



УКРАЇНА

(19) **UA** (11) **151270** (13) **U**
(51) МПК (2022.01)
B01J 20/00
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 07688	(72) Винахідник(и): Хоботова Еліна Борисівна (UA), Даценко Віта Василівна (UA), Ларін Василь Іванович (UA)
(22) Дата подання заявки: 28.12.2021	
(24) Дата, з якої є чинними права інтелектуальної власності: 30.06.2022	
(46) Публікація відомостей про державну реєстрацію: 29.06.2022, Бюл.№ 26	(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. Терихівська, 24, кв. 11, м. Харків, 61093 (UA), Ларін Василь Іванович, Червоношкільна набережна, 22, кв. 74, м. Харків, 61125 (UA)

(54) СПОСІБ СИНТЕЗУ МУЛЬТИМЕТАЛЕВОГО ФЕРИТУ З СОРЕБЦІЙНИМИ ВЛАСТИВОСТЯМИ

(57) Реферат:

Спосіб синтезу мультиметалевого фериту з сорбційними властивостями, що включає змішування відпрацьованих сульфатних мідно-цинкових розчинів при перемішуванні і нагріванні з лугом і сіллю заліза, згідно з корисною моделлю, **як** первісні компоненти використовують відпрацьовані технологічні розчини на основі сульфатів міді і цинку, як солі заліза використовують реагент $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, який вводять у співвідношенні $\Sigma(\text{Cu}^{2+} + \text{Zn}^{2+}) : \text{Fe}^{3+} = 1:1$, значення рН підтримують в інтервалі 10-10,5, ступінь феритизації підвищують за рахунок реагування гідроксидів і утворення $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ при нагнітанні кисню і введенні реагенту Na_2SO_3 у співвідношенні $\text{Fe}^{3+} : \text{Na}_2\text{SO}_3 = 1:0,5$, в результаті чого отримують мультиметалевий ферит, який відокремлюють від рідкої фази за допомогою постійного магніту в поліетиленовій упаковці, відмивають ферит від водорозчинних солей малим об'ємом води, проводять контрольний аналіз мінерального, оксидного складу, намагніченості та сорбційних властивостей фериту, а лужний фільтрат, що відділяють від осаду солей, повертають до технологічного циклу.

UA 151270 U

Корисна модель належить до галузі охорони навколишнього середовища і може бути використана при очищенні промислових стічних вод з низькою концентрацією забруднювачів.

Відомий спосіб отримання сорбенту для вилучення іонів важких металів з питної води [Сорбент для извлечения ионов тяжелых металлов из питьевой воды и способ его получения, патент на изобретение № 2255801 РФ, МПК⁷ B01J 20/60, 20/30. Опубл. 10.07.2005], який представляє собою бінарну дисперсну систему магній і ферум (III) гідроксидів у мольному співвідношенні Mg: Fe=1:2-1:2,2. Відповідно до способу, осадження гідроксидів металів відбувається з розчинів хлоридів металів при регулюванні кислотності середовища лугом до pH 10-11 з подальшими стадіями фільтрації, сушки, грануляції при 80 °C і термічної обробки при 210-270 °C.

Основними недоліками способу є енергоємність багатоступінчастого процесу, використання для синтезу хлоридних розчинів, що ускладнює процес промивання, незначна стійкість сорбенту у воді і можливість його розкладання, використання сорбенту для очищення рідких середовищ тільки на рівні дуже низьких концентрацій (питна вода), значне зменшення сорбційної обмінної ємності при заміщенні в сорбенті магнію іншими іонами двовалентних металів, наприклад Cu (II), Zn (II) і Fe (II).

