

УДК 628.18.15

DOI: <https://doi.org/10.32347/2707-501x.2019.41.148-162>

О.В. Зоря¹,

канд. техн. наук, доцент

ORCID: 0000-0002-4878-5164

О.В. Терновцев¹,

канд. техн. наук, доцент

ORCID: 0000-0003-1761-2444

Д.І. Зоря¹,

інженер

ORCID: 0000-0002-9800-1364

Maria-Jolanta Walery²,

Assoc.Prof, Ph.D, (Eng.)

ORCID: 0000-0002-5830-6868

¹Київський національний університет будівництва і архітектури

²Technical University of Bialystok

ВДОСКОНАЛЕНА РЕСУРСОЕФЕКТИВНА ТЕХНОЛОГІЯ ОЧИСТКИ МІДЬВМІЩУЮЧИХ СТІЧНИХ ВОД ФЕРИТИЗАЦІЄЮ

Викладаються результати досліджень очистки мідьвміщуючих стічних вод методом феритизації. Встановлена зміна концентрації міді в процесі обробки розчину в часі, рН. Визначено оптимальні температури проведення процесу феритизації, співвідношення концентрації міді та заліза. Досліджено процес утворення фероманітних сполук міді і заліза. Виконано дослідження фізико-хімічних властивостей осадів, що утворюються в процесі феритизації, які покладено в основу методу поліпшення властивостей гальванічних шламів і підвищення ефективності очистки мідьвміщуючих стічних вод. Наведено результати дослідження отриманих експериментальних зразків методом трансмісійної мікроскопії і методом полу'мяної атомно-абсорбційної спектроскопії.

Ключові слова: *стічні води, очистка, мідь, феритизація, утилізація відходів.*

Актуальність. Охорона навколишнього середовища, у тому числі запобігання забруднення природних водойм є однією з найбільших проблем сучасності. Стічні води радіотехнічної промисловості, приладобудівної, машинобудівної та інших галузей містять значну кількість розчиненої міді, концентрація якої досягає 80 г/дм³. На сьогодні існує різноманітна кількість методів очистки виробничих стоків від сполук міді, але очистка на більшості підприємств і досі відбувається за реагентною схемою з отриманням нерозчинних сполук – гідроксидів та карбонатів міді [1]. Виділення цих сполук відбувається у прояснювачах з шаром завислого осаду або у відстійниках. В процесі очистки утворюється значний об'єм шламу, який погано віддає вологу і містить значну кількість міді, повторне використання якої при застосуванні таких методів очищення стічних вод практично неможливо.

Щорічні потреби України в міді становлять приблизно 120–140 тис. тонн, 20% з яких забезпечуються власним мідним брухтом, а решту у вигляді чорнової міді

доводиться завозити з сусідньої Польщі або Росії. Дефіцит міді відчувається дуже гостро, тож незважаючи на те, що в Україні прийнято на державному рівні програму «Мідь України», Мінпромполітики зобов'язало активізувати роботу в напрямку пошуку альтернативних джерел отримання сировини [7]. В наших попередніх роботах були запропоновані комплексні технології очищення виробничих стічних вод від іонів важких металів і міді зокрема [2, 3, 4]. Одним з таких методів є феритизація, яка дозволяє очищати стічні води до вимог ГДК, мінімізує об'єми шламів, що утворюються під час очистки, забезпечує високий ступінь очистки, дозволяє скоротити витрати на водопідготовку за рахунок використання очищеної води в системі оборотного водопостачання промислового підприємства. Однак, традиційна схема проведення феритизаційної очистки є досить енергоємною та ресурсовитратною [5,8,10] і використовує значну кількість заліза, тому потребує удосконалення з мінімізацію відходів і можливістю отримання товарних продуктів – металовмісних порошків, які придатні для подальшого використання.

Мета нашої роботи – створити більш удосконалений метод феритизації очищення стічних вод радіотехнічної промисловості .

Дослідження процесу феритизації проводили на лабораторних стендах, наведених на рисунку 1, 2.

Модельні розчини готували з наступних реагентів: сульфату міді $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, сульфату заліза $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, 32% гідроксиду натрію NaOH , 0,1 моль гідроксиду натрію NaOH , дистильованої води H_2O .

Модельні розчини готували методом точних навісок розчиненням в бідистильованій воді відповідної кількості наступних реагентів марки х.ч., ч.д.а. і ч.:

- для досягнення необхідної концентрації металів $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$; $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$.
- для досягнення необхідної кислотності або лужності H_2SO_4 , NaOH .

Необхідні значення рН в модельних розчинах отримували підкисленням або підлуженням за допомогою розчинів сірчаної кислоти або гідроксиду натрію за показниками іоніміру.

В якості модельних систем використовували розчини з концентрацією металів Cu і Fe в діапазоні від 50 до 1000 мг/дм^3 .

Для кожного експерименту готували новий модульний розчин стічних вод за номером ING. Проби готувались з порошків $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ та $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ в потрібній кількості. Вага кожного порошку вимірювалась на лабораторних вагах Axis AD100, розміщувалась в мірних колбах, які потім заповнювали дистильованою водою. Отримані розчини Cu^{2+} і Fe^{2+} мали сірий та зелено-жовтий кольори відповідно.

