



УКРАЇНА

(19) **UA** (11) **130015** (13) **C2**
(51) МПК

B01J 20/06 (2006.01)
C02F 1/28 (2023.01)
C02F 1/58 (2023.01)
C02F 101/30 (2006.01)
C02F 103/14 (2006.01)
C02F 103/30 (2006.01)

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

(12) ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА ВІНАХІД

- (21) Номер заявки: **а 2021 07660**
- (22) Дата подання заявки: **28.12.2021**
- (24) Дата, з якої є чинними права інтелектуальної власності: **16.10.2025**
- (41) Публікація відомостей про заявку: **28.06.2023, Бюл.№ 26**
- (46) Публікація відомостей про державну реєстрацію: **15.10.2025, Бюл.№ 42**
- (72) Винахідник(и):
**Хоботова Еліна Борисівна (UA),
Даценко Віта Василівна (UA),
Христенко Інна Василівна (UA)**
- (73) Володілець (володільці):
**ХАРКІВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ
АВТОМОБІЛЬНО-ДОРОЖНІЙ
УНІВЕРСИТЕТ,**
вул. Ярослава Мудрого, 25,
м. Харків, 61002 (UA),
Хоботова Еліна Борисівна,
вул. Академіка Павлова, 311, кв. 148,
м. Харків, 61168 (UA),
Даценко Віта Василівна,
вул. Терехівська, 24, кв. 11,
м. Харків, 61093 (UA),
Христенко Інна Василівна,
Фесенковський в'їзд, 12, кв. 4,
м. Харків, 61001 (UA)

- (56) Перелік документів, взятих до уваги експертизою:
МАНТО Т. К. Citric acid functionalized magnetic ferrite nanoparticles for photocatalytic degradation of azo dye / T. K. MAHTO et al. // Journal Nanosci and Nanotechnol. 2014. Vol. 14. №1-8. P. 1-9
ZAHARIEVA K. Preparation, characterization and application of nanosized copper ferrite photocatalysts for dye degradation under UV irradiation / K. ZAHARIEVA et al. // Materials Chemistry and Physics. 2015. Vol. 160. P. 271-278
US 4193866 A, 18.03.1980
UA 28438 A, 16.10.2000
UA 80384 C2, 10.09.2007
UA 31913 U, 25.04.2008
UA 82360 U, 25.07.2013
UA 143773 U, 10.08.2020
SU 1836299 A3, 23.08.1993
US 2016185615 A1, 30.06.2016
CN 107376993 A, 24.11.2017
WO 2015/059503 A1, 30.04.2015
КНОВОТОВА Е. В. Adsorption of organic dyes on metallurgical slag of Fe-Ni alloy production / E. B. КНОВОТОВА et al. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2020. Vol. 63. №8. P. 103-108
TSVETKOV M. P. Photocatalytic activity of nanostructure zinc ferrite-type catalysts in degradation of Malachite green under UV-light / M. P. TSVETKOV et al. // Bulgarian Chemical Communications. 2015. Vol. 47. №1. P. 354-359
ГРАЙВОРОНСЬКА І. В. Забезпечення екологічної безпеки при використанні металургійних шлаків в адсорбційних технологіях очистки вод: автореф. дис. на здоб. наук. ступ. канд. техн. наук: 21.06.01 / Сум. держ. унів. Суми, 2014. 29 с.
AJORMAL F. Zinc Ferrite Nanoparticles in Photo-Degradation of Dye: Mini-Review / F. AJORMAL et al. // Journal of Chemical Reviews. 2020. Vol. 2. Issue 2. P. 90-102

(54) СПОСІБ ОЧИСТКИ ЗАБАРВЛЕНИХ СТИЧНИХ ВОД ПРИ ФОТОКАТАЛІТИЧНИХ ПЕРЕТВОРЕННЯХ

(57) Реферат:

Винахід належить до галузі охорони навколишнього середовища і може бути використаний при фарбуванні тканин, технологіях очищення стічних вод від органічних сполук, сорбційних процесах і каталітичних перетвореннях. Спосіб очистки стічних вод від органічних барвників метилвіолету та Конго червоного включає їх сорбцію та фотокаталітичне розкладання. Використовують мідно-цинковий ферит складу $Zn_{2,28}Cu_{1,6}Fe_{7,23}O_4$. Процес проводять у

UA 130015 C2

стаціонарних умовах при розсіяному видимому світлі протягом до 5 годин при масовому співвідношенні ферит:барвник - 500 і більше. Очищену воду повертають у початковий технологічний цикл. Технічний результат: забезпечення високої швидкості та ефективності очищення, маловідходність та ресурсозбереження процесу за рахунок поєднання сорбційних та фотокаталітичних властивостей фериту, а також повернення очищеної води в технологічний цикл.