Відомий спосіб отримання наночастинок $Mg_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ ($x=0,3-0,7$) [Phor L., Chahal S., Kumar V. Zn^{2+} substituted superparamagnetic $MgFe_2O_4$ spinel-ferrites: Investigations on structural and spin-interactions. Journal of Advanced Ceramics. - 2020. - 9 (5). - P. 576-587. <https://doi.org/10.1007/s40145-020-0396-3>] методом співосадження з розчинів $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, $Zn(NO_3)_2 \cdot 9H_2O$ і $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ при нагріванні до 60 °C і подальшому додаванні олеїнової кислоти для запобігання окиснення киснем повітря і агломерації частинок. При постійному нагріванні до 80 °C і перемішуванні додавали розчин аміаку до pH 11-12 для утворення осаду гідроксидів металів. Перетворення гідроксидів у ферити здійснювалося за температурою 85 °C протягом 1 години. Після декількох стадій промивання водою і сушки отримували наночастинок фериту.

Недоліками способу-аналога є введення додаткових реагентів: аміаку і олеїнової кислоти. Для видалення розчинного нітрату амонію, що утворився, потрібна додаткова витрата води. Нерозчинна у воді олеїнова кислота забруднює осад фериту.

Як найближчий аналог вибрано спосіб одностадійного синтезу стабільного суперпарамагнітного колоїду нанострижнів фериту цинку в воді [Kmita A., Lachowicz D., Zukrowski 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. - 12(7). - № 1048. <https://doi.org/10.3390/ma12071048>]. Згідно зі способом, наночастинок бінарного фериту $ZnFe_2O_4$ співосаджуються з розчинів $FeCl_2 \cdot 6H_2O$ і $ZnCl_2$ при мольному співвідношенні 2:1, як осаджувач використовували водний 1,5 М розчин NaOH, отриману дисперсію наночастинок охолоджували і очищали магнітною сепарацією за допомогою сталеві сітки, зануреної в суспензію і підключеної до постійного магніту. Після промивання виходить стабільний колоїд з нанострижнями фериту цинку.

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

В основу корисної моделі поставлена задача отримання мультиметалевого фериту міді і цинку з сорбційними властивостями та розширення сировинної бази їх синтезу, яка вирішується при послідовному здійсненні стадій: змішування вихідних компонентів відпрацьованих сульфатних мідно-цинкових розчинів травлення латуні з кристалічною сіллю $Fe_2(SO_4)_3$ при нагріванні до температури 65-67 °C, корегування розчином лугу NaOH до встановлення pH 10-10,5, введення в суміш реагенту Na_2SO_3 , подальше підвищення температури до 68-77 °C з одночасним насиченням киснем O_2 протягом 4 годин, магнітна сепарація фериту постійним магнітом з наступним промиванням водою, відділення осаду солей від фільтрату з поверненням фільтрату як лужного реагенту до технологічного процесу.

Рішення поставленої задачі здійснюється за рахунок того, що запропонований спосіб отримання мультиметалевих феритів з сорбційними властивостями включає змішування розчинів солей цинку і міді при нагріванні з сіллю заліза і розчином лугу і відрізняється від відомого способу тим, що як первісні компоненти використовують відпрацьовані технологічні розчини на основі сульфатів міді і цинку, як солі заліза використовують реагент $Fe_2(SO_4)_3$, який вводять у співвідношенні $\Sigma(Cu^{2+} + Zn^{2+}): Fe^{3+} = 1:1$, значення pH підтримують в інтервалі 10-10,5, підвищують ступінь феритизації за рахунок протікання двох процесів: реагування гідроксидів і перетворення іонів Fe^{3+} у $\gamma-Fe_2O_3$ при нагнітанні кисню і введенні реагенту Na_2SO_3 у співвідношенні Fe: $Na_2SO_3=1:0,5$, отримують ферит з включенням міді і цинку, який

відокремлюють від рідкої фази за допомогою постійного магніту в поліетиленовій упаковці, відмивають ферит від водорозчинних солей малим об'ємом води, проводять контрольний аналіз мінерального, оксидного складу і властивостей фериту, лужний фільтрат, що відділяють від осаду солей, повертають до технологічного циклу.

