

Міністерство освіти і науки України
Київський національний університет будівництва і архітектури

Кваліфікаційна наукова праця
на правах рукопису

СОСЕДКО АНАСТАСІЯ ГЕННАДІЇВНА

УДК 628.192; 628.4

ДИСЕРТАЦІЯ

**КОМПЛЕКСНЕ ОЧИЩЕННЯ СТИЧНИХ ВОД ПРОМИСЛОВИХ
ВИРОБНИЦТВ З ВИКОРИСТАННЯМ НАНОСОРБЕНТІВ**

Спеціальність: 192 – Будівництво та цивільна інженерія

Галузь знань: 19 – Архітектура та будівництво

Подається на здобуття наукового ступеня доктора філософії вперше

Дисертація містить результати власних досліджень. Використання ідей, результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело

_____ Соседко Анастасія Геннадіївна

Науковий керівник: Кочетов Геннадій Михайлович,
доктор технічних наук, професор

Київ – 2025

АНОТАЦІЯ

Соседко А.О. Комплексне очищення стічних вод промислових виробництв з використанням наносорбентів. – Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня доктора філософії за спеціальністю 192 «Будівництво та цивільна інженерія» (19 – Архітектура та будівництво). – Київський національний університет будівництва і архітектури Міністерства освіти і науки України, Київ, 2025.

Дисертаційна робота присвячена дослідженням з розробки комплексної технології очищення рідких гальванічних відходів лінії цинкування і утилізації відпрацьованих продуктів водоочищення як наповнювача в будівельних матеріалах. Це досягається шляхом покращання якості очищення промивних стічних вод, які містять іони Zn^{2+} з використанням залізовмісних сорбентів, одержаних з очищення відпрацьованих розчинів травлення сталі методом феритизації.

Стічні води гальванічного виробництва відносяться до найбільш небезпечних рідких відходів промислових підприємств. У зв'язку із різноманіттям хімічного складу, властивостей і витрат стічних вод, необхідно передбачати на таких підприємствах використання спеціальних методів, а також споруд з попередньою та повним очищенням цих вод від різних забруднювачів. Найбільший об'єм виробництва гальванопокриттів припадає на лінію цинкування, а саме 40 ÷ 50 %. В результаті із недостатньо очищеними гальванічними стічними водами в водні об'єкти щороку потрапляють тисячі тон високотоксичних важких металів, зокрема іонів цинку, що значно ускладнюють екологічну ситуацію в країні.

Одним із способів вирішення екологічних проблем є широке впровадження безвідходних методів, зокрема, які ґрунтуються на повторному використанні очищених концентрованих і промивних вод. Окрім цього, актуальним є питання запобігання безповоротній втраті цінних важких металів та повернення їх у виробництво у вигляді товарної продукції.

Тому на часі всебічне дослідження економічно ефективного очищення гальванічних відходів, що забезпечує необхідний ефект очищення води від іонів важких металів та безпечну утилізацію відходів.

У першому розділі проведено аналіз стану питання поводження з рідкими відходами гальванічних виробництв, які містять токсичні сполуки іонів важких металів, зокрема цинку. Розглянуто основні види, склад та методи очищення стічних вод гальванічних виробництв, що утворюються при проведенні технологічних процесів, зв'язаних з промивкою деталей при їх обробці технологічними розчинами та нанесенні гальванічних покриттів. Показано, що в зв'язку з шкідливою дією на навколишнє середовище особливо сполук цинку та інших важких металів, до екологічної безпеки гальванічних виробництв ставляться підвищені вимоги.

Здійснено, теоретичний огляд очищення промивних стічних вод від сполук цинку сорбційними методами. Перспективним напрямком досліджень є використання магнітних сорбентів для вилучення забруднювачів з промислових стічних вод. У зв'язку з цим на виробництвах актуальною проблемою є не лише переробка технологічних розчинів, але також очищення промивних вод з метою вилучення з них іонів металу, утилізацію самого металу, повернення очищеної води у виробництво та запобігання забрудненню навколишнього природного середовища.

У другому розділі наведені методики отримання магнітних сорбційних матеріалів з осадів очищення відпрацьованих сірчаноокислих розчинів травлення сталі феритизаційним методом та відходів металообробки сталевих виробів методом електроерозійного диспергування. Представлено об'єкти дослідження, що включають в себе вид та склад стічних вод. У розділі описано методики проведення сорбційного очищення стічних вод при різних їх умовах процесу. Крім того, викладено фізико-хімічні методи дослідження отриманих сорбційних матеріалів і кількісного аналізу вимірювання вмісту іонів важких металів у розчинах спектрофотометричним методом. Приведено перелік приладів, котрі використовувалися в процесі досліджень.

Третій розділ роботи присвячено дослідженню феритизаційного очищення відпрацьованих розчинів травлення сталевих виробів, які містять іони Fe^{2+} , з метою отримання залізовмісних осадів, що при подальшій обробці застосовуються як сорбційні матеріали. В роботі виконано дослідження щодо удосконалення процесу феритизації, шляхом визначення найкращої швидкості аерації реакційної суміші киснем повітря при різних способах активації реакційної суміші. Як показали результати експериментів, що спосіб активації реакційної суміші і швидкість аерації киснем повітря впливає на ефективність вилучення іонів заліза з розчину та структуру осаду. Найкращі результати вилучення іонів заліза спостерігаються при швидкості аерації $0,06 \text{ дм}^3/\text{с}$ та тривалості процесу в 75 хв з термічною активацією реакційної суміші. При цьому залишкові концентрації $Fe^{заг.}$ в розчині після феритизації сягає значення в $0,08 \text{ мг}/\text{дм}^3$ з ступенем очищення $99,99 \%$. Очищена стічна вода при активації реакційної суміші феритизацією в $75 \text{ }^\circ\text{C}$, електромагнітною імпульсною та ультразвуковою відповідає вимогам гранично допустимих концентрацій іонів заліза для її повторного використання на гальванічному виробництві в промивних операціях та дозволяє скидання її в центральну каналізаційну мережу для подальшого очищення на загальноміських очисних спорудах.

Проведений якісний фазовий склад зразків феритизаційних осадів підтверджує наявність феромагнітних кристалічних фаз оксогідроксидів і оксидів заліза. Кількісний фазовий аналіз показав про вплив швидкості аерації і способу активації реакційної суміші на склад осадів. Результати досліджень також демонструють, що активація реакційної суміші ультразвуком в порівнянні з електромагнітною імпульсною активацією сповільнює процес трансформації фаз в осадах. Активація процесу феритизації при $75 \text{ }^\circ\text{C}$ призводить до отримання оксидної фази, щодо отримання максимального 100% вмісту хімічно стійкої оксидної фази Fe_3O_4 . Фазові дослідження добре корелюють даними хімічного аналізу очищеної стічної води. 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 γ -FeOОН та δ -FeOОН у більш стійку Fe_3O_4 при різних способах активації феритизації.

Четвертий розділ роботи присвячений дослідженню очищенню промивних стічних вод, які містять іони цинку сорбційними методами. Здійснено порівняння ефективності вилучення іонів важких металів з стічної води різними типами сорбційних матеріалів, як мінерального походження, так і магнітних сорбентів отриманих в лабораторних умовах. Результати досліджень показали, що найефективніше себе проявив магнітний високодисперсний сорбент отриманий методом електроерозійного диспергування. Проте цей сорбент забруднює очищену воду іонами заліза до концентрацій $0,36 \text{ мг/дм}^3$, що пояснюється його фазовим складом. Для інших застосованих магнітних сорбентів вміст іонів заліза в очищеній воді були в межах $0,01 \div 0,04 \text{ мг/дм}^3$.

Для досягнення потрібної якості очищення стічних вод від іонів цинку в подальшій роботі досліджували застосування сорбентів осадів феритизації різного фазового складу від оксогідрооксидів до оксидів заліза при різних умовах сорбції. Використання ультразвуку в процесі сорбції іонів цинку порівняно з механічним перемішуванням в 800 об/хв підвищує їх вилучення з розчину в середньому на 10% . Але така обробка розчину, який має рН $5,6$, не досягається якість очищеної води, згідно вимогам ГДК щодо вмісту іонів цинку для повторного її використання на гальванічному виробництві. Зі збільшенням величини рН стічної води з $5,6$ до $8,0$ зростає ступінь вилучення іонів цинку. Серед досліджених зразків найкращу сорбційну здатність має зразок, фазовий склад якого $61,3 \%$ δ -FeOОН та $38,7 \%$ Fe_3O_4 . Застосуванні цього сорбенту зменшує концентрацію іонів цинку в до $2,4 \text{ мг/дм}^3$, ступінь очищення розчину $92,0 \%$, що не відповідає вказаним вище вимогам ГДК. Дослідження були зосереджені на вивченні сорбційної здатності зразка, який містить фазу магнетиту, так як процес отримання його є надійним та стабільним. Найбільша сорбційна здатність магнетитом досягнута при

величині рН 10 та використанні ультразвуку. При цьому концентрація іонів цинку в очищеному розчині сягає $0,31 \text{ мг/дм}^3$ із ступенем очищення цинквмісного розчину 98,9 %. Очищена таким чином вода відповідає вимогам щодо її повторного використання на гальванічному виробництві в промивних операціях та скиду в центральну каналізаційну мережу для подальшого очищення на загальноміських очисних спорудах.

В цьому розділі також проведені структурні дослідження відпрацьованих сорбентів на основі магнетиту. Результати електронної мікроскопії засвідчили входження іонів цинку в структуру сорбенту у вигляді фериту цинку та магнетиту. Це підтверджується також даними рентгенфлуоресцентної спектроскопії, що показали майже в двічі більший вміст іонів цинку в зразках відпрацьованих сорбентів отриманих при дії ультразвуку порівняно з зразком отриманим шляхом механічного перемішування.

У п'ятому розділі роботи показана можливість подальшої утилізації відпрацьованих сорбентів, як частину наповнювача в складі порошкових лакорфарбових матеріалах. Результати проведених досліджень показали, що використання відпрацьованих сорбентів в цілому сприяють підвищенню корозійної стійкості покриття з екрануючим захистом від електромагнітного випромінювання хвиль. Корозійна стійкість покриття відповідає класу С4 (високий) при забезпеченні середнього класу довговічності (М) від 7-ми до 15-ти років.

За результатами всіх досліджень розроблена комплексна технологія очищення гальванічних стічних вод лінії цинкування, яка забезпечила в порівнянні із традиційною: повернення до 80 % очищеної води в систему оборотного водопостачання підприємства; зменшення негативного впливу на навколишнє середовище в результаті високого ступеня вилучення іонів заліза та цинку з токсичних відходів; отримання екологічно безпечних продуктів їх очищення прийнятних до утилізації; можливість вирішення проблеми одночасного очищення висококонцентрованих і промивних стічних вод, від сполук важких металів; невисока собівартість очищення; енергоефективність

та ресурсоощадність процесу; здійснення автоматичного регулювання процесу.

Робота безпосередньо пов'язана з планами тематики Київського національного університету будівництва і архітектури, яка виконується на замовлення Міністерства освіти і науки України (№ держреєстрації 0123U101948 «Створення технології комплексної переробки залізовмісних стічних вод з утилізацією відходів в екрануючих покриттях для військових об'єктів»). Отримані результати наукової роботи було впроваджено в робочий проект ТОВАРИСТВО З ОБМЕЖЕНОЮ ВІДПОВІДАЛЬНІСТЮ «ЛАКОВЕР» м. Київ.

Ключові слова: гальванічні відходи, травильні розчини, промивні стічні води, важки метали, магнітні сорбенти, магнетит, феритизація, ультразвук, утилізація, порошкові фарби.

ANNOTATION

Sosedko A.O. Complex treatment of industrial wastewater using nanosorbents.
– Qualifying scientific work on manuscript rights.

Dissertation for obtaining the scientific degree of Doctor of Philosophy in specialty 192 "Construction and civil engineering" (19 - Architecture and construction). - Kyiv National University of Construction and Architecture of the Ministry of Education and Science of Ukraine, Kyiv, 2025.

The dissertation work is devoted to research on the development of a comprehensive technology for the purification of liquid galvanic waste from the galvanizing line and the utilization of waste water treatment products as a filler in building materials. This is achieved by improving the quality of the purification of washing wastewater containing Zn^{2+} ions using iron-containing sorbents obtained from the purification of spent steel pickling solutions by the ferritization method.

Wastewater from electroplating production is one of the most dangerous liquid wastes of industrial enterprises. Due to the diversity of the chemical composition, properties and flow rates of wastewater, it is necessary to provide for the use of special methods at such enterprises, as well as facilities with preliminary and

complete purification of this water from various pollutants. The largest volume of electroplating production falls on the galvanizing line, namely $40 \div 50\%$. As a result, thousands of tons of highly toxic heavy metals, in particular zinc ions, enter water bodies every year with insufficiently purified electroplating wastewater, which significantly complicates the environmental situation in the country.

One of the ways to solve environmental problems is the widespread implementation of waste-free methods, in particular, those based on the reuse of purified concentrated and washing waters. In addition, the issue of preventing the irreversible loss of valuable heavy metals and their return to production in the form of marketable products is relevant.

Therefore, a comprehensive study of cost-effective treatment of galvanic waste is needed, which provides the necessary effect of water purification from heavy metal ions and safe disposal of waste.

The first section analyzes the state of the issue of handling liquid waste from galvanic production, which contains toxic compounds of heavy metal ions, in particular zinc. The main types, composition and methods of treating wastewater from galvanic production, which are formed during technological processes associated with washing parts during their treatment with technological solutions and application of galvanic coatings, are considered. It is shown that due to the harmful effect on the environment, especially of zinc compounds and other heavy metals, increased requirements are placed on the environmental safety of galvanic production.

A theoretical review of the treatment of washing wastewater from zinc compounds by sorption methods is carried out. A promising area of research is the use of magnetic sorbents for the removal of pollutants from industrial wastewater. In this regard, the urgent problem in production is not only the processing of technological solutions, but also the purification of washing waters in order to extract metal ions from them, the utilization of the metal itself, the return of purified water to production and the prevention of environmental pollution.

The second section presents methods for obtaining magnetic sorption materials

from the sediments of the purification of spent sulfuric acid solutions for steel pickling by the ferritization method and waste from metalworking of steel products by the method of electroerosion dispersion. The objects of research are presented, including the type and composition of wastewater. The section describes the methods for carrying out sorption treatment of wastewater under various process conditions. In addition, physicochemical methods for studying the obtained sorption materials and quantitative analysis of measuring the content of heavy metal ions in solutions by the spectrophotometric method are presented. A list of devices used in the research process is provided.

The third section of the work is devoted to the study of ferritization purification of spent solutions for pickling steel products containing Fe^{2+} ions in order to obtain iron-containing precipitates, which are used as sorption materials in further processing. The work has carried out research on improving the ferritization process by determining the best rate of aeration of the reaction mixture with air oxygen for different methods of activation of the reaction mixture. As the results of the experiments showed, the method of activation of the reaction mixture and the rate of aeration with air oxygen affect the efficiency of iron ion extraction from the solution and the structure of the precipitate. The best results of iron ion extraction are observed at an aeration rate of $0.06 \text{ dm}^3/\text{s}$ and a process duration of 75 min with thermal activation of the reaction mixture. At the same time, the residual concentration of Fe_{total} in the solution after ferritization reaches a value of $0.08 \text{ mg}/\text{dm}^3$ with a degree of purification of 99.99%. Purified wastewater upon activation of the reaction mixture by ferritization at $75 \text{ }^\circ\text{C}$, electromagnetic pulse and ultrasonic meets the requirements of maximum permissible concentrations of iron ions for its reuse in galvanic production in washing operations and allows its discharge into the central sewage network for further treatment at citywide treatment facilities.

The qualitative phase composition of samples of ferritization sediments confirms the presence of ferromagnetic crystalline phases of iron oxohydroxides and oxides. Quantitative phase analysis showed the influence of the aeration rate and the

method of activation of the reaction mixture on the composition of the sediments. The results of the studies also demonstrate that activation of the reaction mixture by ultrasound in comparison with electromagnetic pulse activation slows down the process of phase transformation in sediments. Activation of the ferritization process at 75 °C leads to the production of an oxide phase, with a maximum content of 100% of the chemically stable oxide phase Fe₃O₄. Phase studies correlate well with the data of chemical analysis of treated wastewater. As the results of the studies showed, the phase transformations of ferrite compounds in the sediment and their stability in an alkaline environment affect the content of residual concentrations of iron ions in the solution. This is confirmed by the process of transformation of unstable intermediate phases γ -FeOOH and δ -FeOOH into more stable Fe₃O₄ with different methods of ferritization activation.

The fourth section of the work is devoted to the study of the purification of washing wastewater containing zinc ions by sorption methods. The efficiency of extracting heavy metal ions from wastewater by different types of sorption materials, both of mineral origin and magnetic sorbents obtained in laboratory conditions, was compared. The results of the studies showed that the most effective was the magnetic highly dispersed sorbent obtained by the method of electroerosion dispersion. However, this sorbent contaminates the purified water with iron ions to concentrations of 0.36 mg/dm³, which is explained by its phase composition. For other applied magnetic sorbents, the content of iron ions in the purified water was within 0.01 ÷ 0.04 mg/dm³.

To achieve the desired quality of wastewater purification from zinc ions, in further work, the use of ferritization sediment sorbents of different phase composition from oxohydroxides to iron oxides under different sorption conditions was investigated. The use of ultrasound in the process of sorption of zinc ions compared to mechanical stirring at 800 rpm increases their extraction from the solution by an average of 10%. But such treatment of the solution, which has a pH of 5.6, does not achieve the quality of purified water, according to the requirements of the MPC regarding the content of zinc ions for its reuse in electroplating

production. With an increase in the pH of wastewater from 5.6 to 8.0, the degree of extraction of zinc ions increases. Among the studied samples, the best sorption capacity is the sample with a phase composition of 61.3% δ -FeOOH and 38.7% Fe₃O₄. The use of this sorbent reduces the concentration of zinc ions in up to 2.4 mg/dm³, the degree of purification of the solution is 92.0%, which does not meet the above-mentioned requirements of the MPC. The studies were focused on studying the sorption capacity of the sample containing the magnetite phase, since the process of obtaining it is reliable and stable. The highest sorption capacity of magnetite was achieved at a pH of 10 and the use of ultrasound. At the same time, the concentration of zinc ions in the purified solution reaches 0.31 mg/dm³ with a degree of purification of the zinc-containing solution of 98.9%. Purified in this way Thus, the water meets the requirements for its reuse in electroplating production in washing operations and discharge into the central sewage network for further treatment at citywide treatment facilities.

This section also includes structural studies of spent magnetite-based sorbents. The results of electron microscopy showed the inclusion of zinc ions in the structure of the sorbent in the form of zinc ferrite and magnetite. This is also confirmed by the data of X-ray fluorescence spectroscopy, which showed almost twice the content of zinc ions in samples of spent sorbents obtained under the action of ultrasound compared to the sample obtained by mechanical mixing.

The fifth section of the work shows the possibility of further utilization of spent sorbents as part of the filler in powder paint and varnish materials. The results of the conducted studies showed that the use of spent sorbents generally contributes to increasing the corrosion resistance of the coating with shielding protection against electromagnetic radiation waves. The corrosion resistance of the coating corresponds to class C4 (high) while ensuring the average durability class (M) from 7 to 15 years.

According to the results of all studies, a comprehensive technology for cleaning galvanic wastewater from the galvanizing line was developed, which, compared to the traditional one, ensured: return of up to 80% of the treated water to the

enterprise's circulating water supply system; reduction of the negative impact on the environment as a result of a high degree of removal of iron and zinc ions from toxic waste; obtaining environmentally safe products of their purification acceptable for disposal; the possibility of solving the problem of simultaneous purification of highly concentrated and washing wastewater from heavy metal compounds; low cost of purification; energy efficiency and resource efficiency of the process; implementation of automatic process control.

The work is directly related to the plans of the subject of the Kyiv National University of Civil Engineering and Architecture, which is being carried out by order of the Ministry of Education and Science of Ukraine (state registration number 0123U101948 "Creation of technology for complex processing of iron-containing wastewater with waste utilization in shielding coatings for military facilities"). The results of the scientific work were implemented in the working project of the LIMITED LIABILITY COMPANY "LAKOVER", Kyiv.

Keywords: galvanic waste, pickling solutions, washing wastewater, heavy metals, magnetic sorbents, magnetite, ferritization, ultrasound, recycling, powder paints.

СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

Статті у періодичних виданнях інших країн, що мають ISSN

1. Anastasia Sosedko, Dmitry Samchenko, Usuwanie jonów Zn^{2+} ze ścieków stosowanie sorbentów zawierających żelazo / Removal of Zn^{2+} ions from wastewater using iron-containing sorbents, 2024, pp. 26–30. <https://doi.org/10.15199/17.2024.10.4>.

Статті у наукових фахових виданнях України

2. Д. Самченко, М. Монастир'юв, Г. Кочетов, А. Снитко, Б. Ємчура. Дослідження очищення стічних вод від іонів Zn^{2+} наносорбентом, який отримано методом електроерозійного диспергування. Проблеми

водопостачання, водовідведення та гідравліки. К.: КНУБА, 2021, вип.36. С. 56-61. <https://doi.org/10.32347/2524-0021.2021.36>.

3. Снитко А., Кочетов Г., Самченко Д., Ластівка О., Мегеть В., Дереча Д. Утилізація відпрацьованих наносорбентів, отриманих під час очищення стічних вод від іонів Ni^{2+} в складі порошкових лакофарбових матеріалів Проблеми водопостачання, водовідведення та гідравліки. К.: КНУБА, 2022, вип.41. С. 76-83. <https://doi.org/10.32347/2524-0021.2022.41>.

4. А. Пузанов, Д. Самченко, Г. Кочетов, А. Соседко, Б. Ємчура. Дослідження очищення промивних стічних вод від іонів цинку магнітними сорбентами. Проблеми водопостачання, водовідведення та гідравліки. К.: КНУБА, 2023, вип. 43. С. 64-73. <https://doi.org/10.32347/2524-0021.2023.43.64-73>.

5. Анастасія Соседко, Геннадій Кочетов РОЗРОБКА КОМПЛЕКСНОЇ ОЧИЩЕННЯ СТІЧНИХ ВОД ЛІНІЇ ЦИНКУВАННЯ ГАЛЬВАНІЧНИХ ВИРОБНИЦТВ. Проблеми водопостачання, водовідведення та гідравліки. К.: КНУБА, 2024, вип. 48. С. 76-86. <https://doi.org/10.32347/2524-0021.2024.48.77-87>.

Публікації у матеріалах конференцій, тезах доповідей та виданнях, що не включені до переліку наукових фахових видань України

6. А. Снитко, Г. Кочетов, М. Монастирьов Комплексне очищення стічних вод гальванічних виробництв з використанням магнітних наносорбентів. III Міжнародній науково-практичній конференції «Екологія. Ресурси. Енергія», Київ: КНУБА 23-25 листопада 2022. - с. 31.

7. Анастасія Соседко, Андрій Пузанов, Геннадій Кочетов Дослідження очищення стічних вод від іонів цинку феромагнітними сорбентами. Міжнародна науково-практичній конференції «Екологія. Ресурси. Енергія», Київ: КНУБА 22-24 листопада 2023. - с. 30.

8. 27th International Symposium “Environment and Industry” SIMI 2024 (September 19-20, 2024, Constanta, Romania).

9. Міжнародній науково-практичній конференції «Чиста вода. Фундаментальні, прикладні та промислові аспекти» (9-10 листопада, 2023, Київ).

Авторські свідоцтва, дипломи, патенти.

10. Подано заяву про видачу патенту на винахід № а 2024 03636 Соседко А. Г., Кочетов Г.М., Чернишев Д. О., Самченко Д. М. Спосіб очищення стічних вод від іонів цинку (II) магнітним сорбентом на мінеральній основі.

ЗМІСТ

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ.....	18
ВСТУП.....	19
РОЗДІЛ 1. АНАЛІЗ СУЧАСНОГО СТАНУ ОЧИЩЕННЯ СТІЧНИХ ВОД ГАЛЬВАНІЧНИХ ВИРОБНИЦТВ ВІД СПОЛУК ВАЖКИХ МЕТАЛІВ.....	25
1.1. Стічні води гальванічного виробництва та їх екологічна небезпека.....	25
1.2. Сучасний стан поводження з токсичними відходами промислових виробництв.....	34
1.3. Основні методи очищення стічних вод і розчинів гальванічних виробництв від іонів важких металів.....	38
1.4. Застосування магнітних сорбентів для очищення стічних вод, які містять іони цинку.....	56
1.5. Утилізація відпрацьованих сорбентів	61
1.6. Висновки до розділу 1.....	62
РОЗДІЛ 2. МЕТОДИ ТА ОБ'ЄКТИ ДОСЛІДЖЕННЯ.....	65
2.1. Планування експерименту.....	65
2.2. Методика феритизаційної переробки відпрацьованих травильних розчинів з різними способами активації реакційної суміші.....	67
2.2.1. Феритизація з термічною активацією.....	68
2.2.2. Феритизація з електромагнітною імпульсною активацією.....	69
2.2.3. Феритизація з ультразвуковою активацією.....	71
2.3. Методика отримання залізовмісного сорбенту методом електро- ерозійного диспергування	72
2.4. Визначення вмісту іонів важких металів у водних розчинах.....	73
2.5. Структурні дослідження магнітних сорбційних матеріалів, які отримані з осадів феритизації.....	74

	16
2.6. Методики сорбційних досліджень.....	76
2.7. Дослідження корозійної стійкості порошкових покриттів.....	77
2.8. Дослідження екрануючих властивостей.....	78
2.9. Математична обробка експериментальних даних.....	79
2.10. Висновки до розділу 2.....	80
РОЗДІЛ 3. ПЕРЕРОБКА ВІДПРАЦЬОВАНИХ ТРАВІЛЬНИХ РОЗЧИНІВ З ОТРИМАННЯМ СОРБЕНТІВ.....	82
3.1. Дослідження очищення відпрацьованих травільних розчинів від іонів заліза феритизаційним методом.....	82
3.1.1 Дослідження феритизації при різних способах активації реакційної суміші.....	83
3.2. Результати структурних досліджень феритизаційних осадів.....	87
3.3. Визначення розміру частинок осадів.....	99
3.4. Висновки до розділу 3.....	100
РОЗДІЛ 4. РЕЗУЛЬТАТИ ДОСЛІДЖЕНЬ СОРБЦІЙНОЇ ОЧИЩЕННЯ ПРОМИВНИХ СТІЧНИХ ВОД ГАЛЬВАНІЧНИХ ВИРОБНИЦТВ.....	102
4.1. Дослідження ступені вилучення іонів цинку природними і синтезованими сорбційними матеріалами.....	102
4.2. Дослідження ступеня вилучення іонів цинку та заліза феромагнітними сорбентами.....	104
4.2.1 Використання механічного перемішування сорбційної суміші.....	105
4.2.2 Використання обробки ультразвуку сорбційної суміші.....	108
4.3. Структурні дослідження відпрацьованих сорбентів.....	111
4.3.1 Рентгенофазовий аналіз відпрацьованих сорбентів.....	112
4.3.2 Дослідження відпрацьованого сорбенту методом скануючої електронної мікроскопії відпрацьованих сорбентів	113
4.3.3 Дослідження методом рентгенофлуоресцентного аналізу.....	114

4.4. Отримання та дослідження собенту на основі вулканічного туфу, модифікованого осадами феритизації.....	115
4.5. Висновки до розділу 4.....	116
РОЗДІЛ 5. ТЕХНІЧНІ ТА ЕКОНОМІЧНІ АСПЕКТИ ЗАСТОСУВАННЯ ТА АПРОБАЦІЯ КОМПЛЕКСНОГО ОЧИЩЕННЯ СТІЧНИХ ВОД.....	119
5.1. Розробка комплексної технології очищення стічних вод лінії цинкування з утилізацію продуктів водоочищення в будівельних матеріалах.....	119
5.2. Утилізація відпрацьованих сорбентів в порошкових лакофарбових матеріалах.....	119
5.3. Розробка комплексної технологічної схеми очищення стічних вод лінії цинкування гальванічних виробництв.....	124
5.4. Техніко-економічна оцінка розробленої комплексної технології очищення стічних вод лінії цинкування.....	130
5.5. Висновки до розділу 5.....	139
ЗАГАЛЬНІ ВИСНОВКИ.....	142
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ.....	145
ДОДАТОК А.....	162
ДОДАТОК Б.....	164

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ

ГДК	– Гранично допустимі концентрації, мг/дм ³
pH	– Водневий показник
MF	– Мікрофільтрація
ПАР	– Поверхнево активні речовини
Me	– Іони важких металів
ПФЕ	– Повний факторний експеримент
τ	– Тривалість процесу очищення, хв
ЕЕД	– Електроерозійне диспергування
НАА	– Гідроксоалкіламід
НВЧ	– Надвисокочастотні втрати
Q_1	– Навантажена добротність резонатору
F_0	– Резонансна частота
Π	– Внесені втрати резонатора
ν	– Швидкість аерації киснем повітря, дм ³ /год
E	– Різний економічний ефект, грн/рік
Ae	– Експлуатаційні витрати
V	– Об'єм води, м ³

ВСТУП

Актуальність роботи. Вода є одним з найважливіших та стратегічних ресурсів для життя людини, промисловості та навколишнього середовища. Очищення і утилізація рідких відходів гальванічних виробництв є однією з пріоритетних проблем для покращення стану довкілля. В результаті утворення великих обсягів стічних вод гальванічного виробництва, які є одним з найбільш поширених різновидів промислових рідких відходів, зазначена проблема набула особливої гостроти. Недостатньо очищені стічні води та зберігання відходів водоочищення на територіях підприємств може призвести до невідворотного забруднення навколишнього середовища.

Іони важких металів являються одними з основних забрудників гальванічних виробництв. В гальванотехніці корисно застосовується лише 30-80 % металів, 5-20 % кислот та 2-3 % води. В цілому по видам нанесення гальванопокрыттів найбільший об'єм виробництва припадає на лінію цинкування, а саме 40 ÷ 50 %. Кожна гальванічна лінія нанесення покриття (цинкування, нікелювання, міднення, кадміювання та ін.) нерозривно пов'язані з процесами травлення сталевих деталей кислотами, об'єми цих відпрацьованих розчинів на порядок більше ніж електролітів захисних покриттів. У зв'язку з цим на виробництвах актуальною проблемою є очищення травильних розчинів, а також промивних вод з метою вилучення з них іонів металу, утилізація самого металу та повернення очищеної води у виробництво.

Одним із найбільш ефективних способів очищення гальванічних відходів з концентрацією іонів важких металів в розчині більше 1 г/дм³ є застосування феритизаційної технології. Оскільки феритизаційний процес відбувається при температурі вище 75 °С використання її є досить енергозатратим. Як альтернативу традиційному термічному способу феритизації доцільне застосування альтернативних способів активації реакційної суміші, які заощаджуватимуть енергоресурс; до таких способів енергоощадної активації

можна віднести обробку реакційної суміші електромагнітними імпульсними розрядами.

Існує також проблема промивних стічних вод від іонів важких металів. Для їх очищення в останні роки широко застосовуються сорбційні методи. Такі методи характеризуються легкістю в експлуатації, низькою вартістю та високою продуктивністю. Розробка екологічно чистих та економічно ефективних сорбентів з промислових відходів є сучасною тенденцією досліджень. Проте невирішеним питанням залишається безпечна утилізація таких сорбентів що б посприяло створенню безвідходних технологій та процесів замкнутого циклу у виробничих умовах.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами.

Дисертаційна робота виконувалась в рамках плану наукової роботи кафедри водопостачання та водовідведення в науково-навчальній Лабораторії технологій переробки промислових відходів Київського національного університету будівництва і архітектури в межах держбюджетної теми Міністерства освіти і науки України № 3ДБ-2023 «Створення технології комплексної переробки залізовмісних стічних вод з утилізацією відходів в екрануючих покриттях для військових об'єктів», номер державної реєстрації 0123U101948. Робота відповідає напряму прикладних наукових досліджень КНУБА: «Науково-консультаційні послуги з питань забезпечення безпеки та перспектив розвитку технологій водопостачання та водовідведення. Проведення семінарів».

Мета і задачі дослідження. Метою дисертаційної роботи є розробка комплексної технології очищення рідких гальванічних відходів лінії цинкування з використанням магнітних сорбентів, одержаних удосконаленим методом феритизації відпрацьованих травильних розчинів та раціонального використання водних ресурсів шляхом переходу до більш екологічних замкнутих систем водоспоживання.

Для успішного вирішення цієї науково-технічної задачі були поставлені наступні завдання:

- вивчити, оцінити переваги і недоліки існуючих методів очищення рідких відходів гальванічних виробництв, які містять іони важких металів, та провести аналіз сучасних екологічно безпечних методів утилізації продуктів очищення стічних вод;

- експериментально дослідити ступінь вилучення іонів заліза з травильних розчинів методом феритизації при різних способах активації реакційної суміші: термічної, електромагнітної імпульсної, ультразвукової, а також швидкості аерації киснем повітря;

- визначити структурні особливості отриманих осадів феритизації для обґрунтувати можливості їх застосування як сорбентів;

- провести випробування сорбентів, які отримані феритизаційним та ЕЕД методами, дослідити вплив рН стічної води та ультразвукової обробки на ефективність вилучення іонів цинку;

- провести експериментальні дослідження з утилізації відпрацьованих сорбентів в будівельних матеріалах;

- розробити комплексну технологічну схему очищення стічних вод лінії цинкування гальванічних виробництв та виконати техніко-економічне обґрунтування процесу.

Об'єкт досліджень – стічні води гальванічних виробництв, які містять іони заліза та цинку, тверді відходи водоочищення.

Предмет досліджень – процеси та обладнання для удосконалення очищення стічних вод лінії цинкування з утилізацією відходів водоочищення.

Методи дослідження. В процесі лабораторних досліджень були використано феритизаційний та сорбційний метод очищення стічних вод. Для контролю фізико-хімічних процесів та вимірювання концентрацій речовин у воді застосовували спектрофотометричний метод аналізу. Структурний та хімічний склад сорбційних матеріалів визначався за допомогою комплексу сучасних методів аналізу: рентгенографії, лазерної дифракції, скануючої електронної мікроскопії та рентгенфлуоресцентної спектроскопії. Визначення корозійної стійкості зразка покриттів здійснювалось за стандартними

методиками згідно з чинними нормативами. Для оцінки якості проведених лабораторних досліджень та достовірності експериментальних результатів були використані математичні методи обробки даних.

Наукова новизна одержаних результатів. В результаті виконання комплексних досліджень з вирішення наукової задачі вдосконалення використання феритизаційного і сорбційного методів для очищення стічних вод лінії цинкування гальванічних виробництв з подальшою утилізацією твердих відходів водоочищення, було:

- вперше запропоновано і науково обґрунтовано застосування осадів феритизації, які містять оксогідрокси (γ -FeOOH; δ -FeOOH) та оксид заліза (Fe_3O_4) як сорбентів, зокрема, для вилучення іонів цинку з промивних стічної води;

- вперше використано обробку розчину ультразвуком для активації феритизаційного процесу переробки сірчаноокислих травильних розчинів;

- вперше визначено вплив дії ультразвуку та величини рН на процес сорбційного очищення стічних вод від сполук цинку;

- вперше запропоновано і науково обґрунтовано метод синтезу сорбційного матеріалу модифікацію поверхні вулканічного туфу магнетитом, який отримано при переробці відпрацьованих травильних розчинів.

- удосконалено умови вилучення іонів заліза методом феритизації з травильних розчинів в частині визначення впливу швидкості аерації киснем повітря та способів активації реакційної суміші;

- подальшого розвитку набули дослідження з утилізації відпрацьованих магнітних сорбентів в складі будівельних матеріалів зокрема, наповнювача для корозійностійких лакофарбових покриттів для підвищення матеріалу.

Практичне значення отриманих результатів.

Запропонована технологічна схема очищення стічних вод до загального вмісту іонів важких металів $0,02$ мг-екв/дм³; здійснено техніко-економічне обґрунтування, що дає змогу рекомендувати її до впровадження на промислових підприємствах України.

Розроблені нові технічні рішення та запропонована комплексна технологічна схема очищення стічних вод лінії цинкування удосконаленими методами феритизації та сорбції, що базується на:

- екологічно безпечному видаленні сполук цинку із стічних вод лінії цинкування, що дозволяє організувати безстічні системи водопостачання на гальванічних виробництвах;

- підвищенні енергоефективності процесу очищення рідких гальванічних відходів за рахунок використання магнітної та ультразвукової активації процесу феритизації, а також підвищення спроможності сорбційного вилучення іонів важких металів більш ніж на 50 % при використанні ультразвуку;

- розроблені рекомендації подальшої екологічно безпечної та економічної утилізації вторинних продуктів сорбційного очищення стічних вод в складі порошкових лакофарбових матеріалах.

- запропоновано обладнання для реалізації комплексного очищення цинковмісних стічних вод у виробничих умовах.

Результати дисертаційної роботи випробувані на ТОВАРИСТВО З ОБМЕЖЕНОЮ ВІДПОВІДАЛЬНІСТЮ «ЛАКОВЕР» м. Київ.

Особистий внесок здобувача. Критичний аналіз стану проблеми і вибір напрямку досліджень практично повністю виконаний здобувачем і погоджений з керівником дисертації. Основні результати дисертаційної роботи, їх узагальнення, обробка та аналіз отриманих результатів виконані безпосередньо автором.

В наукових працях [1-5], написаних у співавторстві, здобувачем:

- вивчено вплив дії ультразвуку та величини рН на процес сорбційного очищення стічних вод від сполук цинку [1];

- досліджено ефективність застосування магнітних сорбентів отриманих методом електроерозійного диспергування для очищення стічних вод від іонів Zn^{2+} [2];

- визначено вплив швидкості перемішування сорбуючих матеріалів на якість очищення стічних вод від [3];

- проведено дослідження з утилізації відпрацьованих сорбентів в складі наповнювача для порошкових лакофарбових покриттів [4];

- розроблено процес комплексного очищення стічних вод лінії цинкування з утилізацію відходів водоочищення в складі будівельних матеріалів [5].

Апробація результатів дисертації. Основні положення, наукові результати теоретичних та експериментальних досліджень за напрямком дисертації були апробовані та представлені на 4 міжнародних конференціях, а саме: III і IV Міжнародних науково-практичних конференціях «Екологія. Ресурси. Енергія» (23-25 листопада 2022 р. та 22 -24 листопада 2023 р., Київ); міжнародній науково-практичній конференції «Чиста вода. Фундаментальні, прикладні та промислові аспекти » (9-10 листопада, 2023, Київ); 27th International Symposium “Environment and Industry” SIMI 2024 (September 19-20, 2024, Constanta, Romania).

Публікації. За результатами дисертаційної роботи було опубліковано 5 друкованих праць, з яких 4 статті у наукових фахових виданнях, з них одна стаття у іноземному виданні, 4 тези доповідей в збірках матеріалів конференцій.

Структура і обсяг дисертації. Дисертаційна робота складається з анотації, вступу, п'яти розділів, висновків і додатків. Загальний обсяг дисертації становить 165 сторінок, з них: 144 сторінок основного тексту, список використаних джерел із 146 найменувань на 15 сторінках; 2 додатки на 5 сторінках.

РОЗДІЛ 1.

АНАЛІЗ СУЧАСНОГО СТАНУ ОЧИЩЕННЯ СТІЧНИХ ВОД ГАЛЬВАНІЧНИХ ВИРОБНИЦТВ ВІД СПОЛУК ВАЖКИХ МЕТАЛІВ

1.1. Стічні води гальванічного виробництва та їх екологічна небезпека

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 мають доступу до чистої води [1]. Зміна клімату також сприяє зменшенню води для людства. Відповідно до звіту «Зміна клімату: наслідки, адаптація та вразливість», 80 % земної кулі страждає від нестачі води і цьому числу на жаль, судилося збільшитись [2].

Захист навколишнього середовища та раціональне використання водних ресурсів в Україні має досить велике значення. Збільшення потужності військового виробництва, у тому числі машинобудівного, викликає необхідність у розробці сучасних методів захисту навколишнього середовища задля застереження негативного впливу промислових стічних вод на водойми.

Стічні води гальванічного виробництва відносяться до найбільш небезпечних рідких відходів промислових підприємств. У зв'язку із різноманітням хімічного складу, властивостей і витрат стічних вод, необхідно передбачати на таких підприємствах використання спеціальних методів, а також споруд з попередньою та повною очисткою цих вод від різних забруднювачів.

Рідкі відходи гальванічного виробництва розрізняють за концентрацією домішок, режимом скиду та складом забруднень. За концентрацією забруднення стічні води гальванічного виробництва поділяються на висококонцентровані (відпрацьовані технологічні розчини, електроліти,

розчини ванн уловлення) і розведені (промивні води після різних технологічних операцій).

