



УКРАЇНА

(19) **UA** (11) **156580** (13) **U**
(51) МПК (2024.01)
C01G 49/00
C02F 11/14 (2019.01)
C02F 101/20 (2006.01)

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

(12) ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА КОРИСНУ МОДЕЛЬ

(21) Номер заявки: u 2024 00766	(72) Винахідник(и): Хоботова Еліна Борисівна (UA), Даценко Віта Василівна (UA)
(22) Дата подання заявки: 15.02.2024	(73) Володілець (володільці): ХАРКІВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ АВТОМОБІЛЬНО-ДОРОЖНІЙ УНІВЕРСИТЕТ, вул. Ярослава Мудрого, 25, м. Харків, 61002 (UA)
(24) Дата, з якої є чинними права інтелектуальної власності: 11.07.2024	(74) Представник: Азарова Алла Володимирівна
(46) Публікація відомостей про державну реєстрацію: 10.07.2024, Бюл.№ 28	

(54) КОМБІНОВАНИЙ СИНТЕЗ ВИСОКОЕФЕКТИВНОГО НАНОКОМПОЗИТНОГО ФЕРИТНОГО СОРБЕНТУ ДЛЯ ОЧИСТКИ МІДЬВІСНИХ ВОД

(57) Реферат:

Комбінований синтез високоефективного нанокompозитного феритного сорбенту для очистки мідьвісних вод включає змішування розчинів, що містить іони важких металів при нагріванні з сіллю Fe(III) і розчином лугу NaOH, промивання осадів феритів водою, їх сушіння і подальше використання як сорбентів іонів Cu(II). Процес феритизації проводять при використанні відпрацьованих стічних вод гальванічного виробництва з концентраціями іонів 0,25 М Cu(II) + 0,25 М Zn(II) як виробничої сировини методом співосадження з кристалічною сіллю Fe₂(SO₄)₃ (1 М), при нагріванні до температури 60 °С, корегуванням 25 % розчином лугу NaOH до рН 9-10,5, введенням реагенту Na₂SO₃ (0,3 М) з витримкою 10 хв за температури 62-67 °С. Здійснюють барботажа кисню повітря з отриманням феритного композиту з основними компонентами - феритом Fe_xZn_yCu_zO₄ і гематитом α-Fe₂O₃, який використовують як сорбент іонів Cu(II) з відпрацьованих технологічних розчинів з поверненням великих об'ємів води в технологічний цикл. При цьому сорбційну обмінну ємність феритного композиту розраховують за рівнянням залежно від рівноважної концентрації іонів Cu(II): $COE = (1,747 - 0,5581C_p)^{-0,7046}$.

UA 156580 U

Корисна модель належить до галузі охорони навколишнього середовища і може бути використана в технологіях очистки стічних вод гальванічного виробництва від іонів металів.

Відомий спосіб одностадійного синтезу стабільного суперпарамагнітного колоїду нанострижнів цинкового фериту у воді [Kmita A., Lachowicz D., Żukrowski J., Gajewska M., Szczerba W., Kuciakowski Ju., Zapotoczny S., Sikora M. One-step synthesis of long term stable superparamagnetic colloid of zinc ferrite nanorods in water. *Materials*, 2019. - Vol. 12, Iss. 7. - № 1048. DOI: 10.3390/ma12071048]. Згідно зі способом наночастинки бінарного фериту $ZnFe_2O_4$ співосаджують з розчинів $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ і $ZnCl_2$ при молярному співвідношенні 2:1, як осаджувач використовують водний розчин 1,5 M NaOH, отриману дисперсію наночастинок охолоджують і очищують магнітною сепарацією за допомогою сталеві сітки, зануреної в суспензію і підключеної до постійного магніту. Після промивання отримують стабільний колоїд з нанострижнями цинкового фериту.

Недоліками способу є проведення синтезу в хлоридному середовищі, що ускладнює процес промивання продукту і зменшує його водостійкість, а також тривалість процесу (6 год.).