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

Відомо спосіб очистки [U.S. Patent 4,193,866 Ferrite flocculating system George M. J. Slusarczuk, Ronald E. Brooks. Date of Patent: Mar 18, 1980] водної суспензії шляхом видалення з неї щонайменше 60 % завислих частинок, що включає суспендування порошку магнітного фериту загальної формули Fe_2O_3MeO , що містить залізо як основний компонент. Розмір частинок знаходиться в межах від 200 Å до 100 мкм. До системи додатково вводять флокулянт (0,01-1 частини поліетиленіміну на 100 частин води), який сприяє утворенню при флокуляції спільної щільної суміші з її подальшим осадженням та відділенням осаду. Основними недоліками способу-аналогу є широке варіювання розміру частинок фериту, що може суттєво впливати на характеристики процесу очищення та додаткові витрати на введення флокулянту.

Відомо спосіб [Mahto TK, Roy A, Sahoo B, Sahu SK (2015) Citric acid nationalized magnetic ferrite nanoparticles for photocatalytic degradation of azo dye. J. Nanosci. Nanotechnol. 15:273-280] фотокаталітичного розкладання компонента промислових стічних вод азобарвника метилоранжу (МО) за допомогою наночастинок магнітних феритів Fe_3O_4 , $MnFe_2O_4$, $ZnFe_2O_4$, що синтезовані методом співосадження, функціоналізованих лимонною кислотою та висушених у вакуумі. Фотокаталітичну деградацію МО (концентрація водного розчину 20 мг/л) проводять при сонячному опроміненні та масовому співвідношенні ферит: МО=30. Основними недоліками способу-аналогу є витрати на введення лимонної кислоти, наявність вакуумного сушіння реагенту та залежність процесу від інтенсивності сонячного опромінення.

Найбільш близьким до пропонованого винаходу є спосіб очищення водного розчину від барвника малахітового зеленого за рахунок сорбції та фотокаталітичного розкладання при використанні феритного матеріалу складу $Cu_{0,25}Fe_{2,75}O_4$ [Zaharieva K, Rives V, Tsvetkov M, Cherkezova-Zheleva Z, Kunev B, Trujillano R, Mitov I, Milanova M (2015) Preparation, characterization and application of nanosized copper ferrite photocatalysts for dye degradation under UV irradiation. Mater. Chem. Phys. 160:271-278]. Спосіб здійснюють у 10^{-5} М водному розчині малахітового зеленого при масовому співвідношенні ферит:барвник - 278. Після 30-хвилинного "темного" періоду (для встановлення рівноваги процесу сорбції) систему висвітлюють УФ-лампю при безперервному магнітному перемішуванні суспензії (350 хв^{-1}) та барботування повітрям (45 л/год.). Цей спосіб дозволяє забезпечити високий рівень очищення стічних вод за рахунок великої кількості адсорбованого барвника малахітового зеленого та фотокаталітичної активності нанорозмірного порошку фериту міді. Основними недоліками прототипу є залежність параметрів процесу очищення від послідовності видів опромінення суміші, що реагує, а також енерговитрати на магнітне перемішування суспензії і барботування повітрям.

В основу винаходу поставлена задача забезпечення розробки енергоефективного та маловідходного способу очищення стічних вод від органічних барвників метилвіолету та Конго червоного, який би забезпечував високу швидкість та ефективність очищення за рахунок поєднання процесів сорбції та фотокаталітичного розкладання при використанні специфічного мідно-цинкового фериту.

Поставлена задача вирішується тим, що у способі очистки забарвлених стічних вод, який включає сорбцію і фотокаталітичне розкладання барвників, згідно з винаходом, для очищення стічних вод від органічних барвників метилвіолету та Конго червоного використовують мідно-цинковий ферит складу $Zn_{2,28}Cu_{1,6}Fe_{7,23}O_4$, причому процес очищення проводять у стаціонарних умовах при розсіяному видимому світлі протягом до 5 годин при масовому співвідношенні ферит:барвник - 500 і більше, з поверненням очищених вод у початковий технологічний цикл.

Вибір оптимальних умов кожної стадії ілюструється прикладами.

