



УКРАЇНА

(19) **UA** (11) **127694** (13) **C2**
(51) МПК (2023.01)
C01G 49/00
B01J 20/30 (2006.01)
C02F 11/00
C02F 101/00 (2006.01)

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

(12) ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА ВИНАХІД

<p>(21) Номер заявки: а 2021 04699</p> <p>(22) Дата подання заявки: 16.08.2021</p> <p>(24) Дата, з якої є чинними права інтелектуальної власності: 30.11.2023</p> <p>(41) Публікація відомостей про заявку: 11.01.2023, Бюл.№ 2</p> <p>(46) Публікація відомостей про державну реєстрацію: 29.11.2023, Бюл.№ 48</p>	<p>(72) Винахідник(и): Хоботова Еліна Борисівна (UA), Даценко Віта Василівна (UA), Ванькевич Олександр Вікторович (UA)</p> <p>(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), Ванькевич Олександр Вікторович, пр. Ювілейний, 67-б, кв. 121, м. Харків, 61111 (UA)</p> <p>(56) Перелік документів, взятих до уваги експертизою: UA 141345 U, 10.04.2020 RU 2241686 C2, 10.12.2004 RU 2116978 C1, 10.08.1998 US 7547400 B1, 16.06.2009 KR 20010056195 A, 04.07.2001 CN 105702411 A, 22.06.2016 One-step synthesis of long term stable superparamagnetic colloid of zinc ferrite nanorods in water / A. Kmita et al. // Materials, 2019, 12(7), N 1048</p>
--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------

(54) СПОСІБ ОТРИМАННЯ СУПЕРПАРАМАГНІТНИХ МУЛЬТИМЕТАЛЕВИХ ФЕРИТІВ З СОРБЦІЙНИМИ ВЛАСТИВОСТЯМИ

(57) Реферат:

Винахід належить до галузі охорони навколишнього середовища.
Спосіб отримання суперпарамагнітних мультиметалевих феритів з сорбційними властивостями, що включає змішування відпрацьованих сульфатних мідно-цинкових розчинів при перемішуванні і нагріванні з лугом і сіллю заліза. 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 в співвідношенні $\Sigma(Cu^{2+}+Zn^{2+}):Fe^{3+}=1:1$, величину рН підтримують в інтервалі 10-10,5, підвищують ступінь феритизації за рахунок реагування гідроксидів і утворення $\gamma-Fe_2O_3$ при нагнітанні кисню і введення реагенту Na_2SO_3 в

UA 127694 C2

співвідношенні $\text{Fe}^{3+}:\text{Na}_2\text{SO}_3=1:0,5$, отримують мультиметалевий ферит, який відокремлюють від рідкої фази за допомогою постійного магніту в поліетиленовій упаковці, відмивають ферит від водорозчинних солей малим об'ємом води.

Спосіб забезпечує одержання феритів з ресурсозбереженням, маловідходністю та високими швидкостями хімічних перетворень.

Винахід належить до галузі охорони навколишнього середовища і може бути використаний при очищенні промислових стічних вод з низькою концентрацією забруднювачів, для створення магнітних рідин.

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 В01J 20/60, 20/30. Опубл. 10.07.2005], являє 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 рН 10-11 з подальшими стадіями фільтрації, сушінні, грануляції при 80 °С і термічній обробці при 210-270 °С.

Основними недоліками способу є енергоємність багатоступінчастого процесу, використання для синтезу хлоридних розчинів, що ускладнює процес промивання, незначна стійкість сорбенту в 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. Zn²⁺substituted superparamagnetic MgFe₂O₄ 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 °С і подальшому додаванні олеїнової кислоти для запобігання окиснення киснем повітря і агломерації частинок. При постійному нагріванні до 80 °С і перемішуванні додавали розчин аміаку до рН 11-12 для утворення осаду гідроксидів металів. Перетворення гідроксидів у ферити здійснювалося за температурою 85 °С протягом 1 години. Після декількох стадій промивання водою і сушки отримували наночастинки 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.

