



УКРАЇНА

(19) UA

(11) 151030

(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 07673****(22)** Дата подання заявки: **28.12.2021****(24)** Дата, з якої є чинними  
права інтелектуальної  
власності: **26.05.2022****(46)** Публікація відомостей  
про державну  
реєстрацію: **25.05.2022, Бюл.№ 21****(72)** Винахідник(и):**Даценко Віта Василівна (UA),  
Хоботова Еліна Борисівна (UA),  
Ванькевич Олександр Вікторович (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),  
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)****(54) СПОСІБ ОТРИМАННЯ ФЕРИТНОГО КОМПОЗИТНОГО МАТЕРІАЛУ З ВЛАСТИВОСТЯМИ СОРБЕНТУ І ФОТОКАТАЛІЗАТОРА****(57)** Реферат:

Спосіб отримання феритного композитного матеріалу з властивостями сорбенту і фотокаталізатора при очищенні відпрацьованих сульфатних мідно-цинкових електролітів травлення латуні включає змішування мідно-цинкових розчинів при нагріванні з водорозчинною сіллю  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  і розчином лугу  $\text{NaOH}$  до рН 10-10,5. Суміш нагрівають до температури 60-65 °С, реагент  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  вводять у співвідношенні  $\Sigma \text{Me}^{2+} \text{Fe}^{2+} = 1:2,5$ , після чого вводять в суміш окисник у вигляді 35 % розчину гідроген пероксиду у співвідношенні об'ємів розчин:  $\text{H}_2\text{O}_2$  - 4:1. Отримують феритний композитний матеріал змішаного складу, який відокремлюють від рідкої фази за допомогою постійного магніту в поліетиленовій упаковці. Відмивають феритний композитний матеріал від водорозчинних солей малим об'ємом води. Проводять контрольний аналіз складу і властивостей продукту.

UA 151030 U

UA 151030 U

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

Відомий спосіб стабілізації суспензій гальванічних шламів шляхом феритизації [патент РФ на корисну модель № 2241686, МПК<sup>7</sup> C02F 11/00, 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 US № 2009/0184282A1, МПК<sup>7</sup> 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 РФ на винахід № 2725231C1, МПК C30B 29/26, C01G4 9/02, 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 (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 беруть сульфат або хлориду гідроксиламіну у стехіометричній 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 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 аналогом до запропонованої корисної моделі є спосіб очищення відпрацьованих сульфатних мідно-цинкових розчинів від важких металів [патент UA на корисну модель № 141345, 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  $\text{Cu}^{2+}$  і  $\text{Zn}^{2+}$  у розчині і лужним реагентом до pH 10-10,5. Окиснення іонів Fe(II) проводять 35 % розчином гідрогену 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 прототипу є неможливість отримання феритизуючих реагентів.

В основу запропонованої корисної моделі поставлена задача отримання феритного композитного матеріалу (ФКМ) з властивостями сорбенту і фотокаталізатора 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 35 % розчину гідрогену пероксиду у співвідношенні об'ємів розчин:  $\text{H}_2\text{O}_2$  - 4:1, видалення ФКМ постійним магнітом, відмивання ФКМ від водорозчинних солей малим об'ємом води, контрольний аналіз складу і властивостей ФКМ, повернення фільтрату як лужного реагенту до технологічного процесу.

Поставлена задача вирішується тим, що спосіб отримання ФКМ з властивостями сорбенту і фотокаталізатора з відпрацьованих сульфатних мідно-цинкових електролітів травлення латуні, що включає змішування мідно-цинкових розчинів при нагріванні з водорозчинною сіллю

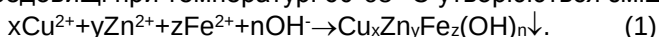
FeSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O і розчином лугу NaOH до pH 10-10,5, згідно з корисною моделлю, суміш нагрівають до температури 60-65 °C, реагент FeSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O додають у співвідношенні ΣMe<sup>2+</sup>:Fe<sup>2+</sup>=1:2,5, в суміш вводять окисник у вигляді 35 % розчину гідрогену пероксиду у співвідношенні об'ємів розчин:H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> - 4:1, отримують ФКМ змішаного складу, який відокремлюють від рідкої фази за допомогою постійного магніту в поліетиленовій упаковці, відмивають ФКМ від водорозчинних солей малим об'ємом води, проводять контрольний аналіз складу і властивостей ФКМ, лужний фільтрат, що відділяють від осаду солей, повертають до технологічного циклу.

