

**КИЇВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ  
БУДІВНИЦТВА І АРХІТЕКТУРИ**

Факультет інженерних систем та екології  
Кафедра водопостачання та водовідведення

**КВАЛІФІКАЦІЙНА РОБОТА  
ЗДОБУВАЧА СТУПЕНЯ ВИЩОЇ ОСВІТИ МАГІСТР**

на тему:

Переробка відпрацьованих електролітів міднення  
удосконаленим методом феритизації

Дзюндзя Єлизавета Ярославівна

(прізвище, ім'я та по батькові здобувача повністю)

Київ 2025 р.

**КИЇВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ  
БУДІВНИЦТВА І АРХІТЕКТУРИ**

Факультет інженерних систем та екології  
Кафедра водопостачання та водовідведення

**ЗАТВЕРДЖУЮ**

Завідувач кафедри

„\_\_\_” \_\_\_\_\_ 20\_\_ року

**КВАЛІФІКАЦІЙНА РОБОТА**

**ЗДОБУВАЧА СТУПЕНЯ ВИЩОЇ ОСВІТИ МАГІСТР**

Переробка відпрацьованих електролітів міднення

удосконаленим методом феритизації

(назва)

*Я як здобувач вищої освіти КНУБА розумію і підтримую політику закладу з академічної доброчесності. Я не надавав(-ла) і не одержував(-ла) незгоду чи допомогу під час підготовки цієї роботи. Використання ідей, результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело.*

Здобувач Дзюндзя Єлизавета Ярославівна

(прізвище, ім'я та по батькові повністю)

192 – Будівництво та цивільна інженерія

(спеціальність)

Водопостачання та водовідведення

(освітня програма)

Група ВВМН-23

Керівник Кочетов Г.М.

(прізвище та ініціали)

д.т.н., проф.

(вчене звання, науковий ступінь)

Рецензент Самченко Д. М. канд. техн. наук

(прізвище та ініціали)

*Ідентичність підтверджую*

Київ 2025 р.

# КИЇВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ

## БУДІВНИЦТВА І АРХІТЕКТУРИ

Факультет: Факультет інженерних систем та екології

Випускова кафедра: Кафедра водопостачання та водовідведення

Ступінь вищої освіти: магістр

Спеціальність: 192 – Будівництво та цивільна інженерія

Освітня програма: Водопостачання та водовідведення

**ЗАТВЕРДЖУЮ**

Завідувач кафедри

\_\_\_\_\_

„\_\_\_” \_\_\_\_\_ 20\_\_ року

### **З А В Д А Н Н Я**

#### **ДО ВИКОНАННЯ КВАЛІФІКАЦІЙНОЇ РОБОТИ ЗДОБУВАЧА СТУПЕНЯ ВИЩОЇ ОСВІТИ МАГІСТР**

Дзюндзя Єлизавета Ярославівна

(прізвище, ім'я та по батькові здобувача)

1. Тема роботи Переробка відпрацьованих електролітів міднення  
удосконаленим методом феритизації

затверджена наказом ректора КНУБА № 377/24/25

від «07» березня 2025 року

2. Керівник роботи Кочетов Геннадій Михайлович д.т.н., проф.

( прізвище, ім'я та по батькові, науковий ступінь, вчене звання)

3. Термін подання здобувачем роботи до захисту 23.05.2025

4. Зміст пояснювальної записки за розділами:

Р. 1. Стічні води гальванічних виробництв та методи їх очищення

Р. 2. Обладнання, методи та методика проведення експериментальних досліджень

Р. 3. Результати досліджень

Р. 4. Утилізація осадів та раціональні параметри проведення феритизації

5. Графічний матеріал за розділами

Р. 3. Лабораторні установки феритизації та результати експериментальних досліджень. Графіки: залежність залишкових концентрацій  $C_{\text{зал}}$  іонів міді в очищеному модельному розчині від величини співвідношення Cu/Fe; залежність залишкових концентрацій  $C_{\text{зал}}$  іонів міді в очищеному модельному розчині від величини вихідної концентрації іонів міді; Залежність вихідної концентрації іонів важких металів в реакційній суміші на ступінь вилучення іонів міді. Структурні аналізи отриманих феритизованих осадів методом активації феритизації ультрафіолетовим та мікрохвильовим випромінюванням. Технологічна схема очистки гальванічних стічних вод удосконаленим методом феритизації.

6. Консультанти розділів кваліфікаційної випускної роботи

Розділ	Прізвище, ініціали та посада консультанта	Перевірив	
		дата	підпис
Розділ 1.	Кочетов Геннадій Михайлович д.т.н., проф		
Розділ 2.	Кочетов Геннадій Михайлович д.т.н., проф		
Розділ 3.	Кочетов Геннадій Михайлович д.т.н., проф		
Розділ 4.	Кочетов Геннадій Михайлович д.т.н., проф		

7. Календарний план виконання роботи:

Види робіт та їх зміст	Дата виконання
Розділ 1. Стічні води гальванічних виробництв та методи їх очищення	01.05.2025
Розділ 2. Обладнання, методи та методика проведення експериментальних досліджень	15.05.2025
Розділ 3. Результати досліджень	18.05.2025
Розділ 4. Утилізація осадів та раціональні параметри проведення феритизації	23.05.2025
Остаточне оформлення роботи	23.05.2025
Направлення роботи для перевірки на плагіат	27.05.2025
Попередній захист роботи на випусковій кафедрі	23.05.2025
Направлення роботи на рецензування	27.05.2025

8. Дата видачі завдання \_\_\_\_\_

Керівник

\_\_\_\_\_

(підпис)

\_\_\_\_\_

(прізвище та ініціали)

Здобувач

\_\_\_\_\_

(підпис)

\_\_\_\_\_

(прізвище та ініціали)

<b>РЕЗЮМЕ (SUMMARY)</b> до кваліфікаційної випускної роботи здобувача:		Дзюндзя Єлизавета Ярославівна Dziunzia Yelyzaveta <i>(ПІБ здобувача українською та англійською)</i>	
<b>ЗВО</b>	Київський національний університет будівництва і архітектури		
<b>Тема</b> <i>(українською та англійською)</i>	Переробка відпрацьованих електролітів міднення удосконаленим методом феритизації. Recycling of spent copper plating electrolytes by an improved ferritization method		
<b>Освітній ступінь</b>	Магістр		
<b>Факультет</b>	Інженерних систем та екології		
<b>Випускова кафедра</b>	Водопостачання та водовідведення		
<b>Спеціальність</b>	192 Будівництво та цивільна інженерія		
<b>Освітня програма</b>	Водопостачання та водовідведення		
<b>Керівник</b>	Кочетов Геннадій Михайлович д.т.н., проф.		
<b>Обсяг роботи:</b>	<i>пояснювальна записка, стор.</i>	<i>розділів</i>	<i>креслень формату А3</i>
	64	4	6
<b>Розділ 1</b>	Гальванічне виробництво один з найбільших споживачів води, а його стічні води – одні з найтоксичніших і шкідливих. Проведено літературний огляд сучасних методів очистки стічних вод від іонів важких металів. Досліджено виникнення мідьвмісних стічних вод внаслідок процесів: травлення, полірування мідних виробів.		
<b>Розділ 2</b>	Розділ присвячено методиці проведення експериментальних дослідів з очистки модельних розчинів методом феритизації з активацією ультрафіолетовим та мікрохвильовим випромінюванням, визначення рН, концентрацій та методика проведення математичного аналізу отриманих експериментальних даних.		
<b>Розділ 3</b>	В розділі представлено та проаналізовано отримані результати експерименту. Отримані результати було		

	візуалізовано у вигляді графіків, що демонструють досліджувані залежності. Наведено результати математичної обробки експериментальних даних.
<i>Розділ 4</i>	Даний розділ присвячено узагальненню отриманих результатів експериментальних досліджень. Встановлено можливість безпечної утилізації феритних осадів.
<i>Висновки по роботі:</i>	Поведений літературний огляд дозволив встановити сучасні актуальні методи та їх ефективність очистки стічних вод гальванічних підприємств від іонів важких металів, зокрема міді. Експериментальними дослідженнями було встановлено ефективність застосування методів активації феритизації ультрафіолетовим та мікрохвильовим випромінюванням для очистки гальванічних стічних вод від іонів міді. Рентгеноструктурний аналіз показав, що найкращий фазовий склад та фізико-хімічні параметри осадів отримуються при методі активації мікрохвильовим випромінюванням при співвідношеннях важких металів - 1/5 та 1/3,5. Експериментами підтверджено отримання високого ступеню вилічення іонів міді із гальванічних стічних вод методами феритизації з різною активацією (> 99%).
<i>Ключові слова:</i> <i>Keywords:</i>	Ферити, феритизація, стічні води, важкі метали, іони міді, гальванічні виробництва Ferrites, ferritization, wastewater, heavy metals, copper ions, electroplating production

Здобувач: \_\_\_\_\_ / Дзюндзя Є. Я.

Керівник: \_\_\_\_\_ / Кочетов Г. М.

“ \_\_\_ ” \_\_\_\_\_ 2025 р.

## Зміст

Вступ-----	10
Розділ I Стічні води гальванічних виробництв та методи їх очищення-----	11
1.1 Стічні води гальванічних виробництв -----	12
1.2 Очистка стічних вод від іонів важких металів. Феритизаційний метод очистки стічних вод -----	13
1.3 Мідьвмісні стічні води -----	22
Розділ II Обладнання, методи та методика проведення експериментальних досліджень -----	26
2.1. Методика проведення дослідження феритизації з активацією ультрафіолетовим випромінюванням-----	27
2.2. Методика проведення дослідження феритизації з активацією мікрохвильовим випромінюванням -----	30
2.3. Методика визначення концентрації-----	31
2.4. Методика визначення РН -----	32
2.5 Методика математичної обробки результатів експериментальних досліджень -----	33
Розділ III Результати досліджень -----	37
3.1. Метод активації ультрафіолетовим випромінюванням -----	38
3.2. Метод активації мікрохвильовим випромінюванням -----	38
3.3. Дослідження впливу співвідношення іонів важких металів на процес очищення і ступінь вилучення іонів міді з реакційної суміші -----	39

3.4. Дослідження впливу вихідної концентрації іонів міді на вилучення іонів міді з реакційної суміші -----	43
3.5. Визначення впливу вихідної концентрації іонів важких металів в реакційної суміші на ступінь очищення-----	47
3.6 Результати дослідження структурних властивостей отриманих феритизованих осадів -----	50
Розділ IV Утилізація осадів та раціональні параметри проведення феритизації	56
4.1 Утилізація відходів феритизаційної очистки стічних вод -----	57
4.2 Визначення раціональних параметрів проведення феритизації -----	57
Висновки-----	59
Список літератури -----	61

## Вступ

Сучасний інтенсивний розвиток науково-технічного прогресу зумовлює зростання обсягу використання водних ресурсів та активне розширення промислових виробництв. Стічні води гальванічних підприємств є джерелом забруднення водного середовища, що негативно впливає на його якість.

На сучасних гальванічних промислових підприємствах приділяють особливу увагу очищенню води від сполук міді. Токсичність міді проявляється у людському організмі при їх надмірному або тривалому впливі. Мідь це важливий мікроелемент, що необхідний для нормального функціонування організму, але її надлишок призводить до: порушення роботи печінки, нирок, шлунково-кишкового тракту; викликає хворобу Вільсона-Коновалова, біль у м'язах, анемія, погіршення пам'яті, безсоння і тд..

Один із найперспективніших методів очистки стічних вод є феритизація - це процес утворення практично нерозчинних сполук важких металів із феритами заліза. Метод феритизації значно зменшує кількість токсичних речовин у воді та дозволяє отримати висококристалічні осади, що характеризуються високою стійкістю

Дипломний проект на тему «Переробка відпрацьованих електролітів міднення удосконаленим методом феритизації» присвячено підвищенню ефективності очищення стічних вод методом феритизації використовуючи зовнішні фізичні фактори, такі як ультрафіолетове та мікрохвильове випромінювання.

У даній роботі досліджено вплив різних факторів, таких як співвідношення важких металів, вихідна концентрація іонів міді, метод активації феритизації на процес очищення. За результатами лабораторних експериментів було проведено рентгеноструктурний аналіз осадів, математична обробка експериментальних даних, розроблено технологічну схему очистки стічних вод.

**Розділ I Стічні води гальванічних виробництв та  
методи їх очищення**

## 1.1 Стічні води гальванічних виробництв

Гальванічне виробництво один з найбільших споживачів води, а його стічні води – одні з найтоксичніших і шкідливих. Сучасне гальванічне виробництво споживає значну кількість реагентів і матеріалів, застосовує різні види енергії такі як постійний і змінний струм, парогенерація, гаряча вода, стиснене повітря і тд., а також велику кількість стічних вод різного складу. Основними складовими гальванічних стічних вод є неорганічні високотоксичні сполуки, що насичені на важкі метали, такі як хром, залізо, цинк, нікель, мідь, кадмій і тд.. Потрапляння токсичних стічних вод, як розбавлених, так і концентрованих у водойми без належного ступеню очистки, може призвести до порушень природних біологічних процесів, що знижують якість природних вод, впливають на санітарні умови життя та здоров'я людей [1].

