

## ЕКОЛОГІЯ

УДК 546.723-31:537.622.6:544.478-03:544.723

DOI: 10.30977/BUL.2219-5548.2022.96.0.113

ПОЛІФУНКЦІОНАЛЬНІ МАТЕРІАЛИ НА ОСНОВІ ФЕРИТІВ ДЛЯ  
ОЧИЩЕННЯ ЗАБАРВЛЕНИХ СТІЧНИХ ВОДДаценко В. В., Хоботова Е. Б., Беліченко О. А., Коров'янський В. С.  
Харківський національний автомобільно-дорожній університет

**Анотація.** У роботі вивчено фізико-хімічні властивості композитного матеріалу (КФМ), що містить ферит, отриманого методом співосадження в разі додавання  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  до сульфатного мідно-цинкового електроліту під час нагрівання, послідовного введення розчину  $\text{NaOH}$  до рН 10–10,5 і окисника  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ . Визначено, що КФМ діє як адсорбент найбільш ефективно за умови відношення «ферит: барвник МВ»  $\geq 500$  з сорбційною обмінною ємністю 1,9 мг/г. КФМ має властивості суперпарамагнетика, адсорбенту й фотокаталізатора. Очищення вод від органічних барвників пов'язана з одночасним протіканням процесів фотокаталітичної деградації барвників та їхньої адсорбції на поверхні фериту.

**Ключові слова:** композитний матеріал, ферит, хімічний склад, мінерали, суперпарамагнетизм, фотокаталіз, сорбція.

## Вступ

Актуальним завданням хімічної технології є перероблення промислових відходів у нові функціональні матеріали з покращеними технічними властивостями.

## Аналіз публікацій

З відвальних доменних шлаків виготовляють шлако-лужні в'язучі речовини [1], металургійні шлаки різного походження після відповідної активації використовують як адсорбенти хронічних забруднювачів вод [2–4]. Металовмісні стічні води гальванічних підприємств можуть бути ресурсами отримання функціональних матеріалів. З гальванічних шлаків можливе отримання феритів [5, 6]. Ферити поєднують намагніченість із напівпровідниковими або діелектричними властивостями. У літературі розглянуто різні методи отримання стабільних нанорозмірних частинок феритів та напрями їхнього застосування [7]. Ферити отримують гідротермальним і золь-гель методом, співосадженням, сонохімічним, механічним високоенергетичним подрібненням, використовують іскрове плазмове спікання, мікрохвильове нагрівання [7, 8]. Автори [9] описують синтез нанокристалічних порошків  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  методом спільного осаження катіонів  $\text{Zn}^{2+}$  та  $\text{Fe}^{3+}$  у киплячому водному середовищі. Доведено формування складної магнітної структури порошків, що розширює перспективи використання нанорозмірних фери-

тів для створення різних магнітних пристроїв, збільшення щільності магнітного запису інформації. Розглянуто застосування наночастинок фериту як каталізаторів процесів, що протікають в органічних системах: фотокаталітичного розкладання, реакціях дегідрування, окислення тощо [7, 10]. Нанокompозитні ферити широко застосовуються як магнітосорбенти. Сорбенти, отримані гідротермальним способом [11] або методом співосадження [12], використовують для виділення сорбційних поліциклічних ароматичних вуглеводнів (ПАВ), органічних барвників тощо органічних сполук. Наявне різноманіття методів отримання наноматеріалів, що містять ферит, і напрямів їхнього використання доводить актуальність наявної проблеми. Водночас залежність властивостей різних нанокompозитів від методу синтезу залишається маловивченою.

## Мета та постановка завдання

Мета роботи – вивчення властивостей композитного ферит-вмісного матеріалу (КФМ), отриманого методом співосадження з мідно-цинкових стічних вод.

## Матеріали та методи дослідження

Композитний матеріал на основі феритів міді та цинку отримано за умови додавання в певній пропорції  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  до сульфатного мідно-цинкового електроліту – відходу гальванічного виробництва під час нагрівання,

подальшого додавання розчину NaOH до рН 10–10,5, введення до розчину окисника  $K_2S_2O_8$  та відмивання феритів від розчинних домішок [13].

Мінеральний склад первинного та відмитого від домішок композитного матеріалу визначали рентгенофазовим аналізом

(табл. 1). Дифрактограми отримані на дифрактометрі Siemens D500 з випромінюванням  $CuK\alpha$  ( $\lambda = 1,54184 \text{ \AA}$ ), графітовим монохроматором на вторинному пучку, геометрією Брегга-Брентано. Розрахунок рентгенограм зразків виконано методом Рітвельда за допомогою програми FullProf [14].

