

Встановлення раціональних параметрів переробки відпрацьованих травильних розчинів феритизацією з використанням змінних магнітних полів

Г. М. Кочетов, Д. М. Самченко, О. В. Ластівка, Д. О. Дереча

Представлені результати досліджень із застосування методу феритизації для комплексної очистки відпрацьованих травильних розчинів. Особливістю роботи є використання енергоощадної активації процесу змінними магнітними полями. Показані її переваги порівнянні з традиційною термічною активацією. Вивчено вплив амплітуди магнітної індукції та ключових технологічних параметрів феритизації на якість очищення травильного розчину. Досліджено якісний і кількісний склад осадів, отриманих після феритизації травильних розчинів.

Відпрацьовані травильні розчини є великотоннажними відходами промислових підприємств. Вони містять шкідливі забруднення, які згубно впливають на довкілля. Перспективною є переробка цих розчинів з отриманням цінних товарних продуктів.

Встановлено, що при оптимальному значенні амплітуди магнітної індукції 0,1 Тл ступінь вилучення іонів феруму із розчину сягає значення 99,99 %. Визначені найкращі значення основних технологічних параметрів процесу: концентрації іонів феруму в реакційній суміші 6,6 г/дм³; рН 11,5; тривалості феритизації 15 хв. Залишкова концентрація іонів феруму в очищених розчинах не перевищує 0,3 мг/дм³. Отже, згідно норм діючих стандартів, їх можна повторно використовувати на виробництві. Порівняльний аналіз свідчить про переваги електромагнітної активації реакційної суміші. Методом рентгенофазового аналізу в осадах феритизації виявлені фази магнетиту Fe₃O₄ та моногідрата феруму δ – FeOOH. Встановлено, що при амплітуді 0,1 Тл осад містить тільки магнетит. Результати дослідження свідчать про можливість подальшого використання осадів для виготовлення важливих феромагнітних речовин.

Використання удосконаленого феритизаційного процесу на виробництві дозволить досягнути менших енерговитрат в порівнянні з відомими технологіями переробки.

Ключові слова: травильні розчини, переробка відходів, феритизація, електромагнітна активація, феритні осади, магнетит.

1. Вступ

Більшість країн світу приділяють значну увагу скороченню викидів шкідливих речовин у навколишнє середовище. Промислові підприємства, і особливо гальванічні виробництва є одним з найбільш небезпечних джерел забруднення в результаті утворення значних обсягів токсичних відходів, які містять сполуки важких металів. Джерелами забруднення в гальванічному виробництві є не тільки промивні стічні води, але і відпрацьовані висококонцентровані розчини. Ці рідкі

відходи за обсягом становлять $10 \div 15$ % від загальної кількості стічних вод, а за вмістом забруднень важкими металами сягають 70 % [1]. Слід зазначити, що обсяги розчинів після операцій травлення металів складають 85 % від загального об'єму висококонцентрованих стічних вод на гальванічних виробництвах [2].

Травильні розчини утворюються у результаті обробки поверхні металевих виробів кислотами з метою їх очистки від окалини та іржі [3]. Щорічно на промислових підприємствах Східної Європи утворюється сотні мільйонів тон відпрацьованих висококонцентрованих травильних розчинів, які підлягають знешкодженню та переробці [4]. Відпрацьований кислотний травильний розчин в залежності від складу і умов обробки сталевих деталей містить до 300 г/дм^3 FeSO_4 [5]. В результаті із недостатньо очищеними гальванічними стічними водами в водні об'єкти щороку потрапляють тисячі тон токсичних феровмісних сполук. Іони феруму мають високу міграційну рухомість, здатність акумулюватися в живих організмах та викликати різноманітні фізіологічні порушення [6]. Крім того, травильні розчини відносяться 2–3 класу небезпеки, їх нейтралізація та захоронення потребує значних затрат [7].

Тому актуальним є удосконалення та розробка ефективних методів переробки травильних токсичних розчинів з утилізацією важких металів. Розробка та впровадження на промислових підприємствах новітніх технологій дозволять знизити витрати на зберігання небезпечних відходів, підвищити економічність виробництва завдяки утилізації відходів та понизити навантаження на екосистему.

2. Аналіз літературних даних та постановка проблеми

Існують два основних напрямки переробки відпрацьованих розчинів травлення сталевих поверхонь: регенерація цих розчинів та вилучення іонів феруму у вигляді твердофазних хімічно стійких сполук [8]. Якщо на виробництві вказані вище методи переробки не передбачені, ці відходи направляють на спеціалізовані підприємства для їх подальшого знешкодження та утилізації.

Відомий спосіб регенерації відпрацьованих травильних розчинів, який оснований на їх охолодженні в кристалізаторі ізогідричного типу [9]. Кристали сульфату феруму відокремлюють, а регенований розчин повертають в технологічний процес. Проте спосіб регенерації [9] вимагає застосування багатостадійних процесів, високих витрат електроенергії, капітальних вкладень та ретельного контролю за чистотою отриманого розчину.

Також існує спосіб переробки травильних розчинів шляхом їх термічної обробки при температурі більш ніж $900 \text{ }^\circ\text{C}$ із використанням тетраборату і силікату натрію [10]. В результаті такої обробки утворюються хімічно стійкі продукти, які можуть використовуватися для подальшої утилізації. Недоліками цього методу є значні енерговитрати і використання спеціального технологічного обладнання.

Відомий електродіалізний метод переробки відпрацьованих травильних розчинів з отриманням металічного заліза та розчину сірчаної кислоти [11]. Але техніко-економічні показники цього методу виявилися незадовільними для використання в промисловості. Метод регенерації травильних розчинів подвійним

електролізом з утворенням ртутної амальгами [12] не знайшов поширення на виробництвах через його значні енергозатрати.