Відомий спосіб синтезу композитів складу $Zn_{(1-x)}Cu_xFe_2O_4$ ($x=0; 0,25; 0,50; 0,75$) гідротермальним методом при взаємодії цинк ацетату, купрум(II) нітрату, ферум(III) нітрату і натрій гідроксиду за pH 10 і температури 180 °C протягом 40 годин з послідовним промиванням, висушуванням осаду у вакуумній печі за температури 70 °C [Shwetambaram, Anuj J., Vakil. Synthesis of Zinc-Copper Nano-Ferrite and Characterization of their Structural, Electrical and Magnetic Behaviors. *International Journal of ChemTech Research*, 2014. - Vol. 6. - № 3. - P. 2207-2209]. Недоліками способу є тривалість (40 годин) і висока температура гідротермальної стадії, використання солей Cu(II), Zn(II) і Fe(III) з різними аніонами, що ускладнює процес відмивання фериту.

Найближчим аналогом корисної моделі є спосіб синтезу ефективного магнітного нанокompозиту на основі фериту для адсорбції іонів Cu(II) і Zn(II) із забруднених вод [Hanap A. Ahmed, Mona S. S. Soliman, Sahar A. Othman. Synthesis and Characterization of Magnetic Nickel Ferrite-Modified Montmorillonite Nanocomposite for Cu (II) and Zn (II) Ions Removal from Wastewater. *Egypt. J. Chem.*, 2021. - Vol. 64, Iss. 10. - P. 5627-5645. DOI: 10.21608/EJCHEM.2021.69597.3527]. Згідно зі способом нанокompозит синтезують співосадженням механохімічно модифікованого монтморилоніту (MMT) з нітратами Ni(II) і Fe(III) (молярне співвідношення $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O : Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O = 1: 2$) за 40 °C і додавання розчину натрій гідроксиду (1 моль/л) з отриманням $NiFe_2O_4$ -Mod MMT. Осад відокремлюють магнітним полем і промивають багаторазово теплою дистильованою водою для видалення іонів Na^+ . Нанокompозит отримують після сушіння осаду при 105 °C протягом 4 годин. Максимальна ефективність адсорбції складає 99,23 % та 91,67 % іонів Cu(II) і Zn(II) відповідно, при сорбційній ємності нанокompозиту 3 мг/г.

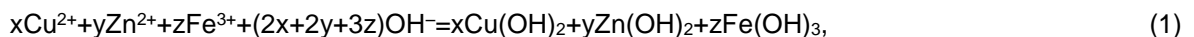
Недоліками найближчого аналога є багатостадійність процесу, відсутність додаткової стабілізації монтморилоніту, що може привести до утворення суспензії глини, низька величина сорбційної ємності отриманого сорбенту, можливість його використання в розведених розчинах Cu(II) і Zn(II) (до 6 мг/л).

В основу корисної моделі поставлена задача розширення сировинної бази та спрощення процесу отримання нанорозмірного магнітного композиту з властивостями сорбенту з високою сорбційною ємністю та швидкістю сорбції при розширенні концентраційного інтервалу іонів Cu(II) в розчині і масового відношення "феритний композит: Cu", створення математичної моделі процесу сорбції, повернення в технологічний процес очищених вод.

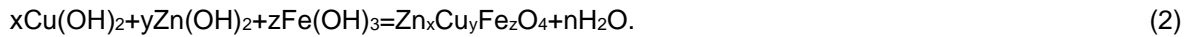
Поставлена задача вирішується тим, що комбінований синтез вискоєфективного нанокompозитного феритного сорбенту для очистки купрумвмісних вод проводять феритизацію відпрацьованих стічних вод гальванічного виробництва, що містять іони Cu(II) і Zn(II), при співосадженні з кристалічною сіллю Fe(III) за нагрівання, корегуванні суміші розчином лугу, введенні реагенту Na_2SO_3 , термічній витримці з подальшим насиченням киснем, сепарації осаду, його промивання водою і висушуванні, феритний композит використовують як сорбент іонів Cu(II) з поверненням в технологічний процес очищених вод.

Вибір оптимальних умов кожної стадії ілюструється прикладами.

