

УДК 628.543.3/9

ДОВГОЛАП С. Д.*, ГОМЕЛЯ М. Д., ІВАНЕНКО О. І., НОСАЧОВА Ю. В., МАРТИНЮК А. С.
Національний технічний університет України
«Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського»

ЕКОЛОГІЧНО БЕЗПЕЧНА ТЕХНОЛОГІЯ ПЕРЕРОБКИ ВІДХОДІВ ГАЛЬВАНІЧНОГО ВИРОБНИЦТВА

Вступ. Відомо, що відходи гальванічного виробництва важко піддаються очищенню існуючими реагентними методами до норм ГДК. До того ж утворені осади містять малорозчинні гідроксополучки важких металів та гіпс, що робить неможливим утилізацію залізо- та мідьвмісних гальваношламів. Метою дослідження було вивчення можливості іонообмінного роздільного і сумісного вилучення іонів заліза й міді з кислих розчинів травлення та міднення гальванічного виробництва для отримання феритів.

Матеріали та методи. В ході досліджень в якості катіоніту обрано сильнокислотну катіонообмінну смола Dowex HCR S/S в H^+ -формі. Обґрунтовано вибір сильнокислотного катіоніту що базується на тому, що катіоніти цього типу здатні легко втрачати водне іони за рахунок витіснення їх з матриці катіоніту іншими катіонами розчину. Процеси сорбції іонів заліза (II) та міді (II) проведено в динамічних умовах. При дослідженні використовувались індивідуально та в суміші розчини заліза з концентрацією по іонах Fe^{2+} 1; 5 г/дм³ та розчини міді з концентрацією 0,8; 1 г/дм³ по іонах Cu^{2+} . Концентрація сірчаної кислоти змінювалась в діапазоні від 0 до 13 г/дм³.

Результати та обговорення. В ході експериментальних досліджень показано, що зі збільшенням концентрації сірчаної кислоти повна обмінна динамічна ємність катіоніту суттєво зменшується як при сорбції іонів заліза, так при сорбції іонів міді. Для залізовмісних розчинів ПОДЕ знижується з 1,39 г-екв/дм³ за відсутності в початковому розчині H_2SO_4 та зменшується до 0,3–0,46 г-екв/дм³ при концентрації сірчаної кислоти на рівні 1–3 г/дм³. Збільшення концентрації іонів заліза (II) приводить до суттєвого збільшення ПОДЕ, навіть при концентрації сірчаної кислоти 8–13 г/дм³ ПОДЕ була на рівні 1,35 г-екв/дм³, що відповідає рівню сорбції розведених розчинів навіть при відсутності кислоти. Проте по сукупній концентрації видно, що ефективність сорбції металів з кислих розчинів залишається досить високою і зростає з підвищенням початкового сумарного вмісту сорбованих іонів. Основним показником, на який орієнтуються при виборі іонообмінного методу, є можливість ефективної регенерації катіонообмінного матеріалу. При використанні 5 % - го розчину сірчаної кислоти вже при питомій витраті регенераційного розчину вдалося досягти ступеню регенерації на рівні 95–98 %, а при використанні 10 %-го розчину ступінь регенерації сягала 100 %. Згідно розробленої технологічної схеми регенераційні розчини переробляються шляхом осадження в магнетити у реакторі-феритизаторі. Для видалення іонів заліза з концентрованих залізовмісних регенераційних розчинів феритним методом з метою отримання феритних частинок (магнетиту) з максимальними магнітними властивостями використано суміш сульфатів $Fe(II)$ та $Fe(III)$ при співвідношенні їх концентрацій $K = [Fe^{2+}]/[Fe^{3+}] = 0,5$, так як відмічено стійкий зв'язок між магнітними властивостями та об'ємом осаду. При максимальних магнітних властивостях об'єм осаду мінімальний, і навпаки. Отримання магнітних частинок високої дисперсності із суміші сульфатів двох- та тривалентного заліза шляхом осадження їх 10 %-м розчином $NaOH$ при нагріванні дозволяє значно скоротити тривалість процесу, спростити його та збільшити продуктивність обладнання. Для отримання магнітних частинок феритів міді з регенераційних розчинів осадженням лугом при нормальних температурах повинна підтримуватися співвідношення концентрацій $K_1 = [Fe^{2+}]/[Cu^{2+}] = 3,15–7,76$. При збільшенні концентрації іонів Cu^{2+} спостерігається збільшення терміну кристалізації отримуваних осадів і набування ними магнітних властивостей. Утворений феритний матеріал може використовуватись в екологічних цілях в якості цінної сировини для каталізаторів знешкодження монооксиду вуглецю, в складі лужного цементу для бетонних виробів або направляти на безпечне захоронення. Після завершення процесів отримання феритного матеріалу очищена вода зливається в каналізацію або використовується повторно в технологічному процесі нанесення гальванічного покриття.

Висновки. Отримані результати по застосуванню іонообмінного вилучення іонів заліза і міді з кислих розчинів гальванічного виробництва є доцільними, як перший етап комплексної екологічно безпечної переробки гальваностоків з одержанням феритних матеріалів промислового використання.

Ключові слова: гальванічні відходи, іонний обмін, очищення, феритний метод, травлення, міднення.

DOI: 10.20535/2617-9741.1.2024.300987

* Corresponding author: s.dovholap@gmail.com

Received 27 December 2024; Accepted 15 February 2024

Постановка проблеми. Екологічно безпечною може вважатися лише така технологія, застосування котрої не призводить до забруднення навколишнього середовища шкідливими залишками. У випадку утворення таких залишків їх необхідно переводити в не шкідливі для біосфери речовини, а ще краще – повторно використовувати після додаткової обробки в інших технологіях [1]. Згідно директиви 96/61/ЕС [2] у випадку неможливості утилізації залишків продукти переробки повинні мати аналогічний склад природним матеріалам – мінералам, що гарантує їх безпечне захоронення [3]. В повній мірі ці вимоги відносяться і до технологій очищення рідких та утилізації твердих відходів гальванічних виробництв. Відомо, що окрім відпрацьованих концентрованих електролітів, значна кількість рідких відходів процесів нанесення гальванічного покриття є низькоконцентрованими промивними водами після процесів травлення та міднення як широко розповсюдженого самостійного і підготовчого процесу перед хромуванням, нікелуванням та срібленням [4]. Такі відходи важко піддаються очищенню поширеним реагентним методом до норм ГДК для безпечного скиду до міської каналізації чи водних об'єктів. До того ж утворені осади містять малорозчинні гідроксосполуки важких металів та гіпс, що робить неможливим утилізацію залізо- та мідьмісних гальваношламів. Вказані тверді відходи скидаються на полігони, звалища та забруднюють ґрунтовий покрив внаслідок нестабільного складу. Отже, розробка екологічно безпечної технології переробки відходів гальванічного виробництва є актуальною з огляду вискоєфективного очищення стічних вод та результативного використання твердих відходів водоочищення.

