

ДОСЛІДЖЕННЯ ВПЛИВУ ВИХІДНОЇ КОНЦЕНТРАЦІЇ ІОНІВ ВАЖКИХ МЕТАЛІВ НА ЯКІСТЬ ФЕРИТИЗАЦІЙНОЇ ПЕРЕРОБКИ ГАЛЬВАНІЧНИХ ШЛАМІВ

Дмитро Самченко ¹, Геннадій Кочетов ², Дмитро Дереча ³, Юрій Скурта ⁴,
Олесь Ластівка ⁵

^{1,2,5}Київський національний університет будівництва та архітектури
31, Повітрофлотський пр., м. Київ, Україна, 03037

^{3,4} Інститут магнетизму Національної академії наук України та Міністерства освіти і науки України
бульв. Акад. Вернадського 36-б, м. Київ, Україна, 03142

¹ канд. тех. наук, ст. наук. сп., samchenko.dm@knuba.edu.ua, orcid.org/0000-0003-3305-8180

² докт. тех. наук, професор, kochetov.gm@knuba.edu.ua, orcid.org/0000-0003-0041-7335

³ канд. фіз.-мат. наук, зав. лаб. dderecha@gmail.com, orcid.org/0000-0002-2442-3759

⁴ канд. фіз.-мат. наук, пров. наук. сп., skirtayuri@ukr.net, orcid.org/0000-0002-6881-2983

⁵ канд. тех. наук, доцент, oles.lastivka@gmail.com, orcid.org/0000-0002-3670-0020

DOI: 10.32347/2524-0021.2022.39.61-70

Анотація. Експериментально досліджено вплив одного з ключових параметрів процесу феритизації – вихідної сумарної концентрації іонів важких металів (C_{Σ}) на якість переробки гальванічних шламів. Визначено, що при $C_{\Sigma} = 5,33$ г/дм³ і застосуванні електромагнітної імпульсної активації феритизаційного процесу отримано найменші значення залишкових концентрацій іонів важких металів в очищеному розчині: феруму – 0,10; нікелю – 0,19; купруму – 0,12; цинку – 0,10 мг/дм³. Отримані значення відповідають середньому ступеню вилучення цих іонів 99,97 %. Очищений розчин придатний для повторного використання на гальванічному виробництві. В результаті структурних досліджень зразків осадів встановлено, що при сумарній концентрації 5,33 г/дм³ іонів важких металів в реакційній суміші феритизації незалежно від способу активації процесу виявлені фази з вмістом кристалічних феромагнітних фаз феритів (Ni, Cu, Zn)Fe₂O₄, який перевищує 92 %. Підтверджено ефективність проведення ресурсоощадної електромагнітної імпульсної активації реакційної суміші в процесі феритизації. При використанні цього способу активації енергозатрати знижуються в 1,5 рази в порівнянні з термічним. Запропонована ресурсозберігаюча феритизаційна технологія запобігає забрудненню навколишнього середовища, забезпечує раціональне використання сировини та енергії, а також дозволяє отримати товарні продукти з відходів виробництва.

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

ВСТУП

Однією з серйозних екологічних проблем є утворення та накопичення шламу на гальванічних виробництвах в результаті найбільш поширеної очистки стічних вод лужними реагентами. Цей шлам має II–III клас небезпеки, у його складі містяться гідроксиди різних важких металів [1]. В цілому в країнах Східної Європи обсяг гальванічних шламів сягає 15 млн. тон і з кожним роком постійно зро-

стає, тоді як темпи їх переробки та утилізації вкрай малі [2]. При розміщенні на промислових територіях в межах міської зони такі шлами є джерелом високого техногенного впливу на довкілля; захоплення їх на спеціальних полігонах нерентабельне [3]. Тому постає завдання розробки ефективних методів переробки та утилізації шламів, як завершальної стадії управління відходами на гальванічному виробництві.

Відомі способи вилучення цінних компонентів із шламів гальванічних виробництв економічно і екологічно неефективні. Вони вимагають застосування багатостадійних процесів із використанням значної кількості реагентів, електроенергії і потребують значних капітальних вкладень. В роботі [4] приведені результати досліджень щодо вилучення сполук важких металів із гальванічних шламів розчиненням їх у сірчаній кислоті. До недоліків цього способу відноситься використання кислоти, що потребує дотримання підвищеної безпеки. В роботі [5] запропоновано новий напрямок у вирішенні проблеми хімічної стабілізації відходів методом феритизації. Феритизаційний процес передбачає співосадження сполук дво- і тривалентного феруму та інших важких металів, при окисленні реакційної суміші киснем повітря. В результаті використання цього методу утворюються хімічно стійкі малотоксичні ферити важких металів – сполук IV класу небезпеки. Крім того, цей метод забезпечує високий ступінь вилучення іонів важких металів з промислових відходів [6].

