

Очистка стічних вод промислових підприємств від сполук міді феритизацією

Олена Зоря¹, Олексій Терновцев², Дмитро Зоря³

^{1,2,3} Київський національний університет будівництва і архітектури
31, просп. Повітрофлотський, Київ, Україна, 03037

¹zoriaolena@gmail.com, <http://orcid.org/0000-0002-4878-5164>

²aternovtsev@gmail.com, <http://orcid.org/0000-0003-1761-2444>

³dzoryuha@gmail.com, <http://orcid.org/0000-0002-9800-1364>

DOI: 10.32347/2522-4182.8.2021.58-68

Анотація. Статтю присвячено вирішенню актуальної проблеми – розробки ефективних методів очищення води від іонів важких металів із стічних вод промислових підприємств. Нині більше уваги приділяється технологіям, які дозволяють утилізацію кошових металів, організацію оборотного водопостачання і отримання безпечних для утилізації осадів. Проведено експериментальні дослідження вилучення іонів міді з промислових стічних вод гальванічного цеху методом феритизації. Досліджено процес утворення феромагнітних сполук міді і заліза. Вивчено вплив на хід процесу феритизації умов її проведення – концентрації і співвідношення іонів міді і заліза, температури, рН середовища, витрати окислювача – кисню повітря. Визначено оптимальні параметри процесу феритизації для очистки стічних вод від міді з початковою концентрацією до 10 г/л. Показано можливість утворення фериту міді без аерації при температурі 20⁰ С. Виконано дослідження фізико-хімічних властивостей осадів, що утворюються в процесі феритизації. Дослідженнями доведено, що залишкова концентрація міді в розчині після застосування запропонованої технології знаходиться в межах від 0,14 до 0,6 мг/л. Ефективність видалення міді становить 99,98%. Встановлено, що при температурі проведення процесу в межах 50...70⁰ С, співвідношенні $Cu : Fe = 1 : 2.7$, рН = 8.8...10.5 та інтенсивності аерації 4...8 л/хв утворюються осади, які складаються в переважній більшості з феритів та металеві міді.

Ключові слова. Стічні води; гальванічне виробництво; феритизація; ефект очистки; залізо; мідь; ферит.



Олена Зоря
доцент кафедри водопостачання та водовідведення, к.т.н., доцент.



Олексій Терновцев
доцент кафедри водопостачання та водовідведення, Керівник «Лабораторії води» КНУБА к.т.н., доцент.



Дмитро Зоря
Інженер I категорії «Лабораторії води» кафедри водопостачання та водовідведення, к.т.н.

ВСТУП

Сучасний науково-технічний прогрес пов'язаний з постійним прискоренням темпів споживання водних ресурсів і розвитком виробництва. Будь яка галузь промисловості є джерелом потрапляння у водне середовище забруднюючих речовин із стічними водами, які погіршують її якість. Кількісний і якісний склад стічних вод різноманітний і залежить від галузі промисловості та технологічних процесів. Забруднення промислових стічних вод складаються з залишків оброблюваної сировини і

реагентів, застосованих в технологічному процесі. Найбільш характерними і небезпечними забруднюючими речовинами стічних вод основних галузей промисловості є екстрагуючі речовини, ПАВ, іони важких металів (мідь, залізо, цинк, нікель), різні органічні речовини.[1,2] Особливою специфікою відрізняються гальванічні процеси, які широко використовуються у виробничому циклі машинобудівельних, приладобудівних, електротехнічних підприємств. З одного боку, такі підприємства споживають значну кількість чистої води, з іншого – утворюється великий об'єм рідких відходів (стічних вод, електролітів і різних концентратів). При їх переробці реагентними, електрокоагуляційними, іонообмінними і іншими методами утворюються токсичні відходи - гальванічні шлами, які складаються з важкорозчинних гідроксидів, карбонатів, сульфідів важких металів [3]. Найбільш доцільним способом утилізації гальванічних шламів представляється комплексне илучення з них коштовних реагентів, однак всі розроблені технології потребують використання багатостадійних процесів з використанням різноманітних, в тому числі токсичних(хімічні методи) [4] або значних витрат енергії (електрохімічні методи) [5]. Крім того, реалізація таких процесів потребує значних капітальних вкладень. Одним з перспективних напрямків вирішення проблеми ліквідації шламів - їх хімічна стабілізація методом феритизації - модифікації реагентного очищення стічних вод від іонів важких металів за допомогою залізовмісних реагентів [6,7].

ОСНОВНЕ ДОСЛІДЖЕННЯ

Останнім часом практичне застосування знаходить феритний метод (метод феритизації), як модифікація реагентного методу очищення стічних вод від іонів важких металів за допомогою залізовмісних реагентів [8,9,10].

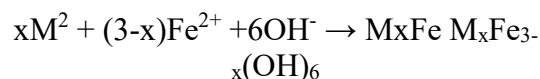
Залізо, як елемент побічної VIII підгрупи, проявляє значну хімічну активність, має високу схильність до алотропічних модифікацій і до просторово-фазових пе-

ретворень. Залізо утворює безліч сполук як стехіометричного складу, так і бертомідного характеру. Останні відіграють важливу роль при прояві залізовмісними реагентами коагулюючої та адсорбційної дії [11, 12].

