

## РОЗРОБКА КОМПЛЕКСНОЇ ОЧИСТКИ СТІЧНИХ ВОД ЛІНІЇ ЦИНКУВАННЯ ГАЛЬВАНІЧНИХ ВИРОБНИЦТВ

Анастасія Соседко<sup>1</sup>, Геннадій Кочетов<sup>2</sup>

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

<sup>1</sup> snitko2311@gmail.com, orcid.org/0000-0003-4644-7302

<sup>2</sup> докт. тех. наук, gkochetov@gmail.com, orcid.org/0000-0003-0041-7335

DOI: 10.32347/2524-0021.2024.48.76-86

**Анотація.** Розглянуто перспективи підвищення рівня екологічної безпеки промислових підприємств в результаті реалізації новітньої комплексної технології очистки стічних вод. Проведено аналіз літературних джерел, щодо ефективності застосування існуючих методів очистки стічних вод, які містять сполуки важких металів. Досліджено ефективність вилучення іонів заліза при переробці розчинів травлення сталевих компонентів методом феритизації при різних способах активації реакційної суміші. Рентгенофазовий аналіз отриманих осадів феритизації засвідчив наявність високодисперсних феромагнітних фаз оксидів та оксигідроксидів заліза. Досліджено сорбційну здатність осаду магнетиту отриманого феритизацією на ефективність вилучення іонів цинку із стічних вод лінії цинкування. Визначено вплив величини рН та застосування ультразвуку на процес сорбційної очистки промивних стічних вод осадом магнетиту. При обробці сорбенту ультразвуком та підвищенні рН до 10 залишкова концентрація іонів цинку в промивній стічній воді знижується до 0,31 мг/дм<sup>3</sup>, ступінь очистки – 98,9 %. Така вода відповідає нормативам для її використання в операціях промивки деталей на гальванічному виробництві або скиду в міську центральну каналізаційну систему. Розглянуто перспективи утилізації відпрацьованих сорбентів у порошкових лакофарбових матеріалах в результаті залучення до їх складу продуктів феритизаційної переробки відходів гальванічного виробництва. Використання феромагнітних відходів сорбційної очистки покращує корозійну стійкість отриманих покриттів порівняно з традиційними. Впровадження результатів дослідження на підприємствах дозволить запобігти забрудненню довкілля токсичними речовинами, змінити застарілі виробничі технології, та отримати із відходів виробництва матеріали для захисту від корозії будівельних металевих виробів та конструкцій.

**Ключові слова:** травильні розчини, феритизація, стічні води, сорбенти, ультразвукова обробка, утилізація.

### ВСТУП

Вода є одним з найважливіших та стратегічних ресурсів для життя людини, промисловості та навколишнього середовища. Підраховано, що у світі лише 10 % доступної води це для побутового використання. За даними Всесвітньої організації охорони здоров'я та ЮНІСЕФ, близько 768 млн. осіб не ма-

ють доступу до чистої води [1]. Очистка, переробка і утилізація рідких відходів гальванічних виробництв стали для розвинених країн однією з пріоритетних проблем, від вирішення яких залежить стан навколишнього середовища. В результаті утворення великих обсягів стічних вод гальванічного виробництва, які є одним з найбільш поши-

рених різновидів промислових рідких відходів, зазначена проблема набула особливої гостроти. Зберігання таких відходів на територіях підприємств може призвести до невідворотного забруднення навколишнього середовища [2]. Залежно від джерела утворення гальванічні відходи поділяють на наступні види: відпрацьовані концентровані технологічні розчини; промивні води; гальванічні шлами [3]. В гальванічних відходах міститься висока концентрація токсичних речовин, тому дані речовини відносяться до одних з найбільш небезпечних видів виробничих відходів. Серед основних забруднювачів відходів гальванічних виробництв виділяють іони важких металів, неорганічних кислот, лугів, і т.д. Корисно застосовується в гальванотехніці лише 30-80 % металів, 5-20 % кислот та 2-3 % води [4]. В цілому по видам нанесення гальванопокритті найбільший об'єм виробництва припадає на лінію цинкування, а саме  $40 \div 50$  % [5]. Кожна гальванічна лінія нанесення покриття (цинкування, нікелювання, міднення, кадміювання та ін.) нерозривно пов'язані з процесами травлення сталевих деталей кислотами, об'єми утворення яких на порядок більше ніж електролітів для захисних покриттів. У зв'язку з цим на виробництвах актуальною проблемою є переробка технологічних розчинів та очистка промивних вод з метою вилучення з них іонів металу, утилізацію самого металу, повернення очищеної води у виробництво та запобігання забрудненню навколишнього природного середовища.

В теперішній час для очистки водних розчинів від сполук важких металів використовують значну кількість методів, в основі яких є різні фізико-хімічні процеси. Одним із найбільш ефективних способів переробки гальванічних відходів з концентрацією іонів важких металів в розчині більше  $1 \text{ г/дм}^3$  є застосування феритизаційної технології [6]. Оскільки феритизаційний процес відбувається при температурі вище  $75 \text{ }^\circ\text{C}$  використання її є досить енергозатратним. Як альтернативу традиційному термічному способу феритизації доцільно застосовувати інші

способи активації реакційної суміші, які заощаджуватимуть енергоресурс. До таких способів активації можна віднести обробку реакційної суміші електромагнітними імпульсними розрядами та ультразвуком [7]. Слід зазначити, що феритизаційний метод очистки дозволяє також вилучати інші іони металів М - (Ni, Zn, Cu, Cd, Cr) з відпрацьованих електролітів дотримуючись певного співвідношення між іонами Fe та М [8].