Аналіз літературних даних показав, що можливості утилізації осадів феритизаційної переробки гальванічних шламів нейтралізації стічних вод значно розширюються. Їх можна, зокрема, використовувати при виробництві магнітом'яких високочастотних матеріалів [7], феромагнітних тканин [8], радіопоглинаючих покриттів [9] та в'язучих речовин [10, 11].

Встановлено, що якісна переробка токсичних промислових стічних вод і гальванічних шламів традиційним методом гідрофазної феритизації здійснюється при температурі вище 75 °C з тривалістю більше 1-єї години [12]. На перебіг процесу феритизації істотно впливають: відношення концентрації іонів феруму до сумарної концентрації інших іонів металів, що вилучаються з розчину [13], значення рН [14], температура [15] та тривалість процесу фазоутворення [16].

Слід зазначити, що в роботах [13–16] досліджувалось очищення стічних вод лінії міднення, нікелювання та цинкування феритизацією, але відсутні відомості про можливість переробки гідроксидних гальванічних шламів за цією технологією. Крім того, для очищення стічної води феритизацією застосовується велика кількість електричної енергії, реагенту – сульфату феруму та водопровідної води для розбавлення висококонцентрованих електролітів. У роботі [17] показано, що альтернативою гідрофазній термічній феритизації є активація реакційної суміші електромагнітними імпульсними розрядами при кімнатній температурі. Але в цій роботі не приділено увагу ключовому параметру феритизаційного процесу – вихідній концентрації іонів важких металів, значення якого суттєво впливає на ступінь вилучення металів та структурні характеристики осадів феритизації.

Викладене вище дає підстави для проведення досліджень щодо впливу сумарної концентрації іонів металів у вихідній реакційній суміші на якість переробки шламів феритизацією з економічно ефективною електромагнітною імпульсною активацією.

МЕТА ДОСЛІДЖЕННЯ

Метою роботи є визначення впливу вихідної концентрації іонів важких металів в реакційній суміші феритизаційної переробки розчинів гальванічних шламів. Це дасть можливість встановити раціональні значення одного з ключових технологічних параметрів процесу.

Для досягнення поставленої мети виконувались наступні завдання:

- експериментально визначити ступінь вилучення іонів важких металів із розчину гальванічних шламів феритизацією при різних вихідних концентраціях важких металів;
- дослідити структурні властивості отриманих осадів.

МЕТОДИКА ПРОВЕДЕННЯ ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНИХ ДОСЛІДЖЕНЬ

Вихідною сировиною для експериментального дослідження був відхід реактентної очистки відпрацьованих електродів гальванічного виробництва – паstopодібний гідроксидний шлам з величиною рН = 9,81 і вологістю 93 %. Концентрація іонів важких металів в шламi: Ni^{2+} – 2,44, Cu^{2+} – 1,19; Zn^{2+} – 0,73 г/дм³. Зразки шламу відбиралися на одному з провідних промислових підприємств України. Для розчинення шламу використовувався відпрацьований сірчанокислотний розчин травлення сталі з рН = 1,45. Для дотримання найбільш прийнятних умов проведення феритизації [18], травильний розчин розбавлявся технічною водою до досягнення необхідної сумарної концентрації іонів важких металів в межах від 5,33 до 19,92 г/дм³ при співвідношенні концентрацій іонів феруму до сумарної концентрації іонів інших важких металів 4/1. Коригування величини рН проводили 25 % розчином гідроксиду натрію. Часткове окислення Fe^{2+} в Fe^{3+} здійснювалось аерацією реакційної суміші киснем повітря зі швидкістю 0,15 м³/год.

Феритизація здійснювалась в лабораторних умовах в реакторі робочим об'ємом до 1 дм³ як з традиційною термічною активацією при температурі 75 °С [18], так і з електромагнітною імпульсною активацією реакційної суміші при кімнатній температурі [19]. Використовувались раціональні режимні характеристики генерації імпульсних розрядів, які встановлені в [19], а саме: амплітуда магнітної індукції 0,298 Тл із частотою імпульсів від 0,5 до 10 Гц.

Під час проведення експерименту сталими залишалися інші технологічні параметри феритизації: величина рН 10,5; час перебігу процесу 25 хв. Залиш-

кові концентрації іонів важких після переробки шлаmів визначалися на атомно-абсорбційному спектрофотометрі АА-6800. Величина рН реакційної суміші контролювалась рН-метром PL-700AL.

