



Матеріали XXIII Міжнародної науково-практичної конференції
«Екологія. Людина. Суспільство» (м. Київ, Україна, 7 грудня 2023 р.)

Handbook of the XXIII International Science Conference
«Ecology. Human. Society» (December 7, 2023 Kyiv, Ukraine)

ISSN (Online) 2710-3315

DOI: <https://doi.org/10.20535/EHS2710-3315.2023.291111>

УДК 628.349+628.386

ЕНЕРГООЩАДНА ПЕРЕРОБКА ВІДПРАЦЬОВАНИХ ТРАВІЛЬНИХ РОЗЧИНІВ ФЕРИТИЗАЦІЮ З ВИКОРИСТАННЯМ ЗМІННИХ МАГНІТНИХ ПОЛІВ

Геннадій КОЧЕТОВ¹, Дмитро САМЧЕНКО¹, Дмитро ДЕРЕЧА², Юрій СКІРТА^{2,3}

¹ Київський національний університет будівництва та архітектури

31, Повітрофлотський пр., м. Київ 03037, Україна,

² Інститут магнетизму НАН України

бульв. Акад. Вернадського 36-б, м. Київ 03142, Україна

³ Київський політехнічний інститут ім. Ігоря Сікорського

пр. Берестейський, 37, м. Київ 03056, Україна

e-mail: gkochetov@gmail.com

Останнім часом 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, зокрема заліза. Обсяги розчинів після операцій травлення сталі складають 85 % від загального об'єму висококонцентрованих стічних вод на гальванічних виробництвах. Відпрацьований кислотний травильний розчин в залежності від складу і умов обробки сталевих деталей містить до 300 г/дм³ FeSO₄. В результаті із недостатньо очищеними гальванічними стічними водами в водні об'єкти щороку потрапляють тисячі тон токсичних фероємних сполук. Крім того, травильні розчини відносяться 2 – 3 класу небезпеки, їх нейтралізація та захоронення потребує значних затрат.

В теперішній час існують два основних напрямки переробки відпрацьованих розчинів травлення сталевих поверхонь: регенерація цих розчинів та вилучення іонів заліза у вигляді твердофазних хімічно стійких сполук. Якщо на виробництві вказані вище методи переробки не передбачені, ці відходи направляють на спеціалізовані підприємства для їх подальшого знешкодження та утилізації. Серед численних методів переробки травильних розчинів найбільш поширеним є реагентний метод [1]. Іони заліза осаджують у вигляді малорозчинного гідроксидного осаду при додаванні лужного реагенту. Проте при зберіганні такого шламу на відкритих звалищах під впливом атмосферних опадів іони заліза з нестійких гідроксидів вилугуюються в ґрунт та водойми. Особливий інтерес викликають методи отримання з відходів хімічно стійких та малотоксичних речовин, таких як магнетит Fe₃O₄ та магеміт γ-Fe₂O₃, які можна успішно використовуватися в різних галузях виробництва [2, 3]. Крім того, ці оксидні сполуки мають кристалічну структуру та швидко седиментують в процесі переробки, а їх об'єм та вологість значно нижчі ніж у гідроксидів заліза. Одним із перспективних методів такої переробки є метод феритизації [4]. Недоліками феритизації є висока енерговитратність, оскільки вона здійснюється при температурах вище 75 °С. У роботі [5] показано, що альтернативною термічній феритизації є активація процесу змінними

магнітними полями (ЗМП) 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. Тому актуальним є проведення досліджень, які спрямовані на зниження значення амплітуди магнітної індукції із забезпеченням високої якості очищення розчинів від іонів заліза.

Метою роботи є удосконалення технології феритизаційної переробки сірчаноокислих травильних розчинів. Це дасть можливість підвищити її енергоефективність, встановити найкращі технологічні параметри проведення процесу феритизації та отримати осади, здатні до утилізації.

Об'єктом дослідженням був відпрацьований сірчаноокислотний розчин травлення сталевих деталей. Процес феритизації досліджувався при вихідній концентрації іонів заліза (II) – 16,6 г/дм³. Коригування рН провадили 25 %-им розчином гідроксиду натрію до величини рН 11,5. Тривалість феритизації становила 15 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, так і з активацією реакційної суміші ЗМП при кімнатній температурі. Схема установки з робочим об'ємом реактора 1 дм³ зображена в роботі [6]. Для створення ЗМП було розроблено керований генератор прямокутних імпульсів на основі плати мікроконтролера ATmega328p. 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 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.

