

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

Відомий спосіб отримання сорбенту для очищення стічних вод від іонів Cu(II) [Shahin S.F., Mossad M., Fouad M. Evaluation of copper removal efficiency using water treatment sludge // Water Science and Engineering, 2019, Vol. 12, Iss. 1, P. 37-44. DOI: 10.1016/j.wse.2019.04.001], що отримують при прокалюванні осаду водоочистки. Процес сорбції іонів Cu(II) проводять при pH 6,6 і температурі 80 °C. Основними недоліками способу-аналогу є витрати енергії на високотемпературне прокалювання осаду водоочистки при виготовленні сорбенту і при нагріванні розчину в процесі сорбції метало-іонів, а також залежність сорбційних характеристик від величини pH і додаткові витрати реагентів на підтримання оптимального значення pH 6,6.

Відомий спосіб синтезу фериту барію та фериту нікелю методом співсаджень з подальшою обробкою наночастинок полівініловим спиртом (ПВС) з отриманням нанокompозитів [Manimozhi V., Saravanathamizhan R., Sivakumar E. K.T., Jaisankar V. Adsorption Study of Heavy Metals Removal from Wastewater Using PVA-Nano Ferrite Composites // Int. J. Nanosci. Nanotechnol., 2020, Vol. 16, No. 3, P. 189-200], що використовують як сорбенти для вилучення іонів Cu²⁺, Cd²⁺, Pb²⁺ зі стічних вод. Основними недоліками способу-аналогу є додаткове використання ПВС, введення стадії магнітного перемішування протягом 3 годин, гіроскопічність отриманих нанокompозитів та необхідність їх зберігання у спеціальних умовах, досягнення високої сорбційної ємності тільки для іонів Cu(II) (99,1 %) на відміну від 96,3 % для іонів Pb(II) й 92,5 % - для Cd(II).

Найбільш близьким до пропонованого винаходу є спосіб очищення відпрацьованих сульфатних мідно-цинкових розчинів від іонів важких металів [Патент на корисну модель №149385 UA, МПК C02F11/14, C02F101/20. Опубл. 10.011.2021], що полягає у проведенні феритизації при додаванні солі FeSO₄·7H₂O у співвідношенні ΣMe²⁺:Fe²⁺ = 1:2,5 і розчину лугу NaOH до pH 10-10,5, нагріванням суміші до 85-100 °C, введенні окисника K₂S₂O₈ у співвідношенні Fe²⁺:K₂S₂O₈ = 1:1,2, відмиванні феритів від розчинних сполук. Цей спосіб дозволяє отримати з високим виходом змішаний мідно-цинковий ферит при проведенні простих взаємодій з високою швидкістю та оптимізацією технологічних параметрів, що забезпечує маловідходність. Основним недоліком прототипу є отримання феритів з

концентрованої суміші по іонах металів. Відпрацьовані розчини мають кількісний склад: $C_{Cu^{2+}}^0 = 32,0$

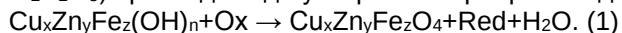
г/л; $C_{Zn^{2+}}^0 = 32,25$ г/л, додатково в суміш вводять суху сіль ферум(II) сульфат, що не може забезпечити повного вилучення Cu(II) і Zn(II) зі стічних вод при їх рівному співвідношенні у фериті.

В основу винаходу поставлено завдання повного зв'язування іонів Cu(II) і Zn(II), що містяться в гальванічних стічних водах з їх рівним входженням у ферит, отримання феритних композитів з високими сорбційними характеристиками по відношенню до іонів Cu(II), забезпечення ефективності та маловідходності процесів очищення розчинів, що вміщують метали, та їх використання як сорбентів, створення математичної моделі процесу сорбції, повернення в технологічний цикл великих об'ємів води.

Вирішення поставленого завдання здійснюється за рахунок того, що у запропонованій замкнутій технології отримання мідно-цинкових феритних композитів для ефективно сорбційної очистки гальванічних стічних вод процес феритизації проводять за температури 60 °C, концентрації солей Cu(II) і Zn(II) у стічних водах дорівнюють 0,25 М, співвідношення ΣMe²⁺ : Fe²⁺ = 1 : 2, отриманий феритний композит зі вмістом фериту (Zn_{0,51}Cu_{0,5}Fe_{2,1}O₄) використовують як сорбент іонів Cu(II) з відпрацьованих технологічних розчинів з поверненням великих об'ємів води в технологічний цикл.

Вибір оптимальних умов кожної стадії ілюструється прикладами.