Один із методів переробки травильних розчинів передбачає використання іонообмінної сорбції [13]. Проте цей процес потребує використання подвійної кількості реагентів для регенерації іонообмінних смол в порівнянні з масою компонентів, що вилучаються в цьому процесі. Крім того, на процес сорбції суттєво впливає наявність у відпрацьованих розчинах органічних домішок.

Серед численних методів переробки травильних розчинів найбільш поширеним є реагентний метод [14]. Іони феруму осаджують у вигляді малорозчинного осаду при додаванні NaOH, Na₂CO₃, або більш дешевого Ca(OH)₂. Проте використання Ca(OH)₂ в процесі очищення сприяє утворенню великої кількості шламу, який не підлягає подальшій утилізації. Крім того, при зберіганні шламу на відкритих звалищах через розчинення гідроксидів під впливом атмосферних опадів іони феруму вилугуюються в ґрунт та водойми.

Більш перспективним є метод переробки травильних розчинів з отриманням оксидних сполук феруму – магнетиту Fe₃O₄, гематиту α – Fe₂O₃, маггеміту γ – Fe₂O₃. Ці оксидні сполуки мають кристалічну структуру та швидко седиментують в процесі переробки, а їх об'єм та вологість значно нижчі ніж у гідроксидів феруму [14]. Одним із перспективних методів такої переробки травильних розчинів є метод гідрофазної феритизації [15]. Суть цього методу полягає у створенні в відпрацьованих сірчаноокислотних травильних розчинах умов, які сприяють швидкому формуванню дисперсних хімічно стійких речовин з магнітними властивостями [16]. Перебіг процесу гідрофазної феритизації залежить від наступних технологічних параметрів: концентрації іонів феруму, значення рН, температури, тривалості процесу та витрати окисника. Недоліками гідрофазної феритизації є висока енерговитратність, оскільки вона здійснюється при температурах вище 75 °С [17]. У роботі [18] показано, що альтернативою термічній гідрофазній феритизації є активація процесу змінними магнітними полями (ЗМП активація) при кімнатних температурах. Дослідження проводились при високій амплітуді магнітної індукції (0,3 Тл), що призводить до значних розходів електричної енергії для активації реакційної суміші в процесі феритизації. Це дозволяє стверджувати, що доцільним є проведення дослідження, які спрямовані на зниження значення амплітуди магнітної індукції із забезпеченням високої якості очищення розчинів від іонів важких металів. Така активація реакційної суміші дозволить суттєво підвищити енергоефективність феритизаційного процесу.

3. Мета та задачі досліджень

Метою роботи є встановлення найкращих технологічних параметрів феритизаційної переробки сірчаноокислих травильних розчинів з використанням електромагнітної активації. Це дасть можливість збільшити енергоефективність процесу, підвищити якість очищення відпрацьованих розчинів та отримати осади, здатні до утилізації.

Для досягнення мети були поставлені такі завдання:

– експериментально визначити вплив амплітуди магнітної індукції в процесі феритизації з використанням ЗМП активації на ступінь вилучення іонів феруму із відпрацьованого травильного розчину;

– встановити залежності основних технологічних характеристик процесу феритизації від ефективності вилучення іонів феруму та провести порівняння отриманих величин при різних способах активації реакційної суміші;

– дослідити фазовий склад осадів феритизації відпрацьованих травильних розчинів та можливість їх подальшої утилізації.

4. Матеріали та методи досліджень

Об'єктом дослідженням був відпрацьований сірчаноокислотний розчин травлення сталевих деталей отриманий на одного з провідних промислових підприємств України. Основні характеристики цього відходу гальванічного виробництва представлено в табл. 1.

Таблиця 1

Склад відпрацьованих сірчаноокислотних травильних розчинів

FeSO ₄ , г/дм ³	H ₂ SO ₄ , г/дм ³	pH	Завислі речовини, г/дм ³	Колір
126,5	21,0	1,41	0,35	коричневий

Процес феритизації досліджувався при вихідних концентраціях іонів феруму, які змінювались в межах 6,6÷46,6 г/дм³. Для досягнення певних значень концентрацій травильний розчин розбавлявся технічною водою. Процес феритизації розчинів вивчали в інтервалі pH 8,5÷11,5. Коригування pH провадили 25 %-им розчином гідроксиду натрію. Тривалість проведення процесу феритизації змінювалась в межах від 5 до 30 хв. Часткове окислення Fe²⁺ в Fe³⁺ здійснювалось аерацією реакційної суміші киснем повітря зі швидкістю 0,15 м³/год.

Досліджувався процес феритизаційної переробки відпрацьованих травильних розчинів, як з традиційною термічною активацією реакційної суміші при температурі 75 °С [19], так і з ЗМП активацією реакційної суміші при кімнатній температурі. Схема установки з робочим об'ємом реактора 1 дм³ зображена на рис. 1. Для створення ЗМП було розроблено керований генератор прямокутних імпульсів на основі плати мікроконтролера ATmega328p (Франція). Вихідна напруга імпульсів на 8 цифрових виходах плати контролера становила 5 В, максимальний струм 20 мА.

Зміна амплітуди магнітної індукції в робочій зоні установки проводилося блоком живлення UTP3305C (Україна) через інтерфейс RS – 232 в діапазонах значень 0,02...0,1 Тл. Сталими були інші параметри експерименту генерації ЗМП: частота імпульсів 1 Гц, період між імпульсами 100 мс, тривалість імпульсу 1000 мс.

Залишкові концентрації іонів феруму після переробки відпрацьованих травильних розчинів визначалися на спектрофотометрі DR3900 (США). Величину pH реакційної суміші в процесі феритизації контролювали на pH – метрі PL – 700AL (Польща).

Зневоднений на центрифугі СМ–5 (Україна) при факторі розділення 3600 протягом 2 хв феритний осад висушувався при температурі 105 °С протягом доби в електросушильній шафі СНОЛ 67/350 (Україна). Фазовий аналіз порошку висушених феритних осадів здійснювався методом рентгенівської дифракції в покроковому режимі з $\text{Cu-K}\alpha$ випромінюванням на дифрактометрі Ultima IV (Японія). Зйомка проводилась в інтервалі кутів 2θ 6...65° з кроком сканування 0,05° та часом експозиції в точці 2 с.