Існує також проблема очистки промивних стічних вод від іонів важких металів. Серед відомих методів, сорбція наразі має широке застосування в останні роки [9]. Цей метод характеризується економічністю та легкістю в експлуатації. Розробка екологічно чистих та ефективних сорбентів з промислових відходів є сучасною тенденцією досліджень. Проте, утилізація таких сорбентів після процесу сорбції є великою проблемою з огляду на екологічні ризики. Відомі дослідження щодо використання магнітних сорбентів для вилучення забруднювачів з промислових стічних вод [10]. Найбільше застосовують такі магнітні матеріали, як магнетит  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  і маггеміт  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  і гематит  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  [11]. На ефективність сорбції важких металів впливають наступні чинники: рН, час контакту, температура, доза адсорбенту та початкова концентрація іонів важких металів [12].

Відпрацьовані магнітні сорбенти підлягають утилізації. Доцільне їх застосування для часткової заміни наповнювача в складі порошкових фарб, з подальшим отриманням покриттів на їх основі [13, 14]. Це посприяло б створенню безвідходних технологій та процесів замкнутого циклу в виробничих умовах. Враховуючи великий обсяг виробництва порошкових фарб в світі, а також проблему утилізації відходів гальванічних виробництв доцільним є вивчення використання гальванічних відходів в покриттях на основі порошкових фарб.

## МЕТА ДОСЛІДЖЕННЯ

Метою цього дослідження є розробка комплексної очистки рідких гальванічних відходів лінії цинкування.

Для досягнення мети було поставлено наступні завдання:

- експериментально дослідити ступінь вилучення іонів заліза з травильних розчинів методом феритизації при різних способах активації реакційної суміші;
- дослідити структурні властивості отриманих осадів феритизації для вивчення можливості їх застосування як сорбентів;
- визначити вплив величини рН стічної води та ультразвукової обробки сорбенту на ефективність вилучення іонів цинку;
- дослідити ефективність утилізації відпрацьованих сорбентів в порошкових лакокраскових матеріалах.

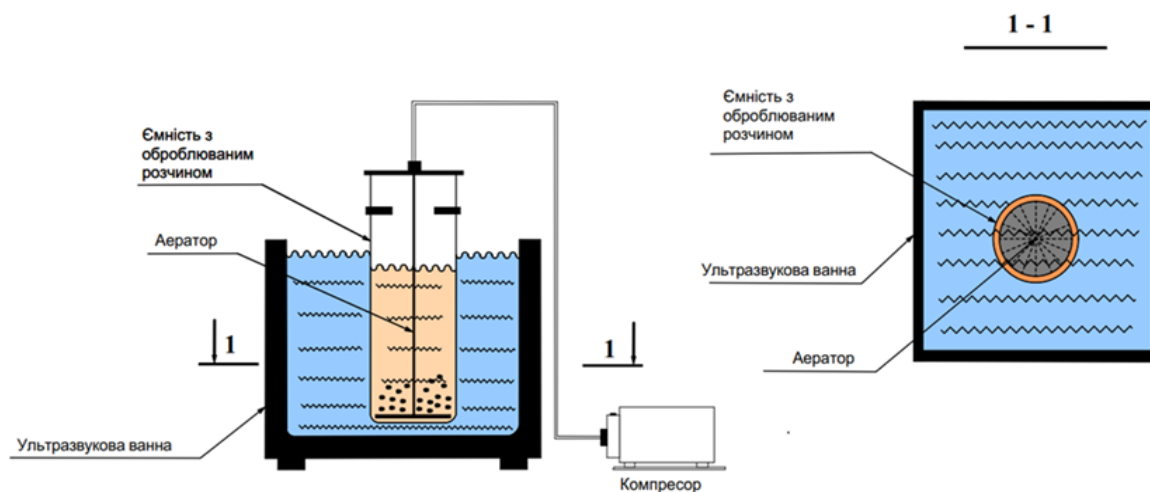
### МЕТОДИКА ПРОВЕДЕННЯ ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНИХ ДОСЛІДЖЕНЬ

Отримання магнітних сорбентів в результаті феритизаційної переробки відпрацьованих розчинів травлення сталі проводилось при температурах 20 і 75 °С, а також застосовувалась електромагнітна імпульсна та ультразвукова активація реакційної суміші. При цьому сталими залишалися наступні технологічні параметри феритизації: концентрація іонів заліза  $C_{Fe^{2+}} = 14,5 \text{ г/дм}^3$ , яка досягалася шляхом розведенням вихідного травильного розчину з концентрацією

$C_{Fe^{2+}} 145,0 \text{ г/дм}^3$ ; величина рН = 10,5; швидкість аерації киснем повітря  $0,06 \text{ дм}^3/\text{с}$  та тривалість процесу 30 хв.

