

СОРБЦІЙНІ ВЛАСТИВОСТІ МІДНО-ЦИНКОВОГО ФЕРИТНОГО КОМПОЗИТА

Даценко В. В., Хоботова Е. Б.

Харківський національний автомобільно-дорожній університет

Анотація. У роботі обґрунтована й експериментально підтверджена можливість одержання мідно-цинкових феритних матеріалів із сульфатного мідно-цинкового електроліту методом співосадження. Досліджено ефективність його сорбційних властивостей у стаціонарному режимі.

Ключові слова: метод співосадження, відпрацьовані електроліти, іони Cu^{2+} , сорбційні властивості, феритні композити.

Введення

Останнім десятиліттям активний розвиток промисловості спричинив утворення значних кількостей стічних вод, які стали основним джерелом забруднення довкілля. Різноманітність промислових виробництв і велика кількість вихідних, проміжних і кінцевих сполук, що містяться в технологічних процесах цих підприємств, призводять до утворення стічних вод, забруднених як органічними, так і неорганічними речовинами. Збільшення скиду забруднювачів у водні ресурси стимулює процеси розроблення нових ефективних матеріалів і методів очищення стічних вод.

Аналіз публікацій

У літературі наведено приклади різноманітних технологій очищення промислових вод, основними з яких є методи фотокаталітичної деградації [3], коагуляції [4, 5], електрохімічних процесів [6], хімічного окиснення [7], мембранної фільтрації [8], біологічного очищення [9] та адсорбції [10]. Для видалення різноманітних забруднювачів із водного середовища розроблено велику кількість сорбентів на основі активованого вугілля, глинистих мінералів, біомасових відходів тощо [11–14].

Останнім часом з'являється інформація про сорбенти з магнітними властивостями. Одним із найбільш перспективних є феритові шпінелі [15, 16].

Вони з кожним роком привертають все більшу увагу науковців завдяки своїй хімічній і термічній стабільності, швидкій адсорбції та високій адсорбційній ємності [17, 18]. Сировина для їхнього синтезу є доступною та дешевою [19]. Під час аналізу літератури, здійсненого авторами [20] було визначено, що магнітні шпінельні матеріали ефективно очищають стічні води від різноманітних за-

бруднювачів, зокрема важких металів [17, 18, 20].

Fe_3O_4 – магнетит, який має кристалічну структуру шпінелі і є на сьогодні найпопулярнішим компонентом композитних магнітних сорбентів. Синтетичні нанокompозити ефективно видаляють іони важких металів, досягаючи максимального рівня очищення.

Мета роботи

Мета роботи: обґрунтування та аналіз ефективності мідно-цинкового феритного композита для очищення забруднених вод від іонів Cu^{2+} .

Матеріали та методи дослідження

Для проведення експерименту використані модельні розчини, які було вибрано завдяки якісному та кількісному складу стічних вод підприємств, які здійснюють процеси оброблення α -латуней.

Процес феритизації сульфатного мідно-цинкового електроліту складається з таких основних етапів: додавання до модельного розчину кристалічної солі Fe(III) ; додавання Na_2SO_3 ; з насиченням суміші киснем; утворення феритних матеріалів; дослідження складу феритів, що отримані.

Визначення концентрації іонів Cu^{2+} проведено спектрофотометричним методом на атомно-абсорбційному спектрофотометрі «Сатурн» ($\lambda = 328,1$ нм; щілині = 0,1 нм; $J = 10,0$ мА).

Ідентифікацію сполук, що отримано, здійснено методом рентгенофазового аналізу з використанням порошкового дифрактометра «Simens D-500». Пошук фаз здійснено згідно з [21, 22].

Дослідження морфологічних особливостей осаду проведено із системою рентгенографії (сканувальний електронний мікроскоп JSM-6390 LV).

Методом Фарадея визначено (похибка вимірювання становить 2 %) та розраховано намагніченість феритів за формулою

$$\sigma = C' \frac{i_k}{H \cdot m}, \quad (1)$$

де $C' = 56478$ – стала магніметра; i_k – компенсаційний струм (сигнал магніметра), А; m – відносна маса зразка, кг; H – напруженість магнітного поля, А/м.