Стічні води гальванічних підприємств з'являються при нанесенні гальванічних покриттів та використанні інших методів електрохімічної обробки металів або хімічної обробки металів, це може бути процес травлення, пасивації, знежирення, електрополірування і т. п..

На підприємствах які використовують гальванічне виробництво знаходяться різні токсичні з'єднання: кислоти, луки, солі хрому, міді та ін. металів. разом з тим всі хімічні з'єднання, що містяться у стічних водах мають значну цінність, тому їх вилучення і повторне використання у виробництві дає значний економічний ефект. Повторне використання води дозволяє знизити вартість одиниці продукції, яка виробляється на підприємстві, а також зменшити навантаження на навколишнє середовище.

Стічні води перед скиданням у водойми мають бути очищені на очисних спорудах. Стічні води надзвичайно різноманітні за своїм складом та властивостями. Забруднення в стічних водах можуть бути класифіковані за різними ознаками, найважливіші - їх походження і фазово-дисперсний стан.

Знання складу стічних вод і характеру присутніх домішок є головною умовою, що дозволяє правильно вибрати методи їхнього очищення і скласти оптимальну технологічну схему очисних споруд [2].

Стічні води утворюються в процесі виробництва різних товарів, виробів, продуктів, матеріалів та ін., отже вони надзвичайно різноманітні за своїм складом, що залежить від виду виробництва, компонентів та технології, що застосовувалась[2]. Стічні води поділяють на три види [3]:

- I. Умовно чисті;
- II. Хімічно забруднені стічні води;
- III. Поверхневі стічні води, що збираються на території підприємств.

Хімічно забруднені стічні води поділяються на органічно забруднені, забруднені переважно мінеральними домішками, забруднені мінеральними і органічними домішками води, що мають специфічні забруднення. За вмістом забруднюючих речовин виробничі стічні води поділяються на чотири групи: 1-500, 500–5000, 5000–30000 і більше 30 000 мг/л.

## **1.2 Очищення стічних вод від іонів важких металів. Феритизаційний метод очищення стічних вод**

Очищення гальванічних стоків відбувається різними методами, які можна поділити на групи:

1. Реагентні методи очищення
2. Електрохімічні методи очищення
3. Метод гіперфільтрації (зворотній осмос)
4. Іонний обмін
5. Електроліз
6. Феритизація

## **1. Реагентні методи очистки**

Реагентні методи очистки широко використовується у машинобудівництві. Їх засновано на переведенні іонів важких металів у нерозчинну форму у вигляді гідроксидів або карбонатів.

Такий метод використовується при нейтралізації стічних вод за допомогою різних лужних реагентів, наприклад  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  та вапняне молоко.

В залежності від вмісту в розчині іонів нейтралізація може проходити до значень рН початку та закінчення видалення іонів.

Будь-який метал при контакту з лужним реагентом перетворюється на гідроксид, при цьому утворення цих гідроксидів починається лише при певних значеннях рН, якщо він занижкий – то утворення не відбувається.

Технологія очистки гальванічних стічних вод реагентними методами складається з процесів: окислення, відновлення, нейтралізації, коагуляції і осадження. Мета методу полягає у осадженні іонів, що підлягають вилученню, у нерозчинні, малорозчинні, слабозрозчинні сполуки[1].

Стічні води гальванічних виробництв мають кислу реакцію, тому переведення важких металів у тверду фазу в здійснюється введенням лужних реагентів з утворенням не розчинних у воді гідроксидів, гідроксокарбонатів, карбонатів. Застосування гідроксидів і карбонатів кальцію і натрію знижує вміст іонів важких металів до величин, що дозволяють здійснювати скидання очищеної води в системи каналізації населених пунктів[1].

## **2. Електрохімічні методи очистки**

Електрохімічний метод очистки знайшов широке використання для вилучення в основному іонів хрому і міді. Цей метод також можна використовувати для вилучення інших металів. можна використовувати як

для окремої очистки стічних вод на локальних установках так і на загально-заводській очисній станції.

Метод електрокоагуляції використовують в системах локального очищення стічних вод, забруднених тонкодисперсними і колоїдними домішками. Стічні води очищуються від різних емульсій, масел, жирів, нафтопродуктів, сполук хрому й інших важких металів. Ефективність очищення становить: від нафтопродуктів і масел 54–68 %, від жирів – 92–99%. Електрокоагуляцію застосовують для очищення нейтральних і слабколужних стічних вод. Застосування електрохімічних методів доцільно при відносно високій електропровідності стічних вод, обумовленої наявністю в них неорганічних кислот, лугів або солей. На ефективність електрокоагуляції впливають: матеріал електродів, швидкість руху води між електродами, температура, склад води, напруга, щільність струму[3].

Даний метод очищення стічних вод, заснований на електролізі з використанням сталевих або алюмінієвих анодів, що піддаються електролітичному розчиненню. У результаті розчинення анодів вода збагачується відповідними іонами, що утворюють у нейтральному або слабколужному середовищі гідроксид алюмінію або гідроксид заліза. Під їхньою дією відбувається процес коагуляції високодисперсних речовин, що втримуються у воді, аналогічній обробці води відповідними солями алюмінію або заліза.

Також, при проведенні електрофлотації використовують введення в стічні води коагулянтів, тому ефективність флотації істотно підвищується за рахунок закріплення газових пухирців на пластівцях. Цей метод називають електрофлотокоагуляція, що дозволяє одночасно здійснювати два процеси - зміна дисперсного стану домішок за рахунок їхньої коагуляції під дією електричного поля - коагуляція й закріплення пухирців електролітичного газу на поверхні часток, що коагулюють, що забезпечує їхню наступну флотацію[3].

### 3. Метод гіперфільтрації (зворотній осмос)

Гіперфільтрація, відома також як зворотний осмос, є одним із відомих способів фільтрації, що використовується для очищення води та видалення з неї солей та інших домішок для покращення кольору, смаку або властивостей речовини. Її процес дозволяє вилучати з води дрібні частинки розміром з іони.

Зворотний осмос

Метод гіперфільтрації процес може бути використаний для очищення рідин таких як етанол та гліколь, що проходять через зворотньоосмотичну мембрану, у той час як інші іони та домішки вона не пропустить. Найчастіше зворотний осмос використовується для очищення води.

В технології методу гіперфільтрації застосовується напівпроникна мембрана, що пропускає лише молекули води і утримує молекули забруднюючих речовин. Використовується такий процес, відомий як перехресний потік, що дозволяє самоочищатися мембрані. В той час як один потік рідини проходить через мембрану, інша рухається у зворотному напрямку, вимиваючи з мембрани затримані частинки. У методі гіперфільтрації потрібна рушійна сила, яка проштовхуватиме рідину через мембрану, найкращим варіантом є тиск, створюваний помпою. Чим вищий тиск, тим більша рушійна сила.

Системи гіперфільтрації здатні утримувати бактерії, солі, цукор, протеїни, частинки, барвники та інші забруднюючі речовини. Поділ іонів зворотним осмосом відбувається за участю заряджених частинок. Це означає, що розчинені іони, що несуть заряд, рівний заряду солей, більш імовірно будуть відхилені мембраною, ніж заряджені, наприклад, органіка. Чим більший заряд частинки та її розмір, тим вища ймовірність того, що вона буде затримана мембраною[5].

#### 4. Іонний обмін

Іонний обмін дозволяє не лише використати воду у зворотному водопостачанні, а ще й вилучити цінні компоненти та повернути їх у виробництво.

Для очистки води використовують синтетичні іонообмінні матеріали, які виготовляються у вигляді гранул з розмірами від 0,5 мм до 2 мм. Ці матеріали мають шар аніонів або катіонів, що за певних умов вступають у реакцію обміну з іонами, які знаходяться у воді.

Розрізняють слабосилі та сильно кислі катіоніти в  $H^+$  або  $Na^+$  формі. Також існують слабо- та сильно-основні або лужні аніоніти змішаної дії. Розрізняють повну та робочу ємність іонітів – одиниця вимірювання г.екв/м<sup>3</sup>.Робоча ємність будь-якого іоніту – це показник скільки конкретно таких іонів може змінити певний об'єм цього іоніту. Повна ємність – величина постійна, її надає завод виробник. Іоніти використовуються і вигляді фільтруючого завантаження до фільтрів.

Іонний обмін на підприємстві вирішує задачі:

- Очистка промивних стічних вод для їх подальшого використання у оборотній системі водопостачання;
- Селективне вилучення з води окремих компонентів для їх повторного використання або знешкодження;
- Обробка технологічних розчинів з метою їх корекції і наступного використання у системі промислового підприємства.

Іонообмінне обладнання використовують як для очищення загального стоку підприємства так і для окремого процесу очищення, що проводиться у цехах.

При використанні іонообмінних фільтрів необхідно провести попередню обробку води. Така обробка проводиться за допомогою фільтрів з інертним завантаженням та активованим вугіллям послідовно.

Один із недоліків іонообмінного очищення стічних вод є його економічна коштовність та поява у воді концентрованих відпрацьованих розчинів.

## 5. Електроліз

Електроліз це процес, який відбувається під впливом постійного електричного струму на електродах гальванічної ванни. Для здійснення електролізу необхідне джерело постійного електричного струму та електролітична комірка, до складу якої входять два електроди катод та анод. Електрод, що приєднаний до негативного полюса, називають катодом, до позитивного полюса - анодом. Обидва електроди занурюються у розчин або розплав електроліту. Посудину, в якій відбувається електроліз, називають електролізером. Проходження електричного струму крізь розчин електроліту зумовлює хімічні реакції на поверхні поділу електрод — розчин [6]. Тобто це фізико-хімічний процес, при якому рідина поділяється на позитивно та негативно заряджені іони під впливом струму, що провокує реакцію, і іони осідають на електродах. Для електролізу води характерне електролітичне розкладання, що зумовлюється окисно-відновними реакціями, що відбуваються на електродах [7].

Різновиди способів електролізу:

- Електрофлотація
- Електрокоагуляція
- Електрофлотокоагуляція

Сутність електрофлотації полягає в перенесенні забруднюючих частинок з рідини на її поверхню поділу фаз за допомогою пухирців газу, що утворюються при електролізі стічної води. Пухирці поступово ростуть на поверхні електродів і при досягненні певного розміру відриваються. При спливанні вони зіштовхуються та транспортуються на поверхню розчину. Присутні в розчині домішки, що володіють поверхнево-активними властивостями, сприяють утворенню флотоактивних комплексів і поверхневого пінного шару. Електрофлотація дозволяє видаляти зі стічних вод домішки у розчиненому стані, емульгованому і суспендованому виді, зважені речовини й колоїдні частки. Електрофлотаційний спосіб простий у виготовленні апаратів й їхнього обслуговування, можливість регулювання ступеня очищення стоків залежно від фазодисперсного стану домішок, висока дисперсність пухирців газу, що забезпечує ефективність їхньої взаємодії з домішками [3].

Електрокоагуляційний метод використовується в системі очищення при забрудненні тонкодисперсними і колоїдними розчинами. Такий метод має такі переваги: відсутність сольового забруднення води, сполук хрому та інших важких металів, навеликі розміри установок, простоту керування, відсутність потреби у реагентах. Застосовується для очищення нейтральних та слаболужних стічних вод. Даний метод, заснований на електролізі з використанням сталевих або алюмінієвих анодів, що піддаються електролітичному розчиненню. У результаті розчинення анодів вода збагачується відповідними іонами, що утворюють у нейтральному або слаболужному середовищі гідроксид алюмінію або гідроксид заліза. Під їхньою дією відбувається процес коагуляції високодисперсних речовин, що втримуються у воді, аналогічній обробці води відповідними солями алюмінію або заліза[3].

Метод електрофлотокоагуляції дозволяє одночасно здійснювати два процеси - зміна дисперсного стану домішок за рахунок їхньої коагуляції під

дією електричного поля - коагуляція й закріплення пухирців електролітичного газу на поверхні часток, що коагулюють, що забезпечує їхню наступну флотацію. Особливо ефективний процес при анодному (катодному) розчиненні металу електродів. Це пояснюється тим, що коагулюючи активність електрогенерованих реагентів на відміну від коагулянтів, отриманих при гідролізі солей металів, значно вище. Комбінований метод, що включає електрокоагуляцію й електрофлотацію відрізняється високим ефектом виділення зі стічної води забруднень, більш економічний за витратами електроенергії й металевих електродів у порівнянні з електрокоагуляцією. [3].

## **6. Феритизація**

Метод очищення гальванічних стічних вод феритизацією полягає в тому, що у оброблену воду з вмістом іонів важких металів, додається розчин сульфату заліза в оптимальному співвідношенні до вилучення іонів важких металів. Ферити з кристалічною решіткою шпінельного типу утворюються в результаті реакції при додавання лужного розчину та продування киснем повітря при температурі 50-80°C у розчин.

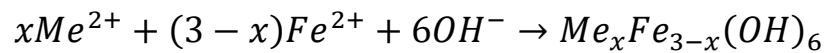
Метод феритизації дає можливість отримати прокращенні феромагнітні, фільтраційні і седиментаційні характеристик осадів, що утворюються, безпечно та економічно доцільно їх утилізувати.