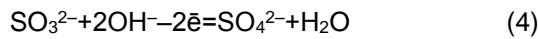
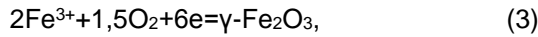
Приклад 1. Стосується проведення процесу феритизації відпрацьованих стічних вод гальванічного виробництва з концентраціями іонів 0,25 M Cu(II) + 0,25 M Zn(II) (сумарно 0,5 M) як виробничої сировини методом співосадження з кристалічною сіллю $Fe_2(SO_4)_3$ (1 M) при нагріванні до температури 60 °C, корегуванням 25 % розчином лугу NaOH до pH 9-10,5 з утворенням суміші гідроксидів металів



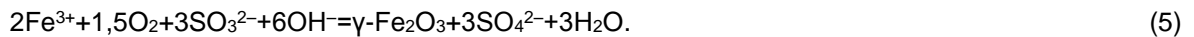
і подальшим синтезом тернарного фериту



Для підвищення повноти феритизації при реагуванні не залучених у перший процес іонів Fe(III) використовують побічний процес з утворенням $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ для цього вводять в суміш реагент Na_2SO_3 (0,3 М), витримують 10 хв за температури 62–67 °С, потім барботують кисень O_2 повітря на протязі 5,5 год. для здійснення перетворень



або сумарно



Отриманий осад відділяють декантацією з наступним промиванням водою (30-40 °С) і висушуванням за 100 °С.

Приклад 2. Стосується складу отриманого феритного композиту після стадії промивання. Проведений рентгенофазовий аналіз показав (таблиця 1), що феритні композити включають фази фериту $\text{Fe}_x\text{Zn}_y\text{Cu}_z\text{O}_4$ і гематиту $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ з сумарним вкладом 57 %. Кристалічна структура фериту кубічна типу шпінелі (таблиця 1). На фіг. 1 наведено зразок феритного композиту при збільшенні в 2000 разів. Домішки, що залишилися, Na_2SO_4 і FeSO_4 , не містять Cu(II) і Zn(II). Розчинення цих сполук не критично при використанні феритних композитів як сорбентів.

Таблиця 1

Результати рентгенофазового аналізу феритного композиту

Фаза, кристалографічна група	Масова частка, %	Середній розмір кристалітів, нм
Na_2SO_4 , Fddd	39	182
Шпінель $\text{Fe}_x\text{Zn}_y\text{Cu}_z\text{O}_4$, Fd3m	20	7
$\text{FeSO}_4(\text{H}_2\text{O})$, C2/c	4	33
$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, R-3c	37	2

Приклад 3. Стосується фізичних властивостей одержаних фаз фериту і гематиту. Ферит і гематит характеризуються нанокристалічністю з розміром кристалітів відповідно 7 і 2 нм (таблиця 1). Дані ферумвмісні фази мають магнітні властивості. Питому намагніченість частинок феритного композиту (σ) перевіряють методом Фарадея на балістичному магнітометрі. Зміна питомої намагніченості для зразка феритного композиту наведена на фіг. 2 при зростанні та спаданні напруженості магнітного поля H, кЕ (1 Е = 79,58 А/м). Ферити в нульовому магнітному полі мають нульову магнітну індукцію. S-форма залежності σ -H (фіг. 2) вказує на суперпарамагнітну поведінку частинок феритного композиту з нанорозмірними параметрами. Відсутність петлі гістерезису пов'язана з тим, що розміри частинок менше граничного значення, при якому утворюється доменна структура. Наявність однодомених частинок обумовлює суперпарамагнетизм. Питома намагніченість насичення дорівнює 3,3 етм/г (1 етм = 10^{-9} Гн).

Питомий опір порошкового зразка феритного композиту проводять за постійним струмом двоелектродним методом. Величина питомого опору $\rho_{\text{пит}} = 2206$ Ом·м, що відповідає інтервалу значень для напівпровідників $\rho_{\text{пит}} = 10^{-5}$ - 10^{16} Ом·м.

Нанокристалічність, магнітні та електричні властивості компонентів матеріалу: фериту $\text{Fe}_x\text{Zn}_y\text{Cu}_z\text{O}_4$ і гематиту $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, обумовлюють прояв сорбційної активності феритним композитом.

