

ДОСЛІДЖЕННЯ ОЧИСТКИ ПРОМИВНИХ СТІЧНИХ ВОД ВІД ІОНІВ ЦИНКУ МАГНІТНИМИ СОРБЕНТАМИ

Андрій Пузанов¹, Дмитро Самченко², Геннадій Кочетов³,
Анастасія Соседко⁴, Богдан Ємчура⁵

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

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

²канд. тех. наук, ст. наук. сп., sama30071988@gmail.com, orcid.org/0000-0003-3305-8180

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

⁴snitko2311@gmail.com, orcid.org/0000-0003-4644-7302

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

DOI: 10.32347/2524-0021.2023.43.64-73

Анотація. Розглянуто перспективи підвищення рівня екологічної безпеки промислових підприємств в результаті використання новітніх феромагнітних сорбентів для очистки промивних стічних вод від сполук важких металів. Гранулометричним методом та рентенофазовим аналізом досліджено структура отриманих порошкових сорбентів. Розроблено лабораторну установку для дослідження впливу параметрів сорбційного процесу на ступінь вилучення токсичних речовин із стічної води. Порівняно сорбційні властивості порошоків, які отримані співосадженням полівалентних сполук феруму, електроерозійним диспергуванням сталеві стружки та флотаційного концентрату залізної руди. Досліджено вплив ультразвукової обробки реакційної суміші співосадження та швидкості перемішування сорбційної суміші на якість очистки стічної води від іонів цинку. Найкращі результати сорбційної очистки води були досягнуті із застосуванням свіжоотриманої пастоподібної суспензії феритизаційного співосадження при швидкості перемішування сорбційної суміші в 1200 об/хв. Встановлено, що при таких умовах забезпечується високий ступінь вилучення іонів Zn^{2+} – 98 %, а отриманий очищений розчин відповідає нормативам води щодо вмісту іонів цинку для повторного використовувати в операціях промивки деталей на гальванічному виробництві. Використання результатів дослідження на підприємствах дозволить запобігти забрудненню довкілля токсичними важкими металами, замінити неефективні виробничі технології, забезпечити раціональне використання води та сировини в системі промислового виробництва.

Ключові слова: промислові стічні води, іони цинку, феритизація, магнітні сорбенти, ультразвукова обробка

ВСТУП

Вода є одним з найважливіших та стратегічних ресурсів для життя людини, промисловості та навколишнього середовища. Забруднення води є одним з головних факторів ризику для здоров'я людини та життєдіяльності рослинних культур. Сучасні виробничі процеси, такі як нанесення гальванічних покриттів, виплавка металу, виробництво друкованих плат і переробка акумуляторів сприяють викиду разом з стічними

водами важких металів у водні ресурси [1, 2]. За даними Європейського агентства з охорони навколишнього середовища, важкі метали є важливим компонентом стічних вод країн ЄС, скид яких сягає понад 1400 тон на рік [3].

Для зниження у стічній воді концентрації цих токсичних речовин до рівня ГДК для скиду у міську каналізаційну мережу широко застосовують методи хімічного осадження, іонного обміну, зворотного осмосу,

електрохімічної обробки та сорбції [4, 5]. Серед різних способів очистки сорбційна технологія є привабливою завдяки своїй простоті у експлуатації, економічності та ефективності вилучення як органічних, так і неорганічних забруднювачів з водних розчинів [6]. До найбільш поширених сорбентів відносяться активоване вугілля, цеоліти, глини, біомаса та полімерні матеріали [7]. Однак ці сорбенти мають низьку адсорбційну здатність та незручності пов'язані з процесом розділення сорбенту та водної фази. Одним із сучасних шляхів вирішення цієї проблеми є використання високодисперсних магнітних сорбентів. Такі сорбенти легко вилучати з очищеного розчину за допомогою магнітної сепарації. Крім того, наразі триває пошук нових сорбуючих речовин, що поєднують високий ступінь очистки води з екологічністю та економічністю їх отримання.

Для очистки води сорбентами з феромагнітними властивостями найбільш широко засовуються природні матеріали, такі як магнетит (Fe_3O_4) і маггеміт ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) [8]. Але їх недоліком є неможливість отримати сорбент необхідної чистоти та контролювати розмір їх частинок. Ця проблема вирішується синтезом таких сполук у лабораторних умовах феритизаційним співосадженням при температурі вище 90°C [9], термічним розкладом сполук феруму [10], а також гідротермальним [11], золь-гель [12], мікроемульсійним [13] та електрохімічними методами [14]. Спосіб синтезу впливає не тільки на розмір і форму частинок, але й на ступінь кристалічності, морфологію, тощо [15]. Беручи до уваги високу собівартість перелічених вище методів синтезу економічно ефективними вважаються ті, що ґрунтуються на проведенні процесів за низьких температур [16]. Процес хімічного співосадження солей різних металів у слабо лужному середовищі належить до найефективніших хімічних методів синтезу дисперсних залізо-оксидних фаз. Однією з переваг використання співосадження для синтезу феромагнітних частинок є можливість отримання значної кількості нанорозмірного матеріалу. Але в той же час при застосуванні цього методу, є