Приклад 1. Стосується реалізації властивостей фериту у процесі очищення водних розчинів від барвників МВ, МС та КЧ. Ферит $Zn_{2,28}Cu_{1,6}Fe_{7,23}O_4$ отриманий співосадженням сульфатів міді, цинку та заліза (III) у лужному середовищі (рН 10-10,5) при введенні Na_2SO_3 з одночасним насиченням киснем O_2 . Ферит має властивості, що зумовлюють його сорбційні та фотокаталітичні характеристики: мінеральним складом, присутністю у складі напівпровідників п-типу ZnO , $\gamma\text{-}Fe_2O_3$ і р-типу CuO , наявністю гідроксильних груп як поверхневих функціональних груп, нанорозмірністю частинок (7-8 нм) і суперпарамагнітними властивостями при питомій магнітній індукції насичення 6 етм/г.

Сорбційні та фотокаталітичні властивості фериту $Zn_{2,28}Cu_{1,6}Fe_{7,23}O_4$ зумовлюють швидке зменшення концентрації МВ (фіг. 1), МС і КЧ у часі для проведення процесу у стаціонарних умовах з різними масовими співвідношеннями п ферит:барвник. Швидкість очищення розчинів від барвників феритним матеріалом відбувається у перші години контакту з розчинами барвників (до 5 годин). Для цього інтервалу часу вивели кінетичні рівняння процесу очищення

та розраховували періоди напівперетворення барвників $\tau_{1/2}$. Кінетика процесу описується експоненціальними законами для реакцій першого порядку щодо окремих барвників (t - час, у год):

5 $MB - C = 10 e^{-0,2t}$, мг/л; $\tau_{1/2} = 3,39$ год;

$KCh - C = 10 e^{-0,09t}$, мг/л; $\tau_{1/2} = 7,9$ год.

У часі швидкість процесу зменшується при екрануванні поверхні фериту шаром барвників.

Приклад 2. Стосується ефективності E очистки розчинів від барвників та питомої маси перетворених барвників, які розраховуються за формулами:

$$E = \frac{(C_0 - C_x)100}{C_0}, \%$$

(1)

10 $a = \frac{(C_0 - C_x)V}{m}$, мг/г, (2)

де: C_0 - початкова концентрація барвників у розчині, 10 мг/л; C_x - концентрація барвників у певний момент часу (5 годин), мг/л; V - об'єм розчину, л; m - маса фериту, г.

Ферит ефективно працює як фотокаталізатор та сорбент при масових співвідношеннях $n = \text{ферит:барвник} \geq 500$ (точка перетину кривих $E-n$ і $a-n$) (фіг. 2). А саме, при проведенні процесу очищення розчинів протягом 5 годин оптимальне значення η дорівнює для барвників: MB - 780 (702-858), KCh - 780 (702-858). Найбільша ефективність очищення E від барвника MB складає 92 % при $a = 1,78$ мг/г. При очищенні від KCh - $E = 58$ % і $a = 0,9$ мг/г.

Приклад 3. Стосується реалізації фотокаталітичних перетворень органічних барвників. Залишковий вміст барвників може бути пов'язаний з присутністю стабільних фрагментів молекул барвників, що утворилися при фото деградації, а також безбарвних форм для окислювально-відновного індикатора MC, який може переходити в безбарвні відновлені форми. Спектр поглинання початкового розчину MC ($C=0,01$ г/л) (фіг. 3, крива 1) та знебарвленого після контакту з феритом (фіг. 3, крива 2) показали суттєві відмінності. Спектр розчину MC до контакту з феритом характеризується поглинанням у видимій ділянці спектра 610 нм та 700 нм, що пов'язано з наявністю в розчині забарвлених окислених форм. На спектрі розчину після фотодеградації зареєстровано поглинання в короткохвильовій ділянці 250 нм, що може бути пов'язане з наявністю відновленої безбарвної форми або появи продуктів деградації MC.

Приклад 4. Стосується міцності зв'язування барвників при сорбції та процесів десорбції. Ферит, що пройшов процес очищення стічних вод від барвників MB та KCh, витримували в дистильованій воді протягом 32 діб. Концентрація десорбованого MB дорівнює 9,1 % від кількості барвника, що видалено з розчину, а KCh - 2,1 %, що свідчить про міцні сорбційні зв'язки.