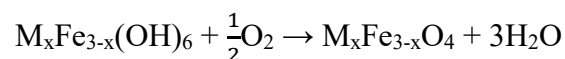
Очищення стічних вод феритним методом полягає в сорбції домішок (в т.ч. іонів важких металів) магнітними гідроксидами заліза, в утворенні феритів з подальшою топомічною реакцією захоплення сорбованих речовин кристалічною решіткою фериту. Ферити – це похідні гіпотетичної залізистої кислоти HFeO_2 , в якій іони водню заміщені іонами металів. Основним реагентом феритної обробки стічних вод служить гідрат сірчаноокислого закисного заліза $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, що є відходом виробництва двоокису титану або травлення сталі. Вперше метод феритизації для очистки стічних вод від міді та інших важких металів запропонували японські вчені в 1972 році [13]. Очистка відбувалась за наступною схемою: для вилучення із стічних вод катіонів додавали залізо (II) в кількості 2...100 г – іонів на 1 г – іон іону металу, що містяться в розчині і луги в кількості пропорційній кількості кислоти. Потім стічну рідину продували газом, що містить кисень для окислення заліза (II) і перетворення $\text{Fe}(\text{OH})_2$ в Fe_3O_4 або FeOOH , які потім вилучали магнітною сепарацією. В якості газу окислювача використовували кисень або повітря. Обробку води проводили при температурі 60°C.

Процес протікає в дві стадії [14]:

- реакція нейтралізації



- окислювальна реакція



В останні роки значна кількість робіт присвячена вдосконаленню процесу феритизації, дослідженням впливу на реакції температури, значення рН розчину, конце

нтрації солі заліза (II), кількості і виду окислювача [15].

Для інтенсифікації процесу в реакційну систему додають в якості затравки кристали магнетиту або фериту металу, який вилучають [16]. Розроблено значну кількість технологічних прийомів отримання феритів з покращеними сорбційними властивостями [17], а також спеціальних апаратів для їх використання [18]

Переваги феритного методу полягають в наступному:

- можливість одночасної очистки стічних вод від багатьох важких металів;
- можливість очистки води з високою концентрацією домішок;
- можливість вилучення забруднень, що знаходяться в стічній рідині у вигляді твердих частинок в завислому стані;

- високоякісна очистка стічних вод без вторинного розчинення осаду;
- спрощена сепарація;
- можливість використання феритів в якості промислової сировини, для адсорбентів затравки.

Основний недолік методу феритизації – необхідність високотемпературної обробки, використання великої кількості солей заліза, втрата міді, яка знаходиться в осаді і є кошовною сировиною для багатьох виробництв [18].

Дослідження проводились на експериментальних установках у лабораторії фізико-хімічних методів очистки води Київського національного університету будівництва і архітектури та лабораторії Університету Людвіга-Максиміліана в місті Мюнхен, Німеччина (рис. 1).

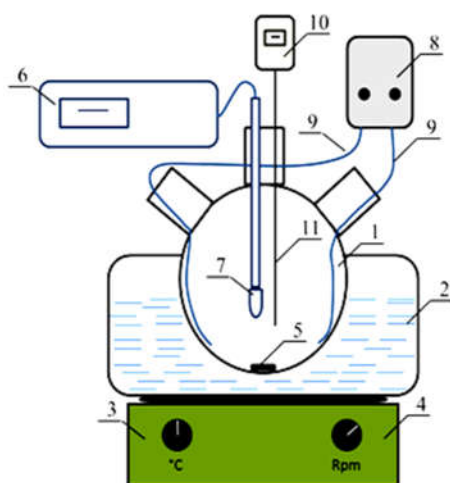


Рис. 1. Лабораторний стенд для отримання фериту.
Fig. 1. Laboratory stand for ferrite production.

Моделльні розчини готували з наступних реагентів: сульфату міді $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (Copper (II) Sulphate pentahydrate), сульфату заліза $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (Ferrous (II) sulphate heptahydrate), 32% гідроксиду натрію NaOH (32% Sodium hydroxide solution), 0,1 моль гідроксиду натрію NaOH (0,1 mol sodium hydroxide solution), дистильованої води H_2O (Distilled water).

Для приготування розчинів і проведення експериментів використовували: колбу

- 1.- колба з трьома горловинами, Schott;
- 2.- водяна баня;
- 3.- електричний підігрівач с термостатом;
- 4.- магнітний перемішувач;
- 5.- магнітний мішалник;
- 6.- рН метр;
- 7.- електрод рН метра;
- 8.- компресор;
- 9.- система розподілу повітря;
- 10.- електронний термометр;
- 11.-термодатчик.

- 1.- flask with three necks, Schott;
- 2.- water bath;
- 3.- electric heater with thermostat;
- 4.- magnetic stirrer;
- 5.- magnetic stirrer;
- 6.- pH meter;
- 7.- electrode pH meter;
- 8.- compressor;
- 9.- system air distribution;
- 10.- electronic thermometer;
11. temperature sensor.

з трьома горловинами, мірні циліндри і колби фірми Erlenmeyer, колби склянки і лійки з лабораторного обладнання Schott. Для кожного експерименту готували новий модульний розчин стічних вод за номером ING. Проби готувались з порошоків $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ та $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ в потрібній кількості. Вага кожного порошку вимірювалась на лабораторних аналітичних вагах Axis AD 100, розміщувалась в мірних колбах, які потім заповнювали дистильованою водою. Всі експерименти з феритизацією, за

одним винятком, були виконані з нагріванням до температури 70°C. Відповідно об'ємна ємність із стічними водами нагрівалась на водяній бані. Після регулювання температури розчин зливали в реактор і постійно перемішували магнітною мішалкою. В результаті змішування розчинів отримали розчин темно-зеленого кольору. На другому етапі регулювали рН середовища до потрібного значення – приблизно 10,5 шляхом краплинного додавання розчину гідроксиду натрію з використанням піпетки LLG. Краплі NaOH викликали місцеву зміну кольору до чорного. Колір розчину темнів з підвищенням рН і в розчині почали з'являтися пластівці коричневого кольору. Зміна кольору на чорно-коричневий свідчить про досягнення необхідного значення рН.