Таблиця 1 – Результати рентгенофазового аналізу композитного матеріалу

Зразок	Фаза, кристалографічна група	Мас., %	Параметри ґрат, $\text{\AA}, ^\circ$	Середній розмір кристалітів, нм
Вихідний зразок	$Fe_xZn_yCu_zO_4$ , $Fd3m$	46	$a = 8,4266$	7
	$Na_2SO_4$ , $Fddd$	34	$a = 5,8567$ ; $b = 12,2968$ ; $c = 9,8115$	69
	$KNaSO_4$ , $P3m1$	18	$a = 5,6257$ ; $c = 7,2238$	14
	$CuO$ , $C2/c$	2	$a = 4,6890$ ; $b = 3,4132$ ; $c = 5,1635$ ; $\beta = 99,438$	94
Після промивання водою	$Fe_xZn_yCu_zO_4$ , $Fd3m$	47	$a = 8,256$	13
	$Fe_2O_3$ , $P-43m$	36	$a = 8,3650$	4
	$Na_2SO_4$ , $Fddd$	9	$a = 5,8507$ ; $b = 12,2837$ ; $c = 9,8047$	58
	$CuO$ , $C2/c$	7	$a = 4,6809$ ; $b = 3,4140$ ; $c = 5,1324$ ; $\beta = 99,685$	77
	$KNaSO_4$ , $P3m1$	1	$a = 5,6286$ ; $c = 7,1780$	41

Елементний склад КФМ визначали електронно-зондовим мікроаналізом (EPMA) на сканувальному електронному мікроскопі JSM-6390 LV із системою мікрорентгеновського аналізу INCA. Локальність аналізу за глибиною становила близько 5 мкм. Відхилення щодо масових часток елементів становили 1,5–8,5 %. У табл. 2 наведено оксидний склад композитного матеріалу, що розраховано за результатами елементного складу.

Таблиця 2 – Елементний склад КФМ

Елемент	Мас., %
Na	3,55
K	0,86
Al	0,05
Fe	46,29
Cu	8,47
Zn	10,78
S	1,56
O	28,45

Інфрачервоні спектри отримані в таблетках KBr на Фур'є ІЧ-спектрофотометрі SPECTRUM ONE (Perkin Elmer) в інтервалі  $450\text{--}4000 \text{ cm}^{-1}$  з дозволом за хвильовими числами  $1 \text{ cm}^{-1}$ .

Намагніченість зразків КФМ визначали методом Фарадея з використанням балістичного магнітометра за умови температури 303 К щодо відносної питомої намагніченості еталонного зразка нікелю  $54,5 \text{ emu/g}$ .

Насипна щільність КФМ дорівнює  $1,116 \text{ g/cm}^3$ . Зразок КФМ подрібнювали в ага-

товій ступці до проходження частинок крізь сито  $0,315 \text{ mm}$ , середня густина після подрібнення  $1,475 \text{ g/cm}^3$ . Питому поверхню визначали методом повітропроникності на поверхні вимірювача ПСХ-10,  $S_{\text{пит}} = 1426 \text{ cm}^2/\text{g}$ .

Фотокаталітичні та сорбційні властивості композитного матеріалу вивчали під час очищення водних розчинів від органічних барвників метилвіолету МВ, метиленового синього МС (катионні барвники) та Конго червоного КЧ (аніонний барвник). Концентрації барвників визначали спектрофотометричним методом на спектрофотометрі SPEKOL 11 щодо дистильованої води за умови довжини хвиль  $\lambda = 620 \text{ nm}$  (МВ, МС) і  $\lambda = 500 \text{ nm}$  (КЧ).

### Результати та обговорення

Мінеральний та оксидний склад композитного матеріалу. Згідно з результатами рентгенофазового аналізу (табл. 1) у зразку КФМ є феритна фаза у вигляді шпінелі із загальною формулою  $Fe_xZn_yCu_zO_4$  та залишкові кількості інших фаз. Масові частки  $Na_2SO_4$  і  $KNaSO_4$  після відмивання істотно зменшилися, що свідчить про можливість повного видалення. Зареєстровані малі масові частки  $CuO$ , що не включено до складу фериту. Ця фаза властива для матеріалу й до його відмивання. Присутність магнетиту у відмитому зразку свідчить про деяку нестійкість феритної фази, оскільки до промивання водою вільний  $Fe_2O_3$  був відсутній.

Отриманий після відмивання водою композит вивчено на стійкість до води. Після тривалої витримки його у водній фазі, як показали досліді з якісного аналізу, відсутні іони Fe(II), Fe(III), Cu(II) та Zn(II). Стійкість фериту менша в слабкоокислих середовищах. У кислому фільтраті після витримки в ньому КФМ зареєстровані іони Fe(II) та Fe(III).

Порівняння результатів мінерального й елементного складу КФМ (табл. 1 та 2) дозволяє розрахувати відношення міді та цинку у мультиметалевому фериті. У процесі розрахунків урахували кількості вільних CuO та Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Загальна формула феритної фази Zn<sub>1,66</sub>Cu<sub>0,448</sub>Fe<sub>3,77</sub>O<sub>4</sub>, відношення Zn : Cu = 3,7 : 1. З позиції використання цього композиційного матеріалу як сорбенту та фотокаталізатора наявність багатокомпонентності у вигляді феритів змінного складу та нерозчинних оксидів CuO.

*Результати ІЧ-спектроскопічного дослідження.* Для зразка матеріалу, що містить ферит, у спектральному діапазоні від 500 до 1050 см<sup>-1</sup> спостерігаються широкі смуги поглинання, асоційовані з ґратовими коливаннями Fe–O-, Cu–O- та Zn–O-зв'язків (рис. 1).