В результаті проведених експериментів з вибору оптимальних значень амплітуди магнітної індукції в робочій зоні феритизаційної установки встановлено, що загальна залишкова концентрації іонів заліза знижується зі збільшенням значення амплітуди магнітної індукції (табл. 1). 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 заліза складає 99,99 %. Виявлені закономірності обробки відпрацьованих розчинів ЗМП, дозволяють стверджувати, що подальше підвищення амплітуди магнітної індукції суттєво не впливає на ступінь вилучення іонів заліза. Залишкові концентрації цих іонів мають близькі величини при обох способах активації реакційної суміші: 0,78 і 0,85 мг/дм³ при термічній та ЗМП, відповідно.

Таблиця 1. Ефективність вилучення іонів заліза з відпрацьованих травильних розчинів феритизацією з використанням ЗМП активації

Серія дослідів	Амплітуда магнітної індукції, Тл	Концентрація іонів феруму, мг/дм ³	
		До очистки	Після очистки
1	0,02	16600	1,38 ± 0,02
2	0,04		1,32 ± 0,03
3	0,06		1,27 ± 0,03
4	0,08		1,22 ± 0,03
5	0,1		0,85 ± 0,04

Результати проведених дослідів свідчать про те, 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.

Результати структурних досліджень осадів феритизації добре узгоджуються з даними дослідження залишкових концентрацій іонів заліза в розчині і дозволяють більш повно зрозуміти процеси, які відбуваються при перебігу феритизації. Аналіз даних цих досліджень свідчить про те (табл. 2), що в зразках осадів, які отримані при активації реакційної суміші ЗМП, міститься фаза магнетиту Fe₃O₄, яка має феромагнітні властивості. 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 – фероксигіт δ-FeOOH. Ця фаза є менш стабільною в порівнянні з Fe₃O₄, але також має магнітні властивості. 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 Fe₃O₄.

Таблиця 2. Фазовий склад феритних осадів

Зразок осаду	Спосіб активації реакційної суміші в процесі феритизації	Амплітуда магнітної індукції, Тл	Вміст фази, %	
			Fe ₃ O ₄	δ - FeOOH
1	Термічний	-	100,0	-
2	ЗМП	0,1	100,0	-
3		0,06	89,9	10,1
4		0,02	81,0	19,0

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

Література

1. N.A. Merentsov, S.A. Bokhan, and V.A. Balashov, System for centralised collection, recycling and removal of waste pickling and galvanic solutions and sludge, *Materials Science Forum*, Vol. 927 MSF. pp. 183 – 189, 2018, doi :10.4028/www.scientific.net/MSF.927.183
2. R.Moreno, S. Poyser, and R.F.L. Evans, The role of faceting and elongation on the magnetic anisotropy of magnetite Fe₃O₄ nanocrystals, *Scientific Reports*, Vol. 10, No. 1, pp. 2722 – 2735, 2020, doi: 10.1038/s41598-020-58976-7.
3. M. Maliki, S.O. Omorogbe, and A. Ighodaro, Incisive Review on Magnetic Iron Oxide Nanoparticles and Their Use in the Treatment of Bacterial Infections. *Minerals, Metals and Materials Series*, Vol. 10, No. 1, pp. 2083 – 2089, 2023, doi: 10.1007/978-3-031-22524-6_44.
4. S. Heuss-Aßbichler, M. John, and G. Kochetov, Recovery of copper as zero-valent phase and/or copper oxide nanoparticles from wastewater by ferritization, *Journal of Environmental Management*, Vol. 181, pp. 1 – 7, 2016, doi: 10.1016/j.jenvman.2016.05.053.

5. G. Kochetov, T. Prihna, and O. Kovalchuk, Development of ferritization processing of galvanic wastes with energy saving electromagnetic pulse activation of the process, *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*, Vol. 6, No. 102, pp. 6 – 14, 2019, [doi:10.15587/1729-4061.2019.184179](https://doi.org/10.15587/1729-4061.2019.184179).

6. G. Kochetov, D. Samchenko, T. Arhatenko Determination of influence of pH on reaction mixture of ferritation process with electromagnetic pulse activation on the processing of galvanic sludge, *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*, Vol. 4/10, No. 112, pp. 24 – 30, 2021, doi: 10.15587/1729-4061.2021.239102.