, 705–719. doi: https://doi.org/10.1007/978-3-319-56422-7_54