Аналіз попередніх досліджень. Суттєвими перевагами в порівнянні з реагентним методом очищення стічних вод гальванічного виробництва від іонів заліза й міді вирізняються іонообмінний та сорбційний методи. Зокрема, використання таких сорбентів як активоване вугілля та цеоліти дозволяє досягти практично нульових залишкових концентрацій важких металів в очищеній воді [5]. Головною перевагою сорбційного методу є здатність сорбентів ефективно видаляти шкідливі забруднюючі іони з води при будь-яких концентраціях, включаючи навіть низькі, коли інші методи очищення можуть бути неефективними. Проте через високу вартість поглиначів, сорбційний метод доцільно використовувати тільки в ситуаціях, де вимагається глибоке очищення гальваностоків, наприклад, при скиді у водойму, що прилягає до особливо охоронюваних природних територій або в систему промислового водопостачання безстічних підприємств. Також залишається не повністю вирішеною проблема утилізації відпрацьованих сорбентів, особливо в разі використання активованого вугілля як поглиначів важких металів.

Перевагами використання іонообмінного методу є вискоєфективне очищення низькоконцентрованих промивних вод з створенням замкнутих систем промислового водопостачання та беззаперечне повернення у виробництво робочих розчинів (кислот, лугів, електролітів) [6]. Для вилучення катіонів міді та заліза з кислих розчинів можуть використовуватися різні типи іонообмінних матеріалів. Зазвичай використовують матеріали на основі сульфонованих дивінілбензенульфонатів (DVB-C18-SO₃H), карбоксилатів та фосфонатів. Низький рН забезпечує ефективне зв'язування катіонів з поверхнею іонообмінного матеріалу, що доводить доцільність застосування іонообмінного методу для очищення гальваностоків [7].

Рівень кислотності середовища має значний вплив на ефективність іоннообмінного вилучення заліза. Залежно від рН розчину, катіони заліза можуть перебувати у різних окисно-відновних станах (Fe²⁺ або Fe³⁺), що впливає на їх взаємодію з іонообмінним матеріалом, отже, визначення оптимального рівня кислотності є важливим для кожного конкретного сорбента. Вилучення катіонів міді за допомогою іонообмінного процесу є ефективним методом очищення розчинів від небажаних домішок міді, як самостійного забруднення [8, 9], так і в присутності інших катіонів металів [10]. Проте для розробки екологічно безпечної технології необхідним процесом є переробка регенераційних розчинів з високою концентрацією важких металів з отриманням не токсичних і обмежено біодеградабельних речовин, які за хімічним складом близькі до природних мінералів.

Відомо, що феритні технології досить ефективно використовуються в процесах очищення висококонцентрованих стічних вод від іонів важких металів [1] з можливістю подальшого використання утвореного залізо- та мідьвмісного феритного шламу в екологічних цілях в якості цінної сировини для каталізаторів окислення СО [11]. Іншим шляхом комплексної утилізації продуктів феритного очищення є їх використання в складі лужного цементу для бетонних виробів [12]. Якщо врахувати, що застосування феритного методу забезпечує відповідні нормативам на скид залишкові концентрації іонів заліза в очищеній воді та безпечність захоронення осадів феритного шламу як аналога розповсюдженого в земній корі магнетиту, то подальші дослідження в напрямку створення «зеленої» технології переробки відходів гальванічного виробництва з використанням комплексу іонообмінного та феритного методів є, безперечно, цікавими та доцільними в напрямку поліпшення екологічної безпеки галузі машинобудування.

Метою дослідження є вивчення можливості іонообмінного роздільного і сумісного вилучення іонів заліза й міді з кислих розчинів травлення та міднення гальванічного виробництва для отримання феритів.

Методика роботи. В ході досліджень в якості катіоніту було обрано сильнокислотну катіонообмінну смолу (сульфований сополімер стиrolу та дивінілбензолу) Dowex HCR S/S в Н⁺-формі виробництва США, так як вітчизняний аналог сильнокислотний катіоніт КУ-2-8 не виробляється в даний момент.

Процеси сорбції іонів заліза (II) та міді (II) проводили в динамічних умовах. При дослідженні використовували розчини заліза з концентрацією по іонах Fe²⁺ 1; 5 г/дм³ та розчини міді з концентрацією 0,8; 1 г/дм³ по іонах Cu²⁺. Вказані розчини використовувались індивідуально та в суміші. Концентрацію сірчаної кислоти змінювали в діапазоні від 0 до 13 г/дм³.

Повну обмінну динамічну ємність (ПОДЕ) іоніту визначали за формулою:

$$\text{ПОДЕ} = \frac{\sum(C_{\text{поч}} - C_i) \cdot V_{\text{п}}}{V_i} \quad (1)$$

де $C_{\text{поч}}$ – початкова концентрація іонів в розчині, г-екв/дм³; C_i – концентрація іонів в i -ій пробі після сорбції, г-екв/дм³; $V_{\text{п}}$ – об'єм проби, дм³; V_i – об'єм іоніту, дм³.

Ступінь регенерації іоніту визначали за формулою:

$$Z_p = \frac{\text{ПОДЕ}_{\text{рег}}}{\text{ПОДЕ}_{\text{поч}}} \cdot 100\% \quad (2)$$

де $\text{ПОДЕ}_{\text{рег}}$ – повна обмінна динамічна ємність іоніту після регенерації, г-екв/дм³; $\text{ПОДЕ}_{\text{поч}}$ – початкова повна обмінна динамічна ємність іоніту, г-екв/дм³.