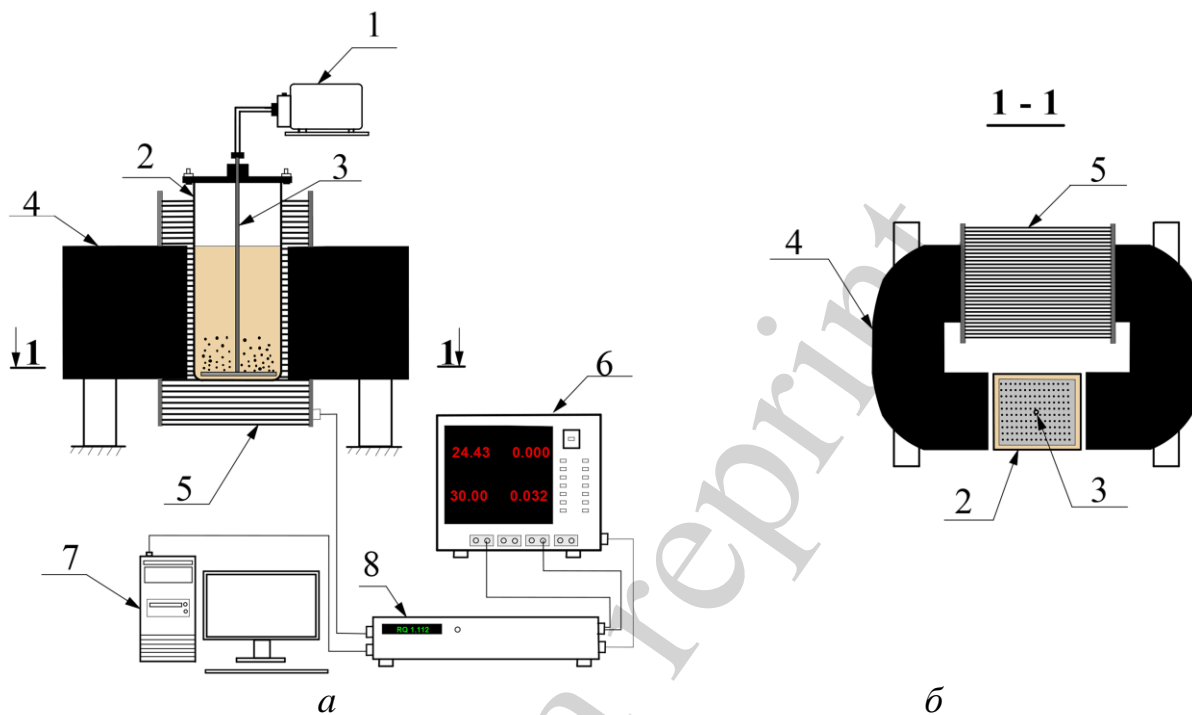


Рис. 1. Лабораторна установка з переробки травильних розчинів феритизацією: *а* – загальний вигляд; *б* – розріз 1 – 1; 1 – компресор; 2 – ємність з реакційною сумішшю; 3 – аератор; 4 – сталевий сердечник; 5 – електромагнітна котушка; 6 – джерело живлення; 7 – комп’ютер; 8 – електронний блок корпус

Оцінка дисперсії та границь похибок експериментів з визначення залишкових концентрацій іонів феруму після процесу феритизації проводились за методикою [20] при довірчій імовірності 0,95.

5. Результати досліджень енергоощадної переробки відпрацьованих сірчанокислотних розчинів травлення сталевих поверхонь

5.1. Визначення впливу амплітуди магнітної індукції при активації реакційної суміші на ступінь вилучення іонів феруму

В центрі уваги цього етапу досліджень був один із найважливіших параметрів генерації імпульсних розрядів в процесі ЗМП активації реакційної суміші – амплітуда магнітної індукції.

Результати дослідження впливу амплітуди магнітної індукції при активації реакційної суміші на ефективність вилучення іонів феруму феритизацією наве-

дено в табл. 2. Величина рН вихідної реакційної суміші в цих експериментах була 11,5, процес феритизації відбувався протягом 15 хв.

Таблиця 2

Ефективність вилучення іонів феруму з відпрацьованих травильних розчинів феритизацією з використанням ЗМП активації

№ серії дослідів	Амплітуда магнітної індукції, Тл	Концентрація іонів феруму, мг/дм ³		
		До очистки	Після очистки	Ступінь вилучення (α), %
1	0,02	16600	1,38	99,9916
2	0,04		1,32	99,9920
3	0,06		1,27	99,9924
4	0,08		1,22	99,9926
5	0,1		0,78	99,9953

Аналіз табл. 2 свідчить про те, що залишкові концентрації феруму після феритизації знаходяться в межах $0,78 \div 1,38$ мг/дм³. Слід зазначити, що підвищення значення амплітуди магнітної індукції з 0,02 до 0,1 Тл призводить до зниження залишкової концентрації іонів феруму в очищеному розчині.

Встановлено, що після проведення феритизації отримано розчини, що задовольняють вимогам води для скиду до систем централізованого водовідведення щодо гранично допустимих концентрацій іонів феруму – 3 мг/дм³.

З огляду на це, на наступному етапі досліджень доцільно вирішити задачу досягнення якості очищення розчину для повторного його використання на виробництві згідно вимог діючих нормативів щодо іонів феруму – 0,3 мг/дм³. Для цього слід було відпрацювати технологічні параметри проведення процесу феритизації для досягнення поставлених вимог.