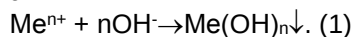
5 Вибір оптимальних умов кожної стадії і визначення властивостей фериту міді і цинку, що отримано, ілюструється прикладами.

Приклад 1. Стосується оптимізації співвідношення $\Sigma(\text{Cu}^{2+} + \text{Zn}^{2+})$: Fe (III) при змішуванні відпрацьованого сульфатного мідно-цинкового розчину з водорозчинною сіллю ферум (III). Перед додаванням реагентів проводять нагрівання до 65 °C при перемішуванні сульфатного

10 мідно-цинкового розчину з концентраціями іонів міді і цинку, г/л: $C_{\text{Cu}^{2+}}^0 = 320$; $C_{\text{Zn}^{2+}}^0 = 3225$, у розчин додають кристалічну сіль ферум (III) сульфату $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ у співвідношенні ΣMe^{2+} : $\text{Fe}^{3+} = 1:1$. Надлишок заліза небажаний з економічних міркувань, а при менших співвідношеннях не вдається на наступних стадіях досягти більш повного осадження іонів міді і цинку і отримання магнітних частинок при мінімальній витраті реагенту. При використанні солі $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ не змінюється аніонний склад суміші, що реагує.

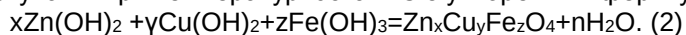
Після розчинення солі ферум (III) до суміші вводять розчин лугу.

Приклад 2. Стосується оптимізації інтервалу pH при додаванні розчину лугу для утворення змішаних гідроксидів металів. Після розчинення солі ферум (III) при перемішуванні і нагріванні до 65-67 °C додають 20-25 % розчин натрій гідроксиду NaOH. Концентрація розчину NaOH 20 нижче 20 % веде до збільшення об'єму розчину, що небажано з економічних міркувань, а перевищення 25 % концентрації ускладнює коригування pH і проведення процесу. У лужному середовищі при температурі вище 65 °C починається активне утворення гідроксидів важких металів

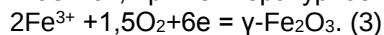


25 При досягненні pH суміші 10-10,5 припиняють додавання лугу. Осадження гідроксидів у даному інтервалі pH обумовлено амфотерними властивостями іонів Zn^{2+} і забезпечує мінімальну розчинність гідроксидів важких металів, що утворюються.

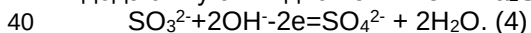
Приклад 3. Стосується проведення стадії феритизації двома шляхами. По-перше, основний процес утворення феритів міді і цинку здійснюють при осадженні гідроксидів міді і цинку з відпрацьованих сульфатних технологічних розчинів у лужному середовищі при pH 10-10,5 і їх реагуванні при температурі 65-67 °C з утворенням фериту



По-друге, з метою підвищення повноти феритизації використовують побічний процес з утворенням $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ при реагуванні не залучених у перший процес іонів заліза (III) з киснем, що нагнітається, при температурі 68-77 °C



Барботаж повітря проводять при витраті 0,7-09 см³/с протягом 4 годин до утворення магнітних частинок. Реагентом, що відновлює молекулярний кисень до O^{2-} , є сіль Na_2SO_3 , яку додають у співвідношенні Fe^{3+} : $\text{Na}_2\text{SO}_3 = 1:0,5$



40 Аніонний склад рідкої фази не змінюється. 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 осаду, дозволяє підвищити ступінь вилучення іонів важких металів, скорочує час проведення процесу і розширює сировинну базу отримання фериту. Ступінь вилучення важких металів з відпрацьованого сульфатного мідно-цинкового розчину становить 99,9 %. Вміст важких металів у фільтраті після очищення має нижче ГДК, ніж для вод господарсько-питного призначення.