Виклад основного матеріалу. Вибір сильнокислотного катіоніту в нашому дослідженні ґрунтується на тому, що катіоніти цього типу здатні легко втрачати гідроген-іони за рахунок витіснення їх з матриці катіоніту іншими катіонами розчину. Також основним критерієм вибору іонообмінної смоли був високий вміст в розчинах сірчаної кислоти. Обмінна ємність сильнокислотних катіонітів майже не залежить від рН. Вже при низьких значеннях рН досягаються граничні величини обмінної ємності, які залишаються постійними при подальшому збільшенні значень рН.

Тим не менше, експериментальні дослідження показали, що зі збільшенням концентрації сірчаної кислоти повна обмінна динамічна ємність катіоніту суттєво зменшується як при сорбції іонів заліза (рис. 1, 2), так при сорбції іонів міді (рис. 3). Для залізовмісних розчинів ПОДЕ падає з 1,39 г-екв/дм³ за відсутності в початковому розчині H₂SO₄ та знижується до 0,3–0,46 г-екв/дм³ при концентрації сірчаної кислоти на рівні 1–3 г/дм³ (рис. 1). Збільшення концентрації іонів заліза (II) приводить до суттєвого збільшення ПОДЕ, навіть при концентрації сірчаної кислоти 8 – 13 г/дм³, ПОДЕ була на рівні 1,35 г-екв/дм³ (рис. 2), що відповідає рівню сорбції розведених розчинів навіть при відсутності кислоти.

Подібні ж результати були отримані при сорбції розчинів Cu²⁺, іони міді (II) мають такий же розмір іонного радіусу, що і іони заліза (II). Тому при сумісній сорбції іонів заліза (II) та міді (II) (рис. 4) важко зробити висновок про селективність іоніту щодо певних іонів металів. Проте по сукупній концентрації видно, що ефективність сорбції металів з кислих розчинів залишається досить високою і зростає з підвищенням початкового сумарного вмісту сорбованих іонів. Також фіксувалось зниження ПОДЕ іоніту при підвищенні вмісту сірчаної кислоти.

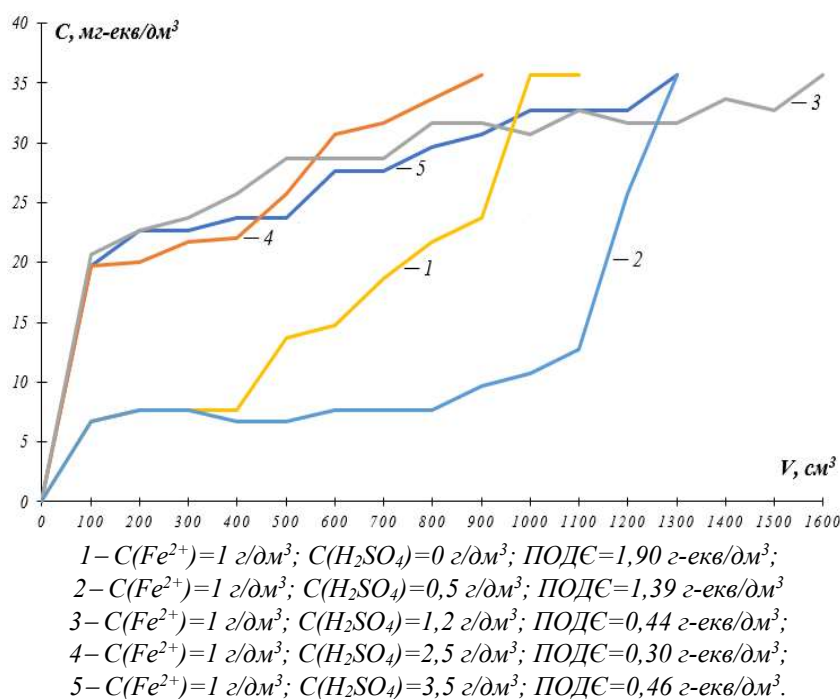


Рис. 1 – Залежність вихідної концентрації іонів заліза від складу вихідного розчину, який пропустили через катіоніт Dowex HCR S/S в Н⁺-формі