5. 2. Визначення основних технологічних параметрів процесу феритизації

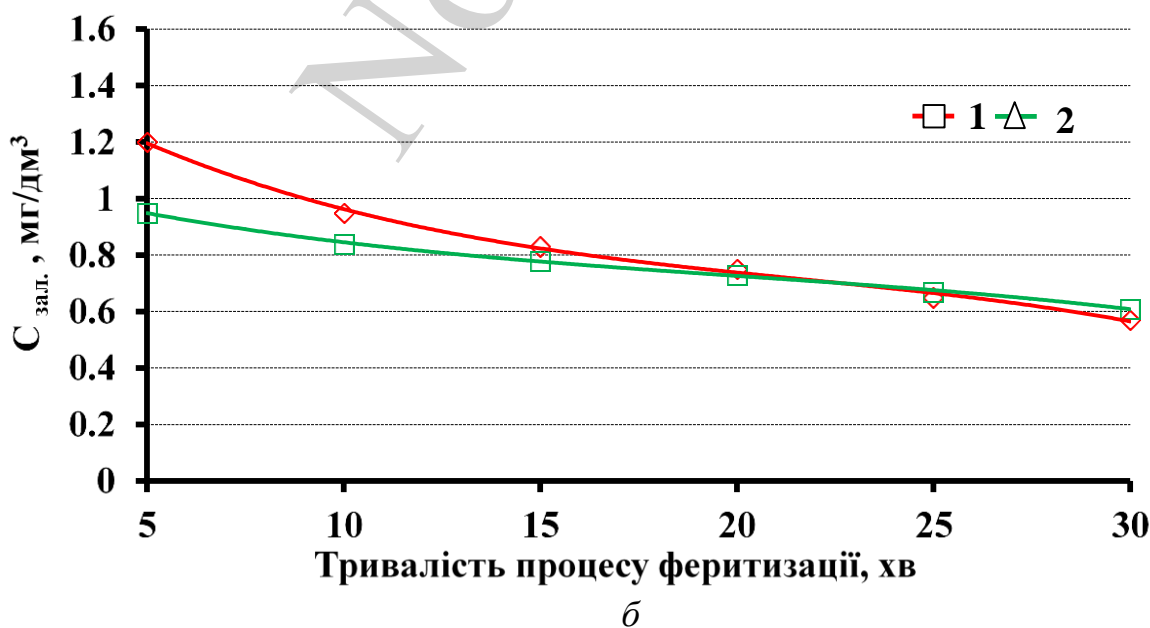
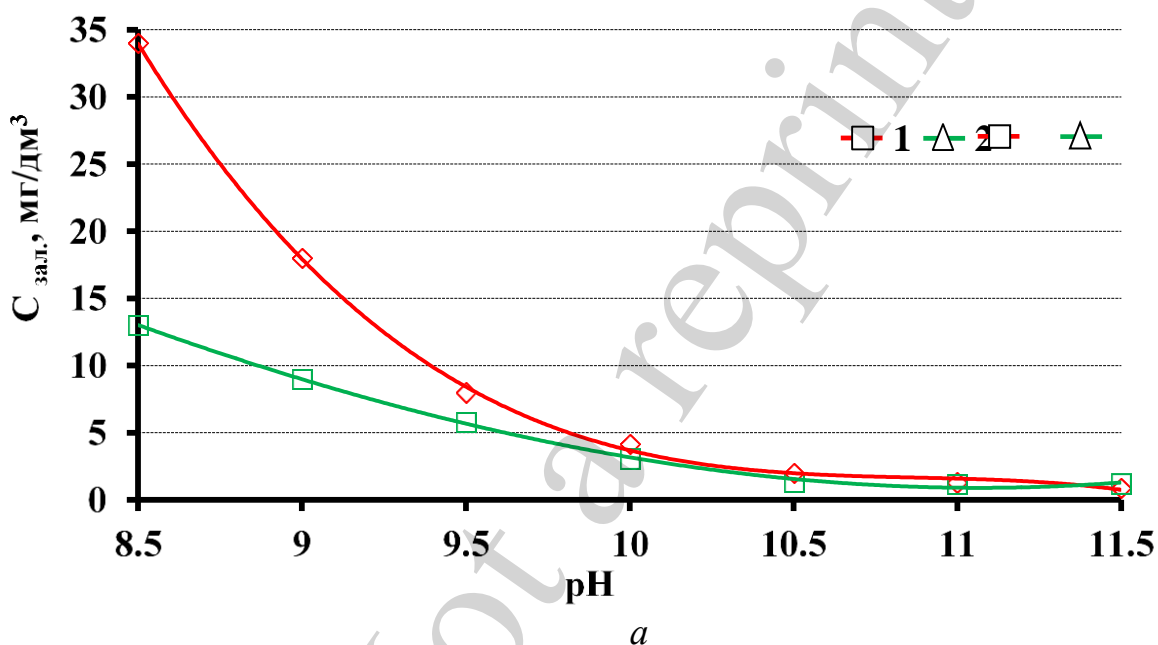
Проведені дослідження впливу ключових параметрів процесу феритизації – величини рН, тривалості процесу феритизації та вихідної концентрації іонів феруму на ступінь вилучення іонів феруму. Отримані дані для процесу феритизації з використанням ЗМП порівнювали з відповідним при традиційній термічній активації. Результати експериментів з феритизації при різних величинах рН реакційної суміші наведено на рис. 2, а. Сталими в цій серії експериментів залишалися: концентрація іонів феруму в реакційній суміші 16,6 г/дм³ та тривалість процесу 15 хв. На основі досліджень процесу феритизації ЗМП активації була вибрана амплітуда магнітного поля 0,1 Тл.

Одержані значення залишкових концентрацій іонів феруму в очищеному розчині (рис. 2, а), свідчать про те, що ступінь очищення розчинів підвищується зі збільшенням величини рН. При значенні рН 11,5 досягається найменша концентрація іонів феруму в очищеному розчині 0,78 мг/дм³. Така якість очищеного розчину відповідає вимогам до стічної води, щодо скидання до системи централізованого водовідведення.