Структурний аналіз висушених феритизаційних осадів здійснювався методом порошкової рентгенівської дифракції в покрововому режимі з Cu-K α випромінюванням на дифрактометрі Ultima IV. Зйомка проводилась в інтервалі кутів 2 θ 6 – 70° з кроком сканування 0,05° та часом експозиції в точці 2 с.

РЕЗУЛЬТАТИ ДОСЛІДЖЕНЬ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

Результати експериментів з визначення впливу концентрацій іонів важких металів при термічній та електромагнітній імпульсній активації феритизації на ефективність вилучення іонів Fe, Ni, Cu, Zn з реакційної суміші наведені в табл. 1 та 2.

Одержані значення залишкових концентрацій, свідчать про те, що залишковий вміст іонів Fe^{2+} , Fe^{3+} ($\text{Fe}^{\text{заг.}}$), Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} незалежно від способу активації феритизації збільшується з підвищенням вихідної сумарної концентрації зазначених вище іонів важких металів в реакційній суміші (табл. 1, 2). Найкраща якість очистки розчинів гальванічних шлаmів феритизацією виявлена при значенні $C_{\Sigma} = 5,33$ г/дм³.

Залишкові концентрації іонів важких металів в розчині після феритизації при термічній активації процесу знаходяться в межах 0,1...1,24 мг/дм³ (табл.1). При електромагнітній імпульсній активації реакційної суміші відповідні значення концентрацій становлять 0,1...2,25 мг/дм³ (табл. 2). Слід відмітити, що при феритизації з електромагнітною імпульсною активацією розчину і $C_{\Sigma} = 19,92$ г/дм³ сумарний залишковий вміст іонів металів дещо більший ніж при застосуванні термічної активації процесу.

Табл. 1. Результати вилучення іонів важких металів з гальванічних шламів феритизацією при термічній активації реакційної суміші

Table 1. The results of extraction of heavy metal ions from galvanic sludge by ferritization at thermal activation of the reaction mixture

№ досліджу	Концентрація іонів важких металів, мг/дм ³							
	В реакційній суміші				В очищеному розчині після феритизації			
	Fe ^{заг.}	Ni ²⁺	Cu ²⁺	Zn ²⁺	Fe ^{заг.}	Ni ²⁺	Cu ²⁺	Zn ²⁺
1	15940	2146	1193	646	0,19	1,24	0,41	0,17
2	8322	1122	624	337	0,16	0,26	0,32	0,10
3	4268	575	319	173	0,10	0,25	0,22	0,10

Табл. 2. Результати вилучення іонів важких металів з гальванічних шламів феритизацією при електромагнітній імпульсній активації реакційної суміші

Table 2 The results of extraction of heavy metal ions from galvanic sludges by ferritization at electromagnetic pulse activation of the reaction mixture

№ досліджу	Концентрація іонів важких металів, мг/дм ³							
	В реакційній суміші				В очищеному розчині після феритизації			
	Fe ^{заг.}	Ni ²⁺	Cu ²⁺	Zn ²⁺	Fe ^{заг.}	Ni ²⁺	Cu ²⁺	Zn ²⁺
1	15940	2146	1193	646	0,30	2,25	0,53	0,41
2	8322	1122	624	337	0,10	0,22	0,26	0,26
3	4268	575	319	173	0,10	0,19	0,12	0,10

На наш погляд це обумовлено тим, що при високих сумарних концентраціях металів в реакційній суміші (≥ 20 г/дм³) електромагнітних розрядів із запропонованими характеристиками недостатньо для формування щільної шпінельної кристалічної структури феритів, а тому в процесі феритизації частково утворюються проміжні нестійкі в дисперсійному середовищі твердофазні сполуки моногідратів важких металів. Можна припустити, що із збільшенням тривалості електромагнітної імпульсної активації та аерації реакційної суміші утворені проміжні фази руйнуються та переходять у хімічно стійкі феромагнітні сполуки. При цьому значення залишкового вмісту концентрацій важких металів в очищеному розчині близькі до відповідних для термічної активації процесу.

Якість феритизаційного очищення розчину гальванічного шламу (табл. 1, 2) відповідає вимогам води 1-ї категорії для гальванічного виробництва, яка застосовується в промивних операціях, оскільки концентрації важких металів знаходяться в межах гранично допусти-

мих концентрацій (ГДК) іонів: феруму – 0,3; нікелю – 5,0 ; міді – 1,0 і цинку – 5,0 мг/дм³. Крім того, в більшості проведених дослідів при використанні різних способів активації феритизації досягається ефективність вилучення іонів металів, що відповідає вимогам води 2 категорії для гальванічного виробництва, яка може застосовуватись як в промивних операціях, так і для приготування технологічних розчинів; ГДК іонів: Fe^{заг.}, Ni²⁺, Cu²⁺, Zn²⁺ 0,1; 1,0; 0,3; 1,5 мг/дм³, відповідно.