За режимом скиду, стічні води поділяють на періодичні (відпрацьовані технологічні розчини, електроліти) і ті, які постійно надходять (промивні води, що утворюються у проточних ваннах після обробки металу). За складом забруднень стічні води поділяють на: кислотні, лужні, хромовмісні, ціановмісні, фторовмісні, і ті що містять іони важких металів (мідь, нікель, цинк та ін.).

Аналіз досліджень різних галузей промисловості показав, що відпрацьовані технологічні розчини гальванічних виробництв, що надходять на очисні споруди, складають лише 2 ÷ 5 % від загального обсягу стічних вод. У той же час вміст забруднюючих речовин в цих стічних водах становить 45 ÷ 75 % від загального об'єму забруднень [3]. За даними ЕЕА, які повідомляють про наявність і розподіл забруднювачів у воді в різних галузях виробництв іони важких металів складають важливий компонент у стічних вод та за останні рік сягають в понад 1400 тон [4].

Стічні води за концентрацією забруднення ділять на три категорії:

- 1) Відпрацьовані технологічні розчини і електроліти з концентрацією розчинених речовин від 10 до 400 г/дм³ і більше;
- 2) Вода після промивання виробів у каскадних ваннах, розчини після регенерації іонообмінних фільтрів (елюату) з концентрацією забруднень від 1 до 10 г/дм³;
- 3) Вода після промивання виробів у проточних ваннах, концентрація забруднень в стічній воді становить від 1 до 1000 мг/дм³ концентрацій розчину технологічної ванни.

Відпрацьовані концентровані технологічні розчини утворюються періодично при заміні розчинів на свіжі. Вважається, що концентровані розчини (електроліти) можна періодично коригувати (очищати, додавати реагенти і воду) і використовувати на досить тривалий період часу. Проте, практично цей період обмежується нетривалим терміном експлуатації,

оскільки критерієм служить якість одержуваного гальванічного покриття. При його погіршенні електроліти замінюють. В електролітах при їх використанні поступово накопичуються сторонні важкі метали, механічні домішки, а їх якість покриття погіршується. Одним з напрямом переробки відпрацьованих електролітів, що містять іони важки метали, є регенерація, з метою відновлення їх працездатності і повторного використання; другий напрям – вилучення з них важких металів. Якщо на підприємстві ці напрямки поводження з відходами не вирішені, їх направляють на очисні споруди для подальшої нейтралізації.

Операції обробки поверхні і нанесення покриттів закінчуються промивкою деталей, внаслідок чого гальванічне виробництво нерозривно пов'язане зі скиданням відпрацьованих промивних вод. Від якості промивки виробів після кожної електролітної ванни залежать і економічні чинники, обумовлені втратою цінних речовин і пов'язані з очисткою стічних вод [5]. Промивання виробів проводиться в непроточних і проточних ваннах (каскадна і проста). Спосіб промивання багато в чому визначає кількість утворених стічних вод і концентрацію забруднюючих компонентів в них. Об'єм, кількісний і якісний склад стічних вод залежить від витрати води на промивку, застосованої схеми промивання, а також від складів технологічних розчинів і ступеня складності профілю деталей.

Промивання виробів, після нанесення на них металевого покриття, потребує великих витрат води. В залежності від потужності виробництва на промивку 1 м^2 поверхні покриття витрачається $0,2 \div 5 \text{ м}^3$ води [6]. У зв'язку з цим на виробництвах актуальною проблемою є очищення промивних вод з метою вилучення з них іонів металу, утилізацію самого металу, повернення очищеної води у виробництво та запобігання забрудненню навколишнього природного середовища.

У Європі оборот тільки промивних вод гальванічних виробництв складає приблизно 98 % від загального числа стічних вод [7]. В Україні рівень очищення стічних вод і, зокрема, регенерації з них цінних металів, становить

не більше 10 %.

У гальванічному виробництві лише 30 ÷ 40 % іонів важких металів безпосередньо йде на утворення покриттів [8]. В цілому по видам нанесення гальванопокриттів найбільший об'єм виробництва припадає на лінію цинкування, а саме 40 ÷ 50 % [9]. В результаті із недостатньо очищеними гальванічними стічними водами в водні об'єкти щороку потрапляють тисячі тонн високотоксичних важких металів, зокрема іонів цинку, що значно ускладнюють екологічну ситуацію в країні.

Електролітичне цинкування є одним з широко розповсюдженим способом для захисту від корозії різноманітних металевих виробів і застосовується практично у всіх галузях промисловості. За даними компанії MacDermid Inc. (США), в даний час приблизно 60 % покриттів є сплави Zn-Ni, з них 12 ÷ 15 % застосовуються в автомобільній промисловості, 10 % - в лініях електропередач, 15 % - у військовій техніці, 15 % - для покриття різного кріплення і металовиробів в інших галузях [10].

Однією з основних проблем, що виникають в процесі цинкування, є складність і екологічна небезпека підготовки поверхні під покриття травленням. Процес підготовки поверхні виробу включає в себе знежирення сталі в лужних розчинах, хімічне травлення в розчині кислоти і флюсування, найчастіше в розчинах сульфатів і хлоридів цинку та амонію з подальшою сушкою [11].

У принциповий технологічний процес електролітичного цинкування входять наступні операції: очищення поверхні деталей від лакофарбових і мастильних матеріалів, іржі і окалини (процедура проводиться з використанням знежирювальних і лужних розчинів); промивання чистою водою в спеціальній проточною ванні; електролітичне знежирення і подальша промивка; травлення в складі, який включає воду і соляну кислоту (процедура видаляє залишки іржі і окалини, виключаючи розчинення або деформацію основного металу); промивання, безпосередньо гальванічна оцинковка і повторна промивка. Для усунення з поверхні окисної плівки застосовується

освітлення металу в розчині, що складається з води і азотної кислоти; промивання, фосфатування (при необхідності) з наступним промиванням, а також може бути проведена пасивація електролітичним хроматуванням або шляхом розпилення; сушка виробів.

Метод гальванічного цинкування передбачає використання декількох груп електролітів, які відрізняються складом рецептури. Найбільш розповсюдженим являється слабокислі і кислі розчини, склад рецептури яких наведено в таблиці 1.1

Таблиця 1.1. Склад кислих електролітів цинкування

Компоненти елктроліта	Номер і склад електролітів, г/дм ³				
	1	2	3	4	5
ZnSO ₄ ·7H ₂ O	140 ÷ 160	-	-	250 ÷ 300	250 ÷ 400
ZnCl ₂	-	60 ÷ 120	60 ÷ 120	-	-
Al ₂ (SO ₄) ₃ ·18H ₂ O	-	-	-	-	-
KAl(SO ₄) ₂ ·12H ₂ O	-	-	-	50 ÷ 60	-
Na ₂ S ₀ ₄ ·10H ₂ O	-	-	-	80 ÷ 100	-
KCl	-	180 ÷ 220	180 ÷ 230	-	-
NH ₄ Cl	1,5 ÷ 3,0	-	-	-	-
(NH ₄) ₂ SO ₄	20 ÷ 30	-	-	-	-
H ₂ SO ₄	-	-	-	-	80 ÷ 100
H ₃ BO ₃	-	15 ÷ 25	15 ÷ 30	-	-
ЕКOMET-Ц31А	18 ÷ 25	-	-	-	-
ЕКOMET-Ц31Б	18 ÷ 25	-	-	-	-
Limeda NC-10	-	-	30 ÷ 70	-	-
Limeda NC-20	-	-	2,5 ÷ 5	-	-

Відпрацьований розчин травильних ванн лінії цинкування є найбільш концентрованою частиною стічних вод і містить велику кількість сульфату або хлориду заліза, а також вільну кислоту, окалину і іржу. Стічні води травильних ванн містять на початку роботи ванни до 10 ÷ 20 % кислоти, але в процесі

травлення концентрація розчину поступово зменшується за рахунок утворення сірчаноокислого, хлорного або азотнокислого заліза, разом з тим знижується і швидкість процесу травлення. Втративши здатність швидкого і ефективного травлення розчин вимагає заміни та очищення. Відпрацьований розчин має температуру до 80 °С і містить зазвичай від 30 до 100 г/дм³ вільної сірчаної кислоти і від 100 до 300 г/дм³ солей заліза. В середньому виходить 0,5 м³ концентрованих стічних вод на 1 т готової продукції (металу), які випускаються періодично при зливі ванни 2 ÷ 3 рази на місяць [12].

Склад відпрацьованих стічних вод при травленні металу сірчаною кислотою наведено в таблиці 1.2.

Таблиця 1.2. Склад відпрацьованих розчинів травлення сталі

Найменування	Одиниці виміру	Величина
Зважені речовини	г/дм ³	0,25 ÷ 0,50
FeSO ₄	г/дм ³	100 ÷ 300
H ₂ SO ₄	г/дм ³	30 ÷ 100
Fe ^{+2,+3}	г/дм ³	40 ÷ 76
SO ₄ ⁻²	г/дм ³	90 ÷ 150
pH	-	1 ÷ 2
Температура	°С	80

Знежирення є також важливим етапом підготовки поверхні перед цинкуванням, оскільки видаляє масла, жири та інші забруднення з металу. Хімічний склад розчинів для знежирення залежить від типу забруднень і матеріалу, що обробляється. Основні компоненти, які можуть входити до складу знежирювальних розчинів: лужні речовини (NaOH, KOH, Na₂CO₃); поверхнево-активні речовини (аніонні, катіонні або неіоногенні пави); комплексоутворювачі (трилон Б, натрій триполіфосфат), інгібітори корозії та спеціальні добавки (антиоксиданти або стабілізатори) [13].

Вміст забруднювачів у знежирювальних розчинів змінюється залежно від

характеру виробництва та особливостей технологічних операцій нанесення покриття (табл. 1.3).

Таблиця 1.3. Склад відпрацьованих знежирювальних розчинів

Найменування та склад відходу	Вміст, %
Відпрацьований розчин на основі гідроксиду натрію при очищенні виливків із чорного металу: - H ₂ O - NaOH - Fe ^{зар.}	72 21 7
Відпрацьовані лужні стічні води: - H ₂ O - NaOH - Zn(NO ₃) ₂	78 20 2
Відходи розплавів гідроксиду натрію гартівних ванн при термічній обробки металевих поверхонь: - NaOH - механічні домішки	82 18
Відпрацьовані відходи при видаленні лакофарбових матеріалів з металевих поверхонь з використанням лужних розчинів: - NaOH - H ₂ O - механічні домішки	56 30 14

Для ліній цинкування також використовуються спеціальні склади, які можуть включати додаткові компоненти, адаптовані під специфіку процесу. Знежирювальні розчини можуть бути як на водній основі, так і на основі органічних розчинників. Вибір складу залежить від типу забруднень та вимог до якості підготовки поверхні перед цинкуванням.

Оскільки стічні води гальванічних виробництв складають приблизно 50 % всіх промислових стічних вод, скорочення надходження гальванічних відходів у навколишнє середовище за рахунок ефективного очищення стічних вод до норм діючих стандартів, є найважливішим суспільним та екологічним завданням [14].

Одним із способів вирішення проблем екологічної безпеки є широке впровадження безвідходних технологій, зокрема, повторного використання стічних вод [15]. Ключовим заходом для зменшення витрат прісної води є створення закритих систем водопостачання, які ґрунтуються на повторному використанні очищених концентрованих і промивних вод. Окрім цього, актуальним є питання запобігання безповоротній втраті цінних важких металів та повернення їх у виробництво у вигляді товарної продукції.

При недостатньому очищенні стічних вод, іони важких металів, потрапляють у водойми і підземні горизонти. Це негативно впливає на живі організми і рослини, накопичуючись в них. Багато хімічних речовин, що надходять в навколишнє середовище, в тому числі і в водойми, а через питну воду в організм людини, крім токсичної дії мають канцерогенну, мутагенну і тератогенну дію. Небезпека забруднення середовища іонами важкими металами пояснюється тим, що вони довговічні. Важкі метали на відміну від органічних забруднювачів не руйнуються, а лише переходять з однієї форми існування в іншу. Ось чому проблема очищення та утилізації гальванічних відходів з кожним роком набуває все більшого значення.

Іони важких металів володіють високою міграційною рухомістю та здатністю акумулюватися в живому організмі та викликати різноманітні фізіологічні порушення, в тому числі на генетичному рівні [16]. Важкі метали добре розчиняються в водних розчинах і здатні утворювати летучі газоподібні та високотоксичні сполуки.

Для оцінки екологічної небезпеки стічних вод використовується поняття екологічного критерію, який визначається як відношення кінцевої концентрації компонента розчину в скиданій (очищеній) воді ($C_{\text{кон.}}$) до його гранично допустимими концентраціями (ГДК) у воді рибогосподарських водойм.

Чим більше величина екологічного критерію, тим більшу небезпеку становлять стічні води. До складу екологічного критерію гальванічного виробництва в цілому входять екологічні небезпеки як відпрацьовані

концентровані розчини так і промивні стічні води.

Екологічну небезпеку стічних вод можна визначити загальною сумою значення ступеня екологічної небезпеки розчину кожного компоненту. В таблиці 1.4 наведено порівняльна оцінка екологічної небезпеки деяких розчинів електролітів лінії цинкування.

Таблиця 1.4. Оцінка екологічної небезпеки технологічних розчинів лінії цинкування

Найменування технологічного процесу	Інтервал значення екологічної небезпеки технологічних розчинів
Електрохімічне знежирення	$5 \div 80 \cdot 10^3$
Хімічне знежирення	$2 \div 10 \cdot 10^6$
Травлення: - сталевих сплавів - корозійно-стійких сплавів	$0,2 \cdot 10^3 \div 11 \cdot 10^6$ $0,3 \cdot 10^3 \div 1 \cdot 10^6$
Цинкування - в амікатних електродітах - в кислих електродітах - в ціаністих електродітах - в пірофосфатних електродітах - в цинкатних електродітах	$1,4 \div 5,7 \cdot 10^6$ $2,7 \div 7,2 \cdot 10^6$ $0,8 \div 3,6 \cdot 10^6$ $1,4 \div 1,8 \cdot 10^6$ $0,8 \div 2,8 \cdot 10^6$

Таким чином проблеми техногенного забруднення навколишнього природного середовища з кожним роком все більше загострюються і починають набувати глобальний масштабів. Головним завданням як і раніше залишається впровадження маловідходних екологічно безпечних технологій, а також розробка процесів утилізації промислових відходів, що знижують антропогенне навантаження на біосферу і забезпечують раціональне використання природних ресурсів

1.2 Сучасний стан поводження з токсичними відходами промислових виробництв

В Україні загострюються екологічні проблеми, пов'язані з утворенням та накопиченням токсичних рідких відходів, найбільш небезпечні з яких містять іони важкі метали. Основним джерелом потрапляння сполук важких металів в екосистему є промислові виробництва, зокрема гальванічні.

З війною в Україні зменшилась загальна кількість гальванічних підприємств, більшість з яких були розміщені на окупованих територіях. На існуючих гальванічних підприємствах системи очищення стічних вод, як правило, представлені застарілими технологіями та обладнанням, і не відповідають вимогам міжнародних стандартів. Проте із зростанням обороноздатності число і об'єми виробництв гальванічних ліній в нашій країні лише зростатиме. За підрахунками фахівців, з недостатньо очищеними виробничими стічними водами в природні водні об'єкти щороку потрапляють тисячі тон високотоксичних важких металів, зокрема заліза та цинку, що значно ускладнює екологічну ситуацію в країні [9].

Стан екологічних загроз пов'язаних з водопостачанням та водовідведенням наглядно демонструє дані наведені в таблиці 1.5.

Таблиця 1.5. Основні показники водопостачання і водовідведення в Україні

№ п/п	Показники, млн. м ³	Роки				
		2017	2018	2019	2020	2021
1	2	3	4	5	6	7
1	Забрано води з природніх ресурсів, усього	9224	11296	11111	9952	8857
2	Використано на виробничі потреби	4015	4499	4723	4532	4047
3	Скинуто у поверхневі водні об'єкти	4715	5210	5374	5159	4685
4	Забруднених зворотних вод	997	952	737	518	542
5	Без очищення	158	141	139	100	120

1	2	3	4	5	6	7
6	Недостатньо очищених	839	811	598	418	422

За статистичними даними, обсяг накопичення рідких токсичних відходів в Україні значно перевищує показники інших країн Європи, проте це пояснюється ще і різними стандартами віднесення відходів до категорії токсичних відходів [17]. Проблема токсичних відходів полягає в тому, що в розвинених країнах створена і ефективно працює інфраструктура екологічного моніторингу та поводження з токсичними відходами, а в Україні вона практично відсутня.

Ураховуючи ситуацію, що склалася у зв'язку з війною оприлюднення статистичних даних щодо обсягів відходів за класифікатором буде здійснено після завершення встановленого Законом України «Про захист інтересів суб'єктів подання звітності та інших документів у період дії воєнного стану або стану війни» терміну для подання статистичної та фінансової звітності. Таким чином, аналіз сучасний стану поводження з токсичними відходами промислових виробництв в роботі проведений з 2017 по 2020 роки.

Динаміка утворення та накопичення відходів в Україні за останні роки наведена в таблиці 1.6 [18]. Ситуація характеризується подальшим розвитком екологічних загроз, пов'язаних з відходами – їх утворенням, зберіганням, видаленням та захороненням. Збільшуються обсяги накопичення відходів, виникають несанкціоновані звалища, не вирішуються проблеми поводження з небезпечними відходами. У зв'язку з відновленням машинобудівної галузі, а саме з виробництвом і ремонтом військової техніки можна з припустити, що утворення відходів I – III класів небезпеки з кожним роком лише зростатимуть. Особливо це стосується, в першу чергу, гальванічних.

Статистичні дані таблиці 1.7 свідчать про те, що по деяким категоріям фіксується стійка динаміка збільшення показників утворення промислових відходів. Зокрема з 2017 по 2020 роки збільшився показник утворення відходів кислот, лугів та солей з 231 до 392 тис. т. Враховуючи сучасних стан очисних

споруд на гальванічних виробництвах можна припустити, що обсяги накопичення та утилізації цих відходів теж зростатимуть.

Таблиця 1.6. Основні показники утворення та поводження з відходами I – III класів небезпеки

№ п/п	Показники	Роки				
		2016	2017	2018	2019	2020
1	Утворено відходів, всього тис. т.	587,3	605,3	627,4	553,0	532,0
2	Утилізовано, тис. т.	314,5	305,5	276,5	252,1	228,2
3	Видалено у спеціально відведені місця чи об'єкти, тис. т.	78,6	107,1	114,9	93,3	103,6
4	Накопичено протягом експлуатації у місцях видалення відходів на кінець року, млн. т	12,1	12,2	12,2	12,3	12,2

Таблиця 1.7. Утворення відходів за категоріями матеріалів

№ п/п	Показники, тис. т.	Роки			
		2017	2018	2019	2020
1	Відходи кислот, лугів чи солей	231,1	375,4	399,5	392,7
2	Хімічні відходи	834,2	806,1	620,4	663,2
3	Відходи чорних металів	3556,0	3402,2	2801,4	2491,9
4	Відходи кольорових металів	28,3	40,6	27,1	24,3

Впродовж тривалого часу в країні не вирішуються питання утилізації і очищення технологічних розчинів і стічних вод та переробки небезпечних відходів, значна частина яких зберігається на територіях підприємств. Місця складування токсичних відходів на підприємствах часто не відповідають екологічним вимогам, що сприяє їх потраплянню на несанкціоновані звалища та інші непристосовані для цього місця.

В табл. 1.8 наведені показники поводження з відходами за класифікаційними угрупованнями державного класифікатора відходів у 2020 році.

Таблиця 1.8. Поводження з відходами за класифікаційними угрупованнями державного класифікатора відходів

№ п/п	Найменування відходів за класифікаційними угрупованнями державного класифікатора відходів (ДК 005-96)	Обсяг утворених відходів, тон	Обсяг утилізації, тон	Обсяг видалених відходів у спеціально відведені місця, тон
1	Гідроокис натрію, відпрацьований у процесах знежирення	192,0	0,3	-
2	Розчини мідьвмісні кислого міднення, відпрацьовані у гальванічних процесах	654,0	-	-
3	Розчини цинковмісні кислого цинкування, відпрацьовані у гальванічних процесах	29,0	-	-
4	Відходи ціанідні (лужні), які містять важкі метали, відпрацьовані під час оброблення металів та нанесення покриттів на метали (наприклад: процеси нанесення цинкового покриття)	190,6	166,3	-
5	Розчини травильні кислоти, відпрацьовані у процесі оброблення металів та нанесення покриттів на метали	2924,7	12,3	39,6

З даних, які наведені в табл. 1.8 показано, що незважаючи на значні обсяги утворення гальванічних відходів показники утилізації та видаленню у спеціалізованих місцях невеликі. Слід відмітити, що деякі категорії токсичних

відходів, такі як відпрацьовані розчини на промислових підприємствах не утилізуються, а за частую розбавляються з промивними стічними водами та скидаються разом на очисні споруди. В результаті недостатньо очищені гальванічні стічні води, які містять іони важких металів потрапляють в водні басейни, тим самим наносячи непоправний удар всій живій екосистемі. Тому на часі є актуальним питанням вирішення екологічних проблеми, пов'язані з зменшенням обсягів утворення та накопичення токсичних гальванічних відходів при енергоощадному процесі переробки, очищення та утилізації цих відходів. Крім екологічного, проблема очищення гальванічних відходів має ще й економічний аспект. Плата за воду, що скидається, штрафи за перевищення ГДК у відходах з кожним роком зростають. Тому на багатьох підприємствах потрібно впроваджувати на своїх очисних спорудах сучасні технології, які дозволяли реалізувати, в тій чи іншій мірі цикли замкнутого водопостачання на гальванічному виробництві та таким що відповідають Європейським стандартам та нормам.

1.3 Основні методи очищення стічних вод і розчинів гальванічних виробництв від іонів важких металів

Гальванічне виробництво є одним з великих споживачів сполук важких металів і коштовних хімікатів. При нанесенні хімічних покриттів і підготовчих операціях втрати хімічних реагентів з промивними стічними водами іноді в десятки разів перевищують їх витрата на обробку поверхні.

Відомо [19], що на гальванічних виробництвах не існує універсального методу, який забезпечував повну очистку від забруднювачів при мінімальній вартості процесу. Жоден із існуючих методів самостійно не забезпечує одночасне виконання всіх сучасних вимог, а саме: очищення забруднювачів до норм ГДК; повернення до 95 % очищеної води в систему оборотного водопостачання підприємств; невисока собівартість очищення; малогабаритність установок; енергоефективність та ресурсощадність,

утилізація цінних компонентів. Одним із шляхів вирішення проблеми ресурсозбереження та запобігання забруднення навколишнього середовища є комплексне очищення стічних вод з удосконаленням засобів і методів очищення. Вибір методу очищення обумовлюється кількісною та якісною характеристикою стічних вод, вимогам до якості очищення та можливістю придбання необхідних реагентів та обладнання.

В теперішній час для очищення водних розчинів від сполук важких металів запропоновано використовувати значну кількість методів, в основі яких є різні фізико-хімічні процеси.

Реагентні методи очищення стічних вод гальванічних виробництв дотепер є найпоширенішими та становить понад 80 %. Ці способи застосовуються практично у всіх схемах, заснованих на фізико-хімічних методах очищення стічних вод. [20]. Технології очищення води реагентними методами включають процеси окислення, відновлення, нейтралізації, коагуляції, флокуляція і флотація. При виборі реагентів для видалення домішок в вигляді осадів необхідно виходити із значення розчинності сполук, що утворюються. Основними хімічними реагентами, що використовуються для осадження, є NaOH, Na₂CO₃, Ca(OH)₂, NH₄OH і ін. В таблиці 1.9 проведено порівняння розрахованих мінімальних значень розчинності гідроксидів металів в стічній воді.

Таблиця 1.9. Раціональні значення розчинності гідроксидів металів у водних розчинах

Гідроксид метала	Інтервал рН	Орієнтовна мінімальна розчинність, мг/дм ³
1	2	3
Zn ²⁺	9 ÷ 11	3
Co ²⁺	10 ÷ 12	0,15
Cr ³⁺	8,5 ÷ 10	0,02
Fe ³⁺	4 ÷ 12	2,6
Pb ²⁺	10,5 ÷ 11,5	5
Ni ²⁺	6,7 ÷ 10,7	110
Cu ²⁺	8 ÷ 12	0,17
Cd ²⁺	11 ÷ 13	10

Дані таблиці 1.9 свідчать, що реагентний метод не забезпечує досягнення вимог щодо ГДК для водойм господарсько-питного водокористування, окрім як хрому і міді.

Відомо, що при спільному осадженні гідроксидів двох або кількох металів при одній і тій же величині рН досягаються кращі результати, ніж при роздільному осадженні кожного з важких металів. Рішення про роздільну або спільну очистку прийматися індивідуально, виходячи з об'єму утворених стічних вод і економічну доцільність в рамках застосовуваних технологічних рішень.

Авторами запропонований спосіб отримання безпечних осадів стічних вод, що містять іони важких металів. Він полягає в осадженні металів фосфорною кислотою або її сіллю. Перевага цього способу полягає в тому, що фосфати не амфотерні і вони значно менш розчинні, ніж гідроксиди та сульфати тих же металів. Окрім того, існує спосіб вилучення іони важких металів з стічних вод додаванням водної суспензії FeS_2 [21]. В результаті обмінної реакції в осад випадають важкі метали у формі сульфідів.

Реагентний метод очищення стічних вод тривалий і пов'язаний з великою витратою реагентів, вимагає значних площ і апаратури при великій кількості відходів у вигляді осадів. Недоліки та переваги реагентного методу представлено в таблиці 1.10.

Відомі і інші способи очищення стічних вод від іонів важких металів [22]. Найбільш широке застосування на практиці, знайшли такі методи, як мембранні, електрохімічні та сорбційні.

З роками технологічний прогрес у розробці мембран призвів до зростання використання їх для фільтрації та вилучення іонів важких металів зі стічних вод. Мембрана являє собою селективний (напівпроникний) бар'єр, який пропускає одні компоненти і затримує інші [23]. Методи мембранного розподілу розділяють на ультрафільтрацію, нанофільтрацію, мікрофільтрацію, зворотний осмос, прямий осмос, електродіаліз і ін. [24].

Ультрафільтрація використовується при низькому трансмембранному

робочому тиску. Оскільки пори цих мембран можуть бути більшими, ніж іони важких металів, до іонів металів можуть бути додані добавки, щоб збільшити їхній розмір. Тому були запропоновані методи міцелярно підсиленої ультрафільтрації та полімерно підсиленої ультрафільтрації. Міцелярно підсилена ультрафільтрації формується шляхом поєднання ультрафільтрації та поверхнево-активних речовин [25]. Цей метод має високу пропускну здатність та високу селективність, що призводить до низького споживання енергії, високої ефективності видалення та менших вимог до простору. Він найбільш підходить для стічних вод, де концентрація іонів важких металів незначні [26]. Полімерно підсилена ультрафільтрація формується шляхом інтеграції ультрафільтрації та зв'язуючих полімерів.. Поки вода та компоненти можуть проникати через пори мембрани, процес полімерно підсиленої ультрафільтрації блокує та видаляє іони важких металів, зв'язані з полімером [27].

Нанофільтрація використовується для концентрування компонентів та видалення розчинених речовин розміром від 0,0005 до 0,007 мкм [28]. Таким чином, діапазон роботи нанофільтрації знаходиться між ультрафільтрацією і зворотною осмосом. Мембрани нанофільтрації складаються з полімерних композитів багат шарового тонкого фільтру з негативно зарядженими хімічними групами. Ефективність очищення стічних вод нанофільтрацією сягає від 94 до 98 % [29].

Мікрофільтрація використовує мікропористі мембрани для видалення частинок розміром у мікрони, бактерій, вірусів, простих організмів, забруднювачів та інших забруднюючих речовин з розчину. Також цей метод є мембранним процесом з низьким тиском, де розміри пор мембрани знаходяться в межах від 0,1 до 10 мкм. Деякі з мембран MF виготовляються з силікатів, кераміки, цирконію, алюмінію, поліфенілсульфону, поліпропілену, поліамідів, полікарбонату, ацетату целюлози або композитних матеріалів. Застосування мікрофільтрації для очищення стічних вод від сполук важких металів не привернуло достатньої уваги через його низьку ефективність

видалення [28].

Зворотний осмос є процесом розділення, що приводиться в дію тиском і використовує напівпроникну мембрану (розмір пор 0,5–1,5 нм), яка пропускає тільки менші молекули. Цей процес є зворотним до звичайного осмосу і застосовує тиск ($20 \div 70$ бар), що перевищує осмотичний тиск початкового розчину. Зворотній осмос може видалити $95 \div 99\%$ неорганічних солей і заряджених органічних сполук [30]. Технологічний процес є компактним і забезпечує високу ефективність очищення. Однак забруднення мембрани і її деградація є основними недоліками систем. Нещодавно зворотній осмос використовувався для очищення промислових стічних вод від, з середньою ефективністю видалення 10, 48 і 82 % для Fe^{3+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} , відповідно [31].

Процес прямого осмосу потребує мембрани для балансування селективності та потоку проникаючої води. Цей процес не вимагає гідравлічного тиску, тому є енергозберігаючим і екологічно чистим, легко очищається і має низький рівень забруднення. Тому він широко використовується для очищення стічних вод [32]. Проте прямий осмос має обмеження, такі як повторна концентрація розчину для витягування, проблеми з вибором мембрани та внутрішня і зовнішня поляризація концентрації [33].

Електродіаліз використовується для розділення іонів за рахунок різниці електричних потенціалів. Цей метод використовує серію мембран обміну катіонами та мембран обміну аніонами, які чергуються паралельно для розділення іонних розчинів. Електродіаліз пропонує високу відновлюваність води, не передбачає фазових змін, реакцій чи хімічного втручання може працювати в широкому діапазоні рН [34]. Однак процес також має недоліки, як забруднення мембран, висока вартість мембран і потреба в електричному потенціалі. Метод електродіаліз також використовувалася для видалення Cu^{2+} , Ni^{2+} і слідів Cd^{2+} , Fe^{3+} , Cr^{6+} і Zn^{2+} , досягнувши рівня видалення більше 90 % [35].

Мембранна дистиляція — це термічно керований гібридний процес мембранного розділення, що складається з холодного і гарячого відсіків,

розділених мікропористою гідрофобною мембраною. Процес дозволяє лише парі проникати через свої пори, блокуючи інші молекули [36]. Процес дозволяє досягти більше 96 % видалення Ca^{2+} , Mg^{2+} , Fe^{3+} і Fe^{2+} [37].

Рідинна мембрана складається з рідкої фази або тонкого органічного шару, який діє як бар'єр між двома водними фазами [38]. Цей метод очищення є високоселективним, ефективним та може досягати специфічного молекулярного розпізнавання. Однак, довгострокова стабільність мембрани є поганою [39]. Процес досяг ефективності видалення 89 % для Zn^{2+} , Cd^{2+} , Cu^{2+} і Fe^{3+} [40].

Недоліки та переваги мембранних методі очищення стічних вод представлено в таблиці 1.10.

Прогресивним напрямом в технологіях очищення гальванічних стічних вод є розробка електрохімічних методів. Електрохімічні методи забезпечують одночасну очистку, як іонів важких металів внаслідок їх виділення на катоді у вигляді осаду, так і від органічних домішок в результаті їх окислення на аноді. Найбільше практичне застосування з електрохімічних методів отримали іонний обмін, електрокоагуляція, електрофлотація, гальванокоагуляція і електроліз.

В наш час у практику очищення стічних вод гальванічних виробництв успішно впроваджується метод іонного обміну який є оборотною хімічною реакцією, що використовується для заміни небажаних металевих іонів на нешкідливі та екологічно чисті [41]. Важкий металевий іон видаляється з розчину стічних вод шляхом приєднання його до нерухомої твердої частки як заміни катіона твердої частки. Матеріал твердої частки для іонного обміну може бути як природний, наприклад, неорганічні цеоліти, так і синтетично виготовлений, наприклад, органічні смоли. Метод іонного обміну може видаляти деякі або всі іони важкі метали, такі як Pb^{2+} , Hg^{2+} , Cd^{2+} , Ni^{2+} , V^{4+} , V^{5+} , Cr^{3+} , Cr^{6+} , Cu^{2+} та Zn^{2+} зі стічних вод [42]. Як і адсорбція, метод іонного обміну потребує більше досліджень щодо стабільності та повторного використання.

Іонообмінний метод можна застосовувати в основному для очищення стічних вод із загальним солевмістом до 3 г/дм³. Збільшення вмісту солі води знижує економічність способу через зниження тривалості між регенераційного циклу роботи іонітів і підвищення витрати хімікатів на їх регенерацію. Застосування іонітів для очищення цих стічних вод дозволяє повернути в гальванічне виробництво близько 90 ÷ 95% очищених стічних вод, а також вилучити для повторного використання сполуки важких металів.

На ефективність процесу обміну впливають такі чинники як швидкість руху розчину, його концентрація, природа іону і склад розчину. Схема очищення залежить від якості стічної води і вимог до складу знесоленої води. Вміст завислих і органічних речовин у воді не повинен перевищувати 10 мг/дм³, а температура води, що очищається 35 °С [43].

Очищення стічних вод методом електрокоагуляції засновано на їх електролізі з використанням сталевих або алюмінієвих анодів, що піддаються електролітичному розчиненню. Знаходячись в розчині іони заліза та хрому гідратуються з утворенням гідроксидів металів Fe(OH)₃, Fe(OH)₂, Cr(OH)₃. Утворені гідроксиди заліза є хорошими компонентом для осадження гідроксидів металів і адсорбентами для інших металів.

Електрокоагуляційний метод застосовують в основному для очищення хромвмісних стічних вод, у деяких випадках можна використовувати і для вилучення іонів міді, нікелю, цинку [44]. Встановлено, що ефективність очищення стічних вод від іонів важких металів методом електрокоагуляції визначається наступними умовами: досягненням величини рН початку гідратоутворення іонів важких металів; переходом в розчин такої кількості заліза, якого було б достатньо для осадження присутніх в воді іонів важких металів.

В останні роки активно розвивається електрофлотаційний метод, як різновид електрокоагуляційного очищення. Процес електрофлотації використовує електроліз води на нерозчинних електродах для генерації дрібних бульбашок (~ 0,15 мм), які допомагають у видаленні забруднювачів.

Ефективність процесу залежить від цих бульбашок, а також від використання електродів на основі титану, які є нерозчинними, некорозійними та мають високу каталізаторну активність.

За допомогою модуля очищаються стічні води з вихідною концентрацією іонів важких металів не більше 200 мг/дм³ [45].

В основі методу електролізу лежить електрохімічне окислення, яке протікає на позитивному електроді - аноді, якому іони віддають електрони. Метод електролізу використовує не токсичні та надійні електроди, переважно із заліза або алюмінію [46].

Електроліз є ефективним методом вилучення іонів важких і дорогоцінних металів, в першу чергу Au, Ag, Cu, Ni, Zn, Cd, з промивних стічних вод гальванічних виробництв. Ефективність процесу залежить від масової передачі, концентрації іонів металів, щільності струму.

На вітчизняних гальванічних підприємствах застосовується спосіб гальванокоагуляції. В основі принципу гальванокоагуляції лежать такі самі фізико-хімічні процеси, які становлять сутність електрокоагуляції. Відмінність даного методу від електрокоагуляції полягає в способі введення в оброблюваний водний розчин іонів заліза, а також у відсутності електростатичної (поляризаційної) коагуляції, що виникає при накладенні електричного поля. Основним механізмом вилучення іонів важких металів у процесі гальванокоагуляції є утворення феритів металів (для залізного скрапу і стружок) шляхом спільного співосадження гідроксидів важких металів і заліза [47].

Для очищення стічних вод від іонів Ni, Cu, Zn найбільш підходить суміш алюміній – мідь, а для видалення Cr⁺⁶ залізо – мідь. Із збільшенням вмісту Cr⁺⁶ в оброблюваній воді знижується ступінь очищення [48].

Недоліки та переваги електрохімічних методів очищення представлено в таблиці 1.10.

Останнім часом збільшилися масштаби проведених досліджень по розробці методів вилучення іонів важких металів з стічних вод гальванічного

виробництва біохімічним способом з використанням сульфатовідновлюючими бактеріями. В анаеробних умовах при наявності органічного наповнення сульфатовідновлюючі бактерії відновлюють у забруднюючій воді сульфати до сірководню, який зв'язує іони важких металів Cr, Cu, Ni, Zn в нерозчинні в воді сульфіді. Після відстоювання їх видаляють у вигляді шламу.

Відомий спосіб вилучення іонів важких металів шляхом сорбції на біомасі активного мулу або інших сорбентах рослинного походження, що відрізняється тим, що біомасу попередньо обробляють розчинами кислот, лугів, солей або органічними розчинниками. При цьому значно збільшуються сорбційні властивості біомаси і зростає швидкість десорбції важкого металу з розчинів вилуговування [49].

Сорбційне очищення може застосовуватися самостійно, а також спільно з іншими методами очищення. Вона може служити як основною стадією процесу, так і методом доочищення та попереднього очищення. Сорбційний метод, як правило, не вимагає введення в оброблювану воду додаткових реагентів і дозволяє вилучати забруднюючих речовини з багатокомпонентних сумішей. Механізм сорбції визначається фізико-хімічними властивостями сорбенту і важких металів, а також умовами експлуатації, а саме: температурою, кількістю сорбенту, значенням рН, часом сорбції та початковою концентрацією іонів металів. Відомо, що цей метод має низькі експлуатаційні витрати, високу здатність до видалення, простоту впровадження та простоту очищення шляхом регенерації адсорбованих іонів важких металів.

Нанопористі сорбенти на основі вуглецю, зокрема активоване вугілля, вуглецеві нанотрубки та графен, широко використовуються для видалення сполук важких металів завдяки їхній великій площі поверхні ($500 \div 1500 \text{ м}^2/\text{г}$) [50]. Серед різних методів модифікації найбільш поширеними є азотування, окислення та сульфування, які використовуються для покращення питомої поверхні, пористої структури, сорбційної здатності, термічної стабільності та

механічної міцності [51]. Однак ці методи значною мірою залежать від матеріалів сорбентів та їх модифікації, які іноді є дуже дорогими [52]. Тому при виборі найбільш відповідних сорбентів необхідно враховувати їхню вартість. Модифікація поверхні часто зменшує площу поверхні і, відповідно, збільшує вміст поверхневих функціональних груп [53]. У результаті більше іонів металів може бути адсорбовано. Хоча багатостінні вуглецеві нанотрубки викликають особливий інтерес для видалення іонів важких металів, вони є високогідрофобними та зазнають швидкої агрегації у водному розчині через сильні сили Ван-дер-Ваальса, що знижує сорбційний потенціал [54].

Існують також на ринку сорбенти на основі хітозану. Це природний адсорбуючий полімер, який має високу спорідненість до забруднювачів у стічних водах завдяки наявності аміних і гідроксильних груп [55]. Хітозан має низьку механічну міцність і слабку стабільність, що робить регенерацію неефективною [56]. Крім того, використання хітозану у вигляді порошку або пластівців є проблематичним через його низьку пористість, малу площу поверхні, опір масопереносу та високу кристалічність. Внаслідок цього були запропоновані структурні та хімічні модифікації для подолання цих недоліків. Хімічна модифікація надає хітозану міцність завдяки утворенню містків між полімерними ланцюгами та функціональними групами. Однак цей підхід знижує поглинання [57]. Також було запропоновано поєднання хітозану з іншими сорбентами для підвищення адсорбційної здатності, механічної міцності та термічної стабільності хітозану [58].

Мінеральні сорбенти, такі як цеоліт, кремнезем і глина, вважаються перспективними кандидатами для очистки стічних води з низькими експлуатаційними витратами [59]. Глина має хорошу катіонообмінну здатність, вибірковість катіонообміну, поверхневу гідрофільність, високу здатність до набухання і розширення та поверхневу електронегативність [60]. Крім того, кислотне промивання та термічна обробка такого сорбенту можуть збільшити розмір і об'єм пор та питому поверхню, що призводить до значного збільшення ефективності сорбції. Дослідження авторів показали, що фізична

сорбція, хімічна сорбція та іонообмін є найпоширенішими механізмами, які контролюють очищення стічних вод за допомогою мінеральних адсорбентів [61]. Окрім зазначених параметрів, рН, температура, час сорбції та її доза також є важливими параметрами, які контролюють процес сорбції. Ефективність видалення сорбції збільшується зі збільшенням рН та зменшенням початкової концентрації [62].

Використання природних мінералів може бути економічно вигідним. Однак ефективність видалення може знизитися після кількох циклів. Тому були запропоновані різні методи модифікації, такі як кальцинація та імпрегнація, щоб підвищити ефективність видалення таких сорбентів [63]. Однак ці модифікації додають додаткові витрати до процесу і можуть вивільняти нові хімічні сполуки в навколишнє середовище. З'єднання функціональних груп може синтезувати екологічно чисті та багатофункціональні сорбенти, придатні для очищення різних видів промислових стічних вод.