Результати експериментів з ефективності вилучення іонів феруму при різних тривалості процесу феритизації наведено на рис. 2, б. Значення рН реакційної суміші в цій серії дослідів становило 11,5. Наведені результати досліджень рис. 2, б показують, що залишковий вміст іонів феруму зменшується з підвищенням тривалості процесу переробки розчину і досягає значення 0,57 мг/дм³ після 30 хв феритизації.

Важливим також було дослідження залежності ефективності вилучення іонів феруму від їх вихідної концентрації в реакційній суміші (рис. 2, в). Під час цих експериментів сталими залишалися величина рН 11,5 та час проведення процесу 15 хв. Концентрація іонів феруму в реакційній суміші змінювалась в межах 6,6÷46,6 г/дм³.

Апроксимуючі криві залежностей (рис. 2, а–в) отримані з вірогідністю апроксимації R^2 , яка змінюється в діапазоні від 0,996 до 0,999.



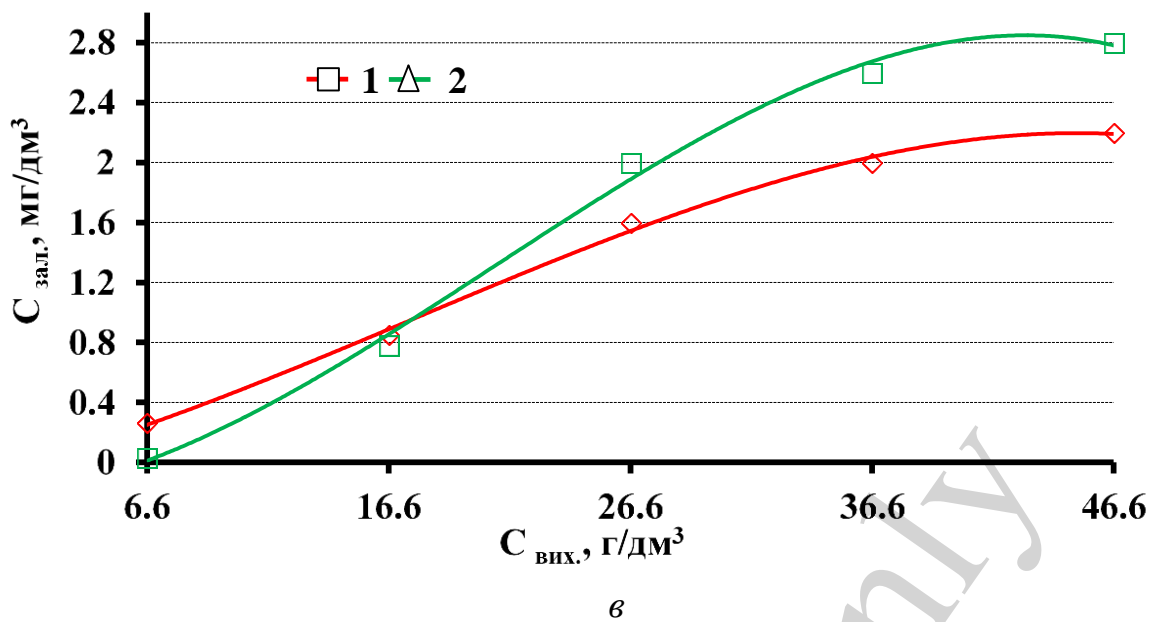


Рис. 2. Залежності залишкових концентрацій $C_{\text{зал.}}$ іонів феруму в очищеному розчині від: a – величини рН, b – тривалості процесу феритизації, v – вихідної концентрації іонів феруму $C_{\text{вих.}}$ в реакційній суміші; активація: 1 – термічна; 2 – змінними магнітними полями

Слід зазначити, що при вихідній концентрації іонів феруму $6,6 \text{ г/дм}^3$ очищену воду після феритизації можна повторно використовувати на виробництві, оскільки вода задовольняє вимогам вмісту іонів феруму – менш ніж $0,3 \text{ мг/дм}^3$.

5. 3. Дослідження фазового складу феритних осадів

В процесі феритизації при різних способах її активації в реакційній суміші формується дисперсна суспензія, яка в подальшому кристалізується з утворенням, головним чином, щільних феритних структур. Досліджувався якісний і кількісний склад осадів феритизації реакційної суміші з амплітудою магнітної індукції $0,02 \div 0,1 \text{ Тл}$. Якість очищення розчину порівнювалось з відповідною для феритизації з термічною активацією. Як видно з рис. 3 зразок осаду, який отриманий при амплітуді магнітної індукції $0,1 \text{ Тл}$ має більш високий ступінь кристалічності структури.

В досліджуваних зразках ідентифіковано феромагнітні фази магнетиту Fe_3O_4 та моногідрата феруму $\delta - \text{FeOOH}$ з параметрами решітки $8,36$ і $2,95 \text{ \AA}$, відповідно.

Результати кількісного фазового складу зразків осадів (табл. 3) показали, що підвищення амплітуди магнітної індукції з $0,02$ до $0,1 \text{ Тл}$ призводить до зростання кількості Fe_3O_4 з 81 до 100% . Це в свою чергу відповідно зменшує кількість фази $\delta - \text{FeOOH}$.

Слід відмітити, що якісний і кількісний склад осаду, який отримано при амплітуді магнітної індукції в $0,1 \text{ Тл}$ ідентичний зразку при з термічною активацією феритизації.