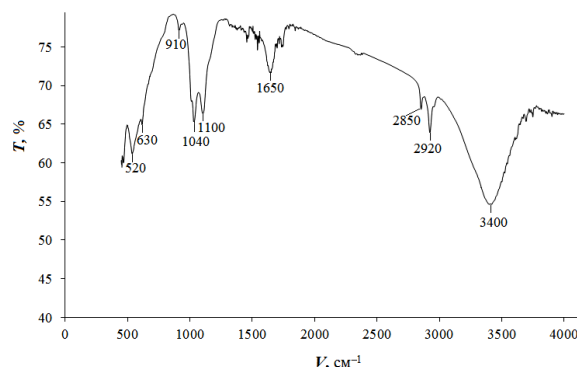


Рис. 1. ІЧ-спектр КФМ: по осі ОХ – хвильове число  $\nu$ , см<sup>-1</sup>; по осі ОУ – відсоткове пропускання щодо повітря  $T$ , %

Інтерпретацію смуг поглинання ІЧ-спектрів КФМ підсумовано в табл. 3.

Наявність смуг поглинання, відповідних ОН-групам, свідчить про високу активність поверхні мікрочастинок феритів, оскільки присутність обірваних зв'язків може сприяти перебігу абсорбції [8]. Наявність ОН-груп дозволяє наночастинкам магнетиту виявляти адгезію щодо полімерних захисних покриттів [20].

Таблиця 3 – Положення максимумів смуг поглинання в ІЧ-спектрі КФМ

Інтерпретація	Положення смуг, см <sup>-1</sup>	Література
Коливання зв'язків Fe–O (Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ); Cu–O (CuFeO <sub>4</sub> )	520, 540, 560	[15–18]
Коливання зв'язків (у шпінелях); Zn–O	620, 630	[15, 16]
Деформаційні коливання групи Zn–O–H; валентні коливання зв'язку Fe–O у шпінелях	910	[16]
Деформаційні коливання групи Fe–O–H	1040, 1050	[16]
Валентні антисиметричні коливання групи SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	1100, 1110	[17]
Деформаційні коливання зв'язків O–H	1650	[17]
Коливання групи SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	2850, 2920, 2930	[19]
Валентні коливання груп O–H в адсорбованих асоціатах та кінцевих групах води	3400	[17]

Наявність поверхневих ОН-груп визначає негативний заряд поверхні феритної фази та зміщення рН водної фази під час занурення до неї фериту до 6,5. Негативно заряджена поверхня феритних частинок є важливим фактором, що визначає природу сорбатів у процесі адсорбційного очищення вод.

*Магнітні властивості КФМ.* Основні результати наведені у вигляді залежності (рис. 2) питомої намагніченості зразка від напруженості магнітного поля  $H$  до 18 кЕ (1432440 А/м). Відповідно до отриманих залежностей питома намагніченість насичення для зразка дорівнює 19,5 ему/г. Прямий та зворотний хід польової залежності питомої намагніченості практично збігається, залишкова намагніченість фериту відсутня. Профіль  $\sigma$ – $H$  демонструє тенденцію до насичен-

ня в помірних магнітних полях, що виявляє суперпарамагнітну поведінку частинок.

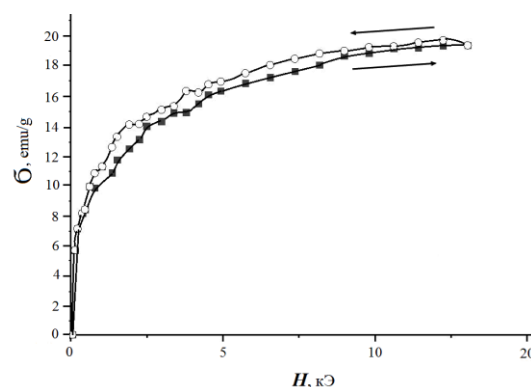


Рис. 2. Залежність питомої намагніченості частинок КФМ від напруженості магнітного поля

Такий характер зміни питомої намагніченості притаманний нанорозмірним частинкам [21], що підтверджують результати рентгенофазового аналізу (табл. 1). Розміри частинок шпинелів  $\text{Fe}_x\text{Zn}_y\text{Cu}_z\text{O}_4$  7–13 нм. Отриманий КФМ може належати до категорії магнітом'яких матеріалів.

**Сорбційні та фотокаталітичні властивості КФМ.** Отриманий КФМ має низку характеристик, що зумовлюють можливість прояву ним фотокаталітичної та сорбційної активності: відповідним мінеральним складом та наявністю в складі фериту напівпровідника *n*-типу ZnO (із шириною забороненої зони  $E_g = 3,36$  еВ [22]),  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  ( $E_g = 2,2$  еВ) [23] і *p*-типу CuO ( $E_g = 1,2$  еВ [24]), нанокристалічністю, суперпарамагнітними властивостями, наявністю певних поверхневих функціональних груп.

