

ДОСЛІДЖЕННЯ ОЧИСТКИ СТИЧНИХ ВОД ВІД ІОНІВ Zn^{2+} НАНОСОРБЕНТОМ, ЯКИЙ ОТРИМАНО МЕТОДОМ ЕЛЕКТРОЕРОЗІЙНОГО ДИСПЕРГУВАННЯ

Дмитро Самченко¹, Микола Монастир'юв², Геннадій Кочетов³,
Анастасія Снитко⁴, Богдан Ємчура⁵

^{1,3,4,5} Київський національний університет будівництва та архітектури
31, Повітрофлотський пр., м. Київ, Україна, 03037

² Інститут надтвердих матеріалів ім. В. М. Бакуля
вул. Автозаводська, 2, м. Київ, Україна, 04074

¹ канд. тех. наук, ст. наук. сп., sama30071988@gmail.com, orcid.org/0000-0003-3305-8180

² наук. сп., mmonastyrov@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0002-1621-0681>

³ докт. тех. наук, професор, gkochetov@gmail.com, orcid.org/0000-0003-0041-7335

⁴ магістр, snitko2311@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0003-4644-7302>

⁵ аспірант, yemchura.b.m@gmail.com, orcid.org/0000-0001-8079-3407

DOI: 10.32347/2524-0021.2021.36.56-61

Анотація. Розглянуто сучасний стан та ефективність існуючих методів сорбційної очистки промислових стічних вод. Досліджено вплив важливих параметрів процесу – значення співвідношення концентрації іону металу та наносорбенту в розчині, а також способу введення сорбенту в стічну воду на ступінь її очистки. Найефективніші результати з очистки води були досягнуті із застосуванням свіжо отриманого порошку електроерозійного диспергування (ЕЕД) заліза у воді у вигляді суспензії при співвідношенні концентрації іонів Zn^{2+} і порошку наносорбенту 1:10. Встановлено, що при таких умовах забезпечується високий ступінь вилучення іонів Zn^{2+} 98 %, а отриманий очищений розчин відповідає нормативам води для промивки деталей на гальванічному виробництві щодо вмісту іонів цинку.

Ключові слова: промивні стічні води; гальванічні виробництва; наносорбент; іони цинку; електроерозійне диспергування.

ВСТУП

Забруднення води є одним з головних факторів ризику для здоров'я людини. Токсичні стічні води гальванічних виробництв, а також відходи очистки води становлять особливу небезпеку з огляду на високий вміст токсичних сполук важких металів. Потрапляння у водойми без належного ступеня очистки таких токсичних стічних вод, як розбавлених (промивних), так і концентрованих (відпрацьованих електролітів, елюатів регенерації іонообмінних фільтрів та інших технологічних розчинів), призводить до суттєвого зниження якості води та по-

рушення природних біологічних процесів. В результаті із недостатньо очищеними стічними водами в водні об'єкти щороку потрапляє до 5 тисяч тон сполук важких металів [1, 2].

Для зниження у промивній стічній воді концентрації токсичних речовин до рівня ГДК для скиду у міську каналізаційну мережу широко застосовують сорбційні методи [3, 4]. Однак, незважаючи на значне число прикладів їх успішного застосування, не завжди досягається бажаний результат очистки стічної води. Тому наразі триває пошук нових сорбуючих речовин, що поєднують високий

ступінь очистки води з екологічністю та економічністю їх отримання. Один із сучасних шляхів підвищення їх ефективності – використання високодисперсних сорбентів. На сьогодні перспективним напрямком є отримання матеріалів високої сорбційної спроможності з використанням в якості вихідної сировини для синтезу цих матеріалів відходів промислових підприємств.

Одним з таких низько вартісних методів отримання наносорбентів є синтез феромагнітних сорбентів з розмірами гранул до 500 нм шляхом електроерозійного диспергування (ЕЕД) у рідині відходів: стружки заліза або низьколегованої сталі [5]. Технологія ЕЕД дозволяє переробити в порошок будь-які електропровідні відходи (металеві, тверді сплави, важкі сплави, гранули тощо). Крім того, цей метод характеризується низькою питомою енергоємністю – витрати енергії для виготовлення 1 кг порошку складають 1,5 ÷ 3 кВт. Процес є екологічно чистим та немає жодних стоків, газів і пилу.