Вибір оптимальних умов кожної стадії ілюструється прикладами.

Приклад 1. Стосується оптимізації співвідношення ΣMe<sup>2+</sup>:Fe<sup>2+</sup> при змішуванні відпрацьованого сульфатного мідно-цинкового розчину з водорозчинною сіллю двовалентного заліза. Перед додаванням реагентів при перемішуванні модельного сульфатного мідно-

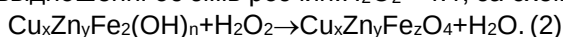
цинкового розчину з концентраціями іонів міді і цинку, г/л:  $C_{Cu^{2+}}^0 = 320$ ;  $C_{Zn^{2+}}^0 = 3225$  проводять нагрівання. Після нагріву до температури 60-65 °C, у розчин додають сіль FeSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O у співвідношенні ΣMe<sup>2+</sup>:Fe<sup>2+</sup>=1:2,5. Надлишок заліза небажаний 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 FeSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O, 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 натрій 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 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<sub>x</sub>Zn<sub>y</sub>Fe<sub>z</sub>(OH)<sub>n</sub> з 35 % розчином гідрогену пероксиду, що додають у співвідношенні об'ємів розчин:H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> - 4:1, за схемою:



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 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.

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

Приклад 5. Стосується складу твердої фази до магнітної сепарації ФКМ. Проведений рентгенофазовий аналіз показав, що кінцевий продукт містить наступні фази: Fe<sub>x</sub>Zn<sub>y</sub>Cu<sub>z</sub>O<sub>4</sub> - 42 %, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> - 43,5 %, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - 10,5 %. Розмір частинок фериту дорівнює 8 нм. Оксидний склад твердої фази, що отримано, до магнітної сепарації ФКМ, розраховують за результатами елементного аналізу. Масовий вклад елементів становить, %: Fe - 27,83; Cu - 5,58; Zn - 6,39; O - 33,11. Порівняння результатів мінерального та елементного складу зразків дозволяє розрахувати співвідношення міді та цинку в отриманому фериті після його промивання водою. При розрахунку враховують кількість вільної фази Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Загальна формула фериту Zn<sub>0.98</sub>Cu<sub>0.37</sub>Fe<sub>3.66</sub>O<sub>4</sub> при відношенні Fe/(Zn+Cu)=2,71.

Приклад 6. Стосується властивостей ФКМ як сорбента і фотокаталізатора. Отриманий ФКМ має характеристики, що зумовлюють можливість прояву ним фотокаталітичної та сорбційної активності: відповідним мінеральним складом, нанокристалічністю, суперпарамагнітними властивостями, наявністю у складі напівпровідників ZnO, γ-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> n-типу та CuO p-типу та відповідним напівпровідникам питомим опором 713 Ом. Процес знебарвлення розчину MB феритним композитним матеріалом при співвідношенні n="ФКМ:MB" - 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 метилфіолету 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 ФКМ. Максимальна сумарна ефективність  $E=72-99\%$  знебарвлення за рахунок фотокаталітичного ефекту і сорбції барвника ФКМ за 5 годин зареєстрована при очистці вод від МВ. Швидкість знебарвлення розчинів МВ залежить від доз ФКМ (фіг. 5), як сорбенту і фотокаталізатора. За 5 годин ефективність очищення води МВ (крива 2, фіг. 5) становить 99 %. Для ФКМ ефективною вважається очищення водної фази від МВ при відношенні  $n=1000$  за інтервал часу 5 год. (фіг. 5). При такому відношенні мас ФКМ і МВ одночасно досягається висока сумарна ефективність  $E$  і ступінь перетворення МВ на одиницю маси ФКМ -  $a$  (крива 1, фіг. 5). Фотокаталітична активність проявляється ФКМ у перші години контакту з розчинами барвників. У часі вона зменшується при екрануванні поверхні ФКМ шарами барвників, які спостерігаються візуально. Через кілька годин переважним процесом стає адсорбція барвників.