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.

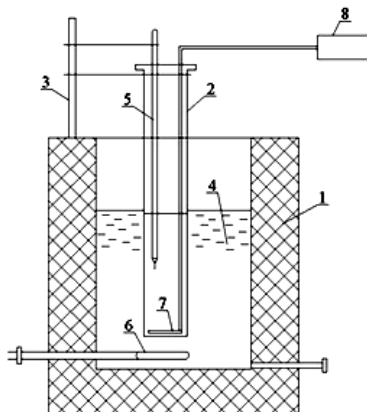


Рис. 1. Реактор-феритизатор:

- 1- Утеплена ємність, циліндр з мідьвміщуючим розчином, 3 – тримач,
- 4 - вода, 5 - термометр, 6 – трубчастий нагрівач,
- 7 - повітророзподільна система, 8 - компресор

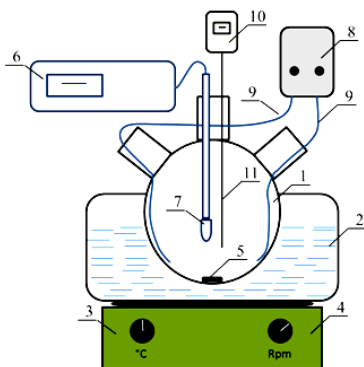


Рис. 2. Лабораторний стенд для отримання фериту:

- 1- колба з трьома горловинами, 2 – водяна баня, 3- електричний підігрівач с термостатом, 4 – магнітний перемішувач, 5 - магнітний мешальник,
- 6 - рН метр, 7 - електрод рН метра, 8 – компресор продуктивністю 8 л/хв, 9 - повітророзподільна система, 10 – електронний термометр, 11 - термодатчик.

На другому етапі регулювали рН середовища до потрібного значення – приблизно 10,5 шляхом краплинного додавання розчину гідроксиду натрію. Краплі NaOH викликали місцеву зміну кольору до чорного. Колір розчину темнів з підвищенням рН і в розчині починали 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. Після закінчення експерименту відбирали свіжий зразок осаду.

Дослідження «старіння осаду» необхідно було проводити з розчину у слабо гідротермальних умовах. Для цього розчин переливали в ємність з тефлоновим покриттям і переносили в сушильну шафу. В сушильній шафі зразки зберігали до 5 діб при температурі 70°C. За цей час розчини не перемішували. Зразки виймали з цієї партії через один і п'ять днів. Для аерації використовували кисень повітря O₂.

Всі отримані зразки відфільтровували і висушували при кімнатній температурі протягом декількох днів. Оскільки зразки були отримані в лужному середовищі, вони містили значну кількість сульфату натрію (Na₂SO₄). Для того, щоб виділити сульфат натрію, всі зразки промивали дистильованою водою. Зразки спочатку подрібнювали в агатовій ступці, а потім заливали дистильованою водою і залишали у воді при постійному перемішуванні протягом приблизно 10 хвилин. Потім осад знову відфільтровували і сушили при кімнатній температурі.

Розчин, отриманий в процесі феритизації, після вилучення осаду фільтрацією перевіряли на вміст міді. Концентрацію міді перевірили методом полум'яної атомно-абсорбційної спектроскопії.

Серія експериментів для більш детального визначення впливу аерації на процес феритизації проводилась при зменшенні концентрації Cu²⁺ до 3 г/дм³ і 1 г/дм³, а значення рН, температура розчину та співвідношення Cu²⁺: Fe²⁺ були постійними для більшості дослідів. Параметри експериментів наведені в таблиці 1.

Таблиця 1

Огляд зразків отриманих в різних умовах. Позначення зразків підкреслено

Параметр процесу			Час старіння		
Подача повітря [л/хв]	рН	Cu ²⁺ :Fe ²⁺	свіжий	1д	5д
-	11	1:2	<u>IMu01</u>	<u>IMu02</u>	<u>IMu03</u>
8	10,5	1:2	<u>A02-1</u>	-	<u>A02-2</u>
0,4 ⁶	10,5	1:2	<u>O2-1</u>	<u>O2-2</u>	<u>O2-3</u>
-	11	1:1	<u>IIIMu01</u>	<u>IIIMu02</u>	<u>IIIMu03</u>

Зразки отримані при температурі реакції 70°C.

Для отримання інформації про елементний склад зразків були проведені дослідження шляхом аналізу відбитого «електронного зображення» їх сполучним електронним мікроскопом.

В таблиці 2 наведені зразки, які отримані при співвідношенні Cu²⁺:Fe²⁺ 1:2.