Приклад 5. Стосується варіювання параметрів процесу очищення розчинів MB, MC та KCh за збереження високої E . Експериментальна база даних кількісних параметрів процесу дозволяє математично описати очищення розчинів від органічних барвників з використанням пакета прикладних програм MATLAB та його підсистеми Toolbox з отриманням рівнянь регресії кількісних характеристик очищення від параметрів процесу з побудовою відповідних графічних залежностей. Методом найменших квадратів виведено рівняння регресії залежності E від двох експериментальних факторів n і τ одночасно. Коефіцієнти рівнянь отримані з 95 %-ою ймовірністю.

Графічні залежності $E-n-\tau$ та рівняння регресії процесів очищення розчинів від барвників, MB (фіг. 4):

$$E = 14,56 + 3,928\tau + 0,04291n - 0,2224\tau^2 + 0,001734\tau n - 1,883 \cdot 10^{-5}n^2 - 1,068 \cdot 10^{-5}\tau^2 n - 1,838 \cdot 10^{-7}\tau n^2 + 2,191 \cdot 10^{-9}n^3, (3)$$

KCh (фіг. 5)

45 $E = 26,14 + 0,9425\tau + 0,00983n - 0,01108\tau^2 + 0,0001192\tau n - 7,53210^{-6}n^2 + 1,477 \cdot 10^{-7}\tau^2 n - 2,14 \cdot 10^{-9}\tau n^2 + 9,911 \cdot 10^{-10}n^3, (4)$

дозволяють розраховувати ефективність процесу в будь-який момент часу та розширити межі оптимальних параметрів очищення розчинів η та τ , яким відповідають екстремуми поверхонь $E-n-\tau$.

50 Схема способу очистки забарвлених стічних вод при фотокаталітичних перетвореннях представлена на фіг. 6. З технологічного циклу 1 стічні води, що містять органічні барвники, за допомогою дозатора 2 і насоса 3 подають до резервуара 4 для очистки. Попередньо синтезований мідно-цинковий ферит аналізують на наявність технічно корисних властивостей 5, а потім подають з резервуара 6 за допомогою дозатора 7 до резервуара 4. У перші хвилини стічні води і ферит перемішують за допомогою мішалки 8 до створення суспензії. У наступний інтервал часу процес проводять у стаціонарному режимі. Після закінчення очищення воду за

допомогою насоса 9 направляють у технологічний цикл 1. Відпрацьований феритний матеріал направляють на утилізацію.

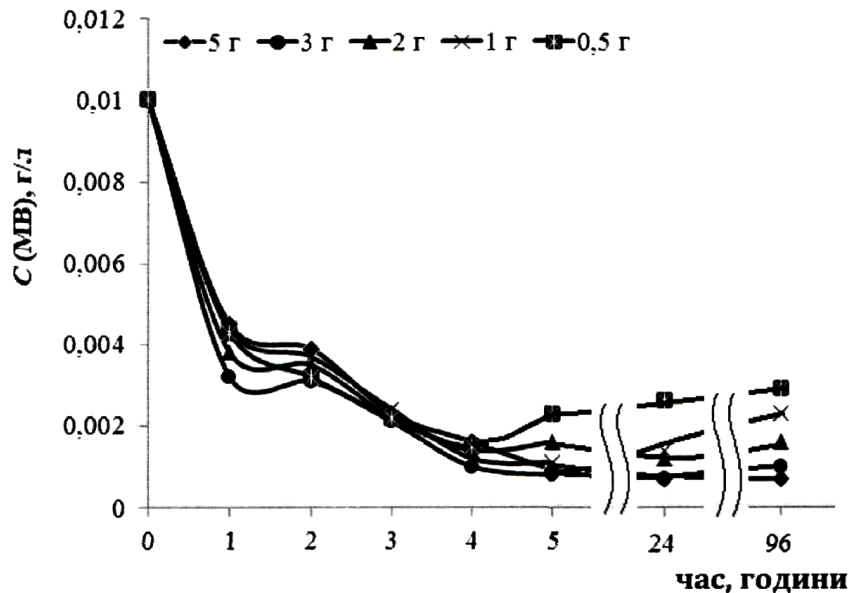
Пропонований спосіб очистки забарвлених стічних вод при фотокаталітичних перетвореннях має такі переваги: забезпечення високої швидкості та ефективності очищення розчинів від органічних барвників за рахунок протікання їх фотокаталітичного розкладання та сорбції, маловідходність та ресурсозбереження процесу очищення при поверненні до технологічного циклу великих об'ємів води, що очищено до норм ГДК для вод господарсько-питного призначення проведення процесів, енергозбереження.

