

## Визначення впливу рН реакційної суміші на процес феритизації з електромагнітною імпульсною активацією на переробку гальванічних шламів

Г. М. Кочетов, Д. М. Самченко, Т. В. Аргатенко

*Розглянуто перспективи підвищення рівня екологічної безпеки промислових підприємств в результаті реалізації ресурсозберігаючої технології переробки гальванічних шламів з використанням методу феритизації. Підтверджено ефективність застосування електромагнітних імпульсних розрядів для проведення ресурсоощадної активації процесу феритизації із вилученням з шламів іонів важких металів (Fe, Ni, Cu, Zn). Експериментально досліджено вплив ключових параметрів процесу – величини рН реакційної суміші та вихідних концентрацій металів в розчині на якість переробки гальванічних шламів феритизацією. Визначено, що при збільшенні величини рН від 8,5 до 10,5 залишкові концентрації іонів металів знижується до значень  $0,1 \div 0,25$  мг/дм<sup>3</sup> незалежно від сумарних вихідних концентрацій. Встановлено, що спосіб електромагнітної імпульсної активації забезпечує належний ступінь вилучення іонів металів – 99,9 %, а також має незаперечні енергетичні переваги в порівнянні з термічним методом: енергозатрати знижуються більш ніж на 60 %. Це свідчить про придатність очищеної води для повторного використання на гальванічному виробництві з огляду на вимоги до вмісту в ній іонів важких металів. Також, виконано структурні дослідження зразків осадів феритизації. Осади характеризуються максимальним вмістом кристалічних феромагнітних фаз феритів. Встановлено, що підвищення величини рН вихідної реакційної суміші призводить до збільшення феритної фази в осадах: при рН=10,5 виявлені фази, які характеризуються максимальним вмістом феритів (понад 76 %). Запропонований ресурсозберігаючий процес феритизації запобігає забрудненню навколишнього середовища, забезпечує ефективно і раціональне використання сировини та енергії в промисловості, а також дозволяє отримати товарні продукти з відходів виробництва.*

*Ключові слова: феритизація, гальванічні шлами, важкі метали, феритні осади, електромагнітні імпульсні розряди.*

### 1. Вступ

Проблема техногенного забруднення навколишнього середовища з кожним роком все більше загострюється і набуває глобальних масштабів. Однією з серйозних екологічних проблем є утворення та накопичення шламу в результаті найбільш поширеної очистки стічних вод гальванічного виробництва лужними реагентами. Гальванічний шлам має II–III клас небезпеки, у його складі містяться гідроксиди важких металів (нікелю, міді, цинку, заліза і ін.) [1]. Щорічно в Україні на промислових підприємствах накопичується близько 1 млн. тон цих токсичних відходів, які практично не підлягають знешкодженню та переробці.

В цілому в країнах Східної Європи обсяг цих відходів сягає 15 млн. тон. [2]. При розміщенні на промислових територіях в межах міської зони такі шлами є джерелом високого техногенного впливу на довкілля. Це в свою чергу вимагає ефективного управління цими відходами через потенційні загрози міграції іонів важких металів у довкілля [3]. Крім того, переробка гальванічних шламів з подальшим захороненням їх на спеціальних полігонах нерентабельна. Тому постає завдання розробки ефективних методів утилізації відходів, що містять цінні сполуки важких металів, як завершальної стадії управління відходами на гальванічному виробництві. Повторне використання вилучених із шламів матеріалів дозволить підприємству знизити плату за зберігання небезпечних відходів, отримати додаткову економічну вигоду від реалізації нової продукції та понизити навантаження на екосистему [4]. Тому актуальними є дослідження, спрямовані на вилучення з гальванічних шламів токсичних важких металів з мінімізацією утворених осадів та раціональне використання води, сировини та енергії в системі гальванічного виробництва.

## **2. Аналіз літературних даних та постановка проблеми**

Відомі способи вилучення цінних компонентів з гідроксидних шламів гальванічних виробництв економічно і екологічно неефективні. Вони вимагають застосування багатостадійних процесів із використанням значної кількості хімічних реагентів, електроенергії і потребують значних капітальних вкладень. З цих причин останнім часом з'явилися публікації про новий напрямок у вирішенні проблеми переробки гальванічних шламів. Він полягає в їх хімічній стабілізації, в результаті якої утворюються нешкідливі або малотоксичні сполуки важких металів IV класу небезпеки. Їх можна складувати на відкритих майданчиках без загрози забруднення навколишнього середовища. Такими сполуками можуть бути ферити, які крім високої хімічної стабільності мають цінні магнітні властивості та спроможні до екозахисту живих організмів від електромагнітного випромінювання [5]. Таким чином, для вирішення зазначених вище проблем важливою і актуальною є розробка технології переробки гальванічних шламів із використанням енергоощадної феритизації. Цей метод спрямований на вилучення із шламів токсичних важких металів з мінімізацією утворених осадів та раціональне використання води, сировини й енергії в системі гальванічного виробництва.

Основні напрямки у вирішенні проблеми шламів пов'язані з використанням їх в якості добавок у виробництві різних будівельних матеріалів: бетону [6], керамзиту [7], керамічних виробів [8], пігментів, каталізаторів [9] тощо. Наведені способи є екологічно безпечнішими, ніж вивезення шламів на неспеціалізовані полігони або в несанкціоновані місця складування. Проте наразі не проведено ґрунтового аналізу санітарно-хімічної безпеки як виробів з добавками гальванічних шламів, так і самої технології їх виробництва, що важливо для промислового впровадження [10]. Одним із відомих способів ефективної переробки та знешкодження пастоподібних гальванічних шламів є вилучення з них токсичних та в водночас цінних важких металів при переведенні їх в рідку фазу [11]. Для цього доцільним є розчинення гальванічних шламів в сірчаній кислоті з подальшим вилученням з них іонів важких металів [12]. До недоліків цього способу можна

віднести використання кислоти, яка потребує дотримання підвищеної безпеки при поводженні з нею на спорудах для переробки гальванічних шламів.