Останні дослідження з використання біосорбції для очищення стічних вод маю перспективу для провадження на очисних спорудах. Наявність численних функціональних груп, таких як карбоксильна, аміногрупа, гідроксильна, фосфатна на поверхні прискорює процес біосорбції [64]. Загалом, взаємодія між забруднювачами та поверхнею біосорбенту може відбуватися через електростатичну взаємодію, агрегацію, відновлення або окислення [65]. Значення рН розчину впливає на щільність заряду поверхні біосорбенту та іонізацію функціональних груп, розташованих на поверхні біосорбенту [66]. За низького рН катіони майже стабільні та можуть зв'язуватися з поверхнею біосорбенту. При вищих значеннях рН розчинність металевих катіонів зменшується.

Кількість біосорбенту є важливим фактором, який впливає на ефективність видалення забруднень завдяки збільшенню кількості вільних місць для біосорбції. Ємність біосорбенту може збільшуватися за вищих температур через зниження в'язкості розчину, зменшення вільної енергії

Гіббса та руйнування зв'язків. Ці причини збільшують частоту зіткнень між біосорбентом і іонами металів та підвищують активні місця біосорбенту, що призводить до більшої селективності. Водночас сила зв'язку між біосорбентом і забруднювачами може зменшуватися за підвищених температур, і таким чином поглинання біосорбенту зменшується. Було встановлено, що ефективність видалення збільшується зі збільшенням швидкості перемішування [67].

Сорбенти на основі метал-органічних каркасів зазвичай синтезуються за допомогою ретикулярного синтезу, при якому іони металів міцно зв'язуються з органічними ланками. Слід відмітити, що більшість органічних лігандів, які використовуються для утворення багатьох метал-органічних каркасів, є дуже дорогими та токсичними. Сімейство цирконієвих сорбентів є перспективними наноструктурними матеріалами для сорбційних застосувань завдяки легкій інтеграції функціональних груп і гідролітично-термічній стабільності, таких як амін, карбоксильна група, гідроксильна група та кисень. Композиційні сорбенти на основі метал-органічних каркасів можуть ще більше підвищити сорбційну здатність матеріалу [68]. Завдяки хорошій здатності до видалення іонів важких металів, такі сорбенти вони мають мікропори, недоступні для деяких важких металів. Крім того, більшість із них мають низьку стабільність у воді. Mn, Fe та Cu використовувалися для утворення метал-органічних каркасів, але більшість із них мали низьку хімічну стабільність [69]. Тому необхідні подальші дослідження для налаштування їх структури та масштабування цих матеріалів для їх впровадження у промислові застосування для очищення стічних вод.

Недоліки та переваги сорбційних методів очищення представлено в таблиці 1.10.

Таблиця 1.10. Переваги і недоліки методів очищення стічних вод від сполук важких металів

№ п\п	Методи	Переваги	Недоліки
1	2	3	4
1	Реагентний	Простота експлуатації; універсальність; широкий інтервал початкових концентрацій іонів важких металів; відсутність в розподілі розбавлених стічних воді концентрованих розчинів.	Не забезпечується ГДК; трудомісткий; велика витрата коштовних реагентів; додаткове забруднення стічних вод; неповернення в оборотний цикл очищеної води; утворення великої кількості осаду.
2	Мембранний	Можливість очищення до вимог ГДК; повернення очищеної води до 60% в оборотний цикл водопостачання; утилізації іонів важких металів;	Попереднє очищення стічних вод від масл, ПАР, органіки, зважених речовин; дефіцитність і коштовність мембран; складність експлуатації, великі площі, високі капітальні витрати;
3	Електрохімічні		
3.1	Іонний обмін	Можливість очищення стічної води до вимог ГДК; повернення очищеної води в систему оборотного водопостачання до 95 %; можливість утилізації важких металів.	Попереднє очищення стічних вод від масл, ПАР, розчинників, органіки, зважених речовин; велика витрата реагентів для регенерації іонітів; громіздкість устаткування; висока вартість смол;

			утворення елюатів.
3.2	Електро-коагуляційний	Простота експлуатації; висока продуктивність; невеликі робочі площі; невисока чутливість до змін параметрів процесу; отримання шламу з хорошими структурно-механічними властивостями; висока бактерицидна здатність процесу.	Не досягається ГДК; значні витрати на електроенергію та металеві розчини анодів; пасивація електродів і безповоротні втрати сталевих електродів; неможливість вилучення з шламів іонів цінних важких металів; неповернення води в оборотний цикл водопостачання; потреба в значних площах для осадів;
3.3	Електрофлотація	Простота експлуатації; високий ступінь очищення води; обмежена кількість обладнання; незначні витрати реагентів; можливість очищення від жирів.	Використання анодів з дефіцитного матеріалу, необхідність розведення концентрованих стічних вод, відносно великі витрати електроенергії.
3.4	Електролізу	Відсутність шламу; простота експлуатації; малогабаритність обладнання; можливість вилучення іонів металів з стічних вод.	Забрудненість очищених стічних вод активним хлором, аноди з дефіцитних матеріалів, неекономічність очищення розбавлених стічних вод.
3.5	Гальвано-коагуляція	Простота конструкції; можливість застосування методу при різник	Необхідність підтримування відповідного співвідношення стружки і коксу; незручність

		вихідних концентраціях важких металів; незначна енергоємність; висока швидкість процесу; значне зниження концентрації сульфат-іонів; низькі експлуатаційні витрати.	засипання завантаження і необхідністю ретельної фільтрації від дрібнодисперсної фази, що складається з частинок коксу і оксидів заліза; великі об'єми осаду і складність його зневоднення.
4	Біохімічні	Просте апаратурне оснащення; невисокі експлуатаційні витрати.	Великі капітальні витрати; необхідність попереднього вилучення токсичних речовин; суворе дотримання технологічного режиму очищення.
5	Сорбційний	Очищення стічних до ГДК; відсутність вторинного забруднення очищених вод; повторне повернення до системи оборотного водопостачання очищеної води; можливість рекуперації сорбованих речовин.	Висока коштовність деяких видів ефективних сорбентів; велика витрата реагентів для регенерації сорбентів; громіздкість устаткування; утворення вторинних відходів, що вимагають додаткової переробки.

З аналізу вище зазначених методів видалення іонів важких металів з стічних вод можна зробити висновок, що жоден метод не є повністю ідеальним і має свої переваги та недоліки.

Серед усіх методів, сорбція є найбільш популярною в останні роки. Вона

характеризується легкістю в експлуатації, низькою вартістю та високою сорбційною здатністю. Розробка екологічно чистих та економічно ефективних сорбентів з відходів є сучасною тенденцією досліджень. Проте, утилізація таких адсорбентів після процесу сорбції є великою проблемою для уникнення екологічних ризиків.

Джерелами забруднення навколишнього середовища в гальванічному виробництві є не тільки промивні або розбавлені стічні води, але і відпрацьовані висококонцентровані розчини (електроліти). Скиди відпрацьованих розчинів за обсягом становлять $10 \div 15$ % від загальної кількості стічних вод, а за загальним змістом скидаються забруднень досягають 70 %. Залповий характер таких скидів порушує режим роботи очисних споруд, призводить до безповоротних втрат цінних металів. В сучасних умовах на основний план висувається екологічність технології із забезпеченням рекуперації цінних сполук. Кінцевою метою є розробка мало- і безвідходних технологічних процесів.

З точки зору основних технологічних цілей, що досягаються при очищенні технологічних розчинів, методи можна розділити на три основні групи: регенерація, утилізації, знешкодження (нейтралізація).

Методи регенерації відновлюють працездатність розчинів і електролітів за рахунок вилучення з них шкідливих домішок. Такі методи є найкращими, так як дозволяють багаторазово використовувати відрегенований розчин. При регенерації технологічний розчин забезпечує значне збільшення терміну служби і істотно скорочує кількість хімікатів, які витрачаються на коригування та приготування нового робочого розчину. Таким чином, регенерацію можна вважати найбільш ефективним методом в технології очищення висококонцентрованих розчинів.

Відомий спосіб регенерації, який заснований на охолодженні відпрацьованих травильних розчинів [70] в кристалізаторі ізогідричного типу, який містить FeSO_4 і H_2SO_4 . Кристали сульфату заліза відокремлюють на центрифuzі і фасують, а регенований розчин повертають в технологічний

процес, але даний спосіб є енерговитратним та підходить для регенерації незначної кількості відпрацьованих травильних розчинів.

Методи утилізації застосовуються для наступних цілей: повторне використання відпрацьованого розчину на виробництві для інших технологічних потреб; переробка відпрацьованого розчину для отримання інших корисних продуктів; вилучення з відпрацьованого розчину окремих цінних компонентів і використання їх на інших виробництвах.

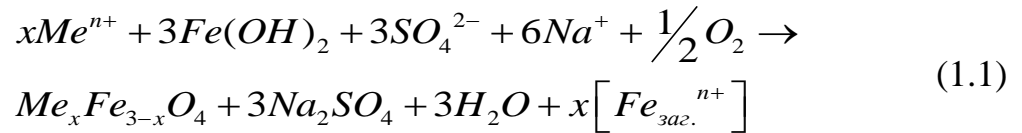
Для вилучення важких металів з відпрацьованих розчинів використовують метод цементації [71]. Деякі метали можна практично повністю вилучити з розчинів (наприклад, мідь на цинку і залізі, нікель на цинку). При цементації досягається високий ступінь вилучення іонів міді з розчину, що міститься в значній її кількості (≥ 50 г/дм³). Але цей метод не дозволяє повністю очистити розчин, від міді до норм ГДК і потребує доочищення. До недоліків методу відноситься також накопичення великої кількості заліза в розчинах.

Відомий спосіб очищення сірчаноокислих травильних розчинів, який включає окиснення пероксидом гідрогену, з подальшою нейтралізацією і осадженням лужним компонентом та відділенням осаду [72]. Після висушення гідроксиди розкладаються на оксиди заліза, які застосовують для приготування фарб та емалей. Стічні води після очищення обробляють содою, освітлюють, випаровують. Осад застосовують для одержання цементу.

В останні роки особлива увага приділялась розвитку процесів очищення висококонцентрованих розчинів з мінімальним об'ємом утворених шламів при високому ступеню вилучення іонів важких металів. До одного з таких способів відноситься феритизаційний [73]. Суть методу полягає в тому, що в оброблену воду, яка містить іони важких металів, додається розчин сульфату заліза в певному співвідношенні до вилучених іонів металів (Me – Ni, Co, Zn, Cu, Mn, Cd, Pb, Cr) . Після додавання луку і продувки киснем повітря при температурі $50 \div 80$ °С в розчині утворюються ферити.

Феритизація іонів важких металів відбувається в присутності сульфат-

іонів за реакцією [74] :



Реалізація процесу феритизації вимагає підвищених теплових витрат на нагрівання реакційної суміші, а також підвищеної витрати солей заліза.

Головні переваги феритизаційного очищення гальванічних стічних вод: можливість одночасного вилучення різних іонів важких металів в одну стадію; поряд з розчиненими важкими металами ефективно видаляються дисперговані суспензії і емульговані забруднення; процес не чутливий до впливу інших солей, які можуть бути присутніми у стоках у великих концентраціях; простота сепарації; можливість повної автоматизації технологічного процесу; корисна утилізація феритизованих осадів.

До недоліків феритизації можна віднести те, що процес активації реакційної суміші здійснюється при температурі вище 70 °С та додатково потребує використання значної кількості сполук заліза. Тому, традиційний термічний спосіб активації процесу є доволі енергоємним та ресурсозатратним [75]. Альтернативою термічній може слугувати процес активації реакційної суміші електромагнітними імпульсними розрядами [76]. Застосування електромагнітних імпульсних розрядів дозволяє значно інтенсифікувати процес очищення, скоротити енерговитрати, підвищити продуктивність процесу. Крім того, особливістю запропонованої нової технології є можливість проведення процесу активації при кімнатній температурі (16 ± 2 °С) при тривалому терміні експлуатації обладнання, яке генерує електромагнітні імпульсні розряди.

Також, одним із недоліків феритизаційного процесу є використання великої кількості солей заліза. Ефективним вирішенням цієї проблеми в феритизаційному процесі може слугувати заміна реагента сульфату заліза на

відпрацьований сірчаноокислотний розчин травлення сталі. Це дозволить вирішити питання кошовної утилізації токсичних травильних розчинів, а також відмовитися від застосування дороговартісного чистого реагенту сульфату заліза в процесі очищення.

Крім того феритизаційна технологіє потребує значного споживання лужних реагентів, так як стічні води, які потрапляють на процес очищення, мають переважно кисле середовище. Для ефективного корегування величини рН за частую використовують їдкий натр. Альтернативою заміни його на гальванічному виробництві може слугувати відпрацьований розчин знежирення сталевих виробів.

Ефективне впровадження таких нових рішень для проведення процесу феритизації дозволить значно підвищити ресурсоощадність процесу очищення гальванічних стічних вод. Ось чому подальше удосконалення феритизаційного методу, яке спрямоване на мінімізацію енергетичних та реагентних ресурсів, може розглядатися як шлях до вирішення проблеми енерго та ресурсозбереження на гальванічному виробництві. Тому на часі всебічне дослідження економічно ефективної очищення гальванічних відходів, що забезпечує необхідний ефект очищення води від іонів важких металів та безпечну утилізацію шламів.

1.4 Застосування магнітних сорбентів для очищення стічних вод, які містять іони цинку

Останніми роками було проведено багато досліджень щодо використання магнітних сорбентів для вилучення забруднювачів з промислових стічних вод. Найбільш часто використовуваними матеріалами в процесі сорбції є магнітні матеріали, такі як , магнетит Fe_3O_4 і маггеміт $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ і гематит $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Хоча магнітні оксиди заліза зустрічаються в природі, але штучно синтезуючи їх у лабораторії ми можемо контролювати розмір частинок і досягти кращої чистоти, за допомогою різних методів, таких як співосадження [77],

гідротермальний [78], сольвотермальний [79], термічний розклад [80], мікроемульсійні [81], електрохімічні [82] та мікрохвильові [83]. Серед цих методів найбільш широко використовується співосадження через його простоту роботи при низьких температурах.

Відомо, що різні ефективні сорбенти включають магнітні частинки, такі як оксиди металів [84], матеріали на основі кремнезему [85], матеріали на основі вуглецю [86], оксид графену [87], біополімери, такі як як лігнін [88], целюлоза [89], хітозан [90], синтетичні полімери [91], полімери з молекулярним відбитком [92], металеві органічні каркаси [93] та біовідходи [94]. Магнітні сорбенти можна приготувати за допомогою фізичних методів, таких як перемішування, вібрація, подрібнення та ультразвукова обробка при кімнатній або підвищеній температурі.

Щодо світового виробництва нанокompозитів за участі оксидів металів, свідчить, що до 2024 року масштаб глобального ринку нанокompозитів досягне 7,5 млрд. доларів США [95]. Виробництва наночастинок оксидів металів або їх композитних матеріалів, нажаль, в Україні відсутні. В Україні отримують тільки окремі металоксидні пігменти.

Гематит, магнетит і маггеміт значно перевершують інші оксиди заліза завдяки своїм унікальним магнітним, каталізаторним та іншим властивостям [96]. Видалення забруднювачів наночастинками $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ визнається результатом електростатичних взаємодій. Атоми кисню на поверхні оксидів заліза Fe_3O_4 і $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ можуть поляризуватися за різних значень рН. Зокрема, коли значення рН нижче точки нульового заряду, поверхня оксидів заліза має позитивний заряд, що притягує негативно заряджені забруднювачі [97].

Гематит є найбільш стабільною формою поліморфів оксиду заліза [98], і наноструктури можуть бути отримані в різних морфологіях [99], що робить гематит добре пристосованим до потреб кожного застосування.

Оксид заліза у формі магнетиту легко окислюється до Fe_2O_3 або розчиняється в кислому середовищі, тому під час синтезу слід забезпечити анаеробні умови, щоб уникнути окислення [100]. Тому, очевидно, що багато

факторів впливають на синтез магнітних наночастинок що, в свою чергу, підвищує складність методу.

Обмеження у використанні гематиту, магнетиту та магеміту змушують більшість дослідників синтезувати модифіковані наночастинок на основі оксиду заліза. Велика кількість параметрів, окрім тих, що стосуються синтезу магнітних наночастинок, впливає на ефективність сорбції важких металів. Серед таких параметрів — рН, час контакту, температура, доза адсорбенту та початкова концентрація іонів [101].

Величина рН є фактором, який має значення не лише на етапі сорбції, але й під час синтезу наночастинок. Значення рН безпосередньо впливає на здатність іонів конкурувати за активні місця на поверхні сорбенту, оскільки зі збільшенням рН через утворення розчинних гідроксильованих металевих комплексів зменшується здатність металу до сорбції [102]. Максимальна сорбційна здатність спостерігається при рН від 2 до 9, причому більшість дослідників досягають оптимальної сорбційної здатності при рН $5 \div 7$.

Доза сорбенту безпосередньо пов'язана з його сорбційною здатністю, оскільки вона визначає контактні площі між сорбентом і адсорбатом [103]. Крім того, зі збільшенням дози сорбенту збільшується кількість доступних місць зв'язування. Однак, після досягнення точки рівноваги сорбції ефективність залишається стабільною, незважаючи на наявність додаткових зв'язувальних місць.

Час контакту також є важливим параметром, оскільки спочатку швидкість видалення забруднювачів швидко зростає з часом, а потім поступово знижується через заповнення зв'язувальних місць, доки не досягається рівновага. Дослідження показують, що навіть для одного й того ж сорбенту, але для різних забруднювачів, раціональний час контакту може відрізнятися - він коливається від 30 хвилин до 12 годин [104].

Менше досліджений параметр — це вплив співіснуючих катіонів/аніонів. Зазвичай, початкова концентрація іонів не відрізняється, тому швидкість видалення зростає зі збільшенням початкових концентрацій, поки не досягне

точки, коли ці показники залишаються незмінними. Дослідження показують, що ці катіони/аніони, які містяться у воді, не мають значного впливу на сорбційну здатність [105], оскільки поверхні сорбентів пропонують багатоповерхневі активні місця сорбції.

Різниця у радіусах іонів важких металів суттєво впливає на ефективність сорбції [106]. Іони з меншим радіусом мають більшу рухливість у водних розчинах, тому вони мають меншу схильність до сорбції на магнітних наночастинках. Додатково, температура, що використовується під час процесу сорбції, варіюється в межах від 15 до 45 °С, хоча в деяких рідкісних випадках вона досягає 70 °С.

Кожен метод дослідження повинен оцінюватися відповідно до критеріїв, які були встановлені з самого початку. Для того, щоб можна було оцінити методи на основі експериментальних результатів, необхідно врахувати багато факторів, які перелічені раніше. Багато дослідників використовували в своїх експериментах різні магнітні сполуки для різних забруднювачів, при різних технологічних параметрів. Незважаючи на це, головною метою кожного дослідження є видалення важких металів, тому сорбційна здатність є основним фактором, на якому зосереджена кожна робота.

Таким чином, у таблиці 11 наведено дані ефективність видалення іонів цинку з стічних вод магнітними сорбентами при різних умовах процесу. корисну

Таблиця 1.11. Ефективність видалення іонів Zn з стічних вод магнітними сорбентами

№	Магнітні сорбенти	Сорбційна здатність, мг/г	Час, хв	pH	Температура °С	Посилання
1	2	3	4	5	6	7
1	PEI-міжкласний магнітний пористий	138.8	10	7,5		[107]
2	Fe ₃ O ₄ -APS-AA	43,4	45	5,5	25	[108]

1	2	3	4	5	6	7
3	γ -Fe ₂ O ₃	111,1		6	25	[109]
4	Нанотрубки Fe ₃ O ₄	107,27	60	6	25	[110]
5	Нанотрубки γ -Fe ₂ O ₃	86,95				[111]
6	Fe ₃ O ₄ -SiO ₂ -QTPA	92,37	720		25	[112]
7	γ -Fe ₂ O ₃	4,79		7,5	45	[113]
8	Магнітні PAAAM/ PAMPS	289,12			25	[114]
9	Fe ₃ O ₄ -SiO ₂	81,6	60	5		[115]
10	Амінофункціональний Fe ₃ O ₄ -SiO ₂	169,5	120	5	25	[116]
11	Fe ₃ O ₄ -SiO ₂ -TiO ₂	137,0	30			[117]
12	Fe ₃ O ₄ -MnO ₂	100,24			25	[118]
13	Fe ₃ O ₄ -CS-L	256,41	45	6	25	[119]
14	Fe ₃ O ₄ -mSiO ₂	72,6				[120]
15	Fe ₂ O ₃ -SiO ₂ -PAN	5,06				[121]
16	MGO	63,69	30	7		[104]
17	M-45 OA	42,91		6		[122]
18	MnFe ₂ O ₄	454,4	120	6	25	[123]
19	CoFe ₂ O ₄	384,6	120	6	25	[123]

Слід зазначити, що не існує конкретної чистої або модифікованої наночастинки, яка могла на 100 % ефективно очищати стічні води від усіх важких металів. Це підтверджується експериментальними результатами, які показують, що сорбційна ємність різниться між забруднювачами, тоді як всі інші параметри залишаються постійними. Однак з аналізу таблиці 1.11, дослідники, більше досліджували різні модифікації магнітних частинок, такими як SiO₂, аміногрупи та графеновий оксид. Крім того, ефективність

видалення різна для різних джерел води та при однакових іонах важких металів та сорбентах [124].

Більше того, з контексту, наведеного вище, зрозуміло, що для кожного параметра існує критична точка, де ефективність сорбції досягає максимального рівня, що ускладнює масштабування. Час досягнення рівноваги показує, що масштабування може бути реалістичнішим у резервуарах, ніж у випадку безперервного потоку всередині труб. Ідеальний діапазон рН для максимальної сорбції без залежності від забруднювача знаходиться між 5 і 7. Слід зазначити, що більшість експериментів проводилися при кімнатній температурі з високою сорбційною ємністю. Можливість повторного використання наночастинок після десорбції є значним параметром застосовності. Отже, приготування кожного сорбента має бути орієнтоване на видалення конкретного забруднювача за допомогою методу сорбції.

1.5. Утилізація відпрацьованих сорбентів

В сучасних умовах при розробці комплексних очисних споруд нерозривною складовою є утилізація відходів водоочищення. Останнім часом розробляються технології утилізації відпрацьованих залізовмісних сорбентів в наступних галузях промисловості: військова, електротехнічна, хімічна радіотехнічній промисловості [134].

Одним з перспективних напрямків утилізації залізовмісних відходів в оборонній промисловості є розробка екрануючих покриттів [135]. Однією з найбільш важливих задач для військових літаків, ракет, винищувачів-невидимок, малопомітних літальних апаратів та інших військових об'єктів є зниження відображення електромагнітних хвиль, які допомагають зменшувати ефективну площу розсіювання поверхні. Як показали дослідження, найбільш високою поглинаючою здатністю володіють магнітні матеріали, до складу яких входять кисневмісні сполуки заліза. До таких відносяться: Fe_3O_4 , $Fe - Zn$ ферити системи $(Fe_{1-x}Zn_x)Fe_2O_4$; $Ni - Zn$ ферити

складу $Ni_{0.32}Zn_{0.68}Fe_2O_4$ та $Zn - Mn$ ферити $(Zn_{1-x}Mn_x)Fe_2O_4$ [136].

Застосування радіопоглинаючих матеріалів останнім часом все більше розширюється. Захистити людину від шкідливого впливу супутників, 4 і 5G зв'язку стає актуальним завданням. Наразі більшість вчених вважають, що електромагнітне випромінювання негативно впливає на здоров'я людини і є причиною цілого ряду захворювань [137].

Відомі також дослідження із можливості розробки екрануючих структур на основі будівельних матеріалів (штукатурка, шпаклівка, ґрунтовка і фарби) при будівництві і оздобленні житлових і адміністративних комплексів зі зниженим рівнем впливу надвисокочастотного випромінювання. Для надання цим матеріалам екрануючих і радіопоглинаючих властивостей запропоновано ввести вуглецевовміщуючі волокна і порошок на основі оксидів заліза [138]. Для всіх вище перелічених новітніх розробок висуваються жорсткі вимоги, щодо вихідної складової сировинних матеріалів. Вони повинні відповідати строго регламентованому компонентному складу.

Відомі й інші напрямки щодо утилізації відходів на основі оксидів заліза [139]. Залізовмісні відходи вводять у склад скляних, керамічних, гумово-текстильних виробів. Ці відходи застосовують також як сировину для виготовлення хімікатів, каталізаторів. Але найчастіше такі способи утилізації відходів потребують значних витрат і реалізуються у невеликих масштабах.

Запропоновано шлях вирішення цієї проблеми, який передбачає безпосереднє використання залізовмісних відходів різного компонентного складу у виробництві лужних цементів та бетону, які [140, 141]. Лужні цементи і бетони володіють значним спектром унікальних експлуатаційних властивостей, що дозволяють надійно фіксувати у своїй структурі елементи радіоактивних та важких металів не тільки на фізичному, але й на хімічному рівні.

1.6. Висновки до розділу 1

1. Забруднення водних ресурсів, зокрема стічними водами гальванічного

виробництва, є серйозною екологічною проблемою, що загрожує як довкіллю, так і здоров'ю людини. Важкі метали, які містяться в цих відходах, мають високу токсичність та здатність накопичуватися в організмах. В Україні рівень очищення промислових стічних вод та регенерації з них цінних металів залишається недостатнім, що підкреслює необхідність впровадження ефективних технологій очищення води та утилізації їх відходів для зменшення їхнього негативного впливу на довкілля.

2. За наявності в Україні застарілих технологій очищення та утилізації, необхідно модернізувати системи очищення та утилізації відходів, щоб мінімізувати їхній вплив на навколишнє середовище та привести у відповідність міжнародним стандартам. Це також сприятиме зниженню економічних витрат, пов'язаних із високими штрафами за перевищення норм забруднення довкілля.

3. Серед найбільш ефективних методів очищення стічних вод від важких металів виділяються сорбційні технології. Вони характеризуються низькими витратами, простотою застосування та високою ефективністю. Перспективним є розробка нових екологічно безпечних сорбентів та комбінованих технологій, що поєднують кілька методів очищення для досягнення максимальних результатів. Водночас важливим завданням залишається регенерація сорбентів і повторне використання вилучених металів.

4. Магнітні сорбенти, які містять сполуки заліза, виявляються ефективними для очищення води від важких металів. Найбільш ефективні такі сорбенти при рН 5–7, температурі 15 – 45°C та часі контакту від 30 хв до 12 год. Модифікація сорбентів, зокрема за допомогою оксиду графену або аміногруп, здатні підвищити їх ефективність. Хоча жоден сорбент не здатний повністю видалити всі метали їх можна повторно використовувати після десорбції. Технології має потенціал для впровадження на виробництві.

5. Відпрацьовані залізовмісні сорбенти знаходять широке застосування в різних галузях, таких як військова, електротехнічна, хімічна та радіотехнічна

промисловість для створення екрануючих покриттів та радіопоглинаючих матеріалів. Також вони застосовуються в будівництві, зокрема у виготовленні фарб, штукатурок та шпаклівок, а також у виробництві скла, кераміки та хімікатів. Одним із перспективних напрямків є використання залізовмісних відходів у виробництві лужних цементів і бетону, що дозволяє ефективно фіксувати токсичні елементи та зменшити їх вплив на довкілля.

РОЗДІЛ 2.

МЕТОДИ ТА ОБ'ЄКТИ ДОСЛІДЖЕННЯ

2.1. Планування експерименту

Одним із завдань, які поставлені в роботі є визначення найефективніших технологічних параметрів феритизації в процесі очищення рідких гальванічних відходів при різних способах активації. Для відповіді на ці питання необхідно виконати експериментальні дослідження і провести необхідну кількість дослідів з потрібною точністю вимірювань. Перед методом феритизації ставилась задача по отриманню феритизованих осадів з високою сорбційною здатністю та забезпеченню належної якості водного розчину, який очищено від іонів заліза при найменших витратах на її будівництво і експлуатацію.

Для планування експерименту, в якому реалізуються всі можливі поєднання рівнів факторів найдоречніше використовувати повний факторний експеримент (ПФЕ). При двох факторах кількість дослідів буде дорівнювати $N = 2^2 = 4$. ПФЕ моделюється для кодованих факторів Z_i , які можуть приймати тільки два дискретних значення $+1$ (верхній рівень) і -1 (нижній рівень) і розраховується за формулою (2.1). Вибір рівнів варіювання факторів приймали у відповідності до літературних даних [125 – 128]. Матриця планування ПФЕ наведена в таблиці 2.3.

$$Z = \frac{X_i - X_i^o}{\Delta x_i}, i = \overline{1, m} \quad (2.1)$$

$$X_i^o = \frac{X_i}{\max_i^{\min 2}}, \quad (2.2)$$

$$\Delta x_i = \frac{X_i}{\max_i^{\min 2}}, \quad (2.3)$$

де $m = 2$ (кількість факторів);

X_i – кодоване значення фактора;

X_i° – натуральне значення основного рівня;

Δx_i – інтервал варіювання.

Рівняння регресії в кодованих змінних буде мати вигляд:

$$y = a_0 + a_1 Z_1 + a_2 Z_2, \quad (2.4)$$

Для зручності математичних розрахунків для стовпця, відповідного a_0 , вводимо фіктивну змінну Z_0 , що приймає для всіх дослідів значення +1 і розраховується за формулою (2.5). Відповідно коефіцієнти рівняння регресії розраховуються за формулою (2.6):

$$y = a_0 Z_0 + a_1 Z_1 + a_2 Z_2, \quad (2.5)$$

$$a_j = \frac{\sum_{i=1}^n Z_{ij} \cdot y_i}{n}, \quad i = 0, 1, 2; \quad (2.6)$$

де y_i - значення параметра оптимізації в i -м досліді;

n – кількість дослідів ($n = 4$).

Таблиця 2.1. Матриця планування ПФЕ

№ дослідів	Кодоване значення		
	Z_0	Z_1	Z_2
1	+1	-1	-1
2	+1	+1	-1
3	+1	-1	+1
4	+1	+1	+1

В роботі параметром оптимізації є значення залишкової концентрації іонів заліза в очищеній воді при очищенні гальванічних відходів методом феритизації. Розробляється така технологія очищення, при якій будуть досягнуті раціональні технологічні параметри при найменших значеннях швидкості аерації киснем повітря та тривалості процесу.

При проведенні експериментальних досліджень на лабораторній установці протягом дослідів підтримували технологічні параметри: концентрацію вихідного розчину (г/дм^3), величину рН, температуру ($^\circ\text{C}$), тривалість процесу (хв) та режимні характеристики генерації

електромагнітних імпульсних розрядів та частоти ультразвуку.

2.2. Методика феритизаційної переробки відпрацьованих травильних розчинів з різними способами активації реакційної суміші.

Для отримання магнітних сорбційних матеріалів в експериментах використовували відпрацьований сірчаноокислий розчин травлення сталевих виробів гальванічного виробництва Київської області в м. Боярка з концентрацією іонів $\text{Fe}^{\text{заг}}$ в 145 г/дм^3 та значенням $\text{pH} = 0,26$. Для дотримання умов планування феритизаційного експерименту відпрацьований розчин травлення сталі розбавлявся в 10 раз водопровідною водою до досягнення концентрацій іонів заліза в розчині $14,5 \text{ г/дм}^3$.

Вивчення літературно-патентних джерел дозволили установити наступні головні технологічні параметри, які суттєво впливають на перебіг процесу феритизації: величина pH ; сумарна концентрація іонів заліза в розчину, г/дм^3 ; температура процесу, $^{\circ}\text{C}$; тривалість процесу переробки τ , хв [125 - 128]. В результаті аналізу досліджень, щодо структуроутворення кристалічних фаз в процесі феритизації, нами визначені раціональні технологічні значення, які найкраще впливають на кількісний і якісний склад новоутворень феритних фаз, а саме: концентрація іонів заліза $10 \div 20 \text{ г/дм}^3$; величина pH від 10 до 11 та тривалість процесу - 30 хв [127, 128].

Оскільки швидкість аерації киснем повітря не достатньо вивчена визначення її параметру при процесі феритизації, дослідження проводилися в межах від $0,02$ до $0,06 \text{ дм}^3/\text{с}$ при традиційній термічній аерації.

Слід зазначити, що традиційний процес феритизації є досить енергоємний, оскільки він відбувається, як правило, при температурі вище 75°C . Підвищити енергоефективність процесу феритизації можна завдяки заміні високотемпературної активації обробкою реакційної суміші електромагнітними імпульсними розрядами або обробці ультразвуком при кімнатній температурі [128]. Тому, для проведення досліджень з отримання

магнітних сорбентів застосовували як різні способи активації реакції феритизації при сталих значеннях рН, вихідної концентрації іонів заліза та тривалості процесу очищення.

2.2.1. Феритизація з термічною активацією

Розбавлений відпрацьований травильний розчин з концентрацією іонів заліза $14,5 \text{ г/дм}^3$ дозували в циліндричну ємність для перемішування компонентів в розчині. Потім в травильний розчин при постійному механічному перемішуванні на магнітній мішалці додавали 25 % - ний розчин NaOH до значення рН = 10,5, що визначався за допомогою рН – електрода під'єданого до рН – метра марки «Adwa» серії AD 1040. Після перемішування сформовану суспензію об'ємом в 1 дм^3 спрямовували в циліндричну ємність, яка знаходиться в корпусі термостата ($\text{Ø}120 \text{ мм}$, $h = 350 \text{ мм}$). Після того як, в циліндричну ємність перекачали необхідний об'єм суспензії, тоді лише в корпусі термостата здійснюється процес нагріву водопровідної води до температури $75 \text{ }^\circ\text{C}$, застосовуючи нагрівальну лабораторну плитку марки «SATURN» серії ST-EC0190. Контроль за температурою здійснювали за допомогою електронного термометра марки «Testo» серії 900. Коли температура в циліндричній ємності досягла необхідного значення, за допомогою лабораторного регулюючого компресора марки «Xilong» серії XL – 008B з системою розподілу подавалось стиснене повітря з різною швидкістю і здійснювалася його аерація протягом 30 хв. Швидкість аерації вимірювали анемометром марки «Tenmars Electronics» серії TM – 4001/4002.

Лабораторну установку процесу феритизації при 20 і $75 \text{ }^\circ\text{C}$ наведено на рисунку 2.1.

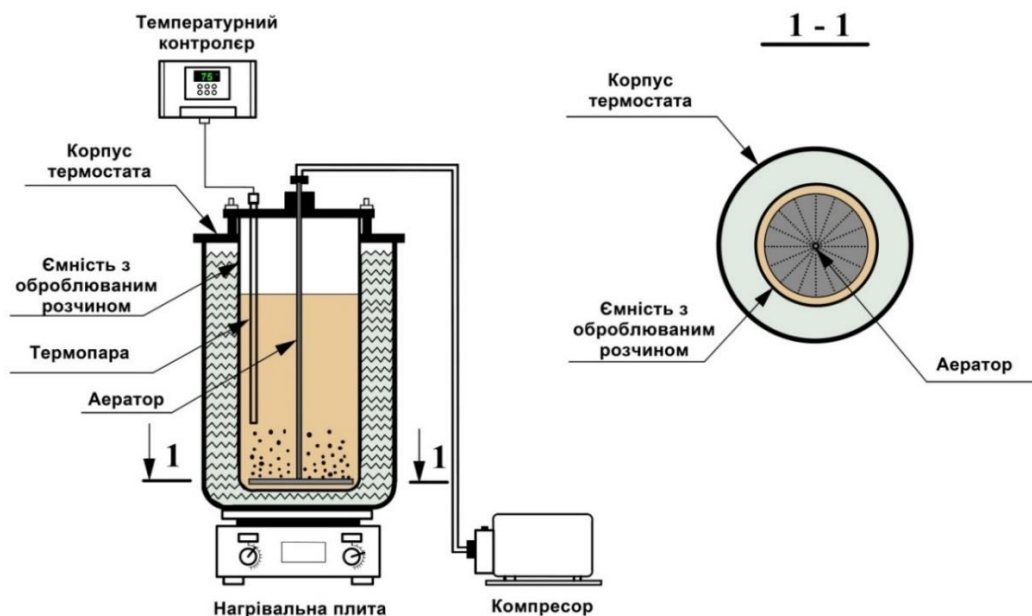


Рис. 2.1 Лабораторна установка отримання магнітних сорбентів з активацією процесу феритизації при температурі 20 і 75 °С

Відмінність проведення процесу феритизації при 20 °С порівняно з високотемпературною полягає у відсутності процесу нагріву реакційної суміші. Після корегування рН розчину до 10,5 в корпусі термостата без нагріву здійснюється процес аерації протягом 30 хв. Після закінчення процесу окислення, розчин спрямовували на розділення суспензії методом центрифугування. В свою чергу згущенні осаді феритизації висушували в електросушильній шафі СМОЛ при 105 °С протягом 2 годин. Таким чином отримувалися висушені зразки осадів феритизації, які в подальшому використовувалися як сорбційні матеріали.

2.2.2. Феритизація з електромагнітною імпульсною активацією

Методика проведення процесу феритизації з електромагнітною імпульсною активацією реакційної суміші відрізняється від високотемпературною при 75 °С тим що, після корегування рН до 10,5 та перемішування сформовану суспензію спрямовували в циліндричну ємність, яка знаходиться в корпусі ферит-реактора і до якої під'єднана система

розподілу повітря. Після того як, в ємність перекачали необхідний об'єм суспензії, на нього діяли електромагнітними імпульсними розрядами з одночасною безперервною аерацією до 30 хв. Лабораторна установка з електромагнітною імпульсною активацією реакційної суміші наведена на рисунку 2.2.

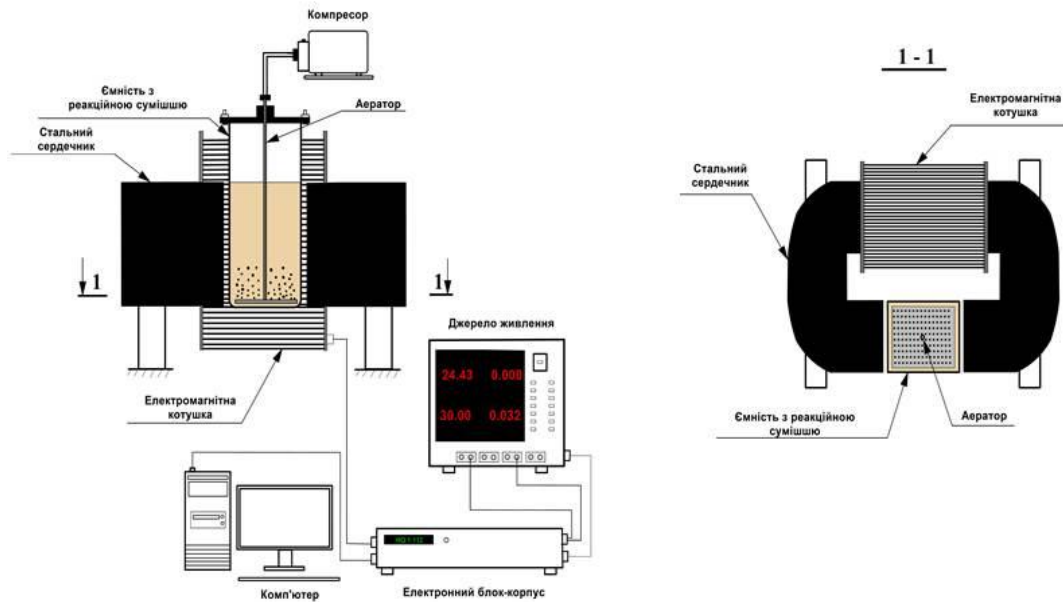


Рис. 2.2. Лабораторна установка отримання магнітних сорбентів з активацією процесу феритизації з електромагнітними імпульсними розрядами

Швидкість аерації киснем повітря від 0,02 до 0,06 дм³/с регулювали компресором. Процес феритизації здійснювався при кімнатній температурі в $18 \pm 2^\circ\text{C}$. Подача імпульсної напруги здійснювалась через електромагнітні котушки з стальним сердечником, які прикріплені до корпусу електромагнітної імпульсної установки та під'єднані до джерела напруги та електронного блок-корпусу. Електронний блок корпус з'єднувався з комп'ютером. Процес контролю режимними характеристиками роботи електромагнітного імпульсного обладнання здійснювалось за допомогою розробленої комп'ютерної програми. Зміна амплітуди магнітної індукції в

робочій зоні установки (рис.2.2) проводилося блоком живлення UTP3305C через інтерфейс RS – 232 значенням в 0,1 Тл.

Сталими були інші параметри експерименту генерації змінними магнітними полями: частота імпульсів 1 Гц, період між імпульсами 100 мс, тривалість імпульсу 1000 мс. Отриману суспензію спрямовували на процес розділення фаз.