Для серії дослідів з аерацією систему подачі повітря вмикали після досягнення необхідного значення рН. Після коригування значення рН розчин витримували в

спокої близько 40 хв. Протягом експериментів слідкували за значенням рН, зазвичай значення рН мало тенденцію до зниження і доводилось його повторно регулювати, додаючи розчин гідроксиду натрію.

Розчин, отриманий в процесі феритизації, після вилучення осаду фільтрацією перевіряли на залишковий вміст міді. Концентрацію міді перевірили методом спектрофотометрії.

Серія експериментів для більш детального визначення впливу аерації на процес феритизації проводилась при зменшенні концентрації Cu^{2+} до 3 г/л і 1 г/л, а значення рН, температура розчину та співвідношення $\text{Cu}^{2+}:\text{Fe}^{2+}$ були постійними для більшості дослідів. Деякі зразки осадів, отриманих в різних умовах процесу, наведені в таблиці 1. В таблиці 2 наведені зразки осадів, які отримані при співвідношенні $\text{Cu}^{2+}:\text{Fe}^{2+} = 1:2$ і температурі реакції 70°C.

Табл. 1. Вибірковий огляд зразків, отриманих в різних умовах. Позначення зразків підкреслено.

Table 1. Selective review of samples obtained under different conditions. The designation of the samples is underlined.

Параметр процесу			Час старіння		
Подача повітря [л/хв]	рН	$\text{Cu}^{2+}:\text{Fe}^{2+}$	свіжий	1д	5д
-	11	1:2	<u>ІМу01</u>	<u>ІМу02</u>	<u>ІМу03</u>
8	10,5	1:2	<u>А02-1</u>	=	<u>А02-2</u>
0,4 ⁶	10,5	1:2	<u>О2-1</u>	<u>О2-2</u>	<u>О2-3</u>
-	11	1:1	<u>ІІМу01</u>	<u>ІІМу02</u>	<u>ІІМу03</u>

Табл. 2. Зразки осадів, отриманих при співвідношенні $\text{Cu}^{2+}:\text{Fe}^{2+} 1:2$.

Table 2. Samples of sediments obtained in a ratio of $\text{Cu}^{2+}:\text{Fe}^{2+} 1:2$.

Параметр процесу			Час старіння		
Зразок:	Подача повітря [л/хв]	Cu^{2+} [г/л]	[рН]	Темп. [°С]	свіжий
А03	8	3	10.4	70	✓
А04	8	1	10.2	70	✓
А05	4	1	10.1	70	✓
А06	4	1	10.5	70	✓
А07	4	1	10.4	70	✓
F1	-	10		25	✓

При утворенні твердої фази в процесі феритизації, зв'язок між температурою (в діапазоні 20 - 80⁰ С), концентрацією заліза (0,1 - 5 г/дм³) і рН (7,5 - 12,5) проявляється в тому, що при збільшенні вмісту заліза зменшується область рН, в якій відбувається феритизація, а збільшення темпера-

тури викликає розширення цієї області (рис. 2). Присутність іонів міді в розчині, за рахунок її каталітичних властивостей, впливає на характер проходження і результат реакції феритизації. При підвищенні концентрації міді початкова швидкість реакції зростає.

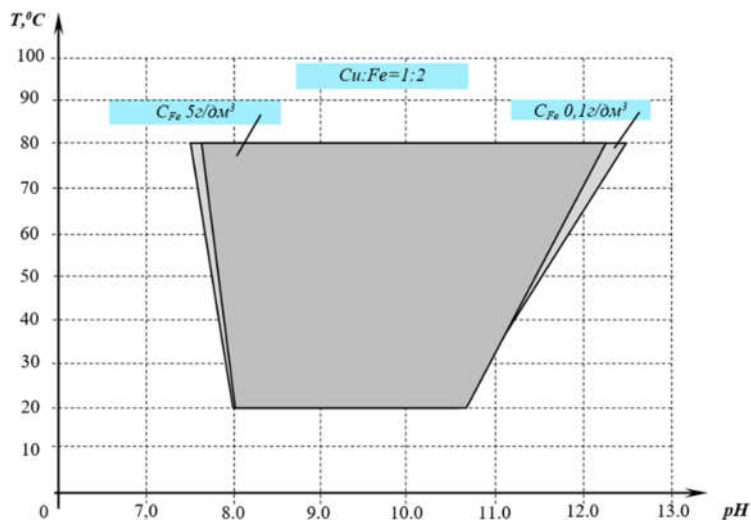


Рис. 2. Область проведення процесу
Fig. 2. The scope of the process

При відсутності аерації процес проходить уповільнено. Для вивчення впливу інтенсивності аерації було виконано серію експериментів з початковою концентрацією іонів міді 0,5 мг/дм³ та співвідношенні $\text{Cu}^{2+}:\text{Fe}^{2+} = 1:2.7$, яке перевищує стехіометричне.