очікуваним отримання дисперсних сумішей із значним діапазоном розподілу частинок за розміром, що унеможливає їх практичне використання [17]. Також процес співосадження за стандартних умов призводить до формування частинок і агрегатів ферошпінелей із низьким ступенем кристалічності порошків. Подальша термічна обробка зневоднених осадів за температур $400 - 900^\circ\text{C}$, суттєво поліпшує кристалічну структуру зразків, проте є енергозатратною технологією. Альтернативою високотемпературній обробці може слугувати ультразвукова обробка суспензії. Застосування ультразвуку за думкою авторів [18] може впливати на властивості частинок феритів, а саме: розмір, питому поверхню, морфологію, сорбційну здатність, тощо. Крім того, ультразвукова обробка перешкоджає агрегації частинок [19]; припинення їх росту суттєво залежить від тривалості ультразвукової обробки суспензії [20]. Слід зазначити, що така обробка прийнятна на промисловому виробництві.

В роботах [21, 22] магнітні сорбенти, які отримані феритизаційним методом, були застосовані для очистки промивних стічних вод лінії міднення, нікелювання та цинкування з вихідною концентрацією важких металів до 60 мг/дм^3 . Проте в цих роботах не досліджувалась обробка ультразвуком та швидкість перемішування сорбційної суміші.

Наразі актуальним напрямком є отримання дисперсних феромагнітних матеріалів високої сорбційної здатності, особливо таких, які можна отримати переробкою гальванічних виробництв.

МЕТА ДОСЛІДЖЕННЯ

Метою цього дослідження є покращання якості очистки промивних стічних вод гальванічних виробництв, які містять іони Zn^{2+} з використанням магнітних сорбентів, одержаних з рідких гальванічних відходів методом феритизаційного співосадження з додатковою ультразвуковою обробкою.

Для досягнення поставленої мети було поставлені завдання щодо проведення структурного аналізу отриманих сорбентів;

створення лабораторної установки для дослідження сорбційного процесу та впливу швидкості перемішування сорбенту на ступінь вилучення іонів цинку з розчину; порівняти сорбційну спроможність різних феромагнітних матеріалів.

МЕТОДИКА ПРОВЕДЕННЯ ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНИХ ДОСЛІДЖЕНЬ

Для проведення експериментів з очистки модельних промивних стічних вод лінії цинкування використовували магнітні сорбенти отримані методами феритизаційного співосадження полівалентних іонів феруму та електроерозійного диспергування (ЕЕД), також концентрат залізної руди одержаний флотацією на Полтавському гірничозбагачувальному комбінаті. Технологія та обладнання для синтезу сорбенту методом ЕЕД та характеристики одержаних матеріалів детально описані у роботах [23, 24]. Для отримання сорбційних матеріалів феритизаційним співосадженням використовували водний розчин в якому розчиняли хімічний реагент $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$; масова частка іонів заліза в утвореному розчині складала 10 г/дм^3 . Для досягнення величини рН 11,5 використовували 20% розчин їдконого натру. Процес часткового окислення іонів Fe^{2+} в Fe^{3+} при

температурі 75°C при безперервній аерації реакційної суміші. Співосадження іонів феруму здійснювалось протягом 30 хв в установці, яка описана в роботі [25]. Після цього для підвищення дисперсності твердої фази на суспензію діяли ультразвуком при частоті 40 кГц на приладі TUN -13 (Jeken, Китай) протягом 30 хв та відділяли тверду фазу. Феритний осад зневоднений на центрифугі СМ-5 (Україна) при факторі розділення 3600 протягом 2 хв висушувався при температурі 105°C протягом доби в електросушильній шафі СНОЛ 67/350 (Україна). Крім того в сорбційних дослідженнях крім феромагнітного порошку застосовувалась і пастоподібна суспензія сорбента, яка оброблялась ультразвуком протягом 150 хв.

Випробування здатності сорбувати іони цинку отриманою суспензією провадилось на модельному розчині промивної стічної води з вихідною концентрацією іонів Zn^{2+} – 100 мг/дм^3 та рН 4,55. Процес сорбції проводився на лабораторній установці (рис.1) з верхньопривідною мішалкою DLS F201A0155 (VELP Scientifica, Італія); число обертів змінювалось в діапазоні від 200 до 1200 об/хв. Вихідні та залишкові концентрації іонів цинку визначали на спектрофотометрі Nach DR3900 (Hach Lange, США).



Рис.1. Лабораторна установка для дослідження сорбційної очистки стічних вод
Fig.1. Laboratory installation for researching of sorption wastewater treatment

Порошковий сорбент та його пастоподібну суспензію додавали у розрахунок 1 г сухого порошку на 100 мг іонів цинку в модельному розчині. Після додавання сорбента до розчину утворену суміш перемішували протягом 30 хв. Тверду фазу відокремлювали на фільтрі з розмірами сітки 10 мкм.

