

ДОСЛІДЖЕННЯ ВПЛИВУ СИЛИ ЕЛЕКТРОМАГНІТНОГО ПОЛЯ НА ЯКІСТЬ ОЧИСТКИ ВОДИ ВІД ВАЖКИХ МЕТАЛІВ МЕТОДОМ ФЕРИТИЗАЦІЇ

Богдан Ємчура¹, Пахомов Дмитро², Геннадій Кочетов³, Самченко Дмитро⁴

Київський національний університет будівництва та архітектури
31, Повітрофлотський пр., м. Київ, Україна, 03037

¹аспірант, yemchura.b.m@gmail.com, orcid.org/0000-0001-8079-3407

²аспірант, pahomov4444@i.ua, orcid.org/0000-0002-0953-0302

³докт. тех. наук, професор, gkochetov@gmail.com, orcid.org/0000-0003-0041-7335

⁴канд. тех. наук, ст. наук. сп., sama30071988@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0003-3305-8180>

DOI:10.32347/2524-0021.2021.35.4-10

Анотація. На сьогоднішній день, однією із складових глобальної проблеми забруднення водою стало неконтрольоване скидання стічних вод промислових підприємств, які використовують в своїй роботі технологічні розчини важких металів, зокрема гальванічні. Серед основних компонентів стічних вод, що утворюються на промислових підприємствах гальванічного виробництва близько 70% становить цинк та його сполуки, а найбільш токсичним з важких металів що містяться в технологічних розчинах є сполуки Cr VI. З огляду на це актуальним є вдосконалення феритизаційної очистки стічних вод від іонів цинку та хрому.

Розроблено лабораторну установку для проведення процесу феритизації з електромагнітною імпульсною активацією (ЕМІ). Цей спосіб активації забезпечує не лише зниження енергетичних затрат, а і належний ступінь вилучення іонів важких металів, завдяки якому можна отримати водний розчин, який можна використовувати в оборотній системі водопостачання, а осади утилізувати в якості добавок для лужних цементів. Досліджено вплив сили електромагнітного поля на ступінь вилучення іонів цинку та хрому зі стічних вод методом феритизації. Визначено, що найкращий ступінь очистки від іонів важких металів досягається при силі електромагнітного поля 0,14Тл.

Ключові слова: очистка стічних вод; феритизація; цинк; хром; електромагнітна імпульсна активація.

ВСТУП

Однією із ключових умов раціонального водовикористання в промисловості України є забезпечення необхідної якості очищення стічних вод. Значні об'єми води потребують якісної очистки на підприємствах з гальванічними лініями, що в свою чергу вимагає застосування відповідних локальних очисних споруд.

Одним із найпоширеніших гальванічних процесів є цинкування та хромування виробів при нанесенні антикорозійних покриттів. Тому вкрай важливою є розробка надійних технологій очистки стічних вод від даних сполук.

На сьогоднішній день відомо чимало методів для вилучення іонів важких металів зі стічних вод [1,2], і всі вони в тій чи іншій мірі дають позитивний результат.

Проте більшість з них є не раціональними, оскільки затрати енергії, реагентів та обладнання для них є високовартісними [3,4]. Зі всього спектру поширених на практиці методів перспективним є метод феритизації. Він дозволяє досягнути високого ступеню вилучення іонів важких металів які входять до складу електролітів, зокрема Zn^{2+} та Cr^{6+} , але цей метод потребує значних енергетичних витрат для термічної активації процесу.

Більш економічною альтернативою термічній є процес ЕМІ активації, тому у цьому дослідженні проведено аналіз та визначені оптимальні значення технологічних параметрів ЕМІ активаційного процесу феритизації.