Приклад 4. Стосується сорбційних властивостей феритного композиту. Ефективні сорбційні властивості феритного композиту зумовлюють швидку кінетику та різке зменшення концентрації іонів Cu(II) у часі при різних відношеннях мас феритних композитів та іонів Cu(II) у розчині (n) та проведенні сорбції в стаціонарному режимі. На фіг. 3 наведено приклад сорбційного видалення іонів Cu(II) з розчину з досить високою концентрацією іонів Cu(II) ($C_0 = 1$ г/л) у вигляді залежності C від часу (τ) при n: 1-20; 2-10; 3-5; 4-2; 5-1. В таблиці 2 наведено залежності ефективності

сорбції E та сорбційної обмінної ємності COE від τ і n. Показники сорбції E й COE розраховують за формулами:

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

(6)

$$COE = \frac{(C_0 - C_x)V}{m}, \text{мг/г}$$

(7)

5

де: C_0 - вихідна концентрація іонів Cu(II) у розчин, мг/л;
 C_x - концентрація іонів Cu(II) у певний момент часу, мг/л;
 V - об'єм розчину, л;
 m - маса феритного композиту, г.

10

Основна кількість іонів Cu(II) сорбується протягом перших 6 годин. Ефективність сорбції іонів Cu(II) зростає у часі, про що свідчать залежності "E- τ " при n: 1-20; 2-10; 3-5; 4-2; 5-1 (фіг. 4). Найбільш швидке зростання E протягом 6 годин, тому доцільно

Таблиця 2

Зміна ефективності сорбції E (%) і COE (мг/г) у часі при сорбції іонів Cu(II) на феритному композиті

Час, діб n	Показник сорбції	0,25	1	3	7	15
1	E	78,68	79,21	79,6	79,47	80,26
	COE	786,8	792,1	796,0	794,7	802,6
5	E	80,13	83,17	82,77	83,56	83,43
	COE	160,26	166,34	165,54	167,12	166,86
20	E	84,88	92,53	93,59	91,61	96,49
	COE	42,44	46,27	46,8	45,81	48,25

15

витримувати розчини, що містять іони Cu(II), в контакт з феритним даний короткий інтервал часу.

Дуже висока величина COE (0,8 г Cu на 1 г феритного композиту) досягається протягом 15 діб при n=1 (таблиця 2). Ці дані свідчать про ефективність феритного композиту як сорбенту при розширенні концентраційного інтервалу іонів Cu(II) в розчині.

20

Приклад 5. Стосується рівноважної концентрації іонів Cu(II) у розчині та ізотерми адсорбції. Для опису процесу адсорбції іонів Cu(II) феритним композитом визначають рівноважні концентрації іонів Cu(II) у розчинах C_p (залишкова концентрація Cu(II) на 15 добу) при різних n. Отримані результати використовують для побудови ізотерм адсорбції "COE – C_p " (фіг. 5). Ізотерма адсорбції характеризує феритний композит як макропористий сорбент з малою енергією взаємодії "адсорбент-адсорбат" та протіканням полімолекулярної адсорбції. Взаємодія між сорбентом і сорбатом при даній сорбції може бути фізичною та хімічною адсорбцією. Для математичного опису спільного перебігу фізичної адсорбції та хемосорбції іонів Cu(II) використовують кросплатформне рішення для апроксимації кривих та аналізу даних CurveExpert Professional при нелінійному припасуванні моделі. Отримано математичну модель

30

$$COE = (1,747 - 0,5581C_p)^{-0,7046} \quad (8)$$

зі стандартною похибкою $9,46 \cdot 10^{-2}$ і кореляційним коефіцієнтом 0,999. За допомогою математичної моделі можна за будь-якої концентрації іонів Cu(II) в розчині розрахувати сорбційну обмінну ємність, що характеризує ступінь відпрацювання сорбенту.

