

## Енергоощадна комплексна переробка промислових стічних вод

Геннадій Кочетов <sup>1</sup>, Дмитро Самченко <sup>2</sup>, Антон Колодько <sup>3</sup>

Київський національний університет будівництва і архітектури

31, просп. Повітрофлотський, Київ, Україна, 03037

<sup>1</sup>gkochetov@gmail.com, orcid.org/0000-0003-0041-7335

<sup>2</sup>sama30071988@gmail.com, orcid.org/0000-0003-3305-8180

<sup>3</sup>antoon11@ukr.net, orcid.org/0000-0002-6791-7978

**Анотація.** Останнім часом значна увага приділяється розробці енергоощадної комплексної переробки промислових стічних вод, яка забезпечує належний ефект їх очистки для організації оборотного водопостачання та подальшу утилізацією відходів очищення води. З огляду на це в цій роботі представлено удосконалений процес ферризації, який дозволяє зменшити вихідні концентрації іонів нікелю у відпрацьованих електролітах нікелювання з 100 г/л до 0,3 мг/л. Експериментально визначено вплив основних технологічних параметрів очистки цих стічних вод при різних способах активації процесу феритизації. Розроблено експериментальну установку ферит-реактора. Установка передбачає використання електромагнітних імпульсних розрядів для проведення інтенсифікації процесу очистки стічних вод від іонів важких металів методом феритизації. Показана економічна доцільність застосування електромагнітного імпульсного способу активації розчину в діапазоні генеруючих частот до 0,9 кГц. Виконано комплексні дослідження фазового складу і фізичних властивостей отриманих осадів. Здійснено порівняльний аналіз об'ємів осадів отриманих в процесах очищення промислових стічних вод при різних методах і параметрах ущільнення. Ці осади здебільшого характеризуються кристалічною структурою і феромагнітними властивостями і хімічною стійкістю, що забезпечує реальні екологічні шляхи їх утилізації. Це дозволяє уникнути втрат цінного та водночас токсичного металу - нікелю. На відміну від традиційної реагентної очистки стічних вод запропонований нами комплексний процес переробки рідких промислових відходів із впровадженням оборотного циклу водопостачання запобігатиме забрудненню



**Геннадій Кочетов**  
професор кафедри хімії  
д.т.н., проф.



**Дмитро Самченко**  
молодший науковий співробітник  
НДЧ, к.т.н.



**Антон Колодько**  
аспірант кафедри хімії

ню навколишнього середовища токсичними стічними водами забезпечить ефективне і раціональне використання води, сировини та енергії в системі гальванічного виробництва.

**Ключові слова.** Очистка води, нікель, феритизація, енергоефективність, електромагнітні імпульси, осад.

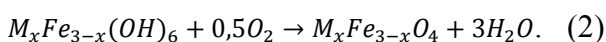
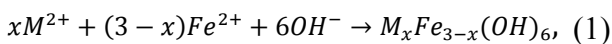
### ВСТУП

Токсичні стічні води гальванічних виробництв, а також відходи очистки води особливо небезпечні внаслідок значного вмісту

в них сполук важких металів. Викид у до-вкільля цих стічних вод крім екологічного збитку приводить також до втрат цінних металів. Відомо, що висококонцентровані відпрацьовані розчини (електроліти, елюати іонообмінних фільтрів) становлять 2-5% від загального обсягу стічних вод гальванічних виробництв; у той же час вміст забруднюючих речовин в них перевищує 70 % від їх загальної маси [1]. Тому на часі комплексна переробка стічних вод гальванічних виробництв із замкненими системами ресурсообігу, яка дає можливість створення локальних систем очистки води на окремих ділянках виробництва, зокрема на лінії нікелювання.

Аналіз існуючих методів очистки стічних вод гальванічних виробництв показав, що незважаючи на їх різноманіття, найбільш широкого застосування на практиці знайшли іонообмінні, сорбційні, мембранні, електрохімічні, але найпоширенішим залишається реагентний метод [2]. Основними його недоліками є суттєві витрати реагентів, низький ступінь очистки стічних вод від іонів важких металів. Крім того, об'ємні осади очистки стічних вод хімічно нестійкі, погано зневоднюються, що суттєво ускладнює та здорожує їх подальшу утилізацію.

Перспективним для очистки стічних вод гальванічних виробництв є метод феритизації, запропонований японськими вченими у 1972 р. [3]. Використання цього методу дозволяє отримати практично нерозчинні сполуки заліза та інших важких металів (M), в результаті обробки стічної води лужним реагентом (1) та киснем повітря (2):



Цей метод забезпечує високий ступінь очистки стічних вод від іонів важких металів [4].

Частка сполук нікелю в стічній воді гальванічних виробництв сягає 20% від загального вмісту важких металів. Тому до-

цільність застосування методу феритизації для очистки стічних вод лінії нікелювання зумовлена одночасним вмістом в них сполук нікелю і заліза. Ряд авторів [5-7] засвідчили входження іонів важких металів в структуру феритів під час процесу феритизації. В роботах [8, 9] застосовано процес феритизації для очищення промивних стічних вод лінії міднення, та електролітів міднення, відповідно. В цих роботах встановлено, що головними чинниками, які впливають на перебіг процесу очистки стічної води, є значення рН, температури (Т), тривалості (t) процесу феритизації очистки, вихідних концентрацій важких металів ( $C_{\Sigma}$ ), та співвідношення (Z) цих концентрацій. Однак, традиційний термічний спосіб активації очищення води є доволі енергоємним та ресурсозатратним, оскільки він здійснюється, як правило, при температурі вище 60 °С та додатково потребує використання значної кількості сполук заліза [10]. Альтернативою термічній активації процесу феритизації можуть слугувати електромагнітні імпульсні розряди [11].