Найбільш близьким до пропонованого винаходу є 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), N 1048. <https://doi.org/10.3390/ma12071048>]. Згідно способу наночастинки бінарного фериту $ZnFe_2O_4$ співосаджуються з розчинів $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ 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 сталевих 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 винаходу поставлено задачу отримання суперпарамагнітних частинок 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 °С, корегування розчином луку NaOH до встановлення рН 10-10,5, введення в суміш реагенту Na_2SO_3 , подальше підвищення температури до 68-77 °С 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.

Вирішення поставленої задачі здійснюється за рахунок того, що запропонований спосіб отримання суперпарамагнітних мультиметалевих феритів з сорбційними властивостями включає змішування розчинів солей цинку і міді при нагріванні з сіллю заліза і розчином луку, 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 рН 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 $Fe^{3+}:Na_2SO_3=1:0,5$, 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 намагніченості феритів, 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 $\Sigma(\text{Cu}^{2+}+\text{Zn}^{2+}):\text{Fe(III)}$ при змішуванні відпрацьованого сульфатного мідно-цинкового розчину з водорозчинною сіллю ферум(III). Перед додаванням реагентів проводять нагрівання до 65 °С при перемішуванні сульфатного

10 мідно-цинкового розчину з концентраціями іонів міді і цинку, г/л: $C_{\text{Cu}^{2+}}^0 = 32,0$; $C_{\text{Zn}^{2+}}^0 = 32,25$, у розчин додають кристалічну сіль феруму(III) сульфату $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ у співвідношенні $\Sigma\text{Me}^{2+}:\text{Fe}^{3+}=1:1$. 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

15 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ не змінюється аніонний склад суміші, що реагує.

Після розчинення солі тривалентного заліза, до суміші вводять розчин лугу.

Приклад 2. Стосується оптимізації інтервалу рН при додаванні розчину лугу для утворення змішаних гідроксидів металів. Після розчинення солі феруму(III) при перемішуванні і нагріванні до 65-67 °С додають 20-25 % розчин натрію 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 рН і проведення процесу. У лужному середовищі при температурі вище 65 °С починається активне утворення гідроксидів важких металів



25 При досягненні рН суміші 10-10,5 припиняють додавання лугу. Осадження гідроксидів у даному інтервалі рН 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 металів у лужному середовищі при рН 10-10,5 і їх реагуванні при температурі 65-67 °С 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 °С



35 Барботаж повітря проводять при витраті 0,7-0,9 см³/с протягом 4 годин до утворення магнітних частинок. Реагентом, що відновлює кисень, є сіль Na_2SO_3 , яку додають у співвідношенні $\text{Fe}^{3+}:\text{Na}_2\text{SO}_3=1:0,5$



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 °С. Проведення процесу при температурі вище 70 °С збільшує енерговитрати і втрати електроліту при випаровуванні. Зменшення температури нижче 60 °С 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

45 у фільтраті після очищення має нижче ГДК, ніж для вод господарсько-питного призначення. Приклад 4. Стосується магнітної сепарації отриманих феритів з рідкої фази. Видалення феритів 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.

50 Приклад 5. Стосується перевірки мінерального, оксидного складу і намагніченості феритів. Після магнітної сепарації отримують однорідні за своїм складом частинки. На рентгенограмах фериту відзначені піки шпінелі і тенардиту Na_2SO_4 . Шпінель виявлена якісно, проте проведення кількісної оцінки ускладнено через відсутність стандартних карток і відповідних структурних даних для тернарних феритів, тому неможлива ідентифікація піків і розрахунок рентгенограм по

Рітвельду. Доказом повного входження оксидів металів у шпінель у еквівалентному співвідношенні є відсутність в результатах рентгенофазового аналізу вільних оксидів металів або їх солей. Оксидний склад твердої фази, що отримано, до магнітної сепарації феритів, розраховано за результатами елементного аналізу та наведено в таблиці 1.

5 Намагніченість отриманих феритів перевірена методом Фарадея на балістичному магнітометрі. На фіг. 2 показано залежність питомої намагніченості феритів σ від напруженості магнітного поля H . Стрілками вказано зміна намагніченості при зростанні і спаданні напруженості магнітного поля. Питома намагніченість насичення дорівнює 6 етм/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 гистерезиса 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.