Останніми роками проведені чисельні дослідження з очистки та доочистки стічних вод промислових виробництв магнітними наносорбентами. Так, в роботах [6, 7] з успіхом застосовано процес наносорбції для очистки промивних стічних вод та доочистки відпрацьованих електролітів лінії міднення, нікелювання та цинкування методом гідрофазної феритизації з вихідною концентрацією до 100 мг/дм³. Слід зазначити, що в роботах [6, 7] відсутні відомості про вплив співвідношення концентрації іонів важких металів до кількості наносорбенту, який додається до розчину, а також способу його введення на процес сорбції іонів.

Таким чином, наразі актуальним є розробка нових та вдосконалення існуючих засобів очистки стічних вод за для створення комплексних ресурсощадних технологій на гальванічних виробництвах.

МЕТА ДОСЛІДЖЕННЯ

Метою цього дослідження є покращання якості очистки промивних стіч-

них вод гальванічних виробництв з використанням наносорбенту – полівалентних оксидів заліза, одержаних методом електроерозійного диспергування (ЕЕД).

Для досягнення поставленої мети були поставлено завдання дослідити вплив співвідношення концентрації іону Zn^{2+} до кількості наносорбенту в розчині та способу введення сорбенту на ступінь очистки стічної води.

МЕТОДИКА ПРОВЕДЕННЯ ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНИХ ДОСЛІДЖЕНЬ

Для проведення експериментів з очистки модельних промивних стічних вод лінії цинкування гальванічних виробництв використовували феромагнітні наносорбенти отримані методом електроерозійного диспергування. Вихідна концентрація іонів цинку складала 60 мг/дм³, рН розчину 4,85. Установки для синтезу сорбенту, технологія одержання і їх характеристики детально описані у роботах [6-8, 9]. Досліджувалась фракція нанопорошку з розміром зерен 20 –50 нм, що містив залізо та його оксиди в різних ступенях окиснення: FeO та Fe₃O₄ за даними рентгенівського дифракційного аналізу.

У таблиці 1 показані результати вимірювань густини та розмірів частинок синтезованих порошків просіяних через сита з діаметрами отворів 10,3...90,3 мкм.

В дослідях використовувались порошки ЕЕД до і після нагрівання мікрохвильовим випромінюванням.

Для випробування сорбційної здатності використовувався розчин, який відповідав хімічному складу стічних вод після другої промивочної ванни лінії цинкування з вихідною концентрацією іонів Zn^{2+} – 60 мг/дм³. Процес сорбції проводився на лабораторному стенді (рис.1) з верхньопривідною мішалкою US- 2200A при сталому числу обертів – 200 об/хв. Вихідні та залишкові концентрації іонів цинку визначали на спектрофотометрі Nach DR3900 (Nach Lange, США).

Табл. 1. Густина та розмір частинок порошків, які синтезовані методом ЕЕД
Table 1. Density and particle size of powders synthesized by EED method

Матеріал, отриманий методом ЕЕД	Густина, г/см ³	Розмір частинок, мкм			
		Середнє значення	D _{10,3}	D _{50,3}	D _{90,3}
Після виготовлення	5,347 ± 0,015	9,1	3,6 ± 0,6	6,1 ± 1,6	11,8 ± 4,9
Після мікрохвильового нагріву	5,393 ± 0,036				

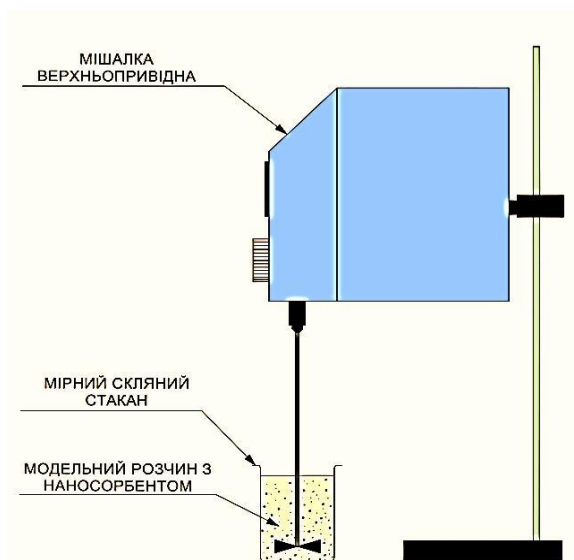


Рис.1. Лабораторний стенд для дослідження процесу очистки стічних вод
Fig.1. Laboratory installation for research of wastewater treatment

В сорбційних дослідженнях використовували, як висушені нанопорошки, так і водну суспензію з вмістом 60 мас.% сорбенту. Вивчали сорбційну здатність свіже отриманої та суспензії після тривалого зберігання (до 6 і понад 360 год., відповідно).