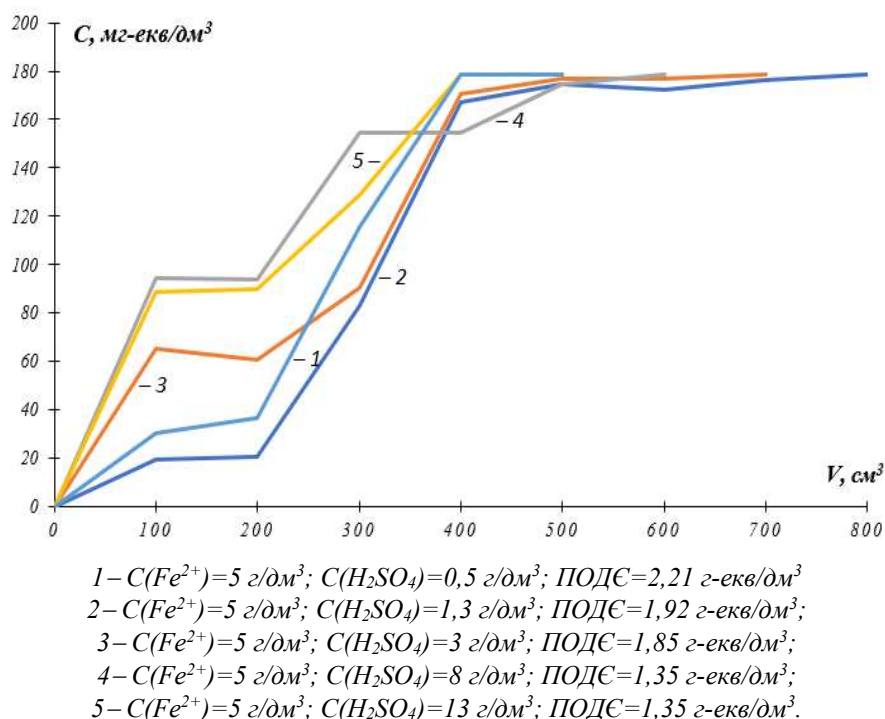
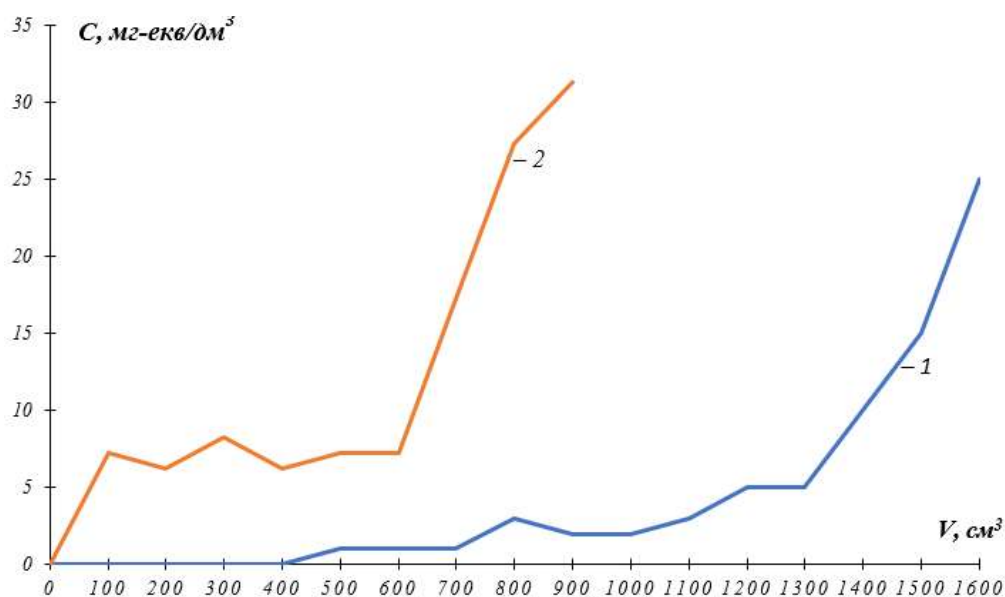
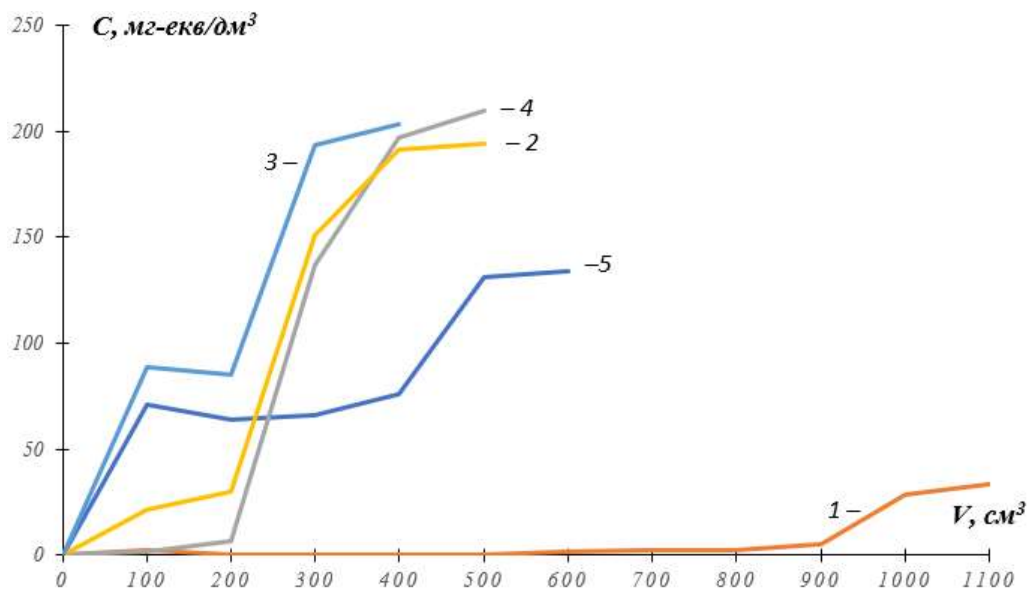


Рис. 2 – Залежність вихідної концентрації іонів заліза від складу вихідного розчину, який пропустили через катіоніт Dowex HCR S/S в Н⁺-формі



1 – $C(\text{Cu}^{2+})=0,8 \text{ г/дм}^3$; $C(\text{H}_2\text{SO}_4)=0 \text{ г/дм}^3$; $\text{ПОДС}=1,6 \text{ г-екв/дм}^3$;
 2 – $C(\text{Cu}^{2+})=1 \text{ г/дм}^3$; $C(\text{H}_2\text{SO}_4)=1,2 \text{ г/дм}^3$; $\text{ПОДС}=0,82 \text{ г-екв/дм}^3$.

Рис. 3 – Залежність вихідної концентрації іонів міді від складу вихідного розчину, який пропустили через катіоніт Dowex HCR S/S в H^+ -формі



1 – $C(\text{Cu}^{2+})=0,5 \text{ г/дм}^3$; $C(\text{Fe}^{2+})=0,5 \text{ г/дм}^3$; $C(\text{H}_2\text{SO}_4)=0,1 \text{ г/дм}^3$; $\text{ПОДС}=1,45 \text{ г-екв/дм}^3$;
 2 – $C(\text{Cu}^{2+})=0,5 \text{ г/дм}^3$; $C(\text{Fe}^{2+})=0,5 \text{ г/дм}^3$; $C(\text{H}_2\text{SO}_4)=0,3 \text{ г/дм}^3$; $\text{ПОДС}=2,06 \text{ г-екв/дм}^3$;
 3 – $C(\text{Cu}^{2+})=0,8 \text{ г/дм}^3$; $C(\text{Fe}^{2+})=5 \text{ г/дм}^3$; $C(\text{H}_2\text{SO}_4)=1,5 \text{ г/дм}^3$; $\text{ПОДС}=1,8 \text{ г-екв/дм}^3$;
 4 – $C(\text{Cu}^{2+})=1 \text{ г/дм}^3$; $C(\text{Fe}^{2+})=5 \text{ г/дм}^3$; $C(\text{H}_2\text{SO}_4)=0,3 \text{ г/дм}^3$; $\text{ПОДС}=2,4 \text{ г-екв/дм}^3$;
 5 – $C(\text{Cu}^{2+})=2 \text{ г/дм}^3$; $C(\text{Fe}^{2+})=2 \text{ г/дм}^3$; $C(\text{H}_2\text{SO}_4)=0,3 \text{ г/дм}^3$; $\text{ПОДС}=1,31 \text{ г-екв/дм}^3$.