10

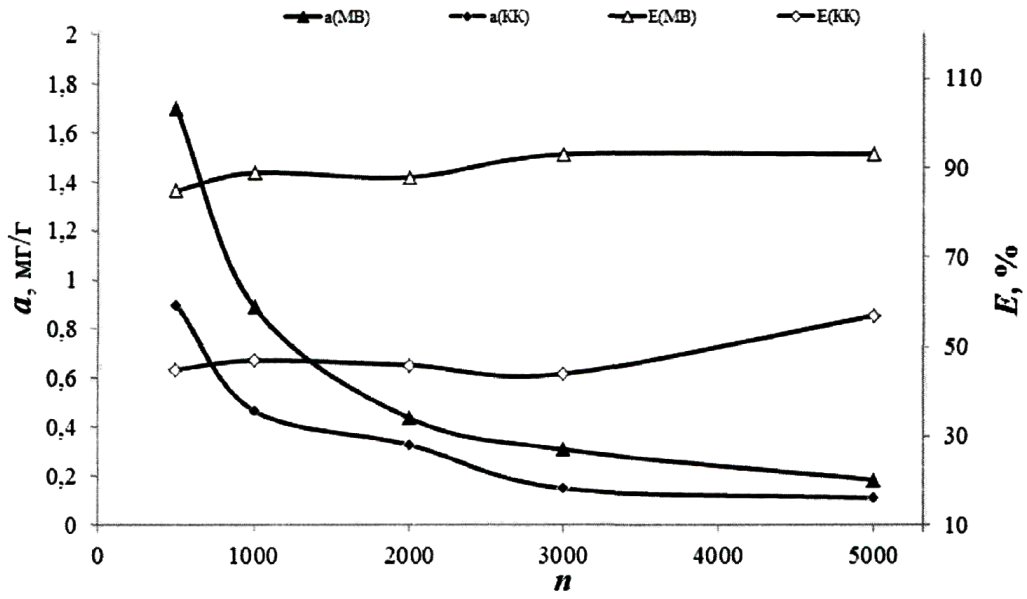
ФОРМУЛА ВИНАХОДУ

Спосіб очистки забарвлених стічних вод при фотокаталітичних перетвореннях, що включає проведення процесів сорбції і фотокаталітичного розкладання барвників при використанні мідьвмісного фериту, який **відрізняється** тим, що стічні води очищують від органічних барвників метилфіолету та Конго червоного за допомогою мідно-цинкового фериту складу $Zn_{2,28}Cu_{1,6}Fe_{7,23}O_4$, процес очищення проводять у стаціонарних умовах при розсіяному видимому світлі протягом до 5 годин при масовому співвідношенні ферит:барвник - 500 і більше, з поверненням очищених вод у початковий технологічний цикл.