Перспективним є ресурсозберігаюче розчинення гальванічних шламів в рідких кислотних відходах промислових виробництв з подальшим отриманням стійких феромагнітних осадів в результаті процесу гідрофазної феритизації [13]. Процес феритизації відбувається в лужному середовищі при наявності в розчині іонів  $Fe^{2+}$  і барботуванні окисником (як правило, киснем повітря). При цьому в результаті окислення іонів двовалентого феруму киснем відбувається утворення феритів важких металів. Результати досліджень з очистки відпрацьованих технологічних розчинів цим методом представлені в роботі [14]. Недоліками існуючих технологій на основі гідрофазної феритизації є здійснення процесу при температурах вище  $75\text{ }^{\circ}\text{C}$ , що потребує значних енергетичних витрат. На перебіг процесу феритизації істотно впливає відношення концентрації іонів феруму до сумарної концентрації інших іонів металів, що вилучаються з розчину [15], значення рН [16], температура [17] та тривалість процесу фазоутворення [18]. Слід зазначити, що в роботах [15–18] досліджувалось очищення стічних вод лінії міднення, нікелювання та цинкування феритизацією, але відсутні відомості про можливість переробки гідроксидних гальваношламів цією технологією. Крім того, для очищення стічної води феритизацією застосовується велика кількість реагенту – сульфату феруму [19] та значний об'єм водопровідної води для розбавлення висококонцентрованих електролітів [20]. Цього недоліку позбавлена технологія переробки гальванічних шламів із залученням ферумовмісних рідких промислових відходів. У роботі [21] показано, що альтернативою гідрофазній термічній феритизації є активація процесу електромагнітними імпульсними розрядами при температурі процесу близько  $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Причому цей метод можна застосувати як для очистки висококонцентрованих стічних вод, так і переробки гальванічних шламів.

Однак у цих дослідженнях залишаються невирішеними питання, пов'язані з можливістю переробки гідроксидних гальваношламів з використанням методу феритизації. Крім того, недостатньо вивчено вплив рН реакційної суміші на ступінь вилучення іонів важких металів та структурні характеристик осадів феритизації. Все це дає підстави стверджувати, що доцільним є проведення досліджень з економічно ефективною переробки шламів феритизацією, що забезпечує утилізацію токсичних важких металів з утворенням екологічно безпечних та цінних феритних сполук.

### **3. Мета та задачі досліджень**

Метою роботи є визначення впливу величини рН розчинів на якість двостадійної феритизаційної переробки гальванічних шламів з використанням електромагнітної імпульсної активації реакційної суміші. Це дасть можливість встановити оптимальні значення одного з ключових технологічних параметрів процесу.

Для досягнення мети були поставлені такі завдання:

– дослідити умови розчинення гальванічних шламів у рідких відходах гальванічного виробництва – сірчаноокислих травильних розчинах;

– експериментально визначити ступінь вилучення іонів важких металів із розчину гальванічних шламів феритизацією при різних вихідних величинах рН рідкої фази;

– дослідити структурні властивості феритизованих осадів, які отримані в процесі переробки гальванічних шламів.

#### 4. Матеріали та методи досліджень

Об'єктом дослідженням був шлам гальванічних виробництв. На основі узагальненої інформації про переробку гальванічних відходів висунуто наукову гіпотезу щодо можливості ресурсоощадної і екологічно безпечної переробки токсичних гальванічних відходів з використанням методу феритизації.

Вихідною сировиною слугував типовий відхід реагентної очистки відпрацьованих електролітів на гальванічних виробництвах – пастоподібний шлам, який має рН=9,81 і вологістю 93 %. Для розчинення шламу використовували відпрацьований сірчаноокислотний розчин травлення сталі з рН=1,45. Для дотримання найбільш прийнятних умов проведення феритизації травільний розчин розбавлявся технічною водою до досягнення співвідношення концентрацій іонів феруму до сумарної концентрації іонів інших важких металів 4/1. Коригування величини рН проводили 25 %-им розчином гідроксиду натрію. Часткове окислення  $Fe^{2+}$  в  $Fe^{3+}$  здійснювалось аерацією реакційної суміші киснем повітря зі швидкістю 0,15 м<sup>3</sup>/год. Проби відпрацьованих електролітів відбиралися на одному з провідних авіаційних підприємств України. Основні характеристики цих гальванічних відходів представлено в роботі [22].

Феритизація здійснювалась в лабораторних умовах в реакторі робочим об'ємом 1 дм<sup>3</sup> як з традиційною термічною активацією [23] при температурі 75 °С, так і з електромагнітною імпульсною активацією реакційної суміші при 18 °С [22]. Використовувались раціональні режимні характеристики генерації імпульсних розрядів, які встановлені [22].

Визначення впливу величини рН на залишкову концентрацію іонів Fe, Ni, Cu, Zn проводилося в діапазонах значень рН 8,5...10,5. Вихідна концентрація іонів важких металів змінювалась від 5,34 до 20,01 г/дм<sup>3</sup>. Під час проведення експерименту сталими залишалися інші технологічні параметри феритизації: співвідношення концентрацій іонів металів  $[Fe^{2+}]/\Sigma([Ni^{2+}]+[Cu^{2+}]+[Zn^{2+}])=4/1$ , час перебігу процесу 25 хв. Залишкові концентрації іонів важких металів (феруму, нікелю, міді і цинку) після переробки шламів визначалися на атомно-абсорбційному спектрофотометрі AA-6800 (Shimadzu, Японія). Величина рН реакційної суміші контролювалась рН-метром рН-150 (Білорусь).

Структурний аналіз висушених феритних осадів здійснювався методом порошкової рентгенівської дифракції в покроковому режимі з Cu-K $\alpha$  випромінюванням на дифрактометрі Ultima IV (Rigaku, Японія). Зйомка проводилась в інтервалі кутів 2 $\theta$  6...70° з кроком сканування 0,05° та часом експозиції в точці 2 с. Для вивчення мікроструктури зразків осадів використовувався скануючий електронний мікроскоп-аналізатор РЕММА-101А (SELMІ, Україна).

Оцінку дисперсії та границі похибок за результатами чотирьох вимірювань в кожній експериментальній точці при довірчій імовірності 0,95 визначали за методикою [24].

## **5. Результати досліджень енергоощадної переробки гальванічних шламів феритизацією**

### **5.1. Дослідження розчинення гальванічних шламів у сірчаноокислих травильних розчинах**

На першій стадії досліджень процесу переробки гальванічного шламу здійснювалося його розчинення в сірчаноокислому травильному розчині при постійному перемішуванні. Для досягнення концентрацій, прийнятних для проведення процесу феритизації, травильний розчин, який містить  $40 \div 100$  г/дм<sup>3</sup> іонів двовалентного заліза, розбавлявся водопровідною водою. Для досягнення необхідних сумарних концентрацій важких металів  $5 \div 20$  г/дм<sup>3</sup> в реакційній суміші для процесу феритизації [22], травильний розчин розбавлявся відповідно в  $3 \div 10$  раз. Результати вимірювання кислотності середовища розбавленого травильного розчину показали, що величини рН знаходились в межах  $2 \div 2,5$ , відповідно.

Результати проведеного дослідження показали, що повне розчинення пас-топодібного шламу відбувалось протягом 5 хв (рис. 1).