Таблиця 2

Зразки отримані при співвідношенні $\text{Cu}^{2+} : \text{Fe}^{2+} 1:2$			Час старіння		
Параметр процесу			Час старіння		
Зразок:	Подача повітря [л/хв]	Cu^{2+} [г/л]	pH	Темп. [°C]	свіжий
A03	8	3	10.4	70	✓
A04	8	1	10.2	70	✓
A05	4	1	10.1	70	✓
A06	4	1	10.5	70	✓
A07	4	1	10.4	70	✓
F1	-	10		25	✓

Отримані зображення поверхні зразків з високою просторовою роздільною здатністю та глибиною різкості вторинних (SE) елементів дало можливість виявити кристалічний склад, встановити якісний та кількісний елементний склад, отримати профілі розподілу хімічного складу. Мікрофотографії зразків IN01, IN01 акм та IN12 наведено на рисунку 3 а), б). Зображення на рис. 3 а) було зроблено з низькою роздільною здатністю, а зображення на рисунку 3 б) – з більш високою, тому і зображення є більш чітким. Дослідження складу кристалічної фази отриманих зразків методом спектральної електронної мікроскопії (SEM) виявилось недостатнім, хоча мікрофотографії вказують на нанокристалічний склад зразку.

На зображенні (рис. 3 а) показано матеріал, який є дуже щільним та стиснутим з маленьким гострими уламками з пластівцями на поверхні. Детальне зображення (рис. 3 б) не показує утворення кристалічних фаз.

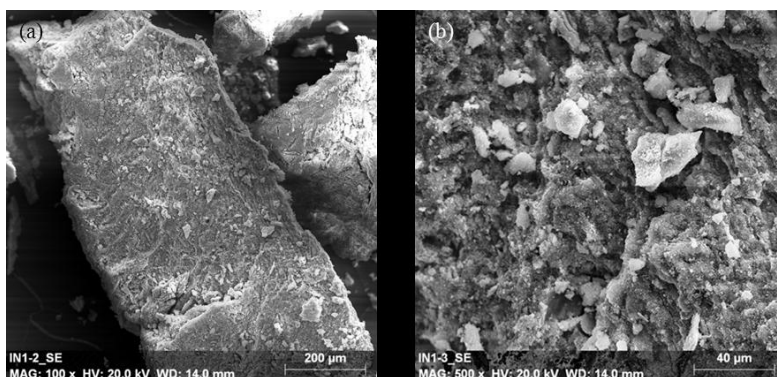


Рис. 3 а), б). Мікрофотографія зразку (SEM-зображення): а) при низькій роздільній здатності; б) детальне зображення з високою роздільною здатністю

Зразок IN01 акм досліджували після вимірювання температури Кюрі – нагріванні до 700°C. Мікрофотографії зразку одержані у режимі різного наближення показано на рис. 4 а), б).

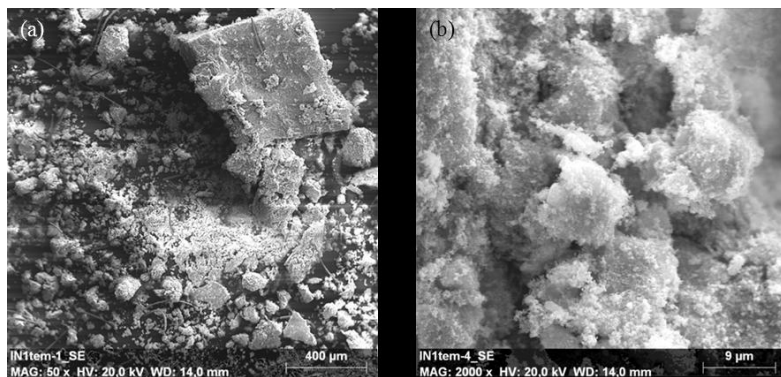


Рис. 4 а), б). Мікрофотографія зразку IN01 акм: а) при низькій роздільній здатності; б) детальне зображення з високою розподільною здатністю

Порівнюючи зображення зразків IN01 та IN01 акм – після термічної обробки, можна зробити висновок, що суттєвих змін не відбулося і кристалічних фаз у речовині не виявлено. Мікрофотографія зразку IN12 наведено на рис. 5 а), б).

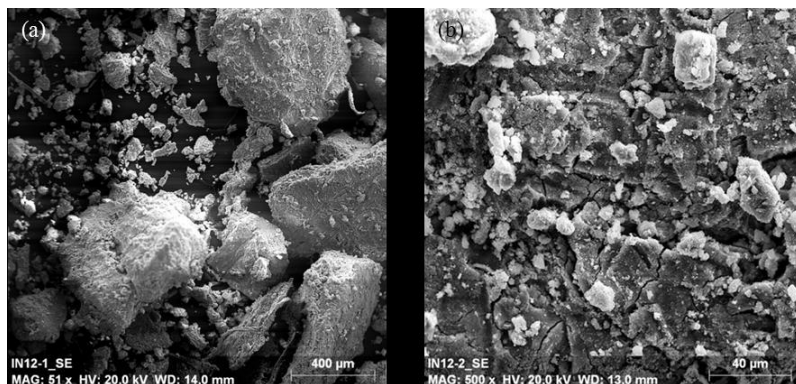


Рис. 5 а), б). Мікрофотографія зразку IN12: а) при низькій роздільній здатності; б) детальне зображення з високою роздільною здатністю

Обидва зображення зразка IN12 є майже дублікатом зображень зразків IN01 та IN01 акм і показують стислий щільний матеріал, на якому неможливо виявити будь-які окремі кристали.

