

ВДОСКОНАЛЕННЯ ФЕРИТИЗАЦІЙНОГО ОЧИЩЕННЯ КОНЦЕНТРОВАНИХ СТИЧНИХ ВОД ВІД ІОНІВ МІДІ

Єлизавета Дзюндзя¹, Геннадій Кочетов²

Київський національний університет будівництва та архітектури
31, Повітрофлотський пр., м. Київ, Україна, 03037

¹ lizadzundzya@gmail.com, orcid.org/0009-0002-3434-9369

² докт. тех.наук, gkochetov@gmail.com, orcid.org/0000-0003-0041-7335

DOI: 10.32347/2524-0021.2025.50.19-25

Анотація. Розглянуто перспективи підвищення рівня екологічної безпеки промислових підприємств в результаті використання новітньої технології очищення стічних вод від сполук важких металів. Досліджено ефективність вилучення іонів міді зі стічних вод методом феритизації за умов активації реакційної суміші ультрафіолетовим та мікрохвильовим випроміненням. В результаті рентгенофазового аналізу отриманих осадів феритизації встановлено наявність гідроксиду заліза, оксидів міді (I) і (II) та фериту міді. Досліджено ефективність вилучення іонів міді із стічних вод методом феритизації за умов активації реакційної суміші ультрафіолетовим та мікрохвильовим випроміненням. Визначено вплив співвідношення важких металів при вихідній концентрації іонів міді 2 г/л на ефективність вилучення цих іонів із стічних вод лінії міднення. Найкращі показники були досягнуті при ультрафіолетовому випроміненні і співвідношенні $\text{Cu}^{2+}/\text{Fe}^{2+} = 1/2$. Ультрафіолетове випромінення дозволяє знизити залишкову концентрацію іонів міді у воді до 2,03 мг/л в порівнянні із мікрохвильовим випроміненням, при якому цей показник становить 6,89 мг/л. Ступінь очищення сягає 99,90% при використанні ультрафіолетового та 99,66% при мікрохвильового випромінення. Стійка хімічна фаза фериту міді утворюється при активації реакційної суміші мікрохвильовим випроміненням при співвідношенні важких металів $\text{Cu}/\text{Fe} = 1/3,5$; її вміст в осаді становив 89,91%. Така якість води задовольняє вимогам для повторного використання на гальванічному виробництві для промивних операцій. Застосування результатів дослідження на гальванічних підприємствах сприятиме зменшенню викидів токсичних речовин, вдосконаленню технологічних процесів очищення стічної води.

Ключові слова: стічні води, іони міді, феритизація, ультрафіолетове випромінення, мікрохвильове випромінення.

ВСТУП

Гальванічне виробництво один з найбільших споживачів води, а його стічні води токсичні і шкідливі для довкілля. Сучасне гальванічне виробництво споживає значну кількість реагентів і матеріалів, застосовує різні види енергії такі як постійний і змінний струм, парогенерація, гаряча вода, стиснене повітря, тощо, а також генерує велику кількість стічних вод різного складу. Особливо небезпечними складовими гальванічних стічних вод є сполуки важких металів, такі як хром, залізо, цинк, нікель, мідь, кадмій тощо. Потрапляння токсичних стічних вод,

як розбавлених, так і концентрованих у водойми без належного ступеня очищення, може призвести до порушень природних біологічних процесів, що знижують якість природних вод, впливають на санітарні умови життя та здоров'я людей [1]. Понад 1400 тон важких металів щорічно потрапляє у стічні води країн ЄС, що за даними європейського агентства з охорони навколишнього середовища, робить актуальним і важливим вдосконалення технологій їх очищення. Процеси міднення широко застосовуються на гальванічних виробництвах з огляду на високу теплопровідність, електро-

провідність і пластичність отриманих покриттів, їх корозійну стійкість та декоративні властивості [2].

Очищення гальванічних стоків від цих токсичних сполук відбувається різними методами, які можна поділити на наступні групи: реагентні, електрохімічні, гіперфільтрації (зворотнього осмосу) іонного обміну, електролізу, сорбції [3]. Одним із перспективних реагентних методів є феритизаційний, який полягає в тому, що в оброблену воду з вмістом іонів важких металів, додається розчин іонів заліза (II) в оптимальному співвідношенні до іонів інших важких металів. При подальшому додаванні лужного розчину та продуванні кисню повітря при температурі 50-80°C в розчині, головним чином, утворюються феритні сполуки з кристалічною решіткою шпінельного типу. Метод феритизації дає можливість отримати покращенні фільтраційні, седиментаційні і феромагнітні характеристики осадів, що забезпечує економічну та екологічну їх утилізацію в порівнянні з традиційним реагентним методом [4-10].

