



УКРАЇНА

(19) UA

(11) 151267

(13) U

(51) МПК

C02F 11/14 (2019.01)

C02F 101/20 (2006.01)

НАЦІОНАЛЬНИЙ ОРГАН
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ
ДЕРЖАВНЕ ПІДПРИЄМСТВО
"УКРАЇНСЬКИЙ ІНСТИТУТ
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ"

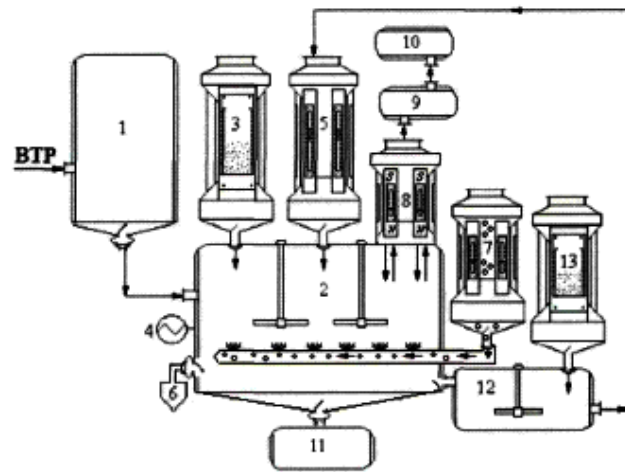
(12) ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА КОРИСНУ МОДЕЛЬ

(21) Номер заявки: u 2021 07674	(72) Винахідник(и): Даценко Віта Василівна (UA), Хоботова Еліна Борисівна (UA), Ванькевич Олександр Вікторович (UA)
(22) Дата подання заявки: 28.12.2021	
(24) Дата, з якої є чинними права інтелектуальної власності: 30.06.2022	(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), Хоботова Еліна Борисівна, вул. Академіка Павлова, 311, кв. 148, м. Харків, 61168 (UA), Ванькевич Олександр Вікторович, просп. Ювілейний, 67-б, кв. 121, м. Харків, 61111 (UA)
(46) Публікація відомостей про державну реєстрацію: 29.06.2022, Бюл.№ 26	

(54) СПОСІБ ОТРИМАННЯ МІДНО-ЦИНКОВОГО ФЕРИТУ ДЛЯ ОЧИСТКИ СТИЧНИХ ВОД ВІД ОРГАНІЧНИХ БАРВНИКІВ**(57) Реферат:**

Спосіб отримання мідно-цинкового фериту для очистки стічних вод від органічних барвників, 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, причому суміш нагрівають до температури 60-65 °С, реагент $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ вводять у співвідношенні ΣMe^{2+} : контрольний аналіз складу і властивостей фериту. $\text{Fe}^{2+}=1:2,5$, вводять в суміш окисник при насиченні киснем протягом 3 годин, 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

UA 151267 U



Фиг. 6

Спосіб належить до галузі охорони навколишнього середовища і може бути використаний у радіоелектронній, приладобудівній промисловості, при фарбуванні тканин, технологіях очищення стічних вод від органічних сполук, сорбційних процесах і каталітичних перетвореннях.

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 феруму (II) і лужний реагент до pH 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 шишельного типу [патент на винахід № 2725231C1 РФ, МПК⁷ C30B 29/26, C01G 49/02, C01G 51/02, C01G 45/02, C01G 3/02, H01F 1/11, H01F 1/34, H01F 1/36, H01F 1/44, A61K 9/14, A61K 49/06. Опубл. 30.06.2020, Бюл. № 19]. Згідно зі способом водний розчин, що містить іони феруму (II) і іони металу (П) 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 беруть сульфат або хлорид гідроксиламіну у стехіометричній кількості; натрію гідроксид додають двічі: на стадії окиснення у стехіометричній кількості по відношенню до феруму (II) в розчин солей з окисником при кімнатній температурі у середовищі з pH 6 та на стадії феритизації в кількості, достатній для створення в розчині лужного середовища з pH 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 запропонованої корисної моделі є спосіб очищення відпрацьованих сульфатних мідно-цинкових розчинів від важких металів [патент на корисну модель № 141345 UA, МПК C02F 11/00, C02F 11/14. 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 pH 10-10,5. Окиснення іонів Fe (II) проводять 35 % розчином гідроген пероксиду, фільтрат натрій гідроксиду після відділення осаду і коригування по концентрації багаторазово використовують в технологічному циклі. Цей спосіб дозволяє підвищити ступінь вилучення іонів важких металів, запобігає зворотному розчиненню отриманого осаду і скорочує час проведення обробки. Основним недоліком найближчого аналога є неможливість отримання феритизуючих реагентів.