2.2.3. Феритизація з ультразвуковою активацією

Проведення процесу феритизації при обробці ультразвуком відрізняється від попередніх активацій тим що, після корегування рН до 10,5 та перемішування сформовану суспензію спрямовували в циліндричну ємність, яка знаходиться в корпусі ультразвукової ванни. В дослідженнях використовували ультразвукову ванну марки «TUN» серії 13 при потужності ультразвуку в 100 % та частоті в 40 кГц. Після того як, в ємність перекачали необхідний об'єм суспензії, на нього діяли ультразвуком з одночасною безперервною аерацією до 30 хв

Лабораторну установку процесу феритизації при обробці ультразвуком наведено на рисунку 2.3.

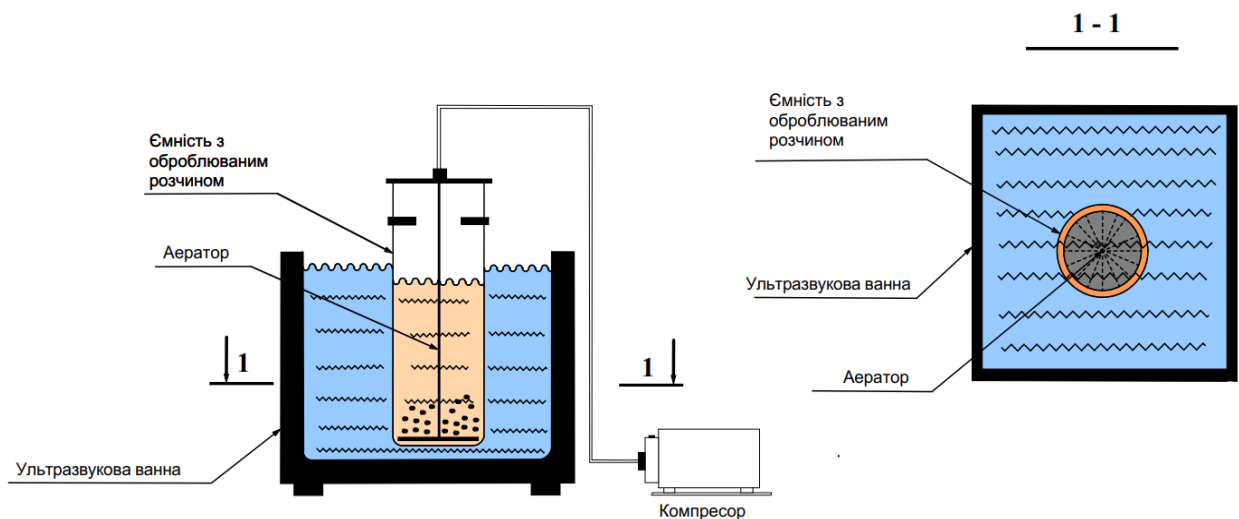


Рис. 2.3. Лабораторна установка отримання магнітних сорбентів з активацією процесу феритизації при обробці ультразвуком

Процес феритизації здійснювався при кімнатній температурі в $18 \pm 2^\circ\text{C}$. Швидкість аерації киснем повітря регулювали компресором від 0,02 до 0,06 $\text{дм}^3/\text{с}$. Після закінчення процесу феритизації отриманий осад відділявся на паперових фільтрах.

2.3. Методика отримання залізовмісного сорбенту методом електроерозійного диспергування

Технологічна установка для малоенергоємного одержання ультрадисперсних порошків з високою питомою поверхнею, а отже з високою сорбційною спроможністю. Ця установка включає реактори диспергування й імпульсний генератор, конструкція якого дає можливість регулювання частоти і напруги розрядних імпульсів в широкому діапазоні (100-500 Гц і 100-500 В), а також розроблені технології виготовлення металевих порошків та оксидів методом ЕЕД. Метод полягає у диспергуванні гранул чи стружки металу у рідині (воді, спирті, гасі, тощо) шляхом випаровування у плазмі, що виникає між гранулами або фрагментами стружки під дією імпульсів струму, і наступному охолодженні у рідині пари або мікрокрапель, які випаровуються. При взаємодії з розчиненим у воді киснем метали здатні до окислення. Метод ЕЕД дозволяє реалізувати градієнти температур до $\pm 10^6 \text{ К/мм}$, внаслідок чого частинки утворюються в різко виражених нерівноважних умовах. Пар і мікрокраплі розплаву, потрапляючи в холодну зону, практично миттєво застигають ($\tau \approx 10^{-6} \text{ с}$); такі умови утворення частинок надають їм ряд унікальних властивостей (відбувається деформація кристалічних ґраток, частинки мають високу поверхневу активність). До переваг цього методу слід віднести його екологічну чистоту - відсутність стоків, газових і пилових викидів, низьку питому енергоємність процесу (для виробництва 1 кг порошку необхідно 1,5-3 кВт електроенергії), компактність технологічного обладнання (8-10 м² на одну установку з продуктивністю до 2 кг/год).

2.4. Визначення вмісту іонів важких металів у водних розчинах

Після закінчення процесу феритизації та сорбції освітлені розчини спрямовувалися на аналіз вмісту залишкових концентрацій іонів заліза та цинку. Вимірювання здійснювалось на спектрофотометрі фірми «Hach» марки DR3900 (США).

Методика проведення визначення залишкових концентрацій іонів заліза в очищеному розчині спектрофотометром DR 3900 полягає в наступному. Послідовність виконання вимірювання:

- вибрати програму №265 залізо загальне;
- наповнити кювету до відмітки 10 мл;
- додати в кювету зі зразком вміст одного пакетика FerroVer;
- перемішати кювету круговими обертами до часткового або повного розчинення порошку. Неповне розчинення порошку не впливає на результати вимірювань;
- запустити таймер на 3 хвилини;
- заповнити другу кювету тим самим зразком до відмітки 10 мл (нульовий зразок);
- протерти кювету з нульовим зразком;
- після закінчення таймеру помістити кювету з нульовим зразком в кюветотримач. Натиснути «Нуль». На екрані відобразиться значення 0,00 мг/л;
- протерти кювету з порошком, помістити в кюветотримач та натиснути «Вимірювання». Відобразиться загальний вміст заліза в зразку. Важливо: цією методикою можна вимірювати вміст заліза від 0,02 до 3 мг/дм³.

Методика проведення визначення залишкових концентрацій іонів цинку в очищеному розчині спектрофотометром DR 3900 полягає в наступному:

- вибрати програму №780 Цинк загальний;
- відібрати 20 мл проби в окрему колбу;
- додати вміст одного пакетика ZincoVer;

- перемішати перегортаннями до повного розчинення порошку. Нерозчинений порошок може вплинути на результати при низькій концентрації цинку;

- перелити 10 мл зразку в кювету (нульовий зразок);

- додати до залишку розчину 0,5 мл циклогексанону;

- закрити колбу пробкою. Запустити таймер на 30 секунд та активно трусити до завершення часу;

- запустити таймер на 3 хвилини;

- протягом цього часу перелити зразок в кювету;

- по завершенні роботи таймеру протерти кювету з нульовим зразком, помістити в кюветотримач та натиснути «Нуль». На екрані відобразиться значення 0,00 мг/дм³;

- протерти другу кювету, помістити в кюветотримач та натиснути «Вимірювання». Відобразиться загальний вміст цинку в зразку. Важливо: цією методикою можна вимірювати вміст цинку від 0,01 до 2 мг/дм³.

2.5. Структурні дослідження магнітних сорбційних матеріалів, які отримані з осадів феритизації

Визначення фазового складу зразків осадів феритизації проводили методом рентгенофазового аналізу, який дозволяє ідентифікувати окремі кристалічні фази у їх складі. Аналіз отриманих осадів проводили методом порошкової рентгенівської дифракції в покроковому режимі з Cu - K α випромінюванням на дифрактометрі «Ultima IV» (Rigaku, Японія). Зйомку проводили в інтервалі кутів 2θ 6 – 70° з кроком сканування 0,05° та часом експозиції в точці 2 с.

Розшифровку дифрактограм проводили за допомогою порошкової бази даних ICDD PDF2+ – 2003 (The International Centre for Diffraction Data,) та програмного забезпечення Match V.1.9a (Crystal Impact).

Визначення розмірів частинок визначали за допомогою методу лазерної

дифракції. Метою цього контролю є визначення дисперсності складу осадів феритизації шляхом використання методу відхилення лазерного випромінювання, який виконує аналіз розподілу частинок порошкових матеріалів. Розмір частинок матеріалу за вказаним методом контролю визначався відповідно до ДСТУ ISO 8130-13:2019 (ISO 8130-13:2019, IDT).

Аналізатор розміру частинок марки «Cilas» серії 990 (Франція) має стандартний діапазон вимірювань від 0,2 до 500 мікрон. Аналізатор розміру часток Cilas відкалібрований відповідно до стандартів ISO 13320 та USP для забезпечення високої точності і повторюваності. Програма SizeExpert дозволяє здійснювати повне відстеження результатів.

Електронно-мікроскопічні дослідження були вибрані у якості головного методу, який дозволяє візуально визначити входження забруднюючих сполук цинку в структуру залізовмісних сорбентів, що дає уявлення про морфологію частинок і агрегатів, їх розміри та структуру.

Отримання СЕМ зображень структур, які сформувалися на поверхні сталевого дискового електроду, було проведено за допомогою сканувального електронного мікроскопу фірми «JEOL» серії JSM-6510LV (Тайвань).

Масовий розподіл елементів у складі відпрацьованих сорбентів, які утворилися при сорбції визначали рентгенфлуоресцентною спектроскопією. Принцип методу полягає у використанні характеристичного вторинного рентгенівського випромінювання – рентгенівської флуоресценції, збудженої первинним рентгенівським випромінюванням, котра реєструється за допомогою спеціальних датчиків, призначених для елементного аналізу зразків.

В роботі визначали масове (мас. %) співвідношення цинку та інших 3d-металів у складі зразку сорбенту. Дослідження проводили на рентгенівському спектрометрі «ElvaX» (США) із випромінюванням титанового аноду.

2.6. Методики сорбційних досліджень

Для випробування сорбційної здатності отриманих матеріалів використовувався модельний розчин, який відповідав хімічному складу стічних вод після другої промивної ванни лінії цинкування з вихідною концентрацією іонів Zn^{2+} – від 30,1 до 100 мг/дм³. Процес очищення проводився при різних фізичних методах сорбції – традиційному механічному перемішуванні та при обробці ультразвуком.

Процес сорбційного очищення стічних вод від іонів цинку шляхом механічного перемішування сорбенту і розчину проводили на лабораторному стенді (рис. 2.4 а) з верхньопривідною мішалкою VELP Scientifica DLS F201A0155 (Італія) при числі обертів від 200 до 1200 об/хв. Процес сорбції при застосуванні ультразвуку проводили на лабораторному стенді (рис. 2.4 б) при частоті 40 кГц на приладі TUN -13 (Jeken, Китай).



а



б

Рис.2.4. Лабораторні прилади для дослідження процесу сорбційного очищення стічних вод: а – механічним перемішуванням, б – з обробкою ультразвуком.

Масове співвідношення сухого порошку сорбенту до іонів цинку в розчині складало 10/1. Процес сорбції тривав від 30 до 60 хв при різних величинах рН 4,5 до 10,0. До модельного розчину стічної води додавали 20 % -й їдкий натр до досягнення потрібного значення рН 10. Після завершення процесу сорбент відокремлювали на фільтрі з розмірами сітки 10 мкм.

2.7. Дослідження корозійної стійкості порошкових покриттів

Дослідження корозійної стійкості систем декоративно-захисних порошкових покриттів проведено в камері сольового туману з конденсацією 5 % водного розчину хлориду натрію (NaCl) на поверхні зразків протягом 480 годин при температурі 35 °C у відповідності до ДСТУ ISO 9227:2015 «Випробування на корозію в штучних атмосфера. Випробування соляним туманом». Середнє відшарування покриття та розвиток корозії металу після випробування було визначено згідно методики ДСТУ ISO 4628-8:2012. Класифікація досліджуваних складів покриття до категорій атмосферної корозійної агресивності виконано згідно ДСТУ ISO 12944-2, а також їх довговічність у відповідності до ДСТУ ISO 12944-1.



Рис. 5.1. Зразки порошкових покриттів

2.8. Дослідження екрануючих властивостей

Дослідження екрануючих властивостей порошкових покриттів проводилось при середній товщині покриття 180 мкм. на пластинах розміром 30x15мм. Ефективність захисту порошкових покриттів від електромагнітного випромінювання досліджена за рівнем затухання надвисокочастотного випромінювання за зразком на частоті 3,3 ГГц в порівнянні з рівнем потужності відбитої електромагнітної хвилі перед контрольним зразком. Дослідження надвисокочастотних втрат зразків були проведені за допомогою двох порожніх мідних циліндричних резонаторів на резонансній моді H011 з заміною однієї з торцевих кришок на зразок (рис. 5.2).

Виміри були виконані за допомогою аналізатора НВЧ Keysight P9375A двопортовим методом, де НВЧ потужність з порту №1 аналізатора потрапляла у порт №2, проходячи скрізь резонатор. Таким чином, були отримані амплітудно-частотні характеристики $IL(F)$, де IL – внесені втрати резонатором у НВЧ сигнал. При цьому визначались три параметра, а саме максимальна амплітуда резонансного піку $IL(F_0)$ яка відповідає резонансній частоті F_0 та навантажена добротність резонатору Q_1 , яка вираховувалась з амплітудно-частотні характеристики $IL(F)$. В різних місцях пластини виконано 5 вимірів з подальшим усередненням результатів випробувань. Неоднорідність параметрів пластин склала $2 \div 3 \%$.



Рис. 5.2. Порожній мідний циліндричний резонатор з резонансною частотою 3,3 ГГц та кришка до нього, коаксіальний ввід та вивід надвисокочастотної енергії

Власні добротності Q_0 резонаторів з мідними кришками були розраховані за формулою і склали 29806 для резонансної частоти 3,3 ГГц.

$$Q_0 = \frac{Q_l}{(1-10^{\frac{IL}{20}})}, \quad (3)$$

Добротність зразка розраховувалась як обернена пропорційна НВЧ втратам у ньому. Втрати у контрольному зразку з фарбою без відходів були прийняті за $P_0 = 1$. Втрати в другому зразку покриття з додаванням відпрацьованих сорбентів розраховувались відносно цього опорного зразка P_n/P_0 .

2.9. Математична обробка експериментальних даних

Математичну обробку результатів експериментів проводили по такій схемі [146]:

- знаходили середнє арифметичне функції відгуку

$$X = \frac{1}{n} \sum X_i; \quad (2.7)$$

- знаходили одиничне відхилення

$$\Delta X_i = X_i - X; \quad (2.8)$$

- перевіряли відповідність отриманих відхилень умові $\sum \Delta X_i = 0$;

- вираховували квадрати відхилень

$$(\Delta X_i)^2; \quad (2.9)$$

- розраховували середню квадратичну помилку

$$\Delta X_i = X_i - X \quad S_n = \sqrt{\sum (\Delta X_i)^2 / (n-1)}; \quad (2.10)$$

- виявляли та виключали промахи;

- знаходили середньоквадратичну помилку середнього

$$S_n = S_n \sqrt{n} = \sqrt{\sum (\Delta X_i)^2 / (n-1)}; \quad (2.11)$$

- задавались значенням надійності $\alpha = 0,95$;

- находили з таблиць коефіцієнт Стьюдента $t_{\alpha, n}$ для заданих n та α ;

- знаходили похибку результатів вимірювання

$$\Delta X_i = E_{\alpha} = t_{\alpha, n} S_n; \quad (2.12)$$

- знаходили відносну похибку

$$E_x = \Delta X / X \cdot 100\%. \quad (2.13)$$

Результати, отримані методом варіаційної статистики при обробці отриманих даних, представлені в додатку Б.

2.8. Висновки до розділу 2

1. Для вибору плану дослідів, в роботі використовується повний факторний експеримент (ПФЕ), який дозволяє реалізувати поєднання рівнів факторів в процесі очищення магнітними сорбентами. Заплановано лабораторні дослідження з очищення відпрацьованих сірчаноокислих розчинів травлення сталі феритизаційним методом при різних способах активації реакційної суміші з контролем технологічних параметрів.

2. Створено експериментальну установку отримання осадів феритизації з активацією процесу феритизації при дії ультразвуку.

3. Розроблено методики аналізу вмісту іонів важких металів у водних розчинах та визначення фазового складу осадів феритизації.

4. Визначені технологічні параметри і умови вилучення іонів важких металів в процесі феритизації, а також з промивних стічних вод лінії цинкування магнітними сорбційними матеріалами.

РОЗДІЛ 3.

ПЕРЕРОБКА ВІДПРАЦЬОВАНИХ ТРАВІЛЬНИХ РОЗЧИНІВ З ОТРИМАННЯМ СОРБЕНТІВ

3.1. Дослідження очищення відпрацьованих травільних розчинів від іонів заліза феритизаційним методом

Для отримання магнітних сорбційних матеріалів в дослідженнях використовували феритизаційний метод переробки відпрацьованих сірчаноокислих розчинів травлення сталевих виробів. Як показують результати попередніх досліджень [125 - 127] на ресурсоощадність феритизаційного процесу при очищення стічних вод, які містять іони важких металів впливають наступні чинники: спосіб активації реакційної суміші, вихідна концентрація і співвідношення іонів важких металів, величина рН, тривалість процесу і температура очищення. Один з головних чинників який впливає на енергоощадність процесу є спосіб активації реакційної суміші. Традиційна активація реакційної суміші в процесі феритизації є досить енергоємна, оскільки вона здійснюється, як правило, при температурі вище 75 °С. Підвищити енергоефективність процесу феритизації можна завдяки заміні високотемпературної активації на електромагнітну імпульсну або обробкою ультразвуком, яка здійснюється при температурі оточуючого середовища. Слід зазначити, що одним з технологічних чинників, який також впливає на якість очищення і властивості отриманих осадів феритизації є значення швидкості аерації реакційної суміші киснем повітря. Кисень - це компонент атмосферного повітря який є досить дієвим окислювачем для сполук заліза. Окиснення киснем повітря іонів двухвалентного заліза підпадає під категорію зелених технологій безреагентного видалення заліза. В літературних джерелах обмаль відомостей про вплив швидкості аерації киснем повітря на якість очищення стічних вод в феритизаційному процесі. Таким чином, визначення раціональної швидкості окиснення реакційної суміші киснем повітря є

перспективним напрямком дослідження. Тому, для отримання магнітних сорбентів було проведено дослідження як різних способів активації реакції феритизації, так і швидкості аерації при сталих раціональних значеннях рН реакційної суміші та вихідної концентрації в ній іонів заліза, значення яких були визначені раніше.

3.1.1 Дослідження феритизації при різних способах активації реакційної суміші

Процес отримання магнітних сорбентів переробкою відпрацьованих травильних розчинів феритизацією досліджувався при проведенні феритизації при температурі 20 (без додаткової активації) і 75 °С, а також з електромагнітною імпульсною та ультразвуковою активацією реакційної суміші) та швидкістю аерації киснем повітря і межах від 0,02 до 0,06 дм³/с. Сталими залишалися наступні технологічні параметри феритизації: концентрація іонів заліза $C = 14,5$ г/дм³, досягалася шляхом розбавленням вихідного травильного розчину з концентрацією 145,0 г/дм³, величини рН = 10,5 та тривалістю процесу 30 хв.

Результати досліджень з вилучення іонів заліза при різних способах активації реакційної суміші і швидкостях аерації киснем повітря наведено на рисунку 3.1. Аналіз результатів цих експериментів свідчить про те, що досліджувані чинники, а саме спосіб активації реакційної суміші і швидкість аерації киснем повітря суттєво впливають на ефективність вилучення іону металу. На наш погляд, це очевидно, зв'язано з трансформацією фаз в реакційній суміші феритизаційного процесу.

При активації реакційної суміші електромагнітними імпульсними розрядами і ультразвуком спостерігається ідентичний характер зміни залишкових концентрацій іонів заліза в очищеному розчині при поступовому підвищенні швидкості аерації киснем повітря. Можливо це також пов'язано з однаковим утворенням певної модифікації гідроксидів і оксогідроксидів заліза

та на їх подальшу трансформацію при підвищеній швидкості аерації в інші стійкі оксидні сполуки. При цьому із збільшенням швидкості аерації від 0,03 до 0,06 дм³/с ступінь очищення відпрацьованого травильного розчину від іонів заліза підвищується від 99,84 % і 99,87 % до 99,96 % і 99,98 % при активації ультразвуком і магнітній, відповідно.

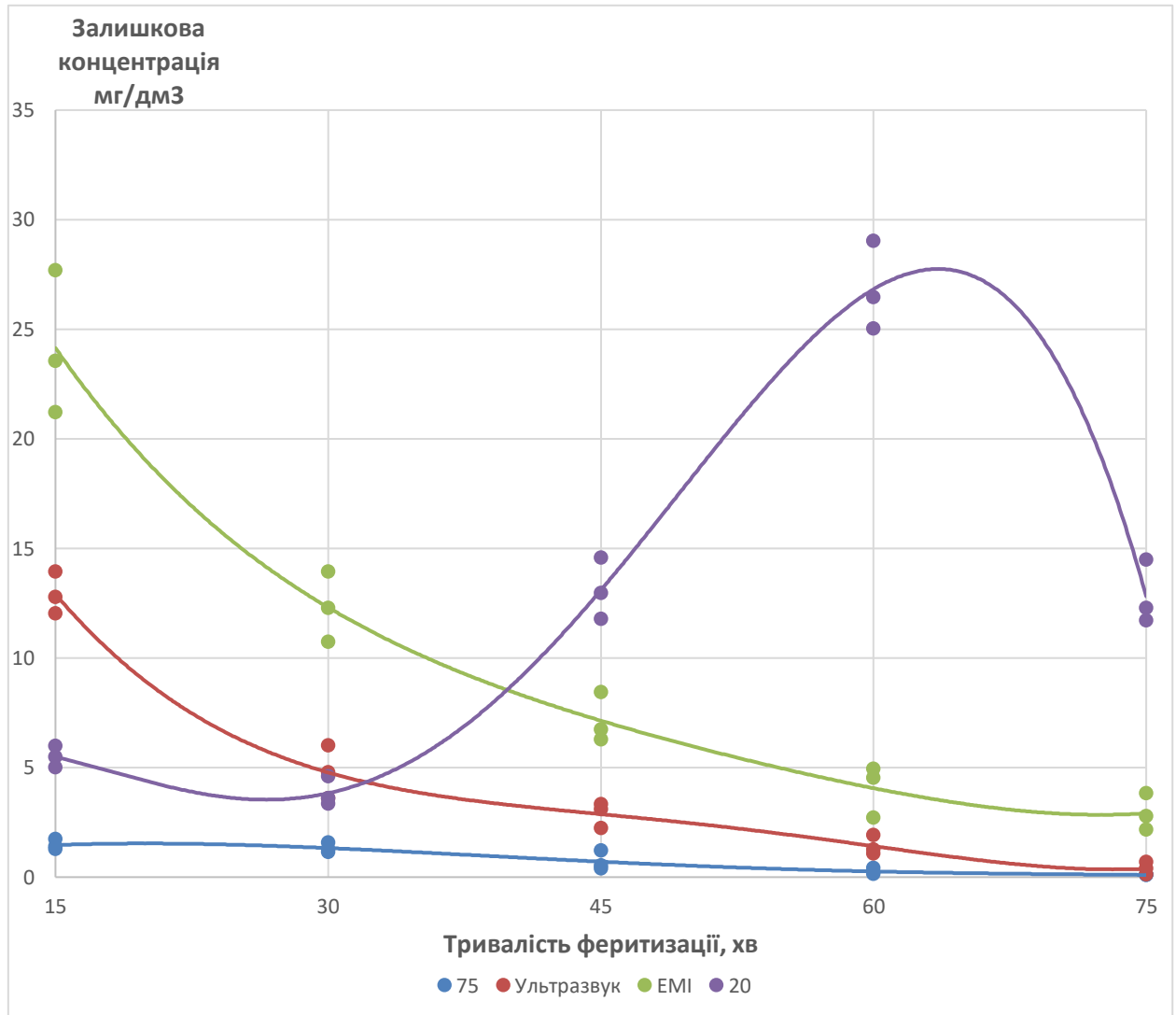


Рис. 3.1 Результати вилучення іонів заліза з відпрацьованих травильних розчинів феритизацією при різних способах активації реакційної суміші:

Інший характер зміни залишкових концентрацій Fe^{3+} спостерігається в процесі феритизації при 20 °С. Найменше вилучення іонів заліза виявлено при швидкості аерації в 0,05 дм³/с із ступенем очищення в 99,82 %. Це, очевидно, пояснюється сповільненою фазовою трансформацією гідроксидних і

оксогідроксидних сполук заліза в лужному розчині, порівняно з іншими досліджуваними способами активації.

Найкращі результати вилучення іонів заліза в усьому дослідженому діапазоні швидкостей аерації киснем повітря спостерігається з активацією процесу феритизації при 75 °С. Це можна пояснити тим, що навіть при невисоких швидкостях аерації киснем повітря в реакційній суміші уже формуються стійкі в лужному середовищі оксидні сполуки. При цьому концентрації $\text{Fe}^{\text{зар}}$ в розчині після феритизації знаходяться в межах $1,14 \div 2,12$ мг/дм³ із ступенем вилучення іону металу 99,99 %. Однак очищена таким чином стічна вода при визначених найкращих технологічних параметрах не відповідає вимогам гранично допустимих концентрацій (ГДК) іонів заліза для її повторного використання на гальванічному виробництві в промивних операціях ($C_{\text{Fe}} \leq 0,3$ мг/дм³). Проте таку очищену воду дозволяється скидати в центральну каналізаційну мережу, зокрема, м. Києва для подальшого очищення на загальноміських очисних спорудах, (ГДК $C_{\text{Fe}} \leq 2,5$ мг/дм³).

Наступним етапом роботи було проведення експериментальних досліджень з досягнення високої якості очищення стічної води феритизацією при визначеній раціональній швидкості аерації киснем повітря 0,06 дм³/с.

Процес феритизації проводився при різних способах активації реакційної суміші (феритизацією при 20 і 75 °С, з електромагнітною імпульсною та ультразвуковою активацією) та тривалістю процесу від 15 до 75 хв. Сталими залишалися наступні технологічні параметри феритизації: концентрація іонів заліза $C = 14,5$ г/дм³, величина рН = 10,5.

Результати досліджень з вилучення іонів заліза при різних способах активації реакційної суміші і тривалості процесу очищення наведено на рисунку 3.2. Аналіз результатів цих досліджень свідчить про те, що не залежно від способу активації реакційної суміші залишкові концентрації іонів заліза зменшуються при збільшенні тривалості процесу феритизації. Слід відмітити, що при перебігу феритизаційного процесу протягом 75 хв в очищеному розчині спостерігається найменший вміст залишкової концентрації іонів

заліза. Так з активацією процесу феритизації при 75 °С концентрація $\text{Fe}^{\text{заг}}$ сягає значення в 0,08 мг/дм³ із ступенем очищення в 99,99 %. При активації реакційної суміші електромагнітними імпульсними розрядами і обробкою ультразвуком концентрації залишковий вміст іонів заліза в очищеному розчині сягають значень 0,162 і 0,276 мг/дм³ , відповідно, з ступенем очищення в 99,99 %.

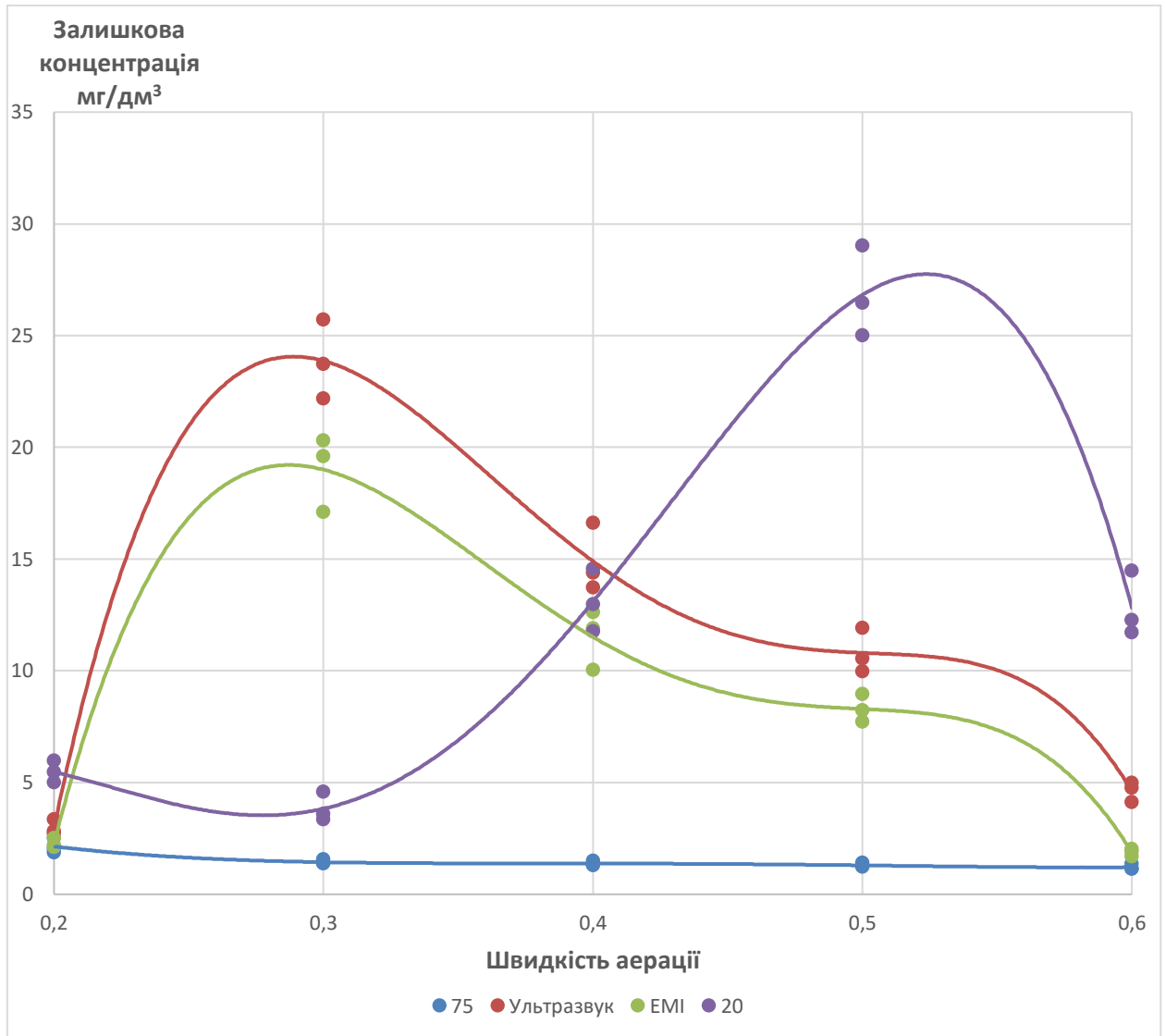


Рис. 3.2 Кінетика вилучення іонів заліза з травильних розчинів феритизацією при різних способах активації реакційної суміші.

Аналіз даних (рис. 3.2) свідчить проте, що лише при тривалості процесу в 75 хв і активації реакційної суміші феритизації в 75 °С, електромагнітною

імпульсною та ультразвуковою обробкою очищена стічна вода відповідає вимогам ГДК іонів заліза для її повторного використання на гальванічному виробництві в промивних операціях та дозволяє скидання її в центральну каналізаційну мережу для подальшого очищення на загальноміських очисних спорудах.

Підтвердженням та обґрунтуванням отриманих залежностей феритизаційного очищення травильних розчинів від іонів заліза служать подальші дослідження рентгенофазового аналізу осадів феритизації.

3.2. Результати структурних досліджень феритизаційних осадів

Досліджено фазовий склад зразків залізовмісних феритизаційних осадів, які отримані при різних способах активації реакційної суміші та швидкості аерації киснем повітря. З наявних відомостей про механізм процесу феритизації, слід очікувати досить складний якісний і кількісний фазовий склад отриманих осадів, оскільки в них можуть бути присутні різні модифікації оксидів і оксигідратів заліза. В процесі феритизації при різних способах активації реакційної суміші в досліджуваному інтервалі швидкостей аерації киснем повітря формується дисперсна суспензія, яка в подальшому кристалізується з утворенням, головним чином, щільних залізовмісних структур в осаді. Деякі фізичні властивості оксидів і гідроксидів заліза наведено в таблиці 3.1.

Таблиця 3.1. Властивості залізовмісних сполук

№ п/п	Найменування оксидів і гідроксидів заліза	Колір зразка осаду	Тип магнетизму
1	2	3	4
1	$\text{Fe}(\text{OH})_3$	зелений	-
2	$\alpha - \text{FeOOH}$	жовтий	антиферомагнетик
3	$\gamma - \text{FeOOH}$	оранжевий	антиферомагнетик
4	$\beta - \text{FeOOH}$	жовтий	антиферомагнетик

1	2	3	4
5	δ - FeOOH	червоний	феромагнетик
6	Fe ₃ O ₄	чорний	феромагнетик
7	α - Fe ₂ O ₃	червоний	антиферомагнетик
8	γ - Fe ₂ O ₃	коричневий	феромагнетик
9	ε - Fe ₂ O ₃	чорний	антиферомагнетик

Дослідження якісного фазового складу осадів феритизації свідчить про їх кристалічність (рис. 3.4). В зразках осадів ідентифіковано хімічно стабільну феромагнітну фазу магнетиту Fe₃O₄ з параметром кристалічної решітки 8,36 Å. Крім утворення магнетиту, в осаді містяться також інші твердофазні продукти реакції феритизації, зокрема, лепідокрокит γ -FeOOH та фероксигіт δ -FeOOH з параметрами кристалічної решітки 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 лугів, що обумовлено особливою будовою їх кристалічної решітки шпінельного типу. Потрібно відмітити, що зразок, який отриманий при швидкості аерації 0,06 дм³/с має більш високий ступінь кристалічності структури порівняно з іншими зразками, в яких спостерігається низька інтенсивність і значна ширина дифракційних рефлексів.

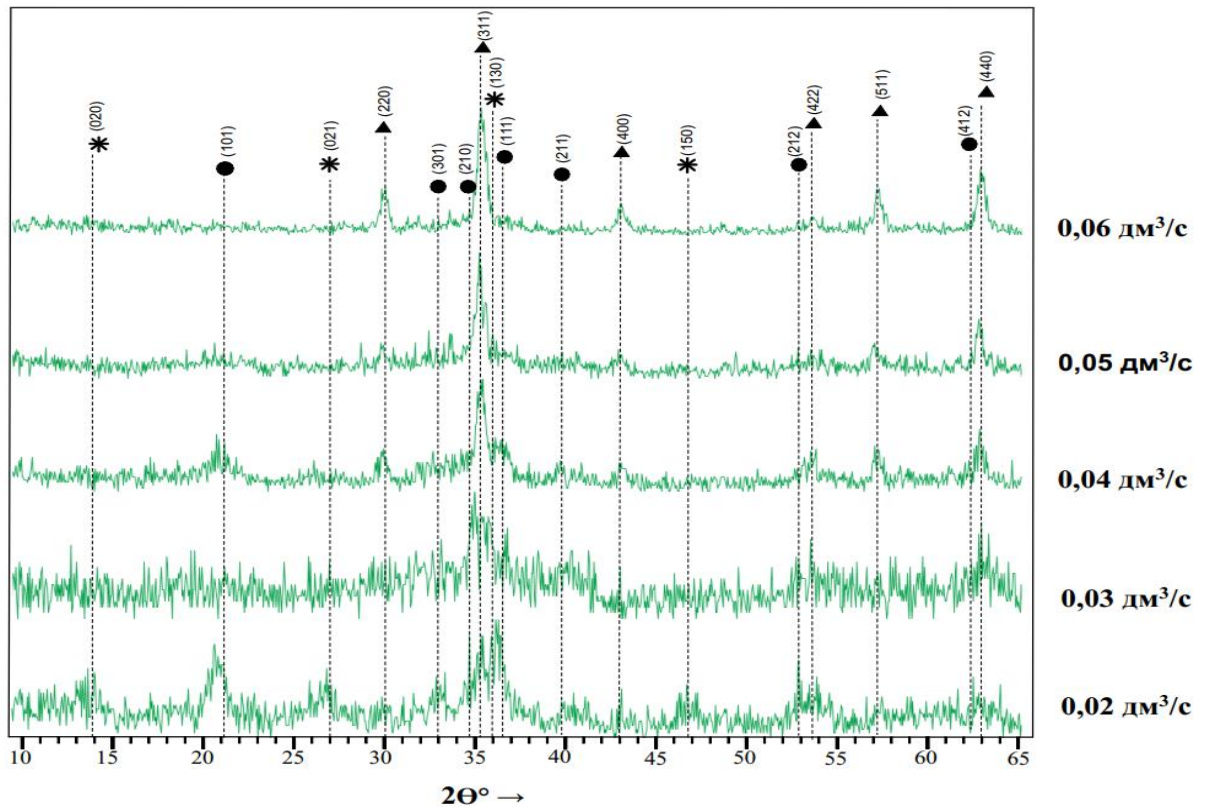
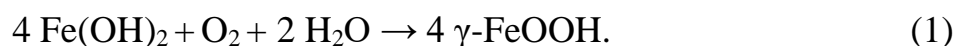


Рис. 3.4. Дифрактограми осадів феритизації, які отримані електромагнітною активацією реакційної суміші при різній швидкості аерації.

✱ – γ -FeOOH; ● – δ -FeOOH; ▲ – Fe_3O_4

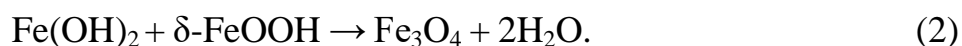
Кількісний фазовий аналіз досліджених зразків (табл. 3.2) засвідчив вплив швидкості аерації і способу активації реакційної суміші на склад осадів. З підвищенням швидкості аерації від 0,02 до 0,06 $\text{дм}^3/\text{с}$ спостерігається наступна трансформація фазоутворення: γ -FeOOH \rightarrow δ -FeOOH \rightarrow Fe_3O_4 . Процес утворення фази γ -FeOOH двостадійний: на першій стадії процесу іони Fe^{2+} утворюють нестійкий в окислювальному середовищі гідроксид $\text{Fe}(\text{OH})_2$ з його подальшою трансформацією у γ -FeOOH за реакцією:



Фаза δ -FeOOH може утворюватися з γ -FeOOH в результаті подальшого процесу перетворення. Цей процес відбувається при високій температурі, а також за зміни рН або інших чинників. Механізм перетворення може також включати зміни в структурі кристалічної решітки та зменшення дефектів у

структурі γ -FeOOH, що призводить до утворення більш стабільної фази δ -FeOOH.

В реакційній суміші при швидкості аерації $0,06 \text{ дм}^3/\text{с}$ і тривалістю процесу в 75 хв, в осаді міститься переважено фаза магнетиту Fe_3O_4 . Його формування в осаді обумовлено швидким утворенням гідроксиду та оксогідроксиду заліза з наступною їх трансформацією у шпінельну структуру магнетиту. Механізм утворення магнетиту, очевидно, пов'язаний з трансформацією оксогідроксидів в присутності гідроксиду заліза (II) за реакцією:



Таблиця 3.2. Фазовий склад осадів феритизації отриманих електромагнітною імпульсною активацією в залежності від швидкості аерації і тривалості процесу

Зразок осадку	Тривалість феритизації, хв	Швидкість аерації, $\text{дм}^3/\text{с}$	Вміст фази, %		
			γ -FeOOH	δ -FeOOH	Fe_3O_4
A-1	30	0,02	27,5	39,2	33,3
A-2		0,03	9,7	69,6	20,7
A-3		0,04	–	61,3	38,7
A-4		0,05	–	31,7	68,3
A-5		0,06	–	19,2	80,8
A-6	75	0,06	-	–	100

Зазначимо, що при максимальній швидкості аерації з електромагнітною імпульсною активацією реакційної суміші феритизації кінцевими продуктами в осаді є фероксигіт (19,2 %) та магнетит (80,8 %).

Фазові дослідження добре корелюють з даними хімічного аналізу очищеної стічної води (рис.3.1), які отримані після видалення феритизованих осадів. Як показали результати досліджень, фазові перетворення феритних сполук в осаді та їх стійкість в лужному середовищі мають вплив на вміст залишкових концентрацій іонів заліза в розчині. Зміни технологічних

параметрів отримання залізовмісних осадів також впливають на вміст в них феритних сполук. Це підтверджується тим, що при збільшенні швидкості аерації пришвидшується процес трансформації нестійких проміжних фаз γ -FeOOH та δ -FeOOH у більш стійку Fe_3O_4 .