Рис. 4 – Залежність вихідної концентрації іонів заліза та міді від складу вихідного розчину, який пропустили через катіоніт Dowex HCR S/S в H^+ -формі

Основним показником, на який орієнтуються при виборі іонообмінного методу, є можливість ефективної регенерації катіонообмінного матеріалу (табл. 1). В роботі регенерацію проводили 5-ти та 10 %-ти розчинами H₂SO₄. При використанні 5 % розчину сірчаної кислоти вже при питомій витраті 5 см³/см³ регенераційного розчину вдалося досягти ступеню регенерації на рівні 95–98 %, а при використанні 10 % розчину ступінь регенерації сягала 100 %.

Таблиця 1 – Залежність ступеню регенерації іоніту від складу регенераційного та вихідного розчинів, питомої витрати (q_n) регенераційного розчину

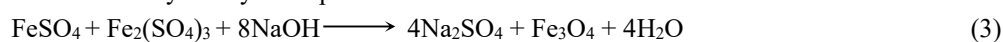
Склад регенераційного розчину	q _n , см ³ /см ³	Склад розчину при сорбції			Z, %	Склад розчину після регенерації			
		C(Cu ²⁺), мг/дм ³	C(Fe ²⁺), мг/дм ³	C(H ₂ SO ₄), мг/дм ³		C(Fe ²⁺), мг/дм ³	C(FeSO ₄), мг/дм ³	C(Cu ²⁺), мг/дм ³	C(CuSO ₄), мг/дм ³
5% H ₂ SO ₄	5	—	1 000	0	99,0	7 772	28 690	—	—
5% H ₂ SO ₄	5	—	1 000	500	95,5	14 610	56 200	—	—
5% H ₂ SO ₄	5	—	1000	1 200	98,0	14 680	54 540	—	—
5% H ₂ SO ₄	5	—	1 000	2 450	100,0	14 750	54 800	—	—
5% H ₂ SO ₄	5	—	1000	3 500	100,0	5 560	20 800	—	—
10% H ₂ SO ₄	5	—	5000	500	100,0	8 960	33 200	—	—
10% H ₂ SO ₄	5	—	5 000	1 300	100,0	20 480	76 000	—	—
10% H ₂ SO ₄	5	—	5 000	3 000	100,0	14 700	54 600	—	—
10% H ₂ SO ₄	5	—	5 000	8 100	100,0	14 420	53 500	—	—
10% H ₂ SO ₄	5	—	5 000	13 000	100,0	16 240	60 200	—	—
5% H ₂ SO ₄	5	800	—	—	98,7	—	—	15 480	53 900
10% H ₂ SO ₄	5	1 000	—	1 200	100,0	—	—	21 120	73 590
10% H ₂ SO ₄	5	2 000	2 000	300	100,0	8 400	31 200	9 600	33 600
5% H ₂ SO ₄	5	500	500	100	100,0	5 960	22 150	6 810	23 850
10% H ₂ SO ₄	5	1 000	5 000	300	100,0	12 150	45 130	2 750	9 630
10% H ₂ SO ₄	5	500	5 000	300	100,0	16 800	62 400	1 920	6 720
10% H ₂ SO ₄	5	800	5 000	1500	100,0	4 500	16 740	800	2 800

Як видно з табл. 1, отримані регенераційні зливи можуть містити 76 г/дм³ сульфату заліза (II) та 73,59 г/дм³ сульфату міді (II), що безперечно гарантує можливість отримання феритних часток з максимальними магнітними властивостями.

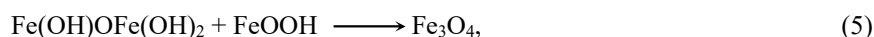
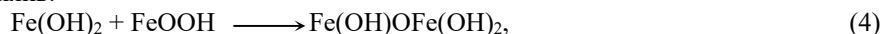
Для видалення іонів заліза з концентрованих залізвмісних регенераційних розчинів феритним методом з метою отримання феритних частинок (магнетиту) з максимальними магнітними властивостями використовується суміш іонів Fe (II) та Fe (III) при співвідношенні їх концентрацій $K = [Fe^{2+}] / [Fe^{3+}] = 0,5$, так як відмічено стійкий зв'язок між магнітними властивостями та об'ємом осаду. При максимальних магнітних властивостях об'єм осаду мінімальний, і навпаки. Тож використання осадів, отриманих при співвідношенні $K < 0,1$ та $K > 2,4$ досить проблематично із-за низьких магнітних властивостей та в зв'язку з ускладненням обладнання для їх вилучення.

Отримання магнітних частинок високої дисперсності із суміші сульфатів двох- та тривалентного заліза шляхом осадження їх лугом NaOH при нагріванні дозволяє значно скоротити тривалість процесу, спростити його та збільшити продуктивність обладнання [1]. При цьому також відпадає необхідність в контролі протікання реакції утворення магнітних частинок, оскільки їх характеристики визначаються складом початкових розчинів та умовами їх осадження. Найбільш широко на даний час цей метод використовується в технологіях приготування магнітних рідин, де частинки магнетиту або феритів є основною складовою частиною. Для отримання часток з максимальними магнітними властивостями витрата заліза (II) складає 0,5 мг на 1 мг іонів Fe³⁺.

Процес осадження проводиться при постійному перемішуванні і надлишку 10 %-го розчину гідроксиду натрію. Процес утворення магнетиту описується рівнянням:



При осадженні суміші солей заліза 2H розчином NaOH при температурі 20 °C магнетит утворюється вже при pH = 4, хоча показник pH повного осадження магнетиту сягає $9,5 \pm 1,5$ [13]. Утворення його проходить завдяки наявності високих локальних концентрацій іонів OH⁻. При перемішуванні суспензії свіжесформований магнетит переходить в α -FeOOH. Стверджується, що в інтервал pH = 4–8 утворення магнетиту проходить згідно рівнянь:



Процес утворення магнітної фази в описаних технологіях не є миттєвим [1]. При цьому інкубаційний період триває 8–10 сек. Після цього періоду в розчині утворюються кристали магнетиту з мінімальним можливим розміром 38–40 Å, котрі з часом нарощуються до розмірів 70 Å. Процеси утворення часток та їх нарощування проходять в розчині незалежно один від одного. Через 10 хв після осадження процеси формування та росту розміру часток практично припиняються, при цьому ступінь переходу аморфних сполук заліза в кристали магнетиту наближається до 100 %.