Фазовий аналіз досліджуваних сорбентів здійснювався методом рентгенівської дифрактометрії в покроковому режимі з Cu-K α випромінюванням на приборі Ultima IV (Rigaku, Японія). Зйомка проводилась в інтервалі кутів 2θ $6 \div 65^\circ$ з кроком сканування $0,05^\circ$ та часом експозиції в точці 2 с.

Розмір частинок сорбентів здійснювався гранулометричним методом на лазерному аналізаторі Cilas 990 (Cilas, Франція) в діапазоні вимірювань від 0,2 до 500 мкм. Похибка в визначенні розміру частинок не перевищувала 3 %.

РЕЗУЛЬТАТИ ДОСЛІДЖЕНЬ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

З аналізу робіт [26, 27] про механізм процесу феритизаційного співосадження в осадах слід очікувати утворення с різних сполук феруму, зокрема модифікацій оксидів і оксигідратів.

На рисунку 1 *a* і *b* показано фазовий склад порошкових сорбентів отриманих методом співосадження як без, так і з додатковою ультразвуковою обробкою. Ідентифікація фаз в отриманих зразках показала, що в них містяться магнетит Fe₃O₄ з параметром кристалічної решітки 8,396 Å. Крім того, на дифрактограмах виявлено максимуми, які відносяться до проміжної фази моногідрата заліза – δ -FeOOH, параметр решітки 2,950 Å. Виявлена фаза магнетиту на відміну від оксигідроксидів при звичайній температурі не розчиняється не лише у воді, але і в розбавлених водних розчинах сильних мінеральних кислот і лугів, що обумовлено особливістю будови її кристалічної решітки шпінельного типу. Потрібно відмітити, що додаткова обробка ультразвуком реакційної суміші призводить до збільшення фази магнетиту в осадах з 29,5 до 54,9 %. Це, очевидно, зв'язано з тим, що нестійка фаза гідроксиду

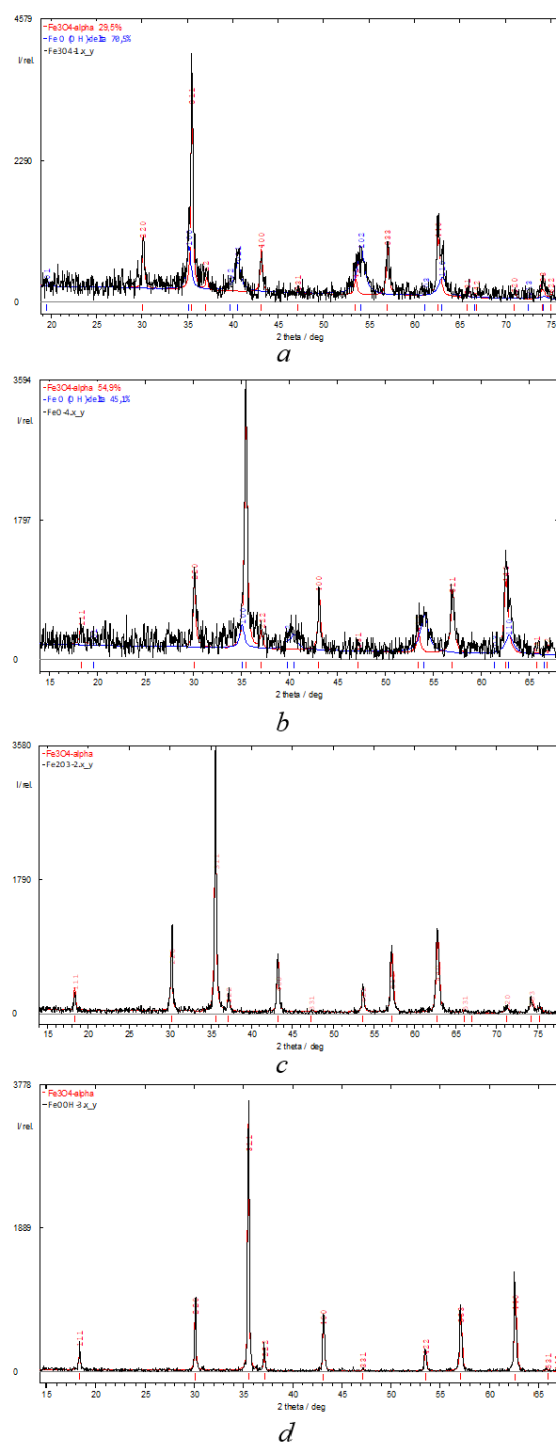


Рис. 2. Рентгенограми сорбційних зразків, отриманих методами: співосадження *a* – без, *b* – із ультразвуковою обробкою; *c* – ЕЕД; *d* – із залізної руди

Fig. 2. X-ray patterns of sorption samples, obtained by the following methods: coprecipitation *a* – without, *b* – with ultrasonic treatment; *c* – EED; *d* - from iron ore

заліза δ -FeOOH частково трансформується в магнетит Fe₃O₄ за реакцією:



Крім того, була досліджена структура сорбуючих магнітних порошків, які отримані електроерозійним диспергуванням сталеві стружки, а також з концентрату залізної руди (рис.1 *c* і *d*), відповідно. Результати рентгенофазового аналізу які приведені на рис. 1 *c* і *d* свідчать про більш високу кристалічність отриманих зразків порівняно з осадами співосадження. На це вказує висока інтенсивність вузьких рефлексів (311). Ідентифікація фаз в отриманих зразках (рис. 1 *c* та *d*) вказала на 100 % - ий вміст фази Fe₃O₄.