В роботі проведений візуальний аналіз зміни кольору зразків висушених осадів феритизації, які отримані електромагнітною імпульсною активацією при різних швидкостях аерації (рис. 3.3). Колір зразків осадів змінюється в залежності від швидкості аерації. Світлий колір зразків свідчить про наявність оксогідроксидної фази, а при більшому вмісті фази магнетиту зразки мають темний колір і це суттєво впливає на подальше використання їх як пігменту. Можна припустити, що в отриманих осадах феритизації містяться як фази оксогідроксидів, так і оксидів заліза.

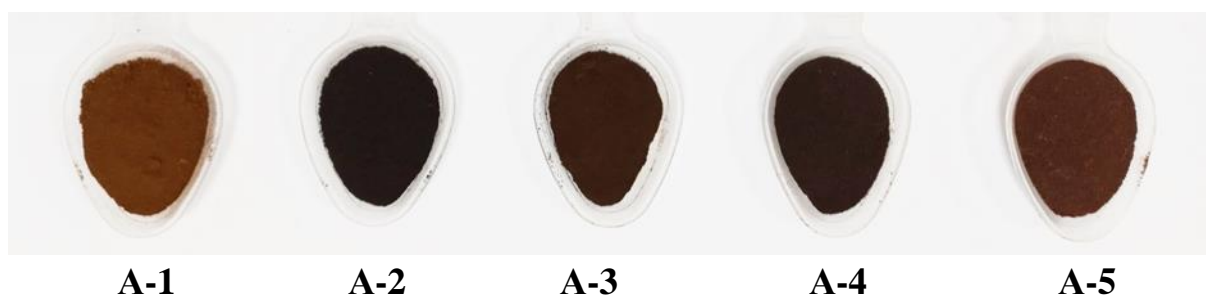


Рис. 3.3. Зразки осадів феритизації, які отримані при електромагнітній імпульсній активації реакційної суміші і різних швидкостях аерації.

Отримані результати рентгенофазового аналізу зразків осадів (рис. 3.6 і табл. 3.3) вказують на те, що швидкість аерації впливає на фазовий склад осаду феритизації. В досліджених зразках осадів (рис. 3.6) ідентифіковано фази: γ -FeOOH, δ -FeOOH та Fe_3O_4 . Слід зазначити, що в процесі феритизації гідроксиди заліза трансформуються за реакціями в оксогідроксиди різних структурних модифікацій, які в подальшому утворюють сполуку Fe_3O_4 . Результати досліджень (табл. 3.3) також демонструють, що активація реакційної суміші ультразвуком незалежно від швидкості аерації в порівнянні з електромагнітною імпульсною активацією сповільнює процес трансформації фаз в осадах. Це може бути обумовлено більшою здатністю електромагнітної

активації щодо ініціювання реакцій послідовного утворення залізовмісних сполук в розчині.

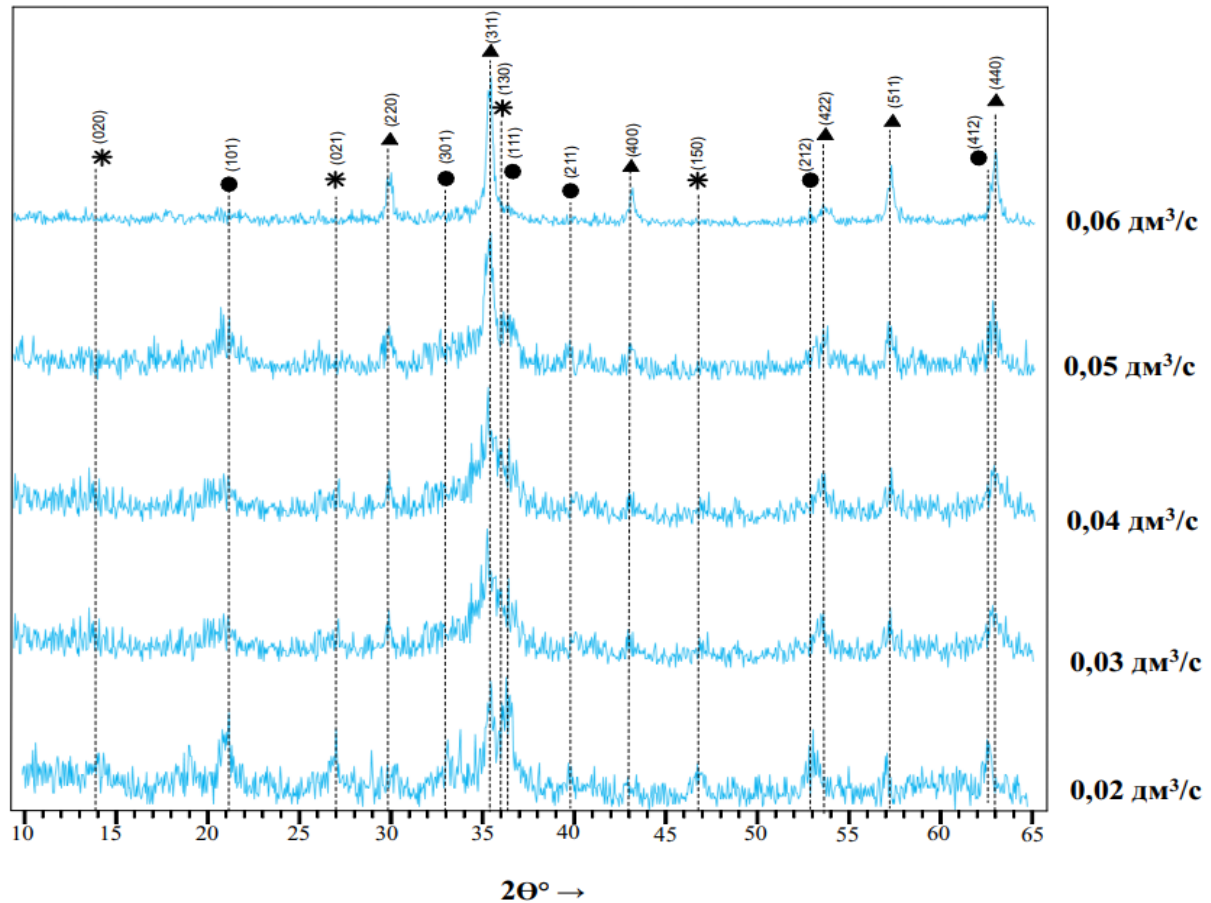


Рис. 3.6. Дифрактограми осадів феритизації, які отримані ультразвуковою активацією реакційної суміші при різних швидкостях аерації

✱ - γ -FeOOH; ● - δ -FeOOH; ▲ - Fe₃O₄

При максимальній швидкості аерації з ультразвуковою активацією реакційної суміші феритизації кінцевими продуктами в осаді є фероксигіт (20,7 %) та магнетит (79,3 %). Отримані результати практично ідентичні процентним значенням фаз осадів отриманих при електромагнітної активації (табл. 3.2 і 3.3).

Результати проведених досліджень (рис. 3.6, табл. 3.3) також добре корелюють з даними хімічного аналізу очищеної стічної води (рис. 3.1), які отримуються після видалення феритизаційних осадів.

Таблиця 3.3. Фазовий склад осадів феритизації отриманих ультразвуковою активацією в залежності від швидкості аерації і тривалості процесу

Зразок осаду	Тривалість феритизації, хв	Швидкість аерації, $\text{дм}^3/\text{с}$	Вміст фази, %		
			$\gamma\text{-FeOOH}$	$\delta\text{-FeOOH}$	Fe_3O_4
В-1	30	0,02	30,2	40,1	29,6
В-2		0,03	21,9	56,7	21,4
В-3		0,04	4,3	64,2	31,5
В-4		0,05	–	52,3	47,7
В-5		0,06	–	20,7	79,3
В-6	75	0,06	-	16,8	83,2

Проведений також візуальний аналіз зміни кольору зразків висушеного осаду феритизації, які отримані активацією ультразвуком при різних швидкостях аерації, який наведено на рисунку 3.5. Спостерігається зміна кольору зразків осадів змінюється в залежності від швидкості аерації і ідентична відповідним зразкам, які отримані електромагнітним імпульсним способом активації.



В-1

В-2

В-3

В-4

В-5

Рис. 3.5. Зразки осадів феритизації, які отримані ультразвуковою активацією реакційної суміші і різних швидкостях аерації.

Ідентифікація фаз в отриманих зразках осадів феритизацією при 20 °С (рис. 3.8) вказала на наявність сполук $\gamma\text{-FeOOH}$, $\delta\text{-FeOOH}$ та Fe_3O_4 . Слід відмітити, що на дифрактограмі зразку осаду отриманому при швидкості аерації 0,02 $\text{дм}^3/\text{с}$ виявлено піки проміжних сполук $\gamma\text{-FeOOH}$ та $\delta\text{-FeOOH}$. Цей зразок характеризується широкими дифракційними максимумами цих фаз, що

імовірно обумовлено низьким ступенем її кристалічності. При підвищенні швидкості аерації до $0,05 \text{ дм}^3/\text{с}$ в осадах феритизації також утворюється значна кількість таких проміжних сполук.

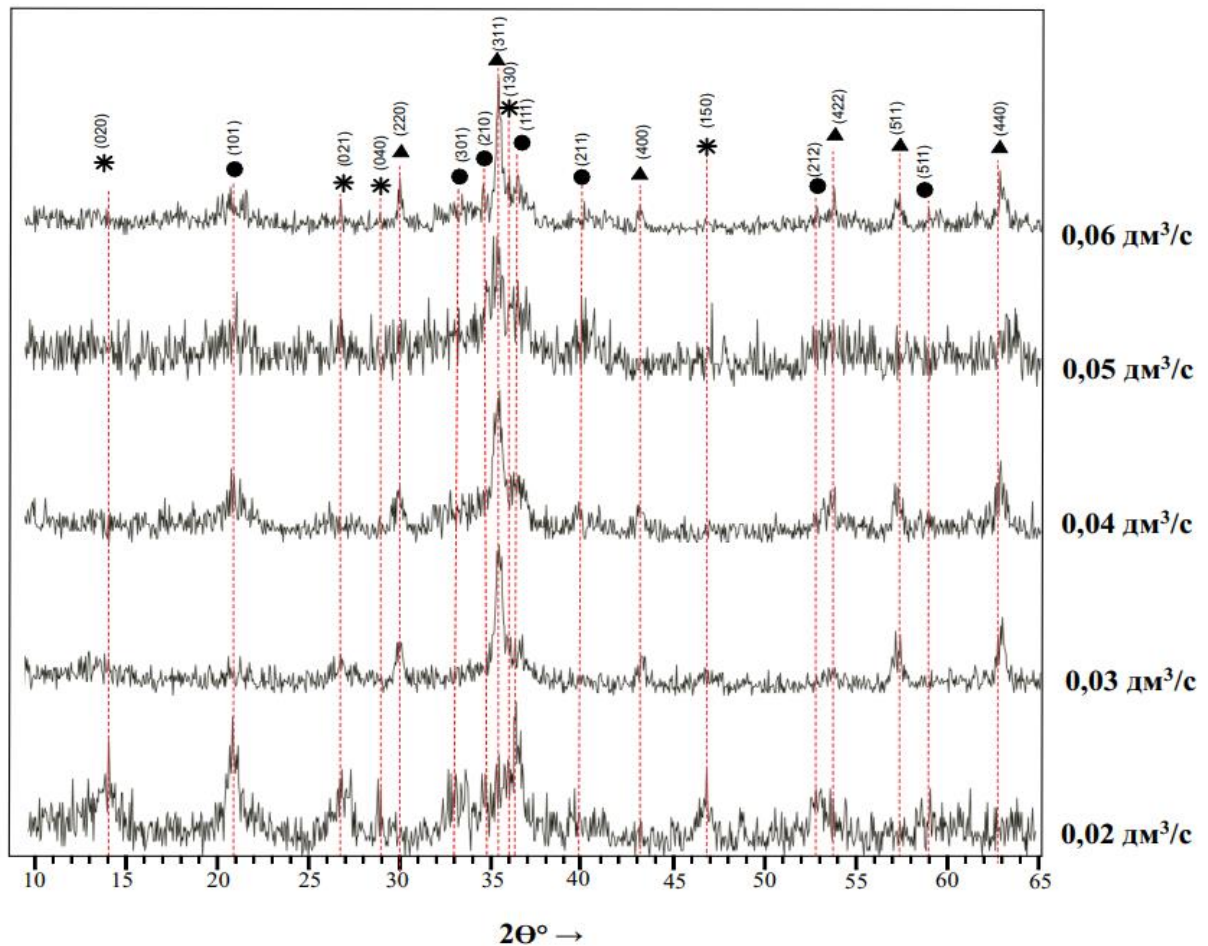


Рис. 3.8. Дифрактограми осадів феритизації отриманих при 20°C з різною швидкістю аерації

★ - $\gamma\text{-FeOOH}$; ● - $\delta\text{-FeOOH}$; ▲ - Fe_3O_4

Результати кількісного фазового складу осадів (табл. 3.4), які отримано при 20°C підтверджують наші припущення щодо наявності значного вмісту ($> 50\%$) хімічно нестійких фаз $\gamma\text{-FeOOH}$ та $\delta\text{-FeOOH}$ незалежно від швидкості аерації. Кінцевими продуктами процесу фазоутворення в осаді отриманого при швидкості аерації в $0,06 \text{ дм}^3/\text{с}$ є лепідокрокіт (2,4 %), фероксигіт (34,2 %) та магнетит (63,4 %).

Таблиця 3.4. Фазовий склад осадів отриманих при активації феритизацією в 20 °С в залежності від швидкості аерації і тривалості процесу

Зразок осадку	Тривалість феритизації, хв	Швидкість аерації, дм ³ /с	Вміст фази, %		
			γ-FeOOH	δ-FeOOH	Fe ₃ O ₄
С-1	30	0,02	25,9	74,1	-
С-2		0,03	17,7	25,8	56,4
С-3		0,04	5,9	43,5	50,6
С-4		0,05	13,9	35,0	51,2
С-5		0,06	2,4	34,2	63,4
С-6	75	0,06	-	24,8	75,2

Результати проведених досліджень (рис. 3.8, табл. 3.4) також добре корелюють з отриманими даними хімічного аналізу очищеної стічної води (рис. 3.1) після видалення феритизаційних осадів.

Візуальний аналіз зміни кольору зразків висушених осадів отриманих активацією феритизацією при 20 °С з різними швидкостями аерації, який наведено на рисунку 3.7. Колір зразків осадів змінюється в залежності від швидкості аерації. Зміни кольору осадів при активації в 20 °С значно відрізняється від осадів феритизації отриманих електромагнітною імпульсною та ультразвуковою активацією. Слід відмітити наявність осаду жовтуватого кольору, що може свідчити про наявність фаз оксогідроксидів заліза.

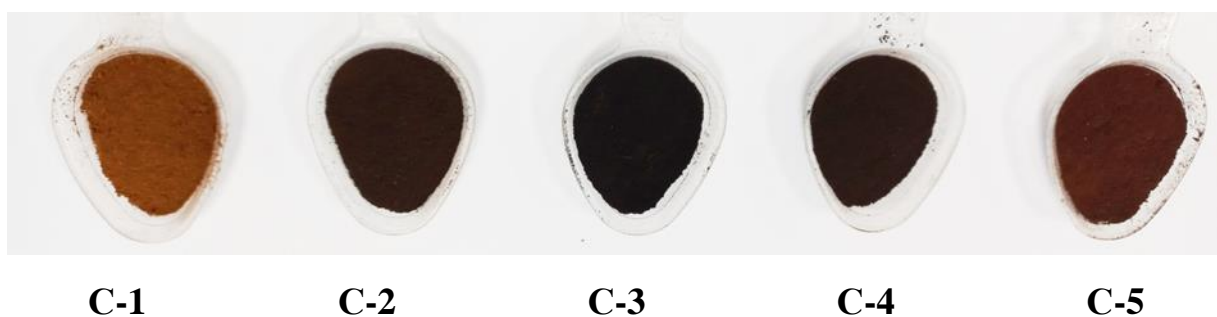


Рис. 3.7. Зразки осадів феритизації, які отримані при 20 °С реакційної суміші і різних швидкостях аерації.

Результати якісного аналізу осадів феритизації свідчать про високу кристалічність отриманих зразків (рис. 3.10). На рентгенограмі зразка осаду,

отриманому при швидкості аерації в $0,02 \text{ дм}^3/\text{с}$ були зафіксовані рефлекси на кутах $2\Theta = 21,1$ і $31,9^\circ$, які відповідають дифракційном максимумам з індексами (101) та (301) фази фероксигіт δ -FeOOH. В інших досліджених зразках осаду ідентифіковано рефлекс при куті $2\Theta = 35,4^\circ$, який відповідає дифракційному максимуму з індексами (311) фази Fe_3O_4 з високим ступенем кристалічності їх структури.

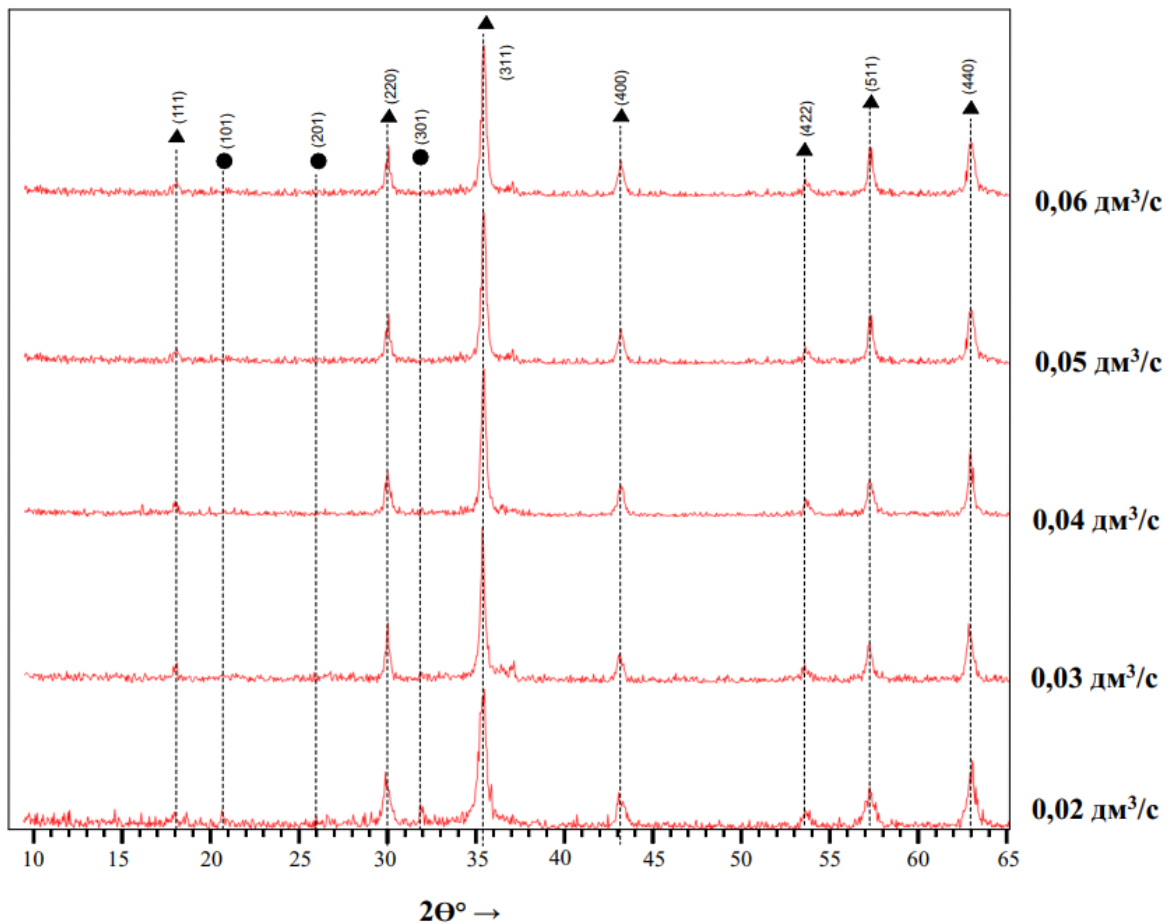


Рис. 3.10. Дифрактограми осадів феритизації отриманих при 75°C з різною швидкістю аерації: $0,02 \div 0,06 \text{ дм}^3/\text{с}$

✱ - γ -FeOOH; ● - δ -FeOOH; ▲ - Fe_3O_4

Результати кількісного фазового складу осадів (табл. 3.5), які отримано при активації процесу феритизації в 75°C підтверджують наші припущення

щодо максимального 100 % вмісту хімічно стійкої фази Fe_3O_4 незалежно від швидкості аерації, окрім мінімальної в 0,02 $\text{дм}^3/\text{с}$.

Таблиця 3.5. Фазовий склад осадів отриманих при активації феритизацією в 75 °С

Зразок осадку	Тривалість феритизації, хв	Швидкість аерації, $\text{дм}^3/\text{с}$	Вміст фази, %		
			$\gamma\text{-FeOOH}$	$\delta\text{-FeOOH}$	Fe_3O_4
D-1	30	0,02	-	7,5	92,5
D-2		0,03	-	-	100
D-3		0,04	-	-	100
D-4		0,05	-	-	100
D-5		0,06	-	-	100
D-6	75	0,06	-	-	100

Результати проведених досліджень (рис. 3.10, табл. 3.5) узгоджуються із даним хімічного аналізу очищеної стічної води (рис. 3.1), яка залишається після видалення осадів.

Крім осадів гідрофазної феритизації для проведення експериментів з сорбційного очищення промивних стічних вод лінії цинкування також використовували магнітні сорбенти електроерозійного диспергування (ЕЕД) та концентрат залізної руди отриманий методом флотації на Полтавському гірничозбагачувальному комбінаті.



D-1

D-2

D-3

D-4

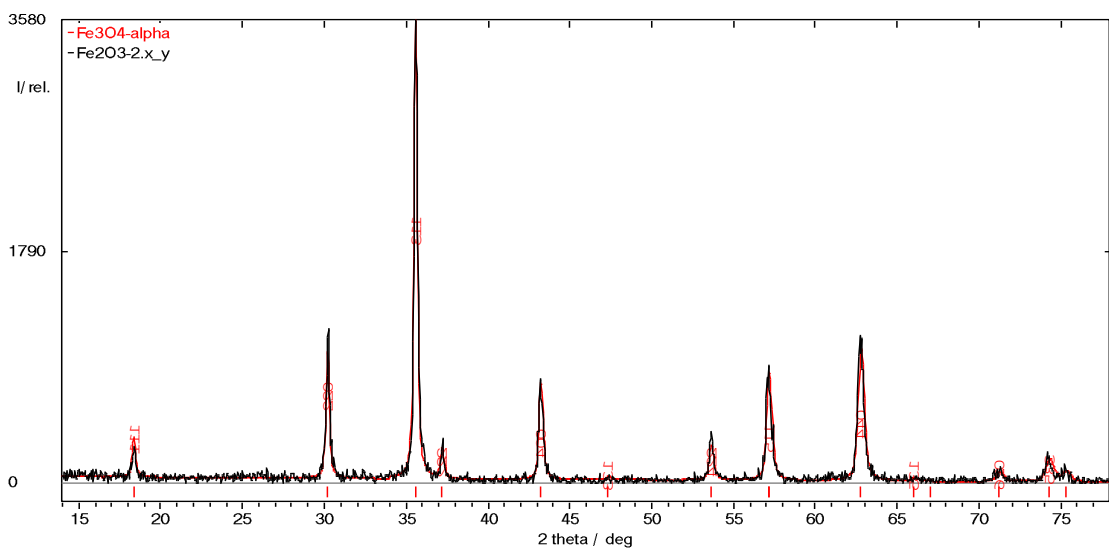
D-5

Рис. 3.9 Зразки осадів феритизації, які отримані при 75 °С реакційної суміші і різних швидкостях аерації.

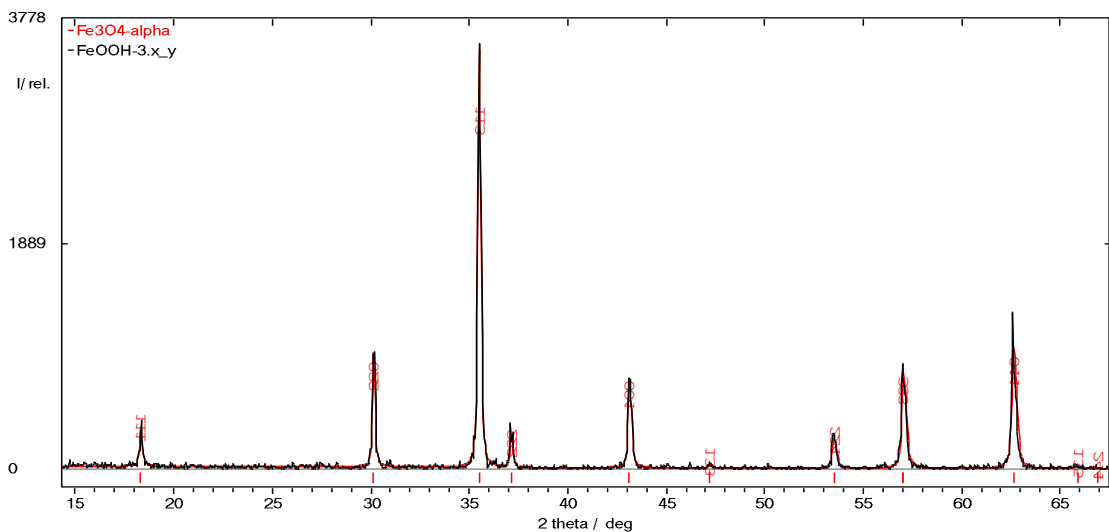
Проведено аналіз кольору зразків висушений осадів отриманих активацією феритизації при 75 °С з різними швидкостями аерації, зображення

яких наведено на рисунку 3.9. Колір зразків осадів чорний та не змінюється в залежності. Наявність осаду чорного кольору свідчить про те, що не залежно від швидкості аерації і осаді переважає фаза магнетиту.

Проведений фазовий склад цих зразків сорбентів свідчить про високу кристалічність отриманих зразків (рис. 3.11а і б). На рентгенограмі досліджуваних зразків, було зафіксовано рефлекс при куті $2\Theta = 35,4^\circ$, який відповідає дифракційному максимуму з індексами (311) фази Fe_3O_4 з високим ступенем кристалічності їх структури.



а



б

Рис. 3.11. Рентгенограми магнітних сорбційних зразків, отриманих: а – електроерозійним диспергуванням; б – флотацією залізної руди.

Ідентифікація фаз в досліджуваних зразках (рис. 3.11а і б) показали, що в них містяться 100 % фаза Fe_3O_4 . Проте попередні рентгенофазові дослідження цих зразків [23, 24] показали, що в їх структурі присутня незначна кількість металічного заліза (Fe) та вюститу (FeO).

3.3. Визначення розміру частинок осадів

Однією з важливих характеристик сорбуючих матеріалів є їх дисперсність. Крім проведення структурних досліджень зразків осадів їх також досліджували розмір частинок на лазерному аналізаторі. Дослідження розміру частинок проводилось на зразках сорбентів, які містили 100 % вміст фази Fe_3O_4 . Для цього дослідження відібрали три зразки, які були отримані при різних методах синтезу, а саме: електроерозійним диспергуванням, флотації, гідрофазною феритизацією при $75\text{ }^\circ\text{C}$. Розміри часток зразків, які показані в таблиці 3.6 знаходяться в діапазоні від 3,62 до 67,50 мкм.

Таблиця 3.6. Розмір частинок порошоків, які отримані різними методами

Метод отримання матеріалу магнетиту	Розмір частинок, мкм			
	Середнє значення	$D_{10,3}$	$D_{50,3}$	$D_{90,3}$
Електроерозійним диспергуванням	9,10	3,62	6,10	11,82
Флотацією залізної руди	23,81	5,10	20,20	47,33
Феритизацією при $75\text{ }^\circ\text{C}$	32,60	2,08	31,01	67,50

Найвищу дисперсність частинок має зразок отриманий методом ЕЕД з середнім розміром часток 9,1 мкм. з найкращою однорідністю за розміром в інтервалі $10 \div 90$ мкм. У зразку магнетиту отриманим феритизацією середній розмір часток становить 32,6 мкм. та не має вказаної вище однорідності.

Отримані значення, можуть відповідати розмірам агломератів і агрегатів, а не первинних частинок.

3.4. Висновки до розділу 3

1. В результаті експериментальних досліджень вивчено вплив швидкості аерації киснем повітря на ступінь вилучення іонів заліза при різних способах феритизаційної активації реакційної суміші. Показано, що найкращі результати очищення від заліза спостерігаються при швидкості аерації 0,06 дм³/с та тривалості процесу в 75 хв з термічною активацією реакційної суміші. При цьому залишкова концентрація Feзаг. в розчині після феритизації має значення в 0,08 мг/дм³ із ступенем очищення 99,99 %.

2. Аналіз даних вмісту іонів важких металів показав, що при найкращих технологічних параметрах з активацією реакційної суміші феритизації при температурі 75 °С, а також із електромагнітною імпульсною та ультразвуковою активацією очищена стічна вода відповідає вимогам гранично допустимих концентрацій іонів заліза для її повторного використання на гальванічному виробництві в промивних операціях та дозволяє скидання її в центральну каналізаційну мережу для подальшого очищення на загальноміських очисних спорудах.

3. На основі даних рентгенофазового аналізу в осадах феритизації ідентифіковано фази: оксогідроксидів (γ -FeOOH; δ -FeOOH) та магнетиту (Fe₃O₄). Проведено кількісний фазовий аналіз осадів. Досліджено вплив способу активації реакційної суміші та швидкості аерації на склад осадів. Активація процесу феритизації при 75 °С призводить до отримання 100 % вмісту хімічно стійкої оксидної фази Fe₃O₄. При підвищенні швидкості аерації з 0,02 до 0,06 дм³/с фаза магнетити в осаді зростає.

4. Проведено аналіз зміни спектру кольору зразків осадів феритизації отриманих при різних швидкостях аерації та способах активації. Чорний колір

вмісту магнетиту отриманих зразків добре корелюються з результатами рентгенофазового аналізу.

5. Визначено розмір частинок різних феритизаційних осадів на лазерному аналізаторі. Найменшу дисперсність має зразок сорбенту отриманий методом електроерозійного диспергування сталі з середнім розміром часток 9,1 мкм з найкращою однорідністю за розміром в інтервалі 10 ÷ 90 мкм. Зразок магнетиту має широкий спектр розподілення частинок за розміром із середнім значенням їх розміру 32,6 мкм.

РОЗДІЛ 4.

РЕЗУЛЬТАТИ ДОСЛІДЖЕНЬ СОРБЦІЙНОЇ ОЧИЩЕННЯ ПРОМИВНИХ СТІЧНИХ ВОД ГАЛЬВАНІЧНИХ ВИРОБНИЦТВ

4.1. Дослідження ступені вилучення іонів цинку природними і синтетизованими сорбційними матеріалами

Для проведення експериментів з очищення модельних промивних стічних вод лінії цинкування використовували різні типи сорбційних матеріалів, як мінерального походження так і магнітних сорбентів отриманих в лабораторних умовах. Для досліджень застосовувалися природні сорбенти бентонітової глини та вулканічного туфу. Магнітні сорбенти на основі магнетиту були отримані різними методами: феритизацією при 75 °С, електроерозійним диспергуванням (ЕЕД) та флотацією на гірничозбагачувальному комбінаті. Методики отримання цих магнітних матеріалів наведено в розділі 2.1.1 та в роботах [129, 130].

Для випробування сорбційної здатності отриманих матеріалів використовувався розчин з вихідною концентрацією іонів Zn^{2+} – 100 мг/дм³ з рН розчину 4,5. Процес сорбції проводився на лабораторному стенді (рис.2.4а) з верхньопривідною мішалкою DLS F201A0155 при числі обертів від 200 до 1200 об/хв. Сухий порошок сорбенту додавали у розрахунку 1 г на 100 мг/дм³ іонів цинку в модельному розчині. Після додавання порошку сорбенту до розчину який містить Zn^{2+} утворену суміш перемішували протягом 30 хв.

Результати проведених експериментальних досліджень процесу сорбційного вилучення іонів цинку із стічної води при різних швидкостях перемішування представлено в таблиці 4.1.

Таблиця 4.1. Результати очищення модельних промивних стічних вод від іонів Zn^{2+}

№ п/п	Умови сорбційного очищення			Концентрація іонів Zn^{2+} , концентрація вихідного розчину 100 мг/дм ³		Ступінь очищення, %
	Сорбент	Метод отримання сорбенту	Швидкість перемішування розчину v , об/хв		Після очищення	
1	Магнетит	Флотація	200		71,54	28,46
2			800		52,55	47,45
3			1200		51,54	48,46
4		Феритизація	200		67,43	32,57
5			800		50,17	49,83
6			1200		45,21	54,79
7		ЕЕД	200		55,42	44,58
8			800		35,15	64,85
9			1200		33,54	66,46
10	Бентонітова глина	Природне походження	200	69,44	30,56	
11			800	51,66	48,34	
12			1200	48,52	51,48	
13	Вулканічний туф	Природне походження	200	67,52	32,48	
14			800	50,68	49,32	
15			1200	46,88	53,12	

Як видно з даних представлених в таблиці 4.1, що зі збільшенням швидкості перемішування значення залишкових концентрацій іонів цинку в очищеному розчині зменшуються. Проведений порівняльний аналіз різних типів порошкових зразків сорбентів показав, що найефективніше себе проявив магнітний сорбент, який отриманий методом електроерозійного диспергування стружки (ЕЕД). При значенні 1200 об/хв досягається найменша концентрація іонів цинку в очищеному розчині 33,5 мг/дм³; ступінь очищення 66,4% (табл.2). Це пояснюється тим, що цей зразок сорбенту має в своїй структурі велику частку фази магнетиту та найбільшу порівняно із іншими досліджуваними зразками сорбентів дисперсність (табл. 3.6). Проте слід

зазначити, що очищена вода сорбентом, який отримано методом ЕЕД забруднюється також іонами заліза в кількості $0,36 \text{ мг/дм}^3$. Це пояснюється складом сорбенту ЕЕД, який може містити окрім магнетиту і інші нестійкі фази Fe, що під час сорбції здатні забруднювати очищену воду іонами заліза. Для інших застосованих магнітних сорбентів вміст іонів заліза в очищеній воді були в межах $0,01 \div 0,04 \text{ мг/дм}^3$. Крім того, результати очищення сорбентами мінерального походження майже ідентичні значення очищення магнітним сорбентом, який отримано методом феритизації. Проте при використанні отриманих сорбентів при досліджуваних умовах сорбції не досягається необхідна якість очищеного розчину, яка б відповідала вимогам води для використання на гальванічному виробництві та скиду в центральну каналізаційну мережу щодо ГДК іонів цинку.

Для покращення якості очищення стічних вод від іонів цинку в подальшому було досліджено застосування сорбентів різного фазового складу та різних способів обробки сорбційної суміші.

4.2. Дослідження ступеня вилучення іонів цинку та заліза феромагнітними сорбентами

Для подальшого проведення експериментів з очищення промивних стічних вод лінії цинкування використовували магнітні залізовмісні сорбенти різного фазового складу, які були отримані з відпрацьованих травильних відходів феритизаційним методом при різних технологічних параметрів. Для проведення сорбційного процесу використовувалися зразки сорбентів з різним фазовим складом, які наведено в таблиці 4.2.

Таблиця 4.2. Фазовий склад зразків сорбентів для очищення стічних вод від іонів цинку

Номер зразка	Вміст фази, %		
	$\gamma\text{-FeOOH}$	$\delta\text{-FeOOH}$	Fe_3O_4
1	2	3	4
С - 1	25,9	74,1	-
В - 1	30,2	40,1	29,6

1	2	3	4
A - 3	–	61,3	38,7
A - 4	–	31,7	68,3
D - 5			100

Випробування сорбційної здатності отриманих матеріалів відбувалось на розчинах з вихідною концентрацією іонів Zn^{2+} – 30,1 мг/дм³ і рН 5,6. Процес сорбції з механічним перемішуванням проводився при 800 об/хв.

Сухий порошок сорбенту додавали у розрахунку 300 мг на 30 мг/дм³ іонів цинку в модельному розчині. Процес сорбції проводили протягом 60 хв при величинах рН від 5,6 до 10,0 з механічним перемішуванням розчину та обробкою його ультразвуком.

Оцінка дисперсії та границь похибок експериментів з визначення залишкових концентрацій іонів цинку після процесу сорбції проводились за методикою [131] при довірчій імовірності 0,95.

4.2.1. Використання механічного перемішування сорбційної суміші

Результати сорбційного очищення від іонів цинку магнітними сорбентами при значенні рН стічної води 5,6 представлено в таблиці 4.3. Як показав аналіз досліджень (табл. 4.3) на сорбційний процес вилучення іонів цинку з стічної води значно впливає фазовий склад залізовмісних сорбентів. Слід відміти, що зі збільшенням вмісту фази магнетиту в зразку сорбенту ступінь вилучення іонів цинку з стічної води збільшується. Найкращий результат якості очищення був досягнутий зразком сорбенту D - 5, при якому ступінь вилучення іонів цинку з стічної води сягав 43,9 %.

Таблиця 4.3. Результати сорбційного очищення стічних вод магнітними сорбентами при механічному перемішуванні і рН 5,6. Вихідна концентрація іонів цинку 30,1 мг/дм³

Номер зразка	Залишкова концентрація, мг/дм ³		Ступінь очищення іонів цинку, %
	Fe	Zn	
С - 1	0,12	24,41	18,6
В - 1	0,08	24,72	17,6
А - 3	0,12	21,63	28,0
А - 4	0,01	18,44	38,5
Д - 5	0,01	16,81	43,9

Поліпшенню сорбційного очищення сприяє підвищення значення величини рН стічної води до 8,0 (табл. 4.4). Відомо [132], що значення рН безпосередньо впливає на здатність іонів конкурувати за активні місця на поверхні сорбенту. На думку авторів [133] максимальна сорбційна здатність спостерігається при рН від 6 до 9, причому більшості відомих досліджень оптимальної сорбційної здатності досягають при рН 5 ÷ 7.

Як видно з порівняльного аналізу даних представлених в таблицях 4.3 і 4.4 зі збільшенням величини рН з 5,6 до 8,0 ступінь очищення від іонів цинку підвищується. Із досліджених залізовмісних сорбентів найкращими виявились проявили сорбенти А -3 і Д – 5; ступінь очищення сягає значень 54,6 і 51,6 %, відповідно. Слід відмітити, що величина рН також впливає на вміст іонів заліза в очищеній воді після сорбції. Так, при рН 5,6 в зразках очищеної води (табл. 4.3) було виявлено підвищений вміст іонів заліза порівняно з водою, яка очищена при рН 8,0.

Таблиця 4.4. Результати сорбційної очищення стічних вод магнітними сорбентами при механічному перемішуванні і рН 8,0. Вихідна концентрація іонів цинку 30,1 мг/дм³.

Номер зразка	Залишкова концентрація, мг/дм ³		Ступінь очищення іонів цинку, %
	Fe	Zn	
С - 1	0,01	16,17	46,1
В - 1	0,01	20,55	31,5
А - 3	0,01	13,60	54,6
А - 4	0,01	16,58	44,7
Д - 5	0,01	14,50	51,6

Як видно з даних, наведених в табл. 4.4 зразок сорбенту А - 3, який містить 61,3 % фази δ -FeOOH та 38,7 % Fe₃O₄ показав найкращий ступінь очищення. Слід зазначити, що отримати бажаний фазовий вміст оксогідроксидів металів в реальних умовах дуже складно, оскільки відпрацьовані розчини травлення сталі на гальванічних підприємства мають різні залишкові концентрації іонів заліза. А для отримання сорбентів феритизаційним методом необхідно завжди точно підбирати і контролювати технологічні параметри цього процесу. Як показали попередні дослідження [127] такі умови синтезу досягаються при отриманні осадів, які містять виключно фазу магнетиту. Окрім того, магнетит є екологічно безпечною речовиною. З огляду на це, подальші дослідження були зосереджені на застосування цього сорбенту.

В таблиці 4.5 наведено результати вилучення іонів цинку магнетитом при підвищенні значення величини рН стічної води до 10,0. Аналіз отриманих даних (табл. 4.5) свідчить про те, що сорбційна здатність магнетиту підвищується при збільшенні величини рН. При використанні зразка Д - 5 досягається найменша концентрація іонів цинку в очищеному розчині 3,78 мг/дм³; ступінь очищення 87,4 %. Слід зазначити, що незважаючи на високий

ступінь вилучення іонів цинку з стічної води, якість очищеного розчину не відповідає вимогам води ГДК іонів цинку для повторного використання на гальванічному виробництві або скиду в центральну каналізаційну систему.

Таблиця 4.5. Результати ефективності очищення стічних вод від іонів цинку сорбентом магнетиту і механічному перемішуванні. Вихідна концентрація іонів цинку 30,1 мг/дм³.