Сухий порошок та водну суспензію сорбенту додавали у розрахунку 5...15 та 7...21 г, відповідно, на 1 г іонів цинку в модельному розчині. Після додавання порошку або суспензії сорбентом до розчину який містить Zn²⁺ утворену суміш перемішували протягом 30 хв. Після завершення процесу сорбент відокремлювали на фільтрі з розмірами сітки 10 мкм.

РЕЗУЛЬТАТИ ДОСЛІДЖЕНЬ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

Результати проведених експериментальних досліджень з очистки модельних промивних стічних вод, які містять іони

цинку, при різних співвідношеннях концентрації іонів Zn²⁺ до кількості наносорбенту ЕЕД із щільністю 5,155 г/см³ представлено в таблиці 2.

Як видно з даних представлених в табл. 2, що з зменшенням значення N з 1/5 до 1/15 залишкові концентрації іонів цинку після очистки збільшуються з 16,9 до 28,62 мг/дм³. Таким чином, ступінь вилучення іонів цинку після очистки наносорбентами збільшується з 52,3 до 71,8 %, тобто на 19,5 %. Подальше зменшення N може дещо поліпшити ступінь очистки розчину від іонів важких металів, але буде економічно не обґрунтованим із за вартості отримання наносорбенту [5]. Крім того, наведені в табл.2 результати не відповідають нормативам води для промивки деталей для використання в оборотній системі гальванічного виробництва щодо концентрації іонів Zn²⁺.

Табл. 2. Результати дослідів з очистки модельних стічних вод від іонів Zn^{2+} суспензією наносорбенту

Table. 2 Results of experiments on Zn^{2+} removing by nanosorbent suspension from model wastewater

Співвідношення концентрації іонів Zn^{2+} до наносорбенту ЕЕД, N	Концентрація іонів Zn^{2+} , мг/дм ³		Ступінь вилучення іонів Zn^{2+} , %
	До очистки	Після очистки	
1:5	60	28,62	52,3
1:10		25,94	56,7
1:15		16,90	71,8

З огляду на отримані результати (табл. 2) нами було проведено подальші дослідження в яких наносорбенти ЕЕД для очистки використовували, як висушені порошки так і водну суспензію. Результати експериментів наведені в табл. 3.

Отримані дані очистки промивних стічних вод (табл.3) показали, що свіжо

отриманий наносорбент на відміну від його суспензії показав високий ступінь вилучення іонів цинку – 98,4 %. Очищена таким чином вода відповідає вимогам її повторного використання на гальванічному виробництві.

Табл. 3. Результати дослідів з очистки модельних промивних стічних вод при співвідношенні концентрації іонів Zn^{2+} до наносорбенту 1:10

Table 3. Results of experiments on model rising wastewater treatment at ratio of concentration for ions Zn^{2+} to nanosorbent as 1:10

№ п/п	Наносорбент ЕЕД		Концентрація, мг/дм ³		Ступінь вилучення іонів Zn^{2+} , %
	Спосіб застосування сорбента	Тривалість зберігання, год	До очистки	Після очистки	
1	Порошок	360	60	25,94	56,7
2	Суспензія	360		16,90	71,8
3	Суспензія	< 6		0,93	98,4

Результати очистки при використанні наносорбенту після їх термообробки виявились суттєво гіршими в порівнянні із суспензією сорбенту з огляду на їх агломерацію в результаті висушування.

В подальшому вважаємо за доцільне дослідити залежність якості очистки стічних вод також і від інших технологічних параметрів сорбції.

ВИСНОВКИ

Аналіз та узагальнення отриманих даних підтверджує перспективність використання ефективного та екологічно чистого наносорбенту для очистки промивних стічних вод гальванічних виробництв від іонів Zn^{2+} .