Процес сорбції має кількісні параметри, які розраховано за формулами

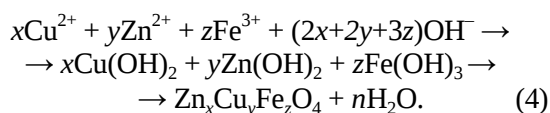
$$E = \frac{(C_1 - C_2) \cdot 100 \%}{C_1} \quad (2)$$

$$a = \frac{(C_1 - C_2) \cdot V}{m}, \text{ ммоль/г} \quad (3)$$

де E – ефективність процесу сорбції феритного композита; a – питома активність феритного композита; C_1 та C_2 – початкова концентрація та концентрація в певний момент часу іонів Cu^{2+} , ммоль/л; m – маса феритного композита, г; V – об'єм розчину, л.

Результати та їх обговорення

Стічні води гальванічного виробництва з іонами Cu^{2+} і Zn^{2+} феритизують кристалічною сіллю сульфат Fe(III) методом співосадження ($\sum(\text{Zn}^{2+} + \text{Cu}^{2+}) : \text{Fe}^{3+} = 1 : 1$)



Для завершення процесу феритизації до суміші вводять розчин натрій сульфіту Na_2SO_3 та барботують киснем повітря O_2 .

Осад, що отримано, промивають дистильованою водою, висушують і досліджують.

У табл. 1 наведено результати рентгенофазового аналізу синтезованого феритного композита. Феритні композити містять фази фериту $\text{Fe}_x\text{Zn}_y\text{Cu}_z\text{O}_4$ і гематиту $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (57 %) і мають нанокристалічність з розміром кристалітів 7 і 2 нм відповідно. Фази Na_2SO_4 і $\text{FeSO}_4(\text{H}_2\text{O})$ є домішками, і їх розчинення не є критичним під час використання феритних композитів як сорбентів.

Таким чином, наведені фізико-хімічні властивості отриманого матеріалу фериту, що має фази шпінель $\text{Fe}_x\text{Zn}_y\text{Cu}_z\text{O}_4$ і $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (гематит), визначають прояв сорбційних активностей феритним композитом.

Таблиця 1 – Ідентифікація фаз отриманого феритного композита методом рентгенофазового аналізу

Фаза, кристалографічна група	Середній розмір кристалітів, нм	Масова частка, %
$\text{Fe}_x\text{Zn}_y\text{Cu}_z\text{O}_4$	7,0	20,0
$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	2,0	37,0
FeSO_4	33,0	4,0
Na_2SO_4	182,0	39,0

Досліджено питому намагніченість частинок феритного композита (σ). Залежність « $\sigma - H$ », що має S-форму (рис. 3) вказує на суперпарамагнітні властивості частинок феритного композита. Значення H феритного композита дорівнює 3,3 етл/г, значення його питомого опору $\rho_{\text{пит}} = 2206 \text{ Ом}\cdot\text{м}$ – інтервалу значень для напівпровідників. Крім того, наявність однодомених частинок також обумовлює суперпарамагнетизм отриманого феритного композита.

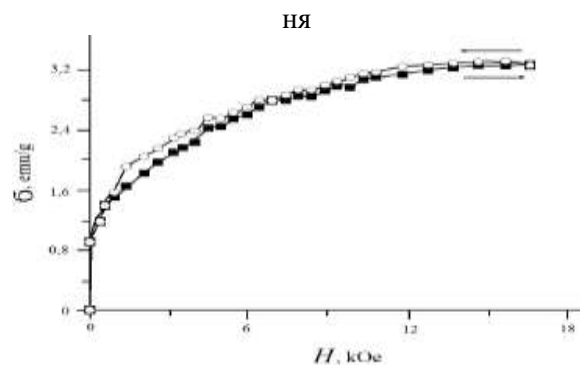


Рис. 1. Дослідження питомої намагніченості частинок отриманого феритного композита

Сорбційне видалення іонів Cu^{2+} з розчину у вигляді залежності концентрації C від часу τ наведено на рис. 2.