35

Схема комбінованого способу синтезу високоефективного нанокompозитного феритного сорбенту для очистки мідьвміщуючих вод представлена на фіг. 6. З технологічного циклу гальванічного виробництва 1 стічні води, що містять іони Cu(II) і Zn(II), за допомогою дозатора 2 і насоса 3 подають у резервуар 4 для здійснення процесу феритизації. Для цього з ємності 5 до резервуара 4 подають водорозчинну сіль $Fe_2(SO_4)_3$, одночасно суміш нагрівають до температури 60 °C. Температурний режим підтримують терморегулятором 6. Після розчинення солі $Fe_2(SO_4)_3$ з ємності 7 до резервуара 4 спрямовують розчин NaOH для проведення стадії

40

осадження гідроксидів важких металів. Значення рН контролюють за допомогою рН-метра-мільвольтметра 8. Після досягнення рН 9–10,5 з ємності 9 до резервуара 4 подають реагент Na_2SO_3 і проводять барботаж кисню повітря за допомогою насоса 10 протягом 5,5 годин. Після закінчення стадії феритизації осад видаляють з рідкої фази декантацією й промивають водою.

5 Для цього воду для промивання з ємності 11 подають в резервуар 4 за допомогою насоса 12. Отриманий феритний композит висушують в ємності 13 за $100\text{ }^\circ\text{C}$ і направляють до резервуара сорбції 14, в який також подають стічні води гальванічного виробництва 15, що містять іони Cu(II) . Після закінчення сорбції (близько 6 годин) рідку фазу повертають до технологічної стадії гальванічного процесу 15.

10 Пропонований комбінований синтез високоефективного нанокompозитного феритного сорбенту для очистки купрумвмісних вод має такі переваги: розширення сировинної бази та спрощення процесу отримання нанорозмірного магнітного композиту з властивостями сорбенту з високою швидкістю сорбції та сорбційною ємністю, при розширенні концентраційного інтервалу іонів Cu(II) в розчині і масового відношення "феритний композит: Cu ", створення математичної моделі процесу сорбції, повернення в технологічний процес очищених вод.

ФОРМУЛА КОРИСНОЇ МОДЕЛІ

20 Комбінований синтез високоефективного нанокompозитного феритного сорбенту для очистки мідьвмісних вод, що включає змішування розчинів, що містять іони важких металів при нагріванні з сіллю Fe(III) і розчином лугу NaOH , промивання осадів феритів водою, їх сушіння і подальше використання як сорбентів іонів Cu(II) , який **відрізняється** тим, що процес феритизації проводять при використанні відпрацьованих стічних вод гальванічного виробництва з концентраціями іонів $0,25\text{ M Cu(II)}$ + $0,25\text{ M Zn(II)}$ як виробничої сировини методом співосадження з кристалічною сіллю $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ (1 M), при нагріванні до температури $60\text{ }^\circ\text{C}$, корегуванням 25% розчином лугу NaOH до рН 9-10,5, введенням реагенту Na_2SO_3 ($0,3\text{ M}$) з витримкою 10 хв за температури $62-67\text{ }^\circ\text{C}$, барботажем кисню повітря з отриманням феритного композиту з основними компонентами - феритом $\text{Fe}_x\text{Zn}_y\text{Cu}_z\text{O}_4$ і гематитом $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, який використовують як сорбент іонів Cu(II) з відпрацьованих технологічних розчинів з поверненням великих об'ємів води в технологічний цикл, причому сорбційну обмінну ємність феритного композиту розраховують за рівнянням залежно від рівноважної концентрації іонів Cu(II) : $\text{COE}=(1,747-0,5581C_p)^{-0,7046}$.