Рис. 1. Гальванічний шлам після обробки розбавленим травильним розчином

Рідка фаза, яка утворилася в результаті розчинення гальванічного шламу в розбавленому травильному розчині, мала значення рН в межах  $4,5 \div 5$ . Це свідчить про слабкокислое середовище утвореного розчину для проведення процесу феритизації.

### **5.2. Визначення впливу величини рН на ступінь вилучення іонів важких металів**

Друга стадія процесу полягала в проведенні процесу феритизації рідкої фази з вилученням іонів важких металів з розчину та утворенням хімічно стійких феритних осадів. В центрі уваги цього етапу досліджень був один із найва-

жливіших технологічних параметрів процесу феритизації – величина рН реакційної суміші. Результати експериментів з визначення впливу величини рН при термічній та електромагнітній імпульсній активації процесу феритизації на ефективність вилучення іонів важких металів з реакційної суміші наведені на рис. 2–5.

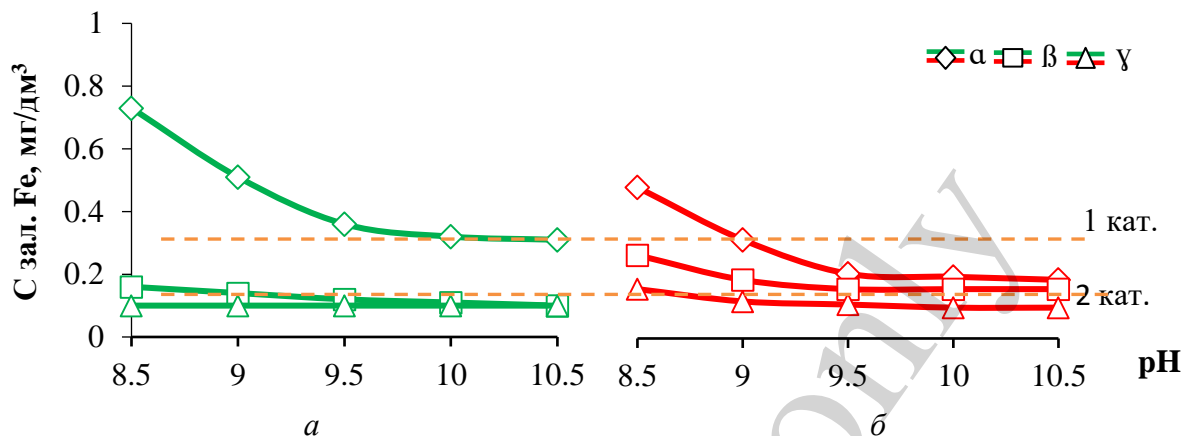


Рис. 2. Залежності залишкових концентрацій  $C_{\text{зал.}}$  іонів феруму від величини рН при вихідних сумарних концентраціях:  $\alpha$  – 20,01;  $\beta$  – 10,43;  $\gamma$  – 5,34  $\text{г/дм}^3$ ;  $a$  – електромагнітна імпульсна активація;  $б$  – термічна активація

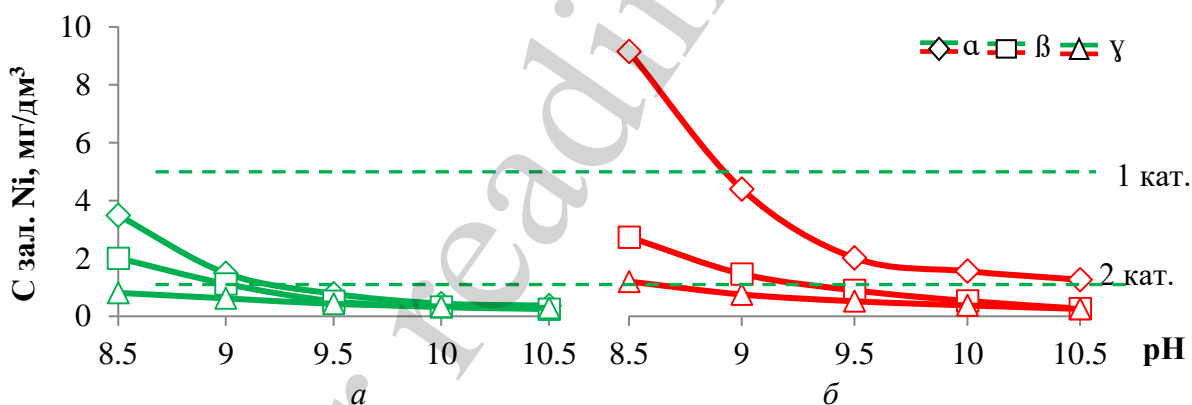


Рис. 3. Залежності залишкових концентрацій  $C_{\text{зал.}}$  іонів нікелю від величини рН при вихідних сумарних концентраціях:  $\alpha$  – 20,01;  $\beta$  – 10,43;  $\gamma$  – 5,34  $\text{г/дм}^3$ ;  $a$  – електромагнітна імпульсна активація;  $б$  – термічна активація

Одержані значення концентрацій важких металів із відносною похибкою вимірювань, яка не перевищує 4 %, показують, що залишковий вміст іонів  $\text{Fe}_{\text{зал}}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  незалежно від способу активації феритизації і сумарних вихідних концентрацій знижується зі збільшенням величини рН. Залишкові концентрації іонів феруму, нікелю, міді, цинку в розчині після феритизації знаходяться в межах  $0,1 \div 0,73$ ;  $0,25 \div 8,89$ ;  $0,1 \div 1,14$ ;  $0,1 \div 0,84$ , відповідно.

Якість очищеного розчину (рис. 2–5) в більшості проведених дослідів відповідає вимогам води категорій 1 та 2 для гальванічного виробництва, щодо гранично допустимих концентрацій (ГДК) іонів феруму, нікелю, міді і цинку.

Перевищення показників ГДК для 1 категорії води спостерігається при електромагнітному імпульсному способі активації з вихідною концентрацією  $20,0 \text{ г/дм}^3$ , а саме: для іонів  $\text{Fe}_{\text{зал}}$  при всіх значеннях рН; для іонів  $\text{Cu}^{2+}$  в межах рН  $= 8,50 \div 8,65$ . При термічній активації з вихідною концентрацією  $20,01 \text{ г/дм}^3$ : для іонів  $\text{Fe}_{\text{зал}}$  в межах рН  $8,5 \div 9,0$ ; для іонів  $\text{Ni}^{2+}$  в межах рН  $8,5 \div 8,9$ . Крім того, використання різних способів активації феритизації дозволяє досягнути підвищення ефективності вилучення зазначених іонів металів до рівня, що відповідає вимогам до води для гальванічного виробництва 2 категорії. Такі ефекти спостерігаються при електромагнітній імпульсній активації з вихідною концентрацією до  $10,43 \text{ г/дм}^3$  для всіх розглянутих іонів металів в межах рН  $= 9,5 \div 10,5$ . При термічній активації такі вимоги досягаються лише при вихідній концентрації до  $5,34 \text{ г/дм}^3$  в межах рН  $= 9,0 \div 10,5$ .

