

ДОСЛІДЖЕННЯ ФЕРИТИЗАЦІЇ ВІДПРАЦЬОВАНИХ ТРАВІЛЬНИХ РОЗЧИНІВ З ЕНЕРГООЩАДНИМИ МЕТОДАМИ АКТИВАЦІЇ ПРОЦЕСУ

Андрій Пузанов¹, Геннадій Кочетов²

Київський національний університет будівництва та архітектури

31, просп. Повітряних сил, м. Київ, Україна, 03037

¹аспірант, andrepuzano@gmail.com, orcid.org/0009-0003-4043-4882

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

DOI: 10.32347/2524-0021.2025.51.47-52

Анотація. Наразі нагальним завданням є розробка ресурсоощадних технологій переробки стічних вод промислових підприємств з подальшою утилізацією відходів водоочищення. В цій роботі досліджено ефективність очищення відпрацьованих розчинів травлення від іонів заліза методом феритизації з використанням традиційного термічного та новітніх методів активації реакційної суміші - ультразвуком та мікрохвильовим нагріванням. В якості окисника іонів Fe^{2+} використовувався 30 % розчин пероксиду водню, який дозували в три прийоми з інтервалами 15 хв. Встановлено, що в усіх проведених експериментах досягнуто глибини вилучення іонів заліза понад 99,99 % при залишкових концентраціях, які нижче вимог скиду очищеного розчину до систем централізованого водовідведення (1,0 мг/л). Результати рентгенографічного аналізу феритизаційних осадів показали, що використання H_2O_2 в кількості 0,2% від загального об'єму реакційної суміші сприяє формуванню хімічно стійкої фази магнетиту Fe_3O_4 , тоді як підвищення дози пероксиду водню призводить до утворення оксо-гідроксидних сполук Fe (III). Використання ультразвукової та мікрохвильової активації реакційної суміші підвищує енерго-ефективність феритизаційної технології. Підкреслено перевагу мікрохвильового режиму активації при впровадженні результатів проведених досліджень на виробництві. Виконані в цій роботі дослідження також засвідчують перспективність подальшого використання феритизаційних осадів для отримання актуальних феромагнітних речовин.

Ключові слова: стічні води, феритизація, пероксид водню, мікрохвильове нагрівання, ультразвук.

ВСТУП

Промислові стічні води гальванічного виробництва характеризуються підвищеними концентраціями іонів важких металів (Fe, Ni, Cu, Cr), низькими значеннями рН та високою іонною силою; це зумовлює екологічні ризики і потребу в ефективному попередньому очищенні перед скиданням в каналізацію або повторним використанням у виробництві [1]. Сучасні огляди та прикладні дослідження показують, що традиційні підходи, такі як осадження гідроксидів, випаровування, мембранні системи - часто супроводжуються значними вторинними відходами, утворенням шламу на трубопроводах та обладнанні і зростанням питомих витрат

[2]. Для стічних вод гальванічних виробництв показано як технологічні переваги мембранних схем, так і обмеження (відсутність довговічності і стабільності при низькому рН, необхідність попередніх стадій, чутливість до складу) [3,4].

На цьому тлі феритизація - перетворення розчинених іонів металів з формуванням магнетиту (Fe_3O_4) та/або змішаних феритів $\text{MeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ - розглядається як перспективна технологія стабілізації і вилучення важких металів зі стоків. Переваги включають формування щільного магніточутливого осаду та можливість повторного використання очищеної води. Хоча історично процес реалізовували при підвищених температурах, продемонстровано й послідовно описано

феритизацію із додаванням невеликої кількості кінцевих продуктів феритизації як заправку, за кімнатної температури, що зменшує енерговитрати та полегшує апаратне оформлення [5].

Ключові умови формування магнетиту добре відомі: лужне середовище (рН 9–11), контрольоване співвідношення Fe(II)/Fe(III) та регульована швидкість часткового окиснення $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$; відхилення цих параметрів зміщує систему до гідроксидних фаз Fe(III) (гетит/лепідокрокит).

