



УКРАЇНА

(19) **UA** (11) **128535** (13) **C2**
(51) МПК (2024.01)

C01G 3/00
C01G 9/00
C01G 49/00
C01G 49/02 (2006.01)
C30B 29/26 (2006.01)
C04B 35/26 (2006.01)
B01J 23/74 (2006.01)
C02F 1/62 (2023.01)
C02F 1/74 (2023.01)
B82B 3/00

НАЦІОНАЛЬНИЙ ОРГАН
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ ВЛАСНОСТІ
ДЕРЖАВНА ОРГАНІЗАЦІЯ
"УКРАЇНСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ
ОФІС ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ ТА ІННОВАЦІЙ"

(12) ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА ВИНАХІД

| | | |
|--|-----------------------------|---|
| (21) Номер заявки: | а 2021 04697 | (73) Хоботова Еліна Борисівна, вул. Академіка Павлова, 311, кв. 148, м. Харків, 61168 (UA), Ларін Василь Іванович, Червоношкільна набережна, 22, кв. 74, м. Харків, 61125 (UA) |
| (22) Дата подання заявки: | 16.08.2021 | (56) Перелік документів, взятих до уваги експертизою: RU 2082681 С1, 27.06.1997 UA 141345 U, 10.04.2020 CN 1401591 A, 12.03.2003 CN 107117658 A, 01.09.2017 CN 101746833 A, 23.06.2010 CN 106140173 A, 23.11.2016 ЄМЧУРА Б., КОЧЕТОВ Г., САМЧЕНКО Д. Феритна очистка стічних вод від іонів цинку: вплив швидкості аерації // Проблеми водопостачання, водовідведення та гідравліки. 2018. Вип. 30. С. 14-22 ЄМЧУРА Б. та ін. Енергоощадна переробка гальванічних шламів феритизаційним методом // Екологічна безпека та природокористування. 2020. Т. 34. № 2. С. 30-42 САМЧЕНКО Д. та ін. Енергоощадна технологія переробки гальванічних шламів з одержанням радіопоглинаючих матеріалів // Екологічна безпека та природокористування. 2020. Т. 35. № 3. С. 30-43 |
| (24) Дата, з якої є чинними права інтелектуальної власності: | 08.08.2024 | |
| (41) Публікація відомостей про заявку: | 12.01.2022, Бюл.№ 2 | |
| (46) Публікація відомостей про державну реєстрацію: | 07.08.2024, Бюл.№ 32 | |
| (72) Винахідник(и): Даценко Віта Василівна (UA), Хоботова Еліна Борисівна (UA), Ларін Василь Іванович (UA) | | |
| (73) Володілець (володільці): ХАРКІВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ АВТОМОБІЛЬНО-ДОРОЖНІЙ УНІВЕРСИТЕТ, вул. Ярослава Мудрого, 25, м. Харків, 61002 (UA), Даценко Віта Василівна, вул. Терихівська, 24, кв. 11, м. Харків, 61093 (UA), | | |

(54) СПОСІБ ОТРИМАННЯ НАНОРОЗМІРНИХ МІДНО-ЦИНКОВИХ ФЕРИТИВ З ВЛАСТИВОСТЯМИ СУПЕРПАРАМАГНЕТИКА, КАТАЛІЗАТОРА ТА ОКИСНИКА

(57) Реферат:

Винахід належить до галузі охорони навколишнього середовища і може бути використаний у радіоелектронній, приладобудівній промисловості, технологіях очищення стічних вод від іонів