Значення рН стічної води до очищення	Залишкова концентрація іонів цинку від мг/дм ³	Ступінь очищення іонів цинку, %	Значення рН очищеної води
5,6	16,84	43,8	6,02
8,0	14,52	51,6	6,21
10,0	3,78	87,4	7,51

Одним з показників очищеної води, який повинен задовольняти стандарт на воду, що використовується у гальванічному виробництві та граничним нормам на скидання в міську каналізацію є діапазон рН. Згідно стандарту використання води у гальванічному виробництві цей показник повинен бути: для 1-ої категорії води в межах 6,0 ÷ 9,0; для 2-ої категорії - 6,5 ÷ 8,5.

4.2.2 Використання обробки ультразвуку сорбційної суміші

Для підвищення ефективності сорбційного очищення стічних вод від сполук важких металів в роботі використовувалась обробка ультразвуком магнітного сорбенту в розчині. Результати очищення від іонів цинку різними залізовмісними сорбентами представлено в таблиці 4.6. Результати сорбційного очищення від іонів цинку при обробці ультразвуком свідчать про те, що ступінь вилучення іонів цинку із розчину підвищується в середньому на 10 % порівняно з даними механічного перемішування (табл. 4.3). Це можна пояснити тим що, ультразвук викликає ефект акустичної кавітації.

Формування, ріст та хаотичний колапс бульбашок в водному розчині створює короткочасний тиск у сотні атмосфер, що сприяє ефективнішому проходженню процесу сорбції. Найкращий результат якості очищення був досягнутий при використанні зразка сорбенту А - 3, - ступінь вилучення іонів цинку з стічної води сягав 56,3 %. Це пояснюється тим, що зразок сорбенту має в своїй структурі велику масову частку фази фероксигіту, яка нестабільна в лужному середовищі. При обробці ультразвуку фаза δ -FeOОН руйнується та в присутності іонів цинку здатна утворювати інші більш стійкі структури фериту цинку і магнетиту.

Таблиця 4.6. Результати сорбційного очищення стічних вод магнітними сорбентами при обробці ультразвуком і рН 5,6. Вихідна концентрація іонів цинку 30,1 мг/дм³.

Номер зразка	Залишкова концентрація, мг/дм ³		Ступінь очищення іонів цинку, %
	Fe	Zn	
С – 1	0,11	19,88	33,7
В – 1	0,17	22,74	24,2
А – 3	0,19	13,11	56,3
А – 4	0,04	17,72	41,1
Д – 5	0,01	15,54	48,2

Підвищення значення величини рН стічної води до 8,0 (табл 4.6) сприяє поліпшенню сорбційної здатності вилучення іонів цинку. Ступінь вилучення іонів цинку із розчину підвищується в середньому на 70 % порівняно з даними отриманими механічним перемішуванням (табл. 4.7). Із досліджених залізовмісних сорбентів при обробці ультразвуком найефективніше себе проявив сорбент А -3 з ступенем очищення 54,6 %.

Таблиця 4.7. Результати сорбційного очищення стічних вод магнітними сорбентами при обробці ультразвуком з рН стічної води 8,0. Вихідна концентрація іонів цинку 30,1 мг/дм³.

Номер зразка	Залишкова концентрація, мг/дм ³		Ступінь очищення від іонів цинку, %
	Fe	Zn	
С – 1	0,01	9,41	68,6
В – 1	0,01	13,23	56,0
А – 3	0,01	2,46	91,6
А – 4	0,01	4,96	83,6
Д – 5	0,01	5,31	82,1

Слід відмітити, що при рН 5,6 в зразках очищеної води (табл. 4.6) було виявлено підвищений вміст іонів заліза порівняно з водою, очищеною при рН 8,0 (табл. 4.7). Крім того, очищена вода зразками сорбентів С - 1, В - 1 і А - 3 має підвищений вміст іонів заліза незалежно від способу очищення. Це можна пояснити наявністю в складі сорбентів нестійких фаз оксогідроксидів заліза, які при очищенні руйнуються і в подальшому трансформуються в інші залізовмісні фази.

З метою подальшого досягнення потрібної якості очищення було вибрано зразок сорбенту з вмістом тільки магнетиту, так як технологічні умови його отримати найприйнятніші. Аналіз даних табл. 4.8 свідчить про те, що сорбційна здатність магнетиту підвищується при збільшенні величини рН розчину до 10 та одночасній обробці ультразвуком. При цьому залишкова концентрація іонів цинку становить 0,31 мг/дм³ із ступенем очищення стічної води 98,9 %. Така вода відповідає вимогам як повторного її використання на гальванічному виробництві в промивних операціях, так і скиду в центральну каналізаційну мережу для подальшого очищення на загальноміських очисних спорудах.

Таблиця 4.8. Результати ефективності очищення стічних вод від іонів цинку сорбентом магнетиту при обробці ультразвуком. Вихідна концентрація іонів цинку 30,1 мг/дм³.

Значення рН стічної води до очищення	Залишкова концентрація іонів Zn від мг/дм ³	Ступінь очищення іонів цинку, %	Значення рН очищеної води
5,6	15,54	48,2	5,23
8,0	5,31	82,1	7,01
10,0	0,31	98,9	8,23

Крім того, при сорбційному процесі з рН стічної води 8,0 і 10,0 отримані результати величин рН очищеної води відповідають стандарту використання води на гальванічному виробництві в промивних операціях та граничним нормам на скидання в каналізацію м. Київ.

4.3. Структурні дослідження відпрацьованих сорбентів

Для створення комплексної технології очищення стічних вод лінії цинкування крім сорбційної здатності, кінетики та оптимальних умов сорбції сорбентів доцільно провести їх структурні дослідження. З метою вивчення та подальшої корисної утилізації відпрацьованих сорбентів, вивчена їх структура методами рентгенофазового аналізу, скануючої електронної мікроскопії, рентгенофлуоресцентного аналізу.

4.3.1 Рентгенофазовий аналіз відпрацьованих сорбентів

Для підтвердження іммобілізації іонів цинку проводилися структурні дослідження відпрацьованих сорбентів. Для дослідження відібрали зразки D - 5, які отримані в результаті сорбції іонів цинку з рН 10 при механічному перемішуванні та обробці ультразвуку.

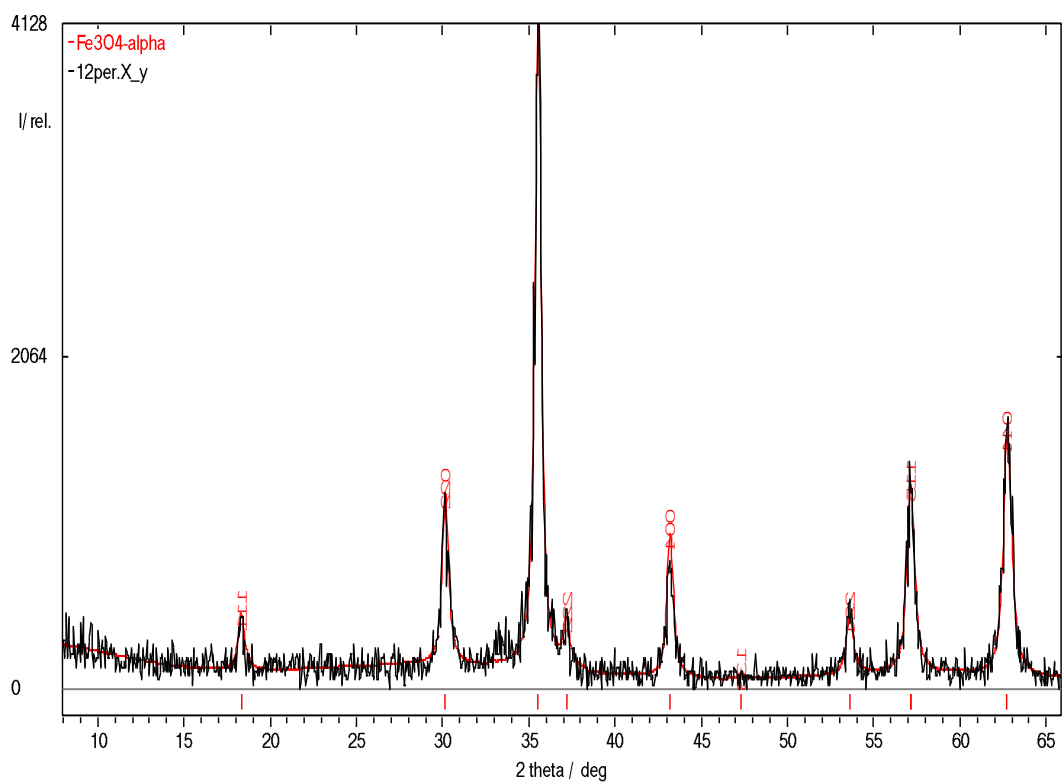


Рис. 4.1 Дифрактограма зразку відпрацьованого сорбенту при очищенні води з використанням механічним перемішуванням

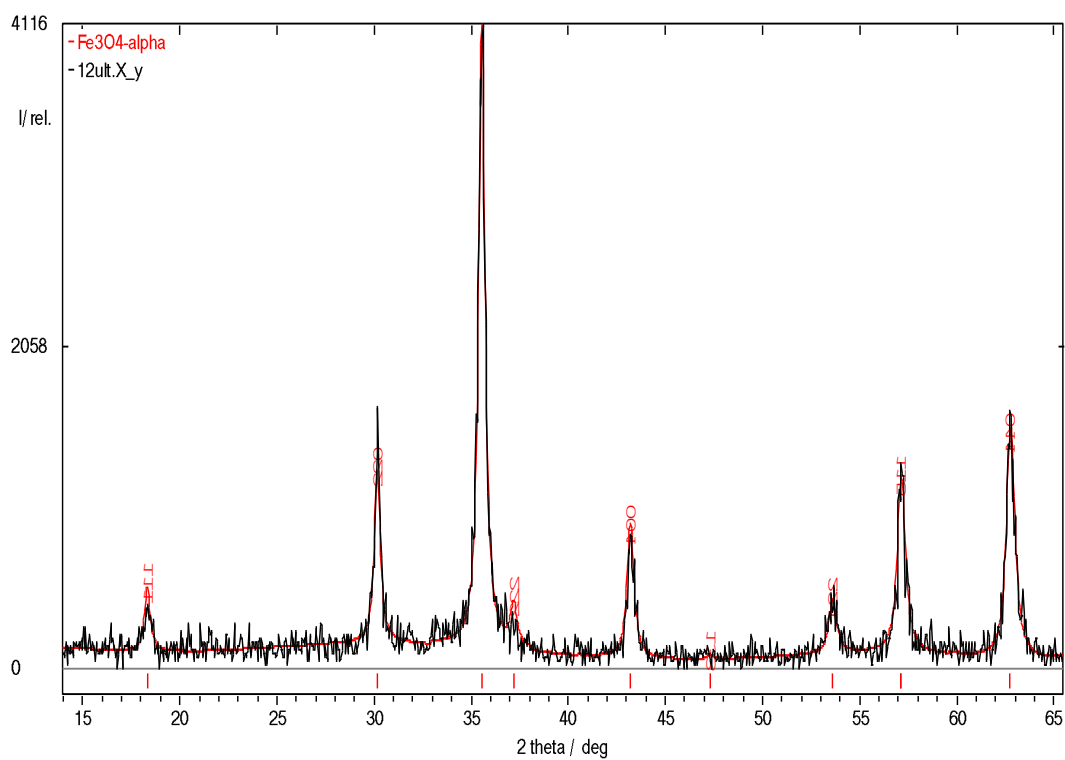


Рис. 4.2 Дифрактограма зразку відпрацьованого сорбенту при очищенні води з використанням механічним перемішуванням

Результати рентгенофазового аналізу (рис. 4.1 і 4.2) показали, що на дифрактограмах зразків відпрацьованих осадів ідентифіковано лише одну фазу магнетиту незалежно від умов сорбції. Це можна пояснити тим, що кристалічні решітки ферошпінелів фази магнетиту і фериту цинку ідентичні, тому засвідчити та ідентифікувати можливе утворення фериту цинку при незначному вмісті іонів цинку практично неможливо.

4.3.2 Дослідження відпрацьованого сорбенту методом скануючої електронної мікроскопії відпрацьованих сорбентів

Результати досліджень на сканувального електронного мікроскопу (SEM), які представлені на рисунках 4.3 та 4.4. Аналізу отриманих зображень обох зразків відпрацьованих сорбентів свідчить про наявність структур із різною морфологією частинок і агрегатів, серед яких виділяються частинки магнетиту і фериту цинку (феришпінелі) сферичної форми. У зразку відпрацьованого сорбенту отриманим шляхом сорбції при обробці ультразвуком (рис. 4.4 б) сферичних нерівномірних форм більше порівняно з зразком сорбенту отриманих шляхом механічного перемішування (рис. 4.3 б). Це дає можливість припустити наявність більшого вмісту фази фериту цинку.

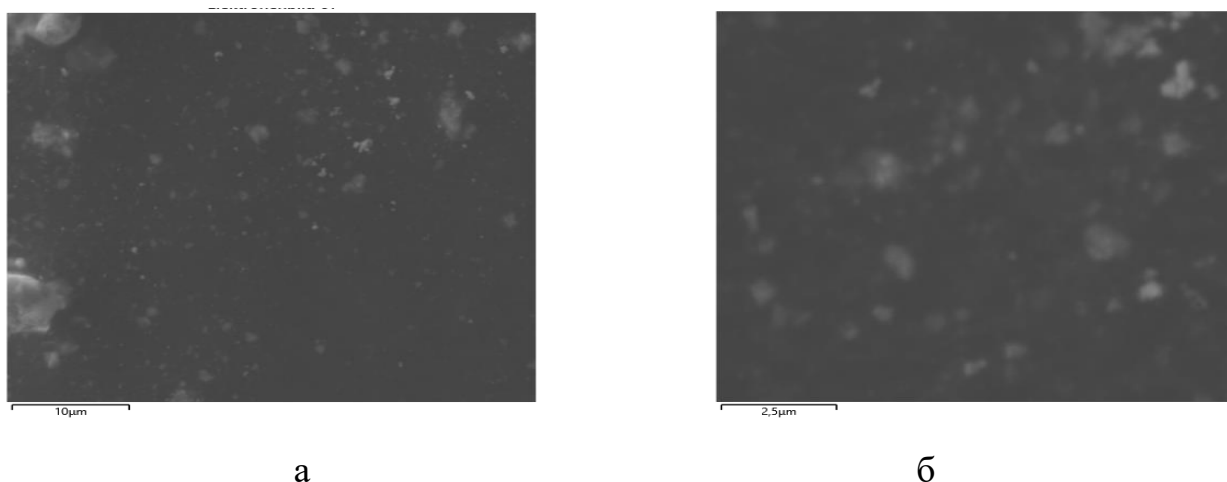


Рис. 4.3. SEM зображення агрегатів магнетиту у відпрацьованих сорбентах, які утворилися при сорбції шляхом механічного перемішування: збільшення а – 5000х; б – 20000х

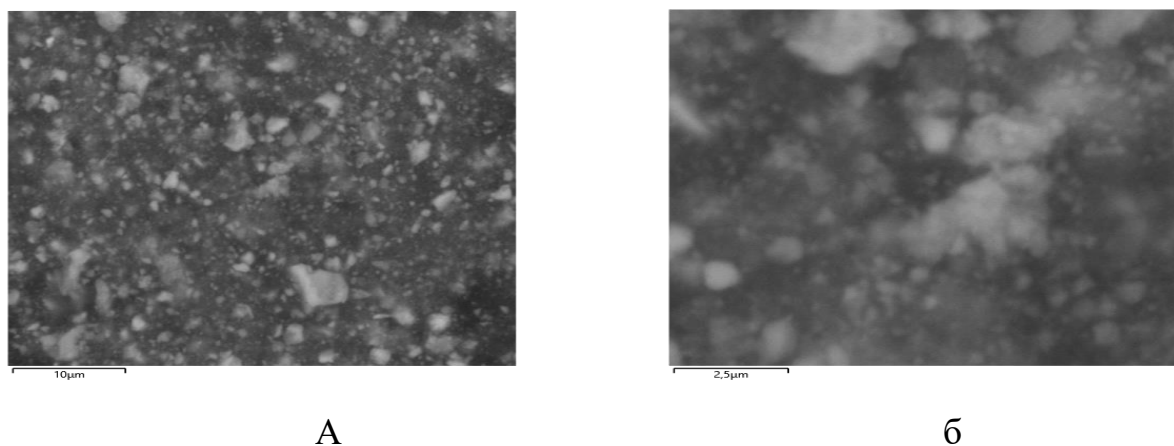


Рис. 4.4. СЕМ зображення агрегатів магнетиту у відпрацьованих сорбентах, які утворилися при сорбції шляхом обробки ультразвуку: збільшення а – 5000х; б – 20000х

Підтвердженням цього можуть слугувати отримані дані рентгенофлуоресцентного аналізу розподілу хімічних елементів у складі відпрацьованих сорбентів, який наведений на рисунках 4.5 і 4.6.

4.3.3 Дослідження методом рентгенофлуоресцентного аналізу

Вміст іонів цинку в зразках відпрацьованих сорбентів які отримані при механічному перемішуванні (рис. 4.3.) та зразком відпрацьованого сорбенту отриманим шляхом обробки ультразвуку (рис. 4.4.).

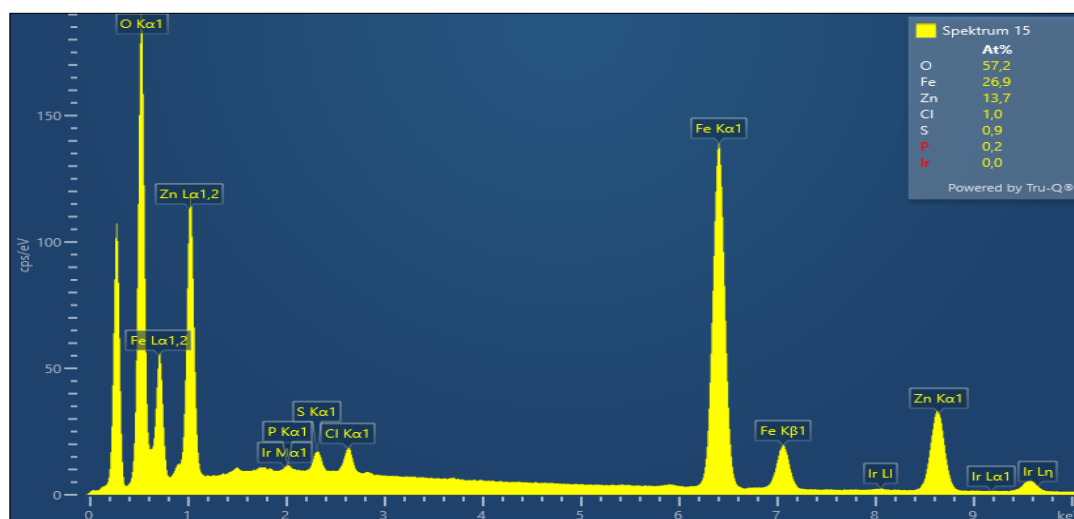


Рис. 4.5. Вміст хімічних елементів у складі відпрацьованих сорбентів, які використовувались при механічному перемішуванні

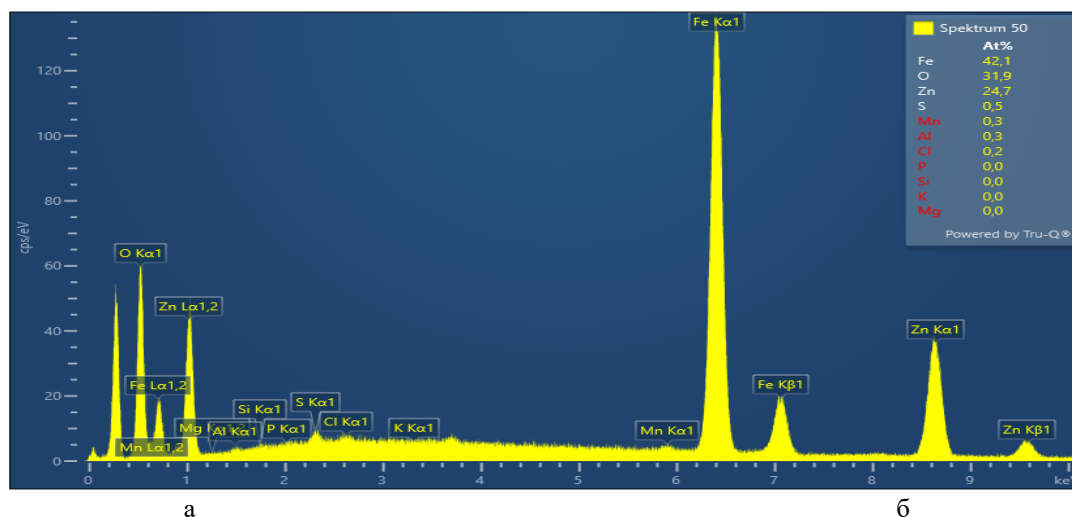


Рис. 4.6. Вміст хімічних елементів у складі відпрацьованих сорбентів, які використовувались при обробці ультразвуком

Як видно з рис. 4.5 та 4.6 вміст іонів цинку в зразках з обробкою ультразвуком складає 24,7 мас. %, при механічному перемішуванні – 13,7 мас. %.

Отримані результати узгоджуються з отриманими даними СЕМ.

Результати залишкового вмісту іонів цинку в очищеній воді і результати фізико-хімічних досліджень свідчать про те, що процес сорбційного очищення магнетитом при обробці ультразвуком показав свою безумовну ефективність та має перспективу в подальших досліджень.

4.4. Отримання та дослідження сорбенту на основі вулканічного туфу, модифікованого осадами феритизації

Модифікований сорбент отримували шляхом феритизаційної переробки травильних розчинів в присутності вулканічного туфу. В реакційну суміш для очищення травильного розчину додавали вулканічний туф з копалин Рівненської області України, який попередньо просочували травильним розчином при постійному перемішуванні при температурі 70°C та безперервній аерації повітрям протягом 30 хв. Співвідношення туфу до отриманого феритизаційного осаду становило 4:1. В результаті туф

модифікувався, головним чином, дрібнодисперсними частинками магнетиту, а також іншими оксидами та оксигідроксидами заліза. Після відділення твердої фази одержували сорбент, який має феромагнітні властивості.

Результати проведених експериментальних досліджень з сорбційного очищення модельної промивної води лінії цинкування гальванічного виробництва представлено в таблиці 4.9.

Таблиця 4.9. Результати очищення стічної води від іонів цинку модифікованим сорбентом на основі вулканічного туфу.

№ досліджу	Основа сорбенту	Час просочення туфу травильним розчином, год.	Концентрація іонів Zn ²⁺		Ступінь очищення, %
			До обробки, мг/л	Після обробки, мг/л	
1	Туф	-	100	0,43	99,57
2	Туф	12	100	0,27	99,73
3	Туф	16	100	0,32	99,68
4	Туф	24	100	0,18	99,82
5	Туф	48	100	1,24	98,86

Аналіз отриманих даних показує, що модифікація туфом сприяє вилученню іонів цинку з промивних стічних вод. Найкраща тривалість просочування туфу травильним розчином для кращого ступеню очищення складає 24 год. із ступенем очищення 99,82. Очищена вода з концентрацією 0,18 мг/л відповідає нормам повторного її використання на промисловому підприємстві або скиду в міську каналізаційну мережу.

4.5. Висновки до розділу 4

1. Експериментально доведено вплив швидкості механічного перемішування різних типів сорбційних матеріалів на ефективність вилучення

іонів цинку з промивних стічних вод. Виконаною серією експериментів встановлено, що швидкість перемішування сорбенту у воді сприяє покращенню сорбційної здатності матеріалу. Найефективнішим виявився магнітний сорбент отриманий методом електроерозійного диспергування (ЕЕД) при значенні 1200 об/хв.

2. В результаті досліджень встановлено, що очищена вода сорбентом отриманим методом ЕЕД забруднюється іонами заліза в кількості $0,36 \text{ мг/дм}^3$. Це пояснюється складом цього сорбенту який може містити окрім магнетиту і інші нестійкі фази заліза, що під час сорбції можуть забруднювати очищену воду іонами заліза. Для інших застосованих магнітних сорбентів вміст іонів заліза в очищеній воді були в межах $0,01 \div 0,04 \text{ мг/дм}^3$.

3. Досліджено вплив фазового складу сорбентів осадів феритизації на ступінь вилучення іонів цинку при різних умовах сорбції. Використання ультразвуку в процесі сорбції іонів цинку порівняно з механічним перемішуванням призводить до збільшення сорбційної здатності зразків. Серед досліджених сорбентів найкращим визнано зразок, фазовий склад якого $61,3 \% \delta\text{-FeOON}$ та $38,7 \% \text{Fe}_3\text{O}_4$. Застосування цього сорбенту зменшує концентрацію іонів цинку до $2,4 \text{ мг/дм}^3$; ступінь очищення розчину $92,0 \%$.

4. Вивчено вплив рН на процес сорбційного вилучення іонів цинку з стічної води при різних умовах процесу при обробці ультразвуком та механічному перемішуванні. Проведеною серією експериментів встановлено, що найбільша сорбційна здатність хімічно стійким сорбентом магнетиту досягнута при величині рН 10 та використанні ультразвуку. При цьому концентрація іонів цинку в очищеному розчині сягає $0,31 \text{ мг/дм}^3$ із ступенем очищення $98,9 \%$. Очищена вода відповідає вимогам щодо її повторного використання на гальванічному виробництві в промивних операціях та скиду в центральну каналізаційну мережу для подальшого очищення на загальноміських очисних спорудах.

5. Проведено структурні дослідження відпрацьованих магнітних сорбентів. Результати електронної мікроскопії засвідчили можливість

утворення при дії ультразвуку цинку у вигляді фериту цинку в структуру сорбенту. Це підтверджується також даними рентгенфлуоресцентної спектроскопії, які показали майже в двічі більший вміст іонів цинку в зразках відпрацьованих сорбентів отриманих при дії ультразвуку порівняно з зразком отриманим шляхом механічного перемішування.

6. Отримано модифікований сорбент на основі вулканічного туфу який модифікований осадами феритизації травильних розчинів. При використанні модифікованих сорбентів на основі туфу досягається висока ступінь видалення іонів цинку із стічної води (до 99,8 %), що перевищує відповідну при використанні сорбенту на основі бентонітової глини. Отриманий сорбент легко відділити від рідкої фази на магнітних фільтрах. Розроблений метод може бути використаний на промислових підприємствах, які мають гальванічне виробництво при створенні технології очищення промивних стічних вод в локальних системах водоочищення з організацією оборотного водопостачання.

РОЗДІЛ 5.

ТЕХНІЧНІ ТА ЕКОНОМІЧНІ АСПЕКТИ ЗАСТОСУВАННЯ ТА АПРОБАЦІЯ КОМПЛЕКСНОГО ОЧИЩЕННЯ СТІЧНИХ ВОД

5.1. Розробка комплексної технології очищення стічних вод лінії цинкування з утилізацію продуктів водоочищення в будівельних матеріалах.

Запропонована комплексна ресурсоощадна переробка, яка полягає в очищенні стічних вод методом феритизації та доочистці модифікованим сорбентам який модифікований осадами феритизації травильних розчинів. Після очищення промивних стічних вод лінії цинкування досягається якість очищення води до норм повторного її використання на промисловому підприємстві або скиду в міську каналізаційну мережу. Відходи водоочищення утилізуються в товарну продукцію, яка важлива для нашої країни. Таким чином, відходи виробництва розглядаються, як вторинна дешева сировина для будівельних матеріалах, зокрема, спеціального призначення.

5.2. Утилізація відпрацьованих сорбентів в порошкових лакофарбових матеріалах

Одним з перспективних напрямків утилізації відпрацьованих сорбентів, на основі сполук заліза є їх використання як наповнювача в порошкових лакофарбових покриттях. Розвиток будівельної галузі обумовлює підвищення вимог до якості і надійності захисту будівельних виробів і конструкцій, в т.ч. металевих, в умовах комплексної дії руйнівних впливів, а саме: температури, корозійного середовища, ерозії, механічних напружень та ін. Найбільш перспективним лакофарбовим матеріалом для захисту будівельних металевих виробів і конструкцій є порошкові фарби [142]. Висока ефективність цих

лакофарбових матеріалів пов'язана з можливістю при одношаровому їх нанесенні отримувати високоякісні корозійно і хімічно стійкі захисні покриття товщиною $30 \div 80$ мкм. Світовий обсяг виробництва порошкових покриттів становить близько 80 % від загального випуску порошкових лакофарбових матеріалів, що підтверджує їх ефективність [143]. Введення наповнювачів в лакофарбові матеріали використовують для двох основних цілей: перша - зниження вартості матеріалу покриття; друга - підвищення функціональних властивостей матеріалу, таких як твердість, міцність на згин та удар, модуль пружності, проникність, зносостійкість; вогнестійкість [144]. Більшість наповнювачів, що застосовуються в порошкових фарбах, є неорганічними і, як правило, видобуваються із скельних порід або руд, і подальшою обробкою перетворюються в порошки [145]. Тому в сучасних умовах актуальним є дослідження, які спрямовані на розширенні використання різних типів наповнювачів в складі порошкових красок, зокрема відходів промислових виробництв з урахуванням техніко-економічних і експлуатаційних показників.

Таким чином, заключним етапом цього комплексного дослідження є отримання та вивчення властивостей порошкових лакофарбових покриттів, які модифіковані наповнювачами з відходів сорбційного очищення стічних вод. Створення такої комплексної технології сприятиме впровадженню процесів замкнутого циклу в умовах гальванічного виробництва та отриманню високоякісних екологічно безпечних покриттів.

Проведено дослідження з утилізації відпрацьованих магнітних сорбентів очищення стічних вод в порошкових покриттях та вивчення їх корозійних і екрануючих властивостей. Це дає можливість підвищити економічність виробництва завдяки утилізації відходів водоочищення, знизити навантаження на екосистему та отримати спеціальні будівельні матеріали з високими експлуатаційними властивостями.

При виконанні досліджень в якості плівкоутворюючої речовини було використано карбоксиловмісну поліефірну смолу Crylcoat 2618-3 виробництва «Allnex». Для карбоксиловмісної поліефірної смоли є також обов'язковим

використання структуроутворюючого затверджувача у вигляді гідроксоалкіламід (НАА) Primid XL-552 виробництва компанії «EMS-Griltech». Для забезпечення покривності поверхні металевих зразків в досліджуваних порошкових системах було обрано білий пігмент у вигляді діоксиду титану (TiO_2). В якості контрольного складу (табл. 5.1) було використано систему порошкового покриття, що вміщує сульфат барію, який є традиційним наповнювачем для отримання порошкового лакофарбового матеріалу.

Таблиця 5.1. Склади лакофарбових систем

Номер зразка	Вміст сировинних матеріалів, %				
	Crylcoat 2618-3	НАА	TiO_2	BaSO_4	Відпрацьований магнітний сорбент
1	57	3	10	40	–
2				25	15

В зразку покриття порошкової системи № 2 в якості часткової заміни наповнювача сульфату барію було використано відпрацьований сорбент, який отриманий при очищенні промивних стічних вод лінії цинкування з рН 10 та з використанням ультразвукової обробки. Властивості отриманого покриття порівнювали із зразком стандартного покриття № 1.

Дослідження впливу сорбційних відходів 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 (рис.5.1). Нанесення порошкової фарби відбувалось за допомогою електростатичного способу згідно ISO 1514:2016 з використанням розпилювального пістолету Start 50. Твердіння порошкового покриття на зразках-пластинах здійснювалось в печі полімеризації при температурі 180 °С тривалістю в 10 хв.

Результати досліджень корозійних характеристик порошкових матеріалів, які модифіковані відпрацьованими сорбційними відходами, показані в таблиці 5.2. Як свідчать експериментальні дані, введення до складу порошкових лакофарбових систем відходів водоочищення по різному впливають на корозійні властивості порошкових покриттів. 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 С3 (середній) при забезпеченні середнього класу довговічності (М) від 7-ми до 15-ти років.

Таблиця 5.2. Результати корозійної стійкості порошкових покриттів

Номер зразка покриття	Найменування наповнювачів	Середня ширина відшарування покриття через 480 год, мм	Середня ширина корозії металу, мм	Клас корозійної стійкості покриття
1	BaSO ₄	7,5	5,5	С3 (середній)
2	BaSO ₄ ; відпрацьований сорбент	9,8	3,5	С4 (високий)

Введення порошку відпрацьованого сорбенту до фарби є ефективним для підвищення корозійної стійкості. Проте використання відпрацьованого сорбенту в складі полімерної системи сприяє збільшенню середнього відшарування покриття в порівнянні з контрольним складом з 7,5 до 9,8 мм, але при цьому знижується середня ширина корозії металу на 37 % та становить 3,5 мм. Корозійна стійкість покриття відповідає класу С4 (високий) при забезпеченні середнього класу довговічності (М) від 7-ми до 15-ти років.

В результаті проведених досліджень виявлено, що використання відпрацьованих сорбційних відходів в цілому сприяють підвищенню корозійної стійкості покриття. Ефективність їх використання також залежить і від структурного складу.

В таблиці 5.3 приведено результати вимірювання ефективності екранування отриманими матеріалами електромагнітного поля, яке здійснювалося для зовнішнього поля частотою 3,3 ГГц. Ця частота є проміжною між частотами бездротового зв'язку стандартів 4 та 5 G і дозволяє оцінити ефективність екранування для обох з них.

Таблиця 5.3. Дослідження ефективності екранування композиційними матеріалами електромагнітного поля при резонансній частоті 3,3 ГГц

Номер зразка	Характеристики покриттів				
	Втрати на вершині резонансної кривої, ПЛ (дБ)	Навантажена добротність, Q_1	Добротність резонатору, Q_0	Добротність зразка, $Q_{зразка}$	Нормовані втрати у зразках, P_n/P_0
1	-26,433	7591,7	7971,8	9202,4	1
2	-29,184	5591,1	5792,3	6415,6	1,43

Результати експериментів (табл.5.3) свідчать, що коефіцієнт екранування покриття №2 відносно незначний; він має значення 1,43. Але враховуючи малу товщину шару, такий результат можна вважати задовільним і перспективним. Щодо внеску у загальний коефіцієнт екранування відбиття та поглинання електромагнітних хвиль, то отриманий результат свідчить про переважне поглинання електромагнітної енергії. Підкладка зразків складається із заліза, яке має високі коефіцієнти відбиття, притаманні усім металам і сплавам (до $0,7 \div 0,9$ у залежності від складу і фактури поверхні). Наповнювачі феритного типу забезпечують заздалегідь значно меншу питому провідність поверхні. Імпеданс поверхневого шару значно більший, ніж у металів і

наближається до показника середовища розповсюдження електромагнітних хвиль – повітря (377 Ом). Це, виходячи з фундаментальних співвідношень електродинаміки суцільних середовищ, знижує коефіцієнти відбиття електромагнітних хвиль. У даному випадку найбільш вагомими є два механізми втрат електромагнітної енергії – втрати на провідність та втрати при переході межі «композит – метал». Підвищення електропровідності та магнітної провідності вуглецевмісними матеріалами багатошарової структури від поверхневого шару до поверхні нанесення покриття може підвищити загальний коефіцієнт екранування за мінімального коефіцієнта відбиття поверхневого шару.

5.3. Розробка комплексної технологічної схеми очищення стічних вод лінії цинкування гальванічних виробництв

Однією з основних вимог до розробки та проектування комплексної технології очищення відпрацьованих гальванічних розчинів та промивних стічних вод від сполук важких металів та їх сорбції є розробка автоматизованої системи управління технологічними стадійними процесами на очисних спорудах промислових виробництв.

Перший етап комплексної технології оснований на очищенні відпрацьованих кислих і лужних висококонцентрованих розчинів методом феритизації з отриманням осадів, які мають сорбційні властивості.

Другий етап – це сорбційне очищення промивних стічних вод лінії цинкування з використанням висушених і подрібнених осадів феритизації.

Заключний етап – це утилізація відпрацьованих сорбентів, як наповнювача в складі порошкових лакофарбових покриттів.

Як кислі розчини в комплексній технології на етапі феритизації застосовуються відпрацьовані розчини та промивні стічні води травлення сталі та електроліт цинкування, а лужні – розчин знежирення сталевих деталей та виробів. В сорбційному процесі застосовуються промивні стічні води

розчинів цинкування та знежирення.

Нова технологічна схема сорбційного очищення стічних вод лінії цинкування (рис. 5.3) за першим етапом на практиці може працювати наступним чином. Відпрацьовані технологічні гальванічні розчини за допомогою агресивно-стійких насосів подаються у окремі резервуари для тимчасового зберігання в хімічні ємності. З хімічної ємності, в якій містяться відпрацьований сірчаноокислотний травильний розчин через відкриті засувки з електроприводом та за допомогою насоса подається у хімічно стійкий феритний реактор з змішувачем. Об'єми поданого розчину до реактора-змішувача фіксується витратоміром. Для досягнення заданої концентрації іонів заліза вихідний розчин проходить стадію розбавлення з промивною стічною водою розчинів травлення, яка подається через рідинний дозатор з резервуару.

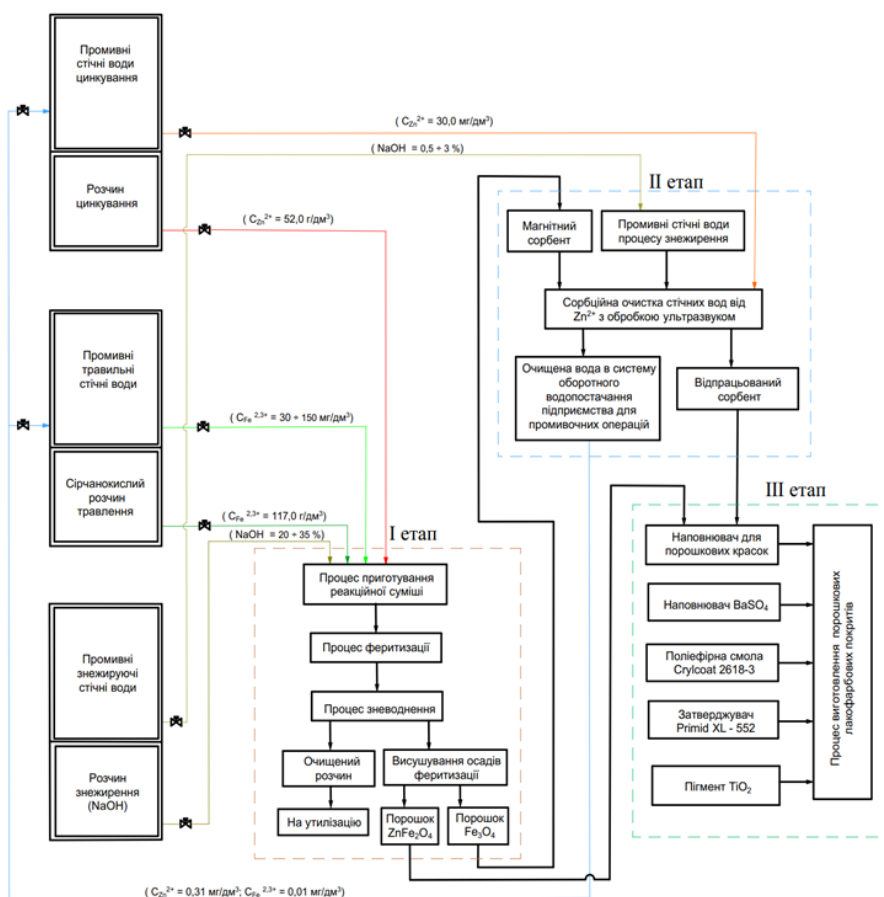


Рис.5.3. Комплексна технологічна схема очищення стічних вод лінії цинкування

Після розбавлення компонентів розчинів в реакторі-змішувачі при постійному механічному перемішуванні відбувається корегування величини рН розчину до значення 11,0 за допомогою відпрацьованого лужного знежируючого розчину на основі гідроксиду натрію. Лужний розчин подаються з луготривких ємностей насосом-дозатором. Величина рН вимірюється за допомогою рН – електрода під'єднаного до рН – контролера.

Після досягнення необхідного значення рН розчину, тоді лише в феритному реакторі здійснюється процес активації реакційної суміші обробкою ультразвуком, застосовуючи ультразвукову ванну. За допомогою компресора з системою розподілу подавалось стиснене повітря в аератор і здійснювався його барботаж ($v = 0,06 \text{ дм}^3/\text{год}$) протягом 1 год 30 хв.