Інтенсифікація стадії активації істотно впливає на зародження/ріст та дефектність кристалів. Для мікрохвильового нагріву показано прискорення утворення нових частинок і формування дрібнодисперсних, більш однорідних частинок оксидів заліза порівняно з конвективним нагрівом завдяки об'ємному поглинанню енергії та меншим температурним градієнтам [7, 8]. Ультразвук завдяки кавітації зменшує дифузійні бар'єри і впливає на морфологію оксидів заліза; відповідні огляди та експерименти описують вплив ультразвуку на спільне осадження декількох металів в одній фазі і модифікацію частинок [9, 10].

Окремим питанням є вибір окисника. В порівнянні із киснем повітря є керованим окиснювачем, який у лужному середовищі дозволяє здійснити часткове окиснення Fe^{2+} у Fe^{3+} без переокиснення до сполук тривалентного заліза при умови дозованого введення пероксиду водню [6]. В дослідженнях модельних розчинів показано, що попереднє мікродозування H_2O_2 здатне підвищувати вилучення заліза, тоді як надлишок зміщує рівновагу до небажаних фаз [12]. Паралельно, у присутності природних органічних речовин кінетика окиснення Fe^{2+} розчиненим у воді киснем та H_2O_2 змінюється, що вимагає точного керування рН при подачі окисника [11].

Таким чином, сучасна література підтверджує технологічну спроможність феритизації для вилучення іонів важких металів та стабілізації осадів з відпрацьованих травильних розчинів, тоді як вибір режиму активації і керування дозами H_2O_2 визначають цільовий фазовий склад і можуть впливати на ступінь очищення від іонів важких металів. [12–15].

Метою цієї роботи є дослідження переробки відпрацьованих травильних розчинів гальванічних виробництв із використанням різних способів активації феритизаційної суміші та її окислення пероксидом водню.

Для досягнення цієї мети було поставлено наступні завдання:

- порівняти ефективність термічної, ультразвукової та мікрохвильової активації феритизації модельних відпрацьованих травильних розчинів за контрольованого додавання пероксиду водню та визначити ступінь очищення цього розчину;
- вивчити вплив дози окисника – пероксиду водню на ступінь очищення та фазовий склад осадів феритизації;
- оцінити перспективність досліджених методів активації феритизаційної суміші для їх реалізації на промисловому виробництві.

МЕТОДОЛОГІЯ ДОСЛІДЖЕНЬ

Підготовка модельного розчину та методи активації процесу феритизації

Дослідження процесу феритизації виконували на свіжоотриманому модельному травильному розчині сульфату заліза, з початковою концентрацією іонів Fe^{2+} , що становила $10,0 \pm 0,1$ г/дм³. Готували 400 мл розчину, який наливали у реакційну колбу. Підвищення рН розчину до 11 здійснювали додаванням 50% водного розчину гідроксиду натрію, контролюючи цей показник за допомогою лабораторного рН-метра.

Протягом усього процесу розчин перемішували на магнітній мішалці зі швидкістю обертання 1000 об/хв, забезпечуючи рівномірний розподіл реагентів у реакційній суміші.

Для часткового окиснення іонів Fe^{2+} до Fe^{3+} у реакційній суміші застосовували 30% водний розчин пероксиду водню H_2O_2 у кількості від 0,2% до 1,2% від загального об'єму модельного розчину. Розрахований об'єм окисника попередньо поділяли на три рівні порції, які вносили у реакційну систему після стабілізації температури поетапно з інтервалом 15 хвилин між кожним додаванням. Таким чином, загальна тривалість кожного досліду становила 45 хв, що включало всі етапи дозування та витримки реакційної суміші.

Для ініціації процесу феритизації досліджували нижченаведені способи активації.

Процес термічної феритизації

Процес термічної феритизації (ТФ) проводили у колбонагрівачі з попереднім нагріванням реакційної суміші до температури 75 ± 1 °С. Після стабілізації температури здійснювали поетапне введення окисника, рівномірно розподіленого на три рівні частини від його загальної кількості. Перша частина додавалась безпосередньо після досягнення робочої температури, після чого проводили інтенсивне перемішування реакційної суміші. Друга частина вносила через 15 хв від початку витримки при зазначеній температурі з подальшим перемішуванням, а третя – в наступні 15 хв. По завершенні термічної обробки реакційний розчин вилучали з колбонагрівача та залишали для охолодження при кімнатній температурі.