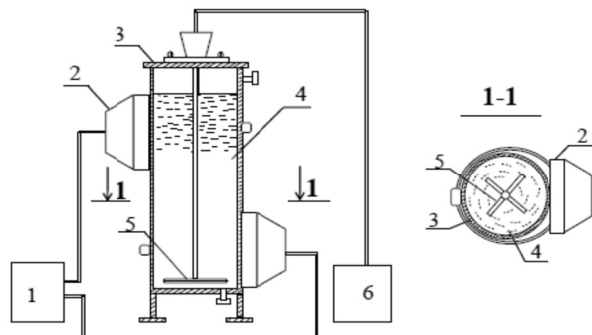
Таким чином, у сучасних умовах актуальне подальше удосконалення феритного методу, яке спрямовано на досягнення як необхідного ефекту очистки гальванічних стічних вод від іонів важких металів, так і зменшення кількості утворених осадів при мінімізації енергетичних та реагентних ресурсів.

## МЕТА І МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕНЬ

Метою цієї роботи є проведення експериментальних досліджень з визначення впливу різних технологічних параметрів процесу феритизації, а також способів його активації на якість і енергоефективність комплексної переробки відпрацьованих електролітів нікелювання.

За для дослідження можливості енергозаощадження у феритизаційному процесі на основі нашого висотемпературного приладу [12-14] була розроблена лабораторна установка для виконання експериментів із застосуванням електромагнітної імпульсної активації при кімнатній температурі

(рис.1). Її режимні характеристики: електромагнітний сигнал складався з пакетів імпульсів по 16 у пакеті; період між імпульсами 20 мс.; інтервал між пакетами 1300 мс.; тривалість імпульсу 35 мс.



**Рис.1.** Принципова схема лабораторної установки з електромагнітною імпульсною активацією процесу феритизації: 1 – електронний блок-корпус; 2 – імпульсатори; 3 – реактор; 4 – оброблювальний розчин; 5 – система розподілу повітря; 6 – компресор.

**Fig.1.** Outline scheme of the laboratory installation with electromagnetic pulse activation of the ferritisation process: 1 – electronic block-unit; 2 – pulsators; 3 – reactor; 4 – processed solution; 5 – air distribution system; 6 – compressor.

В лабораторних експериментах використовували відпрацьований технологічний розчин ванн нікелювання одного із промислових підприємств м. Києва. У відпрацьованому електроліті концентрація іонів важких металів складає:  $Ni^{2+} = 67,9$  і  $Fe^{2+} = 0,12$  г/дм<sup>3</sup>, відповідно. Для здійснення процесу феритизації додавали розчин сульфату заліза (II) концентрацією в межах 7,8÷36,7 г/дм<sup>3</sup> і 25 % гідроксиду натрію для вста-

новлення необхідного значення рН. Процес феритизації здійснювався в періодичному режимі. Технологічні параметри в експериментах змінювались у таких межах: сумарна концентрація іонів важких металів  $C_{\Sigma} = 11,7 \div 30,41$  г/дм<sup>3</sup>; співвідношення концентрацій іонів  $Fe^{2+}$  та  $Ni^{2+}$   $Z = 2 \div 6$ ; величини рН 8,5 ÷ 10,5; тривалість процесу очистки  $\tau = 5 \div 15$  хв. Планування чотирьох серій дослідів наведені у табл.1.

Концентрації іонів заліза і нікелю в очищеній воді визначали на вольтамперометричному аналізаторі АВА-3. Якість очистки стічних вод встановлювали за ступенем її очистки, який розраховувався за формулою:

$$a = (C_{\text{вих.}} - C_{\text{зал.}}) \cdot 100\% / C_{\text{вих.}} \quad (3)$$

$C_{\text{вих.}}$  – вихідна концентрація іонів нікелю у стічній воді, мг/дм<sup>3</sup>;  $C_{\text{зал.}}$  – залишкова концентрація іонів нікелю у стічній воді, мг/дм<sup>3</sup>.

Осад, отриманий після феритизації, ущільнювався в гравітаційному полі протягом 1 доби, та в центрифугі ОПн-8 (УХЛ 4.2) з ротором РУ-180 Л при різних факторах розділення ( $\Phi_p = 900$  і 3600) протягом 2 хв. Фактор розділення визначали за формулою:

$$\Phi_p = \frac{\omega^2 \cdot R}{g} \cong \frac{n^2 \cdot R}{900}, \quad (4)$$

$\omega = \pi n / 30$  - кутова швидкість барабана, м/с;  $R$  - радіус роотора, м;  $g$  - прискорення вільного падіння, м/с<sup>2</sup>;  $n$  - частота обертання барабана, об/хв.; значення  $n$  3000 і 6000 об/хв.

**Табл. 1.** Умови проведення дослідів з переробки відпрацьованих електролітів нікелювання  
**Table 1.** Experimental conditions for processing exhausted nickel electroplating electrolytes

№ серії дослідів	Сумарна концентрація іонів ВМ, $(C_{\Sigma})$ , г/дм <sup>3</sup>	Співвідношення концентрацій іонів $Fe^{2+}$ та $Ni^{2+}$ , $(Z)$	рН	Тривалість феритизації, $(\tau)$ , 3фе.	Барботажа ( $O_2$ ), м <sup>3</sup> /год
1	12 ÷ 32	2	9,5	15	0,12
2	22	2 ÷ 6	9,5	15	
3	22	2	8,5 ÷ 10,5	15	
4	22	2	9,5	5 ÷ 25	

Структурний аналіз зразків осадів проводили методом порошкової рентгенографії на автоматизованому дифрактометрі XRD-6000 (Shimadzu, Японія). Дифрактограми розшифровували за допомогою бази даних ICDD PDF2+ – 2003 та програмного забезпечення Match V.1.9a (Crystal Impact).

Розрахунок кількості спожитої теплової енергії при термічному способі активації процесу визначали за формулою:

$$W = C \cdot V \cdot (T_2 - T_1), \quad (5)$$

$C$  – питома теплоємність води;  $V$  – об'єм оброблюваної стічної води, м<sup>3</sup>;  
 $T_1$  – температура вихідної води, °С;  
 $T_2$  – температура нагрітої води, °С.

Розрахунок здійснювався з урахуванням ККД для електричного нагріву, який становить 95%. Для електромагнітного імпульсного способу активації кількість спожитої електроенергії визначалась за паспортною потужністю пристрою, який генерує 4флектромагнітні імпульсні розряди.