АНАЛІЗ ПОПЕРЕДНІХ ДОСЛІДЖЕНЬ

Доцільність застосування методу феритизації для переробки гальванічних осадів зумовлена одночасним вмістом в них різних сполук важких металів, а саме: нікелю, міді, цинку, хрому та заліза. Останніми роками були проведені чисельні дослідження з переробки гальванічних осадів і технологічних розчинів феритизацією. Так, в роботі [5] розглянуто процес переробки гальванічних шламів з вилученням іонів нікелю, міді, цинку і заліза в нерозчині сполуки методом феритизації. Але в цій роботі застосовано процес феритизації при температурі активації реакційної суміші вище $60^{\circ}C$. В роботі [6] вказано на входження іонів Cu^{2+} в структуру феритів та хімічну стабільність осадів, щодо вилуговування іонів важких металів, а в [7] досліджено феритизацію висококонцентрованих хромовміщуючих стічних вод. Аналіз попередніх досліджень [8] показав, що застосування способу термічної активації розчину потребує значних енергетичних витрат. Авторами [9] було запропоновано та обґрунтовано доцільність використання електромагнітного імпульсного обробки реакційної суміші пропусканням електромагнітних імпульсів крізь розчин для активації процесу феритизації. Однак, основні технологічні параметри здійснення цього

способу активації не досліджені в достатньому обсязі.

Основними параметрами, які впливають на процес феритизації при застосуванні ЕМІ активації є:

- тривалість процесу;
- частота коливань електромагнітного поля, в якому знаходиться реакційна суміш;
- сила магнітного поля.

Саме визначення раціонального значення останнього технологічного параметру процесу ЕМІ активації являється предметом цього дослідження.

МЕТА ДОСЛІДЖЕННЯ

Метою цього експериментального дослідження є визначення раціональних значень для одного із ключових технологічних параметрів феритизаційної очистки з ЕМІ активацією процесу – сили магнітного поля. Для досягнення поставленої мети були визначені наступні завдання:

- вивчити вплив сили магнітного поля на ступінь вилучення іонів цинку та хрому з реакційної суміші;
- дослідити кількісний та якісний склад осадів феритизації при змінній силі магнітного поля;
- визначити раціональні значення досліджуваного параметра для досягнення необхідного рівня очистки та енергоефективності феритизаційної технології очистки концентрованих промислових стічних вод.

МЕТОДИКА ПРОВЕДЕННЯ ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНИХ ДОСЛІДЖЕНЬ

Експериментальні дослідження проводились для двох основних компонентів стічних вод гальванічного виробництва – іонів Zn^{2+} та Cr^{6+} . Для проведення процесу феритизації готували модельні розчини, що за якісним і кількісним складом відповідають відпрацьованим технологічним розчинам (стічним водам ділянок цинкування та хромування гальванічних виробництв). Концентрації основного компонента – іону важкого металу в цих

розчинах дорівнювали відповідно: Zn^{2+} – 2 г/дм³ і по Cr^{6+} - 1 г/дм³.

Процес феритизації проводився за допомогою вихідного модельного розчину, який розбавляли водопровідною водою для отримання вище зазначених концентрацій основних компонентів – іонів важких металів. При цьому забезпечувалися найкращі співвідношення іонів заліза та важкого металу: $Fe^{2+}/Zn^{2+} = 5/1$; $Fe^{2+}/Cr^{6+} = 10/1$, [10] які досягалися введенням розчину сульфату заліза. Сумарна концен-

трація іонів важких металів становила для обох розчинів 10 г/дм³. Далі додаванням розчину їдкого натру коригували рН до рівня 10,5 [11]. Отримані суспензії поміщали в реактор, який знаходився в магнітному полі, та подавали повітряну суміш з витратою 0,2 дм³/хв на 1,0 дм³ реакційної суміші. Процес електромагнітної імпульсної активації проводився при змінній силі магнітного поля в межах від 0,001 до 0,14 Тл та інших сталих параметрах (табл. 1).

Табл. 1. Параметри процесу ЕМІ активації реакційної суміші

Table 1. Parameters of the ferritization process with EMI activation of the solution

№ дослідів	Сила магнітного поля, Тл	Частота імпульсів, Гц	Тривалість процесу, хв.	Температура, С ⁰	рН
1	0,001	1,0	15	18	10,5
2	0,004				
3	0,01				
4	0,04				
5	0,14				

Осад, отриманий в результаті фільтрації утвореної суспензії зневоднювали, центрифугували та подрібнювали. Фазовий склад осаду визначали методом рентгеновської дифрактометрії.

В очищеній воді, після фільтрування визначали фотометричним методом згідно методик, що відповідають вимогам USEPA на відповідному сертифікованому обладнанні, залишкові концентрації іонів цинку та хрому.