Серія експериментів проведених в діапазоні температур від 20⁰ до 80⁰ С, показала, що утворення феритів можливе і при температурі до 20⁰ С, але ефективність процесу вилучення міді є невисокою (рис. 3). Після закінчення серії дослідів з феритизації відбирали свіжий зразок осаду з метою дослідження можливості його використання в промисловості.

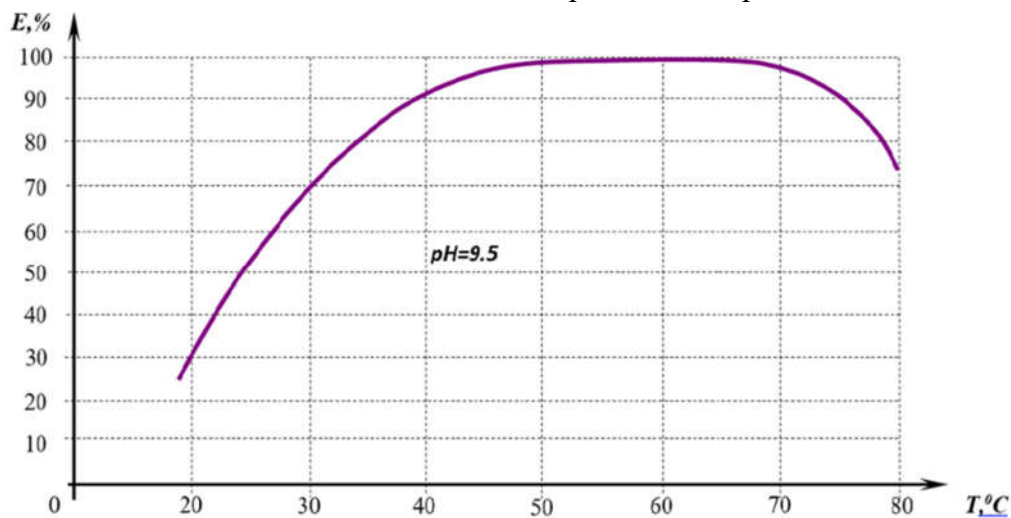


Рис. 3. Ефективність проходження процесу.
Fig. 3. The efficiency of the process.

Всі отримані зразки відфільтровували з розчину за допомогою фільтрів Schleicher & Schuell. Осад висушували при кімнатній температурі протягом декількох днів. Оскільки зразки були отримані в лужному середовищі, вони містили значну кількість сульфату натрію (Na_2SO_4). Для того, щоб виділити сульфат натрію, всі зразки, крім зразка F1, промивали дистильованою водою. Зразки спочатку подрібнювали в ага-товій ступці, а потім заливали дистильованою водою і залишали у воді при постійно-

му перемішуванні протягом приблизно 10 хвилин.

Потім осад знову відфільтровували і сушили при кімнатній температурі. Для виявлення мінералогічного складу зразків та розуміння фазових перетворень, що виникають під час «старіння» та часу експерименту був використаний рентгенодифракційний аналіз. У всіх випадках отриманий матеріал був дуже дрібнозернистим і тому ідентифікувати кристалічні фази візуально було неможливим.

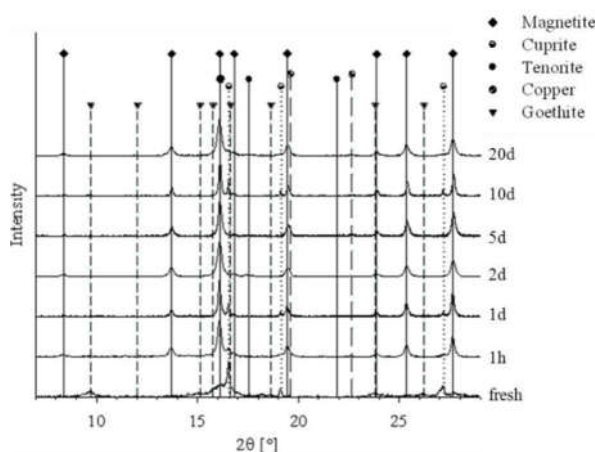


Рис.4. Рентгенівська дифрактограма серії зразків IN22-28.

Fig.4. X-ray diffraction pattern of the IN22-28 sample series.

Зразок ІН22.

Найбільш інтенсивний (за значним запа-сом) і найгостріший пік рентгенівського шаблону можна виявити при $16,55^\circ 2\theta$ (випромінювання $\text{MoK}\alpha_1$). Цей пік може бути індексований до (111) еталонного піку куприту (Cu_2O), який має інтенсивність 100%. Далі піки при $19,11^\circ$ та $27,16^\circ$ можуть бути також віднесені до ((200), 38%) та ((220), 32%) еталонних піків куприту та підтвердити наявність цих фаз у зразку. Інша фаза, виявлена досить широкими і слабкими відбиттями при $9,7^\circ$ та $15,12^\circ$ - це гетит ($\alpha\text{-FeOOH}$). Вершини співпадають з референтними піками ((101) - 100%) та ((111) - 50%). Гетити надають піки, показані на рисунку 4.3. Дуже широкий пік приблизно $16,2^\circ$ з середньою інтенсивністю, порівняно з піком (111) куприту, вказує на утворення феритової фази, що було ідентифіковано в наступних зразках. Ідентифіковані фази зразка: купріт, гетит, (феритоутворення).

Зразок ІН23 (після витримки протягом 1 години).