Процес ультразвукової феритизації

Процес ультразвукової феритизації (УЗФ) проводили з використанням свіжоотриманого модельного травильного розчину, який безпосередньо перед дослідом заливали в резервуар ультразвукової ванни. Після увімкнення установки одразу вносили першу порцію окисника, що становила 1/3 від його загального об'єму, розрахованого для даного дослідів, після чого здійснювали інтенсивне перемішування реакційної суміші. Другу третину окисника додавали через 15 хв від початку ультразвукової обробки, з подальшим інтенсивним перемішуванням, а третю — ще через 15 хв, також із перемішуванням після внесення. По завершенні процесу, реакційний розчин переливали у скляну ємність та залишали для відстоювання при кімнатній температурі без додаткового перемішування чи охолодження.

Процес мікрохвильової феритизації

Процес мікрохвильової феритизації (МХФ) проводили у побутовій мікрохвильовій печі з цифровим регулюванням потужності. Попередньо реакційну суміш нагрівали при потужності 40% (280 Вт) протягом 15 хв, що забезпечувало підвищення температури до 75 ± 1 °С. Після стабілізації температури вносили першу порцію окисника при інтенсивному перемішуванні та витримували суміш при потужності 20% (140 Вт) протягом 15 хв. Далі вносили другу порцію

окисника з подальшим перемішуванням і повторювали режим витримки, аналогічний попередньому етапу. Після 15 хв. обробки розчину до нього додавали третю порцію окисника, перемішували та підвергали дії мікрохвильового випромінювання при тих самих параметрах протягом заключних 15 хв. По його завершенні реакційний розчин вилучали з установки та для відстоювали при кімнатній температурі.

Після завершення процесу феритизації проводилось визначення:

- залишкової концентрації іонів заліза методом фотометричного аналізу;
- фазового складу феритизаційного осаду методом рентгенофазового аналізу.

РЕЗУЛЬТАТИ І ОБГОВОРЕННЯ

Результати очищення травильних розчинів від іонів заліза методом феритизації приведені в табл. 1.

Дані наведені в таблиці вказують на високу ефективність вилучення іонів заліза з відпрацьованого травильного розчину. У всіх проведених дослідів Ступінь очищення розчину від іонів цього важкого металу перевищує 99,99% у дослідженому інтервалі концентрацій окисника та при використанні різних способах активації реакційної суміші феритизації.

Табл. 1. Очищення відпрацьованих травильних розчинів методом феритизації
Table 1. Purification of spent pickling solutions by ferritization method

Кількість окисника у феритизаційній суміші, об'єм. %	Залишкові концентрації іонів заліза, мг/л		
	УЗФ	ТФ	МХФ
0,2	0,05	0,02	0,02
0,6	0,01	0,02	0,01
1,0	0,03	0,02	0,03
1,2	0,06	0,01	0,01

Усі варіанти проведення експериментів засвідчили, що кінцеві концентрації іонів заліза у воді суттєво нижчі за норматив скиду у систему централізованого водовідведення,

який відповідно до чинних вимог становить 1,0 мг/л. Отримані результати підтверджують високу ефективність процесу феритизації як методу попереднього очищення стічних вод перед їх скиданням у каналізаційну мережу або для повторного використання очищеної води в технологічних процесах на виробництві.

Результати кількісного рентгенофазового аналізу отриманих осадів феритизації наведені на рис. 1.

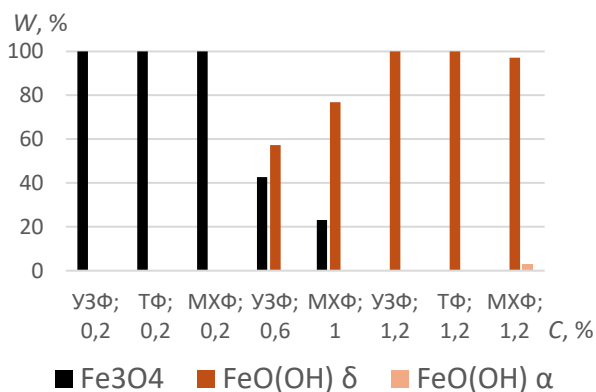


Рис. 1. Масова частка фази в осаді W, %; в залежності від способу активації феритизаційної суміші та кількості окисника в реакційній суміші C, %

Fig. 1. Mass fraction of the phase in the precipitate W, %; depending on the method of activation of the ferritization mixture and the amount of oxidant in the reaction mixture C, %