Приклад 4. Стосується магнітної сепарації отриманих феритів з рідкої фази. Видалення фериту проводять за допомогою постійного магніту в поліетиленовій упаковці, з поверхні якої осад фериту легко відділяється (фіг. 1). Після магнітної сепарації ферити відмивають малим об'ємом води.

55 Приклад 5. Стосується перевірки мінерального, оксидного складу фериту після промивання водою. Проведений рентгенофазовий аналіз показав, що кінцевий продукт містить наступні фази: $\text{Fe}_x\text{Zn}_y\text{Cu}_z\text{O}_4$ -93,4 %, CuO -5,6 %, Cu_2O -1,0. Розмір частинок фериту дорівнює 7 нм. Оксидний склад твердої фази, що отримано, до магнітної сепарації фериту, розраховували за

результатами елементного аналізу. Елементний склад фериту становить, %: О - 26,87; Fe-40,46; Cu-15,63; Zn-14,79. Порівняння результатів мінерального та елементного складу фериту дозволяє розрахувати його загальну формулу $Zn_{2,28}Cu_{1,6}Fe_{7,23}O_4$ при відношенні $Fe/(Zn+Cu) = 1,86$.

Приклад 6. Стосується перевірки намагніченості отриманого фериту, яку визначають методом Фарадея на балістичному магнітометрі. На фіг. 2 показано залежність питомої намагніченості феритів σ від напруженості магнітного поля H . Стрілками вказана зміна намагніченості при зростанні і спаданні напруженості магнітного поля. Питома намагніченість насичення дорівнює 6 етл/г. Ферити в нульовому магнітному полі мають нульову намагніченість. S-форма залежності σ - H вказує на суперпарамагнітну поведінку частинок феритів з нанорозмірними параметрами. Відсутність петлі гістерезису для феритів, що отримано, пов'язана з тим, що розміри частинок менші граничного значення, при якому утворюється доменна структура. Наявність однодомених частинок обумовлює суперпарамагнетизм. Отримані ферити можна віднести до категорії магнітно-м'яких.

Приклад 7. 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 необхідних технологічним регламентом, і повертають до технологічного процесу. Таким чином, поряд з осадженням важких металів здійснюють регенерацію лугу з одночасним створенням замкнутих технологічних циклів по розчину натрій гідроксиду.

Приклад 8. Стосується сорбційних властивостей феритів, які було перевірено при обезбарвленні розчинів органічних барвників на прикладі метилвіолету MB ($C_0=10$ мг/л). При різному масовому співвідношенні "MB: ферит" ефективність сорбції E варіює (фіг. 3). Для фериту ефективною вважатимуться очищення водної фази від MB за відношеннями "ферит: MB" $n=750-1000$ за інтервал часу 5 год. (фіг. 4). При цьому n одночасно досягається висока E (крива 2, фіг. 4) і сорбційна обмінна ємність COE фериту - $a=1,1$ мг/г (крива 1, фіг. 4). За такими умовами можливе 7-кратне використання сорбенту, тому що при співвідношенні $n=5$ досягається максимальна COE = 8,0 мг/г.

Схема способу отримання феритів при використанні відпрацьованих сульфатних мідно-цинкових розчинів наведено фіг. 5. 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 $Fe_2(SO_4)_3$, яка надходить через дозатор 3 з резервуара 4. Після розчинення ферум (III) сульфату для проведення стадії осадження гідроксидів важких металів до реактора 2 через дозатор 5 з ємності 6 додають розчин натрій гідроксиду. Для контролю pH розчину в пробовідбірник 7 з реактора 2 відбирають проби. Змішування в реакторі 2 проводять при температурі 65-67 °C, яку підтримує терморегулятор 8. Після розчинення сульфату заліза (III) до реактора 2 додають кристалічну сіль Na_2SO_3 з резервуара 9 через дозатор 10. Для підвищення повноти феритизації з ємності 11 нагнітають кисень до реактора 2. Після закінчення стадії феритизації ферити видаляють з рідкої фази за допомогою постійного магніту 12, промивають малим об'ємом води з резервуара 13. Ферити направляють на контроль чистоти продукту за допомогою аналізу 14, що стосується перевірки їх мінерального, оксидного складу, намагніченості та сорбційних властивостей. Суспензію, що залишилася, поділяють декантацією на осад солей, що надходить у резервуар 15, і лужний фільтрат, який направляють у ємність 16, коригують кристалічним натрій гідроксидом з резервуара 17 і направляють до нового технологічного циклу в ємність 6.