Приклад 7. Стосується магнітних властивостей отриманого фериту як складової частини ФКМ. Магнітну індукцію ( $B$ ) фериту перевіряють методом Фарадея на балістичному магнітометрі. Ферит в нульовому магнітному полі ( $H$  - напруженість магнітного поля) має нульову магнітну індукцію (фіг. 6). 5-форма залежності  $B-H$  вказує на суперпарамагнітну поведінку частинок фериту з нанорозмірними параметрами. Відсутність петлі гистерезиса 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  $B_s$  дорівнює 0,27 Тл. Отриманий ферит можна віднести до категорії магнітно-м'яких.

Приклад 8. Стосується отримання 20-25 % розчину натрій гідроксиду на стадії поділу осаду і фільтрату декантацією. Фільтрат, що отримано після магнітної сепарації ФКМ 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 необхідних значень згідно з технологічним регламентом і повертають до технологічного процесу. Таким чином, поряд з отриманням ФКМ та осадженням важких металів відбувається регенерація луку з одночасним створенням замкнутих технологічних циклів для розчину натрій гідроксиду.

Схема способу отримання феритного композитного матеріалу з властивостями сорбенту і фотокаталізатора представлена на фіг. 7. 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  $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ , яку подають з резервуара 3. Змішування в реакторі 2 проводять при перемішуванні та температурі 60-65 °C, 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 здійснення контролю і коригування рН суміші з реактора 2 відбирають проби за допомогою пробовідбірника 6. З метою проведення процесу феритизації окисник (гідроген пероксид) з ємності 7 подають до реактору 2. Після закінчення стадії феритизації ФКМ видаляють з рідкої фази за допомогою постійного магніту 8, промивають малим об'ємом води з резервуара 9. ФКМ направляють на аналіз контролю складу і властивостей 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 феритного композитного матеріалу з властивостями сорбенту і фотокаталізатора при очищенні відпрацьованих сульфатних мідно-цинкових розчинів має наступні переваги: ресурсозбереження, отримання змішаного фериту міді і цинку як складової частини ФКМ, наявність цінних корисних технологічних властивостей ФКМ як сорбенту, фотокаталізатора 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.

# ФОРМУЛА КОРИСНОЇ МОДЕЛІ

Спосіб отримання феритного композитного матеріалу з властивостями сорбенту і фотокаталізатора 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  $\text{NaOH}$  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  $\Sigma\text{Me}^{2+}:\text{Fe}^{2+}=1:2,5$ , після чого вводять в суміш окисник у вигляді 35 % розчину гідрогену пероксиду у співвідношенні об'ємів розчинів:  $\text{H}_2\text{O}_2$  - 4:1, отримують феритний композитний матеріал змішаного складу, який відокремлюють від рідкої фази за допомогою постійного магніту в поліетиленовій упаковці, відмивають феритний композитний матеріал від водорозчинних солей малим об'ємом води, проводять контрольний аналіз складу і властивостей продукту.