В роботі [11] феромагнітні осади, які отримані методом феритизації, були застосовані для очищення промивних стічних вод лінії міднення з вихідною концентрацією важких металів від 10 г/дм³ до 100 г/дм³. Головний недолік такого методу полягає у необхідності високотемпературної активації феритизації реакційної суміші, тому для усунення цього недоліку нами було запропоновано використання альтернативних методів активації феритизаційного процесу ультрафіолетовим та мікрохвильовим випроміненням. Це дозволить зменшити енерговитрати, покращити ефективність процесу очищення стічних вод при можливості його проведення при температурі оточуючого середовища.

МЕТА ДОСЛІДЖЕННЯ

Метою цього дослідження є очищення висококонцентрованих розчинів, які містять сполуки міді, вдосконаленим методом гідрофазної феритизації.

Для досягнення поставленої мети були поставлені наступні завдання:

- створення лабораторної установки для дослідження різних способів активації реакційної суміші процесу феритизації;
- дослідження впливу співвідношення вихідної концентрації важких металів та вихідної концентрації іонів міді на ступінь їх вилучення з розчину;
- вивчення фазового складу отриманих осадів феритизації;
- застосування як окисника пероксиду водню в феритизаційному процесі замість традиційного кисню повітря.

МЕТОДИКА ПРОВЕДЕННЯ ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНИХ ДОСЛІДЖЕНЬ

Для проведення експериментів з очищення модельних концентрованих стічних вод лінії міднення використовували метод феритизаційного осадження іонів важких металів з активацією процесу ультрафіолетовим та мікрохвильовим випроміненням. Для цього готували розчин сульфату заліза FeSO₄ із масовою часткою іонів заліза (II) в діапазоні від 2 до 20 г/л та мідного купоросу CuSO₄ × 5H₂O із вмістом іонів міді від 2 до 4 г/л. Співвідношення Cu²⁺/Fe²⁺ варіювали в межах від 1:2 до 1:5. Для досягнення величини pH = 10,5 реакційної суміші використовували 20% розчин їдкого натру NaOH. Процес часткового окислення іонів Fe²⁺ у Fe³⁺ при температурі 18 °C відбувався додаванням 30% розчину пероксиду водню H₂O₂ у кількості 2 мл/л. Співосадження важких металів здійснювалось протягом 15 хв, при цьому процес активації відбувався в розроблених нами установках феритизації з ультрафіолетовим або мікрохвильовим випроміненням (рис. 1).

Після завершення процесу активації феритизації, утворений феритний осад видалявся на паперовому фільтрі. Осад висушували на повітрі протягом 3-5 діб, та подрібнювали до порошкоподібного стану. Структурний аналіз осаду здійснювався методом порошкової рентгенівської дифракції на базі даних ICDD PDF2+ – 2003 (The International Centre for Diffraction Data) та програмного забезпечення Match V.1.9a (Crystal Impact).

**a****b**

Рис.1. Лабораторна установка для дослідження очищення стічних вод методом феритизації з активацією процесу: **a** – ультрафіолетовим, **b** – мікрохвильовим випромінюванням: 1 – ємність для розчину; 2 – насос; 3 – всмоктувальний патрубок; 4 – уф-випромінювач; 5 – вихідна труба; 6 – металевий штатив

Fig.1.. Laboratory setup for the study of wastewater treatment by the ferritization method with process activation: **a** – ultraviolet irradiation, **b** – microwave irradiation: 1 – solution tank; 2 – pump; 3 – suction pipe; 4 – UV emitter; 5 – outlet pipe; 6 – metal stand

Очищену воду аналізували на вміст іонів міді спектрофотометричним методом на сертифікованому обладнанні DR3900 (Hach, США).

РЕЗУЛЬТАТИ ДОСЛІДЖЕНЬ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

На першому етапі комплексного очищення рідких гальванічних відходів проводилась феритизаційна переробка відпрацьованих модельних розчинів, які за концентрацією іонів міді відповідають відпрацьованим електролітам міднення. Результати експериментальних досліджень з вилучення іонів

міді з використанням різних способів активації реакційної суміші феритизаційним методом наведено в табл. 1.