Процеси феритизації класифікуються за технологічними характеристиками:

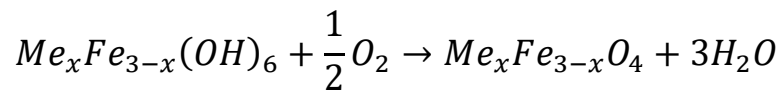
- реагентно-хімічні процеси феритизації [8-10];
- електро-гальванокоагуляційна феритизація [11-13]

Утворення феритів у стічних водах відбувається при лужному середовищі, підвищеній температурі, наявності дво- та тривалентних іонів

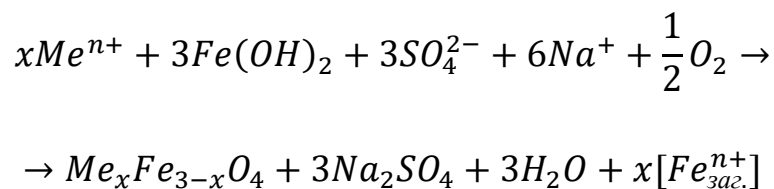
важких металів у забруднених стічних водах та характеризується такою реакцією[14]:



Далі, кисень повітря окислює гідроксидні осади, це зумовлює формування шпінельної оксидної кристалічної структури. Ці чорні або коричневі сполуки мають магнітні властивості[14]:



Утворення феритів з іонів важких металів відбувається за участю сульфат-іонів відповідно до реакції [14]:"



Очистка методом феритизації залежить від складу стічних вод, концентрації забрудника та продуктивності виробництва. Періодична феритизація – найпростіший процес для реалізації, при цьому реактор періодичної дії потребує обладнання для нагріву та аерації реакційної суміші. Нагрів може здійснюватися за рахунок електроенергії, пари, гарячого повітря чи газу. Пристрій аерації – звичайні перфоровані труби для рівномірного розподілу повітря у реакторі феритизації [14-20].

Безперервна феритизація може бути реалізована з застосуванням каскаду реакторів. До стічної води разом із реагентами додається порошок магнетиту, що використовується як первинна кристалізація феритів. Такий метод знижує вартість очищення стічних вод на 20% порівняно з реагентним осадженням гідроксидом натрію[21].

Апаратна феритизаційна очистка – проста, адже її принцип полягає у магнітному осадженні забруднень. Головним елементом такої установки є

реактор-нейтралізатор кислотно-лужних стоків, що містять мішалку та магнітні клапани для зливу очищеної води[14].

Переваги методу очистки феритизацією:

- вилучення іонів важких металів за одну стадію;
- видалення диспергованих суспензій та емульгованих забруднень з розчиненими іонами важких металів;
- нечутливість процесу до впливу інших солей;
- простота сепарації;
- повна автоматизація технологічного процесу;
- утилізація осаду.

Недоліки методу очистки феритизацією полягають у необхідності високотемпературної активації феритизації реакційної суміші  $> 70^{\circ}\text{C}$ , метод вимагає високого вмісту кількості солей заліза [14].

Для усунення головного недоліку високотемпературної феритизації з великою кількістю солей заліза, даним дипломним проектом було запропоновано використати методи активації феритизації ультрафіолетовим та мікрохвильовим випромінюванням. Це дозволить зменшити енерговитрати, покращити ефективність процесу очистки, дає можливість проводити очищення при кімнатній температурі.

### **1.3 Мідьвмісні стічні води**

Мідьвмісні стічні води утворюються на виробництвах приладобудівної, хімічної, електронної, машинобудівної та інших галузей промисловості в наслідок процесів: травлення, полірування мідних виробів та в процесі міднення.

Травлення проводиться хімічним та електрохімічним способом, а також в ультразвуковому полі. При хімічному травленні застосовується сірчана, азотна, фосфорна та плавикові кислоти або їх суміші [25].

В процесі хімічного травлення використовують протитечійну подачу травильного розчину. На початку, вироби занурюються у першу ванну зі свіжим, нагрітим до 40°C, висококонцентрованим розчином, далі переміщуються з постійною швидкістю до наступних ванн де температура сягає 60°C - 80°C. Такий метод травлення відбувається на катодах та анодах. Покращення очистки поверхонь виробів відбувається при перевищенні швидкості хімічного травлення процесом, також при цьому менші витрати кислоти та зменшується поглинання водню поверхнею металу.

Процес травлення найбільш інтенсивно відбувається при застосування ультразвуку, це зменшує витрати хімічних речовин та покращує якість поверхонь виробів.

Промивка виробів відбувається для вилучення з поверхні металу залишку кислоти та продуктів травлення, аби уникнути розвитку корозії.

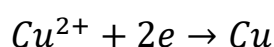
В результаті підготовки поверхні металів методом травлення утворюються два види стічних вод – концентровані та розбавлені, що характеризуються низькою концентрацією кислот та високою концентрацією іонів міді.

Мідьвмісні стічні води також утворюються в процесі полірування. Цей процес спрямований на отримання гладкої блискучої поверхні виробів що підвищує клас їх обробки на 1-2 рівні. Такий процес буває електрохімічним та хімічним.

Висококонцентраційні мідьвмісні стічні води є результатом хімічного та електролітичного міднення. Електролітичне міднення дозволяє сформувати металеву мідну плівку на поверхні виробів завдяки електролітному

відновленню міді з її солей у розчині. Для електролітичного міднення використовують електроліти двох категорій – кислі та комплексні, що мають в основному лужне середовище. У таких розчинах мідь перебуває у формах позитивно чи негативно заряджених іонів [25].

До кислих електролітів міднення відносяться сульфатні, борфторидні, сульфаматні, нітратні, сульфонатні, хлоридні та ін. Найбільш поширені - сульфатні електроліти, до складу яких входять сульфат міді та сульфатна кислота. Мідь в сульфатних електролітах знаходиться у вигляді іонів  $Cu^{2+}$ , які розряджаються на катоді згідно з реакцією[26]:



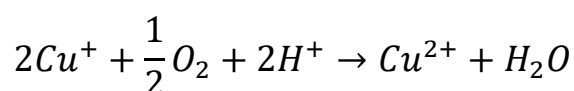
Осадження міді відбувається при позитивних потенціалах, тому водень на катоді не відновлюється.

Внаслідок реакції диспропорціювання в розчині також присутні іони одновалентної міді:



Така реакція відбувається при недостатньому вмісті сульфатної кислоти в електроліті, відбувається гідроліз солі одновалентного металу з випадінням частинок гідроксиду або оксиду міді(I) [26].

При оптимальній кислотності та в присутності кисню відбувається окиснення сполук одновалентної міді:



Сульфатна кислота виконує функції в кислому електроліті міднення:

- збільшує електропровідність електроліту;
- збільшує катодну поляризацію відновлення міді, внаслідок чого утворюються більш дрібнокристалічні осади;

- запобігає гідролізу сульфату міді;
- перешкоджає накопиченню в електроліті надлишкової кількості іонів міді .

Занадто високі концентрації сульфатної кислоти зменшують розчинність сульфату міді, що може позначитися на припустимих робочих густинах струму і викликати кристалізацію солі, особливо в прианодному шарі.

Для отримання блискучих осадів міді до електроліту вводяться поверхнево-активні речовини. Застосування деяких блискоутворюючих добавок сприяє зменшенню пористості покриттів, завдяки чому їх товщина в багат шарових захисно-декоративних покриттях може бути зменшена на 25-30 % [22].

**Розділ II Обладнання, методи та методика  
проведення експериментальних досліджень**

## 2.1. Методика проведення дослідження феритизації з активацією ультрафіолетовим випромінюванням

Експериментальні дослідження було здійснено на лабораторному обладнанні в лабораторії фізико-хімічних методів очищення води Київського національного університету будівництва і архітектури.

Мета досліджень – створення вдосконалених методів очистки стічних вод методами активації мікрохвильовим та ультрафіолетовим випромінюванням.

Виконано серія дослідів, в яких концентрація іонів міді змінювалась від 4 до 2 г/л, а співвідношення  $Cu^{2+}/Fe^{2+}$  змінювалось від 1:5 до 1:2 ти при постійних значеннях: рН=10,5; t=15 хв. Отриманий феритний осад ущільнювався гравітаційним методом протягом 1-2 діб. Якість очищення стічної води характеризували ступенем очистки, за формулою:

$$\alpha = \frac{(C_{\text{вих.}} - C_{\text{зал.}})}{C_{\text{вих.}}} * 100\%$$

Де,  $C_{\text{вих.}}$  – вихідна концентрація іонів міді у стічній воді;  $C_{\text{зал.}}$  – залишкова концентрація іонів міді у стічній воді. Досягнення значення рН = 10,5 проводилось розчином їдкого натру (NaOH). В отриманий рекреаційний розчин після феритизації додавали перекис водню ( $H_2O_2$ ; у кількості 0,2% від загального об'єму суспензії) та переміщували до реактора.

Для досягнення необхідного співвідношення  $Cu^{2+}/Fe^{2+}$  у модельних розчинах сульфат заліза ( $Fe SO_4$ ) та мідний купорос ( $CuSO_4 \times 5H_2O$ ) у вигляді кристалічного порошку зважування виконувалось на лабораторних аналітичних вагах з точністю 0,01 г (рис. 2.1.1).



Рисунок 2.1.1 Лабораторні аналітичні ваги

Після цього, кристалічний порошок додавався до ємності з дистильованою водою для встановлення необхідних концентрацій у відповідності до запланованих експериментальних умов. Потім, до модельного розчину додавали лужний розчин на основі гідроксиду натрію до досягнення значення  $pH=10,5$ , що контролювалось за допомогою рН-метра (рис. 2.1.2).

Після закінчення попереднього етапу, отримана суспензія переміщується у ємність уф-реактора (рис. 2.1.3).

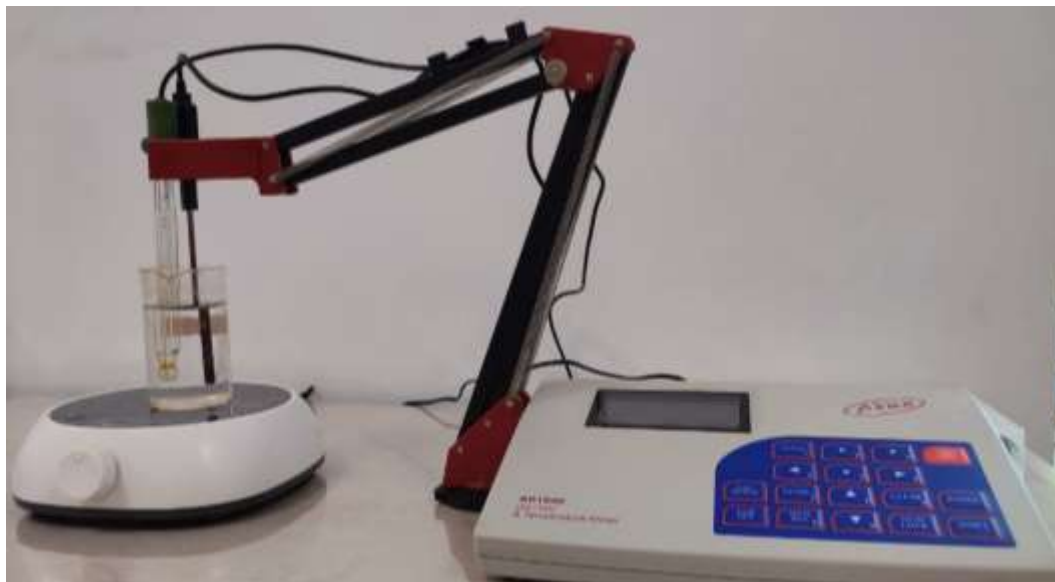


Рисунок 2.1.2 Лабораторний рН-метр

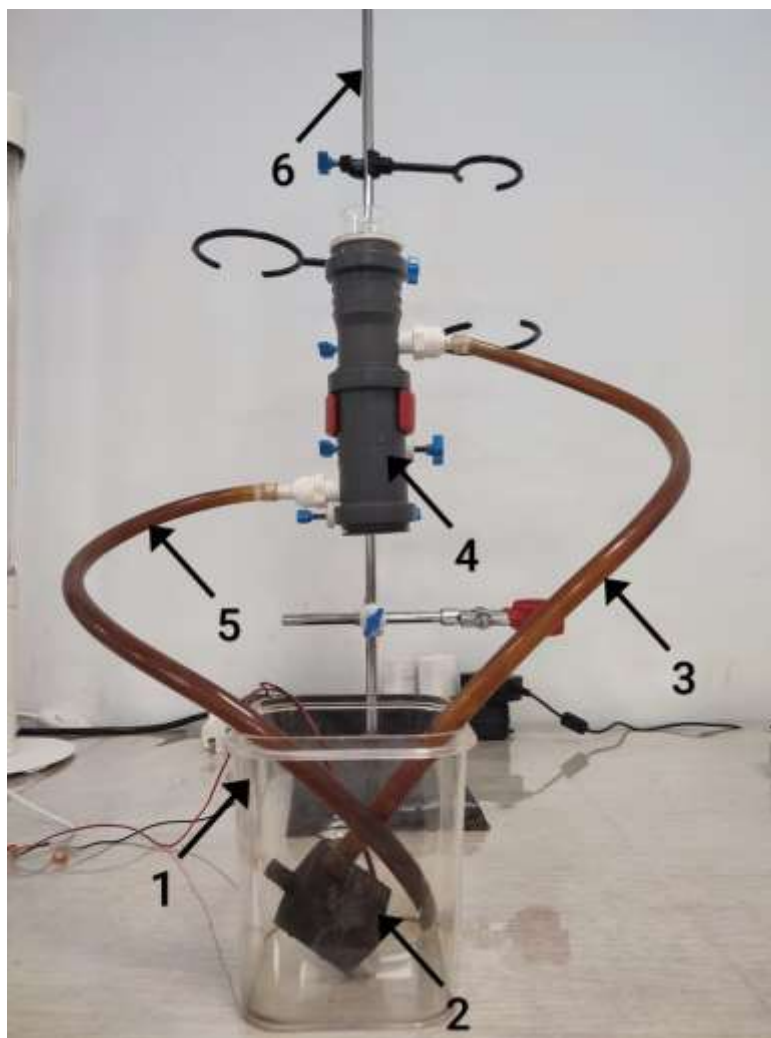


Рисунок 2.1.3 Лабораторна установка з уф-випромінюванням  
1 – ємність для розчину; 2 – насосний агрегат; 3 – всмоктувальний патрубок;  
4 – уф-реактор; 5 – вихідна труба; 6 – металевий штатив.