Приклад 1. Стосується проведення процесу феритизації при введенні у відпрацьований сульфатний розчин з концентрацією іонів Cu(II) і Zn(II) 0,25 М (сумарно 0,5 М) сухої солі FeSO₄·7H₂O до концентрації 1,0 М, нагрівання суміші до 60 °C. Після повного розчинення солі FeSO₄ вводять 25 % розчин натрій гідроксиду до pH 10-10,5 з утворенням протягом 30-40 хвилин змішаних гідроксидів купрум(II), цинку й ферум(II) нестехіометричного складу. Подальше введення окисників (O₂ або H₂O₂, або K₂S₂O₈) призводить до утворення тернарних мідно-цинкових феритів за схемою:



Кисень повітря барботують у реакційну суміш з одночасним перемішуванням (до 600 об/хв) протягом 4,5 год. при об'ємних витратах до 1 см³/с, отримують феритний композит ФК-К. Розчин гідроген пероксиду концентрації 35 % вводять у кількості 75 % від об'єму реагуючої суміші з витримкою до 1 год., отримують феритний композит ФК-ГП. Сіль K₂S₂O₈ вводять у кількості 120 % по відношенню до кількості FeSO₄ з витримкою 20 хвилин, отримують феритний композит ФК-ПДС. Проводять п'ятикратне відмивання отриманих феритів від супутніх сполук водою за температури 30-40 °C при перемішуванні з наступною декантацією. Феритні композити висушують при 150 °C протягом 4 год.

Приклад 2. Стосується складу отриманих феритних композитів після стадії відмивання. Проведений рентгенофазовий аналіз показав (таблиця 1), що феритні композити характеризуються

різними масовими вкладками феритів $\text{Fe}_x\text{Zn}_y\text{Cu}_z\text{O}_4$: ФК-К і ФК-ГП містять приблизно рівні масові частки феритів (61 і 58,4 %), вміст фериту в ФК-ПДС нижче - 32,3 %. Домішки, що залишилися, Na_2SO_4 , $\text{NaHSO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ і $\text{K}_3\text{Na}(\text{SO}_4)_2$, не містять елементів Купруму, Цинку або Феруму. Дані сполуки нетоксичні, їх розчинення не критично при використанні феритних композитів як сорбентів.

Таблиця 1

Результати рентгенофазового аналізу феритних композитів

Феритний композит	Фаза, кристалографічна група	Масова частка, %	Середній розмір кристалітів, нм
ФК-К	Na_2SO_4 , Fddd	37,1	114
	Шпінель $\text{Fe}_x\text{Zn}_y\text{Cu}_z\text{O}_4$, Fd3m	61,0	6
	$\text{NaHSO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$, Cc	1,6	96
ФК-ГП	Na_2SO_4 , Fddd	40,9	124
	Шпінель $\text{Fe}_x\text{Zn}_y\text{Cu}_z\text{O}_4$, Fd3m	58,4	9
	$\text{NaHSO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$, Cc	0,7	67
ФК-ПДС	Na_2SO_4 , Fddd	30,0	87
	Шпінель $\text{Fe}_x\text{Zn}_y\text{Cu}_z\text{O}_4$, Fd3m	32,3	6
	$\text{K}_3\text{Na}(\text{SO}_4)_2$, P-3m1	37,8	38

Приклад 3. Стосується складу отриманих феритів. Порівняння результатів мінерального (табл. 1) та елементного складу зразків феритних композитів (табл. 2), що визначено методом електронно-зондового мікроаналізу, дозволяє вивести формули отриманих феритів та співвідношення в них металів (таблиця 3).

Таблиця 2

Елементний склад зразків феритних композитів

Елемент	ФК		
	ФК-К	ФК-ГП	ФК-ПДС
Na	9,78	7,11	7,92
K	-	-	6,39
Si	0,38	0,54	0,25
S	3,26	1,78	6,37
Ca	0,25	-	-
Fe	37,48	42,86	30,75
Cu	7,95	5,70	8,34
Zn	11,22	13,19	8,66
O	29,67	28,83	31,32

Таблиця 3

Склад феритних фаз

ФК	Формула фериту	Відношення	
		Zn/Cu	Fe/(Zn+Cu)
ФК-К	$\text{Zn}_{0,7}\text{Cu}_{0,5}\text{Fe}_{2,7}\text{O}_4$	1,39	2,26
ФК-ГП	$\text{ZnCu}_{0,445}\text{Fe}_{3,83}\text{O}_4$	2,28	2,62
ФК-ПДС	$\text{Zn}_{0,51}\text{Cu}_{0,5}\text{Fe}_{2,1}\text{O}_4$	1,02	2,19