В результаті дослідження встановлено, що процес феритизації забезпечує високий ступінь вилучення іонів важких металів в екологічно безпечні нерозчинні сполуки. Він сягає високих значень 99,89 – 99,99 %. Таким чином, найкращі умови проведення процесу досягаються при $C_{\Sigma} = 5,33$ г/дм³ з електромагнітною імпульсною активацією процесу. При цьому залишкові концентрації іонів важких металів зменшуються до значень: Fe^{заг.} – 0,10; Ni²⁺ – 0,19; Cu²⁺ – 0,12; Zn²⁺ – 0,10 мг/дм³. Очевидно, це обумовлено тим, що зазначена вихідна концентрація іонів важких ме-

талів в реакційній суміші феритизації обумовлює утворення переважно стійких феромагнітних частинок [20].

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. Фазовий склад зразків осадів, які отримані при різних вихідних сумарних концентраціях іонів важких металів та способах активації наведено на рис. 1. Структурні дослідження осадів свідчать про високу їх кристалічність (рис. 1) окрім зразка, який отримано при електромагнітній імпульсній активації процесу при $C_{\Sigma} = 19,92$ г/дм³. Для цього зразка характерне уширення рефлексів незначальної інтенсивності (311, 440, 511). Це свідчить про збільшенні кількості рентгенаморфних фаз в цьому зразку в порівнянні із іншими.

Ідентифікація фаз в зразках осадів вказує на те, що в них, головним чином, містяться ферити металів складу (Ni, Cu, Zn)Fe₂O₄. Ці феритні фази мають феромагнітні властивості [21]. Треба зазначити, що ферити важких металів на відміну від гідроксидів не розчиняються в розбавлених розчинах сильних мінера-

льних кислот і лугів при звичайній температурі. Це обумовлено особливою будовою їх кристалічної решітки шпінельного типу [22, 23]. Крім утворення феритних фаз в осаді залишаються проміжні твердофазні продукти реакції феритизації, зокрема, нікелевий лимоніт Fe(Ni)O(OH) з параметром кристалічної решітки $a = 2,96$ Å. Ця фаза має феромагнітні властивості, але менш стабільна в порівнянні з феритами металів [24]. Слід відмітити наявність в складі зразків осаду отриманих при величині $C_{\Sigma} = 19,92$ г/дм³ проміжних фаз лепідокрокіта γ -FeOOH. На рентгенограмах ідентифіковано також фазу сульфату натрію Na₂SO₄ з $a = 5,84$ Å. Його присутність пояснюється тим, що зразки отриманих феритних осадів попередньо не промивались дистильованою водою.

Кількісний фазовий аналіз зразків осадів наведено в табл.3 і 4. Аналізуючи отримані дані, треба зазначити, що підвищення C_{Σ} у розчині феритизаційної переробки призводить до зменшення феритної фази в осадах: при термічному способі активації з 94,85 до 68,34 %, електромагнітному імпульсному з 92,85 до 36,19 %. Це, в свою чергу, сприяє збільшенню фаз Fe(Ni)O(OH) та Na₂SO₄.