На прояв КФМ фотокаталітичної активності вказує кілька ознак. 1) Процес деградації барвника супроводжується виділенням безбарвного газу, що вже зазначалося в роботах [25] для фотокаталітичної мінералізації органічних барвників з утворенням  $\text{CO}_2$  та появою хлорид іонів. Нами виявлено хлорид іони в якійсь реакції з  $\text{AgNO}_3$ . 2) У процесі очищення розчину від барвників збільшується рН розчину. У разі барвника МВ рН зростає від 6,5 до рН 9,8–10,8. Це може бути пов'язано з появою іонів  $\text{OH}^-$  в окисній напівреакції за участю радикалів  $\text{OH}^\bullet$ , що виникають у процесі фотокаталізу. 3) Залежність швидкості знебарвлення розчинів МВ від доз фериту (рис. 3), оскільки швидкість фотокаталітичної реакції визначається кількістю каталізатора.

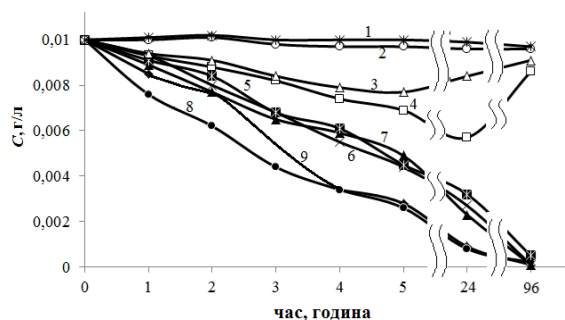


Рис. 3. Зміна концентрації розчину МВ у часі залежно від масового відношення в мг «ферит : барвник»: 1 – 5; 2 – 10; 3 – 50; 4 – 100; 5 – 500; 6 – 1000; 7 – 2000; 8 – 3000; 9 – 5000

Криві залежності концентрації МВ від часу у водній фазі мають спадний характер із

кутом нахилу, що збільшується за умови зростання масового відношення (мг) «ферит : барвник» від 5 до 5000. Ефективною можна вважати очищення водної фази від МВ щодо «ферит : МВ» не менше ніж 500 (криві 5–9, рис. 3). Ефективність очищення розчину від барвника МВ за 5 год досягає 60–75 % залежно від дози фериту (криві 1–3, рис. 4).

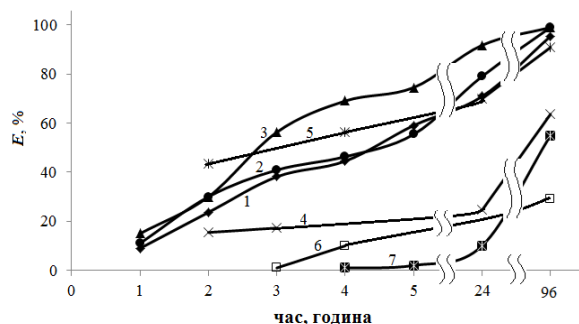


Рис. 4. Зміна ефективності очищення розчинів від органічних фарбників МВ (криві 1–3), МС (4, 5) і КЧ (6, 7) залежно від масового відношення «ферит : барвник»: 1 – 500; 2, 4, 6 – 2000; 3, 5, 7 – 5000

Фотокаталітична реакція протікає в інтервалі хвиль видимого світла (крива 1, рис. 5), незначно прискорюється при УФ-опроміненні у певному інтервалі часу (крива 2, рис. 5) та інтенсифікується сонячним світлом (крива 3, рис. 5).

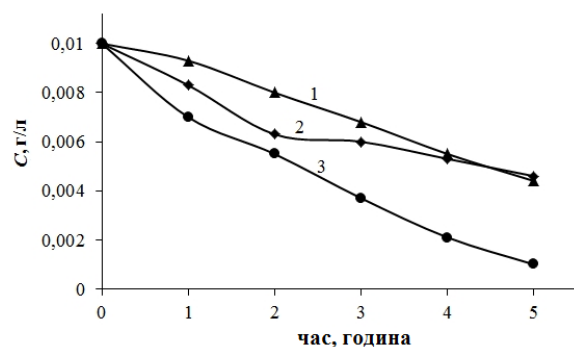


Рис. 5. Зміна концентрації розчину МВ у часі щодо «ферит : барвник» = 1000 в умовах опромінення: 1 – розсіяним видимим світлом; 2 – УФ; 3 – інтенсивним сонячним світлом

За умови витримки розчину МВ із КФМ у темряві швидкість фотокаталітичної реакції менша, ніж у видимому світлі (крива 2, рис. 6).

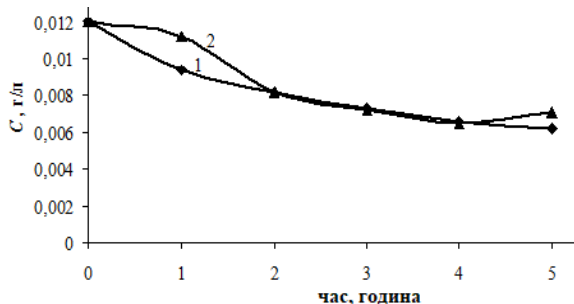


Рис. 6. Зміна концентрації розчину МВ у часі за умови відношення «ферит : барвник» = =1000 : 1 – у процесі опромінення розсіяним видимим світлом; 2 – у темряві