Аналіз даних, які наведені в табл. 1, свідчить про те, що спосіб активації реакційної суміші впливає на ефективність вилучення іонів міді. Найкращі результати вилучення цих іонів спостерігаються при активації ультрафіолетовим випромінюванням. Це можна пояснити тим, що ультрафіолетове випромінювання сприяє ефективному утворенню активних радикалів у реакційній суміші [12].

Табл. 1. Ефективність очищення стічних вод феритизацією різними методами активації

Table 1. Efficiency of wastewater treatment by ferritization using different activation methods

№ досліду	Співвідношення Cu/Fe	Вихідна концентрація іонів міді, г/л	Спосіб активації реакційної суміші випромінюванням			
			Ультрафіолетовим		Мікрохвильовим	
			Залишкова концентрація іонів міді, мг/л	Ступінь очищення, %	Залишкова концентрація іонів міді, мг/л	Ступінь очищення, %
1	1/5	2	3,30	99,84	17,10	99,15
2	1/4		2,86	99,86	11,71	99,41
3	1/3,5		2,70	99,87	8,75	99,56
4	1/2,5		2,43	99,88	7,52	99,62
5	1/2		2,03	99,90	6,89	99,66

Ці радикали є потужними окисниками та прискорюють процес осадження феритних частинок, що і призводить до більш повного вилучення іонів міді. Крім того, висока ступінь очищення розчину, очевидно, пов'язана з утворенням різних мідьвмісних фаз в результаті феритизаційного процесу. Залишкова концентрація іонів міді після обробки ультрафіолетом становить 2,03 мг/л з ступенем вилучення 99,90% при співвідношенні іонів $\text{Cu}^{2+}/\text{Fe}^{2+} = 1/2$.

При активації феритизаційного процесу мікрохвильовим випроміненням також було досягнуто достатньо високого ступеня очищення розчину, – залишкова концентрація

іонів міді становить 6,89 мг/л, ступінь вилучення – 99,66% при співвідношенні $\text{Cu}/\text{Fe} = 1/2$.

Для з'ясування ефективності очищення мікрохвильовим випроміненням, при співвідношенні важких металів $\text{Cu}/\text{Fe} = 1/2$, були проведені експерименти при змінних вихідних концентраціях іонів міді (табл.2). Результати дослідів показали, що при початкових концентраціях іонів міді в діапазоні від 2 до 4 г/л та $\text{Cu}/\text{Fe} = 1/2$ досягнуто стабільно високого ступеня очищення: від 99,86% до 99,95%.

Табл. 2. Ефективність очищення стічних вод феритизацією з активацією процесу мікрохвильовим випроміненням

Table 2. Efficiency of wastewater treatment by ferritization with microwave-assisted process activation.

№ досліджу	Співвідношення Cu/Fe	Вихідна концентрація іонів міді, мг/л	Залишкова концентрація іонів міді, мг/л	Ступінь очищення, %
1	1/5	4000	2,12	99,95
2		3000	3,51	99,89
3		2500	3,5	99,86
4		2250	2,77	99,88
5		2000	2,03	99,90

Подальші дослідження були зосереджені на вивченні фазового складу феритизаційних осадів, які отримані при різних способах активації реакційної суміші. Рентгенограми зразків феритизаційних осадів представлені на рисунку 2.

В зразках осадів ідентифіковано хімічно стабільну феромагнітну фазу – ферит міді CuFe_2O_4 з параметром кристалічної решітки (a) 8,385 Å, що відповідає кубічній шпінельній структурі.

В осаді містяться також інші продукти реакції феритизації, зокрема, $\text{FeO}(\text{OH})$ -а – гідроксид заліза; Cu_2O – оксид (I) міді та CuO – оксид (II) міді, які мають меншу хімічну стабільність.

Кількісний фазовий аналіз зразків осадів засвідчив, що склад осадів залежить від способу активації реакційної суміші та співвідношення іонів Cu/Fe (табл. 3).

Результати проведених досліджень свідчать про те, що при активації реакційної феритизаційної суміші мікрохвильовим випроміненням переважає фаза CuFe_2O_4 . Так при співвідношенні іонів $\text{Cu}/\text{Fe} = 1/5$ її вміст складає 84,60%, а при 1/3,5 – 89,91%. Це свідчить про створення сприятливих умов утворення хімічно стабільних сполук. Це можна пояснити тим, що при мікрохвильовому та ультрафіолетовому випроміненні діелектричне та іонне нагрівання реакційної суміші сприяє швидкому утворенню феритів, формуванню стабільної шпінельної структури з високим ступенем кристалічності [13-14]. Слід зазначити, що при співвідношенні іонів міді і заліза 1/2 спостерігається відсутність феритів міді.