UA 128535 C2

важких металів та органічних сполук, каталітичних перетвореннях і для створення магнітних рідин. Спосіб отримання нанорозмірного мідно-цинкового фериту з властивостями суперпарамагнетика, каталізатора та окисника при очищенні відпрацьованих сульфатних мідно-цинкових електролітів травлення латуні полягає в тому, що змішують мідно-цинкові електроліти травлення латуні розчинів з водорозчинною сіллю $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ і розчином лугу NaOH до рН 10-10,5, нагрівають суміш до температури 60-65 °С, водорозчинну сіль $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ вводять у співвідношенні $\Sigma\text{Cu}^{2+}, \text{Zn}^{2+}:\text{Fe}^{2+}=1:2,5$, вводять в суміш окисник кисень при насиченні протягом 3 годин. Відокремлюють отриманий нанорозмірний мідно-цинковий ферит від рідкої фази за допомогою постійного магніту в поліетиленовій упаковці. Відмивають нанорозмірний мідно-цинковий ферит від водорозчинних солей малим об'ємом води. Проводять контрольний аналіз складу і властивостей нанорозмірного мідно-цинкового фериту. Винахід забезпечує ресурсозбереження, зниження концентрації іонів міді і цинку у відпрацьованих технологічних розчинах, скорочення часу отримання фериту, отримання нанорозмірних частинок фериту з властивостями суперпарамагнетика, каталізатора та окисника.

Спосіб належить до галузі охорони навколишнього середовища і може бути використаний у радіоелектронній та приладобудівній промисловості, технологіях очищення стічних вод від іонів важких металів, органічних сполук, каталітичних перетвореннях і для створення магнітних рідин.

Відомий спосіб стабілізації суспензій гальванічних шламів шляхом феритизації [патент на корисну модель № 2241686 РФ, МПК⁷ C02F11/00. Опубл. 10.12.2004]. Згідно зі способом, в суспензію гальванічних шламів при перемішуванні і нагріванні вводять феритизований шлам, потім в гомогенізовану суміш додають водорозчинну сіль ферум (II) і лужний реагент до рН 9-10. Процес здійснюють протягом 25-30 хвилин із забезпеченням температури нагріву до кінця процесу 50-60 °С. На завершення процесу суміш в реакторі барботують повітрям. Основним недоліком способу-аналога є економічні витрати на введення додаткового реагенту (феритизованого шламу) і проведення додаткових стадій - нейтралізації стічних вод до утворення суспензій гальванічних шламів.

Відомий спосіб отримання нікель-цинкових феритів у вигляді наночастинок [патент на винахід № 2009/0184282A1 US, МПК⁷ C04B 35/30. Опубл. 23.07.2009]. Згідно зі способом наночастинок феритів нікелю та цинку (NZFO) синтезують при кімнатній температурі шляхом змішування першого розчину міцел, що містить солі металів цинку, нікелю і заліза, поверхнево-активну речовину і вуглеводень з другим розчином міцел, що містить водний гідроксид, поверхнево-активну речовину і вуглеводень, внаслідок чого ферит осідає без необхідності подальшої обробки. Показано, що метод зворотної міцели дозволяє синтезувати NZFO, що має діапазон складу від $X=0$ до 1 з $(\text{Ni}, \text{Zn})_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$, і розмір кристалітів у діапазоні від 5 до 40 нм. Основним недоліком способу-аналога є наявність у розчині вуглеводнів і поверхнево-активних речовин, що ускладнює процес очистки отриманих феритів.

Відомий спосіб отримання частинок феритів шпінельного типу [патент на винахід № 2725231C1 РФ, МПК⁷ C30B29/26, C01G49/02, C01G51/02, C01G45/02, C01G3/02, H01F1/11, H01F1/34, H01F1/36, H01F1/44, A61K9/14, A61K49/06. Опубл. 30.06.2020, Бюл. № 19]. Згідно зі способом водний розчин, що містить іони феруму (II) і іони металу(II) в співвідношенні 2:1, змішують з натрію гідроксидом, піддають дії окисника і проводять феритизацію суміші при нагріванні у водному середовищі, а потім відділяють частки фериту шпінельного типу від розчину. До групи, з якої вибрано двовалентний метал, додана мідь; як окисник використовують сульфат або хлорид гідроксиламіну у стехіометричій кількості; натрію гідроксид додають двічі: на стадії окиснення у стехіометричній кількості відносно феруму (II) в розчин солей з окисником при кімнатній температурі у середовищі з рН 6 та на стадії феритизації в кількості, достатній для створення в розчині лужного середовища з рН 14. Феритизацію проводять при температурі 100 °С протягом 10 хвилин. Основним недоліком способу-аналога є енерговитрати при підвищенні температури до 100 °С і велика витрата реагенту натрію гідроксиду для проведення процесу, що підвищує собівартість запропонованого способу, а також відсутність контролю складу отриманих феритів.