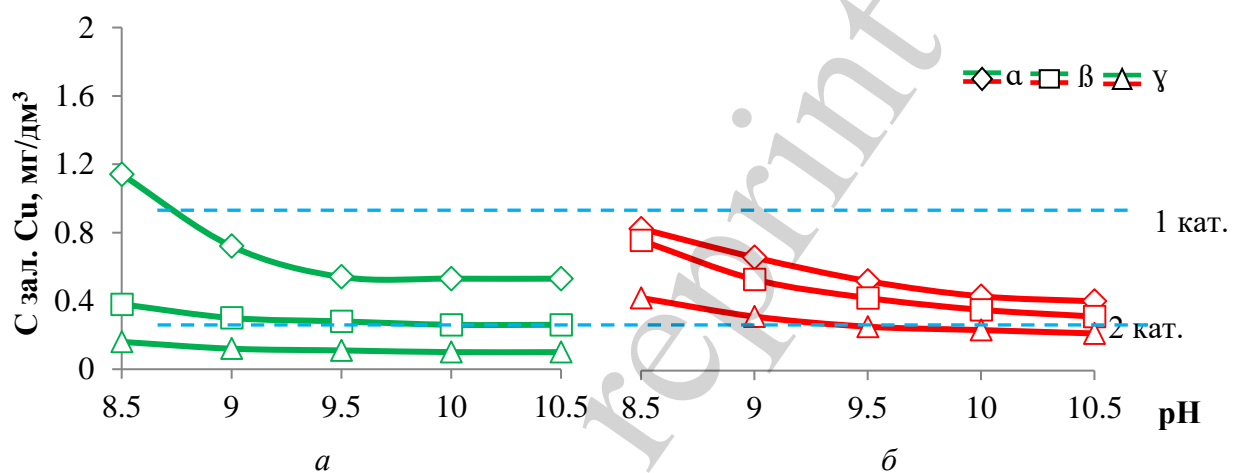


Рис. 4. Залежності залишкових концентрацій  $C_{\text{зал}}$  іонів міді від величини рН при вихідних сумарних концентраціях:  $\alpha - 20,01$ ;  $\beta - 10,43$ ;  $\gamma - 5,34 \text{ г/дм}^3$ ;  $a -$  електромагнітна імпульсна активація;  $b -$  термічна активація

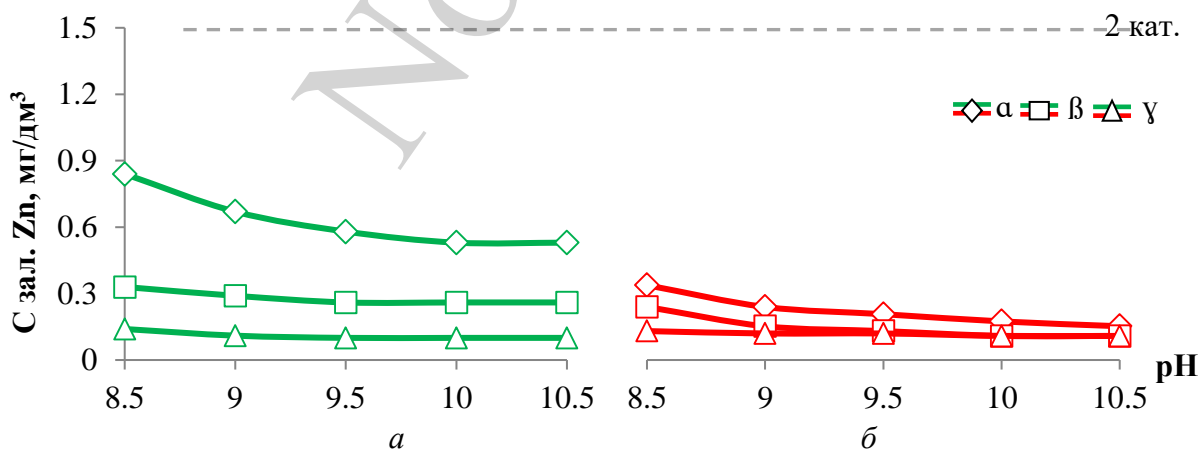


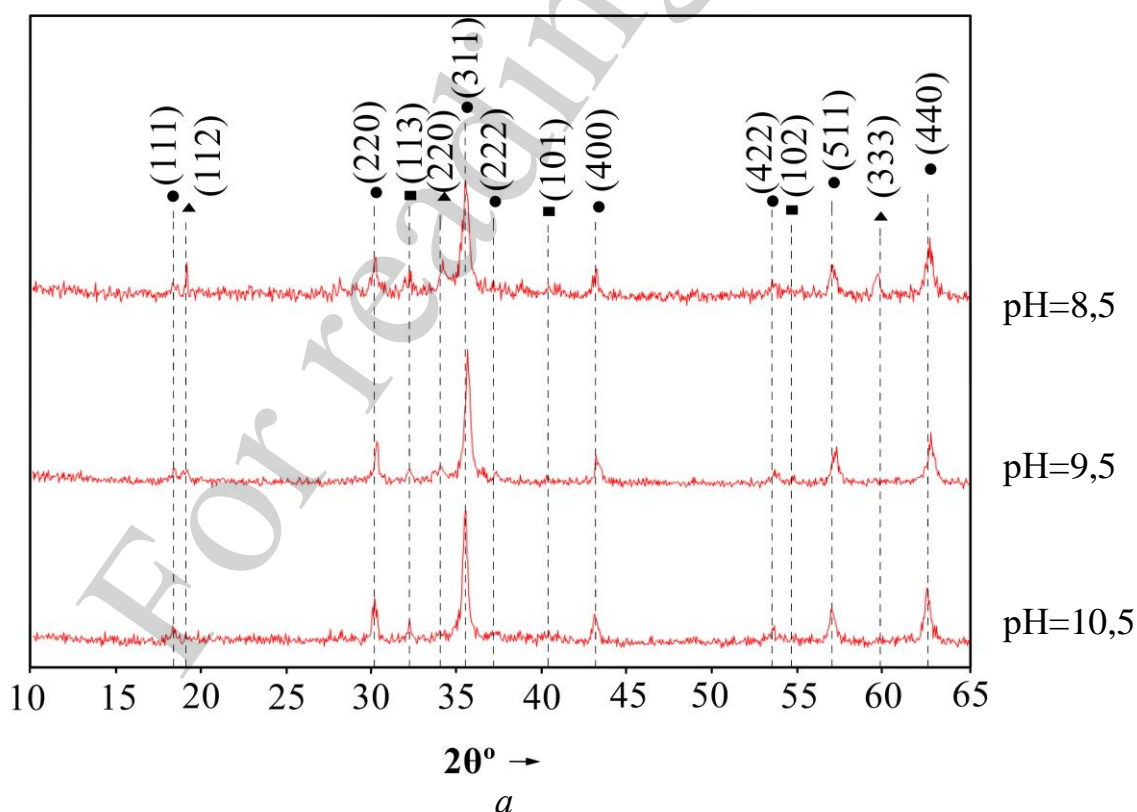
Рис. 5. Залежності залишкових концентрацій  $C_{\text{зал}}$  іонів цинку від величини рН при вихідних сумарних концентраціях:  $\alpha - 20,01$ ;  $\beta - 10,43$ ;  $\gamma - 5,34 \text{ г/дм}^3$ ;  $a -$  електромагнітна імпульсна активація;  $b -$  термічна активація