Вимірювання показали, що якщо в матеріалі були присутні кристалічні фази, їх не вдалося виявити за допомогою SEM мікроскопії, потужність роздільної здатності

була недостатньою для ідентифікації кристалів у зразках. Враховуючи вище сказане подальші дослідження зразків виконували на скануючому електронному мікроскопі високої роздільної здатності (HRSEM) [9].

Нижче представлені зображення HRSEM наступних зразків:

- IN22 (свіжий зразок), IN23 (витриманий 1 годину після приготування) та IN28 (після Кюрі вимірювання 20 дм. акм).

- ІМу01 (свіжий зразок), ІМу02 (витриманий 1 годину після приготування), ІМу03 (витриманий 5 дб після приготування) та ІМу03 (після вимірювання Кюрі 5 дм. акм).

-А03 (свіжий зразок) та А03 (після вимірювання Кюрі (свіжий кам)).

На рис. 6 а), б) наведено мікрофотографію зразку IN22 (свіжий зразок), отриманий безпосередньо в процесі феритизації. Найбільш домінуючою фазою є кристали 20-80 нм, товщиною близько 5 нм, також виявлено поодинокі сфери розміром близько 10 нм та октаедричні кристалеві форми з довжиною краю 5-50 нм.

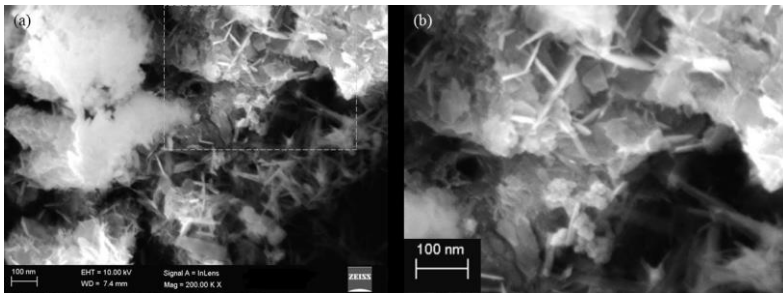


Рис. 6 а), б). Мікрофотографія зразку IN22: а) низька роздільна здатність; б) детальне зображення з високою розподільною здатністю

На рис. 7 а), б) наведено мікрофотографію зразку, отриманого після годинного «старіння». Кристалеві кристали відсутні і домінуюча фаза – зернисті кристали розміром приблизно 10-20 нм. На мікрофотографії рисунку 7а) можна побачити збільшення розмірів та кількості октаедричних ідіоморфних кристалів з довжиною ребра – 80 нм.

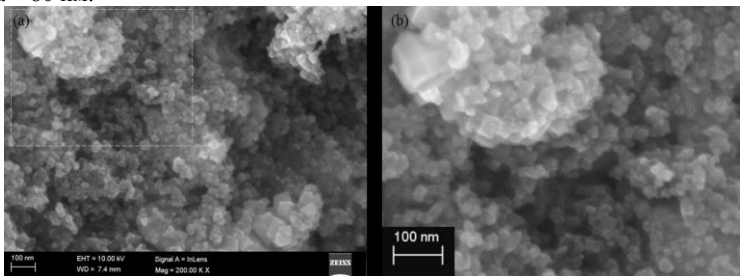


Рис. 7 а), б). Мікрофотографія зразку IN23: а) низька розподільна здатність; б) висока розподільна здатність

Мікрофотографії рисунку IN28, після двадцятого дня «старіння» наведено на рис. 8 а), б). Головна фаза представлена ідіоморфними кристалами з восьмигранною формою розміром 20-80 нм, зернисті кубічні кристали розміром 10-20 нм, а також незначна кількість ксеноморфної цементної фази.

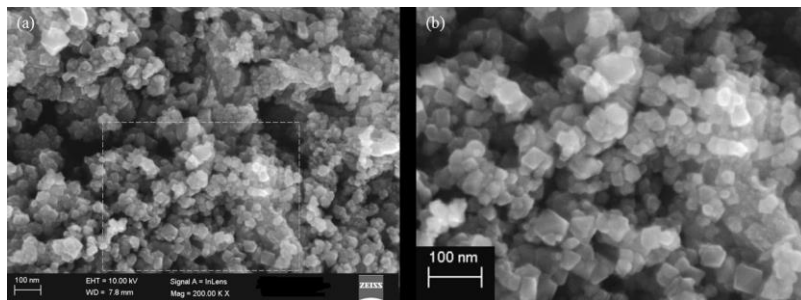


Рис. 8 а), б). Мікрофотографія зразку IN23: а) низька розподільна здатність; б) висока розподільна здатність

На рис. 9 а), б) наведено мікрофотографію зразку IN28 акм HRSEM, який отримано після нагрівання і охолодження, до певної температури Кюрі та витримки для подальших досліджень протягом 20 діб. Вік можна побачити на рисунку, змінилася форма кристалів і утворились фази довжиною 300 нм і діаметром 10 нм – ідіоморфні восьмигранні кристали тепер закруглені і стали краплинними.