Встановлено, що за мінімальної дози окисника (0,2% від загального об'єму розчину) в результаті феритизації у всіх досліджених варіантах активації процесу утворювалась тільки фаза магнетиту (Fe₃O₄). За умов ультразвукової феритизації при дозі окисника 0,6% вміст магнетиту зменшувався до 42,73%, тоді як основною фазою був оксогідроксид заліза δ-FeO(OH). Це свідчить про початок фазових перетворень у системі при концентраціях окисника, що перевищують 0,5%. Слід зазначити, що за мінімальної дози окисника утворюється висококристалічна хімічно стійка фаза магнетиту. З підвищенням дози окисника формуються менш стійкі оксогідроксидні фази заліза. Виходячи з цього раціональним вважаємо застосування пероксиду водню в кількості 0,2% від загального об'єму реакційної суміші.

ВИСНОВКИ

Аналіз отриманих результатів показав, що ступінь очищення відпрацьованих травильних розчинів від іонів заліза в усіх проведених дослідках, незалежно від кількості окисника та способу активації складає більше ніж 99,99%. Таким чином для очистки від великих концентрацій заліза можна застосовувати всі способи активації феритизаційної суміші з мінімальною кількістю пероксиду водню.

Натомість кількість доданого окисника суттєво впливає на фазовий склад осаду феритизації. Отримання магнетиту в осаді спостерігалось при використанні пероксиду водню в кількості 0,2% від загального об'єму модельного розчину при усіх досліджених способах активації. При збільшенні дози окисника – спостерігалось переокиснення реакційної суміші з утворення фаз, в яких переважають іони Fe³⁺, зокрема δ-FeO(OH).

Різні способи активації при однакових умовах показали ідентичні результати, щодо ефективності очищення від іонів заліза та отримання якісних осадів. Проте через значну енерговитратність термічної активації феритизації є ускладненим. Використання ультразвукової активації потребує додаткових досліджень. А наявність промислових мікрохвильових нагрівачів робить можливим застосування цього способу активації в більших масштабах.

РЕКОМЕНДАЦІЇ ДЛЯ ПОДАЛЬШИХ ДОСЛІДЖЕНЬ

Оскільки використання високих доз окисника (>0,5%) призводить до небажаних фазових перетворень для оптимізації процесу вважаємо за доцільне зосередитися на інтервалі доз H₂O₂ у межах 0,1–0,5%. В подальших дослідженнях потребують уточнення оптимальної концентрації окисника та вивчення впливу тривалості процесу на ступінь вилучення заліза і стабільність утвореного феритного осаду для подальшого впровадження розробленої технології.

ЛІТЕРАТУРА

1. 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, p. 36.

2. **Zhang L., Qin L., Ma L., Shen Z., Jin Y., Chen S.** Treatment of electroplating wastewater using electrocoagulation and integrated membrane // *Water Sci. Technol.*, 2024, 89(9), 2538–2557.

3. **Hegoburu I., Zedda K.L., Velizarov S.** Treatment of electroplating wastewater using NF pH-stable membranes: characterization and application // *Membranes*, 2020, 10, 399.

4. **Engstler R., Seiwert B., Frimmel F. H., et al.** A robust high-pressure RO technology to overcome the barriers to full circularity in Cr(III) electroplating operations // *ACS ES&T Water*, 2024, 4(12), 4151–4165.

5. **Morgan B. E., Lahav O., Loewenthal R. E.** A seeded ambient-temperature ferrite process for treatment of AMD waters: magnetite formation in the presence and absence of a calcium ions under steady state operation // *Water SA*, 2003, 29(2), 125–134.

6. **Huang S., Jones A., Waite T. D., Chen Y., Huang X., Rosso K. M., Kappler A., Mansor M., Tratnyek P. G., Zhang H.** Fe(II) redox chemistry in the environment // *Chem. Rev.*, 2021, 121(24), 15006–15056.

7. **Girardet T., Cherraj A., Venturini P., Martinez H., Dupin J.-C., Cleymand F., Fleutot S.** Elaboration of Functionalized Iron Oxide Nanoparticles by Microwave-Assisted Co-Precipitation: A New One-Step Method in Water // *Molecules*, 2024, 29(18), 4484.

8. **Zedan A. F., Moussa S., El-Shall M. S.** Facile microwave synthesis of various-shaped magnetite/reduced graphene oxide heterostructures and their magnetization properties // *Sci. Rep.*, 2024, 14, 15311.