В сорбційних дослідженнях використовували, як висушені нанопорошки, так

і водну суспензію. Найефективніші результати очистки були досягнуті із застосуванням свіжо отриманого наносорбенту у вигляді суспензії. Рекомендоване співвідношення концентрації іонів Zn^{2+} до кількості ЕЕД наносорбенту 1:10. Очистка свіжо отриманою суспензією наносорбенту дозволяє досягти високого ступеню очистки води від іонів цинку більш ніж 98,4 %. В результаті реалізації запропонованого сорбційного процесу забезпечується необхідна якість очистки води для повторного її використання на промисловому виробництві, а також отримання хімічно стійких твердих відходів водоочистки, які мають феромагнітні властивості.

ЛІТЕРАТУРА

1. **Boshnyak M. V., Galimianov A. R., Kolmachikhina O. B.** Evaluation of the processing opportunity of galvanic production sludges with nickel recovery // *Solid State Phenomena*, 2018. Vol. 284. P. 790-794.
2. **Galvanic Sludge Recycling with the Extraction of Valuable Components** / Tokach Y. E., Rubanov Y. K., Pivovarova N. A., Balyatinskaya L. N. // *Middle-East Journal of Scientific Research*, 2013. Vol. 18. P. 1646-1655.
3. **Гражулене С. С., Золотарева Н. И., Редькин А. Н.** Магнитные нанокompозиты на основе углеродных нанотрубок: перспективные сорбенты для аналитических и технологических целей // *Лаборатория и производство*, 2019. Вып. №3(7). С. 108-112.
4. **Магнитный сорбент на основе магнетита и модифицированных углеродных нанотрубок для извлечения некоторых токсичных элементов** / Гражулене С. С., Золотарева Н. И., Редькин А. Н., Шилкина Н. Н., Митина А. А., Колесникова А. М. // *Ж. прикл. хим.*, 2018. Т.91. Вып. 11. С. 1642-1648.
5. **Iron oxide nanopowder synthesized by electroerosion dispersion (EED) – properties and potential for microwave applications**/ Halbedel B., Prikhna T., Quiroz P., Schawohl J., Kups T. and Monastyrrov M. // *Current Appl. Phys.*, 2018. Vol.11. P. 1410-1414.
6. **Electroerosion dispersion, sorption and coagulation for complex water purification electroerosion waste recycling and manufacturing of metals, oxides and alloys nanopowders** / Monastyrrov M., Prikhna T., Halbedel B., Kochetov G., Marquis F., Mamalis A. // *Nanotechnology Perceptions*, 2019. Vol. 15. P. 48-57.
7. **Resource-efficient ferritization treatment for concentrated wastewater from electroplating production with aftertreatment by nanosorbents** / G. Kochetov, T. Prikhna, D. Samchenko, O. Prisyazhna, M. Monastyrrov, V. Moshchil, I. A. Mamalis // *Nanotechnology Perceptions*, 2021. Vol. 17 № 1, P. 9-18.
8. **New technology for the integrated treatment of industrial and landfills waste water using iron and aluminum oxides nanopowders** / Monastyrrov M., Prikhna T., Halbedel B., Talanchuk P., Kochetov G., Vasiliev A., Eisterer M. and Marquis F.D.S. // *In: SIPS*, 2017. Vol. 5, P. 346–355.
9. **Electroerosion dispersion-prepared nano- and submicrometre-sized aluminium and alumina powders as power-accumulating substances** / Monastyrrov M., Prikhna T., Mamalis A. Gawalek W., Talanchuk P. and Shekera R. // *Nanotechnol. Perceptions*, 2008. Vol. 4. P. 179-187.