## РЕЗУЛЬТАТИ ТА ПОЯСНЕННЯ

Результати експериментальних досліджень з визначення впливу основних 4фтехнологічних параметрів процесу 4фтехнологічної зації: рН,  $C_{\Sigma}$ ,  $Z$  та  $t$  на ефективність очищення відпрацьованих електролітів нікелювання для різних способів активації процесу наведені на рис. 2. Як видно з отриманих даних, при всіх досліджених значеннях технологічних параметрів залишкова концентрація іонів нікелю в обробленому розчині знаходилась в межах від 0,3 мг/дм<sup>3</sup> до 1,2 мг/дм<sup>3</sup>. Це вказує на те, що процес феритизації забезпечує високий ступінь очистки нікельмістких стічних вод, який сягає 99,99% і переважає за цим показником інші методи очистки [9].

Дані рис. 2а свідчать про те, що підвищення загального вмісту іонів важких металів у вихідній реакційній суміші призводить до збільшення залишкових концентрацій іонів нікелю після феритизації, незалежно від способу активації процесу. Проте загальний вміст іонів важких металів в

стічній воді суттєво не впливає на високий ступінь її очистки.

Аналіз проведених досліджень феритизаційної очистки стічної води в широкому мольному діапазоні вихідних мольних співвідношень нікелю до заліза (2 ÷ 6) (рис. 2б) показав, що найкращий результат досягається в межах співвідношень  $Ni^{2+}/Fe^{2+}$  від 3/1 до 4/1.

Щодо вивчення впливу рН на феритизаційну очистку стічної води треба зазначити, що залишкова концентрація іонів нікелю зменшується при збільшенні величини рН (рис. 2в). На нашу думку, це пов'язано з тим, що при зростанні рН переважну роль в процесі вилучення нікелю із стічної води відіграє не сорбція іонів  $Ni^{2+}$ , а кристалізація нерозчинних сполук нікелю, зокрема гідроксидів, на поверхні феромагнітних частинок. При цьому істотний вплив на ефективність очищення стічної води мають структура та розміри цих частинок [15, 16].

Як видно з графічних залежностей дослідження кінетики вилучення іонів нікелю на рис. 2 г, залишкова концентрація іонів металу в розчині знижується при збільшенні тривалості процесу феритизації від 5 до 15 хв. як для термічного, так і для електромагнітно-імпульсного способу активації. Слід зазначити, що при подальшому підвищенні тривалості процесу залишкова концентрація важких металів практично залишаються без змін.

Аналіз отриманих значень залишкових концентрацій іонів заліза в очищеній воді вказує на те, що у всіх діапазонах досліджуваних технологічних параметрів і при різних способах активації процесу феритизації концентрація цього металу знаходилась в межах від 0,1 до 0,35 мг/дм<sup>3</sup>. Це підтверджує те, що процес феритизації забезпечує достатньо високий ступінь очистки стічної води від іонів нікелю та заліза – 99,99%.

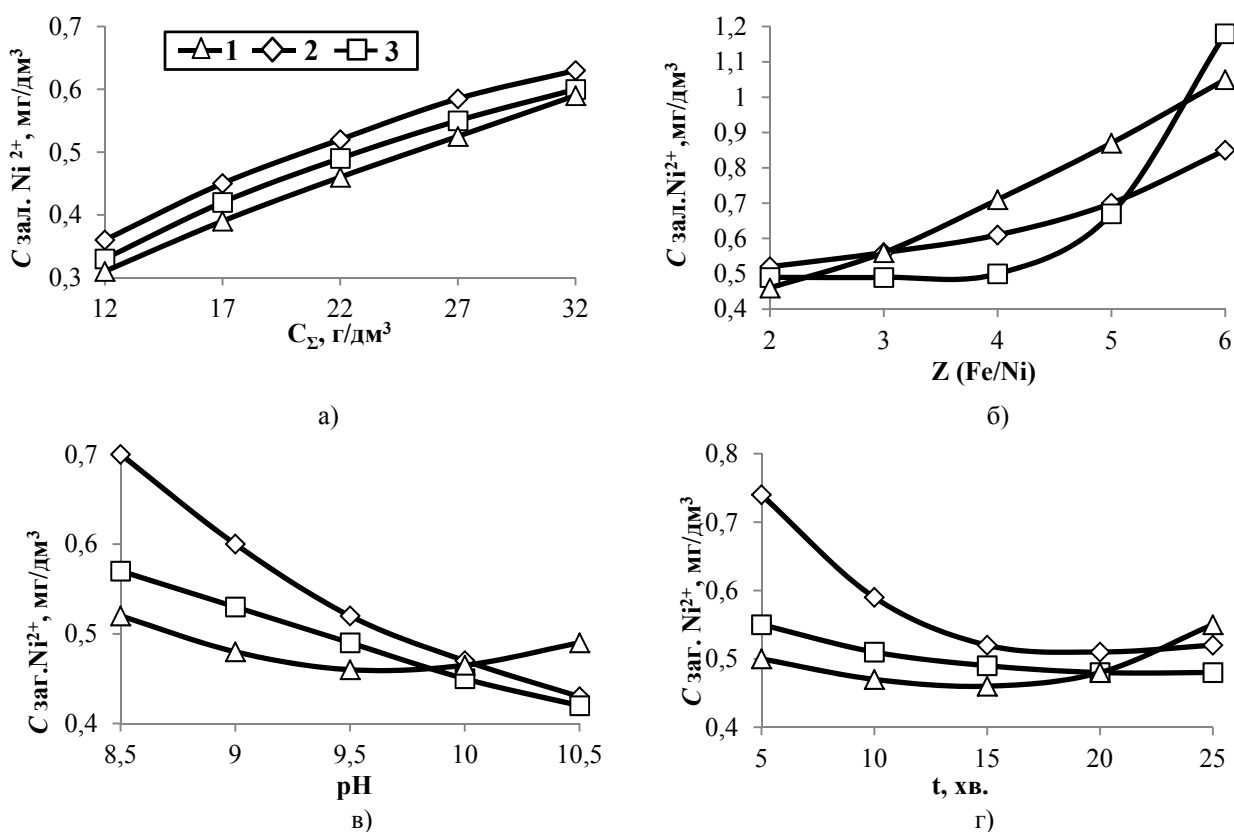
Крім того, результати наших експериментів вказують на високу ефективність використання електромагнітного імпульсного способу активації процесу феритизації, який при своїх безумовних перевагах в порівнянні з термічним, не погіршує ступе-

ня очистки розчинів відпрацьованих електролітів від іонів нікелю і заліза.