9. **Adamou P., Harkou E., Hafeez S., Manos G., Villa A., Al-Salem S. M., Constantinou A., Dimitratos N.** Recent progress on sonochemical production for the synthesis of efficient photocatalysts and the impact of reactor design. // *Ultrasonics Sonochemistry*, 2023, 100, 106610.

10. **Braim F. S., Razak N. N. A. N. A., Aziz A. A., Dheyab M. A., Ismael, L. Q.** Optimization of ultrasonic-assisted approach for synthesizing a highly stable biocompatible bismuth-coated iron oxide nanoparticles using a face-centered central composite design // *Ultrasonics Sonochemistry*, 2023, 95, 106371.

11. **Santana-Casiano J. M., González-Santana D., Devresse Q., Hepach H., Santana-González C., Quack B., Engel A., González-Dávila M.** Exploring the Effects of Organic Matter Characteris-

tics on Fe(II) Oxidation Kinetics in Coastal Seawater // *Environmental Science & Technology*, 2022, 56(4), 2718–2728.

12. **Grishin B. M., Bikunova M. V., Titov E. A., Shein A. I.** Removal of organic iron from groundwater using hydrogen peroxide // *Regional Architecture and Engineering*, 2022, 2, 161–166.

13. **Erdem M.** Chromium removal from aqueous solution by the ferrite process // *Journal of Hazardous Materials*, 2004, 109(1–3), 71–77.

14. **Mbuyazi T. B., Ajibade P. A.** Magnetic iron oxides nanocomposites: synthetic techniques and environmental applications for wastewater treatment // *Discover Nano*, 2024, 19(1).

15. **Xu Z., Zhang Y., Graham N. J. D., Parikh S. J., Xu X., Cao X., Ok Y. S., Shaheen S. M., Rinklebe J., Tsang D. C. W.** Reducing environmental burden of electroplating wastewater treatment by ternary cooperation of zero-valence iron, manganese, and graphitic biochar // *Communications Materials*, 2025, 6(1).

REFERENCES

1. **Qasem, N. A. A., Mohammed, R.H., & Lawal, D.U. (2021).** Removal of heavy metal ions from wastewater: a comprehensive and critical review. *Npj Clean Water* 4(1), 36. <https://doi.org/10.1038/s41545-021-00127-0>

2. **Zhang, L., Qin, L., Ma, L., Shen, Z., Jin, Y., & Chen, S. (2024).** Treatment of electroplating wastewater using electrocoagulation and integrated membrane. *Water Sci. Technol.* 89(9), 2538–2557. <https://doi.org/10.2166/wst.2024.136>

3. **Hegoburu, I., Zedda, K.L., & Velizarov, S. (2020).** Treatment of electroplating wastewater using NF pH-stable membranes: characterization and application. *Membranes* 10(12), 399. <https://doi.org/10.3390/membranes10120399>

4. **Engstler, R., Hosseinipour, E., Yilmaz, S., Heinzler, F., Wagner, M., Ulbricht, M., Davies, P., & Barbe, S. (2024).** A robust high-pressure RO technology to overcome the barriers to full circularity in Cr(III) electroplating operations. *ACS ES&T Water*, 4(12), 5461–5472 (2024). <https://doi.org/10.1021/acsestwater.4c00556>

5. **Morgan, B. E., Lahav, O., Hearne, G. R., & Loewenthal, R. E. (2003).** A seeded ambient-temperature ferrite process for treatment of AMD waters: magnetite formation in the presence and absence of a calcium ions under steady state operation. *Water SA* 29(2), 125–134. <https://doi.org/10.4314/wsa.v29i2.4845>

6. **Huang, S., Jones, A., Waite, T. D., Chen, Y., Huang, X., Rosso, K. M., Kappler, A., Mansor, M., Tratnyek, P. G., & Zhang, H. (2021).** Fe(II)

redox chemistry in the environment. *Chemical Reviews*, 121(13), 81616–8233.

<https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.0c01286>

7. Girardet, T., Cherraj, A., Venturini, P., Martinez, H., Dupin, J.-C., Cleymand, F., & Fleutot, S. (2024). Elaboration of Functionalized Iron Oxide Nanoparticles by Microwave-Assisted Co-Precipitation: A New One-Step Method in Water. *Molecules*, 29(18), 4484.