Після закінчення процесу ультразвукової обробки розчин спрямовували на прес фільтр, де утворена суспензія проходить стадію часткового зневоднений осад феритизації. Після цього зневоднений осад відправляється на тимчасове зберігання в резервуар-шламонакопичувач, який обладнаний змішувачем. Для вилучення сольового залишку осад магнетиту подавався подальшому промиванню оборотною водою. Після промивання осад висушують та подрібнюють на шоківій дробарці. Порошок магнетиту в подальшій комплексній технології використовується в якості сорбента для очищення промивних стічних вод, які містять іони цинку. Сольовий розчин після зневоднення на прес фільтри і фільтрат води після промивних операцій спрямовували у резервуар із соловим розчином для подальшої утилізації. Отриманий розчин сульфату натрію в подальшому рекомендується використовувати для подальшої утилізації наприклад у виробництві сірчаної кислоти, рідкого скла, сульфат амонію і інших хімічних сполук.

В розробленій технології передбачається переробка відпрацьованого сірчаноокислого електроліту цинкування. Процес ідентичних процесу переробки розчину знежирення та травлення. Відмінність полягає в тому, що з хімічної ємності, в якій містяться відпрацьований електроліт цинкування через відкриті засувки з електроприводом та за допомогою насосу подається у

хімічно стійкий феритний реактор з змішувачем. Об'єми поданого розчину до реактора-змішувача фіксується також витратоміром. До електроліту також дозується розчин травлення із співвідношенням іонів важких металів в розчині $[Zn^{2+}]$ до $[Fe^{2+,3+}]$ 1/4. Для досягнення заданої концентрації іонів цинку та заліза 10 г/дм^3 вихідний розчин проходить стадію розбавлення з промивною стічною водою розчину травлення, яка подається через рідинний дозатор з резервуару.

Далі відбувається корегування рН за допомогою лужного розчину знежирення. Після цього за незмінними технологічними параметрами проводимо процес феритизації з ультразвуковою обробкою реакційної суміші. За допомогою прес фільтра зневоднюємо розчин. Для вилучення сольового залишку феритний осад подавався подальшому промиванню оборотною водою. У міру заповнення резервуара-шламонакопичувача відбувається висушування шламу в конверторній сушильній камері та його подальшого подрібнення в щоківій дробарці. Отриманий порошок фериту цинку в якості наповнювача вивозять для подальшої корисної утилізації до підприємства з виготовлення порошкових лакофарбових красок.

Другий етап може працювати наступним чином (рис. 5.3 та 5.4). Промивна стічна вода з промивної ванни з встановленою концентрацією іонів цинку та необхідного об'єму, який вимірюється витратоміром спрямовується за допомогою насос –дозатора в ультразвукову ванну. Далі в ультразвуковій ванні при постійному механічному перемішуванні відбувається корегування величини рН розчину до значення 10,0 за допомогою лужних промивних стічних вод ван знежирення на основі гідроксиду натрію. Лужний розчин подаються з луготривкої ємності насосом-дозатором. Величина рН вимірюється за допомогою рН – електрода під'єдного до рН – контролера. Після досягнення необхідного об'єму в стічній воді і величини рН дозується сорбент у вигляді порошку магнетиту у співвідношенні 10/1 до концентрації іонів цинку в стічній воді. Після дозування сорбенту в стічну воду здійснюють його нетривале перемішування пропелерною мішалкою протягом 1 хв. Далі

відбувається обробка сорбенту в розчині за допомогою ультразвуку. Процес сорбції триває 60 хв. Для уникнення проблеми осідання крупних частинок сорбенту на дно ультразвукової ванни через кожні 15 хв процесу очищення у ванну занурюються пропелерні мішалки для перемішування сорбенту по всьому об'єму стічної води. Після завершення сорбційного процесу відпрацьований сорбент відділяють від очищеного розчину за допомогою магнітного шламовідника. Відпрацьований сорбент спрямовується в резервуар-шламонакопичувач з подальшим зневодненням і висушуванням. Отриманий очищений розчин сорбції, який відповідає всім вимогам води, щодо ГДК по забруднюючим речовинам спрямовується в систему оборотного водопостачання в операціях промивки деталей на гальванічних ділянках, а також в очисних спорудах в операціях розбавлення. Крім того, ультразвукову ванну в комплексній технології застосовують як в процесі феритизації так і в сорбції. Між процесами очищення застосовують промивку ультразвукової ванни оборотною очищеною водою.

Третій етап досліджень полягає в технології утилізації відпрацьованих сорбентів і продуктів феритизації у виробництві порошкових лакофарбових покриттів (рис. 5.4). Відходи очищення використовували як часткову заміну традиційного наповнювача для порошкових красок сульфату барію.

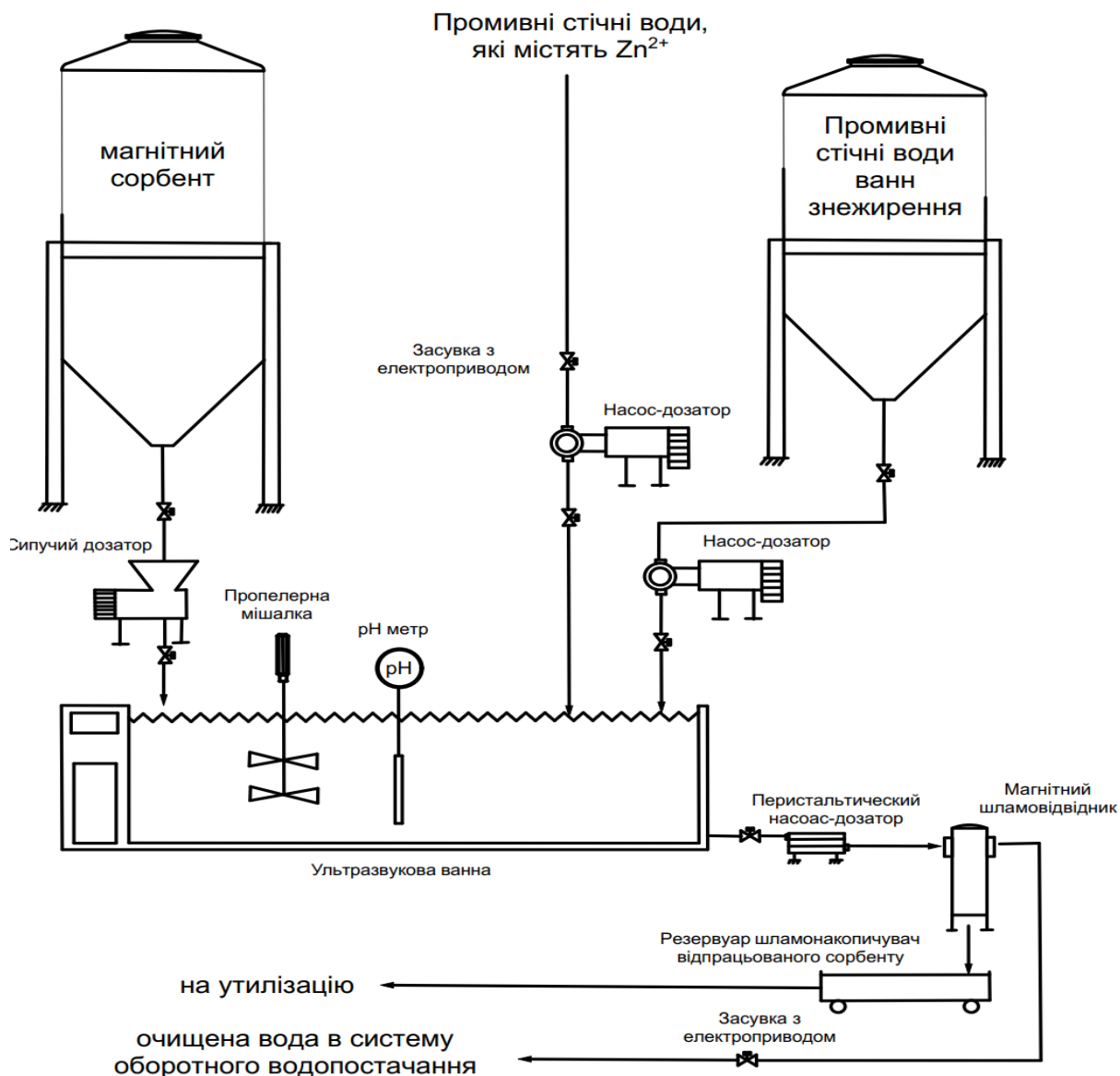


Рис.5.4. Принципова схема сорбційного очищення стічних вод від сполук цинку

Нова комплексна технологічна схема забезпечила в порівнянні із традиційними методами наступні позиції:

- повернення до 80 % очищеної води в систему оборотного водопостачання підприємства;

- зменшення негативного впливу на навколишнє середовище в результаті високого ступеня вилучення іонів заліза та цинку з токсичних відходів,

отримання екологічно безпечних продуктів їх переробки прийнятних до утилізації;

- можливість вирішення проблеми одночасної переробки і очищення висококонцентрованих і промивних стічних вод, від сполук важких металів;
- невисока собівартість очищення;
- енергоефективність та ресурсощадність процесу очищення;
- здійснення автоматичного регулювання процесу.

5.4. Техніко-економічна оцінка розробленої комплексної технології очищення стічних вод лінії цинкування

Для техніко-економічної оцінки застосування феритизаційного і сорбційного методу було проведено розрахунок для локальних очистних споруд, які очищають рідкі гальванічні відходи з вилученням токсичних іонів важких металів. Розрахунок проведений для заводу гальванічних покриттів, який скидає на стічні очисні споруди понад 1 м³ на тиждень відпрацьованого сірчано-кислотного розчину травлення сталі з вихідними концентраціями іонів Fe²⁺ = 117 г/дм³ та розчину знежирення з масовою часткою їдкою натру 25 %. Виходячи з технологічних умов проведення процесу феритизації з 1 м³ розчину травлення сталі після стадії розбавлення з промивною стічною водою ванн травлення утворюється 10 м³ розчину з концентрацією іонів Fe²⁺ = 11,8 г/дм³. Для розбавлення висококонцентрованого розчину використовували 9 м³ промивної стічної води ванн травлення з концентрацією іонів Fe²⁺ = 100 мг/дм³.

Для техніко-економічної розрахунку здійснювали порівняння традиційних способів, які впроваджені в методах очищення стічних вод феритизацією та сорбцією з інноваційними способами. Традиційними способами в процесі феритизації є нагрівання реакційної суміш до 75 °C за допомогою нагрівальних елементів, в процесі сорбції це механічне перемішування стічної води і сорбенту за допомогою пропелерної мішалки.

Інноваційні способи в комплексній технології включають в собі обробку, як реакційної суміші в процесі феритизації так і подальше очищення магнітного сорбенту з стічною водою за допомогою ультразвуку.

Можливий річний економічний ефект (E , грн./рік) від впровадження комплексної системи очищення рідких гальванічних відходів визначається за підсумковою річною вартістю функціонування схеми, відповідно для базового ($\Phi_{\text{баз.}}$, грн/рік) і нового ($\Phi_{\text{нов.}}$, грн/рік) варіантів:

$$E = \Phi_{\text{баз.}} - \Phi_{\text{нов.}} \quad (5.1)$$

При розрахунку параметрів Φ враховуються такі групи складових елементів: експлуатаційні витрати (A_e); капітальні витрати (A_k).

Експлуатаційні витрати складаються із витрат на заробітну плату ($A_{\text{зн.}}$) спожиту електроенергію ($A_{\text{ел.}}$) матеріали та реагенти (A_p):

$$A_e = A_{\text{зн.}} + A_{\text{ел.}} + A_p + A_k + A_{\text{ам.}} \quad (5.2)$$

- параметр $A_{\text{зн.}}$ залежить від кількості операторів на очисних спорудах;
- параметр A_p включає в себе вартість реагенту для забезпечення очищення стічних вод;
- параметр $A_{\text{ам.}}$ враховує амортизаційні втрати, що за нормативами становлять 5% від загальних капітальних витрат;
- параметр $A_{\text{ел.}}$ враховує вартість електроенергії, спожитої електроагрегатами на очисних споруд:

$$A_{\text{ел.}} = E \cdot T \quad (5.3)$$

де T – вартість 1кВт · год;

E – витрата електроенергії, кВт · год.

Розрахунок капітальних витрат за варіантами, що порівнюються, зведено у таблицях 5.4. і 5.5.

Таблиця 5.4. Розрахунок капітальних витрат згідно традиційного варіанту

№ п/п	Найменування	Кількість, шт	Ціна за одиницю, тис. грн.	Загальна ціна, тис. грн.
Для феритизаційного методу				
1	Кислотривкий резервуар; $V = 2\text{ м}^3$	3	60,0	180,0
2	Запірний клапан з електроприводом, 1/2''	5	9,0	45,0
3	Перистальтичний насос MP 1150 40; $Q = 1 \text{ м}^3/\text{год}$	1	112,0	112,0
4	Насос-дозатор НД 1,0-2500/10К24; $Q = 2,5 \text{ м}^3/\text{год}$	2	82,8	125,6
5	Насос-дозатор УТ600-1J; $Q = 0,66 \text{ м}^3/\text{год}$	1	73,0	73,0
6	Пропелерна мішалка Н -10 ; 940 об/хв	1	150,0	150,0
7	pH-101П	2	35,0	35,0
8	Феритизаційний теплобак ВТН-3; $V = 1,5 \text{ м}^3$	1	213,0	213,0
9	ТЕН RSW18-15, $P = 15 \text{ кВт}$	4	32,0	128,0
10	Термодатчик з контролером	1	11,3	11,3
11	Компресор повітря CompAir 031; $Q = 2,44 \text{ м}^3/\text{хв}$	1	135,0	135,0
12	Аератор дисковий $d = 360 \text{ мм}$;	4	2,0	8,0
13	Прес-фільтр рамний ФІР 16;	1	115,0	115,0
14	Насос DAB Multi 4 SW M; $Q = 4,8 \text{ м}^3/\text{хв}$	1	27,4	21,8
15	Витратомір електромагнітний	1	50,0	50,0
16	Резервуар з очищеною водою; $V = 20 \text{ м}^3$	1	84,0	84,0
17	Рейковий шламонпкопичувач; $1,5 \times 2,5 \times 1,0 \text{ м}$	1	24,5	24,5
18	Конвективна сушильна камера AR6000;	1	450,4	450,4
19	Щокова дробарка Vizon -150	1	78,0	78,0
Для сорбційного методу				
20	Кислотривкий резервуар; $V = 2\text{ м}^3$	3	60,0	180,0
21	Насос-дозатор НД 1,0-2500/10К24; $Q = 2,5 \text{ м}^3/\text{год}$	2	82,8	125,6
22	Запірний клапан з електроприводом, 1/2''	6	9,0	54,0
23	Сипучий дозатор F999-FRB770П	1	45,0	45,0
24	Пропелерна мішалка Н -10 ; 940 об/хв	2	150,0	300,0
25	Перистальтичний насос MP 1150 40; $Q = 1 \text{ м}^3/\text{год}$	1	112,0	112,0
26	Магнітний шламовідвідник OISm-125/25	1	50,0	50,0
27	Рейковий шламонпкопичувач; $1,5 \times 2,5 \times 1,0 \text{ м}$	1	24,5	24,5
			Разом	2 930,7
			Документація і проектування, 10 %	293,0
			Невраховане обладнання, 15 %	439,5
			Разом капітальних вкладень	3 663,2

Таблиця 5.5. Розрахунок капітальних витрат згідно інноваційного варіанту

№ п/п	Найменування	Кількість, шт	Ціна за одиницю, тис. грн.	Загальна ціна, тис. грн.
Для феритизаційного методу				
1	Кислотривкий резервуар; $V = 2\text{ м}^3$	3	60,0	180,0
2	Запірний клапан з електроприводом, 1/2''	5	9,0	45,0
3	Перистальтичний насос MP 1150 40; $Q = 1\text{ м}^3/\text{год}$	1	112,0	112,0
4	Насос-дозатор НД 1,0-2500/10К24; $Q = 2,5\text{ м}^3/\text{год}$	2	82,8	125,6
5	Насос-дозатор УТ600-1J; $Q = 0,66\text{ м}^3/\text{год}$	1	73,0	73,0
6	Пропелерна мішалка Н -10 ; 940 об/хв	1	150,0	150,0
7	pH-101П	2	35,0	35,0
8	Ультразвукова ванна MOT-2000N; $V = 2,0\text{ м}^3$	1	650,0	650,0
9	Компресор повітря CompAir 031; $Q = 2,44\text{ м}^3/\text{хв}$	1	135,0	135,0
10	Аератор дисковий $d = 360\text{ мм}$;	4	2,0	8,0
11	Прес-фільтр рамний ФПР 16;	1	115,0	115,0
12	Насос DAB Multi 4 SW M; $Q = 4,8\text{ м}^3/\text{хв}$	1	27,4	21,8
13	Витратомір електромагнітний	1	50,0	50,0
14	Резервуар з очищеною водою; $V = 20\text{ м}^3$	1	84,0	84,0
15	Рейковий шламонакопичувач; $1,5 \times 2,5 \times 1,0\text{ м}$	1	24,5	24,5
16	Конвективна сушильна камера AR6000;	1	450,4	450,4
17	Щокова дробарка Vizon -150	1	78,0	78,0
Для сорбційного методу				
18	Кислотривкий резервуар; $V = 2\text{ м}^3$	2	60,0	120,0
19	Насос-дозатор НД 1,0-2500/10К24; $Q = 2,5\text{ м}^3/\text{год}$	2	82,8	125,6
20	Запірний клапан з електроприводом, 1/2''	6	9,0	54,0
21	Сипучий дозатор F999-FRB770II	1	45,0	45,0
22	Пропелерна мішалка Н -10 ; 940 об/хв	1	150,0	150,0
23	Перистальтичний насос MP 1150 40; $Q = 1\text{ м}^3/\text{год}$	1	112,0	112,0
24	Магнітний шламівідвідник OISm-125/25	1	50,0	50,0
25	Рейковий шламонакопичувач; $1,5 \times 2,5 \times 1,0\text{ м}$	1	24,5	24,5
			Разом	3 018,4
			Документація і проектування, 10 %	301,8
			Невраховане обладнання, 15 %	452,7
			Разом капітальних вкладень	3 772,9

Одним з основних недоліків традиційного феритизаційного очищення стічних вод є великі витрати енергії для нагріву реакційної суміші і він не залежить від того, який вид енергії використовується для нагріву.

З урахуванням роботи споруд по очищенню гальванічних відходів в 2 зміни на протязі 250 днів в рік, комплексна технологія дозволяє очистити наступні об'єми стічних вод, які наведено в таблиці 5.6. Розрахунок приведено виходячи з очищення 1 м³ відпрацьованого травильного розчину для всієї комплексної технології. В таблиці 5.7 наведено баланс утворення магнітного сорбенту з очищення травильного розчину та його витрату на сорбцію промивних стічних вод ван знежирення і цинкування (табл. 5.6).

Таблиця 5.6. Матеріальний баланс об'ємів очищення стічних вод лінії цинкування

№ п/п	Вид стічних вод	Кількість відходів на очищення 1м ³ травильного розчину	Щомісячна кількість очищених відходів, м ³	Щорічна кількість очищених відходів, м ³
Для феритизаційного методу				
1	Розчин травлення сталі	1,0	4,0	48,0
2	Промивні стічні води ван травлення	9,0	36,0	432,0
3	Розчин знежирення	0,8	3,2	38,4
Для сорбційного методу				
4	Промивні стічні води ван знежирення	8,0	40,0	480,0
5	Промивні стічні води ван цинкування	160,0	640,0	7 680,0

Таблиця 5.7. Баланс утворення сорбенту з очищення 1 м³ травильного розчину

№ п/п	Найменування	Отримано сорбенту з очищення 1м ³ травильного розчину, кг	Щомісячна кількість, кг	Щорічна кількість, кг
1	Отримано сорбенту	150	600	7 200
2	Витрачено на очищення	48	192	2 304
3	Залишок сорбенту	102	408	4 896

Витрати та споживання електроенергії за варіантами (табл. 5.8 і 5.9), що порівнюються, приведено виходячи з очищення 1 м³ травильного розчину для всієї комплексної технології. Розрахунок приведений без врахування очищення висококонцентрованих розчинів цинкування.

Таблиця 5.8. Витрати та споживання енергії для традиційного варіанту

№ п/п	Операції	Споживання електроенергії, кВт · год на очищення 1 м ³ відходів	Тариф за 1 кВт · год	Ціна за очищення 1 м ³ відходів, грн.	Річна ціна, грн.
Для феритизаційного методу					
1	Дозування та перемішування компонентів розчинів	1,6	10,0	16	8 300
2	Процес феритизації (нагрівом реакційної суміші до 75 °С)	112,9		1 129	585 900
3	Процес декантування	8,0		80	41 500
4	Процес висушування та подрібнення осаду феритизації	36,5		360,5	187 100
Для сорбційного методу					
5	Дозування та перемішування компонентів розчинів	0,9	10,0	9	73 400
6	Процес сорбції механічним перемішуванням	3,0		30	122 400
7	Процес декантування	0,3		3	24 500
8	Процес висушування та подрібнення відпрацьованого сорбенту	3,6		36	1 760
			Σ =	1 663,5	1 044 860

Тривалість нагріву реакційної суміші до необхідної температури при зазначеному об'ємі можна визначити за формулою:

$$T_e = \frac{0,00117 \cdot V \cdot (T_2 - T_1)}{P} \quad (5.4)$$

V – об'єм води, що нагрівається (1 м^3);

T_2 і T_1 – необхідна ($75 \text{ }^\circ\text{C}$) і вихідна температура (10°C) води;

P – потужність нагрівальних пристроїв (92 кВт).

Таблиця 5.9. Витрати та споживання енергії для традиційного варіанту

№ п/п	Операції	Споживання електроенергії, кВт · год на очищення 1 м^3 відходів	Тариф за $1 \text{ кВт} \cdot \text{год}$	Ціна за очищення 1 м^3 відходів, грн.	Річна ціна, грн.
Для феритизаційного методу					
1	Дозування та перемішування компонентів розчинів	1,6	10,0	16	8 300
2	Процес феритизації (обробка ультразвуком)	25,7		257	133 383
3	Процес декантування	8,0		80	41 500
4	Процес висушування та подрібнення осаду феритизації	36,5		360,5	187 100
Для сорбційного методу					
5	Дозування та перемішування компонентів розчинів	0,9	10,0	9	73 400
6	Процес сорбції ультразвуком	7,2		72	293 760
7	Процес декантування	0,3		3	24 500
8	Процес висушування та подрібнення відпрацьованого сорбенту	3,6		36	1 760
$\Sigma =$				833,5	763 703

Розрахунок експлуатаційних затрат реагентів та матеріалів для забезпечення очищення гальванічних відходів традиційним і інноваційним варіантом непередбачено, так як в комплексній технології виключно застосовуються відходи гальванічного виробництва.

Розрахунок фонду заробітної плати за обома варіантами (табл. 5.10) проведено як для одного, з урахуванням роботи протягом року. Для обслуговування технологічного обладнання необхідно у зміну - оператор технологічної лінії і електрослюсар. Режим роботи по 5 днів на тиждень при тривалості 2 змін по 8 годин.

Таблиця 5.10. Розрахунок річного фонду заробітної плати обслуговуючого персоналу

№ п/п	Найменування професії	Категорія персоналу	Кількість чол.	Заробітна плата грн./міс.	Фонд заробітної плати грн./рік
1	Оператор 4 р.	Спеціаліст	2	25 000	600 000
2	Електрослюсар 3 р.	Робочий	2	20 000	480 000
Разом					1 080 000

Амортизаційні витрати за варіантами становлять:

Традиційна схема: $A_m = 0,05 \cdot K = 0,05 \cdot 3\,663\,200 = 183\,160$ грн.

Інноваційна схема: $A_m = 0,05 \cdot K = 0,05 \cdot 3\,772\,900 = 188\,645$ грн.

Визначаємо можливий економічний ефект від впровадження інноваційна комплексної технології очищення гальванічних відходів

Традиційний варіант:

$$A_{\text{в.}} = A_{\text{зн}} + A_{\text{ел.}} + A_{\text{р.}} + A_{\text{ам.}} + A_{\text{к.}} = 1\,080,00 + 1\,044,86 + 0 + 186,16 + 3\,663,2 = 5\,974,22 \text{ тис. грн.}$$

Інноваційний варіант:

$$A_{\text{в.}} = A_{\text{зн}} + A_{\text{ел.}} + A_{\text{р.}} + A_{\text{ам.}} + A_{\text{к.}} = 1\,080,00 + 763,70 + 0 + 188,64 + 3\,772,90 = 5\,805,24 \text{ тис. грн.}$$

Очікуваний річний економічний ефект від впровадження інноваційної технології:

$$E = 5\,974,22 - 5\,805,24 = 168,98 \text{ грн.}$$

Наведені розрахунки свідчать, що за рахунок зменшення витрат на електроенергію запропонована інноваційна комплексна технологія очищення гальванічних відходів має потенційний економічний ефект. Слід також врахувати, що традиційна сорбційне очищення механічним перемішуванням при досліджених технологічних параметрів за залишковими концентраціями в очищеній воді не досягає потрібного значення ГДК по іонам цинку. Така очищена вода потребує доочищення, що призведе до додаткових експлуатаційних витрат.

Крім потенційного економічного ефекту розраховано оцінку вартості продуктів очищення гальванічних відходів, виходячи з її обсягів товарної продукції

Товарною продукцією, одержуваної в результаті реалізації комплексної ресурсозберігаючої технології очищення гальванічних відходів (табл. 5.11), може бути відпрацьований сорбент в якості наповнювача до порошкових лакофарбових матеріалів, як часткова заміна традиційному наповнювачу сульфату барію. Відповідно до складу досліджуваних лакофарбових систем (табл. 5.1) відпрацьованим сорбентом замінюємо 15 %-в вміст сульфату барію. Вартість 1 кг сульфату барію складає 250 гривень.

В розробленій інноваційній комплексній технології забезпечується повторне використання очищеної води в системі водопостачання гальванічного виробництва на операціях промивки деталей. Економічний ефект від провадження оборотної системи водопостачання в залежності від розрахованих об'ємів очищення стічних вод наведено в таблиці 5.11

Крім того, інвестиційна привабливість в застосуванні комплексної технології очищення гальванічного відходів полягає в підвищенні

економічного ефекту за рахунок зниження витрат на екологічний податок, який встановлюється за зберігання відходів.

Таблиця 5.11. Розрахунок вартості товарної продукції за традиційним і інноваційним варіантом

№ п/п	Найменування продукції	Одиниці виміру	Кількість товарної продукції з очищення стічних вод за рік	Ціна за одиницю грн / од. вим.	Орієнтовна вартість товарної продукції, грн
Традиційний варіант					
1	Феритний наповнювач в порошкові краски	кг	7 200	250	1 800 000
Разом					1 800 000
Інноваційний варіант					
2	Феритний наповнювач в порошкові краски	кг	7 200	250	1 800 000
3	Очищена вода в систему оборотного водопостачання	м ³	8 064	46,87	377 959
Разом					2 177 959

Економічний ефект з урахуванням прибутку за реалізацію продуктів очищення гальванічних відходів визначається за формулою:

$$E_3 = (\Phi_{\text{баз.}} - P_{\text{баз.}}) - (\Phi_{\text{нов.}} - P_{\text{нов.}}) \quad (5.5)$$

Тоді, $E_3 = (5\,974,2 - 1\,800,0) - (5\,805,2 - 2\,177,9) = 574,0$ тис. грн/ рік.

5.5. Висновки до розділу 5

1. Досліджена утилізація відпрацьованих залізвмісних сорбентів іонів цинку, як наповнювача в складі порошкових лакофарбових покриттів. Результати проведених досліджень показали, що використання відпрацьованих сорбентів в складі покриттів сприяє підвищенню їх корозійної

стійкості. Корозійна стійкість покриття відповідає класу С4 (високий) порівняно з класом С3 (середній) для стандартним покриттям, при забезпечені середнього класу довговічності (М) від 7-ми до 15-ти років.

2. Результати експериментальних даних свідчать про те, що отримані покриття із вмістом 15% відпрацьованих сорбентів, здатні екранувати електромагнітне випромінювання. Коефіцієнтом екранування покриття більшим на 0,43 порівняно з стандартним покриттям.

3. На підставі отриманих результатів на лабораторному устаткуванні та з врахуванням технічних можливостей роботи промислового ультразвукового обладнання запропоновано сорбційну установку для очищення промивних стічних вод лінії цинкування з проектним об'ємом в 2 м^3 та питомою витратою електроенергії $\leq 7,2 \text{ кВт} \cdot \text{год}/\text{м}^3$.

3. На основі проведених досліджень розроблено інноваційну комплексну технологічну схему очищення гальванічних відходів лінії цинкування з удосконаленими методами феритизації та сорбції, яка забезпечила в порівнянні із традиційною: повторне використання очищеної води в системі оборотного водопостачання підприємства; зменшення негативного впливу на навколишнє середовище в результаті високого ступеня вилучення іонів заліза та цинку з токсичних рідких відходів; можливість вирішення проблеми одночасного очищення висококонцентрованих і промивних стічних вод, від сполук важких металів; отримання екологічно безпечних продуктів їх очищення прийнятних до утилізації; невисоку собівартість очищення; суттєву енергоефективність та ресурсоощадність процесу; здійснення автоматичного регулювання процесу.

4. Проведено техніко-економічну оцінку ефективності при реалізації комплексної технології очищення гальванічних відходів з урахуванням можливих варіантів. Показано економічну доцільність впровадження розробленої технології в результаті зменшення собівартості очищення гальванічних відходів більш, ніж на 50%.

5. Рекомендовано комплексну технологічну схему очищення промивних стічних вод лінії цинкування з впровадженням оборотної системи водопостачання. Використання очищеної води в розробленій технології зумовлює зменшення витрат на використання технічної води в промивних операціях на 80 %.

6. Розраховано передбачуваний економічний ефект від прибуткової утилізації продуктів очищення рідких гальванічних відходів, який сягає більш ніж 500 тис. грн на рік.

ЗАГАЛЬНІ ВИСНОВКИ

У дисертаційній роботі виконано комплексні дослідження з метою покращення якості очищення стічних вод гальванічних виробництв, які містять іони Zn^{2+} з використанням сорбентів – феромагнітних сполук заліза, одержаних з очищення відпрацьованих розчинів травлення сталі методом феритизації, а також з подальшим використанням відходів водоочищення в порошкових лакофарбових матеріалах.

1. На основі аналізу наукових публікацій і прикладних розробок у сфері водовідведення визначено сучасний стан та ефективність існуючих методів очищення стічних вод гальванічних виробництв від іонів важких металів. Розглянуто й проаналізовано недоліки та шляхи покращення сучасних феритизаційних і сорбційних методів очищення стічних води іонів важких металів, і зокрема, від цинку.

2. Досліджено очищення відпрацьованих травильних розчинів від іонів заліза удосконаленим методом феритизації. Експериментально визначено вплив швидкості аерації киснем повітря на ступінь вилучення іонів заліза з травильних розчинів при активації реакційної суміші термічною, електромагнітною та ультразвуковою обробкою. Встановлено, що найкращі результати очищення від заліза спостерігаються при швидкості аерації $0,06 \text{ дм}^3/\text{с}$ та тривалості процесу в 75 хв з термічною активацією реакційної суміші. При цьому залишкові концентрації Fe^{3ag} в розчині після феритизації не перевищують значення в $0,08 \text{ мг}/\text{дм}^3$ з ступенем очищення 99,99 %.

3. Отримано нові сорбційні матеріали з осадів очищення сірчаноокислих розчинів травлення сталевих виробів методом феритизації. Досліджено вплив фазового складу сорбентів на ступінь вилучення іонів цинку при різних умовах сорбції. Серед досліджених осадів найкращу сорбційну здатність має зразок, фазовий склад якого 61,3 % $\delta\text{-FeOON}$ та 38,7 % Fe_3O_4 в розчині з величиною $pH = 8$. Застосування цього сорбенту зменшує концентрацію іонів цинку до $2,4 \text{ мг}/\text{дм}^3$ при ступені очищення розчину 92,0 %.

4. Експериментально визначено вплив величини рН та ультразвуку на процес сорбційного вилучення іонів цинку з стічної води хімічно стійким сорбентом, який містить виключно фазу магенетиту. Встановлено, що найбільша сорбційна здатність досягнута при величині рН 10 із використанням ультразвуку. При цьому концентрація іонів цинку в очищеному розчині сягає $0,31 \text{ мг/дм}^3$ із ступенем очищення 98,9 %. Очищена таким чином вода відповідає вимогам щодо її повторного використання на гальванічному виробництві в промивних операціях, а також для скиду в центральну каналізаційну мережу для подальшого очищення на загальноміських очисних спорудах.

5. В результаті експериментальних даних показано, що найефективніший сорбційні властивості має магнітний сорбент для вилучення іонів цинку отриманий методом електроерозійного диспергування (ЕЕД). Встановлено, що збільшення швидкості механічного перемішування цього сорбенту у воді сприяє покращенню сорбційної здатності матеріалу. При швидкості 1200 об/хв досягається найменша концентрація іонів цинку в очищеному розчині $33,5 \text{ мг/дм}^3$.

6. Обґрунтовано і експериментально доведено доцільність застосування відпрацьованих сорбційних матеріалів в складі порошкових лакофарбових матеріалів. Встановлено, що введення в їх склад до 15 % мас. відпрацьованого сорбенту, як часткова заміна наповнювача сульфату барію сприяє підвищенню корозійної стійкості. Корозійна стійкість покриття відповідає класу С4 (високий) при забезпеченні середнього класу довговічності (М) від 7-ми до 15-ти років.

7. В результаті удосконалення методів феритизації та сорбції розроблено та науково обґрунтовано інноваційну комплексну технологічну схему очищення гальванічних відходів лінії цинкування, яка забезпечила в порівнянні із традиційною: повернення до 80 % очищеної води в систему оборотного водопостачання підприємства; отримання екологічно безпечних продуктів їх очищення прийнятних до утилізації; можливість вирішення

проблеми одночасного очищення висококонцентрованих і промивних стічних вод, від сполук важких металів.

8. Здійснено техніко-економічну оцінку ефективності при реалізації комплексної технології очищення гальванічних відходів. Показано економічну доцільність від впровадження розробленої інноваційної технології в результаті зменшення собівартості переробки рідких гальванічних відходів більш, ніж на 50 %.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

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. Jaspal D., Malviya A., Composites for Wastewater Purification: A Review. *Chemosphere*. 2020. № 246.125788.
3. Виноградов С.С. Промивні операції в гальванічному виробництві. Глобус. 2008. – 311 с.
4. European Environment Agency EEA Report No 23/2018 Industrial Waste Water Treatment Pressures on Environment. Available online: <https://www.eea.europa.eu/publications/industrial-waste-water-treatment-pressures> (accessed on 28 August 2022).
5. Ризо Е.Г. Расчет режимов водопотребления при промывке деталей в процессах гальванопокрытий и химобработки. Часть 1. Водопотребление промышленных предприятий. *Вода и экология*. 2000. №1. С.1 - 17.
6. Пляцук Л.Д., Мельник О. С. Аналіз технологій очищення гальванічних стоків в Україні. *Вісник СумДУ*. 2008. № 2. С. 51 – 56.
7. Ali I., Basheer A.A., Mbianda X.Y., Burakov A.,Grachev V., Graphene Based Adsorbents for Remediation of Noxious Pollutants from Wastewater. *Environ. Int.* 2019. №127. С. 160 – 180.
8. 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). С. 289 – 302.
9. Клименко М.О., Бедункова О.О. Кругообіг важких металів у водних екосистемах: монографія. Рівне: НУВГП. 2008. 216 с.
10. American Galvanizers Association (AGA). Protecting Steel for a Sustainable Future. <https://galvanizeit.org/about-aga>.
11. Ильин В.А. Цинкование, кадмирование, оловянирование и свинцевание. – Л.: Машиностроение. 1983. – 87 с.

12. Стічні води травильних відділень. Studfile. URL: <https://www.chem21.info/info/1627040/> (дата звернення 25.10.2021).
13. Комарова Л.Ф. Використання води на підприємствах та очистка стічних вод в різних ланках промисловості : навчальний посібник. Барнаул : АлтГТУ. 2010. 174 с.
14. Мельник Е.С. Оцінка екологічної небезпеки гальванічного виробництва (на прикладі ВАТ «Сумське МНВО імені Фрунзе». *Питання хімії та хімічної технології*. 2010. №1. С.183 – 188.
15. Донченко М.І., Фроленкова С.В. Екологічна безпека гальванотехніки. Ч. 1. Стічні води. Механічна та сорбційна очистка: навч. посіб. 2016. – 202 с.
16. Agarwal S. K. Heavy Metals Pollution. *APH Publishing Corporation*. 2009. – 270 с.
17. U.S. EPA. 2012. National analysis: The national biennial RCRA hazardous waste report (based on 2011 data). 2011. С. 448.
18. Держстат України, 1998-2020. Утворення та поводження з відходами I-IV класів небезпеки за категоріями матеріалів.
19. Demant V. Effiziente Edelmetall-Rückgewinnung aus Zosungen mittels Electrolyse. *Galvanotechnik*. 1991. Vol.82, No.2. С.581 – 584.
20. Yang X. et al. Surface functional groups of carbon-based adsorbents and their roles in the removal of heavy metals from aqueous solutions: a critical review. *Chem. Eng. J.* 2019. №366. С. 608 – 621.
21. Patent 4422943 US, IPC C 02 F 1/52. Method for precipitation of heavy metal sulfides / R. G. Fender et al. No 380815, 27.12.1983.
22. Запольський А. К., Мішкова-Клименко Н. А., Астрелін І. М., Брик М. Т., Гвоздяк П.І., Князькова Т. В. Фізико-хімічні основи технології очищення стічних вод. Підручник. – К.: Лібра. 2000. – 552 с.
23. Rahmati N. O., Pourafshari Chenar M. & Azizi Namaghi H. Recent trends of heavy metal removal from water/wastewater by membrane technologies. *J. Ind. Eng. Chem.* 2019. № 76. С. 17 – 38.

24. Paulino A. T. et al. Novel adsorbent based on silkworm chrysalides for removal of heavy metals from wastewaters. *J. Colloid Interface Sci.* 2006. № 301. C. 479 – 487.
24. Rahmati N. O., Pourafshari Chenar M. & Azizi Namaghi H. Removal of free active chlorine from synthetic wastewater by MEUF process using polyethersulfone/titania nanocomposite membrane. *Sep. Purif. Technol.* 2017. № 181. C. 213 – 222.
26. Huang J. et al. Repeating recovery and reuse of SDS micelles from MEUF retentate containing Cd^{2+} by acidification UF. *Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Asp.* 2017. № 520. C. 361 – 368.
27. Huda N., Nik B., Nik M., Mohamed S. & Aroua K. Removal of heavy metal ions from mixed solutions via polymer-enhanced ultrafiltration using starch as a water-soluble biopolymer. *Environ. Prog. Sustain. Energy.* 2015. № 34. C. 359 – 367.
28. Wang L. K., Chen J. P., Hung Y.-T. & Shammas N. K. Membrane and Desalination Technologies. *Membrane and Desalination Technologies.* 2011.vol. 13.
29. Jamil T. S., Mansor E. S., Abdallah H., Shaban A. M. & Souaya E. R. Novel anti fouling mixed matrix $\text{CeO}_2/\text{Ce}_7\text{O}_{12}$ nanofiltration membranes for heavy metal uptake. *J. Environ. Chem. Eng.* 2018. № 6. C. 3273 – 3282.
30. Ozaki H., Sharma K. & Saktaywin W. Performance of an ultra-low-pressure reverse osmosis membrane (ULPROM) for separating heavy metal: effects of interference parameters. *Desalination.* 20021.№ 44. C. 287 – 294.
31. Samaei S. M., Gato-Trinidad S. & Altaee A. Performance evaluation of reverse osmosis process in the post-treatment of mining wastewaters: Case study of Costerfield mining operations, Victoria, Australia. *J. Water Process Eng.* 2020. № 34. C.101 – 116.
32. He M. et al. Novel polydopamine/metal organic framework thin film nanocomposite forward osmosis membrane for salt rejection and heavy metal

removal. *Chem. Eng. J.* 2020. № 389, 124452.

33. Cui Y., Ge Q., Liu X.-Y. & Chung T.-S. Novel forward osmosis process to effectively remove heavy metal ions. *J. Memb. Sci.* 2014. № 467. C. 188 – 194.

34. Al-Amshawee S. et al. Electrodialysis desalination for water and wastewater: a review. *Chem. Eng. J.* 2020. № 380. 122231.

35. Min, K. J., Kim, J. H. & Park, K. Y. Characteristics of heavy metal separation and determination of limiting current density in a pilot-scale electrodialysis process for plating wastewater treatment. *Sci. Total Environ.* 2021. № 757. 143762.

36. Santos P. G., Scherer C. M., Fisch A. G. & Rodrigues M. A. S. Petrochemical wastewater treatment: water recovery using membrane distillation. *J. Clean. Prod.* 2020. № 267. 121985.

37. Qu D. et al. Experimental study of arsenic removal by direct contact membrane distillation. *J. Hazard. Mater.* 2009. № 163. C. 874 – 879.