У таблиці 1 показані результати визначення розмірів частинок сорбентів. Як видно

із наведених даних, розміри частинок знаходяться в межах від 1,9 до 67,5 мкм. Найбільшу дисперсність має зразок, який отриманий методом ЕЕД; середній розмір його частинок 9,1 мкм; частинки цього зразка найбільш однорідні за розміром. У зразків порошків феритизаційного співосадження середній розмір часток становить 32,6 та 27,79 мкм, відповідно без та з ультразвуковою обробкою; ці зразки не мають однорідності, характерної для порошків ЕЕД. На нашу думку це пояснюється наявністю різних фаз та їх кількості в структурі сорбенту. Дисперсність частинок, очевидно, залежить від тривалості дії ультразвуку, який здатен руйнувати первинні агломерати і агрегати утворені в осаді феритизаційного співосадження.

Табл. 1. Розмір частинок сорбуючих порошків, які отримані різними методами
Table 1. Particle size of sorbent powders, obtained by various methods

Матеріал, отриманий методом	Розмір частинок, мкм			
	Середнє значення	D _{10,3}	D _{50,3}	D _{90,3}
ЕЕД	9,10	3,62	6,10	11,82
Концентрат залізної руди	23,81	5,10	20,20	47,33
Феритизаційне співосадження	32,60	2,08	31,01	67,50
Феритизаційне співосадження з ультразвуковою обробкою	27,79	1,90	23,62	59,05

Порошки ЕЕД мають кристалічну наноструктуру частинок переважно сферичної форми розміром 20-50 нм в результаті їх дослідження методом трансмісійної електронної мікроскопії [23].

Результати проведених експериментальних досліджень щодо сорбційного вилучення іонів цинку із стічної води при різних швидкостях перемішування сорбуючої суміші представлено на рис. 3.

Як видно з рис. 3, зі збільшенням швидкості перемішування значення залишкових концентрацій іонів цинку в очищеному розчині зменшуються. Порівняльний аналіз очистки стічної води порошковими сорбентами показав, що найкращий ступінь вилучення іонів цинку з розчину має зразок ЕЕД. Щодо зразків, отриманих іншими методами, при значенні перемішування сорбційної суміші 1200 об/хв досягається найменша

концентрація іонів цинку в очищеному розчині 33,5 мг/дм³; ступінь очистки складає 66,4% (табл.2). Слід зазначити, що зразок сорбенту залізної руди, показали найгіршу сорбційну здатність: залишкова концентрація іонів цинку – 51,54 мг/дм³ з ступенем очистки 48,4 % (табл. 2). Такі результати можна пояснити, більшою питомою щільністю, а отже меншою площею поверхні сорбенту залізної руди в порівнянні із зразками, які отримані іншими методами. Слід зазначити, що якість очистки промивної стічної води від іонів цинку порошковими сорбентами не дозволяє повторно використовувати її на гальванічному виробництві. Суттєво краща очистка води була досягнута при використанні свіже отриманої пастоподібної суспензії осаду співосадження з додатковою ультразвуковою обробкою: залишкові