РЕЗУЛЬТАТИ ДОСЛІДЖЕНЬ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

Результати експериментів з визначення впливу сили електромагнітного поля на ефективність вилучення іонів важких металів наведено в табл. 2 та 3.

Як показують результати експериментальних досліджень, зі збільшенням сили

електромагнітного поля покращується ступінь очистки стічних вод. Найкращі результати досягаються при силі електромагнітного поля 0,14 Тл зі ступенем очистки від іонів хрому – 99,93% та цинку – 99,99%.

В той же час рентгеноструктурний аналіз осадів показав, що утворення стійких фаз найкраще відбувається при зростанні сили магнітного поля, яке забезпечує формування кристалічних компонентів, таких як ферит та магнетит. Структура та хімічна стійкість отриманих осадів дають змогу безпечно утилізувати їх, використовуючи у вихідній шихті при виготовленні лужних цементів [12]. Дифрактограми для зразків з найбільшим вмістом феритів важких металів наведено на рис. 1.

Табл. 2. Результати очистки стічних вод від важких металів феритизацією з ЕМІ активацією

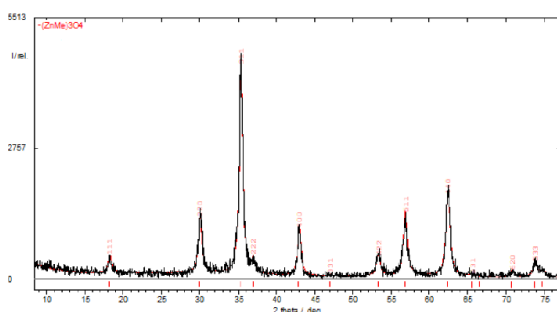
Table. 2. Results of wastewater treatment from heavy metals by ferritization with EMI activation

№ досліду	Іони металу	Концентрація іонів важкого металу, мг/дм ³		Ступінь вилучення іонів важких металів, %
		До очистки	Після очистки	
1	Zn ²⁺	1660	2,93	99,85
2			2,88	99,85
3			2,12	99,89
4			0,13	99,99
5			0,17	99,99
6	Cr ⁶⁺	909	0,69	99,93
7			0,28	99,97
8			0,24	99,97
9			0,32	99,96
10			0,68	99,93

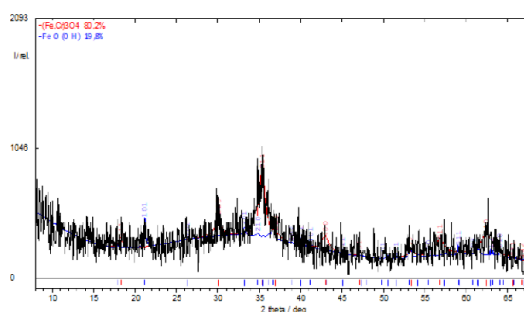
Табл. 3. Результати очистки стічних вод від важких металів феритизацією з ЕМІ активацією

Table. 3. Results of wastewater treatment from heavy metals by ferritization with EMI activation

№ досліду	Стічні води	Кількісний фазовий склад зразків осадів		
		Ідентифікована фаза	Формула	Масова частка основної фази, %
1	Цинкування	Ферит цинку	Fe ₂ ZnO ₄	84
2				99
3				99
4				96
5				100
6	Хромування	Хромат заліза	(FeCr) ₃ O ₄	58
7		Оксогидроксид заліза	FeO(OH)	93
8		Хромат заліза	(FeCr) ₃ O ₄	80
9		Хромат заліза	(FeCr) ₃ O ₄	70
10		Оксогидроксид заліза	FeO(OH)	91



а)



б)

Рис.1. Структура осадів феритизації стічних вод з вмістом іонів цинку а) та хрому б)
Fig.1. The structure of sewage ferritisation sludge containing zinc ions a) and chromium б)

Аналізуючи отримані результати, можна зробити висновок, що вода після процесу очистки стічних вод ділянок цинкування та хромування феритизацією задовільняє вимогам нормативу для оборотного водопостачання [13] щодо концентрацій цинку та хрому, відповідно. Як свідчать дані рис. 1, осади з найкращим кількісним та якісним складом отримані після ЕМІ феритизації з силою магнітного поля 0,14 Тл.