Очевидно, фотокаталітична активність виявляється КФМ у перші години контакту з розчинами барвників. У часі вона зменшується з низки причин, одна з яких – екранування поверхні фериту шаром барвника внаслідок адсорбції. На поверхні феритного матеріалу зорво спостерігався шар МС синього кольору. Після кількох годин переважним процесом стає адсорбція органічних барвників. Можна припустити, що адсорбція стає переважним процесом після 2 год контакту розчину барвника МВ із КФМ, коли швидкість реакції не залежить від опромінення видимим світлом і дорівнює в темряві (рис. 6). Найбільш інтенсивно сорбується катіонний барвник МВ (криві 1–3, рис. 4). За три доби ефективність очищення води від барвника становить 99 %. Композитний матеріал ефективно працює як адсорбент за умови відношення «ферит : барвник»  $\geq 500$ . У цьому разі зареєстровано найбільше значення сорбційної обмінної ємності 1,9 мг/г.

Менш ефективно сорбується барвник МС (криві 4, 5, рис. 4) та ще менша сорбційна активність фериту щодо КЧ. За умови зниження ефективності сорбції можна пояснити тим, що КЧ є аніонним барвником, на відміну від МВ і МС, тому виникає відштовхування його аніону від однойменно зарядженої поверхні фериту. Отже, під час практичного використання композиційного матеріалу на основі мідно-цинкового фериту необхідна попередня перевірка його фотокаталітичної та адсорбційної активності щодо компонентів вод, які очищуються.

*Перспективи використання композитного феритного наноматеріалу.* Виходячи з отриманих хімічних, сорбційних та магнітних властивостей КФМ, можна прогнозувати можливість його використання в екологічних додатках для розроблення нових методів за-

хисту навколишнього середовища: як фотокаталізatori, адсорбційні матеріали в технологіях очищення вод.

### Висновки

1. Мідно-цинковий ферит, що отримано методом осадження гідроксидів цинку, міді та заліза (II) з подальшим окисненням  $K_2S_2O_8$ , характеризується співвідношенням  $Zn : Cu = 3,7 : 1$ . Поверхневі функціональні групи композитного матеріалу відповідають утворенню мідно-цинкових феритів.

2. Мінімальний розмір частинок змішаного фериту обумовлює їхні суперпарамагнітні властивості. Намагніченість зразка зберігається під час висушування.

3. Швидке та ефективне очищення водної фази від органічного барвника МВ пов'язане з одночасним перебігом процесів фотокаталітичної деградації барвника та його адсорбції на поверхні фериту.

### Література

- Slag-alkaline binders based on dump waste blast furnace slag / E. B. Khabotova, V. I. Larin, Yu. S. Kaliuzhna, O. G. Storzhak // *Voprosy khimii i khimicheskoi tekhnologii*. 2019. No. 5. P. 160–167.
- Хоботова Э. Б., Грайворонская И. В. Вторичное использование металлургических шлаков в качестве сорбентов при очистке сточных вод // *Черные металлы*. 2019. № 7 (1051). С. 55–61.
- Sorption purification of wastewater from organic dyes using granulated blast-furnace slag / E. Khabotova, I. Hraivoronska, Iu. Kaliuzhna, M. Ihnatenko // *ChemChemTech*. 2021. Vol. 64, No. 6. P. 89–94.
- Adsorption of organic dyes on metallurgical slag of Fe-Ni alloy production / E. B. Khabotova, I. V. Hraivoronska, M. I. Ihnatenko, Iu. S. Kaliuzhna // *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. [Russ. J. Chem. & Chem. Tech.]*. 2020. Vol. 63. No. 8. P. 103–108.
- Даченко В. В. Решение экологических проблем при утилизации компонентов сточных вод гальванических производств // *Восточно-Европейский журнал передовых технологий*. 2012. № 6/10 (60). С. 33–38.
- Physical and chemical properties of copper-zinc galvanic sludge in the process of thermal treatment / V. Larin, V. Datsenko, L. Egorova, I. Hraivoronska, T. Herasymchuk // *French-Ukrainian J. of Chem*. 2020. Vol. 08, Iss. 1. P. 66–75.
- Kharisov B. I., Dias H. V. R., Kharisova O. V. Mini-review: Ferrite nanoparticles in the catalysis // *Arabian J. of Chem*. 2019. Vol. 12, Iss. 7. P. 1234–1246.
- Frolova L. A., Hrydnieva T. V. Synthesis, structural, magnetic and photocatalytic properties