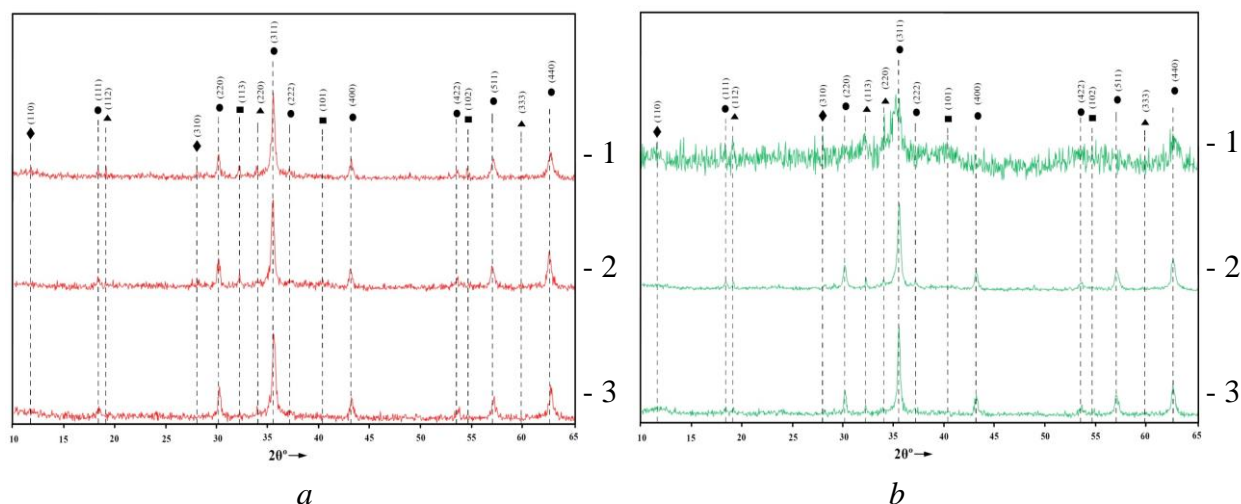


Рис.1. Дифрактограми зразків осадів феритизації, які отримано при вихідній концентрації іонів важких металів в реакційній суміші: 1 – 19,92; 2 – 10,41; 3 – 5,33 г/дм³. Спосіб активації реакційної суміші: *a* – термічний ; *b* – електромагнітний імпульсний.

Fig.1. Diffractograms of ferritisation sediment samples obtained at the initial concentration of heavy metal ions in the reaction mixture: 1 – 19.92; 2 - 10.41; 3 - 5.33 g / dm³. The method of activating the reaction mixture: *a* – thermal; *b* – electromagnetic pulse.

● – (Ni,Cu,Zn)Fe₂O₄; ▲ – (FeNi)O(OH); ■ – Na₂SO₄; ◆ – γ -FeOOH.

Крім того, аналіз якісного і кількісного фазового складу феритних осадів, свідчить про те, що в зразках, які отримані при термічній і електромагнітній імпульсній активації і $C_{\Sigma} = 5,33$ г/дм³ ідентифіковані однакові фази, які характери-

зуються максимальним вмістом фази фериту металу > 92 %. Зразки мають аналогічний вміст фаз при використанні обох методів активації реакційної суміші, – відхилення не перевищує 2,0 %.

Табл. 3. Кількісний фазовий склад осадів феритизації, отриманих термічною активацією
Table. 3 Quantitative phase composition of ferritization sludge obtained by thermal activation

№ зразка осаду	Сумарна вихідна концентрація іонів важких металів в реакційній суміші, г/дм ³	Вміст фази, %			
		(Ni,Cu,Zn)Fe ₂ O ₄	(FeNi)O(OH)	Na ₂ SO ₄	γ - FeOOH
1	19,92	68,34	11,27	15,87	4,52
2	10,41	77,19	10,24	11,57	-
3	5,33	94,85	5,24	0,91	-

Табл. 4. Кількісний фазовий склад осадів феритизації, отриманих електромагнітною імпульсною активацією

Table. 4 Quantitative phase composition of ferritization sludge obtained by electromagnetic pulse activation

№ зразка осаду	Сумарна вихідна концентрація іонів важких металів в реакційній суміші, г/дм ³	Вміст фази, %			
		(Ni,Cu,Zn)Fe ₂ O ₄	(FeNi)O(OH)	Na ₂ SO ₄	γ - FeOOH
1	19,92	36,19	29,46	21,93	12,42
2	10,41	76,36	12,93	10,71	-
3	5,33	92,85	6,31	0,84	-

Результати розрахунку енергоефективності різних способів активації феритизаційного процесу вказують на те, що витрати енергії при електромагнітній імпульсній активації приблизно 1,5 рази менше, ніж при термічній [19]. При цьому електромагнітний імпульсний метод активації не погіршує ступінь вилучення іонів важких металів з реакційної суміші та призводить до утворення осаду з високою кристалічністю структури.

ВИСНОВКИ

Результати аналізу стану сучасних технологій переробки гальванічних шламів, а також проведені нами дослідження свідчать про перспективність застосування феритизаційного методу, завдяки його техніко-економічним та екологічним перевагам.

Визначено вплив вихідних сумарних концентрацій іонів важких металів в реакційної суміші при різних способах активації на ступінь вилучення металів в процесі феритизаційної переробки гальванічних шламів. Встановлено, при $C_{\Sigma} = 5,33$ г/дм³ і використанні електромагнітної імпульсної активації процесу залишкові концентрації іонів важких металів зменшуються до значень: Fe³⁺ – 0,10; Ni²⁺ – 0,19; Cu²⁺ – 0,12; Zn²⁺ – 0,10 мг/дм³. Ступінь вилучення іонів важких металів з реакційної суміші становить 99,97 %. Очищений таким чином розчин придатний для повторного використання в промивних операціях на гальванічному виробництві згідно граничних допустимих концентрацій іонів важких металів.