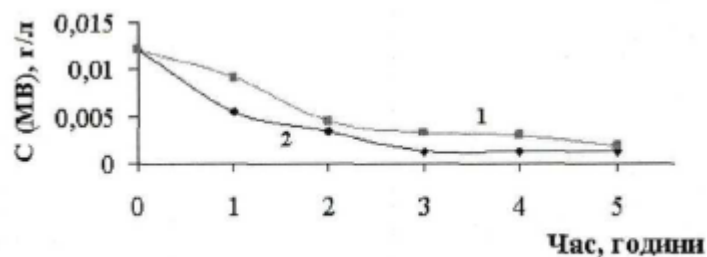


Fig. 1

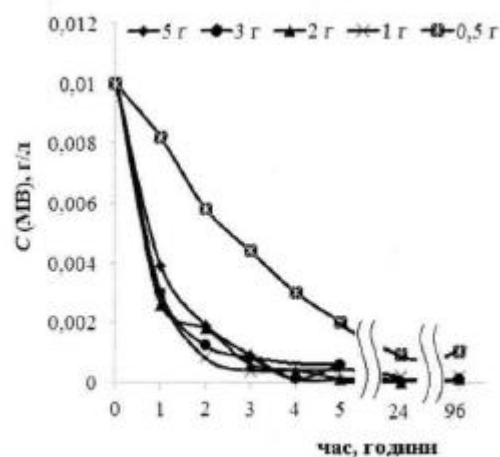


Fig. 2

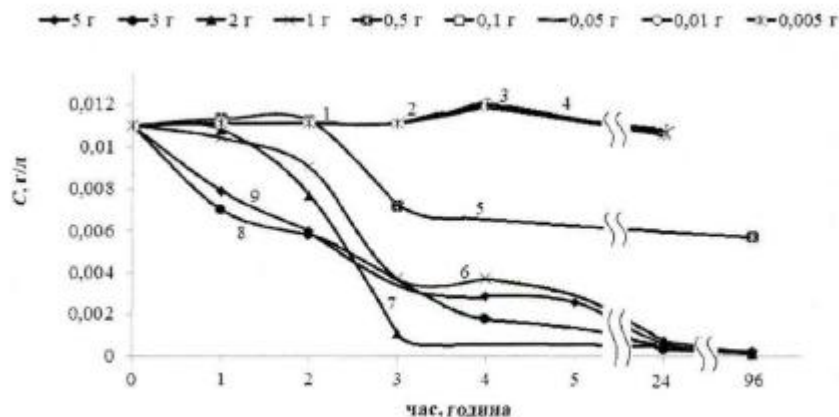


Fig. 3

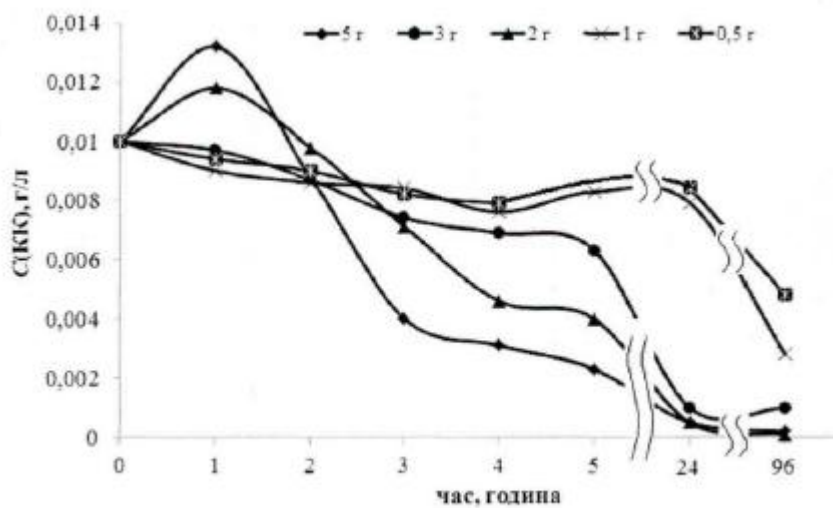