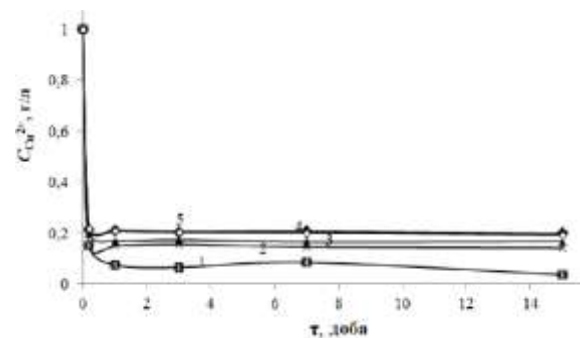


Рис. 2. Залежність концентрації іонів $C_{\text{Cu}^{2+}}$ від часу очищення розчину ($C_0(\text{Cu}^{2+}) = 1,0 \text{ г/л}$)

Таблиця 2 – Показники ефективності сорбції у часі в процесі сорбції іонів Cu^{2+}

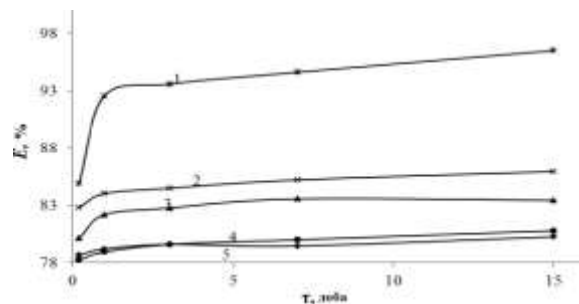
Час, діб	Показник сорбції	n				
		0,25	1	3	7	15
1	$E, \%$	78,7	79,2	79,6	79,5	80,3
	$a, \text{мг/г}$	786,8	792,1	796,0	794,7	802,6
5	$E, \%$	80,1	83,2	82,8	83,6	83,4
	$a, \text{мг/г}$	160,3	166,3	165,5	167,1	166,9
20	$E, \%$	84,9	92,5	93,6	91,6	96,5
	$a, \text{мг/г}$	42,4	46,3	46,8	45,8	48,3

Швидка зміна параметрів кінетики під час процесу сорбції у стаціонарному режимі та за умови різних n (1–20; 2–10; 3–5; 4–2; 5–1), тобто співвідношення мас феритних композитів та іонів Cu^{2+} у розчині свідчать про ефективні сорбційні властивості отриманого феритного композита.

Кількісні параметри процесу сорбції (E та a від τ і n) феритного композита наведено в табл. 2.

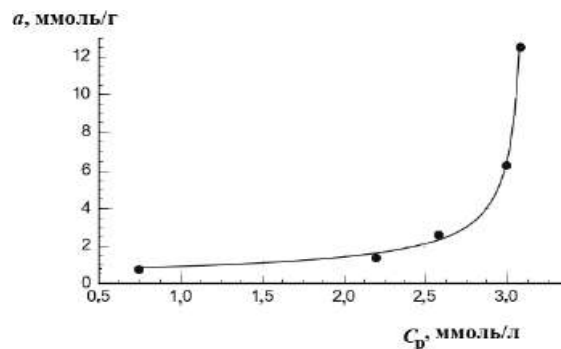
Згідно з табл. 2 отриманий феритний композит має високі сорбційні властивості.

Залежності « $E - \tau$ », якщо n дорівнює 1–20; 2–10; 3–5; 4–2; 5–1 (рис. 3) вказують на збільшену ефективності сорбції іонів Cu^{2+} у часі. Протягом наступних 6 годин спостерігається найбільш швидке зростання сорбції (E). Таким чином, варто зазначити, що розчини з іонами Cu^{2+} доцільно витримувати обмежений інтервал часу в контакт з феритним композитом.

Рис. 3. Ефективність процесу сорбції (E) феритним композитом іонів Cu^{2+}

Високу ефективність отриманого феритного композита як сорбенту в процесі розширення концентраційного інтервалу іонів Cu^{2+} у розчин доводять також значення питомої активності феритних композитів a (на 1 г феритного композита 0,8 г Cu^{2+}), що досягається, якщо $n = 1$ протягом 15 діб (табл. 2).