- of  $MFe_2O_4$  ( $M=Co, Mn, Zn$ ) ferrite nanoparticles obtained by plasmachemical method // *J. of Chem. and Techn.* 2020. Vol. 28, No. 2. P. 202–210.
9. The characterization of nanosized  $ZnFe_2O_4$  material prepared by coprecipitation / A. T. Nguyen, Ph. H. Nh. Phan, I. Ya. Mittova, M. V. Knurova (Berezhnaya), V. O. Mittova // *Nanosystem: physics, chemistry, mathematics.* 2016. Vol. 7, No. 3. P. 459–463.
  10. Kefeni K. K., Mamba B. B. Photocatalytic application of spinel ferrite nanoparticles and nanocomposites in wastewater treatment: Review // *Sustainable Mater. and Techn.* 2020. Vol. 20. e00140.
  11. Synthesis of carbon-coated magnetic nanocomposite ( $Fe_3O_4/C$ ) and its application for sulfonamide antibiotics removal from water / X. Bao, Z. Qiang, J.-H. Chang, W. Ben, J. Qu // *J. of Environ. Sci.* 2014. Vol. 26, Iss. 5. P. 962–969.
  12. Zhang Z., Kong J. Removal of methylene blue from aqueous solution with magnetite loaded multi-wall carbon nanotube: kinetic, isotherm and mechanism analysis // *J. of Hazardous Mater.* 2011. Vol. 193. P. 282–290.
  13. Заявка на патент на корисну модель. Спосіб одержання феритів при очищенні відпрацьованих сульфатних мідно-цинкових розчинів / Хоботова Е. Б., Даценко В. В. U202104050 від 12.07.2021.
  14. Rodriguez-Carvajal J., Roisnel T. FullProf.98 and WinPLOTR: New Windows 95/NT Applications for Diffraction // *Commission for Powder Diffraction, International Union of Crystallography, Newsletter.* No. 20 (May–August) Summer 1998.
  15. Ракитская Т. Л., Труба А. С., Эннан А. А. Фазовый состав и каталитическая активность наноструктурированных материалов на основе твердой составляющей сварочного аэрозоля // *Вопросы химии и химической технологии.* 2016. Т. 1. № 105. С. 29–34.
  16. Инфракрасные спектры диффузного отражения микропорошков  $Ni_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ -ферритов / Ш. Н. Алиева, А. М. Керимова, Р. Б. Абдуллаев, Т. Р. Мехтиев // *Физика твердого тела.* 2017. Т. 59. Вып. 3. С. 528–533.
  17. Накомото К. ИК-спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений. Москва: Мир, 1991. 536 с.
  18. Structural, dielectric, electrical and magnetic properties of  $CuFe_2O_4$  nanoparticles synthesized by honey mediated sol–gel combustion method and annealing effect / R. S. Yadav, I. Kuřitka, J. Vilcakova, J. Havlica, J. Masilko, L. Kalina, J. Tkacz, M. Hajdúchová, V. Enev // *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* 2017. Vol. 28. No. 8. P. 6245–6261.
  19. NIST Chemistry WebBook, SRD 69/ National Institute of Standards and Technology. U.S. Department of Commerce. URL: <https://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?ID=B6000542&Units=SI&Mask=82>.
  20. Preparation and Characterization of Magnetite Nanoparticles Coated by Amino Silane / M. Ma, Yu. Zhang, Yu. Wei, H. Shen, H. Zhang, N. Gu // *Colloids and Surfaces: Physicochem. and Engin. Aspects.* 2003. Vol. 212. No. 2–3. P. 219–226.
  21. Суздаев И. П. Электрические и магнитные переходы в нанокластерах и наноструктурах. Москва: КРАСАНД, 2012. 480 с.
  22. Горбик П. П., Дубровин И. В., Кашин Г. Н. Получение и исследование нанотрубок оксида цинка // *Металлофиз. новейшие технол.* 2016. Т. 38. № 3. С. 341–351.
  23. Chirita M.  $Fe_2O_3$ -nanoparticles, physical properties and their photochemical and photoelectrochemical applications / M. Chirita, I. Grozescu // *Chem. Bull. Politeh. Univ. Timisoara.* 2009. Vol. 54. No. 68. P. 1–8.
  24. Свойства полупроводниковых оксидов меди, сформированных на сплавах Cu-Au / С. Н. Грушевская, Д. С. Елисеев, С. В. Ганжа, А. В. Введенский // *Конденсированные среды и межфазные границы.* 2013. Т. 15. № 3. С. 253–265.
  25. Principles and mechanisms of photocatalytic dye degradation on  $TiO_2$  based photocatalysts: a comparative overview / A. Ajmal, I. Majeed, R. N. Malik, H. Idrisc, M. A. Nadeem // *RSC Adv.* 2014. Vol. 4. P. 37003–37026.

### References

1. Khabotova, E. B., Larin, V. I., Kaliuzhna, Yu. S., Storchak, O. G. (2019). Slag-alkaline binders based on dump waste blast furnace slag. *Voprosy khimii i khimicheskoi tekhnologii*, 5, 160–167. URL: <https://dx.doi.org/10.32434/0321-4095-2019-126-5-160-167>.
2. Khabotova, E. B., Hraivoronska, I. V. (2019). [Secondary use of metallurgical slags as sorbents in wastewater treatment] *Chernye metaly*, 7 (1051), 55–61 [in Russian].
3. Khabotova, E., Hraivoronska, I., Kaliuzhna, Iu., Ihnatenko, M. (2021). Sorption purification of wastewater from organic dyes using granulated blast-furnace slag. *ChemChemTech.*, 64(6), 89–94. URL: <https://dx.doi.org/10.6060/ivkkt.20216406.6302>.
4. Khabotova, E. B., Hraivoronska, I. V., Ihnatenko, M. I., Kaliuzhna, Iu. S. (2020). Adsorption of organic dyes on metallurgical slag of Fe-Ni alloy production. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. [Russ. J. Chem. & Chem. Tech.]*, 63(8), 103–108. URL: <https://dx.doi.org/10.6060/ivkkt.20206308.6197>.
5. Datsenko, V. V. (2012). [Solving environmental problems in the disposal of wastewater components from electroplating industries] *Eastern-European J. of Enterprise Techn.*, 6/10(60), 33–38 [in Russian].
6. Larin, V., Datsenko, V., Egorova, L., Hraivoronska, I., Herasymchuk, T. (2020).