Зазначимо, що в результаті очистки феритизацією незалежно від способу активації процесу в розчині формується чорна дисперсна суспензія, яка в подальшому кристалізується з утворенням, зокрема, щільних феритних структур. Вони практично не містять, як кристалізаційної, так і адсорбованої води на відміну від гідроксидних осадів реагентної очистки стічних вод [17].

З наявних даних про механізм процесу феритизації [18], слід очікувати досить складний фазовий склад осадів, в яких, як правило, присутні різні модифікації окси-

дів, оксигідратів і феритів заліза і нікелю. Дійсно, на рентгенограмах усіх зразків осадів [19] виявлені вище зазначені сполуки. Так для зразка осаду низькотемпературної феритизації, який отримано при:  $C_{\Sigma} = 22$  г/дм<sup>3</sup>;  $Z = 2$ ; pH = 9,5;  $\tau = 15$  хв., ідентифіковано фази кубічної структури: магнетиту Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> з параметром решітки 8,39 Å і гематиту  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - 8,33 Å, які мають феромагнітні властивості. Крім того, нами виявлено дифракційні максимуми, які відносяться до фази оксигідроксиду заліза - лепідокрокиту  $\gamma$ -FeO(OH) - 10,48 Å, який теж є феромагнітним компонентом отриманого осаду. Ідентифіковано також і різні модифікації NiOOH, Ni(OH)<sub>2</sub>, NiO.



**Рис. 2.** Залежності залишкових концентрацій іонів нікелю  $C_{\text{зал}}$  при очистці розчину відпрацьованого електроліту від: концентрації розчину  $C_{\Sigma}$  (а), співвідношення концентрації іонів важких металів  $Z$  (б), величини pH (в), тривалості процесу феритизації  $\tau$  (г); 1 – процес феритизації при 20 °C; 2 – термічна активація процесу; 3 – електромагнітна імпульсна активація процесу при 20 °C.

**Fig. 2.** Dependence of residual concentrations of nickel ions ( $C_{\text{res}}$ ) in the course of treatment of exhausted electrolyte solutions from: concentration of the solution  $C_{\Sigma}$  (a), the ratio of concentrations of heavy metal ions  $Z$  (b), pH (c), and duration of the ferritisation process  $\tau$  (d); 1 - the process of ferritisation at 20 °C; 2 - thermal activation of the process; 3 - electromagnetic pulse activation of the process at 20 °C.

Зауважимо, що дифрактограми зразків осадів термічної та електромагнітної імпульсної активації процесу феритизації мають практично ідентичний вигляд. В них відмічено більш високий ступінь кристалічності структури в порівнянні із зразком осаду феритизації при 20 °С про що свідчать інтенсивніші та одночасно вузькіші рефлекси. При термічній та електромагнітній імпульсній активації чітко ідентифікована фаза фериту нікелю  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  із структурою оберненої шпінелі з параметром решітки  $a = 8,34 \text{ \AA}$ , а також піки які належать сполукам  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\gamma\text{-FeO(OH)}$ ,  $\text{NiOOH}$ ,  $\text{NiO}$ .

Отримані нами дані пояснюють, чому найкращі результати феритизаційної очистки розчинів відпрацьованого електроліту нікелювання досягаються при співвідношеннях  $\text{Ni}^{2+}/\text{Fe}^{2+}$  в межах 3/1 - 4/1. На наш погляд, це пов'язано з тим, що при інших співвідношеннях, крім утворення феритної фази, в розчині протікають проміжні твердофазні реакції. Таким чином, утворюються обмежено стійкі фази в лужному середовищі [20], що призводить до певного збільшення залишкової концентрації іонів нікелю в розчині.

З даними рентгенофазового аналізу добре узгоджуються наші дослідження питомих об'ємів феритизаційних осадів (рис. 3). Результати цих досліджень свідчать про високу ефективність ущільнення осаду центрифугуванням при  $\Phi_r = 900$  в порівнянні з осадами осадженими у гравітаційному полі, - в середньому в 2 рази. При підвищенні  $\Phi_r$  від 900 до 3600 питомих об'ємів осаду зменшувався в середньому на 10%.

Графічні залежності рис. 3а, показують, що підвищення  $S_z$  призводить до збільшення питомого об'єму осаду при різних способах активації суспензії: в гравітаційному полі в середньому на 30%; при центрифугуванні ( $\Phi_r = 900, 3600$ ) - на 20%. З даних рис. 3б видно, що підвищення  $Z$  призводить до збільшення питомого об'єму осаду не залежно від способу активації: в гравітаційному полі в середньому на 25%; при центрифугуванні з  $\Phi_r 900$  і

3600 на 30% та 25% відповідно. Нами вивчено також вплив рН середовища на ефективність ущільнення отриманих осадів. Дані рис. 3в вказують на те, що питомих об'єм сформованого осаду знижується при збільшенні рН реакційної суспензії незалежно від способу активації процесу феритизації, а саме: при осадженні в гравітаційному полі в середньому на 15%; при центрифугуванні ( $\Phi_r = 900$  та 3600) - на 5%. Як видно з рис. 3г, при збільшенні тривалості процесу феритизації спостерігається ущільнення осаду в гравітаційному полі на 15%; при центрифугуванні ( $\Phi_r = 900, 3600$ ) - на 5%.

Показано, що найефективніші результати ущільнення осаду були досягнуті центрифугуванням з  $\Phi_r = 3600$ , застосуванням термічного та електромагнітно-імпульсного способу активації при  $Z = 4/1$ . При таких умовах питомих об'єм осадів зменшувався з 40% до 34% в порівнянні з осадом феритизації при 20 °С. Вологість осадів відповідно зменшувалась з 82% до 79%, густина з  $1,129 \text{ г/см}^3$  до  $1,186 \text{ г/см}^3$ .