### 5. 3. Дослідження структурних властивостей феритних осадів

В процесі феритизації при різних способах її активації в реакційній суміші формується чорна дисперсна суспензія, яка в подальшому кристалізується з утворенням, зокрема, щільних феритних структур. Досліджувалась структура зразків осадів, які отримані при вихідній сумарній концентрації іонів важких металів  $10,43 \text{ г/дм}^3$  та величинах рН  $8,5 \div 10,5$ . Досліджувався також і вміст кристалічних фаз в цих зразках.

Структурні дослідження осадів феритизації свідчать про високу їх кристалічність (рис. 6) окрім зразка, який отримано при електромагнітній імпульсній активації процесу і рН=8,5.

Ідентифікація фаз досліджуваних зразків показала, що в них містяться ферити металів складу  $\text{Ni}_{0,53}\text{Cu}_{0,3}\text{Zn}_{0,17}\text{Fe}_2\text{O}_4$ . Виявлені феритні фази мають феромагнітні властивості. Такі ферити важких металів на відміну від гідроксидів не розчиняються в розбавлених розчинах сильних мінеральних кислот і лугів при звичайній температурі. Це обумовлено особливою будовою їх кристалічної решітки шпінельного типу [15]. Крім того, спостерігаються піки, які відносяться до фази оксигідроксида феруму – нікелю, а саме нікелевого лимоніту  $\text{Fe}(\text{Ni})\text{O}(\text{OH})$  з параметром кристалічної решітки  $a=2,96 \text{ \AA}$  та піки фази сульфату натрію  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  з  $a=5,84 \text{ \AA}$ .





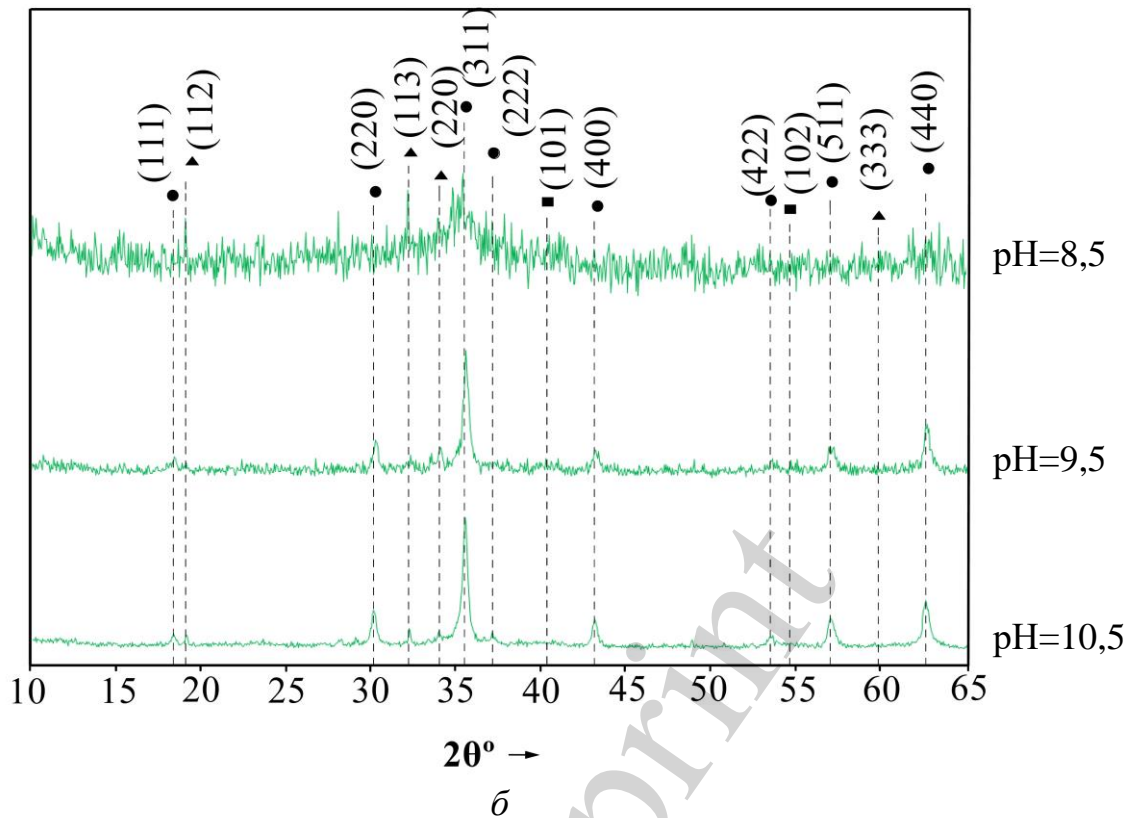


Рис. 6. Дифрактограми осадів феритизації, які отримані при різних рН реакційної суміші: *a* – термічна; *б* – електромагнітна імпульсна активація: ● –  $\text{Fe}_2(\text{Fe},\text{Ni},\text{Cu},\text{Zn})\text{O}_4$ ; ▲ –  $(\text{FeNi})\text{O}(\text{OH})$ ; ■ –  $\text{Na}_2\text{SO}_4$

Результати кількісного фазового аналізу зразків осадів (рис. 7) показали, що підвищення величини рН вихідного розчину призводить до збільшення феритної фази в осадах: при термічному способі активації на 24,02 %, електромагнітному імпульсному – на 36,7 %. Це, в свою чергу, сприяє зменшенню фаз нікелевого лимоніту  $\text{Fe}(\text{Ni})\text{O}(\text{OH})$  на 19,06 і 27,17 %, відповідно, при термічній і електромагнітній імпульсній активації, а також сульфату натрію  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  на 5,36 % і 9,53 %, відповідно. Слід відзначити, що в зразках при різних способах активації і рН=10,5 ідентифіковані однакові фази, а їх кількісний вміст майже однаковий, різниця не перевищує 1,0 %.