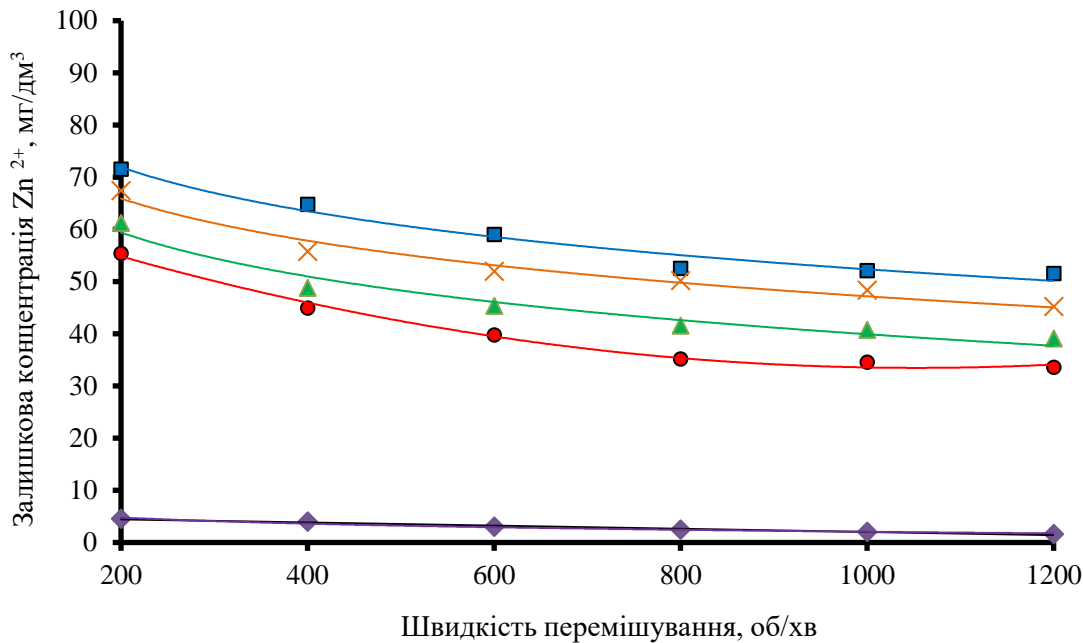


Рис. 3. Залежність залишкових концентрацій іонів цинку в очищеному розчині від швидкості перемішування сорбційної суміші: ■ – порошок концентрату залізної руди; × – порошок феритизаційного співосадження; ▲ – порошок феритизаційного співосадження із ультразвуковою обробкою; ● – порошок ЕЕД; ◆ – пастоподібна суспензія осаду феритизаційного співосадження з ультразвуковою обробкою

Fig 3. Dependence of the residual concentrations of zinc ions in purified solution on the mixing speed of sorption mixture: ■ – iron ore concentrate powder; × – ferritization coprecipitation powder; ▲ – powder of ferritization coprecipitation with ultrasonic treatment; ● – powder of EED; ◆ – pasty suspension of sediment of ferritization coprecipitation with ultrasonic treatment

концентрації іонів цинку – 1,88 мг/дм³, а відповідна ступінь очистки – 98,1 % (табл. 2). Очищена таким чином вода відповідає вимогам щодо її повторного використання на гальванічному виробництві в промивних операціях.

В подальшому вважаємо за доцільне дослідити залежність якості очистки стічних вод від інших технологічних параметрів сорбції, зокрема від масового співвідношення забруднювача до сорбенту.

ВИСНОВКИ

Аналіз та узагальнення отриманих даних підтверджує перспективність використання екологічно прийняттого феромагнітного сорбенту для очистки промивних стічних вод гальванічних виробництв від іонів Zn²⁺.

Створено лабораторну установку для дослідження впливу параметрів сорбції на вилучення важких металів із стічної води. В

сорбційних дослідженнях використовували, як порошки, так і їх пастоподібну суспензію, які були одержані різними методами. Найкращі результати очистки від іонів цинку були досягнуті із застосуванням свіжоотриманої пастоподібної суспензії осаду феритизаційного співосадження з ультразвуковою обробкою. Використання такого сорбенту дозволяє досягнути високого ступеню вилучення іонів цинку, – більш ніж 98,1 %. Дослідження показали, що на якість очищеної води впливає ультразвукова обробка реакційної суміші феритизаційного співосадження, а також швидкість перемішування сорбційної суміші. В результаті реалізації запропонованого сорбційного процесу забезпечується необхідна якість очистки води для повторного її використання в промивних операціях на промисловому виробництві.

Табл. 2. Вплив швидкості перемішування сорбційної суміші на очистку промивних стічних вод від іонів цинку

Table 2. Influence of mixing speed for sorption mixture on purification of rinsing wastewater from zinc ions

№ п/п	Умови сорбційної очистки			Концентрація іонів Zn ²⁺ , мг/дм ³		Ступінь очистки, %
	Метод отримання сорбенту	Спосіб застосування сорбента	Швидкість перемішування сорбційної суміші <i>v</i> , об/хв	До очистки	Після очистки	
1	Концентрат залізної руди	Порошок	200		71,54	28,46
2			800		52,55	47,45
3			1200		51,54	48,46
4	Феритизаційне співосадження	Порошок	200		67,43	32,57
5			800		50,17	49,83
6			1200		45,21	54,79
7	Феритизаційне співосадження з ультразвуковою обробкою	Порошок	200		61,21	38,79
8			800		41,55	58,45
9			1200		39,11	60,89
10	ЕЕД	Порошок	200		55,42	44,58
11			800		35,15	64,85
12			1200		33,54	66,46
13	Феритизаційне співосадження з ультразвуковою обробкою	Пастоподібна суспензія	200		4,52	95,48
14			800		2,45	97,55
15			1200		1,88	98,12

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. **European Environment Agency.** Industrial waste water treatment – pressures on Europe’s environment, 2018. P. 66.
4. **Wang Y., Serventi L.** Sustainability of Dairy and Soy Processing: A Review on Wastewater Recycling // *J. Clean. Prod.*, 2019. Vol. 237. № 117821.
5. **A state-of-the-art review on wastewater treatment techniques: The effectiveness of adsorption method / Rashid R., Shafiq I., Akhter P., Iqbal M.J., Hussain M.** // *Environ. Sci. Pollut. Res.*, 2021. Vol. 28. P. 9050–9066.
6. **Ali I.** Water treatment by adsorption columns: evaluation at ground level // *Sep Purif Rev.*, 2014. Vol. 43. P. 175–205.