Представлені дані дослідження питомих об'ємів осадів дають змогу опосередковано оцінити їх феромагнітні властивості, оскільки осад з мінімальним питомим об'єм характеризується максимальною магнітною сприйнятливостю [21].

Важливою перевагою електромагнітно-імпульсного способу активації є його енергоефективність. Нами виконано оцінку енергоемності процесу очистки при різних способах активації і технологічних параметрах феритизації. Кількість споживаної електроенергії процесу очистки визначається тривалістю технологічних стадій процесу, таких як дозування, змішування, аерація, нагрів, центрифугування. На діаграмах рис. 4 здійснено порівняння економічної ефективності процесу феритизації з використанням електромагнітного імпульсного способу активації з високотемпературним при різних технологічних параметрах процесу. З приведених даних видно, що при переробці розчинів відпрацьованих електролітів нікелювання електромагнітний імпульсний спосіб активації процесу феритизації

тизації дає можливість в  $10 \div 15$  раз зменшити витрати електроенергії в порівнянні з термічною активацією.

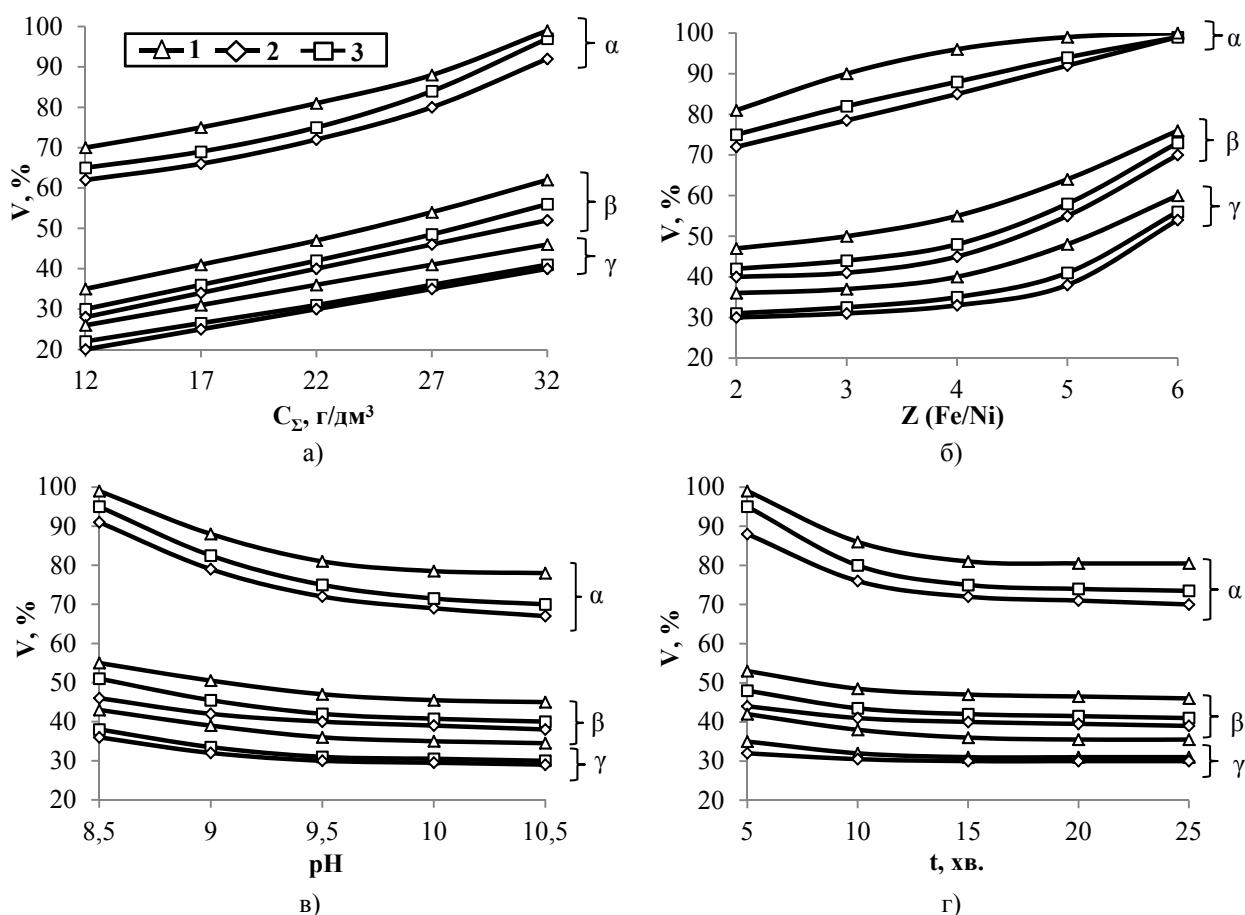
З огляду на екологічну неприйнятність застосування на очисних спорудах підприємств процесу феритизації при  $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ , відповідні дані рис. 4 не приводяться.

### ВИСНОВКИ І ПЕРСПЕКТИВИ ПОДАЛЬШИХ ДОСЛІДЖЕНЬ

Таким чином, результати нашого аналізу стану новітніх технологій очищення концентрованих стічних вод від сполук важких металів, а також проведені нами дослідження безумовно свідчать про перспективність