Найбільш близьким до запропонованого винаходу є спосіб очищення відпрацьованих сульфатних мідно-цинкових розчинів від важких металів [патент на корисну модель № 141345 UA, МПК C02F11/00, C02F11/14. Опубл. 10.04.2020]. Згідно зі способом, проводять змішування відпрацьованих сульфатних мідно-цинкових розчинів при перемішуванні і нагріванні 60-70 °С з водорозчинною сіллю феруму (II) в кількості 0,06-0,08 на одиницю вмісту іонів Cu^{2+} і Zn^{2+} у розчині і лужним реагентом до рН 10-10,5. Окиснення іонів Fe(II) проводять 35 % розчином гідрогену пероксиду, фільтрат натрію гідроксиду після відділення осаду і коригування по концентрації багаторазово використовують в технологічному циклі. Пропонований спосіб дозволяє підвищити ступінь вилучення іонів важких металів, запобігає зворотному розчиненню отриманого осаду і скорочує час проведення обробки. Основним недоліком прототипу є неможливість отримання феритизуючих реагентів.

В основу винаходу поставлена задача отримання нанорозмірних мідно-цинкових феритів з властивостями суперпарамагнетика, каталізатора та окисника з відпрацьованих сульфатних мідно-цинкових розчинів, яка вирішується при послідовному здійсненні наступних стадій: змішування відпрацьованих сульфатних мідно-цинкових розчинів при нагріванні з водорозчинною сіллю $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, коригування розчином лугу NaOH до рН 10-10,5, введення окисника у вигляді насичення суміші киснем або додавання 35 % розчину гідрогену пероксиду у співвідношенні об'ємів "розчин: H_2O_2 "=4:1, видалення фериту постійним магнітом, відмивання фериту від водорозчинних солей малим об'ємом води, контрольний аналіз складу і властивостей феритів, повернення фільтрату як лужного реагенту до технологічного процесу.

Вирішення поставленої задачі здійснюється за рахунок того, що запропонований спосіб отримання нанорозмірного мідно-цинкового фериту з властивостями суперпарамагнетика, каталізатора та окисника при очищенні відпрацьованих сульфатних мідно-цинкових електролітів

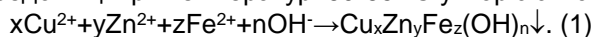
травлення латуні, що включає змішування мідно-цинкових розчинів при нагріванні з водорозчинною сіллю $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ і розчином лугу NaOH до рН 10-10,5, відрізняється від відомого способу тим, що суміш нагрівають до температури 60-65 °С, реагент $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ додають у співвідношенні $\sum \text{Me}^{2+}:\text{Fe}^{2+}=1: 2,5$, в суміш вводять окисник при насиченні киснем протягом 3 годин або у вигляді 35 % розчину гідрогену пероксиду у співвідношенні об'ємів "розчин: H_2O_2 "=4:1, отримують ферит змішаного складу, який відокремлюють від рідкої фази за допомогою постійного магніту в поліетиленовій упаковці, відмивають ферит від водорозчинних солей малим об'ємом води, проводять контрольний аналіз складу і властивостей фериту, лужний фільтрат, що відділяють від осаду солей, повертають до технологічного циклу.

10 Вибір оптимальних умов кожної стадії ілюструється прикладами.