Процес феритизаційної переробки травильних розчинів з активацією реакційної суміші при температурі 75 °С, також із застосуванням електромагнітних імпульсних розрядів детально викладений у роботах [15, 16]. Активацію феритизації ультразвуком проводили наступним чином. Процес феритизації здійснювався при рН реакційну суміш 10, кімнатній температурі  $18 \pm 2^\circ\text{C}$  та аерації киснем повітря протягом 30 хв. В дослідженнях використовували ультразвукову ванну марки «TUN» при максимальній потужності ультразвуку на частоті в 40 кГц. Сформовану суспензію поміщають у циліндричну ємність, яка знаходиться в корпусі ультразвукової ванни (рис.1). Після завершення процесу феритизації суспензію розділяли фільтруванням, а отриманий осад використовували в якості сорбенту.

Фазовий аналіз сорбентів здійснювався методом рентгенівської дифрактометрії в покроковому режимі з Cu-K $\alpha$  випромінюванням на приборі Rigaku Ultima IV. Зйомка проводилась в інтервалі кутів  $2\theta$  6-65° з кроком сканування  $0,05^\circ$  та часом експозиції в точці 2 с.



**Рис. 1.** Лабораторна установка отримання магнітних сорбентів з активацією процесу феритизації обробкою ультразвуком

**Fig. 1.** Laboratory installation for obtaining magnetic sorbents with ultrasound activation of the ferritization process

Випробовування сорбційної здатності отриманих зразків осадів феритизації щодо іонів цинку проводились при очистці модельного розчину промивної стічної води лінії цинкування з вихідною концентрацією іонів  $Zn^{2+}$  30 мг/дм<sup>3</sup> з рН розчину – 5,6. Сорбційний процес здійснювався при динамічному перемішуванні розчину 800 об/хв. (рис.2а), а також при обробці ультразвуком на приладі TUN - 13 при частоті 40 кГц (рис.2б). Вихідні та залишкові концентрації іонів цинку та заліза визначали на спектрофотометрі Nash DR3900.



a



b

**Рис. 2.** Лабораторне обладнання для сорбційної очистки стічних вод: *a* – при динамічному перемішуванні, *b* – обробці ультразвуком.

**Fig. 2.** Laboratory equipment for sorption treatment of wastewater with: *a* –dynamic mixing, *b* – ultrasonic treatment.

Співвідношення сорбенту до розчину становило 300 мг на 30 мг/дм<sup>3</sup> іонів цинку. Процес сорбції здійснювався протягом 60 хв при різних величинах рН від 5,6 до 10,0. Після завершення процесу, сорбент відокремлювали на фільтрі з розмірами сітки 10 мкм.

Оцінка дисперсії та границь похибок експериментів з визначення залишкових концентрацій іонів цинку після процесу сорбції проводились за методикою [22] при довірчій імовірності 0,95.

Дослідження впливу відпрацьованих сорбентів на корозійну стійкість покриття на основі порошкових фарб проведено в наступній послідовності. На пластини (розміром 30x15мм) зі сталі Ст3, було нанесено порошкову фарбу різних складів. Фарба наносилась електростатичним методом згідно ISO

1514:2016. Твердіння порошкового покриття на зразках-пластинах здійснювалось в печі полімеризації тривалістю 10 хв. при температурі 180 °С.

В якості контрольного зразка №2 використовували традиційне порошкове покриття з сульфатом барію. В зразку покриття №1 (табл. 1) вводили відпрацьований сорбент, який містить фази  $Fe_3O_4$  і  $ZnFe_2O_4$  для часткової заміни наповнювача сульфату барію. Властивості отриманого покриття порівнювали із зразком стандартного №2.

**Табл. 1.** Склади лакофарбових систем

**Table 1.** Compositions of paint systems

Номер зразка	Вміст сировинних матеріалів, %				
	Crylcoat 2618-3	НАА	TiO <sub>2</sub>	BaSO <sub>4</sub>	Відпрацьований сорбент
1	57	3	10	25	15
2				40	–

Дослідження корозійної стійкості порошкових покриттів проводились в камері сольового туману з конденсацією 5 % водного розчину хлориду натрію (NaCl) на поверхні зразків протягом 480 годин при температурі 35 °С у відповідності до ДСТУ ISO 9227:2015 «Випробування на корозію в штучних атмосферах. Випробування соляним туманом». Середнє відшарування покриття та розвиток корозії металу після випробування визначалось згідно ДСТУ ISO 4628-8:2012, класифікація покриття за категорією атмосферної корозійної агресивності – згідно ДСТУ ISO 12944-2, а довговічність у відповідності до ДСТУ ISO 12944-1.