Fig. 4

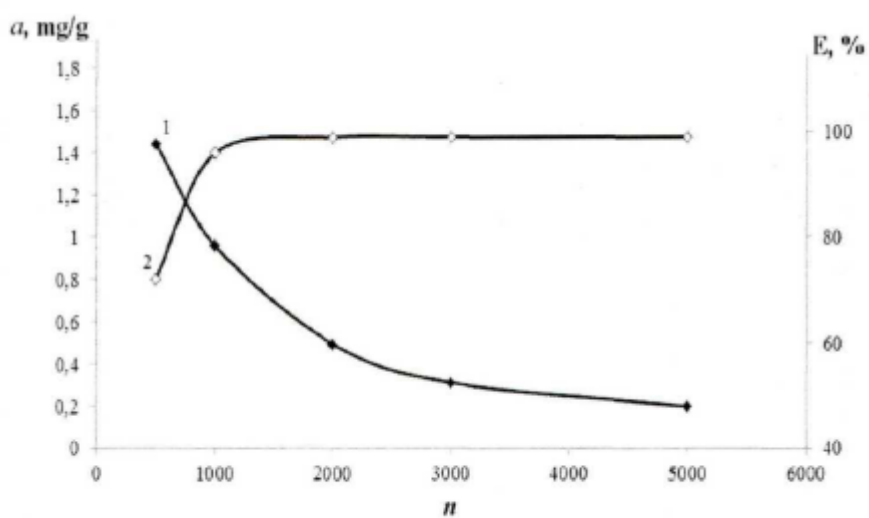


Fig. 5

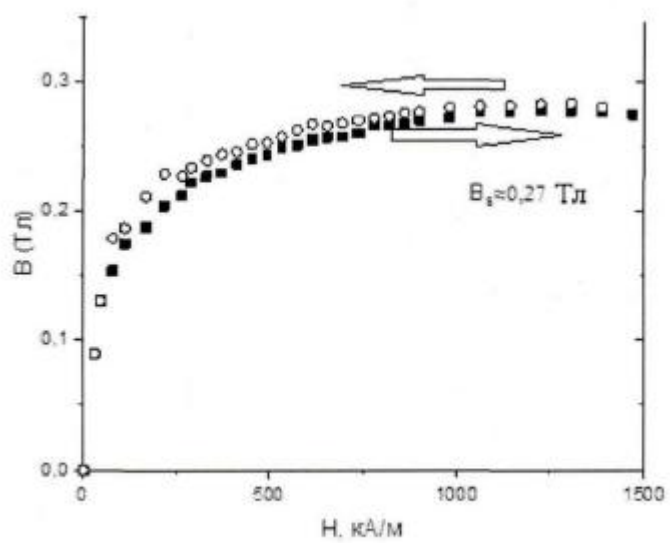
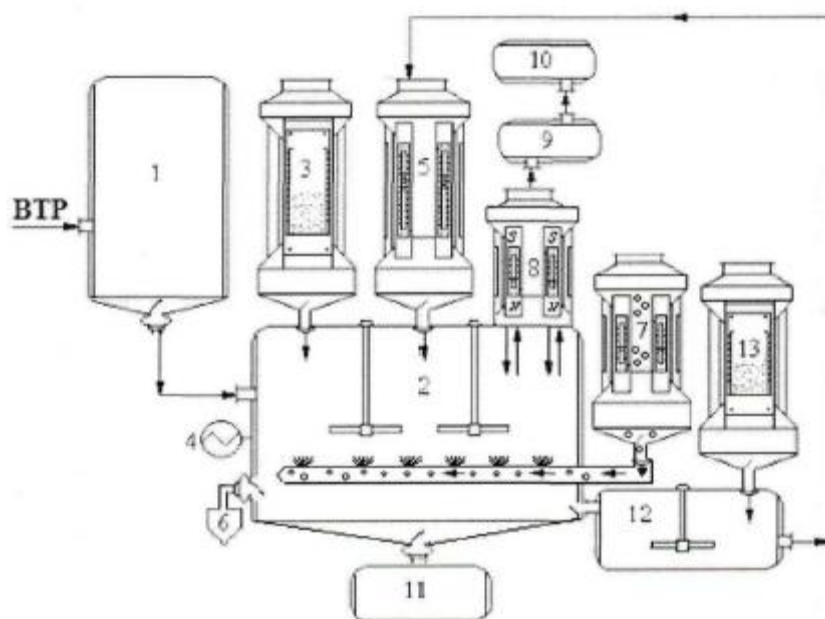


Fig. 6



Фиг. 7