Проведено порівняння мас отриманих феритних фаз, визначених двома варіантами: 1) за експериментально визначеними масами отриманих феритних композитів та масовими вкладками в них феритів (табл. 1); 2) виходячи з припущення про рівне входження $\text{Cu}(\text{II})$ і $\text{Zn}(\text{II})$ в ферити передбачуваного складу $\text{Zn}_{0,5}\text{Cu}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ з урахуванням концентрацій та об'ємів розчинів та мас початкових реагентів, а саме в кількісних одиницях, моль: Cu - 0,05; Zn - 0,05; Fe - 0,2. Результати розрахунків (табл. 4) показують, що маси одержаних феритів практично однакові. Відхилення не більше 10 %. Це означає повне входження $\text{Cu}(\text{II})$, $\text{Zn}(\text{II})$ та $\text{Fe}(\text{III})$ у феритні фази. Відхилення індексів у молекулах феритів від передбачуваного складу $\text{Zn}_{0,5}\text{Cu}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ пояснюється варіюванням параметра

елементарної комірки феритних фаз (табл. 4), зменшенням розміру кубічної елементарної комірки феритів, що є непрямим доказом більшої кількості катіонних дефектів.

Таблиця 4

Результати розрахунку мас феритних фаз

Експериментальний варіант				Розрахунковий варіант	Параметри комірки, Å
ФК	Маса ФК, г	Ферит	Маса фериту, г	Маса фериту, г	
ФК-К	44,14	$Zn_{0,7}Cu_{0,5}Fe_{2,7}O_4$	26,93	24,0	8,4252
ФК-ГП	45,68	$ZnCu_{0,445}Fe_{3,83}O_4$	26,68	24,0	8,42596
ФК-ПДС	77,48	$Zn_{0,51}Cu_{0,5}Fe_{2,1}O_4$	25,03	24,0	8,4297

Приклад 4. Стосується властивостей одержаних феритів. Кристалічна структура феритів кубічна типу шпінелі (таблиця 1). На фіг. 1 наведено мікрофотографію зразку ФК-К при збільшенні в 2000 раз. Ферити характеризуються нанокристалічністю з розміром кристалітів 6-9 нм (таблиця 1). Для феритів характерні магнітні властивості. Питому намагніченість феритів (σ) перевіряють методом Фарадея на балістичному магнітометрі. Зміна питомої намагніченості для зразка ФК-ГП наведена на фіг. 2 при зростанні та спаданні напруженості магнітного поля H , кЕ ($1E=79,58$ А/м). Ферити у нульовому магнітному полі мають нульову магнітну індукцію. S-форма залежності σ - H (фіг. 2) 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 однодоменних частинок обумовлює суперпарамагнетизм. Отримані ферити можна віднести до категорії магнітно-м'яких. Питома намагніченість насичення феритів дорівнює, етл/г ($1 \text{ етл}=10^{-9}$ Гн): ФК-К - 15,2; ФК-ГП - 28 (фіг. 2); ФК-ПДС - 15,2. Намагніченість зразків ФК не пов'язана з масовим внеском у них фериту, вона тим більша, чим більше ферит містить Fe(III). Найбільше відношення $Fe/(Zn+Cu)=2,66$ та питома намагніченість насичення (28 етл/г) визначено для зразка ФК-ГП (табл. 3). Нанокристалічність та магнітні властивості феритів як компонентів феритних композитів обумовлюють прояв ними сорбційної активності.

Приклад 5. Стосується сорбційних властивостей феритних композитів. Сорбційні властивості феритів зумовлюють швидке зменшення концентрації іонів $Cu(II)$ у розчині при різних відношеннях мас феритних композитів та іонів $Cu(II)$ у розчині (n) та проведенні сорбції в стаціонарному режимі. На фіг. 3 наведено приклад видалення іонів $Cu(II)$ з розчину ($C_0=1$ г/л) при їх сорбції на ФК-К. Для інших феритних композитів отримали аналогічні залежності "С - час". В таблиці 5 наведено залежності ефективності сорбції E та сорбційної обмінної ємності COE від виду феритного композиту, часу та n . Показники сорбції E й COE розраховані за формулами:

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

; (2)

Таблиця 5

Зміна у часі ефективності сорбції E (%) і COE (мг/г) при сорбції іонів $Cu(II)$ різними ФК

Час, діб ФК	Показник сорбції	0,25	1	3	7	30
n=1						
ФК-К	E	77,89	80,53	80,79	77,76	80,13
	COE	778,9	805,3	807,9	777,6	801,3
ФК-ГП	E	76,97	80,53	79,47	79,87	79,21
	COE	769,7	805,3	794,7	798,7	792,1
ФК-ПДС	E	79,21	80,13	80,79	80,66	79,74
	COE	792,1	801,3	807,9	806,6	797,4
n=5						
ФК-К	E	78,42	83,17	82,51	81,06	83,17
	COE	156,84	166,34	165,02	1662,12	166,34
ФК-ГП	E	79,6	81,98	81,98	83,3	83,56
	COE	159,2	163,96	163,96	166,6	167,12
ФК-ПДС	E	79,74	81,19	81,19	81,98	81,32