## РЕЗУЛЬТАТИ ДОСЛІДЖЕНЬ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

На першому етапі комплексної технологічної очистки рідких гальванічних відходів проводилась феритизаційна переробка відпрацьованих розчинів травлення сталевих виробів, які містять іони заліза. Результати експериментальних досліджень з вилучення іонів заліза при різних способах активації реакційної суміші феритизаційним методом наведено в таблиці 2. Їх аналіз свідчить про те,

що спосіб активації реакційної суміші впливає на ефективність вилучення іонів заліза. Це вірогідно пов'язано з утворенням різних залізовмісних фаз в результаті феритизаційного процесу. Найкращі результати вилучення іонів заліза спостерігаються при термічній активації процесу реакційної суміші при 75 °С. Це можна пояснити тим, що при термічній активації формуються стійкі в лужному середовищі оксидні сполуки. При цьому залишкові концентрації іонів  $Fe_{зар}$

( $Fe^{2+} + Fe^{3+}$ ) в розчині після феритизації 1,14 мг/дм<sup>3</sup> з ступенем вилучення 99,99 %. Очищена стічна вода при температурі 75 °С, а також при активації реакційної суміші електромагнітними імпульсними розрядами при температурі 20 °С відповідає вимогам гранично допустимих концентрацій (ГДК) іонів заліза, що дозволяє її скидати в центральну каналізаційну мережу наприклад м. Києва для подальшої очистки на загальноміських очисних спорудах, (ГДК  $C_{Feзар} \leq 2,5$  мг/дм<sup>3</sup>).

**Табл. 2.** Ефективності феритизаційної очистки розчинів травлення

**Table 2.** Efficiency of ferritization treatment for etching solutions

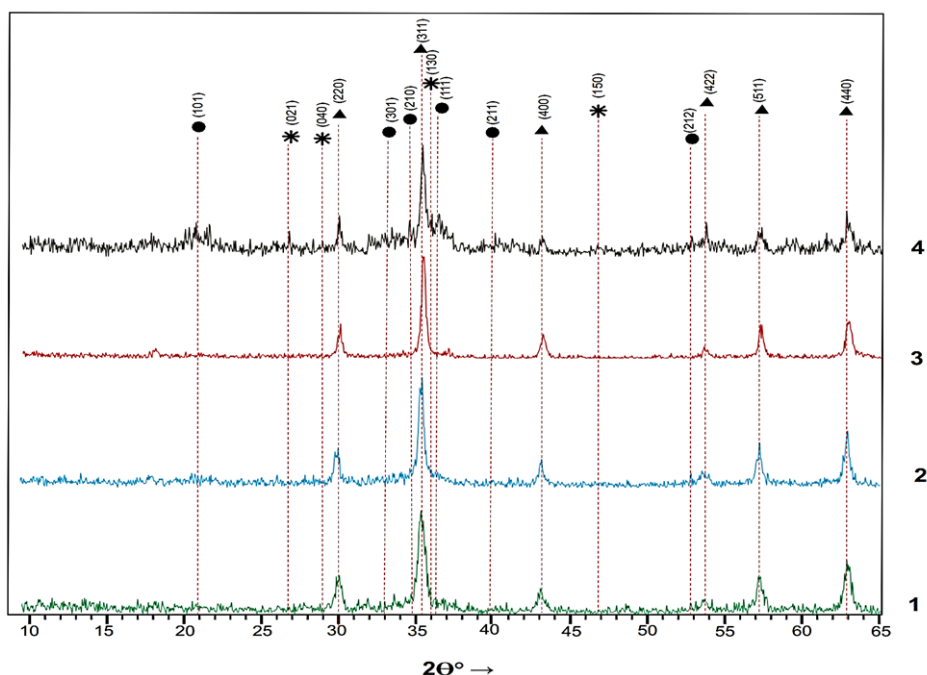
Спосіб активації реакційної суміші	Вихідна концентрація іонів $Fe_{зар}$ , мг/дм <sup>3</sup>	Залишкова концентрація іонів Fe, мг/дм <sup>3</sup>	Ступінь очистки, %
При температурі 20°С	14500	12,27	99,91
При температурі 75°С		1,14	99,99
Ультразвуком		4,41	99,96
Електромагнітна імпульсна		1,89	99,98

В роботі досліджено фазовий склад зразків феритизаційних осадів, які отримані при різних способах активації реакційної суміші. З наявних відомостей про механізм процесу феритизації, слід очікувати різний якісний і кількісний фазовий склад отриманих осадів. В процесі феритизації при різних способах активації реакційної суміші в осаді формується дисперсна суспензія, яка в подальшому кристалізується з утворенням, головним чином, щільних залізовмісних структур, в яких можуть бути присутні різні модифікації оксидів і оксигідратів заліза.

Якісний фазовий склад осадів феритизації свідчить про кристалічність отриманих зразків, а також про їх високу дисперсність з огляду на широкі дифракційні максимуми речовин (рис. 3). В зразках осадів ідентифіковано хімічно стабільну феромагнітну фазу магнетиту  $Fe_3O_4$  з параметром кристалічної решітки (a) 8,36 Å. Крім утворення магнетиту в осаді містяться також інші продукти реакції феритизації, зокрема, лепідокрокит  $\gamma-FeOOH$  та фероксигіт  $\delta-FeOOH$  з a 3.85 і 2,95

Å, відповідно, які є менш стабільними в лужному середовищі. Виявлена фаза магнетиту на відміну від оксогідроксидів і гідроксидів заліза при звичайній температурі не розчиняється не лише у воді, але і в розбавлених водних розчинах сильних мінеральних кислот і їдких лугів, що обумовлено особливістю будови кристалічної решітки шпінельного типу.