Рентгенівська картина зразка, отриманого після годинного старіння, істотно змінилася щодо свіжого матеріалу. Ідентифікована наявність кубічної структури з найінтенсивнішим піком при $16,09^\circ$. Цей пік був індексований до еталонного ((311), - 100%) піку магнетиту (Fe_3O_4). Подальші піки, визначені при $8,37^\circ$, $13,71^\circ$, $16,79^\circ$, $19,45^\circ$, $23,88^\circ$, $25,35^\circ$ та $27,63^\circ$, були призначені відповідним ((111), - 8%), ((220), - 30%), ((222), - 8%), ((400), - 20%), ((422), - 10%), ((511), - 30%) і ((440), - 40%) референтним пікам магнетиту. Інша нова фаза - металева мідь (Cu), була визначена за допомогою другого найсильнішого ((200), - 46%) піку при $22,6^\circ$. Орієнтовне значення 2θ найсильнішого ((111) - 100%) піку Cu становить $19,56^\circ$ і перекривається відносно сильним положенням піку магнетиту, тому його не можна використовувати для ідентифікації фаз. Інтенсивність колишніх піків куприту

значно знизилася. Піки гетиту вже не були визначені в шаблоні. Ідентифіковані фази зразка: магнетит, куприт, металева мідь.

Зразок ПН24 (після витримки протягом 1 доби).

Дифрактограма зразка після одноденного старіння свідчить про збільшення пікової інтенсивності куприту. Фази: магнетит, куприт, металева мідь.

Зразок ПН25 (після витримки протягом 2-х діб).

Після дводенного старіння дифракційна картина показує повне зникнення піків куприту. Утворення тенориту (CuO) спостерігалось слабким піком при $17,55^\circ$, індексованому до його ((111), - 100%) референтного піку. Для ((-111), - 100%) еталонного піку тенориту становить $16,16^\circ$ і перекривається в цьому шаблоні набагато сильнішим (311) піком магнетиту. Металева мідь була ідентифікована в положенні $22,6^\circ$. Фази: магнетит, тенорит, металева мідь.

Зразок ПН26 (після витримки протягом 5-и діб).

Картина, отримана після п'ятиденного старіння, дуже схожа на схему через два дні. Однак спостерігалось незначне зниження інтенсивності піку тенориту із супут-

нім збільшенням пікової інтенсивності металевої міді. Фази: магнетит, тенорит, металева мідь.

Зразок ПН27 (після витримки протягом 10-и діб).

Рентгенівська картина зразка після десятиденного старіння показує зникнення тенориту. Однак, знову ж таки, спостерігалось утворення гетиту та куприту на основі дуже слабких та середньо інтенсивних піків відповідно. Фази: магнетит, куприт, гетит, мідь металева.

Зразок ПН28 (після витримки протягом 20-и діб).

Після двадцяти денного старіння піки гетиту вже не визначено в рентгенівському шаблоні. Пікова інтенсивність куприту значно знизилася. Фази: магнетит, куприт, металева мідь.

Огляд зразків ПН22-28.

Огляд ідентифікованих фаз із оцінкою відносної пікової інтенсивності представлено в таблиці 4. Значення в дужках показує інтенсивність піку магнетиту (311), відніману з пікової інтенсивності тенориту (111), яка розраховувалася з урахуванням накладання обох піків.

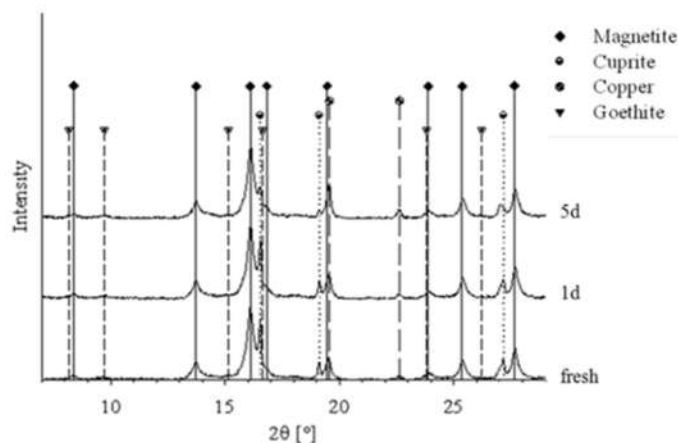


Рис. 5. Рентгенівська дифрактограма «свіжих» зразків – серія IMu01-03.

Fig. 5. X-ray diffraction pattern of "fresh" samples - series IMu01-03.

На рисунку 5 наведено рентгенівську дифрактограму зразків серії IMu01-03-«свіжі» зразки.

IMu01 (свіжий зразок).

Дифрактограма показує, що найбільш інтенсивний пік спостерігається при $16,1^\circ$

($\text{MoK}\alpha_1$ випромінювання) та ідентифікується до (311) референтного піку магнетиту (Fe_3O_4) що показує 100% інтенсивності. Далі піки при 8.37° , 13.73° , 16.87° , 19.52° , 23.86° , 25.36° та 27.66° можна віднести відповідно до ((111), - 8%), ((220), - 30%),

((222), - 8%), ((400), - 20%), ((422), - 10%), ((511), - 30%) та ((440), - 40%) еталонних піків магнетиту. Друга фаза, визначена в матеріалі, є купритом (Cu₂O). Він має дуже сильний пік при 16,53 °, який індексується до ((111), - 100%) еталонного піку куприту. Наступні піки при 19.11 ° та 27.15 ° можуть бути також присвоєні відповідним ((200), - 38%) та ((220), - 32%) опорним пікам куприту та підтверджують наявність цієї фази. В якості третьої фази був визначений пік при 22,6 ° - металева мідь (Cu). Пік широкий і має слабку інтенсивність, але явно вищий, ніж фон. Його можна ідентифікувати до другого найсильнішого ((200), - 46%) референтного піку Cu. Орієнтовне значення 2θ найінтенсивнішого (111) піку Cu становить 19,56 ° і перекривається відносно сильним піком магнетиту. Присутність гетиту (α-FeOOH) було виявлено за допомогою слабких та широких відбиттів при 9,7 ° та 15,12 °. Вони були індексовані до відповідних ((101), - 100%) та ((301), - 35%) референтних піків гетитів. Подальші слабкі вершини, які підтверджують наявність гети-

ту, показані на рисунку 5. Визначено фази: магнетит, куприт, металева мідь, гетит.