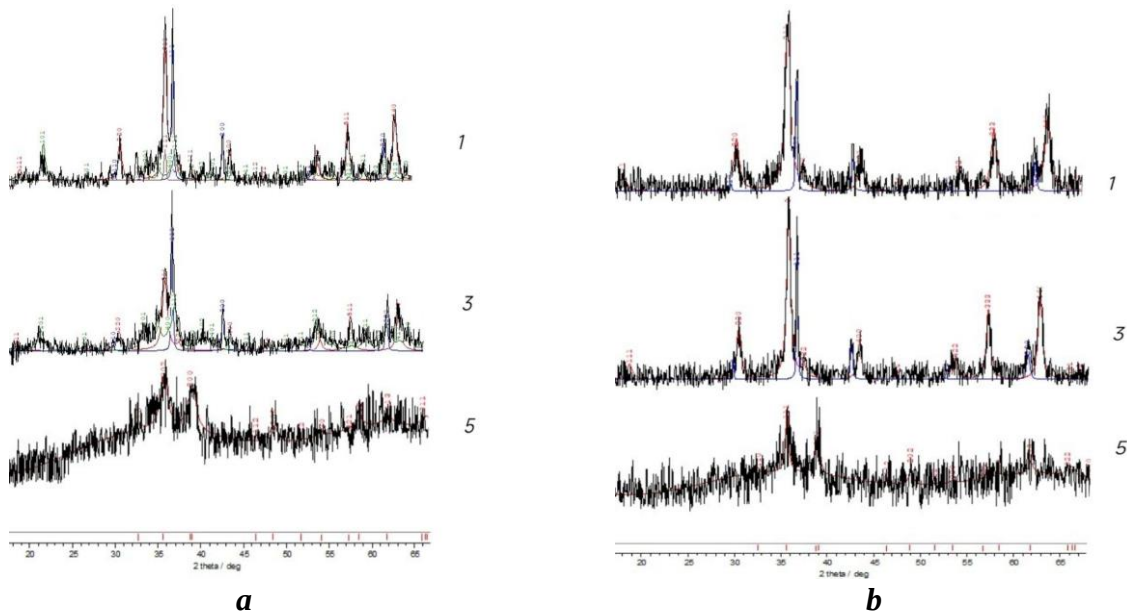


Рис. 2 Рентгенограми осадів феритизації; спосіб активації реакційної суміші: **a** – ультрафіолетове; **b** – мікрохвильове випромінювання.

Fig. 2. X-ray diffractograms of ferritization precipitates; activation method of the reaction mixture: **a** – ultraviolet irradiation; **b** – microwave irradiation.

Табл. 3. Кількісний фазовий склад осадів феритизації при різній активації процесу

Table 3. Quantitative phase composition of ferritization precipitates under different process activation methods

№ дослідів	Співвідношення Cu/Fe	Вміст фази в осаді, %	
		Мікрохвильова	Ультрафіолетова
1	1/5	CuFe ₂ O ₄ – 84,6 Cu ₂ O – 13,6	CuFe ₂ O ₄ – 50,96 Cu ₂ O – 12,54 FeO(OH) – 32,54 CuO – 3,96
3	1/3,5	CuFe ₂ O ₄ – 89,91 Cu ₂ O – 10,09	CuFe ₂ O ₄ – 23,36 Cu ₂ O – 7,06 FeO(OH) – 69,58
5	1/2	FeO(OH) – 12,72 CuO – 87,28	FeO(OH) – 26,48 CuO – 73,52

Слід відмітити, що в порівнянні з мікрохвильовим випромінюванням при ультрафіолетовому частка фериту міді значно зменшується при підвищенні співвідношення іонів Cu/Fe: при 1/5 вона складає 50,96%, а при 1/3,5 – 23,36%.

В подальшому вважаємо за доцільне дослідити залежність якості очищення стічних вод феритизаційним методом не тільки від іонів важких металів, а також і від інших її забрудників, які містяться в стічній воді гальванічного виробництва.

ВИСНОВКИ

Аналіз і узагальнення отриманих даних підтверджує перспективність застосування методу феритизації для очищення стічних вод гальванічних виробництв від іонів Cu²⁺ у створеному реакторі з ультрафіолетовим і мікрохвильовим випромінюванням для активації феритизаційного процесу та із використанням пероксиду водню в якості окисника іонів заліза (II).