7. **Bhattacharyya K. G, Gupta S. S.** Adsorption of a few heavy metals on natural and modified kaolinite and montmorillonite: a review // *Adv Colloid Int Sci.*, 2008. Vol. 140. P. 114–131.
8. **Giakisikli G., Anthemidis A. N.** Magnetic materials as sorbents for metal/metalloid preconcentration and/or separation. A Review // *Anal. Chim. Acta.*, 2013, Vol. 789. P. 1–16.
9. **Кочетов Г. М., Самченко Д. М.** Удосконалена феритизаційна переробка стічних вод: електромагнітна імпульсна активація процесу // *Водопостачання та водовідведення*, 2015. Вип. 3. С. 20–26.
10. **Franco Jr. A., Zapf V.** Temperature dependence of magnetic anisotropy in nanoparticles of Co_xFe_(3-x)O₄ // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2008. Vol. 320. P. 709–713.
11. **Synthesis of cobalt ferrite nanoparticles by hydrothermal method for supercapacitors application / Kennaz H., Harat A., Guellati O., Manyala N., Guerioune M.** // *Third International Conference on Energy, Materials, Applied Energetics and Pollution ICEMAEP2016*, 2016. P. 267–271.
12. **Temperature dependent magnetic properties of CoFe₂O₄/CTAB nanocomposite synthesized by**

sol-gel auto-combustion technique / Kurtan U., Topkaya R., Baykal A., Toprak M.S. // *Ceramics International*, 2013. Vol.39/ P.6551 – 6558.

13. **Vestal Ch. R., Zhang Z. J.** Magnetic spinel ferrite nanoparticles from microemulsions // *Int. J. of Nanotechnology*, 2004. Vol. 1. No.1/2. P. 240 – 263.

14. **Electrochemical** synthesis of NiFe₂O₄ nanoparticles: Characterization and their catalytic applications / Galindo R., Mazario E., Gutiérrez S., Morales M.P., Herrasti P. // *Journal of Alloys and Compounds*, 2012. P. 241– 244.

15. **Superparamagnetic** iron oxide nanoparticles (SPIONs): Development, surface modification and applications in chemotherapy / Mahmoudi M., Sant S., Wang B., Laurent S., Sen T. // *Advanced Drug Delivery Reviews*, 2011. Vol. 63. P. 24 – 46.

16. **Comparative** study on the preparation procedures of cobalt ferrites by aqueous processing at ambient temperatures / Wang J., Deng T., Dai Y. // *Journal of Alloys and Compounds*, 2006. Vol. 419. P. 155 –161.

17. **Synthesis** and Magnetic Properties of tin spinel ferrites doped manganese / Moussaoui H.E., Mahfoud T., Habouti S., Maalam K. E., Ali M.B, Hamedoun M., Mounkachi O., Masrour R., Hlil E.K., Benyoussef A. // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2016. Vol. 405. P. 181 – 186.

18. **Phys. Stat. Sol** / Shin H.C., Oh J.H., Lee J.C., Choi S.C. Ultrasonically Accelerated Crystallization Processing for the Nano-Size Ferrite Powder // *Phys. Stat. Sol.*, 2002. 189(3), 735-739.

19. **Preparation** of Nanostructured Metal Ferrite Particles by Sonochemistry / Kim E.H., Lee H.S., Shao H. // *Key Engineering Materials*. 2005. Vol. 277-279. P. 1044 – 1048.

20. **XRD** studies on the nanosized copper ferrite powders synthesized by sonochemical method / Lv W.-Zh., Liu B., Luo Zh.-K., Ren X.-Zh., Zhang P.-X. // *Journal of Alloys and Compounds*, 2008. Vol. 465. P. 261– 264.

21. **Самченко Д., Монастир'єв М., Кочетов Г., Снитко А., Ємчура Б.** Дослідження очистки стічних вод від іонів Zn²⁺ наносорбентом, який отримано методом електроерозійного диспергування // *Проблеми водопостачання, водовідведення та гідравліки*, 2021, вип.36. С. 56 – 61.

22. **Electroerosion** dispersion, sorption and coagulation for complex water purification electroerosion waste recycling and manufacturing of metals, oxides and alloys nanopowders / Monastyrov M., Prikhna T., Halbedel B., Kochetov G., Marquis F., Mamalis A. // *Nanotechnology Perceptions*, 2019. Vol. 15. P. 48 – 57.

23. **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 Monastyrov M. // *Current Appl. Phys.*, 2018. Vol.11. P. 1410 –1414.