ІМу02 (час старіння 1 доба).

Рентгенографічна картина зразка ІМу02 (час «старіння» 1 день) дуже схожа на ту, що отримано зі «свіжого» зразка. Тим не менш можна спостерігати дві речі: перша це незначне зменшення рівня пікової інтенсивності куприту, друга - збільшення пікової інтенсивності металевої міді при 22.6°. Фази: магнетит, куприт, металева мідь, гетит.

ІМу03 (час старіння 5 діб).

Дослідження зразку ІМу03 демонструє значне зниження інтенсивності піку купритів та сильне підвищення інтенсивності піку металевої міді. Магнетит демонструє найбільш сильні вершини мінералогічного складу зразка. Фази: магнетит, куприт, металева мідь, гетит.

В таблиці 5 наведено опис результатів XRD аналізу зразків серії ІМу01-03.

В таблиці 6 наведено розрахункові дані ідентифікований фаз феритів.

Табл. 5. Огляд результатів XRD аналізу зразків серії ІМу01-03. Виявлені фази та їх відносна пікова інтенсивність

Table 5. Overview of the results of XRD analysis of samples of the series ІМу01-03. The phases and their relative peak intensity are revealed

Зразок:	Час старіння:	Ферит	Гетит	Куприт	Мідь Cu
ІМу01	свіжий	100	6	80	4
ІМу02	1д	100	3	78	6
ІМу03	5д	100	4	41	13

Табл. 6. Константи решітки α феритової фази для зразків серії ІМу01-03

Table 6. Lattice constants α of the ferrite phase for samples of the ІМу01-03 series

Зразок:	Час старіння:	2 θ феритової фази	Константа решітки α [нм]
ІМу01	свіжий	16.10	0.840
ІМу02	1д	16.12	0.839
ІМу03	5д	16.12	0.839

Зображення зразку ІН28 скануючим електронним мікроскопом високої роздільної здатності (HRSEM) показано на рис. 6.

Основна фаза представлена ідіоморфними кристалами з восьмигранною формою

розміром 20 - 80 нм. На додаток до цього є зернисті кубічні кристали розміром 10 - 20 нм, а також незначна кількість ксеноморфної цементоподібної фази.

Розчин, отриманий в процесі феритизації, після вилучення осаду аналізували на залишковий вміст міді. Результати експериментальних досліджень вказують на те, що залишкова концентрація міді в розчині, за умови проведення

процесу феритизації згідно теоретично визначених умов, знаходиться в межах від 0,04 до 0,06 мг/л. Для більшості проведених дослідів ефективність очищення води досягає 99,89%.

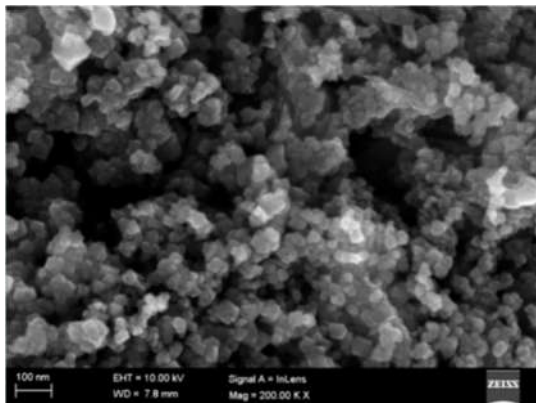


Рис. 6. HRSEM зображення зразка IIN28
Fig. 6. HRSEM image sample IIN28

Табл. 7. Ефект очистки води методом феритизації від сполук міді
Table 7. The effect of water purification by ferritization from copper compounds

Зразок:	Початкова концентрація Cu в розчині, (мг/л)	Кінцева концентрація Cu в розчині, (мг/л)	Ефект очистки, (%)
Imu01	10	0,137±2	99,9986
A03	3	0,448±3	99,9955
A04	1	0,533±3	99,9840

ВИСНОВКИ І ПЕРСПЕКТИВИ ПОДАЛЬШИХ ДОСЛІДЖЕНЬ

Після проведення експериментальних досліджень очистки води від іонів міді визначено оптимальні параметри проведення процесу феритизації для очистки стічних вод від міді з початковою концентрацією до 10 г/л.

Показано можливість утворення фериту міді без аерації при температурі 20⁰ С. Результати кількісного фазового аналізу осаду свідчать про те, що підвищення сумарної концентрації іонів заліза у вихідній воді призводить до збільшення фази фериту міді.

Рентгенодифракційний метод аналізу підтвердив наявність феритних сполук та металевої міді, при цьому з «старінням» зразків кількість феритної фази і металевої міді зростає.