Досліджено структурні особливості осадів феритизації, в яких ідентифікова-

но фази $(\text{Ni,Cu,Zn})\text{Fe}_2\text{O}_4$, $(\text{FeNi})\text{O}(\text{OH})$, $\gamma\text{-FeOOH}$, Na_2SO_4 . Встановлено, що зразки осадів, які отримані при $C_\Sigma = 5,33 \text{ г/дм}^3$, характеризуються максимальним вмістом феритних фаз важких металів $> 92 \%$. Такий осад, має високу хімічну стійкість в порівнянні з осадами традиційної реагентної очистки стічних вод, що дає змогу знайти реальні екологічні шляхи його утилізації в різних галузях промисловості. Встановлено, що витрата електроенергії на електромагнітну імпульсну активацію процесу феритизації в порівнянні з термічною зменшується в 1,5 рази, що дає можливість здешевити цю технологію, а отже зробити її інвестиційно привабливою.

ЛІТЕРАТУРА

1. **Zueva S., Ferella F., Ippolito N. M., Ruduka E., De Michelis I.** Wastewater Treatment from Galvanization Industry with Zinc recovery // E3S Web of Conferences, 2021. Vol. 247. 01064.
2. **Челноков А. А., Ющенко Л. Ф., Жмыков И. Н., Юращик К. К.** Обращение с отходами // Минск: Вышэйшая школа, 2018. 460 с. ISBN 978-985-06-2865-7.
3. **Marcus M.-I., Vlad M., Deak G., Moncea A., Panait A.-M., Movileanu G.** Thermal stability of inorganic pigments synthesized from galvanic sludge // Revista de Chimie, 2020. Vol. 71(8), P. 13–20.
4. **Vilarinho C., Teixeira J., Araújo J., Carvalho J.** Effect of time and acid concentration on metal extraction from galvanic sludges // ASME International Mechanical Engineering Congress and Exposition Proceedings (IMECE), 2017, P.14.
5. **Fokina S. B., Petrov G. V., Sizyakova E. V., Andreev Yu. V., Kozlovskaya A. E.** Process solutions of zinc-containing waste disposal in steel industry // International Journal of Civil Engineering and Technology, 2019. Vol. 10(1), P. 2083–2089.
6. **Тугай А. М., Кочетов Г. М., Самченко Д. М.** Вивчення стійкості відходів очищення стічних вод, які містять сполуки міді // Проблеми водопостачання, водовідведення та гідравліки, 2012. Вип. 20, С. 66–70.
7. **Gorobets, O. Yu., Gorobets, Yu. I., Bondar, I. A., Legenkiy, Yu. A.** Quasi-stationary heterogeneous states of electrolyte at electrodeposition and etching process in a gradient magnetic field of a magnetized ferromagnetic ball // J. Magn. Magn. Mater., 2013. Vol. 330, P. 76–80.
8. **Birčáková Z., Fűzer J., Kollár P., Bureš R., Fáberová M.** Magnetic properties of Fe-based soft magnetic composite with insulation coating by resin bonded Ni-Zn ferrite nanofibres // Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 2019. Vol. 485, P. 1–7.
9. **Derecha D. O., Skirta Yu. B., Gerasamchuk I. V.** Electrolyte vortex dynamics in the vicinity of a ferromagnetic surface in a direct current magnetic field // J. Phys. Chem. B, 2014. Vol. 118, P. 14648–14651.
10. **Kolodko A., Kochetov G., Samchenko D., Pasko A.** Study of the stability of industrial wastewater treatment waste in alkaline cements // Problems of water supply, sewerage and hydraulic, 2016. Vol. 28, P. 180 – 186.
11. **Kovalchuk O., Kochetov G., Samchenko D.** Study of service properties of alkali-activated cement using wastewater treatment residues // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering, 2019. Vol. 708, Is. 1, 012087.
12. **Frolova L. A.** The mechanism of nickel ferrite formation by glow discharge effect // Applied Nanoscience (Switzerland), 2019. Vol. 9 (5), P. 845 – 852.
13. **Кочетов Г. М., Науменко І. В., Самченко Д. М.** Феритизаційна переробка відпрацьованих технологічних розчинів, що містять сполуки цинку та нікелю // Проблеми водопостачання та гідравліки, 2014. Вип.24, С. 59 – 66.
14. **Kochetov G., Kovalchuk O., Samchenko D.** 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, 2020. Vol. 5/10 (107), P. 6 – 13.
15. **Igarashi T., Herrera P. S., Uchiyama H., Hashimoto K., Tabelin C. B.** The two-step neutralization ferrite-formation process for sustainable acid mine drainage treatment: Removal of copper, zinc and arsenic, and the influence of coexisting ions on ferritization // Science of the Total Environment, 2020. Vol. 715, 136877.
16. **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.