<https://doi.org/10.3390/molecules29184484>

8. Zedan, A. F., Moussa, S., & El-Shall, M. S. (2024). Facile microwave synthesis of various-shaped magnetite/ reduced graphene oxide heterostructures and their magnetization properties. *Scientific Reports*, 14(1). <https://doi.org/10.1038/s41598-024-71537-6>

9. Adamou, P., Harkou, E., Hafeez, S., Manos, G., Villa, A., Al-Salem, S. M., Constantinou, A., & Dimitratos, N. (2023). Recent progress on sonochemical production for the synthesis of efficient photocatalysts and the impact of reactor design. *Ultrasonics Sonochemistry*, 100, 106610. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2023.106610>

10. Braim, F. S., Razak, N. N. A. N. A., Aziz, A. A., Dheyab, M. A., & Ismael, L. Q. (2023). Optimization of ultrasonic-assisted approach for synthesizing a highly stable biocompatible bismuth-coated iron oxide nanoparticles using a face-centered central composite design. *Ultrasonics Sonochemistry*, 95, 106371. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2023.106371>

11. Santana-Casiano, J. M., González-Santana, D., Devresse, Q., Hepach, H., Santana-González, C., Quack, B., Engel, A., & González-Dávila, M. (2022). Exploring the Effects of Organic Matter Characteristics on Fe(II) Oxidation Kinetics in Coastal Seawater. *Environmental Science & Technology*, 56(4), 2718–2728. <https://doi.org/10.1021/acs.est.1c04512>

12. Grishin, B. M., Bikunova, M. V., Titov, E. A., & Shein, A. I. (2022). Removal of organic iron from groundwater using hydrogen peroxide. *Regional Architecture and Engineering*, 2, 161–166. https://doi.org/10.54734/20722958_2022_2_161

13. Erdem, M. (2004). Chromium removal from a aqueous solution by the ferrite process. *Journal of Hazardous Materials*, 109(1–3), 71–77. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2004.02.031>

14. Mbuyazi, T. B., & Ajibade, P. A. (2024). Magnetic iron oxides nanocomposites: synthetic techniques and environmental applications for wastewater treatment. *Discover Nano*, 19(1). <https://doi.org/10.1186/s11671-024-04102-9>

15. Xu, Z., Zhang, Y., Graham, N. J. D., Parikh, S. J., Xu, X., Cao, X., Ok, Y. S., Shaheen, S. M., Rinklebe, J., & Tsang, D. C. W. (2025). Reducing environmental burden of electroplating wastewater treatment by ternary cooperation of zero-valence iron, manganese, and graphitic biochar. *Communications Materials*, 6(1). <https://doi.org/10.1038/s43246-025-00769-4>

Ferritization of Fe(II) sulfate solutions with hydrogen peroxide: convective, ultrasonic and microwave activations

Andrii Puzanov, Gennadii Kochetov

Abstract. Currently, the urgent task is to develop resource-saving technologies for processing industrial wastewater with subsequent utilization of water treatment waste. In this work, the efficiency of cleaning spent pickling solutions from iron ions by the ferritization method using traditional thermal and modern methods of activating the reaction mixture - ultrasound and microwave heating was studied. As an oxidant for Fe²⁺ ions, a 30% hydrogen peroxide solution was used, which was dosed in three doses with intervals of 15 minutes. It was established that in all experiments, the depth of iron ion extraction of more than 99.99% was achieved at residual concentrations that are below the requirements for discharging the purified solution into centralized wastewater systems (1.0 mg/l). The results of X-ray analysis of ferritization precipitates showed that the use of H₂O₂ in an amount of 0.2% of the total volume of the reaction mixture contributes to the formation of a chemically stable magnetite phase Fe₃O₄, while increasing the dose of hydrogen peroxide leads to the formation of oxo-hydroxide compounds of Fe (III). The use of ultrasonic and microwave activation of the reaction mixture increases the energy efficiency of the ferritization technology. The advantage of the microwave activation mode when implementing the results of the research in production is emphasized. The studies carried out in this work also demonstrate the prospects for further use of ferritization precipitates to obtain relevant ferromagnetic substances.

Keywords: wastewater, ferritization, hydrogen peroxide, microwave heating, ultrasound.

Стаття надійшла до редакції 19.09.2025