Процес адсорбції іонів Cu^{2+} отриманим феритним композитом можна записати як залежність « $a - C_p$ » (ізотерма адсорбції) (рис. 4).

Рис. 4. Ізотерма адсорбції іонів Cu^{2+} феритним композитом

Відповідно до рис. 4, взаємодія між сорбентом і сорбатом у системі «адсорбент-адсорбат» відбувається з малою енергією і може бути адсорбцією як фізичного, так і хімічного типу.

Для підтвердження спільного перебігу фізичної та хімічної адсорбції іонів Cu^{2+} використано математичний аналіз апроксимації кривих (аналіз даних CurveExpert Professional):

$$a = (1,747 - 0,5581C_p) - 0,7046. \quad (5)$$

Стандартна похибка – $9,46 \cdot 10^{-2}$, кореляційний коефіцієнт – 0,999.

За цим рівнянням можна також розрахувати сорбційний ступінь відпрацювання сорбенту за будь-якої концентрації іонів Cu^{2+} в розчині.

Висновки

Досліджено основні етапи процесу феритизації сульфатного мідно-цинкового електроліту.

Доведено, що прояв сорбційної активності феритним композитом обумовлена наявністю в їхньому складі фаз фериту $\text{Fe}_x\text{Zn}_y\text{Cu}_z\text{O}_4$ і гематиту $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ з сумарним вмістом 57 %.

Доведено, що ефективні сорбційні властивості отриманого феритного композита пояснюються швидкою зміною параметрів кінетики та різким зменшенням концентрації іонів Cu^{2+} ($C_{\text{Cu}^{2+}}$) у часі під час процесу сорбції.

у стаціонарному режимі та за різних співвідношень мас феритних композитів та іонів Cu^{2+} у розчині.

Висока швидкість сорбції іонів Cu^{2+} у часі в стаціонарному режимі досягається за різних співвідношень мас феритного композиту та іонів Cu^{2+} у розчині.

Запропоновано математичну модель, яка дозволяє визначати ступінь відпрацювання сорбенту.