24. **Resource-efficient** ferritization treatment for concentrated wastewater from electroplating production with aftertreatment by nanosorbents / G. Kochetov, T. Prikhna, D. Samchenko, O. Prysiazhna, M. Monastyrov, V. Moshchil, A. Mamalis // *Nanotechnology Perceptions*, 2021. Vol. 17 № 1, P. 9 –18.

25. **Kochetov G., Samchenko D., Naumenko I.** Improvement of the ferritisation method for removal of nickel compounds from wastewater // *Givil and Environmental Engineering*, 2014. Vol. 5(4). P. 143 – 149.

26. **Кочетов Г. М., Науменко І. В., Самченко Д. М.** Феритизаційна переробка відпрацьованих технологічних розчинів, що містять сполуки цинку та нікелю // *Проблеми водопостачання, водовідведення та гідравліки*, 2014. Вип.24. С. 59 – 66.

27. **Ferritization-Based** Treatment of Zinc-Containing Wastewater Flows: Influence of Aeration Rates / Yemchura B., Kochetov G., Samchenko D., Prikhna T. // *Environmental Science and Engineering Pages*, 2021. 171 – 176.

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. <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. **European Environment Agency (2018).** *Industrial waste water treatment – pressures on Europe's environment*. Kongens Nytorv 6, 1050 Copenhagen, Denmark. Retrieved from <https://www.eea.europa.eu/publications/industrial-waste-water-treatment-pressures>

4. **Wang, Y., & Serventi, L. (2019)** Sustainability of Dairy and Soy Processing: A

- Review on Wastewater Recycling. *J. Clean. Prod.*, 237, 117821. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.117821>
5. **Rashid, R., Shafiq, I., Akhter, P., Iqbal, M. J., & Hussain, M. (2021)** A state-of-the-art review on wastewater treatment techniques: The effectiveness of adsorption method. *Environ. Sci. Pollut. Res.*, 28, 9050–9066. <https://doi.org/10.1007/s11356-021-12395-x>
 6. **Ali, I. (2014)** Water treatment by adsorption columns: evaluation at ground level. *Separation & Purification Reviews*, 43, 175–205. <https://doi.org/10.1080/15422119.2012.748671>
 7. **Bhattacharyya, K. G., & Gupta, S. S (2008)** Adsorption of a few heavy metals on natural and modified kaolinite and montmorillonite: a review. *Adv. Colloid. Int. Sci.*, 140, 114–131. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2007.12.008>
 8. **Giakisikli, G., & Anthemidis, A. N. (2013)** Magnetic materials as sorbents for metal/metalloid preconcentration and/or separation. A Review. *Anal. Chim. Acta*, 789, 1–16. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2013.04.021>
 9. **Kochetov, G. M., Samchenko, D. M. (2015)** Improved ferritization of wastewater: electromagnetic impulse activation of the process. *Water supply and drainage*, 3, 20–26. [in Ukrainian]
 10. **Franco, Jr.A., & Zapf, V. (2008)** Temperature dependence of magnetic anisotropy in nanoparticles of $\text{Co}_x\text{Fe}_{(3-x)}\text{O}_4$. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 320, 709–713. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2007.08.009>
 11. **Kennaz, H., Harat, A., Guellati, O., Manyala, N., Guerioune, M. (2016)** Synthesis of cobalt ferrite nanoparticles by hydrothermal method for supercapacitors application. *Third International Conference on Energy, Materials, Applied Energetics and Pollution ICEMAEP2016*, 267 – 271.
 12. **Kurtan, U., Topkaya, R., Baykal, A., Toprak, M.S. (2013)** Temperature dependent magnetic properties of CoFe_2O_4 /CTAB nanocomposite synthesized by sol–gel auto-combustion technique. *Ceramics International*, 39, 6551 – 6558. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2013.01.088>
 13. **Vestal, Ch.R., & Zhang, Z.J. (2004)** Magnetic spinel ferrite nanoparticles from microemulsions. *Int. J. of Nanotechnology*, 1(1/2), 240–263. <https://doi.org/10.1504/ijnt.2004.003727>
 14. **Galindo, R., Mazarío, E., Gutiérrez, S., Morales, M.P., Herrasti, P. (2012)** Electrochemical synthesis of NiFe_2O_4 nanoparticles: Characterization and their catalytic applications. *Journal of Alloys and Compounds*, 536, 241–244. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2011.12.061>
 15. **Mahmoudi, M., Sant, S., Wang, B., Laurent, S., & Sen, T. (2011)** Superparamagnetic iron oxide nanoparticles (SPIONs): Development, surface modification and applications in chemotherapy. *Advanced Drug Delivery Reviews*, 63, 24–46. <https://doi.org/10.1016/j.addr.2010.05.006>
 16. **Wang, J., Deng, T., & Dai, Y. (2006)** Comparative study on the preparation procedures of cobalt ferrites by aqueous processing at ambient temperatures. *Journal of Alloys and Compounds*, 419, 155–161. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2005.05.055>
 17. **Moussaoui, H.E., Mahfoud, T., Habouti, S., Maalam, K. E., Ali, M.B, Hamedoun, M., Mounkachi, O., Masrour, R., Hlil, E.K., & Benyoussef, A. (2016)** Synthesis and Magnetic Properties of tin spinel ferrites doped manganese. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 405, 181–186. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2015.12.059>
 18. **Shin, H.C., Oh, J.H., Lee, J.C., Choi, S.C. (2002)** Ultrasonically Accelerated Crystallization Processing for the Nano-Size Ferrite Powder. *Phys. Stat. Sol.*, 189(3), 735–739. [https://doi.org/10.1002/1521-396x\(200202\)189:3%3C735::aid-pssa735%3E3.0.co;2-7](https://doi.org/10.1002/1521-396x(200202)189:3%3C735::aid-pssa735%3E3.0.co;2-7)
 19. **Kim, E. H., Lee, H. S., & Shao, H. (2005)** Preparation of Nanostructured Metal Ferrite Particles by Sonochemistry. *Key Engineering Materials*, 277-279, 1044–1048. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/kem.277-279.1044>
 20. **Lv, W.-Zh., Liu, B., Luo, Zh.-K., Ren, X.-Zh., & Zhang, P.-X. (2008)** XRD studies on the nanosized copper ferrite powders synthesized by sonochemical method. *Journal of Alloys and Compounds*, 465(1-2), 261–264. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2007.10.049>
 21. **Samchenko, D., Monastyrrov, M., Kochetov, G., Snitko, A., & Yemchura, B. (2021)** A study of wastewater purification from Zn^{2+} ions by nanosorbent, obtained by electroerosion dispersion *Problems of water supply, sewerage and hydraulics*, 36, 56–61. <https://doi.org/10.32347/2524-0021.2021.36.56-61>
 22. **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, 48–57.
<https://doi.org/10.4024/n24mo18a.ntp.15.01>