Процес вдосконаленої феритизації з активацією ультрафіолетовим випромінюванням проводився при кімнатній температурі ( $17 \pm 2^\circ\text{C}$ ) та тривав 15 хвилин. Впродовж цього часу, кожні 5 хвилин у ємність з модельним розчином додавався перекис водню.

Далі, після завершення процесу активації, розчин був відправлений на фільтрацію та на зневоднення осаду. Після видалення осаду, розчин був проаналізований на вміст залишкових іонів міді в очищеній воді за допомогою спектрофотометричного методу на сертифікованому обладнанні DR3900 (Hach, США).

Зневоднений феритний осад висушувався при кімнатній температурі протягом 3-5 діб, після чого був подрібнений у порошок. 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). Для вивчення мікроструктури зразків осадів використовували растровий електронний мікроскоп-мікроаналізатор РЕММА-101А.

## **2.2. Методика проведення дослідження феритизації з активацією мікрохвильовим випромінюванням**

Процедура проведення експериментального дослідження феритизації з активацією мікрохвильовим випромінюванням, за умовами ідентичними до описаних у розділі 2.1, за винятком методу активації осадження, що здійснювалось за допомогою мікрохвильового випромінювання

Після закінчення попередніх етапів, отриманий розчин переміщується у ємність мікрохвильового реактора (рис. 2.2.1).



Рисунок 2.2.1 Лабораторна установка з мікрохвильовим випромінюванням

### 2.3. Методика визначення концентрації

Методика визначення концентрацій для експериментальних розчинів виконувалась розрахунковим методом, враховуючи точні маси доданих порошкоподібних солей сульфат заліза ( $FeSO_4$ ), мідний купорос ( $CuSO_4 \times 5H_2O$ ). Співвідношення  $Cu^{2+}/Fe^{2+}$  встановлювалось відповідно до експериментальних умов. Зважування порошку виконувалось на лабораторних аналітичних вагах з точністю 0,01 г (рис. 2.1.1).

Для визначення необхідних концентрацій застосовувався стехіометричний розрахунок на основі мас вихідних речовин.

$$M = \frac{m * C * V}{m_{Cu}}$$

Де,  $m$  – молярна маса солей, г/моль;

$C$  – необхідна концентрація іонів міді, г/л;

$V$  – об'єм модельного розчину, л;

$m_{Cu}$  – атомна маса міді/заліза, г/моль.

Розрахункові значення концентрацій зазначені у таблиці 2.3.1.

Таблиця 2.3.1

№	Співвідношення Cu/Fe	Концентрація іонів міді, г/л	Концентрація іонів заліза, г/л	CuSO <sub>4</sub> *5H <sub>2</sub> O, г	FeSO <sub>4</sub> , г
1	1/5	4	20	15,6	54,4
2	1/3,5	2,5	8,75	9,84	23,43
3	1/5	2	10	7,8	27,24
4	1/4	2	8	7,8	21,76
5	1/3,5	2	7	7,8	19,07
6	1/2,5	2	5	7,8	13,61
7	1/2	2	4	7,8	10,9

#### 2.4. Методика визначення рН

Для визначення і контролю рН модельних розчинів застосовувався електричний рН-метр – прилад, що визначає водневий показник та характеризує активність іонів водню у речовині (рис. 2.1.2; 2.4.1).

Перед використанням електрод рН-метра промивається та очищується дистильованою водою та фільтром. Для вимірювання рН зразок розчину переміщувався у стерильну ємність, потім занурювався електрод та вмикалось механічне перемішування та очікували стабільність показнику для отримання точних результатів. Водневий показник калібрувався за

допомогою стандартного лужного розчину на основі гідроксиду натрію до необхідного значення  $pH=10,5$  при кімнатній температурі  $\pm 17^{\circ}C$ .

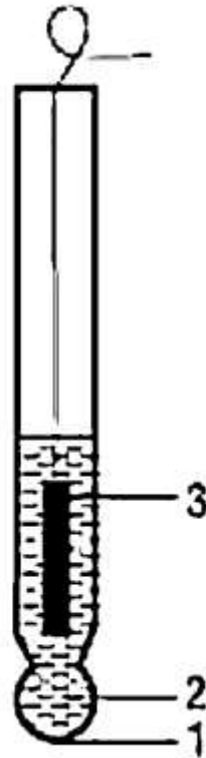


Рисунок 2.4.1 Лабораторний рН-електрод

- 1- куля з електродного скла;
- 2 – 0,1 М розчин НСІ;
- 3 – хлоридосрібний електрод.

## **2.5 Методика математичної обробки результатів експериментальних досліджень**

Встановлення залежностей між змінними, перевірка гіпотез, вплив різних факторів на процес очищення – мета математичної обробки експериментальних даних.

При обробці експериментальних даних було використано програмне забезпечення “Microsoft Excel”, за допомогою якого, було побудовано графіки впливу факторів на отриманні експериментальні данні, лінії тренду та її рівняння, коефіцієнт детермінації  $R^2$ .

Для підтвердження гіпотез та залежностей був виконаний дисперсійний аналіз (ANOVA) за допомогою програмного забезпечення “Microsoft Excel”. Дисперсійний аналіз призначений для оцінки впливу факторів на результати досліджень, і також для планування наступних еспериментів [27].

Алгоритм виконання дисперсійного аналізу:

1. Середнє групове:

$$\bar{x}_i = \frac{\sum x_i}{n}$$

2. Загальна середня дисперсія:

$$\bar{x}_{t;\rho} = \frac{\sum x_i}{n}$$

3. Середнє лінійне відхилення по модулю:

$$\bar{d} = \frac{\sum |x_i - \bar{x}|}{n}$$

4. Повна сума квадратів відхилення:

$$\sum (x_i - \bar{x})^2$$

5. Загальна дисперсія:

$$\sigma^2 = \frac{\sum (x_i - \bar{x})^2}{n}$$

6. Квадрат відхилення:

$$(x_i - \bar{x}_i)^2$$

7. Групова дисперсія:

$$\sigma_{y\phi}^2 = \frac{(x_i - \bar{x}_{y\phi})^2}{n}$$
$$\sigma_{\text{співвідн.}}^2 = \frac{(x_i - \bar{x}_{\text{співвідн.}})^2}{n}$$

8. Внутрішньо групова сума квадратів відхилення:

$$(x_i - \bar{x}_i)^2 = (x_i - \bar{x}_{y\phi})^2 + (x_i - \bar{x}_{\text{співвідн.}})^2$$

9. Внутрішньо групова дисперсія:

$$\overline{\sigma^2} = \frac{(x_i - \bar{x}_i)^2}{n} = \frac{(x_i - \bar{x}_{y\phi})^2 + (x_i - \bar{x}_{\text{співвідн.}})^2}{n}$$

10. Міжгрупова сума квадратів відхилення:

$$\sum (\bar{x}_i - \bar{x})^2 * n$$

11. Міжгрупова дисперсія:

$$\delta^2 = \frac{\sum (\bar{x}_i - \bar{x})^2 * n}{n}$$

12. Перевірка (правило трьох сигм):

$$\sigma^2 = \overline{\sigma^2} + \delta^2$$

13. Емпіричне коріаляційне співвідношення:

$$\eta = \sqrt{\frac{\delta^2}{\overline{\sigma^2}}}$$

14. Визначається число ступенів свободи залежно від даних:

15. Середній квадрат між групами:

$$\varphi_M = \frac{\sum (\bar{x}_i - \bar{x})^2 * n}{\mu_{\text{міжгрупове}}}$$

16. Середній квадрат внутрішньогруповий:

$$\varphi_B = \frac{(x_i - \bar{x}_i)^2}{\mu_{\text{внутрішньогрупове}}}$$

17. f, що досліджується:

$$f = \frac{\varphi_M}{\varphi_B}$$

18. F-критичне:

$$F = F_{\text{РАСПОБР}}(0,05; \mu_{\text{міжгрупове}}; \mu_{\text{внутрішньогрупове}})$$

$p=0,05$  – значення імовірності

19. Доля впливу фактора на  $f$ :

$$\frac{\sum(\bar{x}_i - \bar{x})^2 * n}{\sum(x_i - \bar{x})^2}$$

За умови  $f > F$  приймаємо нульову гіпотезу і вважаємо, що фактор не впливає на досліджуваний параметр, у іншому випадку робимо висновок про те, що фактор має достовірний ефект і для встановлення між якими саме груповими середніми існують відмінності проводимо апостеріорний аналіз даних [27].

## **Розділ III Результати досліджень**

### 3.1. Метод активації ультрафіолетовим випромінюванням

В таблиці 3.1.1 представлені результати досліджень впливу співвідношення концентрацій іонів міді та залізі у вихідному розчині на їх залишкову концентрацію в очищеній воді при феритизації методом активації ультрафіолетовим випромінюванням. При однакових концентраціях іонів міді та різних співвідношеннях, дані таблиці показують, що очищення стічних покращується при зменшенні співвідношень іонів важких металів.

Дані отримані при дослідженнях свідчать про доцільність повторного використання очищеної води у замкнених системах водопостачання на гальванічних виробництвах для приготування електролітів чи промивки деталей.

Таблиця 3.1.1

Результати очистки стічних вод від важких металів удосконаленою феритизацією методом активації ультрафіолетовим випромінюванням

№ досліджу	Співвідношення Cu/Fe	Вміст іонів міді до обробки, г/л	Вміст іонів міді після обробки, мг/л	Ступінь очищення розчину, %
1	1/5	2	3,3	99,84
2	1/4	2	2,86	99,86
3	1/3,5	2	2,7	99,87
4	1/2,5	2	2,43	99,88
5	1/2	2	2,03	99,90

### 3.2. Метод активації мікрохвильовим випромінюванням

В таблиці 3.2.1 представлені результати досліджень впливу співвідношення концентрацій іонів міді та залізі у вихідному розчині на їх залишкову концентрацію в очищеній воді при феритизації методом активації

мікрохвильовим випромінюванням. При таких самих вихідних концентраціях і співвідношень, ступінь очищення стічних вод залишається високим, але помітно гірше, у порівнянні з результатами наведеними у таблиці 3.1.1.

Таблиця 3.2.1

Результати очистки стічних вод від важких металів удосконаленою феритизацією методом активації мікрохвильовим випромінюванням

№ досліджу	Співвідношення Cu/Fe	Вміст іонів міді до обробки, г/л	Вміст іонів міді після обробки, мг/л	Ступінь очищення розчину, %
1	$1/5=0,2$	2	17,1	99,15
2	$1/4=0,25$	2	11,71	99,41
3	$1/3,5=0,286$	2	8,75	99,56
4	$1/2,5=0,4$	2	7,52	99,62
5	$1/2=0,5$	2	6,89	99,66

### 3.3. Дослідження впливу співвідношення іонів важких металів на процес очищення і ступінь вилучення іонів міді з реакційної суміші

Результати експериментів з визначення впливу співвідношення іонів важких металів на процес очищення при активації ультрафіолетовим та мікрохвильовим випромінюванням на ефективність вилучення іонів міді з рекреаційної суміші наведено на рис. 3.3.1. дослідження ступеню вилучення важких металів проводилось у діапазоні значень співвідношень від 1:5 до 1:2.

Під час проведення експерименту наступні технологічні параметри залишались постійними: концентрація іонів міді  $C=2$  г/л, час процесу очищення  $t=15$  хвилин.