15 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 необхідних технологічним регламентом, і повертають до технологічного процесу. Таким чином, 20 поряд з осадженням важких металів здійснюють регенерацію луку з одночасним створенням замкнутих технологічних циклів по розчину натрій гідроксиду.

Приклад 7. Стосується сорбційних властивостей феритів, які було перевірено при 25 обезбарвленні розчинів органічних барвників на прикладі метилвіолету MB ($C_0=10$ мг/л). При різному масовому співвідношенні "MB:ферит" ефективність сорбції варіює (фіг. 3). Оптимальне співвідношення 1 мг MB на 3 г феритового сорбенту, при якій ефективність сорбції досягає 90 % за 4 години, сорбційна обмінна ємність сорбенту (СОЄ) становить 0,3 мг/г. За такими умовами можливе 5-6-кратне використання сорбенту, тому що максимальна СОЄ при співвідношенні "MB: ферит" $=1$ мг:0,5 г дорівнює 1,7 мг/г.

30 Схема способу отримання феритів при використанні відпрацьованих сульфатних мідно-цинкових розчинів наведено фіг. 4. 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 резервуару 4. Після розчинення феруму(III) сульфату для проведення стадії осадження гідроксидів важких металів до реактора 2 через дозатор 5 з ємності 6 додають розчин натрій гідроксиду. Для контролю рН розчину в пробовідбірник 7 з реактора 2 відбирають проби. 35 Змішування в реакторі 2 проводять при температурі 65-67 °С, яку підтримує терморегулятор 8. Після розчинення сульфату заліза(III) до реактора 2 додають кристалічну сіль Na_2SO_4 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 резервуару 13. Ферити 40 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.

45 Пропонований спосіб отримання суперпарамагнітних мультиметалевих феритів 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 50 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.

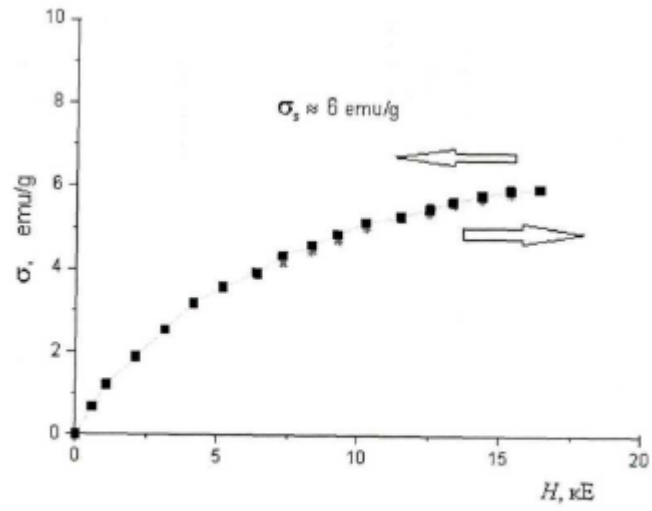
Оксид	Масовий вклад
Na ₂ O	21,06
K ₂ O	-
MgO	0,75
Al ₂ O ₃	0,33
Fe ₂ O ₃	34,70
CuO	11,33
ZnO	11,94
SO ₃	19,89