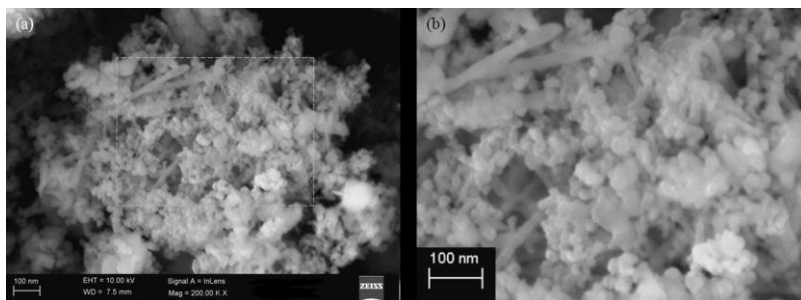


Рис. 9 а), б). Мікрофотографія зразку IN23 акм HRSEM: а) низька роздільна здатність; б) висока роздільна здатність

Результати дослідження зразку IMu01 (свіжий зразок), отриманий безпосередньо в процесі феритизації, показані на рис. 10 а), б).

Найбільш домінуюча фаза складається з зернистих кристалів розміром близько 5-20 нм. Другі за поширеністю фази – мигдалеподібні кристали розміром близько 100 нм в довжину, 60 нм в ширину, 40 нм в глибину – зображення в центрі мікрофотографії 10 (а), та фігури зверху мікрофотографії 10б). також можна спостерігати ідіоморфні октаедричні кристали довжиною ребра 50 нм.

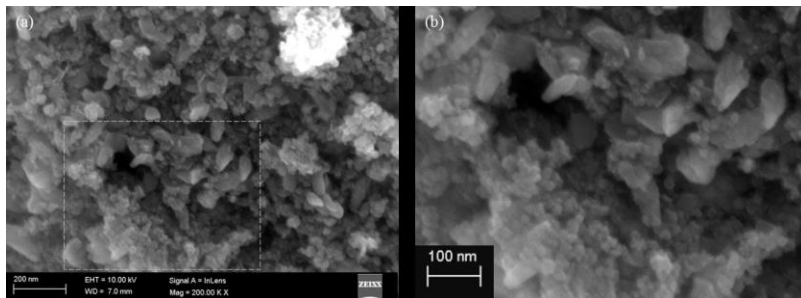


Рис. 10 а), б). мікрофотографія зразку ІМу01 HRSEM: а) низька роздільна здатність; б) висока роздільна здатність

Дослідження зразку ІМу02, проводили після часу «старіння» - витримки через одну добу після завершення процесу феритизації (рис. 11а), б)). Найбільш домінуючою фазою є зернисті кристали приблизно 5-20 нм. Спостерігається значне зниження кристалів мигдалеподібної форми. З'явилася незначна фаза кристалів довжиною кута близько 30 нм і товщиною 5 нм – показані в лівій частині на рис. 11 б).

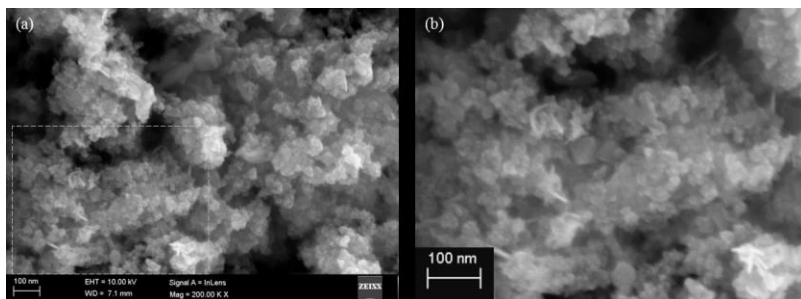


Рис. 11 а), б). Мікрофотографія зразку ІМу02 HRSEM: а) низька роздільна здатність; б) висока роздільна здатність

Зразок ІМу03 досліджували після часу «старіння» п'ять діб (рис. 12 а), б)). На зображенні чітко видно дві відмінні фази – зернисті кристали 5-20 нм з одного боку та розташовані з іншого боку кристали октаедричної форми, що мають довжину 20-60 нм (рис.12 б)).

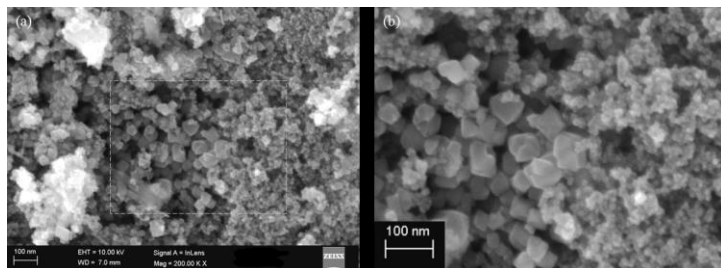


Рис. 12 а), б). Мікрофотографія зразку ІМуО3 HRSEM: а) низька роздільна здатність; б) висока роздільна здатність

Зображення зразка ІМуО3 витриманого після приготування п'ять днів і вимірювання Кюрі показує суттєву зміну фазового стану (рис. 13 а), б)). такий зразок в основному складається з краплинних фаз розміром 20-40 нм.