Кількісний фазовий аналіз зразків (табл. 3) показав, що на склад осадів впливає спосіб активації реакційної суміші. Результати досліджень, які приведені в табл. 3, демонструють, що активація реакційної суміші ультразвуком в порівнянні з електромагнітною імпульсною активацією сповільнює процес трансформації фаз в осадах. Це може бути обумовлено більшою здатністю електромагнітної активації, щодо ініціювання реакцій утворення залізовмісних сполук в розчині. Активація процесу феритизації при 75 °С призводить до отримання оксидної фази із 100 % вмістом хімічно стійкої оксидної фази  $Fe_3O_4$ .



**Рис. 3.** Дифрактограми осадів феритизації, які отримані при різних способах активації реакційної суміші: 1 – електромагнітно імпульсний; 2 – ультразвуковий; 3 – термічний при 75 °С; 4 – феритизація при температурі 20 °С; \* –  $\gamma$ -FeOOH, ● –  $\delta$ -FeOOH, ▲ –  $Fe_3O_4$ .

**Fig. 3.** Diffractograms of ferritization sediments obtained by different activation methods of the reaction mixture: 1 – electromagnetically pulsed; 2 – ultrasonic; 3 – thermal at 75 °C; 4 – ferritization at a temperature of 20 °C; \* –  $\gamma$ -FeOOH, ● –  $\delta$ -FeOOH, ▲ –  $Fe_3O_4$ .

**Табл. 3.** Кількісний фазовий склад осадів феритизації

**Table 3.** Quantitative phase composition of ferritization sediments

Зразок осаду	Спосіб активації реакційної суміші	Вміст фази, %		
		$\gamma$ -FeOOH	$\delta$ -FeOOH	$Fe_3O_4$
1	При температурі 20°C	2,4	34,2	63,4
2	При температурі 75°C	-	-	100,0
3	Ультразвуком	-	20,7	79,3
4	Електромагнітними імпульсними розрядами	-	19,2	80,8

Фазові дослідження добре корелюють з даними хімічного аналізу очищеної стічної води (табл.2). Як показали результати досліджень, фазові перетворення феритних сполук в осаді та їх стійкість в лужному середовищі впливають на вміст залишкових концентрацій іонів заліза в розчині. Це підтверджується процесом трансформації нестійких проміжних фаз  $\gamma$ -FeOOH та  $\delta$ -FeOOH у більш стійку  $Fe_3O_4$  при різних способах активації процесу феритизації.

Наступним етапом досліджень є очистка промивних стічних вод, які містять іони цинку сорбційним методом. В якості сорбенту

в роботі використовували осад, який отримано з переробки розчинів травлення методом феритизації при різних способах активації реакційної суміші (табл.3). Одержати певний фазовий склад оксигідроксидів металів в реальних умовах дуже складно, зважаючи на різні залишкові концентрації іонів заліза у відпрацьованих розчинах травлення сталі на гальванічних підприємства. Тому для отримання сорбентів феритизаційним методом необхідний ретельний контроль технологічних параметрів цього процесу. Отримання осаду, який містить виключно фазу магне-

титу, є простішою задачею. Слід також зазначити, що магнетит є екологічно безпечною речовиною, що вкрай важливо при його застосуванні на виробництві. Тому наші подальші дослідження були зосереджені на застосування саме цього сорбенту для очистки стічних вод.

Результати досліджень сорбційної очистки від іонів цинку магнетитом, який отриманий методом феритизації, представлено в таблиці 4. Результати обробки ультразвуком сорбенту свідчить про те, що її застосування підвищує ступінь очистки стічної води від іонів цинку. Це очевидно, пояснюється тим, що ультразвук викликає ефект акустичної кавітації. Формування, ріст та хаотичний колапс бульбашок в водному розчині створює короточасні локальні «гарячі точки» з високим тиском, що сприяє ефективнішому проходженню процесу сорбції. Аналізуючи вплив значення рН розчину на сорбційну здатність осаду, слід зазначити, що підвищення рН призводить до зростання ступеню

вилучення іонів цинку. Це пояснюється тим, що на думку авторів [17] максимальна сорбційна здатність спостерігається при величинах рН від 6 до 9, причому в більшості відомих досліджень оптимальна сорбційна здатність досягалась при рН 5-7.

Таким чином, аналізуючи дані табл. 4, можна прийти до висновку, що найкращий ступінь сорбційної очистки від іонів цинку магнетитом досягається при величині рН стічної води 10 та одночасній обробці сорбенту ультразвуком. При цьому залишкова концентрація іонів цинку становить 0,31 мг/дм<sup>3</sup> із ступенем очистки стічної води 98,9 %. Слід зазначити, що залишковий вміст іонів заліза при всіх досліджених величинах рН знаходиться в межах 0,01-0,04 мг/дм<sup>3</sup>. Така вода відповідає вимогам як повторного її використання на гальванічному виробництві в промивних операціях, так і скиду в центральну каналізаційну мережу для подальшої очистки на загальноміських очисних спорудах.