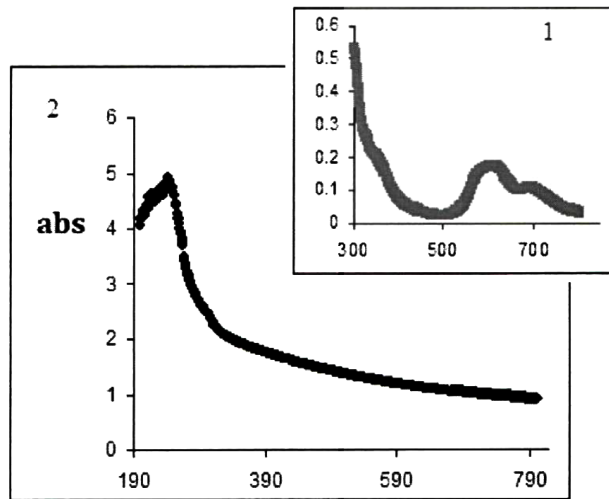
15



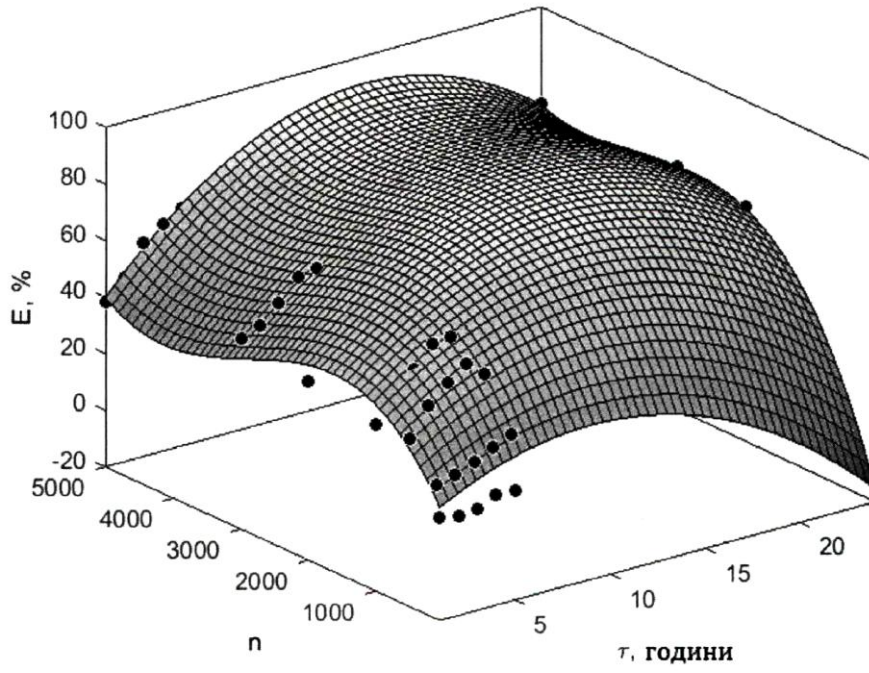
Фіг. 1



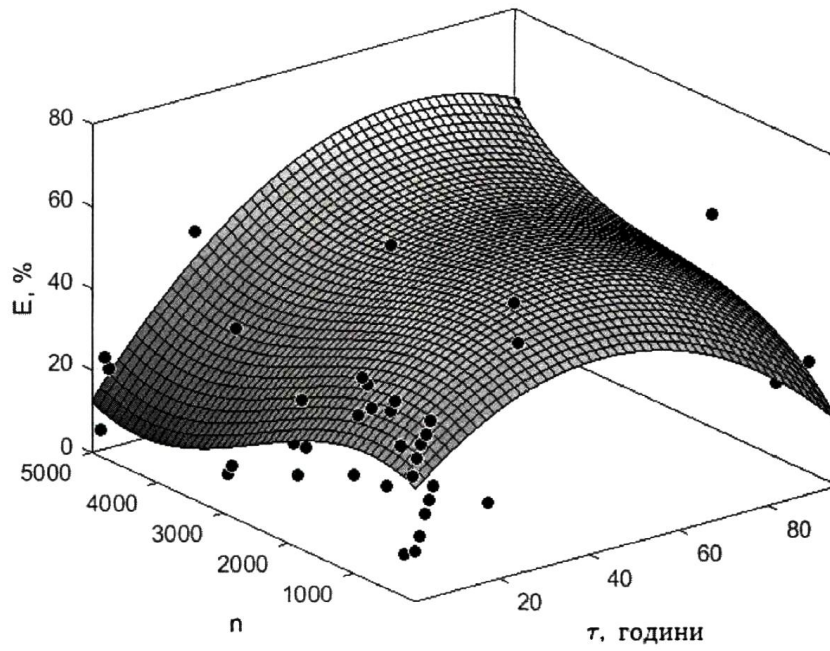
Фиг. 2



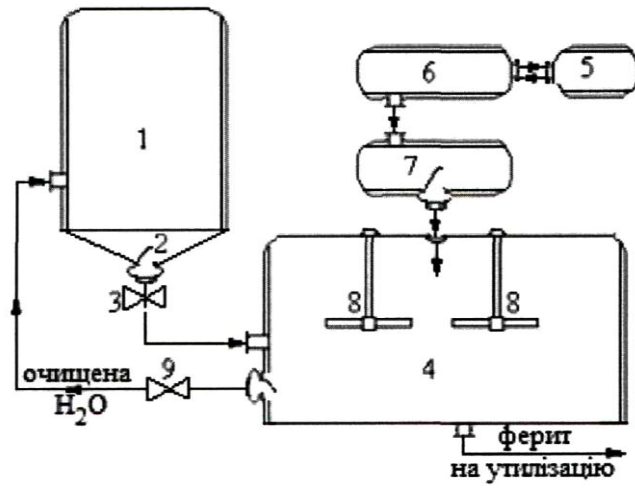
Фиг. 3



Фиг. 4



Фиг. 5



Фіг. 6