ВИСНОВКИ

Аналіз та узагальнення отриманих даних підтверджує перспективність використання феритизаційної очистки гальванічних стічних вод з ЕМІ активацією процесу. Визначено найкраще значення сили електромагнітного поля при цьому способі активації реакційної суміші, а саме 0,14 Тл. В результаті процесу забезпечується необхідна якість очистки води для повторного її використання на виробництві та стійка структура твердих відходів водоочистки.

В подальшому вважаємо за доцільне дослідити залежність якості очистки стічних вод також і від інших технологічних параметрів ЕМІ активації. Таким чином, планується сформувати перелік оптимальних значень для всіх основних параметрів процесу ЕМІ активації, що дозволить удосконалити процес та оптимізувати капітальні затрати на його реалізацію.

ЛІТЕРАТУРА

1. Долина Л. Ф. Современная техника и технологии для очистки сточных вод от солей тяжелых металлов: Монография. Дн-вск.: Континент, 2008. 254 с
2. Tua Y.-J., Chang C.-K., Youa C.-F., Wang S.-L. Treatment of complex heavy metal wastewater using a multi-staged ferrite process // Journal of Hazardous Materials, 2012. Vol. 209-210. P. 379-384.
3. Frolova L. A., Pivovarov A. A., Anisimova L. B., Yakubovskaya Z. N., Yakubovskii A. I. The extraction of chromium (III) from concentrated solutions by ferrite

method // Voprosy Khimii i Khimicheskoi Tekhnologii, 2017, Vol. 6. P. 110-115.

4. Merentsov N. A., Bokhan S. A., Lebedev V. N., Persidskiy A. V., Balashov V. A. System for centralised collection, recycling and removal of waste pickling and galvanic solutions and sludge. Materials Science Forum, 2018, Vol. 927, P.183-189.

5. Podol'skaya Z. V., Buzaeva M. V., Klimov E. S. Adsorption of Heavy Metal Ions on Galvanic Sludges and Disposal of the Sludges in Soil // Russian Journal of Applied Chemistry. 2011, Vol. 84, No. 1, P. 40-43.

6. Lu H.-C., Chang J.-E., Shih P.-H., Chiang L.-C. Stabilization of copper sludge by high-temperature CuFe_2O_4 synthesis process // Journal of Hazardous Materials, 2008. Vol.150, Issue 3. P. 504-509.

7. Frolova L. A., Pivovarov A. A., Anisimova L. B., Yakubovskaya Z. N., Yakubovskii A. I. The extraction of chromium (III) from concentrated solutions by ferrite method // Voprosy Khimii i Khimicheskoi Tekhnologii, 2017. Vol. 6. P. 110-115.

8. Кочетов Г. М. Олександренко О. П. Удосконалення очищення відпрацьованих електролітів хромування методом феритизації // Проблеми водопостачання, водовідведення та гідравліки, 2016. Вип. 27. С. 210-207.

9. Kochetov G., Prikhna T., Kovalcheuk O., Samchenko D. Research of the treatment of depleted Nickel-plating electrolytes by the ferritization method // East-European journal of enterprise technologies, 2018, 6(93). 52-60.

10. Heuss-Aßbichler S., John M., Klapper D., Bläß U. W., Kochetov G. Recovery of copper as zero-valent phase and or copper oxide nanoparticles from wastewater by ferritization // Journal of Environmental Management, 2016, 181. P. 33-41.

11. Науменко І. В. Кочетов Г. М. Іщенко М. В. Ресурсоощадна переробка рідких відходів, які містять цинк, феритним методом // Проблеми водопостачання, водовідведення та гідравліки, 2014. Вип. 22, С. 119-125.

12. Колодько А. О., Кочетов Г. М., Самченко Д. М., Пасько А. В. Вивчення стійкості відходів очистки промислових стічних вод у складі лужних цементів // Проблеми водопостачання, водовідведення та гідравліки. 2016. Вип. 28. с. 180-186.

13. ГОСТ 9.314-90. Единая система защиты от коррозии и старения. Вода для

гальванического производства и схемы промывок. Общие требования. М.: Изд. стандартов, 1990. 16 с.