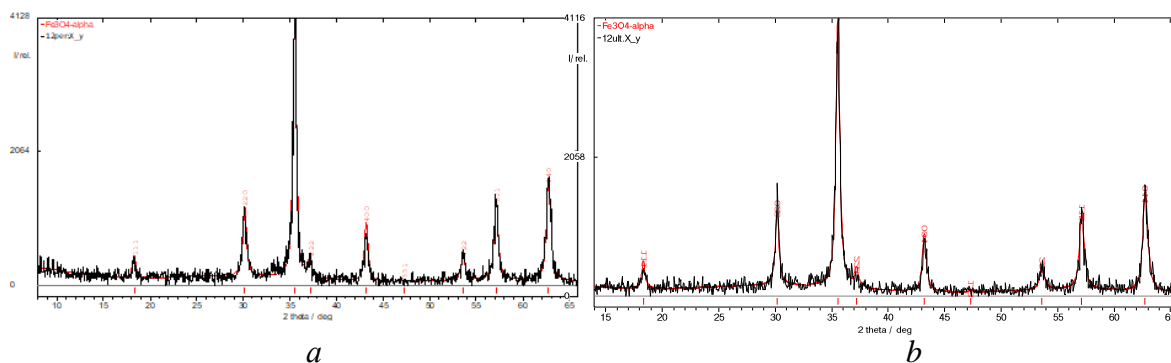
**Табл. 4.** Результати ефективності очистки стічних вод від іонів цинку сорбентом магнетита  
**Table 4.** Results of the efficiency of wastewater treatment from zinc ions by magnetite sorbent

Умови сорбційної очистки	Вихідна концентрація іонів Zn, мг/дм <sup>3</sup>	Залишкова концентрація іонів Zn від значення рН стічної води, мг/дм <sup>3</sup>			Ступінь очистки іонів цинку від значення рН стічної води, %		
		5,6	8,0	10,0	5,6	8,0	10,0
Динамічне перемішування	30	16,84	14,52	3,78	43,8	51,6	87,4
Обробка ультразвуком		15,43	5,31	0,31	48,5	82,3	98,9

Досліджена структура сорбентів очистки стічної води при рН 10. Порівнювали отримані дані для сорбентів з ультразвуковою обробкою та без неї.

За результатами рентгенофазового аналізу (рис. 4 а та б) в усіх зразках відпрацьованих сорбентів ідентифіковано лише фазу магнетиту. На рентгенівських дифрактограмах не було виявлено фази фериту цинку,

який на нашу думку, повинен бути присутнім у відпрацьованих сорбентах. Це очевидно пов'язано з тим, що магнетит і ферит цинку мають ідентичні кристалічні решітки шпінельного типу з практично однаковим параметром решітки. Тому дифракційні максимуми цих речовин накладаються на дифрактограмах.



**Рис. 4.** Дифрактограми відпрацьованих сорбентів, які використовувались при: *a* – динамічному перемішуванні сорбенту; *b* – обробці його ультразвуком

**Fig. 4.** Diffractograms of spent sorbents used at: *a* – dynamic mixing of the sorbent; *b* – its ultrasound treatment

Зважаючи на хімічну стійкість відпрацьованих сорбентів, доцільно на заключному етапі комплексних досліджень вивчити їх утилізацію в порошкових лакорфарбових матеріалах. Отримані дані експлуатаційних

характеристик порошкових матеріалів з введенням в їх склад відпрацьованих сорбційних матеріалів, як наповнювачів порошкових покриттів, наведені в табл. 5.

**Табл. 5.** Результати ефективності очистки стічних вод від іонів цинку сорбентом магнетита  
**Table 5.** Results of the efficiency of wastewater treatment from zinc ions with magnetite sorbent

Номер зразка покриття	Найменування наповнювачів	Середня ширина відшарування покриття через 480 год, мм	Середня ширина корозії металу, мм	Клас корозійної стійкості покриття
1	BaSO <sub>4</sub>	7,5	5,5	C3 (середній)
2	BaSO <sub>4</sub> ; відпрацьований сорбент	9,8	3,5	C4 ( високий)

Проведено порівняння характеристик стандартного покриття та отриманого нами. Так, контрольний склад порошкового покриття з використанням наповнювача у вигляді сульфату барію забезпечує протягом 480 годин витримки в камері сольового туману; покриття характеризується відшаруванням на рівні 7,5 мм. Середня ширина корозії металу становить 5,5 мм. Категорія корозійної стійкості покриття відповідає класу C3 (середній) при забезпеченні середнього класу довговічності (M) від 7-ми до 15-ти років.

Незважаючи на те, що використання відпрацьованого сорбенту в складі полімерної системи сприяє збільшенню середнього відшарування покриття в порівнянні з контрольним складом з 7,5 до 9,8 мм, корозійна стійкість порошкової фарби підвищується.

Середня ширина корозії металу збільшується на 37 % та становить 3,5 мм. Корозійна стійкість покриття відповідає класу C4 (високий) при забезпеченні середнього класу довговічності (M) від 7-ми до 15-ти років.

## ВИСНОВКИ

Розроблено комплексну технологічну очистку рідких гальванічних відходів лінії цинкування з використанням сорбентів, одержаних переробкою відпрацьованих травильних розчинів методом феритизації.

Експериментально досліджено ступінь вилучення іонів заліза з травильних розчинів методом феритизації при різних способах активації реакційної суміші. Аналіз отриманих даних свідчить, що спосіб активації безпосередньо впливає на ефектив-



ність вилучення іонів заліза. При температурі реакційної суміші 75 °С досягається найкращий ступінь вилучення іонів заліза, а залишкові концентрації іонів Fe<sub>зар</sub> становлять 1,14 мг/дм<sup>3</sup> з ступенем вилучення 99,99 %.