17. **Кочетов Г. М., Самченко Д. М.** Удосконалення феритизаційної технології переробки стічних вод: електромагнітна імпульсна активація процесу // *Водопостачання та водовідведення*, 2015. Вип. 3, С.20-26.

18. **Ємчура Б. М., Кочетова Г. М., Самченко Д. М.** Феритна очистка стічних вод від іонів цинку: вплив швидкості аерації // *Проблеми водопостачання, водовідведення та гідраліки*, 2018. Вип. 30, С. 14 – 22.

19. **Kochetov G, Prihna T, Kovalchuk O, Samchenko D.** Research of the treatment of depleted nickel-plating electrolytes by the ferritization method // *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*, 2018. Vol. 3 (6 – 93), P. 52 – 60.

20. **Zhang Y., He H., Wang H., Chen G., An X., Wang Y.** Evolution of microstructure and mechanical properties of Cr ferrite/martensite steels with different Si content after long-term aging at 550 °C // *Journal of Alloys and Compounds*, 2021. Vol. 873, 159817.

21. **Makovskaya O. Y., Kostromin K. S.** Leaching of non-ferrous metals from galvanic sludges // *Materials Science Forum*, 2019. Vol. 946 MSF, P. 591 – 595.

22. **Justin J. M.** On Generalized Variance Functions for Sample Means and Medians // *JSM 2018 – Survey Research Methods Section*, 2018. P. 584 – 594

23. **John M., Heuss-Assbichler S., Tandon K., Ullrich A.** 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*, 2019. Vol. 30, 100532.

24. **Zhou X., Wang J., Zhou L., Wang Y., Yao D.** Structure, magnetic and microwave absorption properties of NiZnMn ferrite ceramics // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2021. Vol. 534, 168043.

REFERENCES

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. <https://doi.org/10.1051/e3sconf/202124701064>

2. **Chelnokov, A. A., Yushchenko, L. F., Zhmykov, I. N., & Yurashchik, K. K.** (2018) Waste management. Minsk: Higher School. ISBN 978-985-06-2865-7.. [in Russian]

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. <https://doi.org/10.37358/rc.20.8.8274>

4. **Vilarinho, C., Teixeira, J., Araújo, J., & Carvalho, J.** (2017) Effect of time and acid concentration on metal extraction from galvanic sludges. *Proceedings of the ASME 2017 International Mechanical Engineering Congress and Exposition. Volume 14: Emerging Technologies; Materials: Genetics to Structures; Safety Engineering and Risk Analysis*. Tampa, Florida, USA. November 3–9, 2017. V014T11A018. ASME. <https://doi.org/10.1115/imece2017-71370>

5. **Fokina, S. B., Petrov, G. V., Sizyakova, E. V., Andreev, Yu. V., & Kozlovskaya, A. E.** (2019) Process solutions of zinc-containing waste disposal in steel industry. *International Journal of Civil Engineering and Technology*, 10(1), 2083–2089. Retrieved from https://iaeme.com/MasterAdmin/Journal_uploads/IJCIET/VOLUME_10_ISSUE_1/IJCIET_10_01_188.pdf

6. **Tugay, A. M., Kochetov, G. M., & Samchenko, D. M.** (2012) Study of the sustainability of wastewater treatment wastes containing copper compounds. *Problems of water supply, sewerage and hydraulics*, 20, 66 – 70. [in Ukrainian]

7. **Gorobets, O. Yu., Gorobets, Yu. I., Bondar, I. A., & Legenkiy, Yu. A.** (2013) Quasi-stationary heterogeneous states of electrolyte at electrodeposition and etching process in a gradient magnetic field of a magnetized ferromagnetic ball. *J. Magn. Magn. Mater.*, 330, 76–80. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2012.10.015>

8. **Birčáková, Z., Fůzer, J., Kollár, P., Bureš, R., & Fáberová, M.** (2019) Magnetic properties of Fe-based soft magnetic composite with insulation coating by resin bonded Ni-Zn ferrite nanofibres. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 485, 1–7. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2019.04.060>

9. **Derecha, D. O., Skirta, Yu. B., & Gerasamchuk, I. V.** (2014) Electrolyte vortex dynamics in the vicinity of a ferromagnetic surface in a direct current magnetic field, *J. Phys. Chem. B*, 118, 14648–14651. <https://doi.org/10.1021/jp510275x>