Для отримання магнітних частинок феритів міді з регенераційних розчинів осадженням лугом при нормальних температурах повинна підтримуватися постійна концентрація іонів Fe³⁺, а співвідношення між концентраціями Cu²⁺ та Fe²⁺ змінюються у відповідності з хімічною формулою:

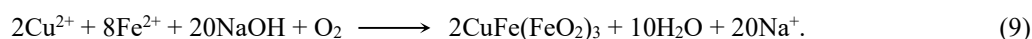


де X = 0–0,4. Відомо [1], при X = 0,01 осад має максимальні магнітні властивості. Намагніченість насичення його в 1.1 рази перевищує аналогічну для "чистого" магнетиту. При збільшенні концентрації іонів Cu²⁺ спостерігається збільшення терміну кристалізації отримуваних осадів і набування ними магнітних властивостей.

Тобто, при дотриманні співвідношення концентрацій іонів заліза (II) та міді (II) в початкових розчинах $K_1 = [\text{Fe}^{2+}] / [\text{Cu}^{2+}] = 3,15\text{--}7,76$ отримані осади мали кристалічну структуру та магнітні властивості. Максимальну магнітну сприйнятність мали частинки, що отримані при $K_1 = 3,5$, при цьому їх склад відповідав формулі CuFe(FeO₂)₃. Окислювально-відновлювальну реакцію між іонами міді та заліза можна описати наступним чином [1]:



В цій формулі стехіометричне співвідношення $K_1 = 3,53$. В такому випадку загальне рівняння процесу осадження матиме вигляд:



Таким чином, наявність іонів Fe²⁺ та Fe³⁺ робить можливим протікання реакції феритоутворення. Для отримання часток з максимальними магнітними властивостями витрата міді (II) складає 0,2–0,33 мг на 1 мг іонів Fe²⁺.

Принципову екологічно безпечну технологічну схему переробки відходів гальванічного виробництва представлено на рис. 5. З приймальної камери 1 залізо- та/або мідьвмісні гальванічні стічні води окремо чи в сукупності подаються на іонообмінні фільтри з катіонітом DOWEX HCR S/S в H⁺-формі, в яких відбувається сорбція іонів заліза (II) та міді (II) і утворення H₂SO₄, яка в подальшому після концентрування використовується в процесах травлення гальванічного виробництва. В результаті регенерації катіоніту 5 %- або 10 %-вим розчином H₂SO₄ утворені залізо- та/або мідьвмісні концентрати змішуються в реакторі-феритизаторі 8 з мішалкою 9 з розчином сульфату заліза (III) та гідроксидом натрію з утворенням феритного осаду, який видаляється в магнітному сепараторі 10. Надалі феритний шлам направляється на сушіння в сушарку 14, після чого подрібнюється до необхідних розмірів в кульовому млині 15 з метою використання в якості каталізатора знешкодження монооксиду вуглецю [14] або безпечного захоронення [11].

Після завершення процесів сепарації феритного шламу очищена вода зливається в каналізацію або використовується повторно в технологічному процесі нанесення гальванічного покриття.

Висновки. Виходячи з отриманих результатів, застосування іонообмінного вилучення іонів заліза і міді з кислих розчинів гальванічного виробництва є доцільним, як перший етап комплексної екологічно безпечної переробки гальваностоків з одержанням феритних матеріалів промислового використання.

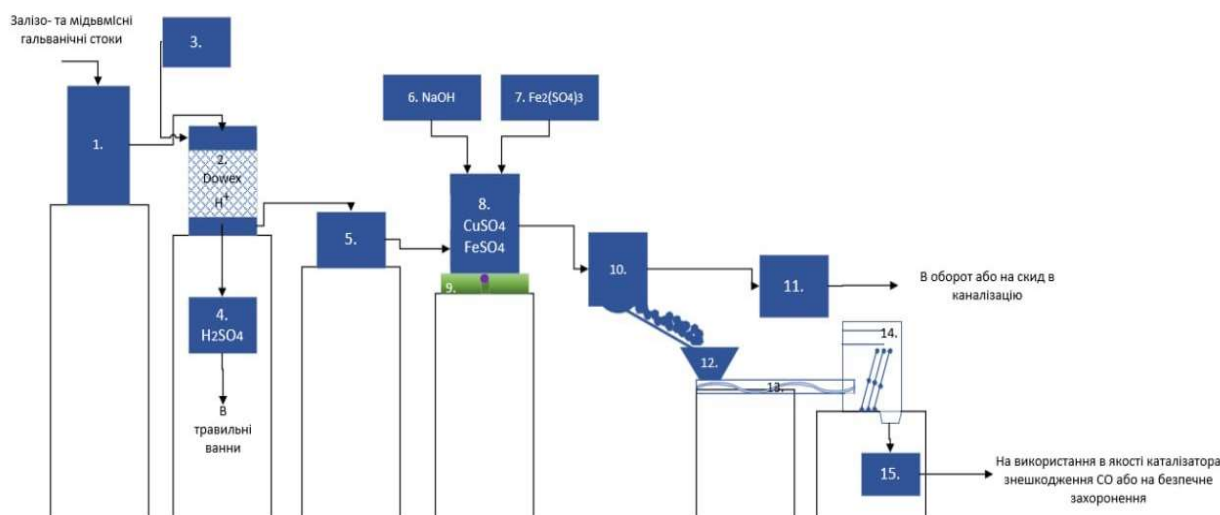


Рис. 5 – Екологічно безпечна принципова технологічна схема переробки відходів гальванічного виробництва:

1 – приймальна камера залізо- та мідьмісних гальванічних стоків; 2 – катіонообмінні фільтри (DOWEX в H^+ -формі); 3 – витратний бак розчину для регенерації катіоніту (5, 10 % H_2SO_4); 4 – бак концентрування H_2SO_4 в процесі іонного обміну; 5 – бак регенераційного розчину сульфатів заліза (II) та міді; 6 – витратний бак розчину $NaOH$; 7 – витратний бак розчину $Fe_2(SO_4)_3$; 8 – реактор-феритизатор; 9 – електрична мішалка; 10 – магнітний сепаратор; 11 – резервуар очищеної води; 12 – приймальна ємність феритного осаду; 13 – шнек; 14 – сушарка феритного осаду; 15 – кульовий млин для подрібнення феритного осаду

Перспективи подальших досліджень. В подальшому плануються дослідження можливості селективного розділення іонів металів, що містяться в рідких відходах гальванічного виробництва. А також цікавим є вивчення можливості застосування іонообмінних матеріалів інших типів і природи, а саме слабкокислотних, синтетичних, природних.