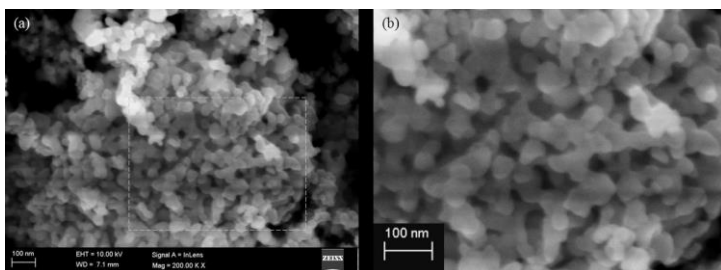


Рис. 13 а), б). Мікрофотографія зразку ІМуО3: а) низька роздільна здатність; б) висока роздільна здатність

Свіжоприготовлений зразок А03 показаний на рисунку 14 а), б). Значну частину фазового складу займають кристали розміром 5-20 нм. Друга фаза представлена кристалами, зігнутими пластиною розмірами 100-400 нм в довжину, шириною 80-150 нм, глибиною 5 нм, частина зернистих кристалів щільно прилягає до поверхні (рис. 14 а)).

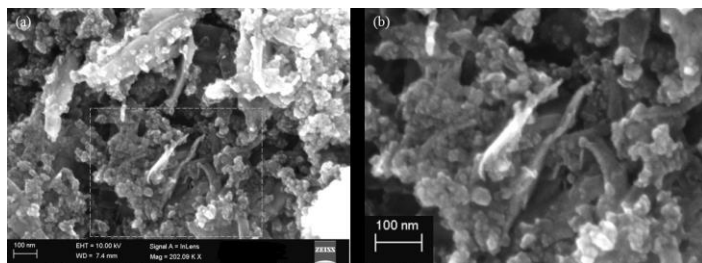


Рис. 14 а), б). Мікрофотографія зразку А03: а) низька роздільна здатність; б) висока роздільна здатність

Дослідження свіжоприготовленого зразку, але після нагрівання і вимірювання температури Кюрі показало значне зменшення пластинової фази. Зернисті кристали змінили форму на крапельну і розміри збільшились до 5-40 нм (рис. 15 а), б)).

З метою отримання більш детальної інформації про хімічний склад окремих зразків (ідентифікованих октаедричних фаз) проводили дослідження методом ТЕМ, що дозволяє досліджувати тонку структуру перехідних зон.

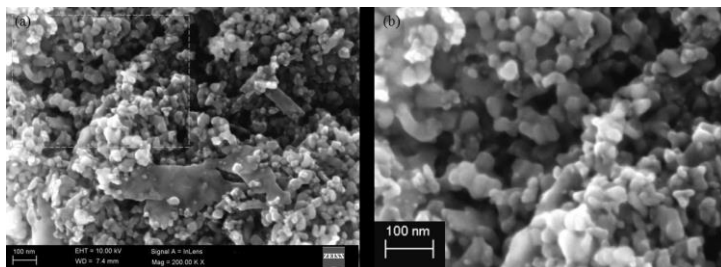


Рис. 15 а), б). Мікрофотографія зразку A03 HRSEM: а) низька роздільна здатність; б) висока роздільна здатність

На рис. 16 а) показана електронорама зразка IN28, отриманого через двадцять днів «старіння». На рисунку 16б) показана відповідна схема дифракції електронів. Виявлено кристали фериту розміром понад 50 нм на схемі дифракції електронів (рисунк 16 б) і d – проміжні фази з феритовою структурою.

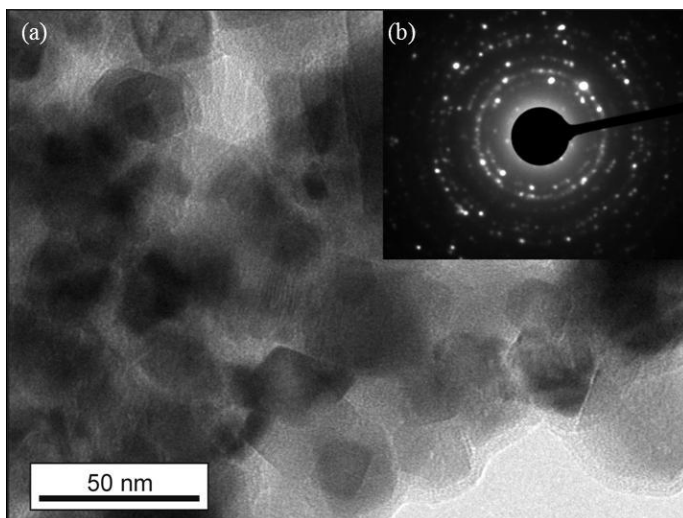


Рис. 16 а), б). Електронорама зразка IN28 а); б) дифрактограма електронів

На конкретному електронно-мікроскопічному зображенні чітко виявлено монокристали з характерними ядрами. Згідно початкових вимірювань Е Дс, вміст міді сильно пов'язаний з цими темними ядрами.

Метод спектрального аналізу з використанням полум'я [11] використали для визначення вмісту міді в розчині, отриманого після фільтрації і вилуження осаду. Результати досліджень наведено в таблиці 3.