Дані структурного аналізу зразків осадів добре корелюють з результатами сканувальної електронної мікроскопії зразків феритних осадів [22], які були отримані при різних способах активації процесу феритизації та рН 10. Ці зразки містять кристали неправильної сферичної форми в поровому просторі, а отже мають кращу сорбційну здатність як до іонів важких металів, так і до органічних речовин. Крім того, отримані речовини мають мікропори, які утворюються в процесі отримання феритів [15].

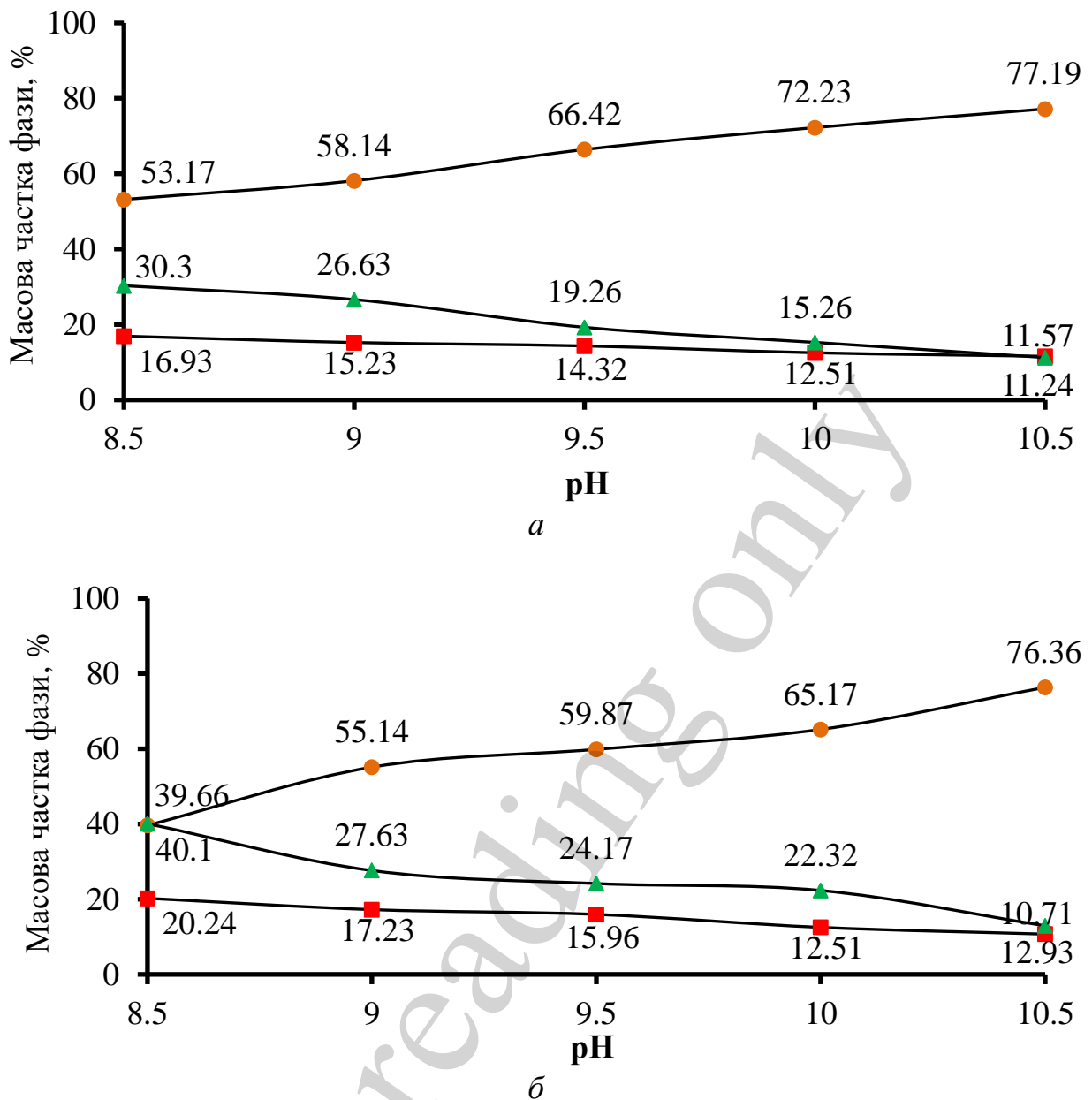


Рис. 7. Кількісний фазовий склад феритних осадів при різних величинах рН: *а* – термічна; *б* – електромагнітна імпульсна активація; ● –  $\text{Ni}_{0.53}\text{Cu}_{0.3}\text{Zn}_{0.17}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ; ▲ –  $(\text{FeNi})\text{O}(\text{OH})$ ; ■ –  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ .

### 6. Обговорення результатів переробки гальванічних шламів

Отримані результати досліджень свідчать про перспективність двостадійної переробки пастоподібних гальванічних шламів. Перша стадія процесу полягає в розчиненні шламу в травильному розчині, друга – в застосуванні енергоощадної гідрофазної феритизації. Експериментально встановлено (рис. 2–5), що залишкові концентрації іонів важких металів, що вилучаються з розчинених шламів незалежно від способу активації феритизації і вихідних концентрацій знижується зі збільшенням величини рН з 8,5 до 9,5. В області рН 9,5÷10,5 залишкові концентрації металів майже не змінні. Очевидно, це пов'язано з тим, що при зростанні рН переважну роль відіграє не сорбція іонів, а кристалізація дисперсних сполук важких металів на поверхні феромагнітних частинок [25]. При цьому на ефективність ви-

лучення іонів суттєво впливає структура та розміри цих частинок. Результатами дослідження (рис. 2–5) встановлено, що процес феритизації забезпечує високий ступінь вилучення іонів важких металів в екологічно безпечні нерозчинні сполуки. Він сягає значень  $99,995 \div 99,997 \%$ ;  $99,589 \div 99,977 \%$ ;  $99,905 \div 99,968 \%$ ;  $99,871 \div 99,942 \%$  для іонів  $\text{Fe}_{\text{зар}}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ , відповідно. При найкращих умовах проведення процесу ( $\text{pH}=10,5$ , вихідна сумарна концентрація металів  $5,23 \text{ г/дм}^3$ ) залишкові концентрації іонів важких металів зменшуються до значень:  $\text{Fe}_{\text{зар}} - 0,1$ ;  $\text{Ni}^{2+} - 0,25$ ;  $\text{Cu}^{2+} - 0,1$ ;  $\text{Zn}^{2+} - 0,1 \text{ мг/дм}^3$ . Якість очищеного розчину відповідає вимогам до води, що використовується на гальванічному виробництві, щодо ГДК зазначених іонів важких металів.