Список використаної літератури

1. Радовенчик В.М., Іваненко О. І., Радовенчик Я. В., Крищенко Т. В. Застосування феритних матеріалів в процесах очищення води: монографія / Біла Церква: Видавництво О. В. Пшонківський, 2020. – 215 с. ISBN 978-617-604-065-2 https://eco-paper.kpi.ua/CONTENT/literatya/ferity_mono.pdf
2. Council Directive 96/61/EC of 24 September 1996 concerning Integrated Pollution Prevention and Control (IPPC). Official Journal L 257. <https://www.eea.europa.eu/policy-documents/council-directive-96-61-ec-ippc>
3. Yatskov M., Korczyk N., Prorok O. Developing a technology for processing cuprum containing wastes from galvanic production aimed at their further use // Eastern-European Journal of Enterprise Technologies. 2019. № 6/10(102). С. 32–41. <https://doi.org/10.15587/1729-4061.2019.186620>
4. Донченко М. І., Фроленкова С. В., Мотронюк Т. І. Екологічна безпека гальванотехніки. Стічні води. Механічна та сорбційна очистка: підручник / Київ: КПІ ім. Ігоря Сікорського, 2018. – 202 с. https://ela.kpi.ua/bitstream/123456789/24936/3/Ekologichna_bezpeka_galvanotekhniky.doc
5. Сакалова Г. В., Василінич Т. М. Дослідження ефективності очищення стічних вод від іонів важких металів з використанням природних адсорбентів: монографія / Вінниця: ТОВ «Твори», 2019. – 92 с.
6. Гомеля М. Д., Оверченко Т. А., Іваненко О. І. Більш чисті виробництва: підручник / Біла Церква: Вид. Пшонківський О. В., 2020. – 248 с.
7. Jamrack W. D. Rare Metal Extraction by Chemical Engineering Techniques: International Series of Monographs on Chemical Engineering / Oxford: Pergamon Press, 1963. – 360 p. <https://www.sciencedirect.com/book/9780080098685/rare-metal-extraction-by-chemical-engineering-techniques>

8. Bashir A., Malik L.A., Ahad S., Manzoor T., Bhat M. A., Dar G. N., Pandith A. H. Removal of heavy metal ions from aqueous system by ion-exchange and biosorption methods // *Environmental Chemistry Letters*. 2019. Vol.17. P. 729–754.
 9. Qasem N.A.A., Mohammed R.H., Lawal D.U. Removal of heavy metal ions from wastewater: a comprehensive and critical review // *NPJ Clean Water*. 2021. № 4. Article 36. P. 1-15.
 10. Носачова Ю. В., Макаренко І. М., Іваненко О. І. Вплив іонів твердості на ефективність очистки води від іонів міді // *Вісник НТУУ «КПІ» Хімічна інженерія, екологія та ресурсозбереження*. 2014. №1(12). С.54-60.
 11. Іваненко О. І., Носачова Ю. В., Оверченко Т. А., Наконечна М. В. Особливості застосування каталізаторів різних типів в процесах знешкодження монооксиду вуглецю димових газів // *Вісник Національного технічного університету України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського»*. Хімічна інженерія, екологія та ресурсозбереження. 2020. №1(19). С. 22–42. <http://chemengine.kpi.ua/article/view/207808>
 12. Kochetov G., Samchenko D., Kolodko A., Kovalchuk O., Pasko A. Development of technology of industrial wastes treatment products disposal by ferritization in the matrix of alkali-activated cements // *Technology Audit and Production Reserves*. 2018. № 6/3(44). P. 31–35. <https://doi.org/10.15587/2312-8372.2018.152615>
 13. Гончарук В. В., Радовенчик В. М., Гомеля М. Д. Отримання та використання високодисперсних сорбентів з магнітними властивостями: Монографія. – Київ: Графіка, 2003. – 264 с.
 14. Ivanenko O., Radovenchuk V., Radovenchuk I. Neutralization of carbon monoxide by magnetite-based catalysts // *Technology audit and production reserves*. 2020. № 5/3(55). P. 24–28.
-

Serhii Dovholap, Mykola Gomelia, Olena Ivanenko, Yuliya Nosachova, Artem Martyniuk

ENVIRONMENTALLY SAFE TECHNOLOGY OF WASTE PROCESSING OF GALVANIC PRODUCTION

It is known that waste is difficult to purify using existing reagent methods to the standards of the MPC. In addition, the formed sediments contain poorly soluble hydroxy compounds of heavy metals and gypsum, which makes it impossible to dispose of iron- and copper-containing electroplating sludges. The purpose of the study was to study the possibility of ion exchange separate and simultaneous extraction of iron and copper ions from acidic solutions of pickling and copper plating in galvanic production to obtain ferrites.

In the course of research, the highly acidic cation exchange resin Dowex HCR S/S in the H^+ form was chosen as the cationite. The choice of a strongly acidic cationite is justified, based on the fact that cationites of this type are able to easily lose hydrogen ions due to their displacement from the cationite matrix by other cations of the solution. The sorption processes of iron (II) and copper (II) ions were carried out under dynamic conditions.

In the course of experimental studies, it was shown that with an increase in the concentration of sulfuric acid, the full exchangeable dynamic capacity of the cationite significantly decreases both during the sorption of iron ions and during the sorption of copper ions. For iron-containing solutions, full dynamic exchange capacity decreases from 1.39 g-eq/dm³ in the absence of H₂SO₄ in the initial solution and decreases to 0.3-0.46 g-eq/dm³ at a concentration of sulfuric acid at the level of 1-3 g/dm³. An increase in the concentration of iron (II) ions leads to a significant increase in full dynamic exchange capacity, even with a concentration of sulfuric acid of 8 - 13 g/dm³, full dynamic exchange capacity was at the level of 1.35 g-eq/dm³, which corresponds to the level of sorption of diluted solutions even in the absence of acid.

However, the total concentration shows that the efficiency of sorption of metals from acidic solutions remains quite high and increases with the increase of the initial total content of sorbed ions. The main indicator used when choosing an ion exchange method is the possibility of effective regeneration of the cation exchange material. When using 5% solution of sulfuric acid already at the specific consumption of the regeneration solution, it was possible to achieve a degree of regeneration at the level of 95-98%, and when using 10% solution, the degree of regeneration reached 100%. According to the developed technological scheme, regeneration solutions are processed by precipitation into magnetite in a ferritizer reactor.