References

- Ahmed, J., Thakur, A., Goyal, A. (2021). Industrial Wastewater and Its Toxic Effects. *Book chapter: Biological Treatment of Industrial Wastewater*. 1–14. <https://doi.org/10.1039/9781839165399-00001>
- Lavinia, L., Cocheci, L. (2023). Heavy Metals Removal from Water and Wastewater. *Book chapter: Heavy Metals – Recent Advances. IntechOpen*. <https://doi.org/10.5772/intechopen.104133>.
- Datsenko, V. V., Khobotova, E. B., Kolodiaznyi, V. M., Lisin, D. O. (2022). The efficiency of purification of solutions from organic dyes with the use of copper-zinc ferrites. *Journal of Chemistry and Technologies*. 30(2).184–191. <http://doi.org/10.15421/jchemtech.v30i2.2509874>
- Solodovnik, T. V., Tolstopalova, N. M., Fomina, N. M., Yakymenko, I. K. (2019). Doslidzhennia protsesiv ochyshchennia zabarvlenykh rozchyniv pry vykorystanni neorhanichnykh koahuliantiv ta pryrodnoho flokulianta. *Visnyk Cherkaskoho derzhavnogo tekhnolohichnoho universytetu*. 3. 108–116. <http://doi.org/10.24025/2306-4412.3.2019.167654>
- Li, H., Liu, S., Zhao, J., Feng, N. (2016). Removal of reactive dyes from wastewater assisted with kaolin clay by magnesium hydroxide coagulation process. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 494. 222–227. <http://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2016.01.048>
- Madani, M. (2021). Destruction of dyes in wastes of textile products. *Technogenic and ecological safety*. 10(2/2021). 58–63. <http://doi.org/10.52363/2522-1892.2021.2.9>
- Kanarakaju, D., Glass, B. D., Oelgemöller, M. (2018). Advanced oxidation process-mediated removal of pharmaceuticals from water: a review. *Journal of environmental management*. 219. 189–207. <http://doi.org/10.1016/j.jenvman.2018.04.103>
- Guo, J., Zhang, Q., Cai, Z., Zhao, K. (2016). Preparation and dye filtration property of electrospun polyhydroxybutyrate–calcium alginate/carbon nanotubes composite nanofibrous filtration membrane. *Separation and Purification Technology*. 161. 69–79. <http://doi.org/10.1016/j.seppur.2016.01.036>
- Zou, H., Ma, W., Wang, Y. (2015). A novel process of dye wastewater treatment by linking advanced chemical oxidation with biological oxidation. *Archives of Environmental Protection*. 41(4). 33–39. <http://doi.org/10.1515/aep-2015-0037>
- Kutsan, N. V., Vozniak, V. S., Ivanenko, I. M. (2019). Doslidzhennia adsorbtsiynykh vlastyvoستي chystykh i kompozytnykh ferytiv. *Scientific Journal «ScienceRise»*. 9–10(62–63). 32–37. <http://doi.org/10.15587/2313-8416.2019.180982>
- ALothman, Z.A., Ali, R., Naushad, M. (2012). Hexavalent chromium removal from aqueous medium by activated carbon prepared from peanut shell: adsorption kinetics, equilibrium and thermodynamic studies. *Chem. Eng. J.* 184. 238–247.
- Naushad, M., Ahamad, T., Sharma, G., Alam, M. M., ALothman, Z. A., Alshehri, S. M., Ghfar, A. A. (2016). Synthesis and characterization of a new starch/SnO₂ nanocomposite for efficient adsorption of toxic Hg²⁺ metal ion. *Chem. Eng. J.* 300. 306–316. <http://doi.org/10.1016/j.cej.2016.04.084>
- Albadarin, A. B., Maurice, N., Collins, Naushad M., Saeed Shirazian. (2017). Activated lignin–chitosan extruded blends for efficient adsorption of methylene blue. *Chem. Eng. J.* 307. 264–272. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.08.089>
- Mironyuk, I. F., Gun'ko, V. M., Vasylyeva, H. V., Goncharuk, O. V., Tatarchuk, T. R., Mandzyuk, V. I., Bezruka, N. A., Dmytrotso, T. V. (2019). Effects of enhanced clusterization of water at a surface of partially silylated nanosilica on adsorption of cations and anions from aqueous media. *Microporous. Mater.* 277. 95–104. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2018.10.016>
- Harikishore Kumar Reddy D., Yeoung-Sang Yun. (2016). Spinel ferrite magnetic adsorbents: alternative future materials for water purification? *Coord. Chem. Rev.* 315 90–111. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2016.01.012>
- Tatarchuk, T., Bououdina, M., Al-Najar, B., Bitra, R. B. (2019). Green and Ecofriendly Materials for the Remediation of Inorganic and Organic Pollutants in Water. In: Naushad M. (eds) *A New Generation Material Graphene: Applications in Water Technology*. Springer. Cham. 69–110. https://doi.org/10.1007/978-3-319-75484-0_4
- Datsenko, V. V., Khobotova, E. B., Kolodiaznyi, V. M., Lisin, D. O. (2022). The use of ferrite composites for waste water purification from organic dyes. *Functional Materials*. 29(3). 462–467. <https://doi.org/10.15407/fm29.02.462>
- Datsenko, V. V., Khobotova, E. B. (2024). Optimization of the wastewater purification process from organic dyes using the ferrite composite. *Journal of Chemistry and Technologies*. 32(1). 183–190. <https://doi.org/10.15421/jchemtech.v>
- Liu, F., Zhou, K., Chen, Q., Wang, A., Chen, W. (2018). Preparation of magnetic ferrite by optimizing the synthetic pH and its application