10. **Kolodko, A., Kochetov, G., Samchenko, D., & Pasko, A.** (2016) Study of the stability of

industrial wastewater treatment waste in alkaline cements. *Problems of water supply, sewerage and hydraulic*, 28, 180–186. [in Ukrainian]

11. **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. <https://doi.org/10.1088/1757-899x/708/1/012087>

12. **Frolova, L. A. (2019)** The mechanism of nickel ferrite formation by glow discharge effect. *Applied Nanoscience*, 9(5), 845–852. <https://doi.org/10.1007/s13204-018-0767-z>

13. **Kochetov, G. M., Naumenko, I. V., & Samchenko, D. M. (2014)** Ferritization processing of waste technological solutions containing zinc and nickel compounds. *Problems of water supply, sewerage and hydraulic*, 24, 59–66. [in Ukrainian]

14. **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. <https://doi.org/10.15587/1729-4061.2020.215129>

15. **Igarashi, T., Herrera, P. S., Uchiyama, H., Hashimoto, K., & Tabelin, C. B. (2020)** The two-step neutralization ferrite-formation process for sustainable acid mine drainage treatment: Removal of copper, zinc and arsenic, and the influence of coexisting ions on ferritization. *Science of the Total Environment*, 715, 136877. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.136877>

16. **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. Retrieved from <http://vhht.dp.ua/wp-content/uploads/pdf/2017/6/Frolova.pdf>

17. **Kochetov, G. M., & Samchenko, D. M. (2015)** Improvement of ferritization technology of wastewater treatment: electromagnetic pulse

activation of the process. *Water Supply and Sewerage*, 3, 20–26. [in Ukrainian]

18. **Yemchura, B., Kochetov, G., & Samchenko, D. (2018)** Ferrite cleaning of waste water from zinc ions: influence of aeration rate *Problems of water supply, sewerage and hydraulic*, 30, 14–22. <https://doi.org/10.32347/2524-0021.2018.30.14-22>

19. **Kochetov, G., Pihna, 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. <https://doi.org/10.15587/1729-4061.2018.133797>

20. **Zhang, Y., He, H., Wang, H., Chen, G., An, X., & Wang, Y. (2021)** Evolution of microstructure and mechanical properties of Cr ferrite/martensite steels with different Si content after long-term aging at 550 °C. *Journal of Alloys and Compounds*, 873, 159817. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.159817>

21. **Makovskaya, O. Y., & Kostromin, K. S. (2019)** Leaching of non-ferrous metals from galvanic sludges. *Materials Science Forum*, 946 MSF, 591–595. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/msf.946.591>

22. **Justin, J. M. (2018)** On Generalized Variance Functions for Sample Means and Medians. *JSM 2018 – Survey Research Methods Section*, 584–594. Retrieved from <https://www.bls.gov/osmr/research-papers/2018/pdf/st180080.pdf>

23. **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. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2017.12.001>

24. **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. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2021.168043>

Study of influence of initial concentration of heavy metal ions on the quality of ferritization processing of electroplating sludge

Dmitry Samchenko, Gennadii Kochetov, Dmytro Derecha, Yurii Skirta, Oles Lastivka

Abstract. Influence of the key parameter for the ferritization process - initial total concentration of heavy metal ions (C_{Σ}) on the quality of galvanic sludge processing has been experimentally studied. It was determined, that at $C_{\Sigma} = 5.33 \text{ g/dm}^3$ and electromagnetic pulse activation of the ferritization process, the lowest values of residual concentrations of heavy metal ions in the purified solution were obtained: for iron – 0,10; nickel – 0,19; copper – 0,12; zinc – 0,10 mg/dm^3 . The obtained values correspond to the average degree of extraction of these ions of 99,97%. The purified solution is suitable for reuse in electroplating facilities. As a result of structural studies of sediment samples, it was found that at total heavy metal concentration of $5,33 \text{ g/dm}^3$ in the ferritization reaction mixture, regardless of the method of activating the process, phases containing crystalline ferromagnetic phases of ferrites (Ni, Cu, Zn) Fe_2O_4 exceeds 92%. The efficiency of resource-saving electromagnetic pulse activation of the reaction mixture in the ferritization process is confirmed. Using this method of activation, energy consumption is reduced by 1,5 times compared to thermal one. The proposed resource-saving ferritization technology prevents environmental pollution, ensures the rational use of raw materials and energy, as well as allows to obtain marketable products from industrial waste.

Keywords: ferritization, electroplating sludge, heavy metals, electromagnetic pulse discharges.

Стаття надійшла до редакції 09.06.2022