Таблиця 3

Визначення концентрації міді в розчині після феритизації

Зразок:	Час старіння	Початкова концентрація Cu в розчині, (мг/дм ³)	Кінцева концентрація Cu в розчині, (мг/дм ³)	Ефект очистки, (%)
1	2	3	4	5
Іmu01	Свіжий	10	0,137±2	99,9986
ІMu02	1д	10	0,328±2	99,9967
ІMu03	5d	10	0,201±2	99,9980
ІІMu01	Свіжий	10	0,264±2	99,9974
ІІMu02	1д	10	0,476±4	99,9952
ІІMu03	5 d	10	0,178±4	99,9982
O2_1	Свіжий	10	0,355±3	99,9964
O2_2	1д	10	0,480±1	99,9952
O2_3	5 d	10	0,328±1	99,9967
A02_1	Свіжий	10	0,350±1	99,9997
A02_2	5 d	10	0,600±3	99,9994
A03	Свіжий	3	0,448±3	99,9955
A04	Свіжий	1	0,533±3	99,9840
A05	Свіжий	1	0,197±1	99,9941
A06	Свіжий	1	0,216±1	99,9935
A07	Свіжий	1	0,198±2	99,9940
F1	Свіжий	10	0,152±6	99,9998

Висновки. Результати експериментальних досліджень показали, що в процесі феритизації були отримані: металева мідь, ферит міді, гетит, магнетит, куприт, тенорит, які можна використовувати у виробництві в якості товарних продуктів або для отримання сорбентів для очищення промислових стічних вод з огляду на особливості конкретного підприємства. Ефект очистки за даною технологією становить більше 99,9 %. Очищена від сполук міді вода може бути повернена в замкнений цикл водообміну, що знизить собівартість виготовленої продукції. Розроблений енергоощадний метод феритної очистки може бути рекомендованим для реконструкції існуючих локальних очисних споруд.

Список літератури:

1. Кочетов Г.М., Зоря Д.І. Физико-химические основы очистки растворов от меди цементацией и ферритизацией. *Материалы международного водного форума ЭКВАТЕК-2010*, Москва, Россия, с.45–49.
2. Kochetov G, Zorya D , Grinenko. Integrated treatment of rising copper containing wastewater. *Civil and Environmental Engineering*. Vol. n. 4 , pp. 301–305.
3. Зоря О.В., Терновцев В.О., Зоря Д.І. Ресурсоощадна технологія очистки промислових стічних вод від нікелю. *Шляхи підвищення ефективності будівництва в умовах формування ринкових відносин*. Випуск 39, частина 2, с. 123–130.
4. Тугай А.М., Кочетов Г.М., Самченко Д.М.//науково-технічний збірник «Проблеми водопостачання, водовідведення та гідравліки». – Київ, 2012, вип.20. – с. 66–70.
5. Mandaokar, S.S., D.M. Dharmadhikari, and S.S. Dara, *Retrieval of heavy metal ions from solution via ferritisation*. *Environmental Pollution*, 1994. **83**(3): p. 277–282.
6. BfG and Umweltbundesamt, *Bericht des Bundesministeriums für Gesundheit und des Umweltbundesamtes an die Verbraucherinnen und Verbraucher über die Qualität von Wasser für den menschlichen Gebrauch (Trinkwasser) in Deutschland*. 2011: Bonn/Dessau-Roßlau.
7. Brink, P., S. Bassi, and M. Vergnon, *Benefits of Environment in ENP Countries. Methodology test case: Ukraine in Working Document for DGENV of the European Communities*. 2008.
8. West, A.R., *Solid state chemistry and its applications*. 1984, Chichester: Wiley. vii, 734 p.
9. Goldstein, J., *Scanning Electron Microscopy and X-ray microanalysis*. 2003, Springer: New York. p. 690.
10. Hausner, D.B., et al., *Ferrihydrite reactivity toward carbon dioxide*. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2009. 337(2): p. 492-500.
11. Leng, Y., *Materials characterization : introduction to microscopic and spectroscopic methods*. 2008, Hoboken, N.J. ; Chichester: Wiley. xii, 337 p.

References

1. Kochetov G, Zorya D. (2010). Fiziko-ximicheskie osnovi ochistki rastvorov ot medi zementatsiyei I ferritizatsiyei. *Materiali megdunarodnogo vodnogo foruma EKVATEK. 2010*, pp. 45–49.
2. Kochetov G, Zorya D, Grinenko. Integrated treatment of rising copper containing wastewater/ *Civil and Environmental Engineering* . Vol. n. 4 , pp. 301–305.
3. Zorya O.V., Ternovtsev O.V., Zorya D.I. (2019). Resursooshadna tehnologiya ochistki stschnix vod vid nikelu. *Shliakhy pidvyschennia efektyvnosti budivnytstva v umovakh formuvannia rynkovykh vidnosyn*, 39, 122-130.
4. Tygay, A.M., Kochetov, G.M., Samchenko, D.M. (2012). Vivchennya stiykociti vidxodiv ochishennya stichnix vod yaki mistyat spoluki midi. *Problemi vodopostachfnnya, vodovidvedennya ta gidravliki*. Vip.20, pp.66–70.
5. Mandaokar, S.S., Dharmadhikari, D.M., and Dara, S.S. (1994). Retrieval of heavy metal ions from solution via ferritisation. *Environmental Pollution*. **83**(3): p. 277–282.
6. BfG and Umweltbundesamt, *Bericht des Bundesministeriums für Gesundheit und des Umweltbundesamtes an die Verbraucherinnen und Verbraucher über die Qualität von*

Wasser für den menschlichen Gebrauch (Trinkwasser) in Deutschland. 2011: Bonn/Dessau-Roßlau.