В основу корисної моделі поставлена задача отримання мідно-цинкового фериту для очистки стічних вод від органічних барвників з відпрацьованих сульфатних мідно-цинкових розчинів, яка вирішується при послідовному здійсненні 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 pH 10-10,5, введення окисника у вигляді насичення суміші киснем, 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 мідно-цинкового фериту для очистки стічних вод від органічних барвників з відпрацьованих сульфатних мідно-цинкових розчинів 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 pH 10-10,5, відрізняється від відомого способу тим, що суміш нагрівають до температури 60-65 °C, реагент FeSO₄·7H₂O додають у співвідношенні ΣMe²⁺:Fe²⁺=1:2,5, в суміш вводять окисник при насиченні киснем протягом 3 годин, 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.

Вибір оптимальних умов кожної стадії ілюструється прикладами.

Приклад 1. Стосується оптимізації співвідношення ΣMe²⁺:Fe²⁺ 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:

$$C_{Cu^{2+}} = 32,0 ; C_{Zn^{2+}} = 32,25$$

проводять нагрівання. Після нагріву до температури 60-65 °C, у

розчин додають сіль FeSO₄·7H₂O у співвідношенні ΣMe²⁺:Fe²⁺=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 ΣMe²⁺:Fe²⁺=1:2,5, до суміші вводять розчин лугу.

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



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

Приклад 3. Стосується проведення стадії феритизації. Процес утворення фериту міді і цинку протікає при реагуванні Cu_xZn_yFe_z(OH)_n з киснем, що нагнітають у лужне середовище при pH 10-10,5 і при температурі 68-77 °C за схемою



Барботажа повітря ведуть при витраті 0,7-0,9 см³/с протягом 3 годин. Стадію феритизації проводять при постійному перемішуванні зі швидкістю 300-600 об./хв, що інтенсифікує процес і перешкоджає скипанню розчину при введенні реагентів.

Коли осад набуває сірого кольору, суміш витримують 15-20 хвилин при температурі 65-67 °C. Проведення процесу при температурі вище 70 °C збільшує енерговитрати і втрати електроліту при випаровуванні. Зменшення температури нижче 60 °C не забезпечує утворення нерозчинного осаду. Сукупність зазначених умов проведення феритизації запобігає зворотному розчиненню отриманого фериту, 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.

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. Проведений рентгенофазовий аналіз показав, що кінцевий продукт містить наступні фази, %: Fe_xZn_yCu_zO₄-87, Na₂SO₄-4, CuO-9. Розмір частинок фериту дорівнює 14 нм. Оксидний склад твердої фази, що отримано, до магнітної сепарації фериту, розраховують за результатами елементного аналізу. Масовий вклад оксидів елементів становить, %: Na₂O-2,81; Fe₂O₃-70,77; CuO-10,62; ZnO-14,19; SO₃-1,61. Порівняння результатів мінерального та оксидного складу зразків дозволяє розрахувати співвідношення міді та цинку в отриманому фериті після його промивання водою. При розрахунку враховують кількості вільних фаз CuO, Cu₂O і Fe₂O₃. Загальна формула фериту Zn_{0.875}Cu_{0.1}Fe_{4.42}O₄ при відношенні Fe/(Zn+Cu)=4,53.

Приклад 6. Стосується отримання 20-25 % розчину натрій гідроксиду на стадії поділу осаду і фільтрату декантацією. Фільтрат, що отримано після магнітної сепарації фериту і відділення осаду, містить 48-50 г/л іонів Na^+ , що недостатньо для його повернення до технологічного процесу. Тому лужний розчин натрій гідроксиду корегують кристалічним NaOH до значень

5

необхідних технологічним регламентом, і повертають до технологічного процесу. Таким чином, поряд з отримання нанорозмірних мідно-цинкових феритів та осадженням важких металів відбувається регенерація луку з одночасним створенням замкнутих технологічних циклів по розчину натрій гідроксиду.

Приклад 7. Стосується властивостей фериту як фотокаталізатора і сорбента Отриманий

10

ферит має характеристики, що зумовлюють можливість прояву ним фотокаталітичної та сорбційної активності: відповідним мінеральним складом, нанокристалічністю, суперпарамагнітними властивостями, наявністю у складі напівпровідників ZnO , $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, n-типу та CuO р-типу та відповідним напівпровідником питомим опором 2232 Ом·м. Процес знебарвлення розчину МВ феритом при співвідношенні "ферит:МВ"=1000 незначно сповільнюється у темряві (фіг. 1, крива 1) та при опроміненні УФ у порівнянні з проведенням процесу при опроміненні видимим світлом (фіг. 1, крива 2). Це свідчить про можливість протікання фотокаталітичної реакції в області видимого світла.