Пропонований спосіб синтезу мультиметалевого фериту має такі переваги: отримання змішаних феритів міді і цинку, які проявляють ефективні сорбційні властивості при очищенні стічних вод від органічних барвників, розширення сировинної бази для проведення синтезу феритів, ресурсозбереження, маловідходність, високі швидкості хімічних перетворень і оптимізація всіх стадій технологічного процесу, високий ступінь феритизації металів з їх еквівалентним включенням до складу фериту, економія за рахунок використання доступних реагентів.

ФОРМУЛА КОРИСНОЇ МОДЕЛІ

Спосіб синтезу мультиметалевого фериту з сорбційними властивостями, що включає змішування відпрацьованих сульфатних мідно-цинкових розчинів при перемішуванні і нагріванні з лугом і сіллю заліза, який **відрізняється** тим, що як первісні компоненти використовують відпрацьовані технологічні розчини на основі сульфатів міді і цинку, як солі заліза

- використовують реагент $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, який вводять у співвідношенні $\Sigma(\text{Cu}^{2+}+\text{Zn}^{2+}):\text{Fe}^{3+}=1:1$, значення рН підтримують в інтервалі 10-10,5, ступінь феритизації підвищують за рахунок реагування гідроксидів і утворення $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ при нагнітанні кисню і введенні реагенту Na_2SO_3 у співвідношенні $\text{Fe}^{3+}:\text{Na}_2\text{SO}_3=1:0,5$, в результаті чого отримують мультиметалевий ферит, який
- 5 відокремлюють від рідкої фази за допомогою постійного магніту в поліетиленовій упаковці, відмивають ферит від водорозчинних солей малим об'ємом води, проводять контрольний аналіз мінерального, оксидного складу, намагніченості та сорбційних властивостей фериту, а лужний фільтрат, що відділяють від осаду солей, повертають до технологічного циклу.