Приклад 1. Стосується оптимізації співвідношення $\sum \text{Me}^{2+}:\text{Fe}^{2+}$ при змішуванні відпрацьованого сульфатного мідно-цинкового розчину з водорозчинною сіллю двовалентного заліза. Перед додаванням реагентів при перемішуванні модельного сульфатного мідно-

цинкового розчину з концентраціями іонів міді і цинку, г/л: $C_{\text{Cu}^{2+}}^0 = 32,0$; $C_{\text{Zn}^{2+}}^0 = 32,25$ проводять нагрівання. Після нагріву до температури 60-65 °С, у розчин додають сіль $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ у співвідношенні $\sum \text{Me}^{2+}:\text{Fe}^{2+}=1:2,5$. Надлишок заліза небажаний з економічних міркувань, а при менших співвідношеннях не вдається повністю осадити іони міді і цинку і отримати феромагнітні частинки при мінімальній витраті реагенту. Після розчинення солі $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, до суміші вводять розчин лугу.

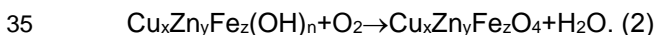
20 Приклад 2. Стосується оптимізації інтервалу рН для утворення гідроксидів важких металів. Після введення феруму (II) сульфату при перемішуванні та температурі 60-65 °С додають 20-25 % розчин натрію гідроксиду. Концентрація розчину NaOH нижче пропонованої (20-25 %) веде до збільшення об'єму розчину, що ускладнює подальше осадження феритів, а її перевищення - ускладнює коригування кислотності середовища у вузькому інтервалі рН. У лужному середовищі при температурі 60-65 °С утворюються змішані гідроксиди важких металів



30 Спочатку осад, що утворюється, має зелено-коричневе забарвлення. При фарбуванні осаду в коричнево-сірий колір і досягненні рН суміші 10-10,5 припиняють додавання розчину лугу. Встановлення такого значення рН забезпечує мінімальну розчинність змішаних гідроксидів важких металів, що утворюються. Суміш витримують 30 хвилин при температурі 65-70 °С.

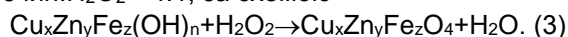
Приклад 3. Стосується проведення стадії феритизації. Процес утворення фериту міді і цинку протікає при реагуванні $\text{Cu}_x\text{Zn}_y\text{Fe}_z(\text{OH})_n$ з окисниками:

- киснем, що нагнітають у лужному середовищі при рН 10-10,5 і при температурі 68-77 °С за схемою



Барботаж повітря ведуть при витраті 0,7-0,9 $\text{см}^3/\text{с}$ протягом 3 годин до утворення магнітних частинок. Стадію феритизації проводять при постійному перемішуванні зі швидкістю 300-600 об./хв, що інтенсифікує процес і перешкоджає скипанню розчину при введенні реагентів.

40 - 35 % розчином гідрогену пероксиду, що додають у співвідношенні об'ємів "розчин: H_2O_2 "=4:1, за схемою



45 Коли осад набуває сірого кольору, суміш витримують 15-20 хвилин при температурі 65-67 °С. Проведення процесу при температурі вище 70 °С збільшує енерговитрати і втрати електроліту при випаровуванні. Зменшення температури нижче 60 °С не забезпечує утворення нерозчинного осаду. Сукупність зазначених умов проведення феритизації запобігає зворотному розчиненню отриманого осаду, дозволяє підвищити ступінь вилучення іонів важких металів і скорочує час проведення процесу. Ступінь вилучення важких металів з відпрацьованого сульфатного мідно-цинкового розчину становить 99,9 %. Вміст важких металів у фільтраті після очищення нижче ГДК для вод господарсько-питного призначення.

50 Приклад 4. Стосується вилучення отриманого фериту з рідкої фази. Видалення фериту проводять за допомогою постійного магніту в поліетиленовій упаковці. Ферити після вилучення відмивають малим об'ємом води від водорозчинних солей.