- for the removal of Cd(II) from Cd-NH₃-H₂O system. *J. Mol. Liq.* 264. 215–222.
20. Vicente-Martínez, Y., Ruiz-Mendieta, M., Caravaca-Garratón, M., Hernández-Córdoba, M., López-García, I. (2023). Fast Procedure for Removing Silver Species in Waters Using a Simple Magnetic Nanomaterial. *Separations*. 10. 398. <https://doi.org/10.3390/separations10070398>
21. Tatarchuk, T., Paliychuk, N., Bitra Rajesh Babu, Shyichuk, A., Naushad, Mu., Mironyuk, I., Ziolkowska, D. (2019). Adsorptive removal of toxic Methylene Blue and Acid Orange 7 dyes from aqueous medium using cobalt-zinc ferrite nanoadsorbents. *Desalination and Water Treatment*, 150. 374–385. <https://doi.org/10.5004/dwt.2019.23751>
22. JCPDS PDF-1 File [Electronic resource]. (1994). ICDD: The Intern. Centre Diffr. Data, PA, USA.
23. Rodriguez-Carvajal, J., Roisnel, T. (1998). FullProf.98 and WinPLOTR: New Windows 95/NT Applications for Diffraction. *Com. Powder Diffr., Intern. Union Crystallogr. Newsletter*, 20(19).

Даченко Віта Василівна, доцент, канд. хім. наук, доцент кафедри хімії та хімічної технології Харківського національного автомобільно-дорожнього університету, вул. Ярослава Мудрого, 25, м. Харків, 61002, Україна, тел. (097)880-92-95, dacenkovita14@gmail.com,

Хоботова Еліна Борисівна, професор, д-р хім. наук, професор кафедри хімії та хімічної технології Харківського національного автомобільно-дорожнього університету, вул. Ярослава Мудрого, 25, м. Харків, 61002, Україна, тел. (095)880-44-19, elinahobotova@gmail.com

Sorption properties of copper-zinc ferritic composite

Abstract. Problem. The relevance of the work is related to the solution of environmental problems arising from the increase in the amount of industrial wastewater contaminated with heavy metals. **Goal.** The aim of the work was to substantiate and determine the effectiveness of functional materials for water purification from heavy metal ions.

Methodology. The possibility of obtaining copper-zinc ferrite materials from sulfate copper-zinc electrolyte by co-precipitation at the ratio of initial molar concentrations of components $\Sigma(\text{Cu}^{2+} + \text{Zn}^{2+})$: $\text{Fe}^{3+} = 1 : 1$. The main stages of obtaining copper-zinc ferrite materials are determined: mixing the spent sulphate copper-zinc solution with crystalline Fe(III) salt; formation of metal hydroxides; introduction of Na₂SO₃ reagent to form Fe₂O₃; bubbling with air oxygen; separation of the obtained ferrites from the eluate and their washing; determination of the composition of the obtained ferrites. **Originality.** The composition and physicochemical properties of the obtained ferrite composite were investigated. It is proved that the presence of ferrite phases in the form of spinel with the general formula $\text{Fe}_x\text{Zn}_y\text{Cu}_z\text{O}_4$ and a complex developed surface texture of the nanocomposite can characterize their effective sorption properties. The efficiency of sorption properties of ferrite composites has been proved, which determine the rapid kinetics and a sharp decrease in the concentration of Cu(II) ions over time at different mass ratios of ferrite composites and Cu(II) ions in solution (n) and sorption in a stationary mode. **Practical value.** Using curve approximation and CurveExpert Professional data analysis, a mathematical model was proposed that allows calculating the sorption exchange capacity, which characterises the degree of sorbent depletion, at any concentration of Cu(II) ions in solution.

Key words: co-precipitation method; waste electrolytes; Cu²⁺ ions; sorption properties; ferrite composites.

Datsenko Vita, PhD, Associate Professor, Department of technology of road-building materials and chemistry Kharkiv National Automobile and Highway University, 25 Yaroslava Mudrogo str., Kharkiv, 61002, Ukraine, tel. (097)880-92-95, dacenkovita14@gmail.com,

Khobotova Elina, Doctor of Chemical Sciences, Professor, Department of technology of roadbuilding materials and chemistry, Kharkiv National Automobile and Highway University, 25 Yaroslava Mudrogo str., Kharkiv, 61002, Ukraine, tel. (095)880-44-19, elinahobotova@gmail.com