ЛІТЕРАТУРА

1. **Обущенко Т.І.** Дослідження флото-екстракційного вилучення іонів міді зі

стічних вод / Т.І. Обущенко, І.М. Астрелін // *Вісник Нац.техн.ун-ту «ХПІ»: зб. наук. пр.Темат.вип.:Хімія, хімічна технологія та екологія.-Харків:НТУ «ХПІ».- 2010.-311.- С. 85-95.*

2. **Okuda T.** Removal of heavy metals from wastewater by ferrite coprecipitation Filtration and Separation / Okuda T., Sugano I., Tsuji T. 1975/ 12 (5); 1975.- P. 475-478.
3. **Ципух В.Я.** Аналіз методів очищення стічних вод шкіряно-хутряних виробництв від важких металів /В.Я. Ципух, Л.А.Саблій, Л.М. Летюк, Г.И. Журавлев // *Хімія и технология ферритов. Хімія, 1983, -256с.*
4. **Шкундина С.** Очистка сточных вод. Ферроферригидрозоль из наночастиц // *Печатный монтаж. Вып. №3.- 2011.-С.19-23.*
5. **Яцков М.В.** Вилучення міді із висококонцентрованих відходів із подальшим її використанням. /М.В. Яцков, Н.М. Корчик, О.А. Пророк // *Вісник НУВГТ «Технічні науки», вип. 3(75) . 2016.-С. 222-229.*

6. **Annamalai V.** Influence of deposit morphology on the kinetics of copper cementation method / V. Annamalai , L. Murr // *Hydrometallurgy*. №4. 1997. P.57-82.
7. **Barrado E.** et al. Optimization of the operational variables of a medium-scale reactor for metal-containing wastewater purification by ferrite formation. // *Water Research*, 32(10): 1998.- P. 3055-3061.
8. **Goldman A.** Modern Ferrite Technology. 2 ed. 2006: Springer Science&Media, Inc.- 2006.
9. **Клап В.З.** Выделение меди и никеля из растворов и пульп в виде сульфидов /В.З. Клап, А.Д. Михеев // *Цветные металлы*. – М.: *Металлургия*. – 1985. - №4. – С.37-40.
10. **Коваленко Д.Г.** Современное состояние и перспективы развития гальванопроизводства // *Перспективная технология производства РЭА*. – Л., 1991.- №3.- С.3-5.
11. **Кочетов Г.М.** Розробка технології утилізації міді із стічних вод гальванічного виробництва /Г.М. Кочетов, О.В. Зоря // *Вісник національного університету водного господарства та природокористування*.- Вип.3(47). Ч. 2, Рівне.-2009.- С. 234-241.
12. **Kochetov G.** Development of a technology for recover of copper from electroplating wastewater treatment plants /G. Kochetov , D. Zorya, S. Hauss-Abichler // *Material of 2-nd International Conference on Hazardous and industrial Waste Management 5-8 october 2010. Chanisa, Crete, Greece*. P.35-37.
13. **Hausner D.B.** Ferrihydrite reactivity toward carbon dioxide. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2009. 337(2): P. 492-500.
14. **Wang J.** Study on the process and mechanism of the formation of Fe₃O₄ at low temperature / J.Wang , T. Deng , Y. Dai // *Journal of Alloys and Compounds* 390, 2005. - P.127-132.
15. **Okrusch M. and S. Matthes.** Mineralogie. Vol. 7. Springer. 2005.-P. 526.
16. **Мишурина О.А., Чупрова Л.В.** Химические аспекты извлечения ионов меди из технических растворов гальваническими методами / О.А. Мишурина, Л.В. Чупрова // *Успехи современного естествознания*. №12(часть 2) 2016. - С.428-432.
17. **Klapper D.** Characterization of Copper minerals recovered from process water / D. Klapper, G. Kochetov, D. Zorya, S.Hauss-Abichler // *Jahrestagung der Osterreichischen Mineralogischen Gesellschaft 20-24 September 2011, Salzburg. Referate Oldenburg*, P. 58-60, 2011.
18. **Kochetov G.** Integrated treatment of rising copper containing wastewater /G. Kochetov, D. Zorya, Y. Grinenko // *Civil and Environmental Engineering. Bialistok, Vol. n. 4, 2010.- P.301-305*.