Приклад 5. Стосується складу твердої фази до магнітної сепарації фериту.

55 Проведений рентгенофазовий аналіз показав, що кінцевий продукт містить наступні фази: $\text{Cu}_x\text{Zn}_y\text{Fe}_z\text{O}_4$ - 87 %, Na_2SO_4 - 4 %, CuO - 9 %. Розмір частинок фериту дорівнює 14 нм. Оксидний склад твердої фази, що отримано, до магнітної сепарації фериту, розраховали за результатами елементного аналізу. Масовий вклад оксидів елементів становить, %: Na_2O - 2,81; Fe_2O_3 - 70,77; CuO - 10,62; ZnO - 14,19; SO_3 - 1,61.

Приклад 6. Стосується магнітних властивостей отриманих феритів. Магнітну індукцію (В) феритів перевірили методом Фарадея на балістичному магнітометрі. Ферити в нульовому магнітному полі (Н - напруженість магнітного поля) мають нульову магнітну індукцію (фіг. 1). S-форма залежності В-Н вказує на суперпарамагнітну поведінку частинок фериту з нанорозмірними параметрами. Відсутність петлі гістерезису для фериту пов'язана з тим, що розміри частинок менше граничного значення, при якому утворюється доменна структура. Наявність однодомених частинок обумовлює суперпарамагнетизм. Питома магнітна індукція насичення дорівнює 0,6 Тл. Отримані ферити можна віднести до категорії магнітно-м'яких.

Приклад 7. Стосується отримання 20-25 % розчину натрію гідроксиду на стадії поділу осаду і фільтрату декантацією. Фільтрат, що отримано після магнітної сепарації феритів і відділення осаду, містить 48-50 г/л іонів Na^+ , що недостатньо для його повернення до технологічного процесу. Тому лужний розчин натрію гідроксиду корегують кристалічним NaOH до значень, необхідних за технологічним регламентом, і повертають до технологічного процесу. Таким чином, поряд з отримання нанорозмірних мідно-цинкових феритів та осадження важких металів відбувається регенерація луку з одночасним створенням замкнених технологічних циклів по розчину натрію гідроксиду.

Приклад 8. Стосується властивостей феритів як окисників і каталізаторів (фіг. 2, 3). Через нестехіометричний склад і наявність дефектів структури отримані ферити накопичують надлишковий рухомий ґратковий Оксиген, що обумовлює їх окисні властивості. Розрахунком за результатами мінерального та елементного складу твердої фази до магнітної сепарації фериту показали, що в складі фериту, отриманого при насиченні газоподібним киснем, міститься 11,6 % активного ґраткового Оксигену. Окисні властивості феритів, поряд з каталітичними властивостями, обумовлюють швидке зниження концентрації органічного барвника метилвіолету (МВ) в розчинах з початковою концентрацією МВ 0,01 г/л у часі при різних навісках феритів (г), що отримано за допомогою агентів, як окисників: фіг. 2 - кисню; фіг. 3 - гідрогену пероксиду.

Сумарна ефективність знебарвлення за рахунок окиснення і каталітичного ефекту феритів за 5 годин при різних масових співвідношеннях "МВ:ферит" складає для феритів, що отримано за допомогою окисників: кисню - 85-99 %; гідроген пероксиду - 72-99 %.