Досліджено вплив параметрів феритизації на процес вилучення важких металів із стічної води. Найкращі результати очищення від іонів міді були досягнуті при дії мікрохвильового випромінювання на реакційну суміш. При цьому досягається високий ступінь вилучення іонів міді, понад 99,9%. Такий ступінь очищення гарантує якість очищеної води для її повторного використання на гальванічних підприємствах.

Слід зазначити, що при співвідношенні іонів міді до заліза менше ніж 1/3,5 в осадах феритизації переважають хімічно стійкі феритні фази.

ЛІТЕРАТУРА

1. **Кочетов Г. М., Самченко Д. М.** Ресурсощадна феритизаційна переробка гальванічних відходів. Київ: КНУБА, 2020. 196 с.
2. **Industrial** waste water treatment – pressures on Europe’s environment, European Environment Agency Report, 2018. 66 p.
3. **Пляцук Л. Д., Мельник О. С.** Аналіз технологій очистки гальванічних стоків в Україні. Вісник СумДУ. 2008. № 2. С. 51 – 56.
4. **Ishiwata T.** Removal and recovery of phosphorus in wastewater by superconducting high gradient magnetic separation with ferromagnetic adsorbent / T. Ishiwata, O. Miura, K. Hosomi // In: *Physica C: Superconductivity and its applications*. 2010. vol. 470 (20), P.1818-1821.
5. **Кочетов Г. М., Самченко Д. М.** Удосконалення феритизаційної технології переробки стічних вод: електромагнітна імпульсна активація процесу // *Водопостачання та водовідведення*. 2015. Вип 3. С. 20-26.
6. **Кочетов Г. М., Науменко І. В., Самченко Д. М.** Феритизаційна переробка відпрацьованих технологічних розчинів, що містять сполуки цинку та нікелю // *Проблеми водопостачання та гідравліки*, 2004, 24, 59 – 66.
7. **Донченко М. І., Фроленкова С. В., Мотронюк Т. І.** Екологічна безпека гальванотехніки. Стічні води. Механічна та сорбційна очистка. Київ: КПІ ім. Ігоря Сікорського, 2018. 202 с.
8. **Morgan B. E.** Fundamental study of a one-step ambient temperature ferrite process for treatment of acid mine drainage waters / B. E. Morgan, R. E. Loewenthal, O. Lahav // *Water SA*, 2001. P. 277-282.
9. **Chaiyaraksa C.** Removal of heavy metals from electroplating wastewater by ferritization / C. Chaiyaraksa, C. Klaikeow // *KMITL Sci. Technol. J.* 2006. 6 (2), P. 46-55.

10. **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.

11. Зоря О., Терновцев О., Зоря Д. Очищення стічних вод промислових підприємств від сполук міді феритизацією. // *Будівельні конструкції. Теорія і практика*. Вип.8., 2021. С. 17-25.

12. **Cai M., Gowrisankaran S., Gregor M., Makarov H., Roch T. et al.** Unravelling the activation mechanism of oxidants using copper ferrite nanopowder and its application in the treatment of real waters contaminated by phenolic compounds // *Chemical Engineering Journal*, 2024, 481. 148623

13. **Melony E., Iervolino G., Palma V.** Basics of Microwave Heating and Recent Advances // *Advances in Microwave-Assisted Heterogeneous Catalysis*, 2023.1–24.

14. **CEM Corporation.** (n.d.). Microwave Heating – Mechanism and Theory. Електронний ресурс. URL <https://www.cem.com>

REFERENCES

1. **Kochetov, G. M., & Samchenko, D. M. (2020).** Resource-saving ferritization processing of galvanic wastes. Kyiv: KNUBA. [in Ukrainian]
2. **European Environment Agency. (2018).** Industrial wastewater treatment – pressures on Europe’s environment. European Environment Agency Report Retrieved from <https://www.eea.europa.eu/en/analysis/publications/industrial-wastewater-treatment-pressures>
3. **Plyatsuk, L. D., & Melnyk, O. S. (2008).** Analysis of technologies for galvanic wastewater treatment in Ukraine. *Bulletin of Sumy State University*, (2), 51–56. [in Ukrainian]
4. **Ishiwata, T., Miura, O., & Hosomi, K. (2010).** Removal and recovery of phosphorus in wastewater by superconducting high gradient magnetic separation with ferromagnetic adsorbent. *Physica C: Superconductivity and its Applications*, 470(20), 1818–1821. <https://doi.org/10.1016/j.physc.2010.05.214>
5. **Kochetov, G. M., & Samchenko, D. M. (2015).** Improvement of ferritization technology for wastewater treatment: electromagnetic pulse activation of the process. *Water Supply and Wastewater Disposal*, (3), 20–26. [in Ukrainian]
6. **Kochetov, G. M., Naumenko, I. V., & Samchenko, D. M. (2014).** Ferritization treatment of spent technological solutions containing zinc and nickel compounds. *Problems of Water Supply, Sewage and Hydraulics*, (24), 59–66. [in Ukrainian]