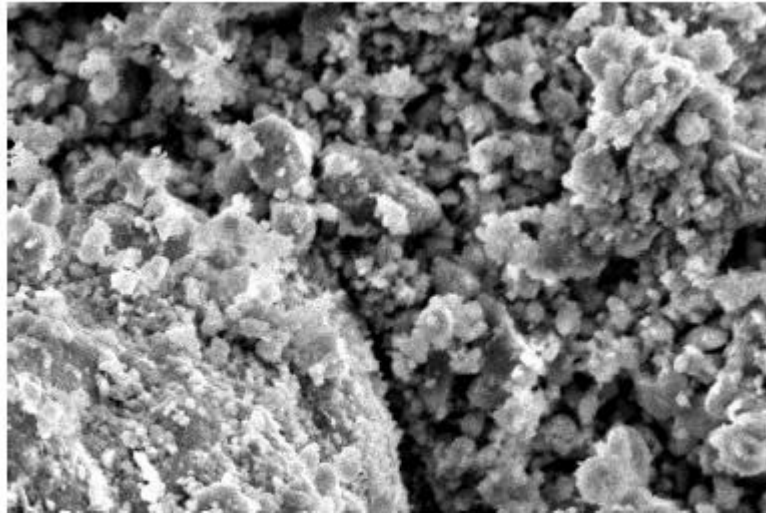
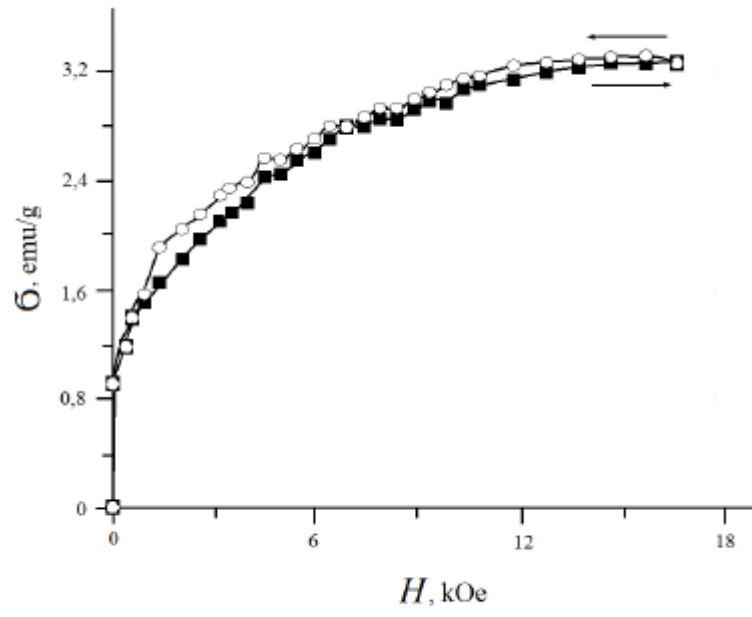
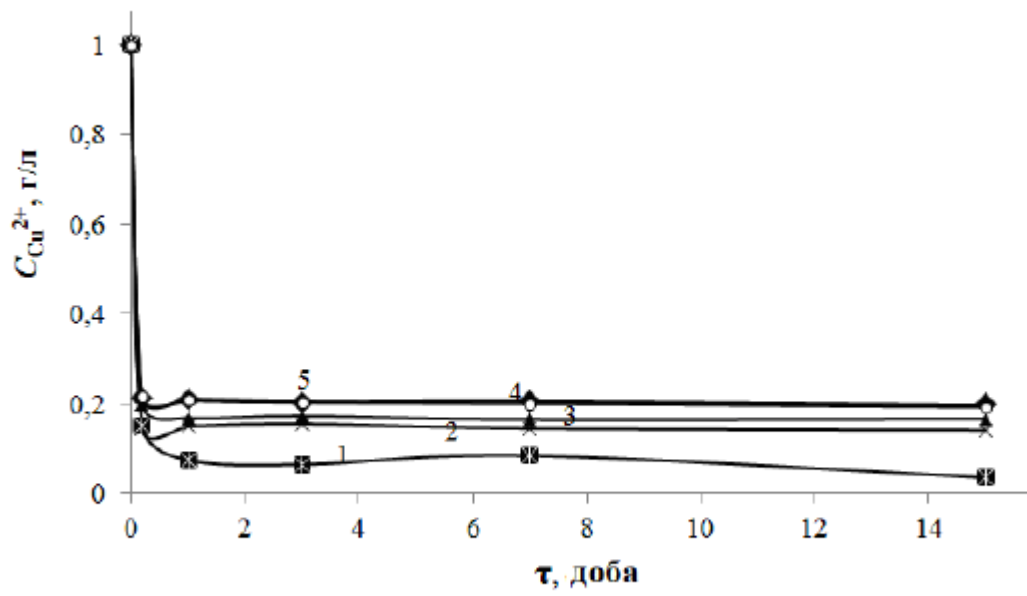