REFERENCES

1. **Boshnyak, M. V., Galimianov, A. R., & Kolmachikhina, O.B. (2018).** Evaluation of the processing opportunity of galvanic production sludges with nickel recovery. *Solid State Phenomena*, 284. 790-794. DOI: <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/ssp.284.790>
2. **Tokach, Y. E., Rubanov, Y. K., Pivovarova, N. A., & Balyatinskaya, L. N. (2013).** Galvanic Sludge Recycling with the Extraction of Valuable Components. *Middle-East Journal of Scientific Research*, 18. 1646-1655. Retrieved from https://www.researchgate.net/publication/287364241_Galvanic_sludge_recycling_with_the_extraction_of_valuable_components
3. **Grazhulene, S. S., Zolotareva, N. I., & Redkin, A. N. (2019).** Magnetic nanocomposites based on carbon nanotubes: promising sorbents for analytical and technological purposes. *Laboratory and Production*, 3(7), 108-112. DOI: <https://doi.org/10.32757/2619-0923.2019.3.7.108.112>
4. **Grazhulene, S. S., Zolotareva, N. I., Red'kin, A. N., Shilkina, N. N., Mitina, A. A., & Kolesnikova, A. M. (2018).** Magnetic sorbent based on magnetite and modified carbon nanotubes for extraction of some toxic elements. *Russian Journal Of Applied Chemistry* 91(11). 1849-1855. DOI: <https://doi.org/10.1134/s0044461818110154>
5. **Halbedel, B., Prikhna, T., Quiroz, P., Schawohl, J., Kups, T., & Monastyrrov, M. (2018).** Iron oxide nanopowder synthesized by electroerosion dispersion (EED)—properties and potential for microwave applications, *Current Appl. Phys*, 18(11), 1410-1414. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cap.2018.08.006>
6. **Monastyrrov, M., Prikhna, T., Halbedel, B., Kochetov, G., Marquis, F., & Mamalis, A. (2019).** Electroerosion dispersion, sorption and coagulation for complex water purification electroerosion waste recycling and manufacturing of metals, oxides and alloys nanopowders. *Nanotechnology Perceptions*,

15(1), 48-57. DOI:
<https://doi.org/10.4024/n24mo18a.ntp.15.01>

7. Kochetov, G., Prikhna, T., Samchenko, D., Prysiashna, O., Monastyrov, M., Moshchil, V., & Mamalis, A. (2021). Resource-efficient ferritization treatment for concentrated wastewater from electroplating production with aftertreatment by nanosorbents. *Nanotechnology Perceptions*, 17(1), 9-18. DOI: <https://doi.org/10.4024/n22ko20a.ntp.17.01>

8. Monastyrov, M., Prikhna, T., Kochetov, G., Talanchuk, P., Halbedel, B., Vasiliev, A., Eisterer, M., & Marquis, F. (2017). New Technology for the Integrated Treatment of Industrial and Landfills Waste Water Using Iron and Aluminum Oxides Nanopowders. In

Kongoli F, Marquis F, Chikhradze N (Eds.), *Sustainable Industrial Processing Summit SIPS 2017 Volume 5. Marquis Intl. Symp. / New and Advanced Materials and Technologies* (pp. 346-355). Montreal, Canada: FLOGEN Star Outreach. Retrieved from <http://www.flogen.org/sips2017/paper-5-324.html>

9. Monastyrov, M., Prikhna, T., Mamalis, A., Gawalek, W., Talanchuk, P. & Shekera, R. (2008). Electroerosion dispersion-prepared nano- and submicrometre-sized aluminium and alumina powders as power-accumulating substances. *Nanotechnol. Perceptions*, 4. 179–187. DOI: <https://doi.org/10.4024/n08mo08.ntp.04.02>

A study of wastewater purification from Zn²⁺ ions by nanosorbent, obtained by electroerosion dispersion

*Dmitry Samchenko, Mykola Monastyrov, Gennadii Kochetov,
Anastasia Snitko, Bogdan Yemchura*

Abstract. Current state and efficiency of existing sorbtion methods of industrial wastewater treatment are considered. The influence of important parameters for sorbtion process - ratio of metal ion and nanosorbent concentrations in solution, as well as the method of sorbent addition into wastewater on degree of its purification was studied. The most effective results of water purification were achieved with usage of freshly obtained powder of electroerosive dispersion (EED) of iron in water in the form of a suspension at ratio of the concentration of Zn²⁺ ions and nanosorbent powder 1:10. It Under such conditions a high degree of removing as 98% is determined, and obtained purified solution meets the standards of rising water at galvanic facilities, regarding of Zn²⁺ content.

Keywords: rising wastewater; galvanic facilities; nanosorbent; zinc ions; electroerosive dispersion.

Стаття надійшла до редакції 19.08.2021