7. Donchenko, M. I., Frolenkova, S. V., & Motroniuk, T. I. (2018). Environmental safety in electroplating. Wastewater. Mechanical and sorption treatment. Kyiv: Igor Sikorsky KPI. [in Ukrainian]
8. 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*, 27(3), 277–282. <https://doi.org/10.4314/wsa.v27i2.5001>
9. Chaiyaraksa, C., & Klaikeow, C. (2006). Removal of heavy metals from electroplating wastewater by ferritization. *KMITL Science and Technology Journal*, 6(2), 46–55. Retrieved from <https://www.thaiscience.info/journals/Article/KLST/10424479.pdf>
10. Pritosiwi, G. (2012). Removal of Metal Ions from Synthetic and Galvanic Wastewater by Their Incorporation Into Ferrites. *Hamburg-Harburg: University Library of Hamburg University of Technology*. Retrieved from <https://tore.tuhh.de/dspace-cris-server/api/core/bitstreams/e66edd43-0ee2-40ec-8ccf-be6954e94740/content>
11. Zoria, O., Ternovtsev, O., & Zoria, D. (2021). Treatment of industrial wastewater containing copper compounds by ferritization. *Building Structures. Theory and Practice*, (8), 17–25. <https://doi.org/10.32347/2522-4182.8.2021.58-68>
12. Cai, M., Gowrisankaran, S., Gregor, M., Makarov, H., Roch, T., et al. (2024). Unravelling the activation mechanism of oxidants using copper ferrite nanopowder and its application in the treatment of real waters contaminated by phenolic compounds. *Chemical Engineering Journal*, 481, 148623. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2024.148623>
13. Melony E., Iervolino G., Palma V. (2023). Basics of Microwave Heating and Recent Advances. *Advances in Microwave-Assisted Heterogeneous Catalysis*, 1–24. <https://doi.org/10.1039/bk9781837670277-00001>
14. CEM Corporation. (n.d.). Microwave Heating – Mechanism and Theory. Retrieved from <https://www.cem.com>

Improvement of the ferritization process for purifying concentrated wastewater from copper ions

Yelyzaveta Dziundzia, Gennadii Kochetov

Abstract. The prospects for improving the environmental safety of industrial enterprises through the use of advanced wastewater treatment technology for the removal of heavy metal compounds are considered. The efficiency of copper ion removal from wastewater using the ferritization method under activation of the reaction mixture by ultraviolet and microwave irradiation was investigated. X-ray phase analysis of the resulting ferritization precipitates confirmed the presence of iron hydroxide, copper (I) and copper (II) oxides, as well as copper ferrite. The efficiency of copper ion removal by ferritization under ultraviolet and microwave activation was studied in detail. The influence of the ratio of heavy metals at an initial copper ion concentration of 2 g/L on the effectiveness of ion removal from copper-plating wastewater was determined. The best results were achieved under ultraviolet irradiation and a $\text{Cu}^{2+}/\text{Fe}^{2+}$ ratio of 1/2. Ultraviolet irradiation allowed the residual concentration of copper ions in water to be reduced to 2.03 mg/L, compared to 6.89 mg/L under microwave irradiation. The purification efficiency reached 99.90% with ultraviolet and 99.66% with microwave activation. A stable chemical phase of copper ferrite was formed during microwave activation of the reaction mixture at a Cu/Fe ratio of 1/3.5, with a content of 89.91% in the precipitate. The resulting water quality meets the requirements for reuse in electroplating operations for rinsing processes. Implementation of these research results at electroplating enterprises will contribute to the reduction of toxic emissions and the improvement of wastewater treatment technologies.

Keywords: wastewater, copper ions, ferritization, ultraviolet irradiation, microwave irradiation.

Стаття надійшла до редакції 10.07.2025