Фотокаталітичні і сорбційні властивості обумовлюють швидке зниження концентрації органічних барвників метилвіолету МВ (фіг. 2), метиленового синього МС (фіг. 3), Конго червоного КЧ (фіг. 4) в розчинах з початкової концентрацією барвників 0,01 г/л (об'єм розчину 100 мл) у часі при різних наванженнях фериту. Максимальна сумарна ефективність знебарвлення за рахунок фотокаталітичного ефекту і сорбції барвника феритом за 5 годин зареєстрована при очистці вод від МВ. При різних масових співвідношеннях "МВ:ферит" ефективність знебарвлення складає 85-99 %. Фотокаталітична активність проявляється феритом у перші години контакту з розчинами барвників. У часі вона зменшується при екрануванні поверхні фериту шарами барвників, які спостерігаються візуально. Через кілька годин переважним процесом стає адсорбція барвників.

15

20

25

Приклад 8. 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. 5). 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.

30

35

Схема способу отримання мідно-цинкового фериту при очищенні відпрацьованих сульфатних мідно-цинкових розчинів представлена на фіг. 6. Після процесу обробки латуні відпрацьований сульфатний мідно-цинковий електроліт з ємності 1 направляють на перший 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 реактора з ємності 5 направляють розчин натрію гідроксиду. Для контролю і коригування рН суміші з реактора 2 відбирають проби за допомогою пробовідбірника 6. Для проведення процесу феритизації з ємності 7 подають кисень до реактора 2. Після закінчення стадії феритизації ферит видаляють з рідкої фази за допомогою постійного магніту 8, промивають малим об'ємом води з резервуара 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 натрій гідроксидом з резервуара 13 і направляють до нового технологічного циклу в ємність 6.

40

45

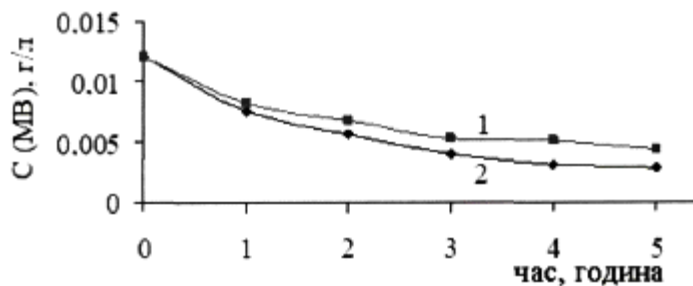
50

Пропонований спосіб отримання нанорозмірного мідно-цинкового фериту з властивостями фотокаталізатора, сорбента і суперпарамагнетика 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 фотокаталізатора, сорбента і суперпарамагнетика, оптимізація технологічних параметрів, простота здійснення, високі швидкості хімічних перетворень на стадіях технологічного процесу, маловідхідність, очищення електроліту від іонів важких металів до норм ГДК для вод господарсько-питного призначення.