- Physical and chemical properties of copper-zinc galvanic sludge in the process of thermal treatment. *French-Ukrainian J. of Chem.* 08(1), 66–75.
7. Kharisov, B. I., Dias, H. V. R., Kharisova, O. V. (2019). Mini-review: Ferrite nanoparticles in the catalysis. *Arabian J. of Chem.*, 12(7), 1234–1246. URL: <https://dx.doi.org/10.1016/j.arabjc.2014.10.049>.
  8. Frolova, L. A., Hrydnieva, T. V. (2020). Synthesis, structural, magnetic and photocatalytic properties of  $MFe_2O_4$  ( $M=Co, Mn, Zn$ ) ferrite nanoparticles obtained by plasmachemical method. *J. of Chem. and Techn.* 28(2), 202–210. URL: <https://dx.doi.org/10.15421/082022>.
  9. Nguyen, A. T., Phan, Ph. H. Nh., Mittova, I. Ya., Knurova (Berezhnaya), M. V., Mittova, V. O. (2016). The characterization of nanosized  $ZnFe_2O_4$  material prepared by coprecipitation. *Nanosystem: physics, chemistry, mathematics.* 7(3), 459–463. URL: <https://dx.doi.org/10.17586/2220-8054-2016-7-3-459-463>.
  10. Kefeni, K. K., Mamba, B. B. (2020). Photocatalytic application of spinel ferrite nanoparticles and nanocomposites in wastewater treatment: Review. *Sustainable Mater. and Techn.*, 20(e00140). URL: <https://doi.org/10.1016/j.susmat.2019.e00140>.
  11. Bao, X., Qiang, Z., Chang, J.-H., Ben, W., Qu, J. (2014). Synthesis of carbon-coated magnetic nanocomposite ( $Fe_3O_4/C$ ) and its application for sulfonamide antibiotics removal from water. *J. of Environ. Sci.*, 26(5), 962–969. [https://dx.doi.org/10.1016/S1001-0742\(13\)60485-4](https://dx.doi.org/10.1016/S1001-0742(13)60485-4).
  12. Zhang, Z., Kong, J. (2011). Removal of methylene blue from aqueous solution with magnetite loaded multi-wall carbon nanotube: kinetic, isotherm and mechanism analysis. *J. of Hazardous Mater.*, 193, 282–290. URL: <https://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2011.10.041>.
  13. Khobotova, E. B., Datsenko, V. V. (2021). Patent application for a utility model. A method of obtaining ferrites in the purification of spent sulfate copper-zinc solutions. U202104050 [in Ukrainian].
  14. Rodriguez-Carvajal, J., Roisnel, T. FullProf.98 and WinPLOTR: New Windows 95/NT Applications for Diffraction. *Commission for Powder Diffraction, International Union of Crystallography, Newsletter*, N 20 (May–August) Summer 1998.
  15. Rakitskaya, T. L., Truba, A. S., Ennan, A. A. (2016). [Phase composition and catalytic activity of nanostructured materials based on the solid component of the welding aerosol] *Voprosy khimii i khimicheskoy tekhnologii*, 1(105), 29–34 [in Russian].
  16. Aliyeva, SH. N., Kerimova, A. M., Abdullayev, R. B., Mekhtiyev, T. R. (2017). [Infrared diffuse reflectance spectra of  $Ni_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ -ferrite micropowders] *Fizika tverdogo tela*, 59(3), 528–533 [in Russian].
  17. Nakomoto, K. (1991). [IR and Raman spectra of inorganic and coordination compounds]. Moscow: Mir [in Russian].
  18. Yadav, R. S., Kuřitka, I., Vilcakova, J., Havlica, J., Masilko, J., Kalina, L., Tkacz, J., Hajdúchová, M., Enev, V. (2017). Structural, dielectric, electrical and magnetic properties of  $CuFe_2O_4$  nanoparticles synthesized by honey mediated sol-gel combustion method and annealing effect. *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, 28(8), 6245–6261.
  19. NIST Chemistry WebBook, SRD 69/ National Institute of Standards and Technology. U.S. Department of Commerce. URL: <https://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?ID=B6000542&Units=SI&Mask=82>.
  20. Ma, M., Zhang, Yu., Wei, Yu., Shen, H., Zhang, H., Gu, N. (2003). Preparation and Characterization of Magnetite Nanoparticles Coated by Amino Silane. *Colloids and Surfaces: Physicochem. and Engin. Aspects*, 212(2–3), 219–226. URL: [https://dx.doi.org/10.1016/S0927-7757\(02\)00305-9](https://dx.doi.org/10.1016/S0927-7757(02)00305-9).
  21. Suzdalev, I. P. (2012). [Electrical and magnetic transitions in nanoclusters and nanostructures]. Moscow: KRASAND [in Russian].
  22. Gorbik, P. P., Dubrovin, I. V., Kashin, G. N. (2016). [Production and study of zinc oxide nanotubes] *Metallofiz. noveyshiye tekhnol.*, 38(3), 341–351 (in Russian). URL: <https://dx.doi.org/10.15407/mfint.38.03.0341>.
  23. Chirita, M., Grozescu, I. (2009).  $Fe_2O_3$ -nanoparticles, physical properties and their photochemical and photoelectrochemical applications. *Chem. Bull. Politeh. Univ. Timisoara*, 54(68), 1–8.
  24. Grushevskaya, S. N., Yeliseyev, D. S., Ganzha, S. V., Vvedenskiy, A. V. (2013). [Properties of semiconductor copper oxides formed on Cu-Au alloys] *Kondensirovannyye sredy i mezhfaznyye granitsy*, 15(3), 253–265 [in Russian].
  25. Ajmal, A., Majeed, I., Malik, R. N., Idrisc, H., Nadeem, M. A. (2014). Principles and mechanisms of photocatalytic dye degradation on  $TiO_2$  based photocatalysts: a comparative overview. *RSC Adv.*, 4, 37003–37026. URL: <https://dx.doi.org/10.1039/c4ra06658h>.
- Дацинко Віта Василівна**, доцент, канд. хім. наук, доцент кафедри хімії та хімічної технології Харківського національного автомобільно-дорожнього університету, Україна, тел. (097)880-92-95, [dacenkovita14@gmail.com](mailto:dacenkovita14@gmail.com),  
**Хоботова Еліна Борисівна**, професор, д-р хім. наук, професор кафедри хімії та хімічної технології Харківського національного автомобільно-дорожнього університету, Україна, тел. (095)880-44-19, [elinahobotova@gmail.com](mailto:elinahobotova@gmail.com),  
**Бєліченко Олена Анатоліївна**, доцент, канд. техн. наук, старший науковий співробітник кафедри технології дорожньо-будівельних матеріалів