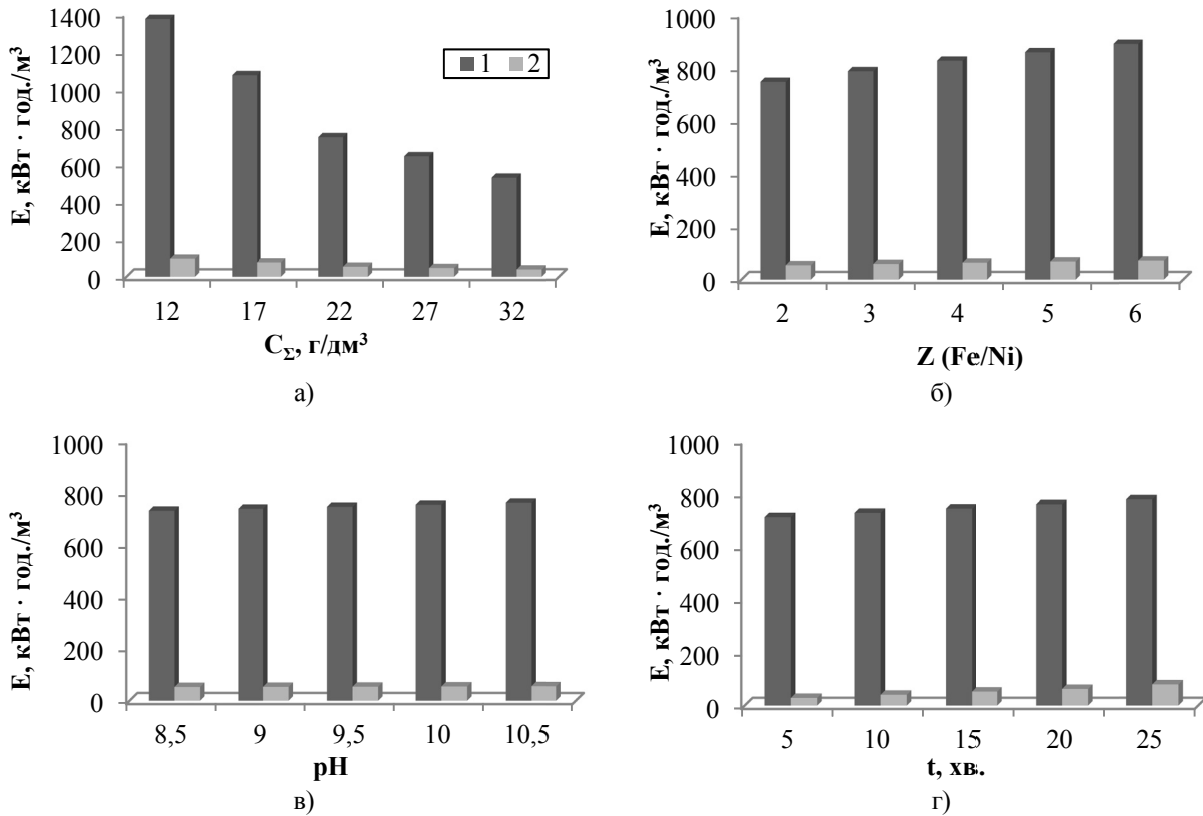
застосування феритного методу, завдяки його техніко-економічним та екологічним перевагам, в першу чергу у порівнянні з традиційним реагентним методом.

В результаті досліджень встановлено ефективність застосування електромагнітних імпульсних розрядів для активації процесу феритизації з діапазоном генеруючих частот до  $0,9\text{ кГц}$ , тривалістю імпульсу  $35\text{ мс}$ . Експериментально вивчено вплив основних технологічних параметрів на якість очистки концентрованих стічних вод лінії нікелювання – відпрацьованих електролітів при різних способах активації процесу феритизації.



**Рис. 3.** Залежності об'ємів осаду  $V$  від концентрації розчину  $C_{\Sigma}$  (а), співвідношення концентрації іонів ВМ  $Z$  (б), величини рН (в), тривалості феритизації  $\tau$  (г); осадженням:  $\alpha$  - в гравітаційному полі,  $\beta$  - з центрифугуванням ( $\Phi_r = 900$ ),  $\gamma$  - з центрифугуванням ( $\Phi_r = 3600$ ); активація процесу: 1 - високотемпературна; 2 - електромагнітна імпульсна; 3 - низькотемпературна.

**Fig. 3.** Dependence of volumes of sediments ( $V$ ) from concentration of the solution  $C_{\Sigma}$  (a), ratio of concentrations of HMs ions -  $Z$  (b), pH (c), duration of ferritisation  $\tau$  (c); sedimentation:  $\alpha$  - by gravity,  $\beta$  - with centrifugation ( $S_f = 900$ ),  $\gamma$  - by centrifugation ( $S_f = 3600$ ); activation of the process: 1- by high-temperature; 2- by electromagnetic pulses; 3 - at low temperature.



**Рис. 4.** Діаграми енергетичних витрат ( $E$ ) очистки 1 м<sup>3</sup> відпрацьованого електроліту нікелювання феритизаційною технологією в залежності від: концентрації важких металів у вихідному розчині  $C_{\Sigma}$  (а), співвідношення концентрацій іонів  $Fe^{2+}$  і  $Ni^{2+}$   $Z$  (б), величини рН (в), тривалості феритизації  $\tau$  (г); 1 – високотемпературна активація, 2 – електромагнітна імпульсна активація.

**Fig. 4.** Charts of energy consumption ( $E$ ) for treatment of 1 m<sup>3</sup> of exhausted nickel electrolyte by the ferritisation technology depending on: concentration of heavy metals in the initial solution  $C_{\Sigma}$  (a), ratio of concentrations of  $Fe^{2+}$  and  $Ni^{2+}$   $Z$  (b) ions, pH (c), duration of ferritisation  $\tau$  (d); 1 – high-temperature activation, 2 –electromagnetic pulse activation.

Встановлено, що найефективніші результати очистки стічних вод були досягнені із застосуванням електромагнітного імпульсного ( $T = 20^{\circ}C$ ) та термічного ( $T = 70^{\circ}C$ ) способів активації процесу феритизації при: вихідному співвідношенні концентрації  $Fe^{2+}$  до  $Ni^{2+}$  в межах 3/1 - 4/1; сумарній концентрації іонів важких металів 20-25 г/дм<sup>3</sup>; вихідному значенні рН реакційної суміші 9,5; тривалості процесу феритизації 15 хв.

При цьому результати експериментів свідчать про високий ступінь очистки стічної води від іонів важких металів (99,99 %), що дозволяє використовувати воду в оборотній системі водопостачання промислових підприємств.

Осад, який отримано в результаті високо-

температурної та електромагнітної імпульсної активації феритизаційного процесу, характеризується кристалічною структурою і феромагнітними властивостями. Він легко піддається відокремленню на магнітних фільтрах та має високу хімічну стійкість в порівнянні з осадами традиційного реагентної очистки стічних вод стічної води, що дає змогу знайти реальні екологічні шляхи його утилізації в різних галузях промисловості, що буде досліджено в нашій подальшій роботі. Встановлено, що витрата електроенергії на електромагнітну імпульсну активацію процесу феритизації в порівнянні з високотемпературною значно зменшується, що дає можливість здешевити цю технологію, а отже зробити її інвестиційну привабливою.