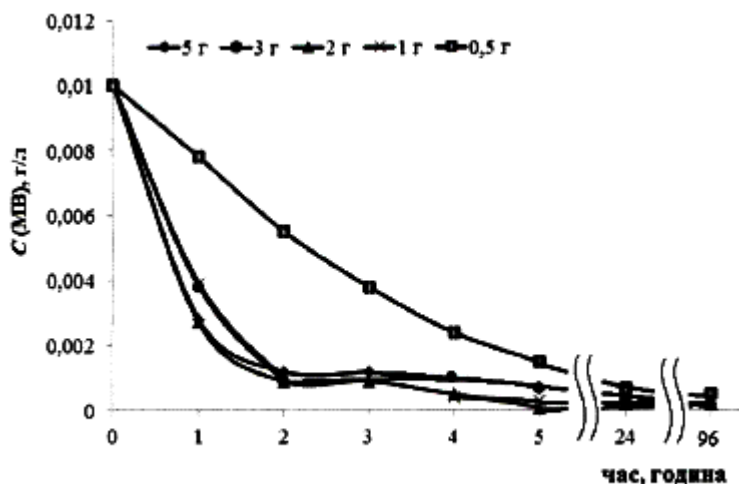
55

ФОРМУЛА КОРИСНОЇ МОДЕЛІ

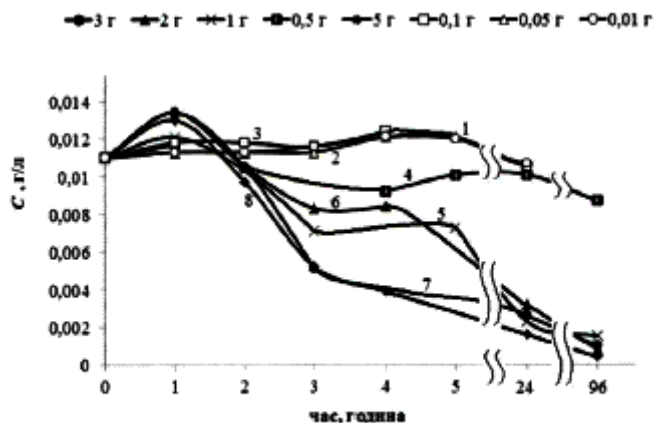
- Спосіб отримання мідно-цинкового фериту для очистки стічних вод від органічних барвників, що включає змішування мідно-цинкових розчинів при нагріванні з водорозчинною сіллю $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ і розчином лугу NaOH до pH 10-10,5, який відрізняється тим, що суміш нагрівають до температури 60-65 °С, реагент $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ вводять у співвідношенні $\Sigma \text{Me}^{2+}:\text{Fe}^{2+}=1:2,5$, вводять в суміш окисник при насиченні киснем протягом 3 годин, 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.



Фіг. 1



Фіг. 2



Фіг. 3

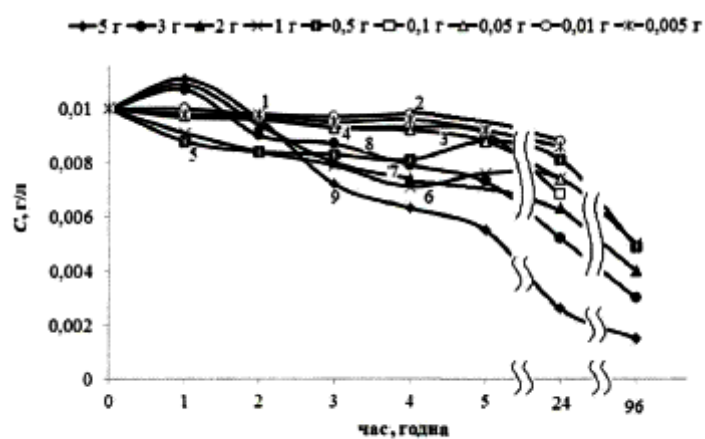


Fig. 4

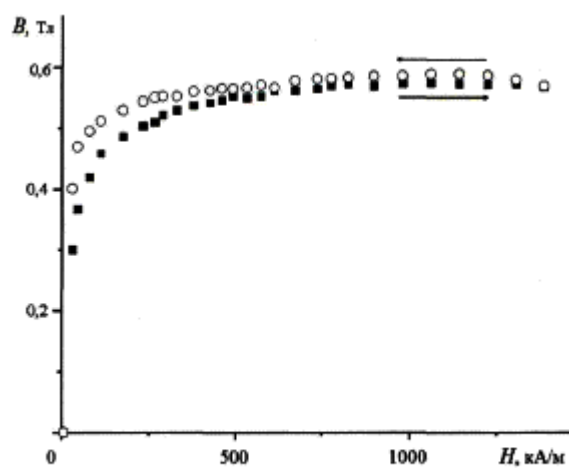


Fig. 5

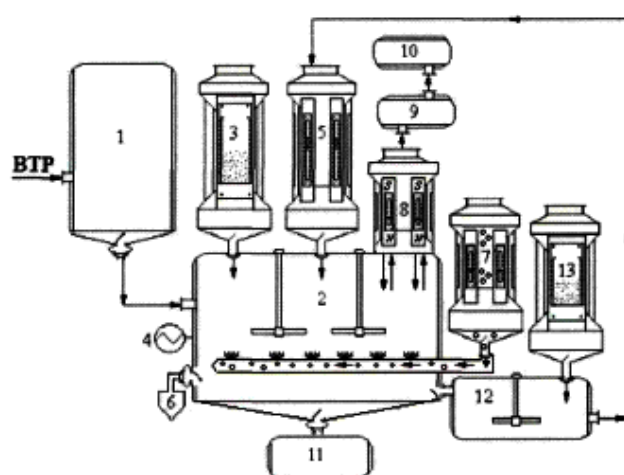


Fig. 6