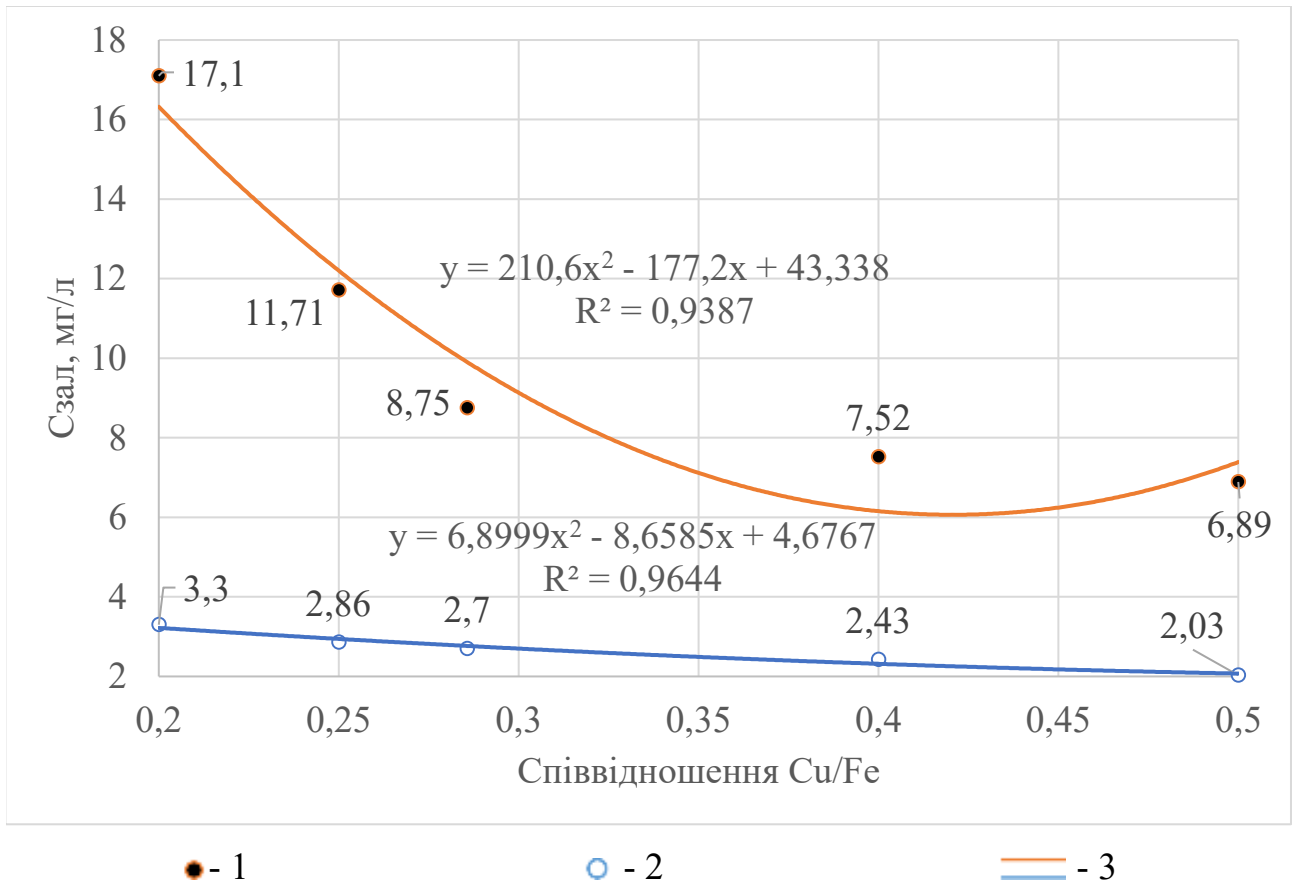


Рисунок 3.3.1 Залежність залишкових концентрацій  $C_{\text{зал}}$  іонів міді в очищеному модельному розчині від величини співвідношення Cu/Fe:

- 1 – активація процесу феритизації мікрохвильовим випромінюванням;
- 2 – – активація процесу феритизації ультрафіолетовим випромінюванням;
- 3 – лінії тренду.

Дані графіку показують, що очищення стічних вод від іонів міді проходить найкраще при співвідношенні  $\text{Cu/Fe}=1/2(0,5)$ . Залишкові концентрації іонів Cu після феритизації варіюються у межах  $17,1 \div 2,03$  мг/л. У результаті проведеного експерименту, було встановлено, що якість очищення стічних вод залежить від співвідношення важких металів.

Для виявлення тенденцій змін залишкових концентрацій іонів міді у

модельних розчинах була побудована лінія тренду поліноміального типу другого ступеня та її рівняння за допомогою Excel .

Лінії тренду для мікрохвильового випромінювання показує значне зменшення Сзал при збільшенні величини співвідношення важких металів від 0,2(1/5) до 0,4(1/2,5), потім починає зростати. Це значить, що стічні води очищаються найкраще при оптимальному співвідношенні близькому до 1/2,5.

Лінії тренду для ультрафіолетового випромінювання показує стабільне зменшення Сзал при збільшенні величини співвідношення важких металів від 0,2(1/5) до 0,5(1/2). Це значить, що стічні води очищаються найкраще при оптимальному співвідношенні близькому до 1/2,5.

Коефіцієнт детермінації  $R^2$  при обох методах очищення стічних вод високий, що означає про сильну залежність між експериментальними даними та величинами співвідношень Cu/Fe.

Для підтвердження гіпотези про залежність співвідношення важких металів на вміст іонів міді після обробки різними методами виконується дисперсійний аналіз для кожного з методів очистки за методикою описаною у розділі 2.5. Даний підхід дозволить визначити, чи є статистично значущим вплив співвідношення Cu/Fe.

Вихідні дані для аналізу наведено у таблиці 3.3.1. Результати розрахунків наведено у таблицях 3.3.2 і 3.3.3.

Таблиця 3.3.1

Співвідношення Cu/Fe	Вміст іонів міді після обробки ультрафіолетовим випромінюванням, мг/л	Вміст іонів міді після обробки мікрохвильовим випромінюванням, мг/л
1/5=0,2	3,3	17,1
1/4=0,25	2,86	11,71
1/3,5=0,286	2,7	8,75
1/2,5=0,4	2,43	7,52
1/2=0,5	2,03	6,89

Таблиця 3.3.2

Зведені статистичні показники по групах				
Групи	Кількість (n)	Сума	Середнє значення	Дисперсія
Співвідношення Cu/Fe	5	1,636	0,327	0,015
Вміст іонів міді після обробки ультрафіолетовим випромінюванням	5	13,320	2,664	0,225
Вміст іонів міді після обробки мікрохвильовим випромінюванням	5	51,970	10,394	17,486

Таблиця 3.3.3

Дисперсійний аналіз						
Варіації	Сума квадратів в відхиленнях (SS)	Кількість ступенів свободи (df)	Середній квадрат (MS= SS/df)	f	P-Значення (ймовірність значущості)	F критичне
Між групами	277,592	2,000	138,796	23,491	0,00007	3,885
Всередині груп	70,903	12,000	5,909			
Разом	348,495	14,000				

Висновок: P-Значення менше за 0,05, це означає що різниця між групами є статистично значущою; отримані значення  $f > F$  свідчать про те що припущення вірне - залишкові концентрації Сзал іонів міді в очищеному модельному розчині залежать від величини співвідношення Cu/Fe.

### 3.4. Дослідження впливу вихідної концентрації іонів міді на вилучення іонів міді з реакційної суміші

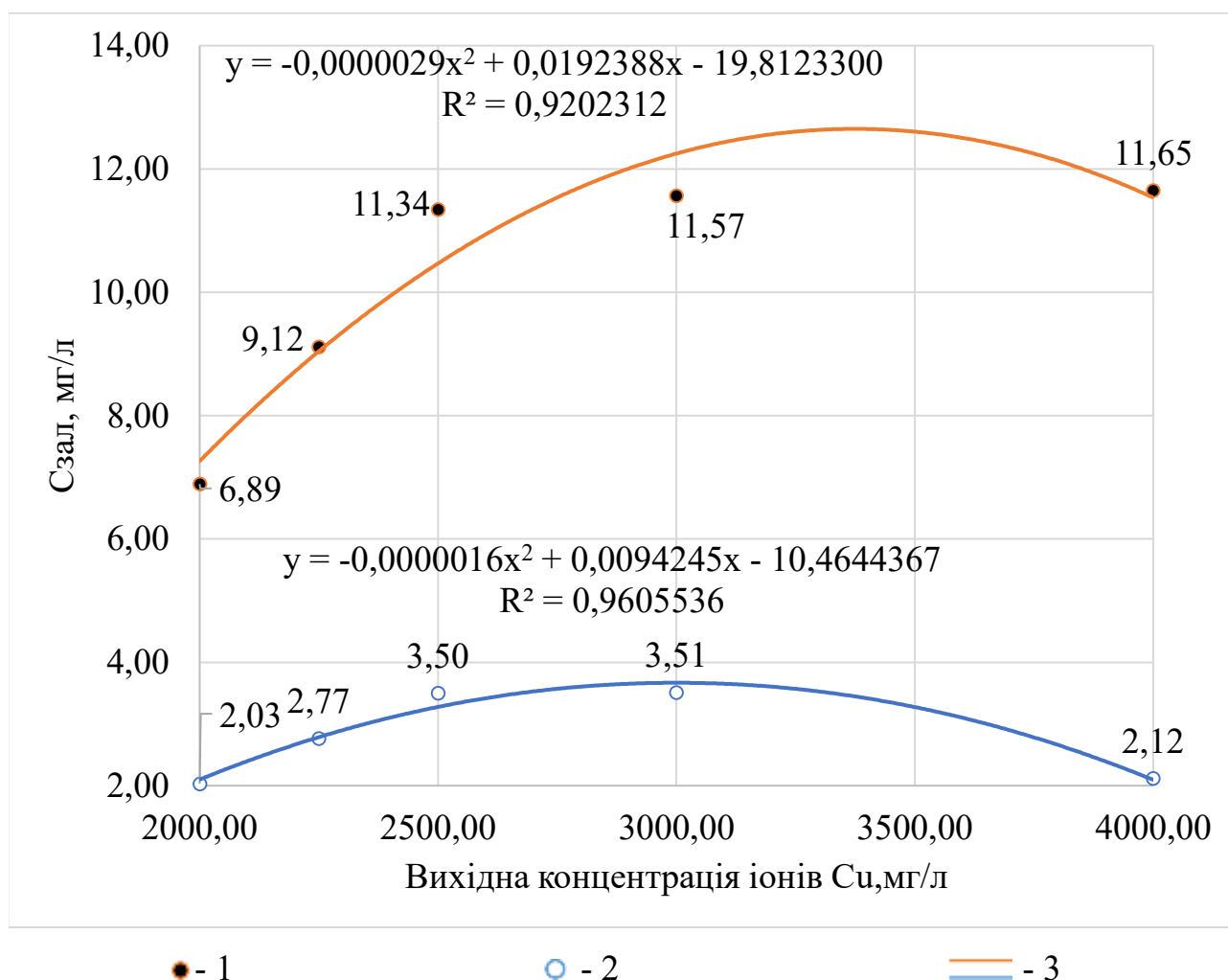
У цьому дослідженні розглядалося, як зміна початкової концентрації іонів міді впливає на ступінь вилучення іонів міді з рекреаційної суміші за допомогою різних методів активації феритизації. Проведено серію експериментальних дослідів в яких вихідна концентрація іонів міді варіювалася від 4 – 2 г/л. За результатами експерименту, що наведені у табл. 3.4.1 – для методу активації ультрафіолетовим випромінюванням і табл. 3.4.2 – для методів активації, побудовано графік залежності (рис.3.4.1).

Таблиця 3.4.1

№	Вміст іонів міді до обробки, г/л	Вміст іонів міді після обробки, мг/л	Ступінь очищення розчину, %
1	4,00	2,12	99,95
2	3,00	3,51	99,88
3	2,50	3,50	99,86
4	2,25	2,77	99,88
5	2,00	2,03	99,90

Таблиця 3.4.2

№	Вміст іонів міді до обробки, г/л	Вміст іонів міді після обробки, мг/л	Ступінь очищення розчину, %
1	4,00	11,65	99,71
2	3,00	11,57	99,61
3	2,50	11,34	99,55
4	2,25	9,12	99,59
5	2,00	6,89	99,66

Рисунок 3.4.1 Залежність залишкових концентрацій  $S_{\text{зал}}$  іонів міді в очищеному

модельному розчині від величини вихідної концентрації іонів міді:

- 1 – активація процесу феритизації мікрохвильовим випромінюванням;
- 2 – – активація процесу феритизації ультрафіолетовим випромінюванням;
- 3 – лінії тренду.

Для виявлення тенденцій змін залишкових концентрацій іонів міді у модельних розчинах була побудована лінія тренду поліноміального типу другого ступеня та її рівняння за допомогою Excel .

Лінії тренду для мікрохвильового випромінювання показує що при збільшенні вихідних концентрацій залишкова концентрація також зростає

Лінії тренду для ультрафіолетового випромінювання вказує на наявність оптимальної вихідної концентрації, при якій значення  $S_{zal}$  – найбільша.

Коефіцієнт детермінації  $R^2$  при обох методах очищення стічних вод високий, що означає про сильну залежність між експериментальними даними та вмістом іонів міді до очистки.

Для підтвердження гіпотези про залежність вихідної концентрації важких металів на вміст іонів міді після обробки різними методами виконується дисперсійний аналіз для кожного з методів очистки за методикою описаною у розділі 2.5. Даний підхід дозволить визначити, чи є статистично значущим вплив співвідношення Cu/Fe.

Вихідні дані для аналізу наведено у таблиці 3.4.3. Результати розрахунків наведено у таблицях 3.4.4 і 3.4.5.