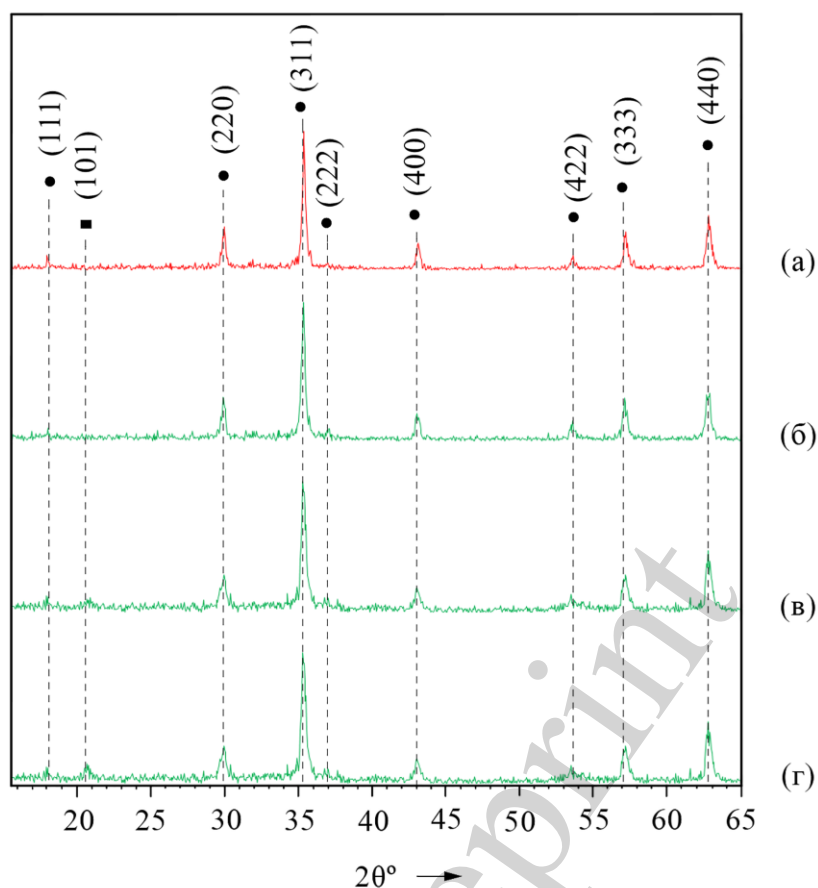


Рис. 3. Дифрактограми осадів феритизації, які отримані при: а – термічній, б-г – змінними магнітними полями активації; амплітуда магнітної індукції: б – 0,1; в – 0,06; г – 0,02 Тл; ● – Fe_3O_4 ; ■ – $\delta\text{-FeOОН}$

Таблиця 3
Кількісний фазовий склад феритних осадів

№ зразка осаду	Спосіб активації реакційної суміші в процесі феритизації	Амплітуда магнітної індукції, Тл	Вміст фази, %	
			Fe_3O_4	$\delta\text{-FeOОН}$
1	Термічний	–	100,0	–
2		0,1	100,0	–
3	ЗМП	0,06	89,9	10,1
4		0,02	81,0	19,0

6. Обговорення результатів переробки відпрацьованих травильних розчинів феритизаційним методом

Досліджено удосконалену технологію феритизаційної переробки відпрацьованих травильних розчинів. Аналіз проведених експериментів свідчить про перспективність енергоощадної активації процесу феритизації ЗМП. В результаті проведених експериментів з вибору оптимальних значень амплітуди магнітної індукції в робочій зоні феритизаційної установки встановлено, що залишкові концентрації іонів феруму знижується зі збільшенням значення амплітуди маг-

нітної індукції (табл. 2). Це очевидно пов'язано з тим, що при підвищенні амплітуди магнітної індукції зменшується енергія активації феритизаційного процесу. При амплітуді магнітної індукції 0,1 Тл ступінь вилучення іонів феруму складає 99,99 %. Виявлені закономірності обробки відпрацьованих розчинів ЗМП активації, дозволяють стверджувати, що подальше підвищення амплітуди магнітної індукції суттєво не впливає на ступінь вилучення іонів феруму.

Визначено вплив найважливіших технологічних параметрів процесу феритизації – величини рН, тривалості процесу феритизації та вихідної концентрації іонів феруму на якість очищення відпрацьованих травильних розчинів. Проведено порівняльний аналіз використання різних способів активації реакційної суміші в процесі феритизації. В результаті проведених досліджень (рис. 2, а) встановлено, що підвищення рН від 8,5 до 11,5 реакційної суміші суттєво впливає на ступінь вилучення іонів феруму для обох процесів феритизації. Залишкові концентрації цих іонів мають близькі величини при обох способах активації реакційної суміші: 0,85 і 0,78 мг/дм³ при термічній та ЗМП, відповідно. Це пояснюється тим, що при зростанні рН переважну роль відіграє не сорбція іонів, а кристалізація дисперсних сполук важких металів на поверхні феромагнітних частинок [21]. Найкращою умовою проведення феритизації щодо величини рН реакційної суміші слід вважати значення 11,5, оскільки подальше підвищення рН не впливає на якість очищення води, а тільки приводить до витрати зайвої кількості реагентів.

Визначено також вплив тривалості феритизаційного процесу на ступінь вилучення іонів феруму. При проведенні процесу протягом 15 хв і рН реакційної суміші 11,5 залишкові концентрації цих іонів сягають значень менш ніж 0,85 мг/дм³ при обох способах активації. При збільшенні тривалості процесу якість очищеної води практично не змінюється (рис. 2, б). Таким чином, можна припустити, що переважно протягом 15 хв перебігу процесу феритизації з аерацією реакційної суміші киснем повітря проміжні сполуки руйнуються та переходять у хімічно стійкі феритні фази.

В результаті проведених експериментів встановлено, що вихідна концентрація 6,6 г/дм³ іонів феруму в розчині зменшується до значень 0,26 та 0,03 мг/дм³ при термічній та ЗМП активації феритизації, відповідно (рис. 2, в). Слід зазначити, що залишковий вміст іонів феруму в очищеному розчині при ЗМП активації значно менший порівняно з термічною. Це можна пояснити тим, що при високих вихідних концентраціях іонів феруму (≥ 20 г/дм³) використання ЗМП із запропонованими характеристиками недостатньо для ефективного ініціювання реакції з утворенням феритів зі щільною кристалічною структурою. Тому в процесі такої феритизації значною мірою відбувається утворення проміжних, менш хімічно стійких твердофазних сполук. Слід відмітити, що при вихідній концентрації іонів металу 6,6 г/дм³ якість очищеного розчину, який має вміст іонів феруму відповідає вимогам води, щодо її використання на гальванічному виробництві.