Досліджена структура осадів феритизації. Кількісний фазовий аналіз показав, що на склад осадів впливає спосіб активації реакційної суміші. Активація процесу феритизації при 75 °С призводить до отримання оксидної фази із 100 % вмістом хімічно стійкої оксидної фази Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>.

В результаті опрацьованих даних встановлено, що при величині рН стічної води 10 та одночасній обробці сорбенту ультразвуком досягається найкращий ступінь сорбційної очистки від іонів цинку 98,9 %; залишкова концентрація іонів цинку становить 0,31 мг/дм<sup>3</sup>.

Досліджено утилізацію відпрацьованих сорбентів в порошкових лакорфарбових матеріалах. В результаті проведених досліджень виявлено, що використання залізовмісних відходів в цілому сприяють підвищенню корозійної стійкості покриття. Ефективність їх використання залежить від структури сорбенту.

#### ЛІТЕРАТУРА

1. WHO/UNICEF Progress on Sanitation and Drinking-Water – Update 2013. Available online: <https://apps.who.int/iris/handle/10665/81245> (accessed on 28 August 2022).
2. Пляцук Л. Д., Мельник О. С. Аналіз технологій очистки гальванічних стоків в Україні // Вісник СумДУ. 2008. № 2. С. 51 – 56.
3. Виноградов С. С. Промивні операції в гальванічному виробництві. Глобус. 2008. 311 с.
4. Bortot Coelho F. E., Oliveira V. S., Araújo E. M. R., ... Miranda T. L. S. Treatment of a wastewater from a galvanizing industry containing chromium (VI) and zinc (II) by liquid surfactant membranes technique // Journal of Environmental Science and Health, Part A. 2021. №56(3). P. 289 – 302.
5. Клименко М. О., Бедункова О. О. Кругообіг важких металів у водних екосистемах: монографія. Рівне: НУВГП. 2008. 216 с.
6. Tu Y.-J., Chang C.-K., You C.-F., Wang S.-L. Treatment of complex heavy metal wastewater

using a multi-staged ferrite process. Journal of Hazardous Materials. 2012. P. 209 – 210, 379 – 384.

7. 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.
8. 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, 24, 59 – 66.
9. Oliveira L. C. A., Petkowicz D. I., Smaniotto A., Pergher S. B. C. Magnetic zeolites: A new adsorbent for removal of metallic contaminants from water // Water Res. 2004. № 38. P. 3699 – 3704.
10. Li Q., Yang F., Zhang J., Zhou C. Magnetic Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/MnO<sub>2</sub> core-shell nano-composite for removal of heavy metals from wastewater // SN Appl. Sci. 2020. № 2. 1375.
11. Aredes S., Klein B., Pawlik M. The Removal of Arsenic from Water Using Natural Iron Oxide Minerals // J. Clean. Prod. 2012. № 29. С. 208 – 213.
12. Wadhawan S., Jain A., Nayyar J., Mehta S. K. Role of Nanomaterials as Adsorbents in Heavy Metal Ion Removal from WasteWater: A Review // J. Water Process Eng. 2020. № 33. 101038.
13. Gots V., Lastivka O., Tomin O., Kovalchuk O. Influence of Film-Forming Components on the Corrosion Resistance of Powder Coating // Materials Science Forum, 2019, vol. 968, pp. 143-152.
14. Gots V. I., Lastivka O. V., Tomin O. O., Tymoshenko S. A. Fillers for modification of polyester powder coating // Materials Science and Engineering, Innovative Technology in Architecture and Design, 2020, 6, pp. 1-7.
15. Yemchura B., Kochetov G., Samchenko D. Ferrite cleaning of waste water from zinc ions: influence of aeration rate // Problems of water supply, drainage and hydraulics, 2018, 30. 14-22.
16. Kochetov G., Samchenko D., Lastivka O. Determining the rational parameters for processing spent etching solutions by ferritization using alternating magnetic fields // Eastern-European Journal of Enterprise Technologies, 2022, 3 (10(117)), 21-28.
17. Shaker M. A. Adsorption of Co (II), Ni (II) and Cu (II) Ions onto Chitosan-Modified Poly (Methacrylate) Nanoparticles: Dynamics, Equilibrium and Thermodynamics Studies // J. Taiwan Inst. Chem. Eng. 2015. № 57. С. 111 – 122.