Таблиця 3.4.3

Вміст іонів міді до обробки, г/л	Вміст іонів міді після обробки ультрафіолетовим випромінюванням, мг/л	Вміст іонів міді після обробки мікрохвильовим випромінюванням, мг/л
4,00	3,3	17,1
3,00	2,86	11,71
2,50	2,7	8,75
2,25	2,43	7,52
2,00	2,03	6,89

Таблиця 3.4.4

Зведені статистичні показники по групах				
Групи	Кількість (n)	Сума	Середнє значення	Дисперсія
Вміст іонів міді до обробки, г/л	5	1,636	0,327	0,015
Вміст іонів міді після обробки ультрафіолетовим випромінюванням	5	13,320	2,664	0,225
Вміст іонів міді після обробки мікрохвильовим випромінюванням	5	51,970	10,394	17,486

Таблиця 3.4.5

Дисперсійний аналіз						
Варіації	Сума квадратів відхилень (SS)	Кількість ступенів свободи (df)	Середній квадрат (MS= SS/df)	f	P-Значення (ймовірність значущості)	F критичне
Між групами	25088926,5	2,0	12544463,2	60,2	0,0000006	3,885
Всередині груп	2500070,8	12,0	208339,2			
Разом	27588997,3	14,0				

Висновок: Р-Значення менше за 0,05, це означає що різниця між групами є статистично значущою; отримані значення  $f > F$  свідчать про те що припущення вірне - залишкові концентрації Сзал іонів міді в очищеному модельному розчині залежать від величини початкових концентрацій  $C_u$ .

### 3.5. Визначення впливу вихідної концентрації іонів важких металів в реакційної суміші на ступінь очищення

У цьому досліді було проаналізовано, як зміна вихідних концентрацій важких металів впливає на ступінь вилучення іонів міді із модельних розчинів (рис. 3.5.1).

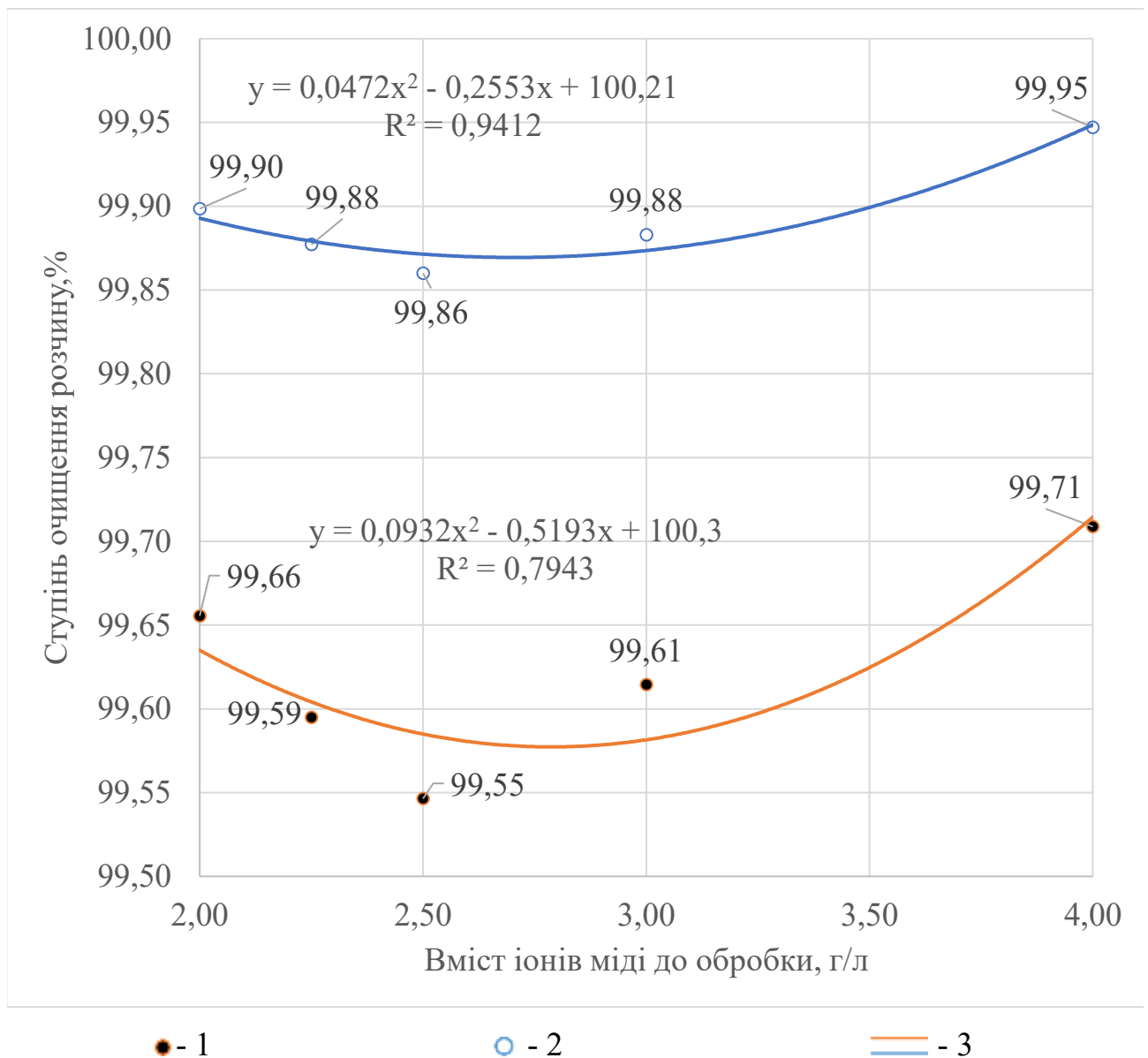


Рисунок 3.5.1 Залежність вихідної концентрації іонів важких металів в

реакційної суміші на ступінь вилучення іонів міді:

- 1 – активація процесу феритизації мікрохвильовим випромінюванням;
- 2 – – активація процесу феритизації ультрафіолетовим випромінюванням;
- 3 – лінії тренду.

При збільшенні вихідних концентрацій ступінь очищення погіршується і потім зростає. Результати експерименту показали, що найвищий ступінь очищення розчинів для обох методів активації спостерігався при  $C_{\text{вих}}=4$  г/л.

Для виявлення тенденцій змін залишкових концентрацій іонів міді у модельних розчинах була побудована лінія тренду поліноміального типу другого ступеня та її рівняння за допомогою Excel .

Лінії тренду для мікрохвильового випромінювання показує , що спочатку ступінь очищення знижується до мінімуму, та починає зростати при збільшенні вихідної концентрації іонів міді. Коефіцієнт детермінації  $R^2$  прийнятний, що означає про менш точну залежність між експериментальними даними та початковими концентраціями іонів Cu.

Лінії тренду для ультрафіолетового випромінювання показує, що ступінь очищення спочатку починає знижуватись, а потім зростає при збільшенні вихідної концентрації іонів міді. Коефіцієнт детермінації  $R^2$  високий, що означає про сильну залежність між експериментальними даними та початковими концентраціями іонів Cu.

Для підтвердження гіпотези про залежність вихідної концентрації іонів міді на ступінь очищення модельних розчинів різними методами виконується дисперсійний аналіз для кожного з методів очистки за методикою описаною у розділі 2.5.. Даний підхід дозволить визначити, чи є статистично значущим вплив співвідношення Cu/Fe. Вихідні дані для аналізу наведено у таблиці 3.5.1. Результати розрахунків наведено у таблицях 3.5.2 і 3.5.3.



Висновок: Р-Значення менше за 0,05, це означає що різниця між групами є статистично значущою; отримані значення  $f > F$  при двох методах очищення, свідчать про те що припущення вірне – ступінь очищення залежить від величини початкових концентрацій Cu.

### 3.6 Результати дослідження структурних властивостей отриманих феритизованих осадів

Структура зразків феритизаційних осадів (рис. 3.6.1) була досліджена методом порошкової рентгенівської дифракції при різних співвідношеннях важких металів та вихідних концентрацій іонів міді (табл. 3.6.1; 3.6.2).



Рисунок 3.6.1 Зразки феритизаційних осадів

За отриманими результатами аналізу було встановлено, що феритизаційні осади характеризуються високою кристалічністю (рис.3.6.2).

Отримані результати рентгенівської дифракції, показують, що зразки отриманих осадів містять нерозчинні кристалічні фази:  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  – ферит міді;  $\text{FeO}(\text{OH})$ -а – гідроксид заліза;  $\text{Cu}_2\text{O}$  - оксид (I) міді;  $\text{CuO}$  - оксид (II) міді.

Результати рентгенофазного аналізу показали, що за умов різних методів активації формуються стабільна та екологічно безпечна фаза  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  – ферит міді що характеризується феромагнітними властивостями та має кристалічну решітку шпінельного типу, це свідчить про ефективне вилучення іонів міді з розчинів.

Утворення стійких фаз шпінельної структури при очищенні методом активації ультрафіолетовим випромінюванням відбувається при співвідношенні  $\text{Cu/Fe}=1/5$  -  $\text{CuFe}_2\text{O}_4=50,96\%$ .

Утворення стійких фаз шпінельної структури при очищенні методом активації мікрохвильового випромінюванням відбувається при співвідношенні  $\text{Cu/Fe}=1/5$  -  $\text{CuFe}_2\text{O}_4=86,4\%$  та  $1/3,5$  -  $\text{CuFe}_2\text{O}_4=89,91\%$ .

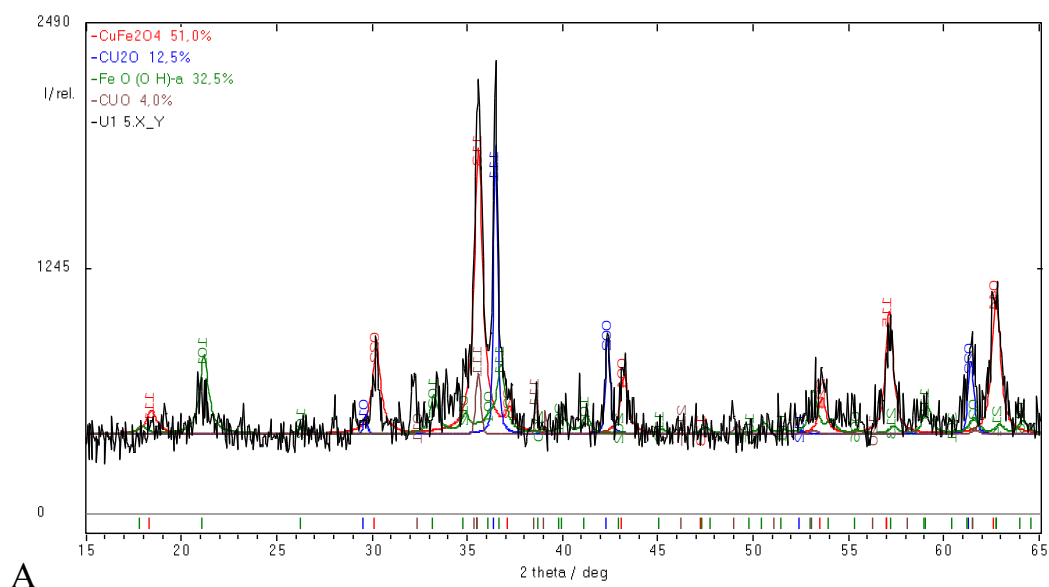
Отже, активація мікрохвильовим випромінюванням забезпечує високу кристалічність та стабільність осадів.