ФОРМУЛА ВИНАХОДУ

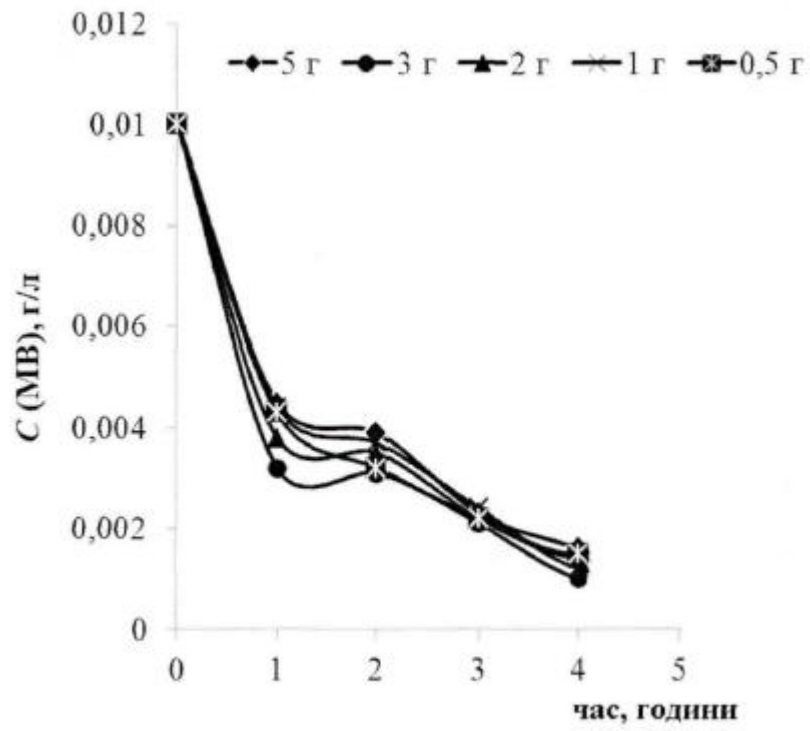
- 5 Спосіб отримання суперпарамагнітних мультиметалевих феритів з сорбційними властивостями, що включає змішування відпрацьованих сульфатних мідно-цинкових розчинів при перемішуванні і нагріванні з лугом і сіллю заліза, який **відрізняється** тим, що як первісні компоненти використовують відпрацьовані технологічні розчини на основі сульфатів міді і цинку,
- 10 як солі заліза використовують реагент Fe₂(SO₄)₃, який вводять у співвідношенні $\Sigma(\text{Cu}^{2+}+\text{Zn}^{2+}):\text{Fe}^{3+}=1:1$, значення pH 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 Na₂SO₃ у співвідношенні Fe³⁺:Na₂SO₃=1:0,5, в результаті чого отримують мультиметалевий ферит, який відокремлюють від рідкої фази за допомогою постійного магніту в
- 15 поліетиленовій упаковці, відмивають ферит від водорозчинних солей малим об'ємом води, проводять контрольний аналіз мінерального, оксидного складу, намагніченості та сорбційних властивостей феритів, а лужний фільтрат, що відділяють від осаду солей, повертають до технологічного циклу.



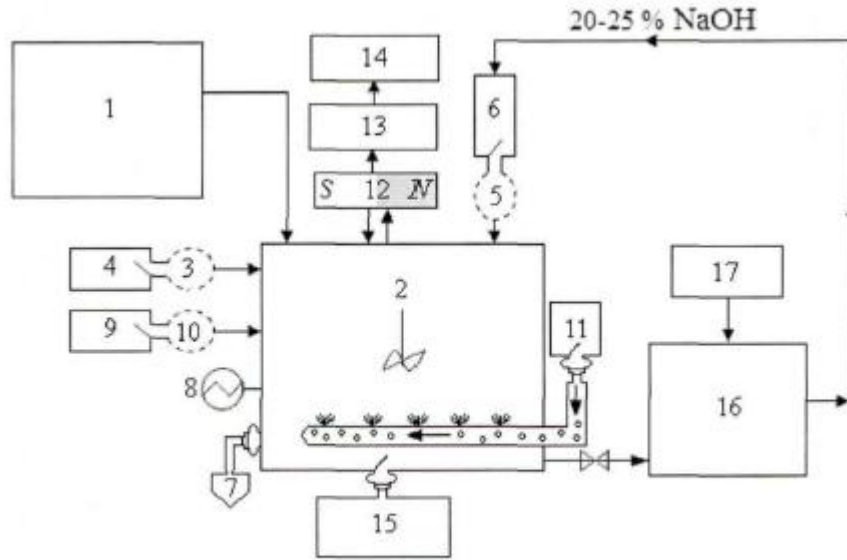
Fig. 1



Фиг. 2



Фиг. 3



Фиг. 4