## REFERENCES

1. WHO/UNICEF Progress on Sanitation and Drinking-Water – Update 2013. Available online: <https://apps.who.int/iris/handle/10665/81245> (accessed on 28 August 2022).
2. Plyatsuk, L. D., & Melnyk, O. S. (2008). Analysis of technologies for cleaning galvanic effluents in Ukraine. *Bulletin of Sumy State University*, 2. 51 – 56. [in Ukrainian]
3. Vinogradov, S. S. (2008). *Washing operations in electroplating production*. Globus. [in Ukrainian]
4. Bortot Coelho, F. E., Oliveira, V. S., Araújo E. M. R., Balarini, J. C., Konzen, C., Salum, A., & Miranda, T. L. S. (2021). Treatment of a wastewater from a galvanizing industry containing chromium(VI) and zinc(II) by liquid surfactant membranes technique. *Journal of Environmental Science and Health, Part A*. 56(3). 289 – 302. <https://doi.org/10.1080/10934529.2020.1871268>
5. Klymenko, M. O., & Bedunkova, O. O. (2008). *Heavy metal cycling in aquatic ecosystems: monograph*. Rivne: NUWEE. [in Ukrainian]
6. Tu, Y.-J., Chang, C.-K., You, C.-F., & Wang, S.-L. (2012). Treatment of complex heavy metal wastewater using a multi-staged ferrite process. *Journal of Hazardous Materials*, 209 – 210, 379 – 384. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2012.01.050>
7. Kochetov, G. M., & Samchenko, D. M. (2015). Improvement of ferritization technology for wastewater treatment: electromagnetic pulse activation of the process. *Water supply and wastewater disposal*. 3. P. 20 -26. [in Ukrainian]
8. Kochetov, G. M., Naumenko, I. V., & Samchenko, D. M. (2014) Ferritization processing of spent technological solutions containing zinc and nickel compounds. *Problems of water supply, sewage and hydraulics*, 24, 59 – 66. [in Ukrainian]
9. Oliveira, L. C. A., Petkowicz, D. I., Smaniotto, A., & Pergher, S. B. C. (2004). Magnetic zeolites: A new adsorbent for removal of metallic contaminants from water. *Water Res.* 38. 3699 – 3704. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2004.06.008>
10. Li, Q., Yang, F., Zhang, J., & Zhou, C. (2020). Magnetic Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/MnO<sub>2</sub> core-shell nanocomposite for removal of heavy metals from wastewater. *SN Appl. Sci.*, 2(8). 1375. <https://doi.org/10.1007/s42452-020-3182-5>
11. Aredes, S., Klein, B., & Pawlik, M. (2012). The Removal of Arsenic from Water Using Natural Iron Oxide Minerals. *J. Clean. Prod.* 29. 208 – 213. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2012.01.029>
12. Wadhawan, S., Jain, A., Nayyar, J., Mehta, S. K. (2020). Role of Nanomaterials as Adsorbents in Heavy Metal Ion Removal from WasteWater: A Review. *J. Water Process Eng.*, 33. 101038. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2019.101038>
13. Gots, V., Lastivka, O., Tomin, O., & Kovalchuk, O. (2019). Influence of Film-Forming Components on the Corrosion Resistance of Powder Coating. *Materials Science Forum*, 968, 143-152. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/msf.968.143>
14. Gots, V. I., Lastivka, O. V., Tomin, O. O., & Tymoshenko, S. A. (2020). Fillers for modification of polyester powder coating. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 907(1), 012051. <https://doi.org/10.1088/1757-899x/907/1/012051>
15. Yemchura, B., Kochetov, G., & Samchenko, D. (2018). Ferrit cleaning of waste water from zinc ions: influence of aeration rate. *Problems of water supply, sewage and hydraulics*, 30. 14-22. <https://doi.org/10.32347/2524-0021.2018.30.14-22>
16. Kochetov, G., Samchenko D., Lastivka O. (2022). Determining the rational parameters for processing spent etching solutions by ferritization using alternating magnetic fields. *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*, 3(10(117)), 21-28. <https://doi.org/10.15587/1729-4061.2022.259791>
17. Shaker M.A. (2015). Adsorption of Co (II), Ni (II) and Cu (II) Ions onto Chitosan-Modified Poly (Methacrylate) Nanoparticles: Dynamics, Equilibrium and Thermodynamics Studies. *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.*, 57. 111 – 122. <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2015.05.027>

## Development of complex wastewater treatment of galvanizing lines

*Anastasia Sosedko, Gennadii Kochetov*

**Abstract.** The perspective of increasing of environmental safety level for industrial enterprises as a result of the implementation of new complex wastewater treatment technology are considered. An analysis of literary sources was carried out regarding the effectiveness of the existing methods of wastewater treatment that contain compounds of heavy metals. The efficiency of iron ion extraction was investigated by processing of steel pickling solutions using the ferritization with various activation methods of the reaction mixture. X-ray phase analysis of the obtained ferritization sediments confirmed the presence of highly dispersed ferromagnetic phases of iron oxides and oxyhydroxides. The sorption capacity of magnetite sediment obtained by ferritization on the efficiency of zinc ion extraction from the wastewater of the galvanic line was studied. The influence of pH value and ultrasound on sorption treatment of washing wastewater by magnetite sediment was determined. When using ultrasound for sorbent treatment and raising the pH to 10, the residual concentration of zinc ions in the washing wastewater decreases to 0.31 mg/dm<sup>3</sup>, the degree of purification is 98.9%. Such water meets the standards for its use in the operations of washing parts at electroplating facilities or discharge into the city's central sewage system. The prospects for the utilization of spent sorbents in powder paint and varnish materials as a result of the inclusion in their composition of ferritization products obtained from electroplating waste are considered. The use of ferromagnetic waste from sorption treatment improves the corrosion resistance of the resulting coatings compared to traditional ones. The implementation of research results at enterprises will prevent environmental pollution by toxic substances, change outdated production technologies and obtain from production waste materials for corrosion protection of metal construction.

**Keywords:** etching solutions, ferritization, wastewater, sorbents, ultrasonic treatment, utilisation.

*Стаття надійшла до редакції 22.10.2024*