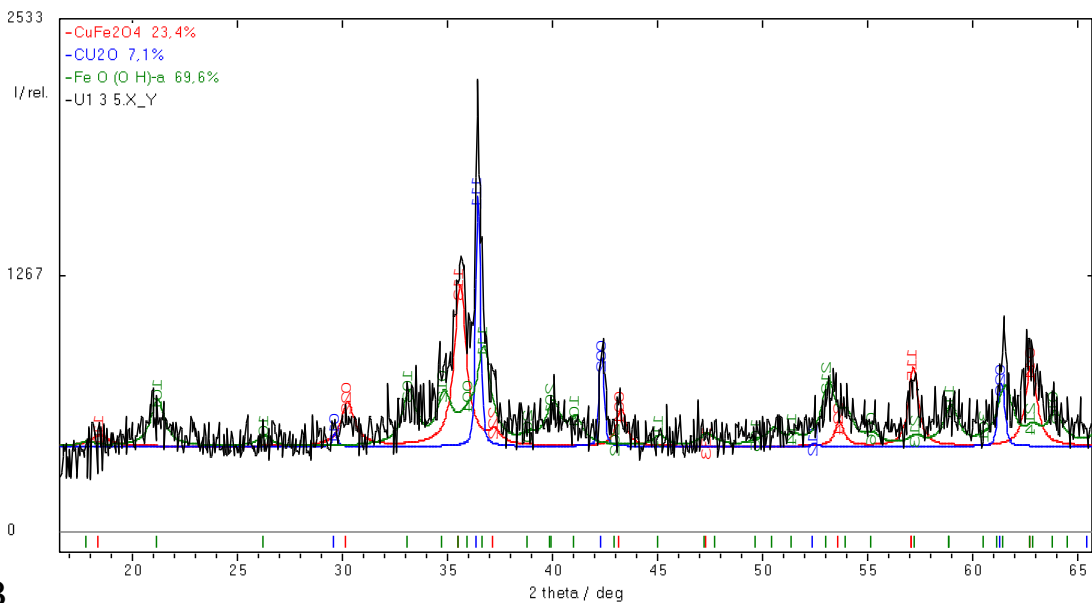
Таблиця 3.6.1 Результати очистки стічних вод від важких металів удосконаленою феритизацією методом активації ультрафіолетовим випромінюванням

№ дослідів	Співвідношення Cu/Fe	Кількісний фазовий склад зразків осадів		
		Ідентифікована фаза	Формула	Масова частка фази, %
1	1/5	Ферит міді	$\text{CuFe}_2\text{O}_4$	50,96
		Оксид (I) міді	$\text{Cu}_2\text{O}$	12,54
		Гідроксид заліза	$\text{FeO(OH)-a}$	32,54
		Оксид (II) міді	$\text{CuO}$	3,96
2	1/3,5	Ферит міді	$\text{CuFe}_2\text{O}_4$	23,36
		Оксид (I) міді	$\text{Cu}_2\text{O}$	7,06
		Гідроксид заліза	$\text{FeO(OH)-a}$	69,58
3	1/2	Гідроксид заліза	$\text{FeO(OH)-a}$	26,48
		Оксид (II) міді	$\text{CuO}$	73,52

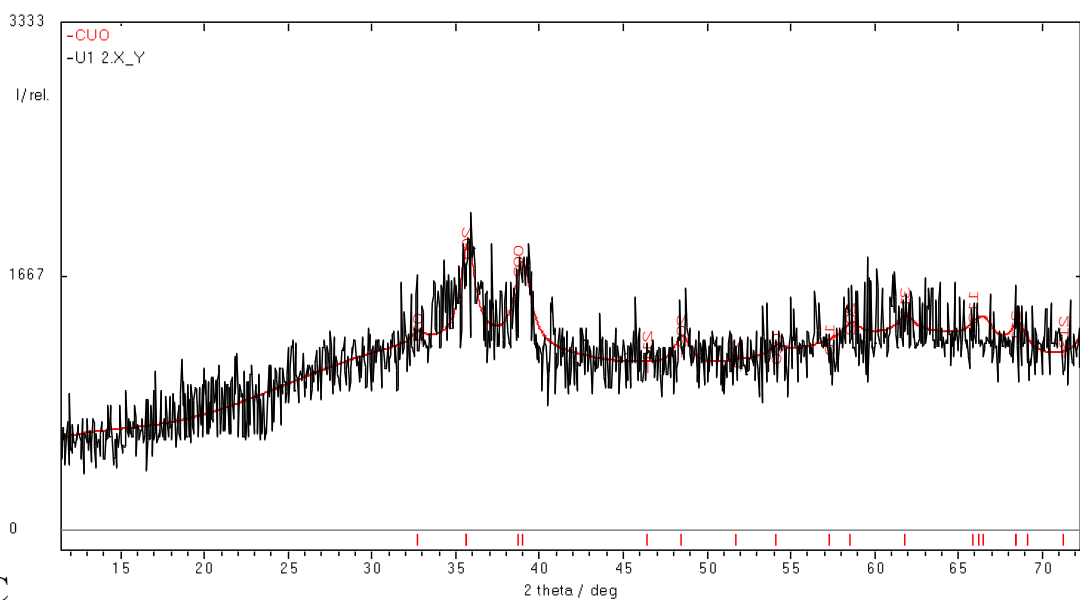
Таблиця 3.6.2 Результати очистки стічних вод від важких металів удосконаленою феритизацією методом активації мікрохвильовим випромінюванням

№ досліду	Співвідношення Cu/Fe	Кількісний фазовий склад зразків осадів		
		Ідентифікована фаза	Формула	Масова частка фази, %
1	1/5	Ферит міді	CuFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	86,4
		Оксид (I) міді	Cu <sub>2</sub> O	13,6
2	1/3,5	Ферит міді	CuFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	89,91
		Оксид (I) міді	Cu <sub>2</sub> O	10,09
3	1/2	Гідроксид заліза	FeO(OH)-а	12,72
		Оксид (II) міді	CuO	87,28





В



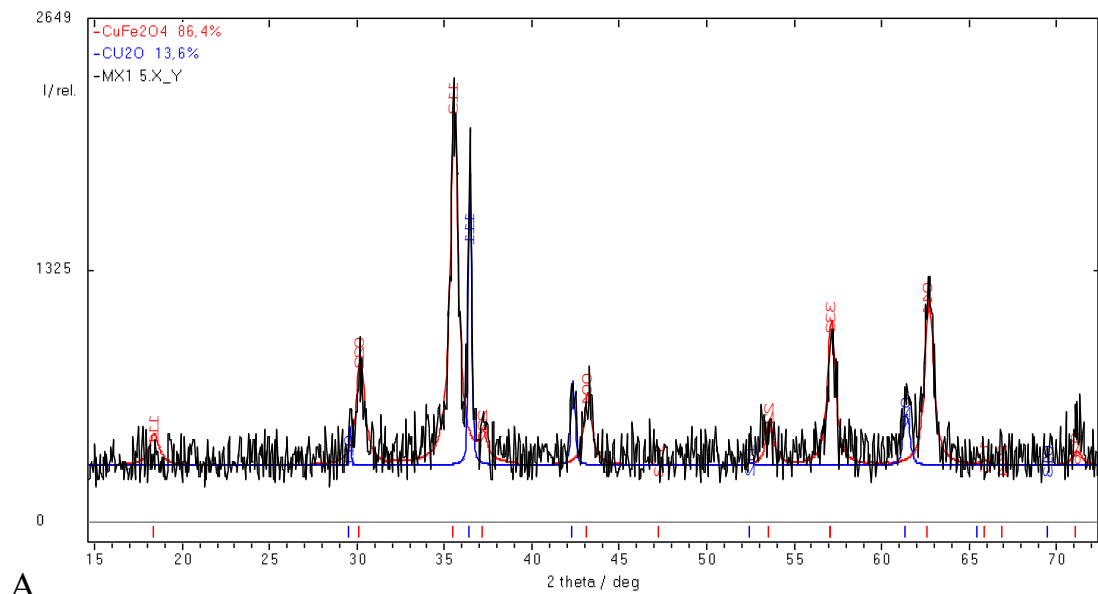
С

Рисунок 3.6.2 Структура осадів феритизації стічних вод отриманих методом феритизації ультрафіолетовим випромінюванням при різних співвідношеннях та вихідних концентраціях  $\text{Cu}^+$  (табл. 3.6.1):

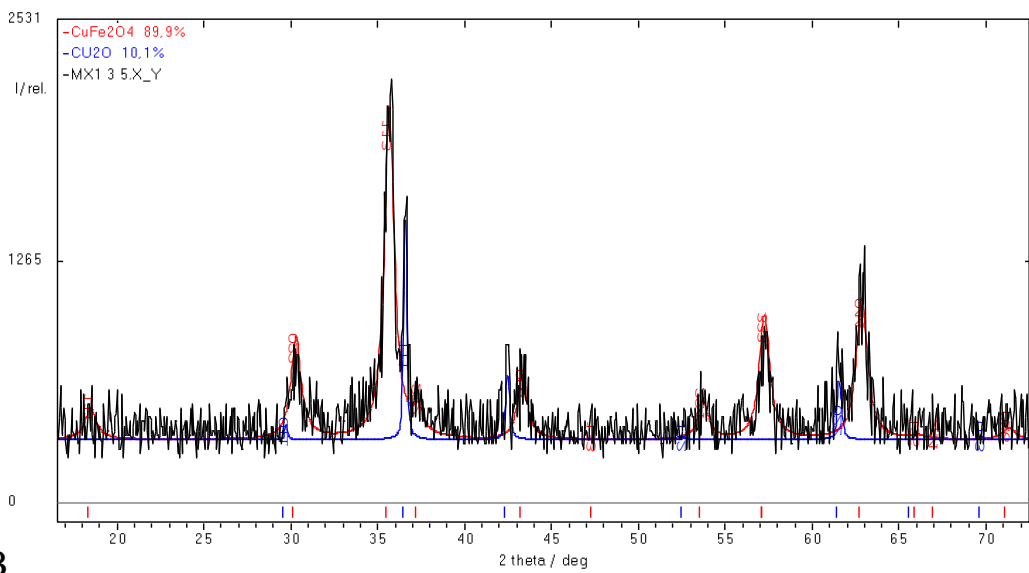
А – 1/5; 4 г/л;

В – 1/3,5; 2,5 г/л;

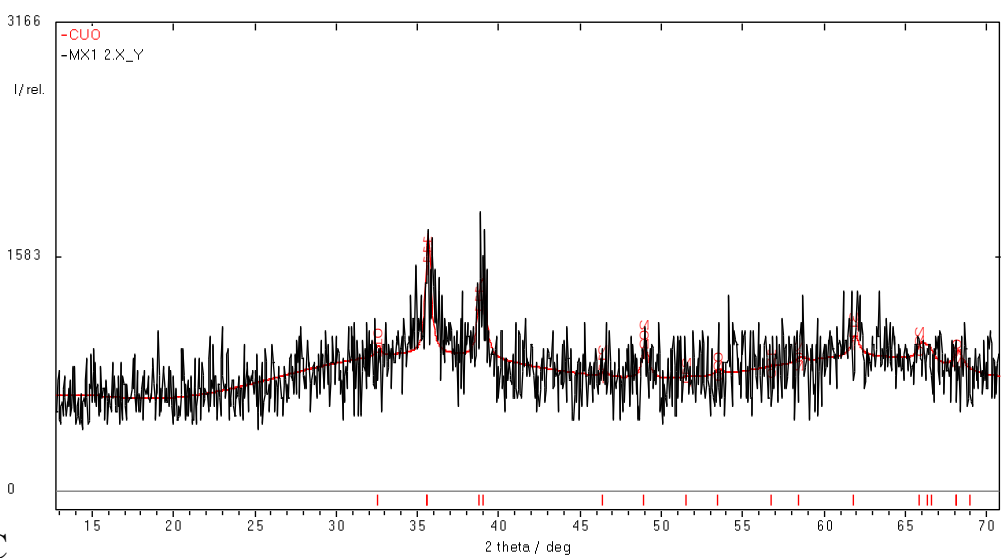
С – 1/2; 2 г/л.



A



B



C

Рисунок 3.6.3 Структура осадів феритизації стічних вод отриманих методом феритизації ультрафіолетовим випромінюванням при різних

співвідношеннях та вихідних концентраціях  $\text{Cu}^+$  (табл. 3.6.2):

A – 1/5; 4 г/л;

B – 1/3,5; 2,5 г/л;

C – 1/2; 2 г/л.

Результати кількісних фазових аналізів зразків осаду (табл.3.6.1, 3.6.2) представлені на рис. 3.6.4.

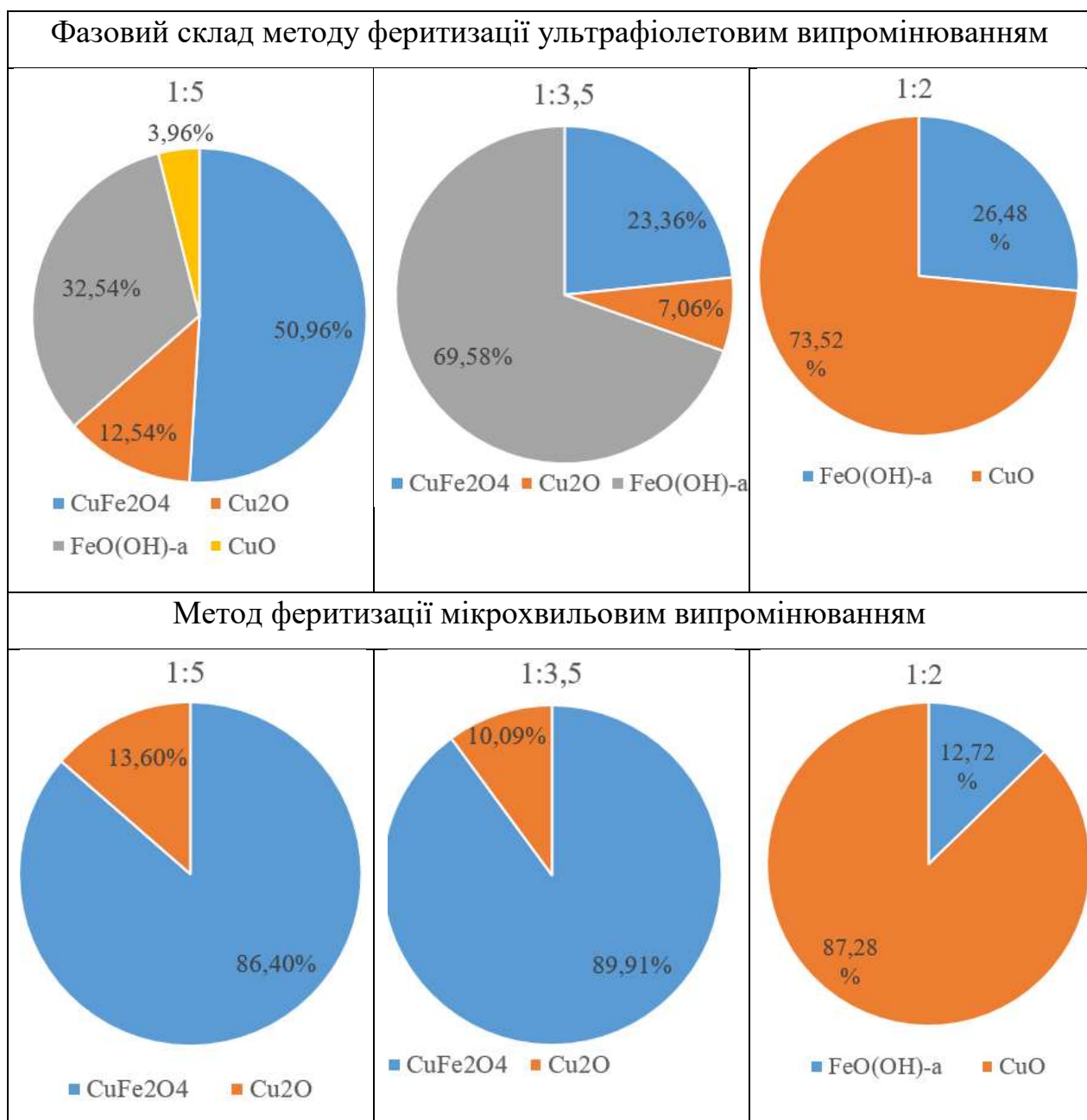


Рисунок 3.6.4 Фазовий склад осаду, який отримано при різних співвідношеннях та вихідних концентраціях іонів міді