38. Zaheri P., Mohammadi T., Abolghasemi H. & Ghannadi Maraghe M. Supported liquid membrane incorporated with carbon nanotubes for the extraction of Europium using. *Chem. Eng. Res. Des.* 2015. № 100, C. 81 – 88.

39. Jean E., Villemin D., Hlaibi M. & Lebrun L. Heavy metal ions extraction using new supported liquid membranes containing ionic liquid as carrier. *Sep. Purif. Technol.* 2018. № 201. C.1 – 9.

40. De Los Ríos, A. P. et al. On the selective separation of metal ions from hydrochloride aqueous solution by pertraction through supported ionic liquid membranes. *J. Memb. Sci.* 2013. № 444. C. 469 – 481.

41. Dąbrowski A., Hubicki Z., Podkościelny P. & Robens E. Selective removal of the heavy metal ions from waters and industrial wastewaters by ion-exchange method. *Chemosphere.* 2004. № 56. C. 91–106.

42. Kang S.-Y., Lee J.-U., Moon S.-H. & Kim K.-W. Competitive adsorption characteristics of Co^{2+} , Ni^{2+} , and Cr^{3+} by IRN-77 cation exchange resin in synthesized wastewater. *Chemosphere.* 2004. № 56. C.141 – 147.

43. Запольський А. К., Мішкова-Клименко Н. А., Астрелін І. М., Брик М.

Т., Гвоздяк П.І., Князькова Т. В. Фізико-хімічні основи технології очищення стічних вод. Підручник. – К.: Лібра, 2000. – 552 с.

44. Плящук Л.Д., Мельник О.С. Аналіз технологій очищення гальванічних стоків в Україні. *Вісник СумДУ*. 2008. №2. С.116 – 121.

45. Mazumder, A., Chowdhury, Z., Sen, D. & Bhattacharjee, C. Electric field assisted membrane separation for oily wastewater with a novel and cost-effective electrocoagulation and electroflotation enhanced membrane module (ECEFM). *Chem. Eng. Process. Process Intensif.* 2020.151.

46. Moussa D. T., El-Naas M. H., Nasser M. & Al-Marri M. J. A comprehensive review of electrocoagulation for water treatment: potentials and challenges. *J. Environ. Manag.* 2017. № 186, С. 24 – 41.

47. Зайцев Е.Д. Совершенствование метода гальванокоагуляции вредных примесей всточных водах промышленных предприятий. *Цветная металлургия*. 2000. №2. С. 45 – 51.

48. Василенко Л.О. Гальванокоагуляційне очищення промивних стічних вод, які містять хром. Автореферат дисертації на здобуття н.с. к.т.н., 2004, – К.: КНУБА.

49. Калюжный С.В. Методы очищения сточных вод: учебное пособие / под. ред. С.В. Калюжного. – М.: Мир, 2004. – 128 с.

50. Karnib M., Kabbani A., Holail H. & Olama Z. Heavy metals removal using activated carbon, silica and silica activated carbon composite. *Energy Procedia*. 2014. № 50. С. 113 – 120.

51. Krishna Kumar A. S., Jiang S. J. & Tseng W. L. Effective adsorption of chromium from aqueous solution using ionic liquid functionalized multiwalled carbon nanotubes as a super sorbent. *J. Mater. Chem.* 2015. A 3. С. 7044 – 7057.

52. Duan C., Ma T., Wang J. & Zhou Y. Removal of heavy metals from aqueous solution using carbon-based adsorbents: a review. *J. Water Process Eng.* 2020/ № 37. 101339.

53. Marciniak M., Goscianska J., Frankowski M. & Pietrzak R. Optimal synthesis of oxidized mesoporous carbons for the adsorption of heavy metal ions. *J. Mol. Liq.* 2019. № 276, C. 630 – 637.

54. Owalude S. O. & Tella A. C. Removal of hexavalent chromium from aqueous solutions by adsorption on modified groundnut hull. Beni-Suef Univ. *J. Basic Appl. Sci.* 2016. № 5, C. 377 – 388.

55. Ngah W. S. W. & Fatinathan S. Adsorption of Cu(II) ions in aqueous solution using chitosan beads, chitosan-GLA beads and chitosan-alginate beads. *Chem. Eng. J.* 2008. № 143, C. 62 – 72.

56. Upadhyay U., Sreedhar I., Singh S. A., Patel C. M. & Anitha K. L. Recent advances in heavy metal removal by chitosan based adsorbents. *Carbohydr. Polym.* 2021. № 251. 117000.

57. Vakili M. et al. Novel crosslinked chitosan for enhanced adsorption of hexavalent chromium in acidic solution. *Chem. Eng. J.* 2018. № 347. C. 782 – 790.

58. Refaat Alawady A., Ali Alshahrani A., Ali Aouak T. & Mohamed Alandis N. Polysulfone membranes with CNTs/Chitosan biopolymer nanocomposite as selective layer for remarkable heavy metal ions rejection capacity. *Chem. Eng. J.* 2020. № 388. 124267.

59. Li Y., Li L. & Yu J. Applications of zeolites in sustainable. *Chem. Chem.* 2017. № 3. C. 928 – 949.

60. Liu L. et al. Preparation and characterization of chitosan/graphene oxide composites for the adsorption of Au(III) and Pd(II). *Talanta.* 2012. № 93. C. 350 – 357.

61. Zhang T. et al. Removal of heavy metals and dyes by clay-based adsorbents: from natural clays to 1D and 2D nano-composites. *Chem. Eng. J.* 2020.127574.

62. Alshameri A. et al. Understanding the role of natural clay minerals as effective adsorbents and alternative source of rare earth elements: adsorption operative parameters. *Hydrometallurgy.* 2019. № 185. C.149 – 161.

63. Hao S. et al. Optimal synthesis of amino-functionalized mesoporous silicas for the adsorption of heavy metal ions. *Microporous Mesoporous Mater.* 2016. № 236. С. 250 – 259.

64. Costa H. P. de S. da Silva M. G. C. & Vieira M. G. A. Biosorption of aluminum ions from aqueous solutions using non-conventional low-cost materials: a review. *J. Water Process Eng.* 2021. № 40. 101925.

65. Abdel Maksoud M. I. A. et al. Insight on water remediation application using magnetic nanomaterials and biosorbents. *Coord. Chem. Rev.* 2020. № 403, 213096.

66. Ai T., Jiang X., Liu Q., Lv L. & Wu H. Daptomycin adsorption on magnetic ultrafine wood-based biochars from water: kinetics, isotherms, and mechanism studies. *Bioresour. Technol.* 2019. № 273. С. 8 – 15.

67. Gupta V. K., Ali I., Saleh T. A., Siddiqui M. N. & Agarwal S. Chromium removal from water by activated carbon developed from waste rubber tires. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 2013. № 20. С. 1261 – 1268.

68. Jamshidifard S. et al. Incorporation of UiO-66-NH₂ MOF into the PAN/chitosan nanofibers for adsorption and membrane filtration of Pb(II), Cd(II) and Cr(VI) ions from aqueous solutions. *J. Hazard. Mater.* 2019. № 368. С. 10 – 20.

69. Zhang Y. et al. Insight into the efficient co-removal of Cr(VI) and Cr(III) by positively charged UiO-66-NH₂ decorated ultrafiltration membrane. *Chem. Eng. J.* 2021. № 404. 126546.

70. Пат. № 102154 UA. Спосіб утилізації кислих залізовмісних розчинів. МКП С09С 1/22 / Василенко І. А., Куманьов С. О.; заявники та власники патенту Василенко І. А., Куманьов С. О. – № а201112825; заявл. 01.11.2011; опубл. 10.06.2013, Бюл. № 11. – 6с.

71. Другов Ю.С. Экологическая аналитическая химия, 2000. – 432 с.

72. Пат. № 99538 UA. Спосіб одержання чорного залізооксидного пігменту. МКП С09С 1/22, 1/24, 1/62, 3/06 / Василенко І. А., Чиванов В. Д., Бордунова О. Д.; заявники та власники патенту Василенко І. А., Чиванов В. Д.,

Бордунова О. Д. – № 201101341; заявл. 07.02.2011; опубл. 27.08.2012, Бюл. № 16. – 8 с.

73. Пантелят Г.С., Ефремов А.Б. Очистка сточных вод гальванических и травильных отделений металлургических и машиностроительных заводов. *Науковий вісник будівництва* – Харків: ХДТУБА, ХОТВ АБУ. 2006. Вип. 35. С. 209 – 212.

74. Barrado E., Rieto F., Garay F.J. Characterization of nickel-bearing ferrites obtained as byproducts of hydrochemical wastewater purification processes. *In: Electrochimica Acta*. 2002. vol.47, is.22 – 23. С. 1959 – 1965.

75. Tua Yao-Jen, Chang Chien-Kuei, Youa Chen-Feng, Treatment of complex heavy metal wastewater using a multi-staged ferrite process. *Journal of Hazardous Materials*. 2012. № 209 – 210. С. 379 – 384.

76. Пат. 2220110 Рос. Федерация. № 2001126115/15. Электроимпульсный способ очищения воды / Левченко Ю.В., Левченко В.Ф. заявл. 26.09.2001; опубл. 27.12.2003, Бюл. № 13. – с. 5.

77. Petcharoen K., Sirivat A. Synthesis and characterization of magnetite nanoparticles via the chemical co-precipitation method. *Mater. Sci. Eng. B*. 2012. № 177. С. 421– 427.

78. Tu Y.-J., You C.F. , Chang C.K. , Chen M.H. Application of magnetic nano-particles for phosphorus removal/recovery in aqueous solution. *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* 2015. № 4. С.148 –154.

79. Hou Y. , Yu J., Gao S. Solvothermal reduction synthesis and characterization of superparamagnetic magnetite nanoparticles. *J. Mater. Chem.* 2003. № 13. С. 1983 – 1987.

80. Zhao F., Zhang, B., Feng L. Preparation and magnetic properties of magnetite nanoparticles. *Mater. Lett.* 2012. № 68. С. 112 – 114.

81. Lakshmanan R., Okoli C., Boutonnet M., JäråsS. , Rajarao G.K. Microemulsion prepared magnetic nanoparticles for phosphate removal: Time efficient studies. *J. Environ. Chem. Eng.* 2014. №2. С. 185 – 189.

82. Es'haghzade Z., Pajootan E., Bahrami H., Arami M. Facile synthesis of Fe_3O_4 nanoparticles via aqueous based electrochemical route for heterogeneous electro-Fenton removal of azo dyes. *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* 2017. № 71. C. 91–105.

83. Miao F., Hua W., Hu L., Huang K. Magnetic Fe_3O_4 nanoparticles prepared by a facile and green microwave-assisted approach. *Mater. Lett.* 2011. № 65. C. 1031–1033.

84. Li Q., Yang F., Zhang J., Zhou C. Magnetic $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MnO}_2$ core-shell nanocomposite for removal of heavy metals from wastewater. *SN Appl. Sci.* 2020. № 2. 1375.

85. 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. C. 3699 – 3704.

86. Jung K.-W., Choi B.H., Jeong T.-U., Ahn K.-H. Facile synthesis of magnetic biochar/ Fe_3O_4 nanocomposites using electromagnetization technique and its application on the removal of acid orange 7 from aqueous media. *Bioresour. Technol.* 2016. № 220. C. 672 – 676.

87. Meral K., Metin Ö. Graphene oxide-magnetite nanocomposite as an efficient and magnetically separable adsorbent for methylene blue removal from aqueous solution. *Turk. J. Chem.* 2014. № 38. C. 775 – 782.

88. Li Y., Wu M., Zhang X. Synthesis of magnetic lignin-based hollow microspheres: A highly adsorptive and reusable adsorbent derived from renewable resources. *ACS Sustain. Chem. Eng.* 2016. № 4. C. 5523 – 5532.

89. Nata I.F., Wicakso D.R., Ramadhani D. Selective adsorption of Pb(II) ion on amine-rich functionalized rice husk magnetic nanoparticles biocomposites in aqueous solution. *J. Environ. Chem. Eng.* 2020. № 8. 104339.

90. Charpentier T.V.J., Neville A., Richardson T. Preparation of magnetic carboxymethylchitosan nanoparticles for adsorption of heavy metal ions. *ACS Omega.* 2016. № 1. C. 77 – 83.

91. Lee P.L., Sun Y.C., Ling Y.C. Magnetic nano-adsorbent integrated with lab-on-valve system for trace analysis of multiple heavy metals. *J. Anal. At. Spectrom.* 2009. № 24. С. 320 – 327.
92. Huang S., Xu, J., Ouyang G. Synthesis and application of magnetic molecularly imprinted polymers in sample preparation. *Anal. Bioanal. Chem.* 2018. № 410. С. 3991 – 4014.
93. Meteku B.E., Huang J., Yan Z. Magnetic metal-organic framework composites for environmental monitoring and remediation. *Coord. Chem. Rev.* 2020. № 413. 213261.
94. Minh P.T., Lebedeva O.E. Adsorption properties of a magnetite composite with coffee waste. *Russ. J. Phys. Chem. A.* 2018. № 92. С. 2044 – 2047.
95. Донцова Т.А. Металоксидні наноматеріали і нанокompозити екологічного призначення : монографія / Т.А. Донцова. – Київ : «Політехніка». 2021. – 323 с.
96. 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.
97. Tang S.C.N., Lo I.M.C. Magnetic Nanoparticles: Essential Factors for Sustainable Environmental Applications. *Water Res.* 2013. № 47. С. 2613 –2632.
98. Tadic M., Trpkov D., Panjan M. Hydrothermal Synthesis of Hematite (α -Fe₂O₃) Nanoparticle Forms: Synthesis Conditions, Structure, Particle Shape Analysis, Cytotoxicity and Magnetic Properties. *J. Alloy. Compd.* 2019. № 792. С. 599 – 609.
99. Gurmen S., Ebin B. Production and Characterization of the Nanostructured Hollow Iron Oxide Spheres and Nanoparticles by Aerosol Route. *J. Alloy. Compd.* 2010. № 492. С. 585 – 589.
100. Zia M., Phull A.R., Ali J.S. Challenges of Iron Oxide Nanoparticles. *Powder Technol.* 2016. № 7. С. 49 – 67.
101. 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.

102. 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. C. 111 – 122.

103. Ain Q.-U., Farooq M.U., Jalees M.I. Application of Magnetic Graphene Oxide for Water Purification: Heavy Metals Removal and Disinfection. *J. Water Process Eng.* 2020. № 33. 101044.

104. Song J., Kong H., Jang J. Adsorption of Heavy Metal Ions from Aqueous Solution by Polyrhodanine-Encapsulated Magnetic Nanoparticles. *J. Colloid Interface Sci.* 2011. № 359. C. 505 – 511.

105. Nassar N.N. Rapid Removal and Recovery of Pb (II) from Wastewater by Magnetic Nanoadsorbents. *J. Hazard. Mater.* 2010. № 184. C. 538 – 546.

106. Kalantari K., Ahmad M.B.,Khandanlou R. Rapid and High Capacity Adsorption of Heavy Metals by Fe₃O₄/Montmorillonite Nanocomposite Using Response Surface Methodology: Preparation, Characterization, Optimization, Equilibrium Isotherms, and Adsorption Kinetics Study. *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* 2015. № 49. C. 192 – 198.

107. Pang Y., Zeng G., Xie G. PEI-Grafted Magnetic Porous Powder for Highly Effective Adsorption of Heavy Metal Ions. *Desalination.* 2011. № 281.C. 278 – 284.

108. Ge F., Li M.M., Ye H., Zhao B.X. Effective Removal of Heavy Metal Ions Cd²⁺, Zn²⁺, Pb²⁺, Cu²⁺ from Aqueous Solution by Polymer-Modified Magnetic Nanoparticles. *J. Hazard. Mater.* 2012. № 211–212. C. 366 – 372.

109. Roy A., Bhattacharya J., Removal of Cu (II), Zn (II) and Pb (II) from Water Using Microwave-Assisted Synthesized Maghemite Nanotubes. *Chem. Eng. J.* 2012. № 211–212. C. 493 – 500.

110. Karami H. Heavy Metal Removal from Water by Magnetite Nanorods. *Chem. Eng. J.* 2013. № 219. C. 209 – 216.

111. Ren Y., Abbood H.A., He F., Peng H., Huang K. Magnetic EDTA-Modified Chitosan/SiO₂/Fe₃O₄ Adsorbent: Preparation, Characterization, and Application in Heavy Metal Adsorption. *Chem. Eng. J.* 2013. № 226. C. 300 – 311.
112. Xu Y., Zhou Y., Li R. Simultaneous Fluorescence Response and Adsorption of Functionalized Fe₃O₄@SiO₂ Nanoparticles to Cd²⁺, Zn²⁺ and Cu²⁺. *Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Asp.* 2014. № 459. C. 240 – 246.
113. Ahmadi A., Heidarzadeh S.,.....Harouni H.A. Optimization of Heavy Metal Removal from Aqueous Solutions by Maghemite (γ -Fe₂O₃) Nanoparticles Using Response Surface Methodology. *J. Geochem. Explor.* 2014. № 147. C.151 – 158.
114. Souda P., Sreejith L. Magnetic Hydrogel for Better Adsorption of Heavy Metals from Aqueous Solutions. *J. Environ. Chem. Eng.* 2015. № 3. C. 1882 – 1891.
115. Moradinasab S., Behzad M. Removal of Heavy Metals from Aqueous Solution Using Fe₃O₄ Nanoparticles Coated with Schiff Base Ligand. *Desalin. Water Treat.* 2016. № 57. C. 4028 – 4036.
116. Bao S., Tang L., Liu Y. Highly Selective Removal of Zn (II) Ion from Hot-Dip Galvanizing Pickling Waste with Amino-Functionalized Fe₃O₄@SiO₂ Magnetic Nano-Adsorbent. *J. Colloid Interface Sci.* 2016. № 462. C. 235 – 242.
117. Habila M.A., Alothman Z.A.,Soylak M. Synthesis and Application of Fe₃O₄@SiO₂@TiO₂ for Photocatalytic Decomposition of Organic Matrix Simultaneously with Magnetic Solid Phase Extraction of Heavy Metals Prior to ICP-MS Analysis. *Talanta.* 2016. № 154.C. 539 – 547.
118. Zhao J., Liu J.,.....Cui F. Highly Efficient Removal of Bivalent Heavy Metals from Aqueous Systems by Magnetic Porous Fe₃O₄-MnO₂: Adsorption Behavior and Process Study. *Chem. Eng. J.* 2016. № 304. C. 737 – 746.
119. Guo S., Jiao P., Gao W. Synthesis of Magnetic Bioadsorbent for Adsorption of Zn (II), Cd (II) and Pb (II) Ions from Aqueous Solution. *Chem. Eng. Res. Des.* 2017. № 126. C. 217 – 231.
120. Jin S., Park B.C., Kim Y.K. Effect of the Magnetic Core Size of Amino-Functionalized Fe₃O₄-Mesoporous SiO₂ Core-Shell Nanoparticles on the

Removal of Heavy Metal Ions. *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* 2017. № 531. C. 133 – 140.

121. Ramutshatsha-Makhwedzha D., Ngila J.C., Ndungu P.G., Nomngongo P.N. Ultrasound Assisted Adsorptive Removal of Cr, Cu, Al, Ba, Zn, Ni, Mn, Co and Ti from Seawater Using $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-PAN}$ Nanocomposite: Equilibrium Kinetics. *J. Mar. Sci. Eng.* 2019. № 7. 133.

122. Xu H., Yuan H., Yu J., Lin S. Study on the Competitive Adsorption and Correlational Mechanism for Heavy Metal Ions Using the Carboxylated Magnetic Iron Oxide Nanoparticles (MNPs-COOH) as Efficient Adsorbents. *Appl. Surf. Sci.* 2019. № 473. C. 960 – 966.

123. Asadi R., Abdollahi H., Gharabaghi M., Boroumand Z. Effective Removal of Zn (II) Ions from Aqueous Solution by the Magnetic MnFe_2O_4 and CoFe_2O_4 Spinel Ferrite Nanoparticles with Focuses on Synthesis, Characterization, Adsorption, and Desorption. *Adv. Powder Technol.* 2020. № 31. C. 1480 – 1489.

124. Li G., Zhao Z., Liu J., Jiang G. Effective Heavy Metal Removal from Aqueous Systems by Thiol Functionalized Magnetic Mesoporous Silica. *J. Hazard. Mater.* 2011. № 192. C. 277 – 283.

125. 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.

126. Samchenko D.M., Kochetov G.M., Derecha D.O., Skirta Y.B. Sustainable approach for galvanic waste processing by energy-saving ferritization with AC-magnetic field activation. *Cogent Engineering.* 2022. №9 (1), 2143072.

127. 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). C. 21 – 28.

128. Samchenko D., Kochetov G., Trach Y., Chernyshev D., Kravchuk A. Influence of Technological Factors on the Formation and Transformation of Iron-

Containing Phases in the Process of Ferritization of Exhausted Etching Solutions. *Metallofizika i Noveishie Tekhnologii. Water (Switzerland)*. 2024, 16(8), 1085.

129. Halbedel B., Prikhna T., Monastyrov M. Iron oxide nanopowder synthesized by electroerosion dispersion (EED) - properties and potential for microwave applications. *Current Appl. Phys.*, 2018. № 11. С. 1410 – 1414.

130. Kochetov G., Prikhna T., D. Samchenko,Moshchil, A. Mamalis Resource-efficient ferritization treatment for concentrated wastewater from electroplating production with aftertreatment by nanosorbents. *Nanotechnology Perceptions*, 2021. № 17, С. 9 -18.

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

132. Roy A., Bhattacharya J. Removal of Cu (II), Zn (II) and Pb (II) from Water Using Microwave-Assisted Synthesized Maghemite Nanotubes. *Chem. Eng. J.* 2012, № 211–212. С. 493 – 500.

133. 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.

134. Lutsev L.V. Microwave Properties of Granular Amorphous Carbon Films with Cobalt Nanoparticles. *Journal of Applied Physics*. 2005. vol. 97(10). С. 234 – 239.

135. Süss D. Time resolved micromagnetics using a preconditioned time integration method. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 2002. Vol. 248. С. 298 – 311.

136. Чубукін О.С. Отримання багат шарового радіо поглинаючих покриття на основі феритів з використанням генетичного алгоритму оптимізації ефективної поверхні розсіювання електромагнітних хвиль в діапазоні частот 8 – 12 ГГц. *Системи озброєння і військова техніка*. 2019. № 2(58). С. 132 – 142.

137. Özgür Ü., Alivov Y., Morkoç H. Microwave ferrites, part 1: fundamental properties. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*. 2009. Vol. 20. С.789 – 834.

138. Сердюк В., Христич О., Лемешев М. Бетони з підвищеними радіаційно-захисними властивостями. Вінницький національний технічний університет, 2020.

139. Boy C., Wolfgang A. H., Chi-Huey W., and Horst-Werner Z.. *Catalysis from A to Z. A Concise Encyclopedia*. Fourth, Completely Revised and Enlarged Edition. Wiley-VCH. 2013. С. 2488 p.

140. Колодько А. Вивчення стійкості відходів очищення промислових стічних вод у складі лужних цементів. Проблеми водопостачання, водовідведення та гідраліки. 2017. Вип. 28. С. 180 –186.

141. Krivenko P. Utilization of industrial waste water treatment residues in alkali activated cement and concretes. *Key Engineering Materials*. 2018. №761. С. 35 – 38.

142. Caza P., Rodrigo D. and Pamela V. Implications of Spraying Powder Paint Lecture Notes in Networks and Systems. 2023. Vol. 619 LNNS. С. 455 - 467.

143. Larson C. Some structural aspects and future challenges for the global surface finishing industry. *Transactions of the Institute of Metal Finishing*. 2022. Vol. 100. С. 181 – 184.

144. Gots V.I., Lastivka O.V. and Tymoshenko S.A. Fillers for modification of polyester powder coating. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering* 2020. vol. 907. 0120511.

145. Goz V., Lastivka O. and Shilyuk P. Corrosion resistance of polyester powder coatings using fillers of various chemical nature. *Key Engineering Materials*. 2020. Vol. 864 KEM. С.115 – 121.

146. Набиванець Б.Й. Аналітична хімія природного середовища / Б.Й. Набиванець, В.В. Сухан, Л.В. Калабіна – К. :Либідь, 1996. – 201 с.

СПИСОК ПУБЛІКАЦІЙ ЗДОБУВАЧА

Статті у наукових виданнях, що включені до міжнародних наукометричних баз (Scopus)

1. Anastasia Sosedko, Dmitry Samchenko, Usuwanie jonów Zn^{2+} ze ścieków stosowanie sorbentów zawierających żelazo / Removal of Zn^{2+} ions from wastewater using iron-containing sorbents, 2024, pp. 26–30. <https://doi.org/10.15199/17.2024.10.4>.

Статті у наукових фахових виданнях України

2. Дмитро Самченко, Микола Монастир'юв, Геннадій Кочетов, Анастасія Снитко, Богдан Ємчура. Дослідження очищення стічних вод від іонів Zn^{2+} наносорбентом, який отримано методом електроерозійного диспергування. Проблеми водопостачання, водовідведення та гідравліки. К.: КНУБА, 2021, вип.36. С. 56-61. <https://doi.org/10.32347/2524-0021.2021.36>.

3. Снитко А., Кочетов Г., Самченко Д., Ластівка О., Мегеть В., Дереча Д. Утилізація відпрацьованих наносорбентів, отриманих під час очищення стічних вод від іонів Ni^{2+} в складі порошкових лакофарбових матеріалів Проблеми водопостачання, водовідведення та гідравліки. К.: КНУБА, 2022, вип.41. С. 76-83. <https://doi.org/10.32347/2524-0021.2022.41>.

4. А. Пузанов, Д. Самченко, Г. Кочетов, А. Соседко, Б. Ємчура. Дослідження очищення промивних стічних вод від іонів цинку магнітними сорбентами. Проблеми водопостачання, водовідведення та гідравліки. К.: КНУБА, 2023, вип. 43. С. 64-73. <https://doi.org/10.32347/2524-0021.2023.43.64-73>.

5. Анастасія Соседко, Геннадій Кочетов РОЗРОБКА КОМПЛЕКСНОЇ ОЧИЩЕННЯ СТІЧНИХ ВОД ЛІНІЇ ЦИНКУВАННЯ ГАЛЬВАНІЧНИХ ВИРОБНИЦТВ. Проблеми водопостачання, водовідведення та гідравліки. К.: КНУБА, 2024, вип. 48. С. 76-86. <https://doi.org/10.32347/2524-0021.2024.48.77->

87.

Наукові праці, які засвідчують апробацію матеріалів дисертації

7. А. Снитко, Г. Кочетов, М. Монастирьов Комплексне очищення стічних вод гальванічних виробництв з використанням магнітних наносорбентів. III Міжнародній науково-практичній конференції «Екологія. Ресурси. Енергія», Київ: КНУБА 23-25 листопада 2022. - с. 31.

8. Анастасія Соседко, Андрій Пузанов, Геннадій Кочетов Дослідження очищення стічних вод від іонів цинку феромагнітними сорбентами. Міжнародна науково-практичній конференції «Екологія. Ресурси. Енергія», Київ: КНУБА 22-24 листопада 2023. - с. 30.

9. 27th International Symposium “Environment and Industry” SIMI 2024 (September 19-20, 2024, Constanta, Romania).

10. Міжнародній науково-практичній конференції «Чиста вода. Фундаментальні, прикладні та промислові аспекти » (9-10 листопада, 2023, Київ).

Авторські свідоцтва, дипломи, патенти.

11. Подано заяву про видачу патенту на винахід № а 2024 03636 Соседко А. Г., Кочетов Г.М., Чернишев Д. О., Самченко Д. М. Спосіб очищення стічних вод від іонів цинку (II) магнітним сорбентом на мінеральній основі.

АКТ

випробування зразків лакофарбових порошкових покриттів із залізовмісними наповнювачами відпрацьованих сорбентів

Ми, що нижче підписалися, представники від Київського національного університету будівництва і архітектури та ТОВ «Lacover» склали цей акт про випробування зразків лакофарбових порошкових покриттів із залізовмісними наповнювачами, які були отримані в дослідженнях аспірантки Соседко А.Г. в рамках виконання дисертаційної роботи «Комплексне очищення стічних вод промислових виробництв з використанням наносорбентів».

Композитні покриття виготовлені на основі Cylcoat 2618-3, карбоксилвмісної поліефірної смоли Alpex. Для інтенсифікації полімеризації використовувався затверджувач гідроксиалкіламід (НАА). Крім традиційних пігментів, полімерна матриця містить 15 мас.% відпрацьованого сорбенту, отриманого з осадів очищення сірчанокислних розчинів травлення сталевих виробів методом феритизації. Для забезпечення покривності поверхні металевих зразків в досліджуваних порошкових системах було обрано білий пігмент у вигляді діоксиду титану (TiO₂).

Покриття було нанесено на металеві пластини розміром 30 см × 15 см за допомогою пістолета-розпилювача. Полімеризація покриття відбувалась при 170–200°C. Товщина покриття 180 мкм.

Корозійну стійкість покриттів перевіряли згідно з ДСТУ ISO 9227:2015 «Випробування на корозію в штучних атмосфера. Випробування соляним туманом».

Отримані результати наведено в таблиці 1.

Таблиця 1. Результати корозійної стійкості порошкових покриттів

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

Результати вимірювання ефективності екранування отриманими матеріалами електромагнітного поля частотою 3,3 ГГц приведено в таблиці 2.

Таблиця 2. Ефективність екранування покриттями електромагнітного поля

Найменування наповнювачів	Характеристики покриттів				
	Втрати на вершині резонансної кривої, IL (дБ)	Навантажена добротність, Q ₁	Добротність резонатору, Q ₀	Добротність зразка, Q _{зразка}	Нормовані втрати у зразках, P _n /P ₀
BaSO ₄	-26,433	7591,7	7971,8	9202,4	1
BaSO ₄ ; відпрацьований сорбент	-29,184	5591,1	5792,3	6415,6	1,43

Висновки:

1. Введення до складу порошкового покриття відпрацьованого сорбенту сприяє підвищенню його екрануючих властивостей щодо електромагнітного випромінювання на

частоті 3,3 ГГц, що підтверджується збільшенням загасання випромінювання з -26,433 дБ (контрольний зразок) до -29,184 дБ.

2. Покриття з відпрацьованим сорбентом демонструє вищу корозійну стійкість у порівнянні з традиційним покриттям на основі сульфату барію, що підтверджується зменшенням ширини корозії металу з 5,5 мм (контрольний зразок) до 3,5 мм. Покриття з відпрацьованим сорбентом належить до вищого класу корозійної стійкості (С4 – високий), тоді як контрольний зразок має середній клас стійкості (С3).

3. Отримані результати підтверджують перспективність використання отриманого порошкового покриття для підвищеного захисту від електромагнітного випромінювання та корозійного впливу в агресивних середовищах.

Від головний технолог
ТОВ «Лаковер»



Олесь ЛАСТІВКА

Від КНУБА
докт. техн. наук, професор

Геннадій КОЧЕТОВ

аспірантка

Анастасія СОСЕДКО

Результати математичної обробки експериментальних даних

Таблиця Б.1 – Результати математичної обробки даних методом варіаційної статистики

Номер рисунок	Величина, що досліджується	Одиниці вимірювання	ΔX_i	$E_x, \%$
1	2	3	4	5
Рисунок 3.1	[Fe2+]	мг/дм ³	0,27	0,185
Рисунок 3.1	[Fe2+]	мг/дм ³	0,08	0,055
Рисунок 3.1	[Fe2+]	мг/дм ³	0,19	0,129
Рисунок 3.1	[Fe2+]	мг/дм ³	0,23	0,173
Рисунок 3.1	[Fe2+]	мг/дм ³	0,18	0,137
Рисунок 3.1	[Fe2+]	мг/дм ³	0,05	0,035
Рисунок 3.1	[Fe2+]	мг/дм ³	0,49	0,692
Рисунок 3.1	[Fe2+]	мг/дм ³	0,17	0,248
Рисунок 3.1	[Fe2+]	мг/дм ³	0,31	0,443
Рисунок 3.1	[Fe2+]	мг/дм ³	0,14	0,542
Рисунок 3.1	[Fe2+]	мг/дм ³	0,11	0,442
Рисунок 3.1	[Fe2+]	мг/дм ³	0,03	0,100
Рисунок 3.1	[Fe2+]	мг/дм ³	0,02	0,259
Рисунок 3.1	[Fe2+]	мг/дм ³	0,02	0,180
Рисунок 3.1	[Fe2+]	мг/дм ³	0,01	0,0784
Рисунок 3.1	[Fe2+]	мг/дм ³	1,03	0,079
Рисунок 3.1	[Fe2+]	мг/дм ³	0,15	0,012
Рисунок 3.1	[Fe2+]	мг/дм ³	0,88	0,068
Рисунок 3.1	[Fe2+]	мг/дм ³	1,21	0,254
Рисунок 3.1	[Fe2+]	мг/дм ³	0,02	0,003
Рисунок 3.1	[Fe2+]	мг/дм ³	1,19	0,250
Рисунок 3.1	[Fe2+]	мг/дм ³	0,45	0,155
Рисунок 3.1	[Fe2+]	мг/дм ³	0,20	0,072
Рисунок 3.1	[Fe2+]	мг/дм ³	0,65	0,227
Рисунок 3.1	[Fe2+]	мг/дм ³	0,49	0,353
Рисунок 3.1	[Fe2+]	мг/дм ³	0,15	0,109
Рисунок 3.1	[Fe2+]	мг/дм ³	0,34	0,243
Рисунок 3.1	[Fe2+]	мг/дм ³	0,29	0,748
Рисунок 3.1	[Fe2+]	мг/дм ³	0,01	0,033
Рисунок 3.1	[Fe2+]	мг/дм ³	0,28	0,715
Рисунок 3.1	[Fe2+]	мг/дм ³	0,50	0,020
Рисунок 3.1	[Fe2+]	мг/дм ³	18,67	0,773
Рисунок 3.1	[Fe2+]	мг/дм ³	19,15	0,793

1	2	3	4	5
Рисунок 3.1	[Fe2+]	мг/дм ³	7,72	0,628
Рисунок 3.1	[Fe2+]	мг/дм ³	0,03	0,012
Рисунок 3.1	[Fe2+]	мг/дм ³	1,59	0,129
Рисунок 3.1	[Fe2+]	мг/дм ³	1,28	0,179
Рисунок 3.1	[Fe2+]	мг/дм ³	0,87	0,122
Рисунок 3.1	[Fe2+]	мг/дм ³	0,41	0,057
Рисунок 3.1	[Fe2+]	мг/дм ³	0,88	0,217
Рисунок 3.1	[Fe2+]	мг/дм ³	0,47	0,116
Рисунок 3.1	[Fe2+]	мг/дм ³	1,35	0,332
Рисунок 3.1	[Fe2+]	мг/дм ³	0,89	0,306
Рисунок 3.1	[Fe2+]	мг/дм ³	0,15	0,050
Рисунок 3.1	[Fe2+]	мг/дм ³	0,75	0,256
Рисунок 3.1	[Fe2+]	мг/дм ³	0,50	0,091
Рисунок 3.1	[Fe2+]	мг/дм ³	0,01	0,002
Рисунок 3.1	[Fe2+]	мг/дм ³	0,49	0,089
Рисунок 3.1	[Fe2+]	мг/дм ³	0,75	0,195
Рисунок 3.1	[Fe2+]	мг/дм ³	0,25	0,066
Рисунок 3.1	[Fe2+]	мг/дм ³	0,49	0,128
Рисунок 3.1	[Fe2+]	мг/дм ³	1,47	0,112
Рисунок 3.1	[Fe2+]	мг/дм ³	0,13	0,010
Рисунок 3.1	[Fe2+]	мг/дм ³	1,33	0,102
Рисунок 3.1	[Fe2+]	мг/дм ³	2,19	0,081
Рисунок 3.1	[Fe2+]	мг/дм ³	0,37	0,014
Рисунок 3.1	[Fe2+]	мг/дм ³	1,81	0,067
Рисунок 3.1	[Fe2+]	мг/дм ³	1,66	0,129
Рисунок 3.1	[Fe2+]	мг/дм ³	0,55	0,043
Рисунок 3.1	[Fe2+]	мг/дм ³	1,11	0,086
Рисунок 3.2	[Fe2+]	мг/дм ³	0,39	0,183
Рисунок 3.2	[Fe2+]	мг/дм ³	0,12	0,058
Рисунок 3.2	[Fe2+]	мг/дм ³	0,27	0,125
Рисунок 3.2	[Fe2+]	мг/дм ³	0,12	0,083
Рисунок 3.2	[Fe2+]	мг/дм ³	0,06	0,043
Рисунок 3.2	[Fe2+]	мг/дм ³	0,06	0,039
Рисунок 3.2	[Fe2+]	мг/дм ³	0,12	0,086
Рисунок 3.2	[Fe2+]	мг/дм ³	0,04	0,024
Рисунок 3.2	[Fe2+]	мг/дм ³	0,08	0,061
Рисунок 3.2	[Fe2+]	мг/дм ³	0,10	0,082
Рисунок 3.2	[Fe2+]	мг/дм ³	0,04	0,035
Рисунок 3.2	[Fe2+]	мг/дм ³	0,06	0,047
Рисунок 3.2	[Fe2+]	мг/дм ³	0,14	0,119
Рисунок 3.2	[Fe2+]	мг/дм ³	0,07	0,058
Рисунок 3.2	[Fe2+]	мг/дм ³	0,07	0,061

1	2	3	4	5
Рисунок 3.2	[Fe2+]	мг/дм ³	0,38	0,127
Рисунок 3.2	[Fe2+]	мг/дм ³	0,14	0,048
Рисунок 3.2	[Fe2+]	мг/дм ³	0,23	0,078
Рисунок 3.2	[Fe2+]	мг/дм ³	13,00	9,438
Рисунок 3.2	[Fe2+]	мг/дм ³	12,34	8,959
Рисунок 3.2	[Fe2+]	мг/дм ³	10,62	8,199
Рисунок 3.2	[Fe2+]	мг/дм ³	9,24	7,133
Рисунок 3.2	[Fe2+]	мг/дм ³	8,67	6,701
Рисунок 3.2	[Fe2+]	мг/дм ³	3,76	3,096
Рисунок 3.2	[Fe2+]	мг/дм ³	3,54	2,915
Рисунок 3.2	[Fe2+]	мг/дм ³	2,89	2,380
Рисунок 3.2	[Fe2+]	мг/дм ³	0,50	0,220
Рисунок 3.2	[Fe2+]	мг/дм ³	3,20	1,413
Рисунок 3.2	[Fe2+]	мг/дм ³	2,72	1,202
Рисунок 3.2	[Fe2+]	мг/дм ³	3,57	0,149
Рисунок 3.2	[Fe2+]	мг/дм ³	4,27	3,513
Рисунок 3.2	[Fe2+]	мг/дм ³	6,77	0,283
Рисунок 3.2	[Fe2+]	мг/дм ³	11,24	8,160
Рисунок 3.2	[Fe2+]	мг/дм ³	10,51	7,630
Рисунок 3.2	[Fe2+]	мг/дм ³	8,65	6,280
Рисунок 3.2	[Fe2+]	мг/дм ³	7,64	5,905
Рисунок 3.2	[Fe2+]	мг/дм ³	6,93	5,357
Рисунок 3.2	[Fe2+]	мг/дм ³	6,42	4,955
Рисунок 3.2	[Fe2+]	мг/дм ³	0,79	0,653
Рисунок 3.2	[Fe2+]	мг/дм ³	0,70	0,576
Рисунок 3.2	[Fe2+]	мг/дм ³	0,47	0,390
Рисунок 3.2	[Fe2+]	мг/дм ³	0,50	0,091
Рисунок 3.2	[Fe2+]	мг/дм ³	0,01	0,002
Рисунок 3.2	[Fe2+]	мг/дм ³	0,49	0,089
Рисунок 3.2	[Fe2+]	мг/дм ³	0,75	0,195
Рисунок 3.2	[Fe2+]	мг/дм ³	0,25	0,066
Рисунок 3.2	[Fe2+]	мг/дм ³	0,49	0,129
Рисунок 3.2	[Fe2+]	мг/дм ³	1,47	0,112
Рисунок 3.2	[Fe2+]	мг/дм ³	0,13	0,010
Рисунок 3.2	[Fe2+]	мг/дм ³	1,33	0,101
Рисунок 3.2	[Fe2+]	мг/дм ³	2,19	0,082
Рисунок 3.2	[Fe2+]	мг/дм ³	0,37	0,014
Рисунок 3.2	[Fe2+]	мг/дм ³	1,81	0,068
Рисунок 3.2	[Fe2+]	мг/дм ³	1,66	0,129
Рисунок 3.2	[Fe2+]	мг/дм ³	0,55	0,043
Рисунок 3.2	[Fe2+]	мг/дм ³	1,11	0,086