To remove iron ions from concentrated iron-containing regeneration solutions by the ferrite method in order to obtain ferrite particles (magnetite) with maximum magnetic properties, a mixture of Fe (II) and Fe (III) sulfates was used with their concentration ratio $K = [Fe^{2+}]/[Fe^{3+}] = 0.5$, as a stable relationship between magnetic properties and sediment volume was noted. At maximum magnetic properties, the sediment volume is minimal, and vice versa. Obtaining highly dispersed magnetic particles from a mixture of ferric and ferric sulfates by precipitating them with

10% NaOH solution during heating allows to significantly reduce the duration of the process, simplify it and increase the productivity of the equipment. To obtain magnetic particles of copper ferrites from regeneration solutions by precipitation with alkali at normal temperatures, the concentration ratio $K_1 = [Fe^{2+}]/[Cu^{2+}] = 3.15-7.76$ should be maintained. With an increase in the concentration of Cu^{2+} ions, there is an increase in the period of crystallization of the obtained sediments and their acquisition of magnetic properties. The formed ferrite material can be used for environmental purposes as a valuable raw material for carbon monoxide neutralization catalysts, as part of alkaline cement for concrete products, or sent for safe disposal.

The obtained results on the application of ion-exchange extraction of iron and copper ions from acidic solutions of galvanic production are expedient as the first stage of complex ecologically safe processing of galvanic wastes with the production of ferritic materials for industrial use.

Keywords: galvanic waste, ion exchange, purification, ferrite method, etching, copper plating

References

1. Radovenchyk, V. M., Ivanenko, O. I., Radovenchyk, Ya. V. and Krysenko, T. V. (2020). “Zastosuvannya ferytynykh materialiv v protsesakh ochyshchennya vody”: monohrafiya, *Bila Tserkva: Vydavnytstvo O. V. Pshonkivskyy*, 215 p. https://eco-paper.kpi.ua/CONTENT/literatyra/ferity_mono.pdf
2. Council Directive 96/61/EC of 24 September 1996 concerning Integrated Pollution Prevention and Control (IPPC), *Official Journal L 257*. <https://www.eea.europa.eu/policy-documents/council-directive-96-61-ec-ippc>
3. Yatskov, M., Korchyk, N. and Prorok, O. (2019), “Developing a technology for processing cuprum containing wastes from galvanic production aimed at their further use”, *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*, no 6/10(102), pp. 32–41. <https://doi.org/10.15587/1729-4061.2019.186620>
4. Donchenko, M. I., Frolenkova, S. V. and Motronyuk, T. I. (2018), “Ekolohichna bezpeka halvanotekhniky. Stichni vody. Mekhanichna ta sorbtsiyna ochystka”: pidruchnyk, *Kyiv: KPI im. Ihorya Sikorskoho*, 202 p. https://ela.kpi.ua/bitstream/123456789/24936/3/Ekolohichna_bezpeka_galvanotekhniky.doc
5. Sakalova, G. V. and Vasylynych, T. M. (2019), “Doslidzhennya efektyvnosti ochyshchennya stichnykh vod vid ioniv vazhkykh metaliv z vykorystanniam pryrodnykh adsorbentiv”: monohrafiya, *Vynnytsya: TOV «Tvorya»*, 92 p.
6. Gomelya, M. D., Overchenko, T. A. and Ivanenko, O. I. (2020), “Bilsh chysti vyrobnytstva”: pidruchnyk, *Bila Tserkva: Vydavnytstvo O. V. Pshonkivskyy*, 248 p.
7. Jamrack, W. D. (1963), “Rare Metal Extraction by Chemical Engineering Techniques”: International Series of Monographs on Chemical Engineering, *Oxford: Pergamon Press*, 360 p. <https://www.sciencedirect.com/book/9780080098685/rare-metal-extraction-by-chemical-engineering-techniques>
8. Bashir, A., Malik, L.A., Ahad, S., Manzoor, T., Bhat, M. A., Dar, G. N. and Pandith, A. H. (2019), “Removal of heavy metal ions from aqueous system by ion-exchange and biosorption methods”, *Environmental Chemistry Letters*, no 17. pp. 729–754.
9. Qasem, N.A.A., Mohammed, R.H. and Lawal, D.U. (2021), “Removal of heavy metal ions from wastewater: a comprehensive and critical review”, *npj Clean Water*, no 4(36), pp. 1–15.
10. Nosachova, Yu. V., Makarenko, I. M. and Ivanenko, O. I. (2014), “Vplyv ioniv tverdosti na efektyvnist ochystky vody vid ioniv midi”, *Bulletin of National Technical University of Ukraine “Kyiv Polytechnic Institute”*, Series “Chemical engineering, ecology and resource saving”, no 1(12), pp. 54–60.
11. Ivanenko, O. I., Nosachova, Yu. V., Overchenko, T. A. and Nakonechna, M. V. (2020), “Osoblyvosti zastosuvannya katalizatoriv riznykh typiv v protsesakh zneshkodzhennya monooksydu vuhletsyu dymovykh haziv”, *Bulletin of National Technical University of Ukraine “Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute”*, Series “Chemical engineering, ecology and resource saving”, no 1(19), pp. 22–42. <http://chemengine.kpi.ua/article/view/207808>
12. Kochetov, G., Samchenko, D., Kolodko, A., Kovalchuk, O., and Pasko, A. (2018), “Development of technology of industrial wastes treatment products disposal by ferritization in the matrix of alkali-activated cements”, *Technology Audit and Production Reserves*, no 6/3(44), pp. 31–35. <https://doi.org/10.15587/2312-8372.2018.152615>
13. Honcharuk, V. V., Radovenchyk, V. M., and Homelya, M. D. (2003), “Otrymannya ta vykorystannya vysokodispersnykh sorbentiv z mahnitnyimi vlastyvostyamy”: monohrafiya. *Kyiv: Hrafika*, 264 p.
14. Ivanenko, O., Radovenchyk, V. and Radovenchyk, I. (2020), “Neutralization of carbon monoxide by magnetite-based catalysts”, *Technology audit and production reserves*, no 5/3(55), pp. 24–28.