Аналіз структурних досліджень засвідчив (рис. 6), що в зразках осадів, які отримані при термічному і електромагнітному імпульсному способі активації, містяться в основному феритні фази, які мають магнітні властивості. Слід зазначити, що крім утворення феритних фаз в осаді залишаються проміжні твердофазні продукти реакції феритизації – нікелевий лимоніт  $\text{Fe}(\text{Ni})\text{O}(\text{OH})$ . Ідентифікована проміжна фаза  $\text{Fe}(\text{Ni})\text{O}(\text{OH})$  є менш стабільною в порівнянні з феритами металів, але також має феромагнітні властивості [22]. На рентгенограмах виявлені також фази сульфату натрію  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , який знаходиться в осаді у незначній кількості. Його присутність пояснюється тим, що зразки отриманих феритних осадів не піддавалися попередньому промиванню дистильованою водою. Результати досліджень також демонструють, що підвищення величини  $\text{pH}$  вихідної реакційної суміші призводить до збільшення феритної фази  $\text{Ni}_{0,53}\text{Cu}_{0,3}\text{Zn}_{0,17}\text{Fe}_2\text{O}_4$  в осадах і зменшення фаз нікелевого лимоніту  $\text{Fe}(\text{Ni})\text{O}(\text{OH})$  та сульфату натрію  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . Крім того, кількісний фазовий склад феритних осадів, представлений на рис. 7, свідчить про те, що зразки, які отримані при термічній і електромагнітній імпульсній активації і  $\text{pH}=10,5$ , характеризуються максимальним вмістом фази фериту металу  $>76 \%$ . Таким чином, показано вплив одного з основних технологічних параметрів процесу феритизаційної переробки гальванічних шламів – величини  $\text{pH}$  реакційної суміші на ступінь вилучення іонів важких металів та якість осадів феритизації придатних для подальшої утилізації.

Слід зазначити, що важливою перевагою електромагнітного імпульсного способу активації процесу феритизації є його енергоефективність: він дає можливість біль ніж на  $42 \%$  зменшити витрати електроенергії при обробці реакційної суміші в порівнянні з термічною активацією [22]. При цьому електромагнітний імпульсний спосіб активації не погіршує ступінь вилучення іонів важких металів з реакційної суміші та призводить до утворення осаду з високою кристалічністю структури.

Слід зазначити, що запропонований в цій роботі універсальний метод переробки гальванічних шламів має певні обмеження, які накладає різний якісний та кількісний склад шламу на певному гальванічному виробництві. Це несуттєво впливає на ступінь вилучення важких металів при визначених в цьому дослідженні величинах  $\text{pH}$ , але може впливати на якість утворених феритних осадів для їх подальшого корисного використання.

В подальшому доцільним є дослідження впливу інших технологічних параметрів процесу феритизації з використанням електромагнітної імпульсної активації на якість переробки гальванічних шламів.

## 7. Висновки

1. В результаті експериментальних досліджень розроблено двостадійну переробку шламів, утворених в результаті нейтралізації стічних вод гальванічного виробництва, переведенням їх у рідку фазу та подальшою гідрофазною феритизацією. Встановлено можливість розчинення пастоподібного гальванічного шламу у відходах гальванічного виробництва. В залежності від сумарних концентрацій важких металів в реакційній суміші в діапазоні  $5 \div 20$  г/дм<sup>3</sup>, сірчано-кислотний травильний розчин слід розбавляти в 3 і 10 раз для переведення шламу в рідку фазу з подальшою її феритизацією. рН утвореного розчину знаходився в межах  $4,5 \div 5$ .

2. Визначено вплив величини рН реакційної суміші на ступінь вилучення іонів важких металів в процесі феритизаційної переробки гальванічних шламів. Встановлено, що зі збільшенням величини рН від 8,5 до 10,5 залишкові концентрації іонів важких металів знижується до значень  $0,1 \div 0,25$  мг/дм<sup>3</sup>; ступінь їх вилучення з реакційної суміші становить 99,9 %. Очищена таким чином вода придатна для повторного використання на гальванічному виробництві згідно граничних допустимих концентрацій іонів важких металів.

3. Досліджено структурні особливості отриманих осадів, в яких ідентифіковано фази: феритів металів складу  $Ni_{0,53}Cu_{0,3}Zn_{0,17}Fe_2O_4$ , оксигідроксиду феруму-нікелю  $(FeNi)O(OH)$  та сульфату натрію  $Na_2SO_4$ . Встановлено, що підвищення величини рН вихідної реакційної суміші призводить до збільшення феритних фаз в осадах. Встановлено, що при рН=10,5 в зразках виявлені фази, які характеризуються максимальним вмістом фаз феритів важких металів – понад 76 %.

## Подяка

Автори вдячні за фінансову підтримку науково-дослідного проекту Київського національного університету будівництва і архітектури 5 ДБ-2021 з виконання наукових досліджень і розробок, які здійснюються за підтримки МОН України.

## Література

1. Zueva, S., Ferella, F., Ippolito, N. M., Ruduka, E., De Michelis, I. (2021). Wastewater Treatment from Galvanization Industry with Zinc recovery. E3S Web of Conferences, 247, 01064. doi: <https://doi.org/10.1051/e3sconf/202124701064>
2. Челноков, А. А., Ющенко, Л. Ф., Жмыков, И. Н., Юращик, К. К. (2018). Обращение с отходами. Минск: Вышэйшая школа, 457. URL: <https://vshph.com/upload/inf/978-985-06-2865-7.pdf>
3. Marcus, M.-I., Vlad, M., Deak, G., Moncea, A., Panait, A.-M., Movileanu, G. (2020). Thermal Stability of Inorganic Pigments Synthesized from Galvanic Sludge. Revista de Chimie, 71 (8), 13–20. doi: <https://doi.org/10.37358/rc.20.8.8274>