REFERENCES

1. Dolina, L. F. (2008). Modern equipment and technologies for wastewater treatment from heavy metal salts: Monograph. Dnipropetrovsk: Kontinent. [in Russian]
2. Tua, Y.-J., Chang, C.-K., Youa, C.-F., & Wangc, S.-L. (2012). Treatment of complex heavy metal wastewater using a multi-staged ferrite process. *Journal of Hazardous Materials*, 209-210. 379-384. [doi:10.1016/j.jhazmat.2012.01.050](https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2012.01.050)
3. 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. [doi:10.32434/0321-4095](https://doi.org/10.32434/0321-4095)
4. Merentsov, N. A., Bokhan, S. A., Lebedev, V. N., Persidskiy, A. V., & Balashov, V. A. (2018). System for centralized collection, recycling and removal of waste pickling and galvanic solutions and sludge. *Materials Science Forum*, 927. 183-189. [doi:10.4028/www.scientific.net/MSF.927.183](https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.927.183)
5. 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:10.1134/s107042721101006x](https://doi.org/10.1134/s107042721101006x)
6. Lu, H.-C., Chang, J.-E., Shih, P.-H., Chiang, L.-C. (2008). Stabilization of copper sludge by high-temperature CuFe₂O₄ synthesis process. *Journal of Hazardous Materials*, 150(3). 504-509. [doi:10.1016/j.jhazmat.2007.04.130](https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.04.130)
7. 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. [doi:10.32434/0321-4095](https://doi.org/10.32434/0321-4095)
8. Kochetov, G. M., & Alexandrenko, O. P. (2016). Improving the purification of spent chromium electrolytes by ferritization. *Problems of Water supply, Sewerage and Hydraulic*, 27. 210-207. [in Ukrainian]
9. Kochetov, G., Prikhna, T., Kovalcheuk, O., & Samchenko, D. (2018). Research of the treatment of depleted Nickel-plating electrolytes by the ferritization method. *East-European Journal of Enterprise Technologies*. 6(93), 52-60. [doi:10.15587/1729-4061.2018.133797](https://doi.org/10.15587/1729-4061.2018.133797)
10. 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. 33-41. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2016.05.053>
11. Naumenko, I. V., Kochetov, G. M., & Ishchenko, M. V. (2014). Resource-saving processing of liquid waste containing zinc by ferrite method. *Problems of Water supply, Sewerage and Hydraulic*, 22. 119-125. [in Ukrainian]
12. Kolodko, A. A., Kochetov, G. M., Samchenko, D. M., & Pasko, A. V. (2016). Study of the stability of industrial wastewater treatment as part of alkaline cements. *Problems of Water supply, Sewerage and Hydraulic*, 28. 180-186. [in Ukrainian]
13. GOST 9.314-90. (1990). Unified system of protection against corrosion and aging. Water for galvanic production and washing schemes. General requirements. Moscow: Ed. Standards. [in Russian]

Investigation of the influence of electromagnetic field strength on the quality of water purification from heavy metals by ferritization method

Bogdan Yemchura, Dmitry Pakhomov, Gennadii Kochetov, Dmitry Samchenko

Abstract. To date, one of the components of the global problem of water pollution has been the uncontrolled discharge of wastewater from industrial enterprises that use in their work technological solutions of heavy metals, including galvanic. Among the main components of wastewater generated in galvanic industrial enterprises, about 70% is zinc and its compounds, and the most toxic of the heavy metals contained in process solutions are Cr VI compounds. In view of this, it is important to improve the ferritization treatment of wastewater from zinc and chromium ions.

A laboratory installation for the ferritization process with electromagnetic pulse activation (EMI) has been developed. This method of activation provides not only a reduction in energy costs, but also the appropriate degree of extraction of heavy metal ions, which allows you to get an aqueous solution that can be used in a circulating water supply system, and sludge disposed of as additives for alkaline cements. The influence of the strength of the electromagnetic field on the degree of extraction of zinc and chromium ions from wastewater by ferritization has been studied. It is determined that the best degree of purification from heavy metal ions is achieved at an electromagnetic field of 0.14T.

Keywords: ferritization; wastewater treatment; zinc compounds; chromium compounds; electromagnetic pulse activation.

Стаття надійшла до редакції 25.05.2021