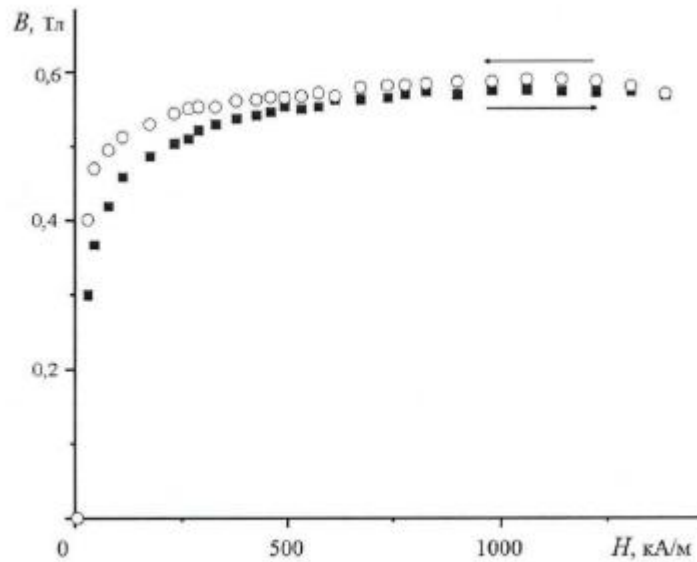
Схема способу отримання мідно-цинкових феритів при очищенні відпрацьованих сульфатних мідно-цинкових розчинів представлена на фіг. 4. Після процесу обробки латуні відпрацьований сульфатний мідно-цинковий електроліт з ємності 1 направляють на першу ступінь очищення до реактора 2 для нагрівання і змішування з водорозчинною сіллю $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, яку подають з резервуара 3. Змішування в реакторі 2 проводять при перемішуванні та температурі 60-65 °С, яку підтримує терморегулятор 4. Після розчинення феруму (II) сульфату для проведення стадії осадження гідроксидів важких металів до реактору з ємності 5 направляють розчин натрій гідроксиду. Для контролю і коригування рН суміші з реактору 2 відбирають проби за допомогою пробовідбірника 6. Для проведення процесу феритизації з ємності 7 подають окисник (кисень або гідрогену пероксид) до реактору 2. Після закінчення стадії феритизації ферит видаляють з рідкої фази за допомогою постійного магніту 8, промивають малим об'ємом води з резервуару 9. Ферит направляють на аналіз контролю чистоти продукту 10. Суспензію, що залишилася, поділяють декантацією на осад солей, що надходить у резервуар 11, і лужний фільтрат, який направляють у ємність 12, коригують кристалічним натрію гідроксидом з резервуара 13 і направляють до нового технологічного циклу в ємність 6.

Пропонований спосіб отримання нанорозмірних мідно-цинкових феритів з властивостями суперпарамагнетика, каталізатора та окисника при очищенні відпрацьованих сульфатних мідно-цинкових розчинів має такі переваги: ресурсозбереження, отримання змішаного фериту міді і цинку з високим виходом, наявність цінних корисних технологічних властивостей фериту як суперпарамагнетика, фотокаталізатора та окисника, оптимізація технологічних параметрів, простота здійснення, високі швидкості хімічних перетворень на стадіях технологічного процесу, маловідходність, очищення електроліту від іонів важких металів до норм ГДК для вод господарсько-питного призначення.

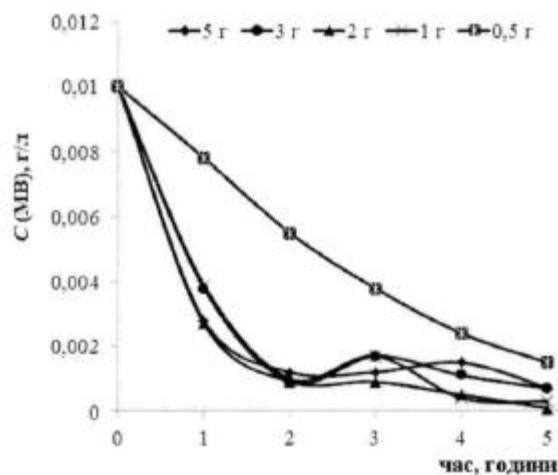
ФОРМУЛА ВИНАХОДУ

Спосіб отримання нанорозмірного мідно-цинкового фериту з властивостями суперпарамагнетика, каталізатора та окисника при очищенні відпрацьованих сульфатних мідно-цинкових електролітів травлення латуні, при якому змішують мідно-цинкові електроліти травлення латуні з водорозчинною сіллю $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ і розчином луку NaOH до рН 10-10,5,