Результати структурних досліджень осадів феритизації добре узгоджуються з даними дослідження основних технологічних параметрів феритизації і дозволяють більш повно зрозуміти процеси, які відбуваються при перебігу феритизації. Аналіз даних цих досліджень свідчить про те (рис. 3, табл. 3), що в зразках осадів, які отримані при ЗМП активації реакційної суміші, міститься фаза

магнетиту Fe_3O_4 , яка має феромагнітні властивості [22]. Слід зазначити, що крім магнетиту в осаді, який отримано при активації суміші з амплітудою магнітної індукції в межах від 0,02 до 0,06 Тл містяться проміжний твердо фазний продукт реакції феритизації – моногідрат феруму δ – FeOOH . Ця фаза є менш стабільною в порівнянні з Fe_3O_4 , але також має магнітні властивості [23]. Результати досліджень також демонструють, що підвищення амплітуди магнітної індукції до 0,1 Тл призводить до формування кристалічної структури осаду, який містить тільки одну фазу – магнетит Fe_3O_4 . Отриманий порошок магнетиту можна використовувати для виготовлення каталізаторів для різних хімічних процесів [24], виробництві литих металевих виробів [25], гнучких теплопровідних систем [26], системах пожежогасіння [27], будівельних матеріалах [28], в'язучих речовинах [29] та ін.

Особливістю запропонованого методу переробки травильного розчину є ЗМП активація процесу феритизації. При цьому значно підвищується енергоефективність процесу переробки відпрацьованих розчинів, оскільки більш ніж на 40 % зменшується витрата електроенергії в порівнянні з термічною активацією процесу [18]. Результати цієї роботи переконливо свідчать про те, що ЗМП активація не погіршує ступінь вилучення іонів феруму з реакційної суміші в порівнянні з традиційним термічним. Крім того, така енергоощадна активація призводить до утворення, головним чином, осаду магнетиту, який легко утилізується.

Дослідження ЗМП активації обмежувалось тільки амплітудою магнітної індукції. З огляду на це в подальшому вважаємо за доцільне дослідження впливу інших режимних характеристик генерації магнітних полів в процесі феритизації для покращення якості переробки травильних розчинів.

7. Висновки

1. В результаті експериментальних досліджень показано перспективність переробки відпрацьованих сірчаноокислотних травильних розчинів феритизацією з ЗМП активацією реакційною суміші. Встановлено, при використанні амплітуди магнітної індукції від 0,02 до 0,1 Тл залишкові концентрації іонів феруму знаходяться в межах $1,38 \pm 0,78 \text{ мг/дм}^3$, що відповідає ступеню очищення розчинів 99,99 %. Застосування оптимального значення амплітуди магнітної індукції 0,1 Тл дозволить досягнути менших енерговитрат в порівнянні з відомими технологіями при впровадженні удосконаленого феритизаційного процесу на виробництві.

2. Отримано залежності між основними технологічними параметрами енергоощадної феритизації відпрацьованих травильних розчинів (величиною рН реакційної суміші, концентрацію іонів феруму в ній, тривалістю процесу) та ступенем вилучення іонів важких металів. Встановлено, що найкраща якість очищення відпрацьованих розчинів досягається при застосуванні ЗМП активації при наступних значеннях технологічних параметрів: рН 11,5; тривалості процесу феритизації 15 хв; вихідної концентрації іонів феруму $6,6 \text{ г/дм}^3$. При цьому залишкова концентрація іонів феруму в очищених розчинах не перевищує $0,3 \text{ мг/дм}^3$, що дає змогу їх повторно використовувати на гальванічному виробництві згідно норм діючих стандартів щодо іонів феруму. Виконано порівняльний аналіз застосування різних способів активації реакційної суміші. Встановлено, що вказані вище технологічні

параметри дозволять досягти відповідної якості очищеного розчину також і при використанні термічної активації.

3. На основі даних рентгенофазового аналізу визначено якісний і кількісний склад осадів, які отримані в результаті феритизації відпрацьованих травильних розчинів при різних значеннях амплітуди магнітної індукції. В цих осадах ідентифіковано фази магнетиту Fe_3O_4 та моногідрата феруму $\delta - \text{FeOOH}$. Встановлено, що підвищення амплітуди магнітної індукції при активації реакційної суміші ЗМП призводить до збільшення фази Fe_3O_4 в осадах. При амплітуді 0,1 Тл осад феритизації характеризуються максимальним вмістом магнетиту. Результати дослідження свідчать про перспективність використання осадів феритизації для виготовлення цінних товарних продуктів.

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. Cheremisin, A. V., Valiullin, L. R., Myazin, N. S., Logunov, S. E. (2021). Efficient treatment of wastewater from galvanic plants. *Journal of Physics: Conference Series*, 1942 (1), 012095. doi: <https://doi.org/10.1088/1742-6596/1942/1/012095>
2. Liu, Q., Pan, D., Ding, T., Ye, M., He, F. (2020). Clean & environmentally friendly regeneration of Fe-surface cleaning pickling solutions. *Green Chemistry*, 22 (24), 8728–8733. doi: <https://doi.org/10.1039/d0gc03297b>
3. Sultan, B. B. M., Thierry, D., Torrescano-Alvarez, J. M., Ogle, K. (2022). Selective dissolution during acid pickling of aluminum alloys by element-resolved electrochemistry. *Electrochimica Acta*, 404, 139737. doi: <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2021.139737>
4. Wieszczycka, K., Filipowiak, K., Wojciechowska, I., Buchwald, T. (2021). Efficient metals removal from waste pickling liquor using novel task specific ionic liquids - classical manner and encapsulation in polymer shell. *Separation and Purification Technology*, 262, 118239. doi: <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2020.118239>
5. Xu, C., Zhou, J., Yin, S., Wang, Y., Zhang, L., Hu, S. et. al. (2021). Solvent extraction and separation of zinc-iron from spent pickling solution with tri-n-octylamine. *Separation and Purification Technology*, 278, 119579. doi: <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2021.119579>
6. Ramezani, M., Enayati, M., Ramezani, M., Ghorbani, A. (2021). A study of different strategical views into heavy metal(oid) removal in the environment. *Arabian Journal of Geosciences*, 14 (21). doi: <https://doi.org/10.1007/s12517-021-08572-4>
7. Sharma, P., Chaturvedi, P., Chandra, R., Kumar, S. (2022). Identification of heavy metals tolerant *Brevundimonas* sp. from rhizospheric zone of *Saccharum munja* L. and their efficacy in in-situ phytoremediation. *Chemosphere*, 295, 133823. doi: <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2022.133823>