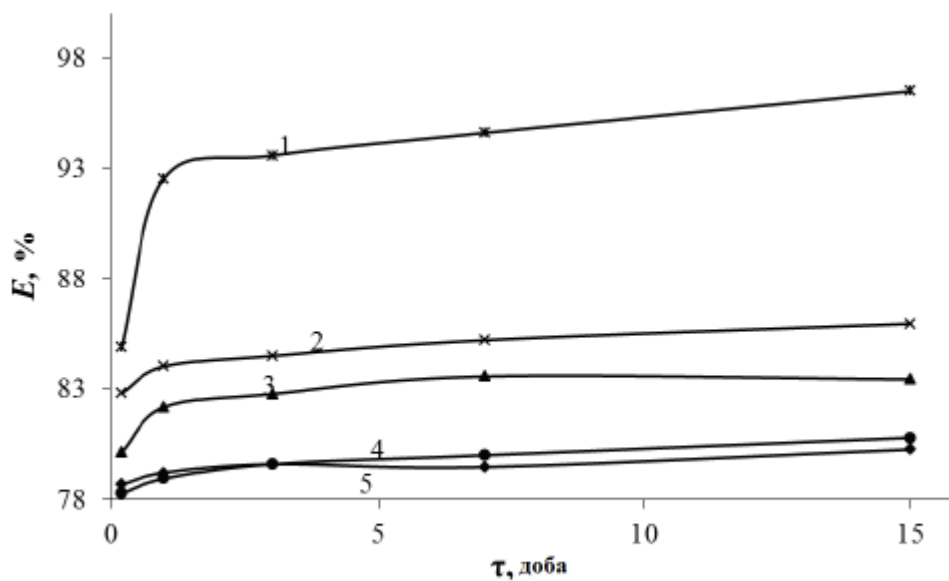
Fig. 1



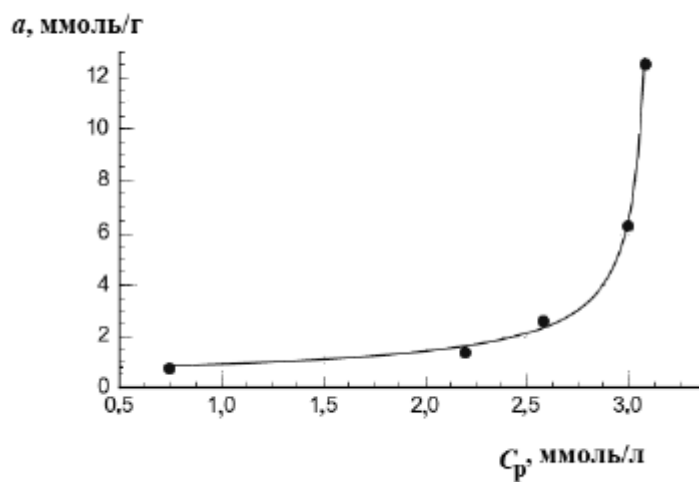
Фиг. 2



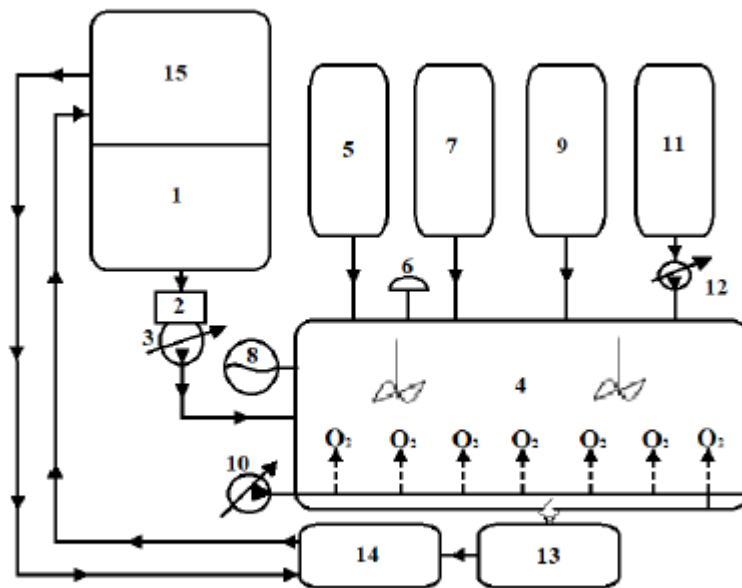
Фиг. 3



Фиг. 4



Фиг. 5



Фіг. 6