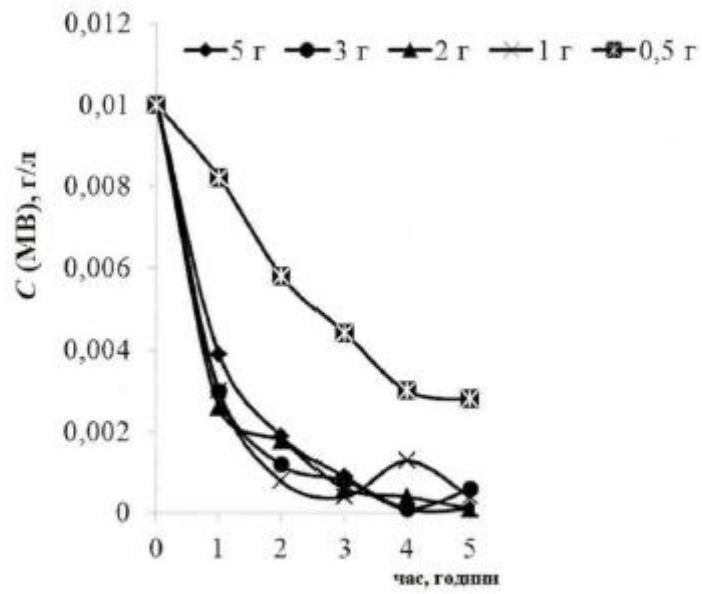
нагрівають суміш до температури 60-65 °С, водорозчинну сіль $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ вводять у співвідношенні ΣCu^{2+} , $\text{Zn}^{2+}:\text{Fe}^{2+}=1:2,5$, вводять в суміш як окисник кисень при насиченні ним протягом 3 годин, відокремлюють отриманий нанорозмірний мідно-цинковий ферит від рідкої фази за допомогою постійного магніту в поліетиленовій упаковці, відмивають нанорозмірний мідно-цинковий ферит від водорозчинних солей малим об'ємом води, проводять контрольний аналіз складу і властивостей нанорозмірного мідно-цинкового фериту.



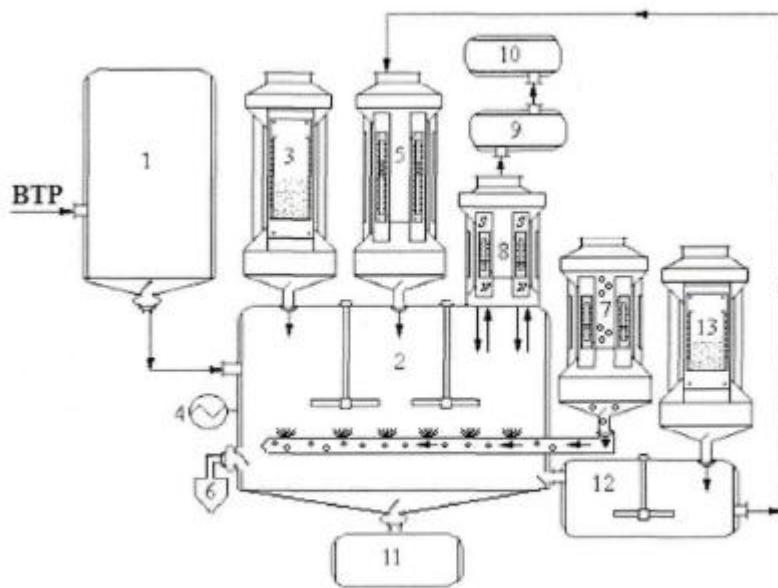
Фиг. 1



Фиг. 2



Фиг. 3



Фиг. 4