**Розділ IV Утилізація осадів та раціональні  
параметри проведення феритизації**

#### **4.1 Утилізація відходів феритизаційної очистки стічних вод**

В результаті експерименту отримано нерозчинні у воді осади, що характеризується феромагнітними властивостями та мають кристалічну решітку шпінельного типу та високу хімічну стабільність.

Одним із доцільних методів утилізації феритних осадів є їх використання в якості компоненту для наповнювача лужноактивних цементів та композиційних матеріалів на їх основі. Даний метод здатен ефективно утилізувати залізовмісні відходи з високим вмістом важких металів. Затосування такого методу утилізації продуктів водо очистки є екологічно безпечним та дає можливість реалізації безвідходної утилізації стоків гальванічних виробництв [28]. Дослідження показали, що включення 100% феритних осадів в цементну суміш забезпечіє міцність на стиск до 40 МПа та ступінь іммобілізації іонів важких металів перевищує 99,9% [29].

Ферит міді ( $\text{CuFe}_2\text{O}_4$ ) - універсальний матеріал завдяки своїм цікавим магнітним та електричним властивостям. Наночастинки фериту міді використовуються в біомедицині та біотехнології як контрастні речовини в магнітно-резонансній томографії і для доставки ліків з магнітним наведенням. Наночастинки феритів металів з високою ефективністю можуть пригнічувати життєдіяльність патогенної мікрофлори [30].

#### **4.2 Визначення раціональних параметрів проведення феритизації**

Для встановлення оптимальних умов для ефективного очищення стічних вод від іонів важких металів було досліджено вплив співвідношення  $\text{Cu/Fe}$ , вихідних концентрацій іонів міді на процес очищення модельних розчинів феритизацією методами ультрафіолетового та мікрохвильового випромінювання.

Встановлено, що при збільшенні співвідношення Cu/Fe сприяє покращенню ефективності очищення. Найбільш раціональним виявилось співвідношення 1:2, при якому досягаються найкращі показники мінімального рівня залишкових концентрацій іонів міді та ступені очистки стічних вод. При використанні методу активації феритизації ультрафіолетовим випромінюванням залишкова концентрація складає – 2,03 мг/л, а ступінь очищення – 99,90 %. При використанні методу активації феритизації мікрохвильовим випромінюванням залишкова концентрація складає – 6,89 мг/л, а ступінь очищення – 99,66 %. Найефектнішим методом для даних умов виявився метод активації феритизації ультрафіолетовим випромінюванням.

При дослідженні модельних розчинів було виявлено, що максимальна ступінь очистки модельних розчинів, що досягаються при найвищих досліджуваних концентраціях іонів міді  $C_{\text{вих}} = 4$  г/л: 99,95 % - ультрафіолетове випромінювання; 99,71% - мікрохвильове випромінювання. Отже, це свідчить про раціональність застосування ультрафіолетового методу активації феритизації для очистки висококонцентрованих на важкі метали стічні води.

## Висновки

1. Поведений літературний огляд дозволив встановити сучасні актуальні методи та їх ефективність очистки стічних вод гальванічних підприємств від іонів важких металів, зокрема міді.
2. Експериментальними дослідженнями було встановлено ефективність застосування методів активації феритизації ультрафіолетовим та мікрохвильовим випромінюванням для очистки гальванічних стічних вод від іонів міді.
3. Досліджено вплив співвідношення іонів важких металів Cu/Fe на процес вилучення іонів міді з реакційної суміші. Результати експериментів показали, що залишкові концентрації  $C_{\text{зал}}$  іонів міді в очищеному модельному розчині залежать від зміни величини співвідношення Cu/Fe. При застосуванні ультрафіолетового випромінювання для промивних стічних вод, що містять іони міді, досягається високий ступінь очистки води 99,5% при співвідношенні важких металів 1/2. При застосуванні мікрохвильового випромінювання для промивних стічних вод, що містять іони міді, досягається високий ступінь очистки води 99,66% при співвідношенні важких металів 1/2. Отриманий результат очистки дозволяє використати очищену воду в оборотній системі водопостачання на гальванічних виробництвах.
4. Досліджено вплив вихідної концентрації іонів важких металів в реакційної суміші на ступінь очищення. При застосуванні ультрафіолетового випромінювання для промивних стічних вод, що містять іони міді, досягається високий ступінь очистки води 99,95% при вихідній концентрації іонів міді 4 г/л. При застосуванні мікрохвильового випромінювання для промивних стічних вод, що містять іони міді, досягається високий ступінь очистки води 99,71% при вихідній концентрації іонів міді 4 г/л.

5. Досліджено вплив вихідної концентрації іонів важких металів в реакційної суміші на залишкову концентрацію іонів міді. При використанні мікрохвильового випромінювання мінімальна залишкова концентрація становить 6,89 мг/л при вихідній концентрації іонів міді – 2 г/л. При використанні ультрафіолетового випромінювання мінімальна залишкова концентрація становить 2,03 мг/л при вихідній концентрації іонів міді – 2 г/л, та 2,12 мг/л при 4 г/л.
6. Рентгеноструктурний аналіз показав, що отриманий осад має шпінельну структуру з феромагнітними властивостями.
7. Аналіз фазового складу осадів отриманих в результаті очистки методом феритизації при різних співвідношеннях важких металів, говорить про значний вплив методу активації феритизації на ефективність утворення феритних осадів. Метод феритизації з активацією мікрохвильовим випромінюванням виявився найефективнішим для отримання фериту міді ( $\text{CuFe}_2\text{O}_4$ ).
8. Встановлено, що отримані осади володіють необхідною структурою та хімічною стійкістю, що робить їх придатними для безпечної утилізації, зокрема як компонентів для виробництва лужних цементів.
9. Розроблено комплексну технологічну схему очистки гальванічних стічних вод удосконаленим методом феритизації.

## Список літератури

1. Водовідведення промислових підприємств: Методичні вказівки для лабораторних робіт / З-35 Уклад.: Д.М. Самченко, Г.М. Кочетов, О.М. Нечипор. – К.:КНУБА, 2023 – 28 с.
2. Хоружий В. П. Очисні споруди водовідведення: конспект лекцій Київ: КНУБА, 2021. – 153 с.
3. Айрапетян Т. С. Конспект лекцій з дисципліни «Технологія очистки промислових стічних вод» для студентів 4 курсу денної та 5 курсу заочної форм навчання напряму підготовки 6.060103 – Гідротехніка (Водні ресурси), фахове спрямування «Рациональне використання і охорона водних ресурсів» / Т. С. Айрапетян ; Харків. нац. ун-т міськ. госп-ва ім. О. М. Бекетова. – Харків: ХНУМГ ім. О. М. Бекетова, 2017. – 73 с.
4. ГОСТ 9.314-90. Единая система защиты от коррозии и старения. Вода для гальванического производства и схемы промывок. Общие требования – М.: Изд. стандартов, 1990. – 16 с.
5. Територія чистої води «Технологія зворотного осмосу», 2010 р.
6. Режим доступу: [http://www.cawater-info.net/all\\_about\\_water/?p=1576](http://www.cawater-info.net/all_about_water/?p=1576)
7. Фармацевтична енциклопедія, національний фармацевтичний університет, 2025р.
8. Режим доступу: [http://www.cawater-info.net/all\\_about\\_water/?p=1576](http://www.cawater-info.net/all_about_water/?p=1576)
9. Що являє собою електроліз та яке його призначення, Food Safety System Certification, 2021 р.
10. Режим доступу: <https://hz-voda.com.ua/ua/articles-uk/elektroliz-ta-yake-jogo-priznachennya>
11. Семенов В.В. Утилізація шламов гальванического производства методом ферритизации / В.В. Семенов, С.И. Варламова, Е.С. Климов // Известия вузов. Химия и химическая технология. 2005. – 48(2), – С. 111 – 112.

12. Lou J.-C. Assessing the performance of wastewater treatment with the combination of Fenton and ferrite process / J.-C. Lou, Y.-J. Huang // In: Environmental Monitoring and Assessment. 2009. – 151(1 – 4), – P.251 – 258.
13. Вайнштейн И.А. Влияние солевого состава на кинетику образования магнетита, его магнитную восприимчивость и механическое обезвоживание / И.А. Вайнштейн, В.И. Конвисар, Л.Д. Кленышева // Журнал прикладной химии. 1982. – 4(1), – С. 133 – 138.
14. 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.
15. Ковалев В.В. Исследование условий стабилизации процессов электрохимической очистки нагретых сточных вод с использованием периодического тока // Журнал прикладной химии. 1984. – № 5, – С. 1038 – 1041.
16. Соложенкин П.М. Состояние и проблемы очистки сточных вод с применением эффекта микрогальванопары // Научные и технические аспекты охраны окружающей среды: Обзорная информация. М.: ВИНТИ. 2002. – вып. 2, – С. 51 – 107.
17. Водовідведення промислових підприємств: методичні вказівки до виконання лабораторних робіт / уклад. : Д.М. Самченко, Г.М. Кочетов, О.М. Нечипор. – Київ : КНУБА, 2024 – 28 с.
18. 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.

19. Chaiyaraksa C. Removal of heavy metals from electroplating wastewater by ferritisation / C. Chaiyaraksa, C. Klaikeow // KMITL Sci. Technol. J. 2006. – 6 (2), – P. 46 – 55.
20. 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.
21. Okuda T. Removal of heavy metals from wastewater by ferrite Co precipitation / T. Okuda, I. Sugano, T. Tsuji // Filtration and Separation. 1975. – 12(5), – P. 472 – 478.
22. 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.
- Mandaokar S.S. Retrieval of heavy metal ions from solution via ferritisation / S.S. Mandaokar, D.M. Dharmadhikari, S.S. Dara // Environmental Pollution. 1994. – 83(3), – P. 277 – 282.
23. Katsura T. Treatment of laboratory wastewaters by the magnetic separation process/ T. Katsura, H. Tamaura, H. Terada // Ind. Water. 1977. – 233, – P. 16 – 24.
24. Соложенкин П.М. Состояние и проблемы очистки сточных вод с применением эффекта микрогальванопары. В: Научные и технические аспекты охраны окружающей среды: Обзорная информация. М.:ВИНИТИ. 2002. – вып. 2, – С.51 – 107.
25. Zoria Dmytro. Cleaning copper enclosing wastewater by ferritisation. Inovative technologies in water management complex // Collected articles of young scientists / issue II, Rivne-2012, С. 185-186.
26. Методичні вказівки до виконання лабораторної роботи “Електролітичне міднення” для студентів спеціальності 161 “Хімічні технології та інженерія” денної та заочної форм навчання

/ Уклад. С. А. Лещенко, В. М. Артеменко, С. Г. Дерібо. – Харків: НТУ “ХПІ”, 2019.– 25 с.

27. О.В. Цимбалюк, І.С. Войтешенко Параметричний однофакторний дисперсійний аналіз 2022р.
28. О. Ю. Ковальчук, Г. М. Кочетов, Д. М. Самченко, А. О. Колодько розробка технології утилізації відходів очищення промислових вод гальванічних виробництв методом феритизації у лужноактивних матеріалах
29. G. Kochetov, O. Kovalchuk, D. Samchenko Development of technology utilization of products of ferritization processing of galvanic waste in the composition of alkaline cements, Kyiv National University of Construction and Architecture, Kyiv, Ukraine, 2020.
30. Фоменко А.Н., Кондранова А.М., Казанцев С.О., Ложкомоев А.С., А.В. Первиков Антимікробна властивість наночастинок  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  отриманих взаємним електричним вибухом Fe і Cu дротів в атмосфері що містить кисень