## ЛІТЕРАТУРА

1. **Rubanov Yu.K., Tokach Yu.E., Nechaev A.F., Ognev M.N.** The galvanic productions waste waters and sludges processing with the heavy metals ions extraction. *European Journal of Natural History*. 2009. 6. P. 79–80.
2. **Fu F., Qi W.** Removal of heavy metal ions from wastewaters: A review. *Journal of Environmental Management*. 2011. 92(3). P. 407–418.
3. **Okuda T., Sugano I., Tsuji T.** Removal of heavy metals from wastewater by ferrite Co-Precipitation. *Filtration and Separation*. 1975. 12(5). P. 475–478.
4. **Barrado E., Prieto F., Garay F.J., Medina J., Vega M.** Characterization of nickel-bearing ferrites obtained as by-products of hydrochemical wastewater purification processes. *Electrochim. Acta* 47. 2002. P. 1959–1965.
5. **Morgan B.E., Loewenthal R.E., Lahav O.** Fundamental study of a one-step ambient temperature ferrite process for treatment of acid mine drainage waters. *Water SA*. 2001. P. 277–282.
6. **Chaiyaraksa C., Klaikeow C.** Removal of heavy metals from electroplating wastewater by ferritization. *KMITL Sci. Technol. J.* 2006. 6(2). P. 46–55.
7. **Pritosiwi G.** Removal of Metal Ions from Synthetic und Galvanic Wastewater by Their Incorporation Into Ferrites. *Hamburg-Harburg Universita'tsbibliothek der Technischen Universita't Hamburg-Harburg*. 2012.
8. **Kochetov G., Zorya D., Grinenko J.** Integrated treatment of rinsing copper-containing wastewater *Civil and Environmental Engineering*. 2010. 1(4). P. 301–305.
9. **Heuss-Abbichler S., John M., Klapper D., Bläß U. W., Kochetov G.** Recovery of copper as zero-valent phase and or copper oxide nanoparticles from wastewater by ferritization. *Journal of Environmental Management*. 2016. P. 33–41.
10. **Tua Yao-Jen, Chang Chien-Kuei, Youa Chen-Feng, Wangc Shan-Li** Treatment of complex heavy metal wastewater using a multi-staged ferrite process. *Journal of Hazardous Materials*. 2012. 209–210. P. 379–384.
11. **Yadollahpour A., Rashidi S., Ghotbeddin Z., Rezaee Z.** Electromagnetic Fields for the Treatments of Wastewater: A Review of Applications and Future Opportunities. *Journal of Pure and Applied Microbiology*. October 2014. 8(5). P. 3711–3719.
12. **Kochetov G., Samchenko D., Naumenko I.** Improvement of the ferritisation method for removal of nickel compounds from wastewater. *Givil and Environmental Engineering*. Bialystok (Poland). 2014. Vol. 5. P. 143–148.
13. **Кочетов Г.М., Тугай А.М., Самченко Д.М., Затовський І.В.** Очистка стічних вод, які містять нікель, феритизацією: вплив електромагнітної обробки. *Комунальне господарство міст*. Харків. 2014. Вип. 114. С. 114–117.
14. **Кочетов Г.М., Самченко Д.М., Басюк Т.В.** Удосконалення очищення стічних вод від сполук нікелю методом феритизації. *Проблеми водопостачання, водовідведення та гідравліки*. Київ. 2013. Вип. 22. С. 59–66.
15. **Ozmen M., Can K., Arslan G., Tor A., Cengeloglu Y., Ersoz M.** Adsorption of Cu(II) from aqueous solution by using modified Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> magnetic nanoparticles. *Desalination* 254. 2010. P. 162–169.
16. **Gawande M.B., Brancoa P.S., Varma R.S.** Nano-magnetite (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) as a support for recyclable catalysts in the development of sustainable methodologies. *Chemical Society Reviews*. 2013. Vol. 42. P. 3371–3393.
17. **Tokach Y. E., Rubanov Y. K., Pivovarova N. A., Balyatinskaya L. N.** Galvanic Sludge Recycling with the Extraction of Valuable Components. *Middle-East Journal of Scientific Research*. 2013. 18 (11). P. 1646–1655.
18. **Frolova L.A., Pivovarov A.A., Baskevich A.S** Structure and properties of nickel ferrites produced by glow discharge in the Fe<sup>2+</sup>–Ni<sup>2+</sup>–SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>–OH<sup>-</sup> system. *Russ J Appl Chem*. 2014. 87(8). P. 1054–1059.
19. **Колодько А., Самченко Д., Кочетов Г.** Енергоефективна переробка промислових стічних вод. *Енергоефективність в будівництві та архітектурі*. Київ. 2017. Вип. № 9. С. 110–114.
20. **Mansour A., Melendres C.** X-Ray Absorption Spectra and the Local Structure of Nickel in Some Oxycompounds and Fluorides. *Journal de Physique IV Colloque*. 1997. 7 (C2). P. 1171–1176.
21. **Polshettiwar V., Luque R., Fihri A., Zhu H., Bouhrara M., Basset J.M.** Magnetically recoverable nanocatalysts. *Chemical Review*, 2011. Vol. 111. P. 3036–3075.