REFERENCES

1. **Obushchenko T.I.** Doslidzhennia flotoekstraktiinoho vyluchennia ioniv midi zi stichnykh vod / T.I. Obushchenko, I.M. Astrelin // *Visnyk Nats.tekhn.un-tu «KhPI»: zb.nauk.pr. Temat. vyp.: Khimiia, khimichna tekhnolohiia ta ekolohiia.-Kharkiv:NTU «KhPI»*.- 2010.-311.- S. 85-95.
2. **Okuda T..** Removal of heavy metals from wastewater by ferrite coprecipitation Filtration and Separation /Okuda T., Sugano I., Tsuji T. 1975/ 12 (5); 1975.- P. 475-478.
3. **Tsybukh V.Ia.** Analiz metodiv ochyshchennia stichnykh vod shkiriano-khutrianykh vyrobnytstv vid vazhkykh metaliv /V.Ia. Tsybukh, L.A. Sablii, L.M. Letiuk, H.Y. Zhuravlev // *Khymyia y tekhnolohyia ferrytov*. Khymyia, 1983, -256s.
4. **Shkundyna S.** Ochystka stochnykh vod. Ferroferryhydrozol yz nanochastyts // *Pechatnyi montazh. Vyp. №3.- 2011.-S.19-23*.
5. **Iatskov M.V.** Vyluchennia midi iz vysokokontsentrovanykh vidkhodiv iz podalshym yii vykorystanniam. / M.V. Yatskov, N.M. Korchyk, O.A. Prorok // *Visnyk NUVHT «Tekhnichni nauky»*, vyp. 3(75) . 2016.-S. 222-229.
6. **Annamalai V.** Influence of deposit morphology on the kinetics of copper cementation method / V. Annamalai , L. Murr // *Hydrometallurgy*. №4. 1997. P.57-82.
7. **Barrado E.** et al. Optimization of the operational variables of a medium-scale reactor for metal-containing wastewater purification by ferrite formation. *Water Research*, 32(10): 1998.- P. 3055-3061.
8. **Goldman A.** Modern Ferrite Technology. 2 ed. 2006: Springer Science&Media, Inc.- 2006.
9. **Klap V.Z.** Vydelenye medy y nykelia yz rastvorov y pulp v vyde sulfydov / V.Z. Klap, A.D. Mykheev // *Tsvetnye metally*. – М.: *Metallurhyia*. – 1985. - №4. – С.37-40.
10. **Kovalenko D.H.** Sovremennoe sostoiia-nye y perspektyvy razvytyia halvanoproizvodstva // *Perspektyvnaia tekhnolohyia proyzvodstva RЭА*. – Л., 1991.- №3.- С.3-5.
11. **Kochetov H.M.** Розробка технології утилізації міді із стічних вод гальванічного

vyrobnystva / H.M. Kochetov, O.V. Zoria // *Visnyk natsionalnoho universytetu vodnoho hospodarstva ta pryrodokorystuvannia.*- Vyp.3(47). Ch. 2, Rivne.-2009.- S. 234-241.

12. **Kochetov G.** Development of a technology for recover of coper from electroplating wastewater treatment plants /G. Kochetov , D. Zorya, S. Hauss-Abichler // *Material of 2-nd International Conference on Hazardous and industrial Waste Management 5-8 october 2010. Chanisa, Crete, Greece. p.35-37.*13. **Hausner D.B.** Ferrihydrite reactivity toward carbon dioxide. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2009. 337(2): P. 492-500.
14. **Wang J.** Study on the process and mechanism of the formation of Fe₃O₄ at low temperature / J.Wang , T. Deng , Y. Dai // *Journal of Alloys and Compounds* 390, 2005. - P.127-132.
15. **Okrusch M. and S. Matthes.** Mineralogie. Vol. 7. Springer. 2005.-P. 526.
16. **Myshuryna O.A., Chuprova L.V.** Khymycheskye aspekty yz vlechenyia yonov medy yz tekhnicheskyykh rastvorov halvanycheskyykh metodamy / O.A. Myshuryna, L.V. Chuprova // *Uspekhy sovremennoho estestvoznanyia. №12(chast 2) 2016. - S.428-432.*
17. **Klapper D.** Characterization of Copper minerals recovered from process water / D. Klapper, G. Kochetov, D. Zorya, S. Hauss-Abichler // *Jahrestagung der Osterreichischen Mineralogischen Gesellschaft 20-24 September 2011, Salzbur. Referate Oldenburg., R. 58-60, 2011.*
18. **Kochetov G.** Integrated treatment of rising copper containing wasterwater / G. Kochetov, D. Zorya , Y. Grinenko // *Civil and Environmental Engineering. Bialistok, Vol. n. 4, 2010.- R.301-305.*

Wastewater treatment of industrial enterprises from copper compounds by feritization

*Olena Zoria, Oleksiy Ternovtsev,
Dmytro Zoria*

Summary. The article is devoted to solving an urgent problem - the development of effective methods of water purification from heavy metal ions from industrial wastewater.

Today more emphasis on technologies that allow recycling of precious metals, the organization of return water supply and receipt safe disposal of sludge. Experimental studies of copper ions extraction from industrial wastewater of galvanic production by ferritization method have been carried out. The process of formation of ferromagnetic compounds of copper and iron has been studied. The results of X-ray diffraction analysis of the mineralogical composition of the samples and phase transformations that occur during aging and during the experiment are presented. The lattice constant of the α -ferite phase is calculated. X-ray diffraction analysis confirmed the presence of ferite compounds and metallic copper. In this case, in the process of "aging" of the samples, the amount of the ferrite phase and metallic copper increases. Electron microscopic analysis confirmed that in the surface layer changed due to the formation of new phases, copper-containing iron oxides, the formation of cement copper and cuprospinel simultaneously exist.

The influence on the course of the ferritization process of its conditions - the concentration and ratio of copper and iron ions, temperature, pH of the medium, the consumption of oxidant - oxygen is studied. The optimal parameters of the ferritization process for wastewater treatment from copper with an initial concentration of up to 10 g / l are determined. The possibility of formation of copper ferrite without aeration at a temperature of 20⁰ C is shown.

The study of physicochemical properties of sediments formed during ferritization is performed.

Studies have shown that the residual concentration of copper in the solution after the application of the proposed technology is in the range from 0.14 to 0.6 mg / l. The efficiency of copper removal is 99.98%.

It is established that at the process temperature within 50... 70⁰ C, the ratio Cu: Fe = 1: 2.7, pH = 8.8... 10.5 and aeration intensity 4... 8 l / min precipitates are formed, which consist in the vast majority of ferrites and metallic copper.

Keywords. Wastewater; galvanic production; ferritization; purification effect; iron; copper; ferite.