23. 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.*, 11, 1410–1414.
<https://doi.org/10.1016/j.cap.2018.08.006>

24. Kochetov, G., Prikhna, T., Samchenko, D., Prysiashna, O., Monastyrrov, 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.
<https://doi.org/10.4024/n22ko20a.ntp.17.01>

25. Kochetov, G., Samchenko, D., & Naumenko, I. (2014) Improvement of the ferritisation method for removal of nickel compounds from wasteater.

Budownictwo i Inżynieria Środowiska, 5(4), 143–149. Retrieved from

<https://yadda.icm.edu.pl/baztech/element/bwmeta1.element.baztech-64018449-8ba6-495a-acc4-dea6736b29bd?q=bwmeta1.element.baztech-e367c776-88e4-43ea-b653-48ce4aeafa59;1&qt=CHILDREN-STATELESS>

26. Kochetov, H. M., Naumenko, I. V., & Samchenko, D. M. (2014) Ferritization processing of spent technological solutions containing zinc and nickel compounds. *Problems of water supply, sewerage and hydraulics*, 24, 59–66. [in Ukrainian]

27. Yemchura, B., Kochetov, G., Samchenko, D., & Prikhna, T. (2021) Ferritization-Based Treatment of Zinc-Containing Wastewater Flows: Influence of Aeration Rates. *Environmental Science and Engineering Pages*, 171–176.
https://doi.org/10.1007/978-3-030-51210-1_29

Study of rinsing wastewater purification from zinc ions by magnetic sorbents

Andry Puzanov, Dmytro Samchenko, Gennadii Kochetov, Anastasia Sosedko, Bogdan Yemchura

Abstract. The prospects of increasing of environmental safety level for industrial enterprises as a result of the use of the modern ferromagnetic sorbents for the purification of rinsing wastewater from heavy metal compounds are considered. The structure of the obtained powder sorbents was studied by the granulometric method and X-ray phase analysis. A laboratory setup was developed to study of influence of sorption parameters on extraction degree of toxic substances from wastewater. The sorption properties of powders obtained by co-precipitation of polyvalent ferrum compounds, electroerosion dispersion of steel shavings and iron ore flotation concentrate are compared. Effect of ultrasonic treatment of coprecipitation reaction mixture and the speed of mixing of the sorption mixture on the quality of wastewater treatment from zinc ions was studied. The best results of sorption water purification were achieved with use of freshly obtained pasty suspension of ferritization coprecipitation at a stirring speed of the sorption mixture of 1200 rpm. It was found, that under such conditions a high degree of extraction of Zn^{2+} ions – 98 % is ensured, and the resulting purified solution meets the standards for the content of zinc ions in water for its reuse in the rinsing operations at electroplating facilities. The use of research results at industrial enterprises will prevent environmental pollution by toxic heavy metals, replace inefficient technologies, and ensure rational use of water and raw materials in the industrial productions.

Keywords: industrial wastewater, zinc ions, ferritization, magnetic sorbents, ultrasonic treatment

Стаття надійшла до редакції 29.05.2023