Харківського національного автомобільно-дорожнього університету, Україна, тел. (066)802-66-50, olena.belichenko@gmail.com, **Коров'янський Віталій Сергійович**, студент автомобільного факультету Харківського національного автомобільно-дорожнього університету, Україна, тел. (099)623-56-57, vetalvetal229@gmail.com.

#### **Polyfunctional materials based on ferrites for the treatment of colored wastewater**

**Abstract. Problem.** Large volumes of metal-containing wastewater necessitate their processing to obtain new materials. **Goal.** The goal is obtaining mixed zinc and copper ferrites from spent technological sulfate copper-zinc solutions and to substantiate their technically useful properties. **Methodology.** Composite materials containing copper-zinc ferrites (FC) were obtained by coprecipitation from spent technological sulfate copper-zinc solutions. The ratio of copper, zinc and iron in ferrites has been determined. Research methods used X-ray phase analysis, electron probe microanalysis, IR spectroscopy, macroelectrophoresis, determination of ferrite magnetization using a ballistic magnetometer, spectrophotometry. **Results.** Zinc is more fully included in ternary ferrites than copper. It is proved that the surface groups of ferrites are O–H in adsorbed associates and end groups of water, deformation vibrations of the Zn–O–H, Fe–O–H and O–H groups have been recorded. **Originality.** The specific saturation magnetization of ferrite particles varies in the range of 6–46 emu/g decreasing with an increase in the proportion of nonmagnetic Zn and Cu. There is no residual magnetization in ferrites. The synthesized ferrites belong to superparamagnets with a particle size of 7–14 nm. **Practical value.** FCs are active in the pro-

cesses of purification of the aqueous phase from the dye methyl violet (MV). For most FCs, cleaning is effective when the mass of ferrite exceeds the mass of MV by 1000 times, when at the same time a high purification efficiency and the degree of conversion of MV per unit of FC mass is achieved. Within 5 hours the solutions can be purified from MV by 99 %. Simultaneous photocatalysis and adsorption is possible. The photocatalytic activity of FCs manifests itself at the beginning of the process, with a further decrease when the FC surface is screened by the MV layer.

**Key words:** composite material, ferrite, chemical composition, minerals, superparamagnetism, photocatalysis, sorption.

**Datsenko Vita**, PhD, Associate Professor, Department of technology of road-building materials and chemistry Kharkiv National Automobile and Highway University, Kharkiv, Ukraine, tel. (097)880-92-95, dacenkovita14@gmail.com,

**Khobotova Elina**, Doctor of Chemical Sciences, Professor, Department of technology of road-building materials and chemistry, Kharkiv National Automobile and Highway University, Kharkiv, Ukraine, tel. (095)880-44-19, elinahobotova@gmail.com,

**Belichenko Olena**, Senior Research Scientist, PhD in Technical Sciences, Associate Professor Department of Road Construction material Technologies, Kharkiv, Ukraine, tel. (066)802-66-50, olena.belichenko@gmail.com,

**Korovianskyi Vitaly**, student of the automotive faculty Kharkiv National Automobile and Highway University, Kharkiv, Ukraine, tel. (099)623-56-57, vetalvetal229@gmail.com.