## REFERENCES

1. **Rubanov Yu. K., Tokach Yu. E., Nechaev A. F., Ognev M. N. (2009).** The galvanic productions waste waters and sludges processing with the heavy metals ions extraction. *European Journal of Natural History*, 6, 79–80.
2. **Fu F., Qi W. (2011).** Removal of heavy metal ions from wastewaters: a review. *J. Environ. Manag.* 92(3), 407 – 418.
3. **Okuda T., Sugano I., Tsuji T. (1975).** Removal of heavy metals from wastewater by ferrite co-

- precipitation. *Filtration and Separation*, 12(5), 475–478.
4. **Barrado E., Prieto F., Garay F. J., Medina J., Vega M. (2002).** Characterization of nickel-bearing ferrites obtained as by-products of hydrochemical wastewater purification processes. *Electrochim. Acta*, 47, 1959–1965.
  5. **Morgan B. E., Loewenthal R. E., Lahav O. (2001).** Fundamental study of a one-step ambient temperature ferrite process for treatment of acid mine drainage waters. *Water SA*, 277–282.
  6. **Chaiyaraksa C., Klaikeow C. (2006).** Removal of heavy metals from electroplating wastewater by ferritisation. *KMITL Sci. Technol. J.*, 6(2), 46–55.
  7. **Pritosiwi G. (2012).** Removal of Metal Ions from Synthetic und Galvanic Wastewater by Their Incorporation Into Ferrites. *Hamburg-Harburg Universita'tsbibliothek der Technischen Univer-sita't Hamburg-Harburg*.
  8. **Kochetov G., Zorya D., Grinenko J. (2010).** Integrated treatment of rinsing copper-containing wastewater. *Civil and Environmental Engineering*, 1(4), 301–305.
  9. **Heuss-Aßbichler S., John M., Klapper D., Bläß U. W., Kochetov. G. (2016).** Recovery of copper as zero-valent phase and or copper oxide nanoparticles from wastewater by ferritization. *Journal of Environmental Management*, 33–41.
  10. **Tua Y.-J., Chang C.-K., Youa C.-F., Wang S.-L. (2012).** Treatment of complex heavy metal wastewater using a multi-staged ferrite process. *Journal of Hazardous Materials*, 209–210, 379–
  11. **Yadollahpour A., Rashidi S., Ghotbeddin Z., Rezaee Z. (2014).** Electromagnetic Fields for the Treatments of Wastewater: A Review of Applications and Future Opportunities. *Journal of Pure and Applied Microbiology*, 8(5), 3711–3719.
  12. **Kochetov G., Samchenko D., Naumenko I. (2014).** Improvement of the ferritisation method for removal of nickel compounds from wastewater. *Givil and Environmental Engineering*. Bialystok (Poland), 5, 143–148.
  13. **Kochetov G., Tugay A., Samchenko D., Zato-vsky I. (2014).** Ferritization-based treatment of nickel-containing wastewater: impact of electro-magnetic processing. *Scientific-Technical collec-tion Utilities cities*, 114, 114–117 (in Ukrainian).
  14. **Kochetov G., Samchenko D., Basyuk T. (2013).** Improvement of nickel-containing wastewater treatment by ferritisation-based method. *Problems of water supply, drainage and hydraulics: scientific and technical collection*. Kyiv: KNU-CA, 20, 59–66 (in Ukrainian).
  15. **Ozmen M., Can K., Arslan G., Tor A., Cengeloglu Y., Ersoz M. (2010).** Adsorption of Cu(II) from aqueous solution by using modified Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> magnetic nanoparticles. *Desalination*, 254, 162–169.
  16. **Gawande M.B., Brancoa P.S., Varma R.S. (2013).** Nano-magnetite (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) as a support for recyclable catalysts in the development of sustainable methodologies. *Chemical Society Reviews*, 42, 3371–3393.
  17. **Tokach Y. E., Rubanov Y. K., Pivovarova N.A., Balyatinskaya L. N. (2013).** Galvanic Sludge Recycling with the Extraction of Valuable Components. *Middle-East Journal of Scientific Research*, 18(11), 1646–1655.
  18. **Frolova L.A., Pivovarov A.A., Baskevich A.S. (2014).** Structure and properties of nickel ferrites produced by glow discharge in the Fe<sup>2+</sup>–Ni<sup>2+</sup>–SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> – OH<sup>-</sup> system. *Russ J Appl Chem*, 87(8), 1054–1059.
  19. **Kolodko A., Samchenko D., Kochetov G. (2017).** Energy efficient recycling of industrial wastewater. *Energy-efficiency in civil engineering and architecture*, 9, 110–114 (in Ukrainian).
  20. **Mansour A., Melendres C. (1997).** X-Ray Absorption Spectra and the Local Structure of Nickel in Some Oxycompounds and Fluorides. *Journal de Physique IV Colloque*, 7, 1171–1176.
  21. **Polshettiwar V., Luque R., Fihri A., Zhu H., Bouhrara M., Basset J.M. (2011).** Magnetically recoverable nanocatalysts. *Chemical Review*, 111, 3036–3075.

#### Energy-efficient integrated treatment of industrial wastewater

Gennady Kochetov, Dmitry Samchenko,  
Anton Kolodko

**Summary.** Recently, a major attention is paid to development of energy-efficient process integrated industrial wastewater treatment, that ensures due purification for organisation of recycling water supply and further utilisation of the treatment-generated waste. In this connection, the paper presents an advanced ferritisation process that allows to reduce initial concentrations of nickel ions in exhausted nickel electroplating electrolytes from 100 g/l to 0.3 mg/l. Effects of main technological parameters of such wastewater treatment at various methods of activation of the ferritisation process were determined experimentally. Developed experimental set-up ferrite reactor. The installation involves the use of electromagnetic impulse discharges to intensify the process of wastewater treatment from heavy metal ions by the ferritization method. Economic feasibility of application of the electromagnetic pulse method for solution activations in the range of generated

frequencies up to 0.9 kHz is shown. Integrated studies of the composition and physical properties for obtained sediments after wastewater treatment were carried out. The comparative analysis of sediment volumes obtained in the processes of industrial waste water purification with different methods and seals parameters is carried out. Phase compositions and properties of sediments from wastewater treated by the ferritisation method were studied. The sediments are predominantly characterised by crystalline structures, ferromagnetic properties and chemical stability, supporting opportunities for their environmentally sound utilisation, and allowing to avoid losses of nickel - a valuable but at the same time a toxic metal. In contrast to traditional reagent-based wastewater treatment methods, we propose a comprehensive process for treatment of liquid and industrial waste flows with introduction of a recycling cycle of water supply, that would prevent environmental contamination by toxic effluents, ensure efficient and rational use of water, raw materials and energy inputs in the system of electroplating production.

**Key words.** Water treatment, nickel, ferritization, energy efficiency, electromagnetic impulse, sediment.