8. Reis, M. T. A., Ismael, M. R. C. (2018). Electroplating wastes. *Physical Sciences Reviews*, 3 (6). doi: <https://doi.org/10.1515/psr-2018-0024>
9. Cunha, T. N. D., Trindade, D. G., Canesin, M. M., Effting, L., de Moura, A. A., Moisés, M. P. et. al. (2020). Reuse of Waste Pickling Acid for the Production of Hydrochloric Acid Solution, Iron(II) Chloride and Magnetic Iron Oxide: An Eco-Friendly Process. *Waste and Biomass Valorization*, 12 (3), 1517–1528. doi: <https://doi.org/10.1007/s12649-020-01079-1>
10. Pietrelli, L., Ferro, S., Vocciante, M. (2018). Raw materials recovery from spent hydrochloric acid-based galvanizing wastewater. *Chemical Engineering Journal*, 341, 539–546. doi: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.02.041>
11. Xiaoyu, W., Gang, L., Shuo, Y. (2020). Study on the Treatment and Recovery of Acid in Steel Pickling Wastewater with Diffusion Dialysis. *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*, 510 (4), 042046. doi: <https://doi.org/10.1088/1755-1315/510/4/042046>
12. Drápala, J., Petlák, D., Brožová, S., Malcharcziková, J., Langová, Š., Vontorová, J. et. al. (2021). Possibilities of zinc extraction from galvanic sludges by means of electrolysis. *METAL 2021 Conference Proceedings*. doi: <https://doi.org/10.37904/metal.2021.4244>
13. Tatarintseva, E. A., Dolbnya, I. V., Bukharova, E. A., Olshanskaya, L. N., Politaeva, N. A. (2019). Purification of natural water and wastewater from petroleum and petroleum products by sorption materials on a basis of industrial waste. *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*, 288 (1), 012030. doi: <https://doi.org/10.1088/1755-1315/288/1/012030>
14. 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>
15. 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>
16. Kochetov, G., Prikhna, T., Samchenko, D., Prysiashna, 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 (1), 9–18. doi: <https://doi.org/10.4024/n22ko20a.ntp.17.01>
17. 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>
18. Kochetov, G., Samchenko, D., Arhatenko, T. (2021). Determination of influence of pH on reaction mixture of ferritization process with electromagnetic pulse activation on the processing of galvanic sludge. *Eastern-European Journal of Enter-*

prise Technologies, 4 (10 (112)), 24–30. doi: <https://doi.org/10.15587/1729-4061.2021.239102>

19. 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

20. Justin, J. M. (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>

21. Glyva, V. A., Levchenko, L. O., Panova, O. V., Tykhenko, O. M., Radomska, M. M. (2020). The composite facing material for electromagnetic fields shielding. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 907 (1), 012043. doi: <https://doi.org/10.1088/1757-899x/907/1/012043>

22. Derecha, D. O., Skirta, Y. B., Gerasimchuk, I. V. (2014). Electrolyte Vortex Dynamics in the Vicinity of a Ferromagnetic Surface in a Direct Current Magnetic Field. *The Journal of Physical Chemistry B*, 118 (50), 14648–14651. doi: <https://doi.org/10.1021/jp510275x>

23. Derecha, D. O., Skirta, Y. B., Gerasimchuk, I. V., Hruzevych, A. V. (2020). Statistical and Fourier analysis of the vortex dynamics of fluids in an external magnetic field. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 873, 114399. doi: <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2020.114399>

24. Trus, I., Gomelya, M. (2021). Effectiveness of Nanofiltration During water Purification from heavy metal ions. *Journal of Chemical Technology and Metallurgy*, 56 (3), 615–620. URL: https://dl.uctm.edu/journal/node/j2021-3/21_20-03p615-620.pdf

25. Manashev, I. R., Gavrilova, T. O., Shatokhin, I. M., Ziatdinov, M. K., Leont'ev, L. I. (2020). Recycling Dispersed Waste of Ferroalloy Production on the Basis of Metallurgical Self-Propagating High-Temperature Synthesis. *Steel in Translation*, 50 (9), 585–591. doi: <https://doi.org/10.3103/s0967091220090089>

26. Kim, D., Kirakosyan, A., Lee, J. W., Jeong, J.-R., Choi, J. (2018). Flexible h-BN foam sheets for multifunctional electronic packaging materials with ultra-high thermostability. *Soft Matter*, 14 (20), 4204–4212. doi: <https://doi.org/10.1039/c8sm00521d>

27. Guan, Y., Meng, X., Zhao, X., Lin, Y., Li, S., Wang, T., Cheng, J. (2022). The Effects of the Structural Tuning on the Sensing Performance of Extinguishant Detector Based on the Differential Pressure Principle. *IEEE Sensors Journal*, 22 (8), 7808–7815. doi: <https://doi.org/10.1109/jsen.2022.3158815>

28. Kovalchuk, O., Kochetov, G., Samchenko, D. (2019). Study of service properties of alkali-activated cement using wastewater treatment residues. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 708 (1), 012087. doi: <https://doi.org/10.1088/1757-899x/708/1/012087>

29. 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>