7. Brink, P., Bassi, S., and Vergnon, M.(2008). Benefits of Environment in ENP Countries. Methodology test case: Ukraine in Working Document for DGENV of the European Communities.

8. West, A.R., Solid state chemistry and its applications. 1984, Chichester: Wiley. vii, 734 p.

9. Goldstein, J., Scanning Electron Microscopy and X-ray microanalysis. 2003, Springer: New York. p. 690.

10. Hausner, D.B., et al., Ferrihydrite reactivity toward carbon dioxide. Journal of Colloid and Interface Science, 2009. 337(2): p. 492–500.

11. Leng, Y., Materials characterization: introduction to microscopic and spectroscopic methods. 2008, Hoboken, N.J. ; Chichester: Wiley. xii, 337 p.

Е.В. Зоря, А.В. Терновцев, Д.И. Зоря, М.-Jolanta Walery

Усовершенствованная ресурсосберегающая технология очистки медьсодержащих сточных вод ферритизацией

Излагаются результаты исследований очистки медьсодержащих сточных вод методом ферритизации. Установлено изменение концентрации меди в процессе обработки раствора во времени, рН. Определены оптимальные температуры проведения процесса ферритизации, соотношение концентраций меди и железа. Исследован процесс образования ферромагнитных соединений меди и железа. Выполнены исследования физико-химических свойств осадков, образующихся в процессе ферритизации, которые положены в основу метода улучшения свойств гальванических шламов и повышение эффективности очистки медьсодержащих сточных вод. Приведены результаты исследования полученных экспериментальных образцов методом трансмиссионной микроскопии и методом пламенной атомно-абсорбционной спектроскопии.

Ключевые слова: сточные воды, очистка, медь, ферритизация, утилизация осадка.

O. Zoria, O. Ternovtsev, D. Zoria, M.-Jolanta Walery

Advanced resource-saving copper wastewater treatment by ferritization

The results of studies of the treatment of copper-containing wastewater by ferritization are presented. This method allows you to improve the properties of the precipitate formed in the process of water purification, in difference to the precipitate obtained after using the reagent method. In addition, the ferritic method increases the efficiency of purification of copper-containing wastewater.

The formation of ferromagnetic compounds of copper and iron is investigated. Much attention was paid to changing the following parameters that determine the ferritization process: reaction temperature, pH value, $Cu^{2+} : Fe^{2+}$ ratio, and solution aeration. The study of the physicochemical properties of the precipitate formed during ferritization is the basis for the development of this method. Another important feature was the study of the effect of aging up to twenty days on the properties of sediment.

To provide a clear overview of the experiments and the corresponding parameters used, they were divided into so-called time series - Time Series Experiments.

The following parameters were constant during various time series experiments:

- Cu^{2+} solution concentration: 10 g/dm³

- air supply during the ferrite process: 4 l/min
- ratio of $\text{Cu}^{2+} : \text{Fe}^{2+} = 1 : 2.7$.

The study of the precipitate properties was performed using electron microscopy using high resolution scanning microscopy (HRSEM) and measurements using transmission electron microscopy (TEM).

Atomic absorption spectroscopy was used to determine the residual concentration of copper in the solution after the ferrite process and subsequent filtering of the precipitate. Performed atomic absorption spectroscopy showed that the cleaning effect when using this method is more than 99.9%. The water purified from copper compounds is returned to the closed cycle of the manufactory, thereby reducing the cost of production, and the resulting copper ferrite can be used as a commercial product or as a reagent for the treatment of industrial wastewater.

In the course of the research, the optimal ferritization temperatures, the ratio of copper and iron concentrations, the influence of the pH of the solution and the aging time of the precipitate on its qualitative integral indicators were determined.

Keywords: wastewater, treatment, cooper, ferritisation, sludge utilization

Посилання на статтю

АРА: Zoria, O., Ternovtsev, O., Zoria, D., Walery, M.-Jolanta (2019). Vdoskonalena resursooshchadna tekhnolohiya ochystky mid'vmishchuyuchykh stichnykh vod ferytyzatsiyeyu. *Shliakhy pidvyshchennia efektyvnosti budivnytstva v umovakh formuvannia rynkovykh vidnosyn*, 41, 148–162.

ДСТУ: Зоря О.В. Вдосконалена ресурсоощадна технологія очистки мідьвміщуючих стічних вод феритизацією [Текст] / О.В. Зоря, О.В. Терновцев, Д.І. Зоря, М.А.-Джоланта Валері // Шляхи підвищення ефективності будівництва в умовах формування ринкових відносин. – 2019. – № 41. – С. 148–162.