10



Fig. 1

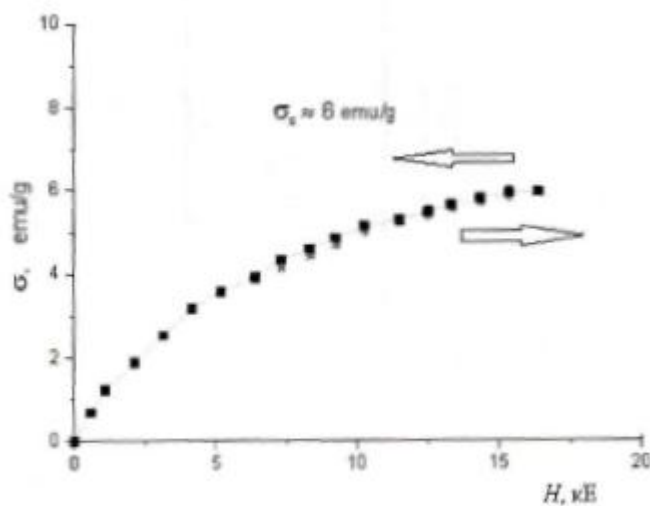


Fig. 2

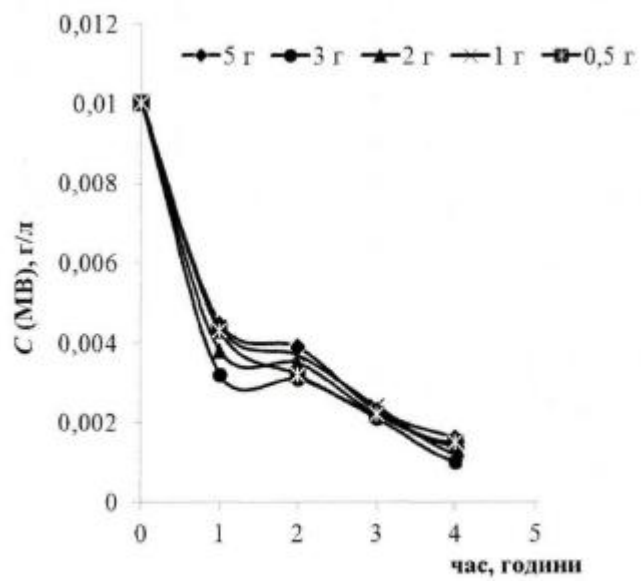


Fig. 3

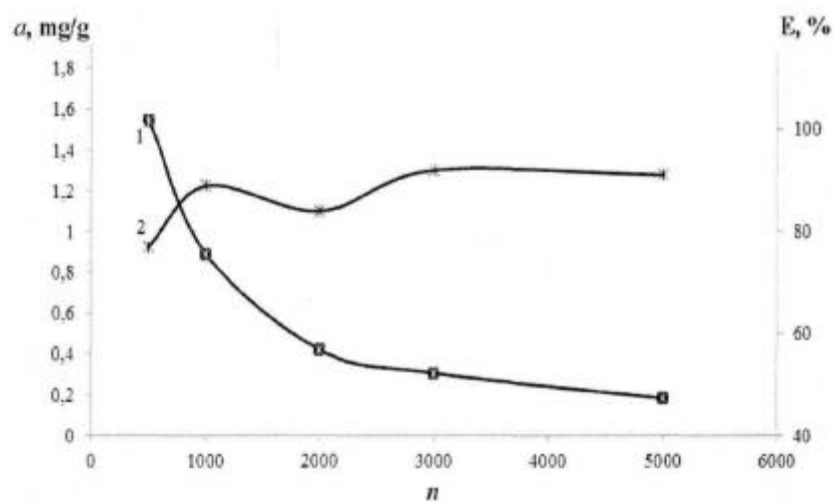
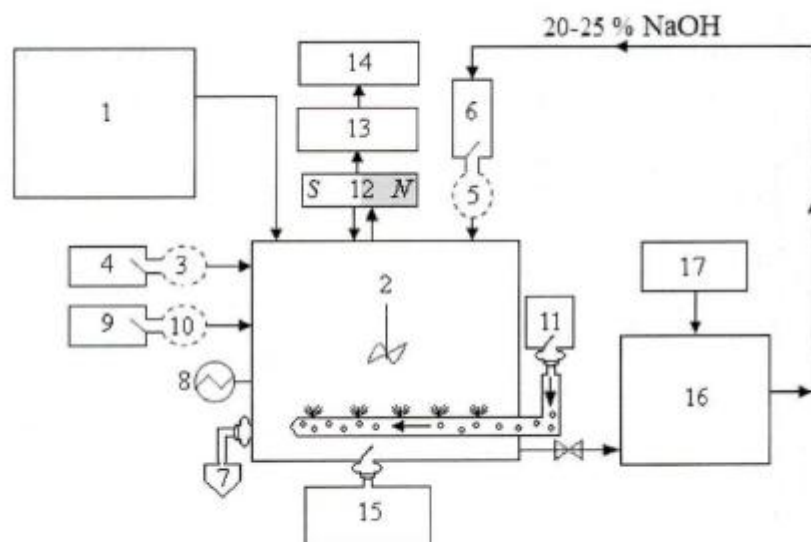


Fig. 4



Фиг. 5