4. Vitkalova, I. A., Uvarova, A. S., Pikalov, E. S., Selivanov, O. G. (2020). Lanthanum oxide application for modifying the properties of chemically resistant ceramics produced with Galvanic Sludge additive. *International Journal of Emerging Trends in Engineering Research*, 8 (8), 4544–4547. doi: <https://doi.org/10.30534/ijeter/2020/81882020>
5. Tsvetkov, M. P., Milanova, M. M., Cherkezova-Zheleva, Z. P., Tsoncheva, T. S., Zaharieva, J. T., Abrashev, M. V., Mitov, I. G. (2021). Catalytic and photocatalytic properties of zinc-nickel ferrites. *Journal of Chemical Sciences*, 133 (1). doi: <https://doi.org/10.1007/s12039-020-01882-2>
6. Kochetov, G., Kovalchuk, O., Samchenko, D. (2020). Development of technology of utilization of products of ferritization processing of galvanic waste in the composition of alkaline cements. *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*, 5 (10 (107)), 6–13. doi: <https://doi.org/10.15587/1729-4061.2020.215129>
7. Bocanegra, J. J. C., Mora, E. E., González, G. I. C. (2019). Galvanic sludges: Effectiveness of red clay ceramics in the retention of heavy metals and effects on their technical properties. *Environmental Technology & Innovation*, 16, 100459. doi: <https://doi.org/10.1016/j.eti.2019.100459>
8. Kolosova, A., Pikalov, E., Selivanov, O. (2020). Ceramic Bricks Production Basing on Low-Plasticity Clay and Galvanic Sludge Addition. *Advances in Intelligent Systems and Computing*, 426–431. doi: [https://doi.org/10.1007/978-3-030-57453-6\\_39](https://doi.org/10.1007/978-3-030-57453-6_39)
9. Villamarin-Barriga, E., Canacuan, J., Londoño-Larrea, P., Solís, H., De La Rosa, A., Saldarriaga, J. F., Montero, C. (2020). Catalytic Cracking of Heavy Crude Oil over Iron-Based Catalyst Obtained from Galvanic Industry Wastes. *Catalysts*, 10 (7), 736. doi: <https://doi.org/10.3390/catal10070736>
10. Krivenko, P., Kovalchuk, O., Pasko, A. (2018). Utilization of Industrial Waste Water Treatment Residues in Alkali Activated Cement and Concretes. *Key Engineering Materials*, 761, 35–38. doi: <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/kem.761.35>
11. Makovskaya, O. Y., Kostromin, K. S. (2019). Leaching of Non-Ferrous Metals from Galvanic Sludges. *Materials Science Forum*, 946, 591–595. doi: <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/msf.946.591>
12. Vilarinho, C., Teixeira, J., Araújo, J., Carvalho, J. (2017). Effect of Time and Acid Concentration on Metal Extraction From Galvanic Sludges. *Volume 14: Emerging Technologies; Materials: Genetics to Structures; Safety Engineering and Risk Analysis*. doi: <https://doi.org/10.1115/imece2017-71370>
13. Zhang, J., Gao, X., Ma, D., He, S., Du, B., Yang, W. et. al. (2021). Copper ferrite heterojunction coatings empower polyetheretherketone implant with multimodal bactericidal functions and boosted osteogenicity through synergistic photo/Fenton-therapy. *Chemical Engineering Journal*, 422, 130094. doi: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.130094>
14. Zhang, Y., He, H., Wang, H., Chen, G., An, X., Wang, Y. (2021). Evolution of microstructure and mechanical properties of 9Cr ferrite/martensite steels with different Si content after long-term aging at 550 °C. *Journal of Alloys and Compounds*, 873, 159817. doi: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.159817>

15. Zhou, X., Wang, J., Zhou, L., Wang, Y., Yao, D. (2021). Structure, magnetic and microwave absorption properties of NiZnMn ferrite ceramics. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 534, 168043. doi: <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2021.168043>
16. Ying, Y., Xiong, X., Wang, N., Zheng, J., Yu, J., Li, W. et. al. (2021). Low temperature sintered MnZn ferrites for power applications at the frequency of 1 MHz. *Journal of the European Ceramic Society*, 41 (12), 5924–5930. doi: <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2021.05.013>
17. Frolova, L. A. (2018). The mechanism of nickel ferrite formation by glow discharge effect. *Applied Nanoscience*, 9 (5), 845–852. doi: <https://doi.org/10.1007/s13204-018-0767-z>
18. Khabarov, Y., Veshnyakov, V., Kuzyakov, N., Pankina, G. (2017). The Interaction of Iron(II) Cations with Chromate Anions in the Presence of Lignosulfonates. 17th International Multidisciplinary Scientific GeoConference SGEM2017, Energy and Clean Technologies. doi: <https://doi.org/10.5593/sgem2017h/43/s18.031>
19. 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. URL: <http://oaji.net/articles/2017/1954-1513764539.pdf>
20. John, M., Heuss-Aßbichler, S., Tandon, K., Ullrich, A. (2019). Recovery of Ag and Au from synthetic and industrial wastewater by 2-step ferritization and Lt-delafoosite process via precipitation. *Journal of Water Process Engineering*, 30, 100532. doi: <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2017.12.001>
21. Yemchura, B., Kochetov, G., Samchenko, D., Prikhna, T. (2021). Ferritization-Based Treatment of Zinc-Containing Wastewater Flows: Influence of Aeration Rates. *Environmental Science and Engineering*, 171–176. doi: [https://doi.org/10.1007/978-3-030-51210-1\\_29](https://doi.org/10.1007/978-3-030-51210-1_29)
22. Kochetov, G., Prikhna, T., Samchenko, D., Kovalchuk, O. (2019). Development of ferritization processing of galvanic waste involving the energy-saving electromagnetic pulse activation of the process. *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*, 6 (10 (102)), 6–14. doi: <https://doi.org/10.15587/1729-4061.2019.184179>
23. Yemchura, B., Kochetov, G., Samchenko, D. (2018). Ferrit cleaning of waste water from zinc ions: influence of aeration rate. *Problems of Water Supply, Sewerage and Hydraulic*, 30, 14–22. doi: <https://doi.org/10.32347/2524-0021.2018.30.14-22>
24. McIllece, J. J. (2018). On Generalized Variance Functions for Sample Means and Medians. *JSM 2018 - Survey Research Methods Section*, 584–594. URL: <https://www.bls.gov/osmr/research-papers/2018/pdf/st180080.pdf>
25. Kochetov, G., Prikhna, T., Samchenko, D., Prysiazhna, O., Monastyrov, M., Mosshchil, V., Mamalis, A. (2021). Resource-efficient ferritization treatment for concentrated wastewater from electroplating production with aftertreatment by nanosorbents. *Nanotechnology Perceptions*, 17, 9–18. doi: <https://doi.org/10.4024/n22ko20a.ntp.17.01>