	COE	159,48	162,38	162,38	163,96	1662,64
		n=20				
ФК-К	Е	81,32	91,08	94,25	96,62	99,13
	COE	40,66	45,54	47,13	48,31	49,57
ФК-ГП	Е	88,31	94,64	94,25	96,36	98,47
	COE	44,16	47,32	47,13	48,18	49,24
ФК-ПДС	Е	82,24	82,9	87,39	91,08	88,18
	COE	41,12	41,45	43,7	45,54	44,09

$$COE = \frac{(C_0 - C_x)V}{m}, \text{ мг / г}, \quad (3)$$

де: C_0 - початкова концентрація іонів $Cu(II)$ у розчині, мг/л;

C_x - концентрація іонів $Cu(II)$ у певний момент часу, мг/л;

V - об'єм розчину, л;

m - маса феритного композиту, г.

Основна маса іонів $Cu(II)$ сорбується протягом перших 6 годин, надалі сорбція уповільнюється або починається десорбція, при цьому E і COE зменшуються. Це відзначено для різних феритних композитів та значень n . Тому доцільно витримувати розчини, що містять іони $Cu(II)$, в контакт з феритними композитами протягом 6 год.

Ефективність сорбції іонів $Cu(II)$ залежить від виду феритних композитів за різних значень n , про що свідчать залежності " $E - n$ " для інтервалу часу 30 діб (фіг. 4). За збільшенням ступеня очищення розчинів від іонів $Cu(II)$ при фіксованому значенні n ферити, що досліджуються, можна розташувати в ряд:

ФК-ГП $\geq$ ФК-К $>$ ФК-ПДС.

Це пов'язано з меншим вмістом $Cu(II)$ у складі феритів, що входять до складу ФК-К (12,3 %) і ФК-ГП (8,4 %) порівняно з ФК-ПДС (14,9 %). Сорбція здійснюється проти градієнта концентрації іонів $Cu(II)$: масова частка $Cu(II)$ у феритах вища, ніж у розчині. Однак при зниженні масової частки $Cu(II)$ у феритах зменшується різниця концентрацій $Cu(II)$ у фазі фериту та у розчині, що сприяє протіканню сорбційних процесів.

Приклад 6. Стосується математичного опису процесу сорбції іонів $Cu(II)$. Для опису процесу сорбції іонів $Cu(II)$ різними феритними композитами визначають рівноважні концентрації іонів $Cu(II)$ у розчинах C_p (залишкова концентрація $Cu(II)$ на 30 добу). Отримані результати використовують для побудови ізотерм сорбції " $COE - C_p$ " (фіг. 5). Ізотерми сорбції характеризують ферити як макропористі сорбенти з малою енергією взаємодії "адсорбент-адсорбат" та протіканням полімолекулярної адсорбції. Взаємодія молекул при даній сорбції може бути фізичною та хімічною. 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. Отримані математичні моделі, представлені в таблиці 6, характеризуються стандартною похибкою в межах $(9,46-54,9) \cdot 10^{-2}$ і кореляційним коефіцієнтом 0,999. За допомогою нелінійних моделей за будь-якої концентрації іонів $Cu(II)$ в розчині розраховують сорбційну обмінну ємність, що характеризує ступінь вироблення сорбенту.

Таблиця 6

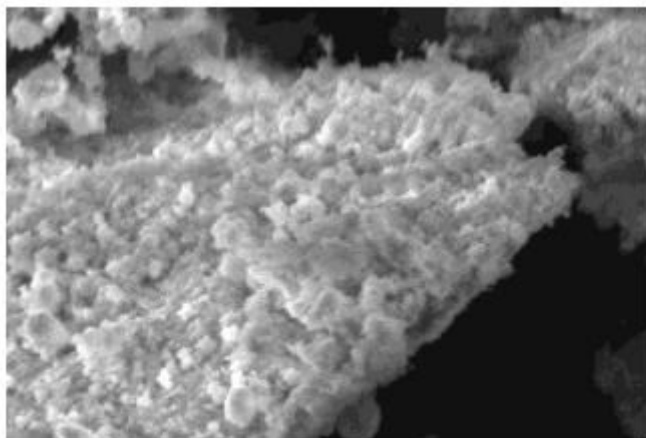
Математичні моделі ізотерм сорбції іонів $Cu(II)$ феритними композитами

ФК	Рівняння ізотерм сорбції
ФК-К	$COE = (1,615 - 0,51C_p)^{-0,7478}$
ФК-ГП	$COE = (1,411 - 0,412C_p)^{-0,952}$
ФК-ПДС	$COE = (2,597 - 0,818C_p)^{-0,487}$

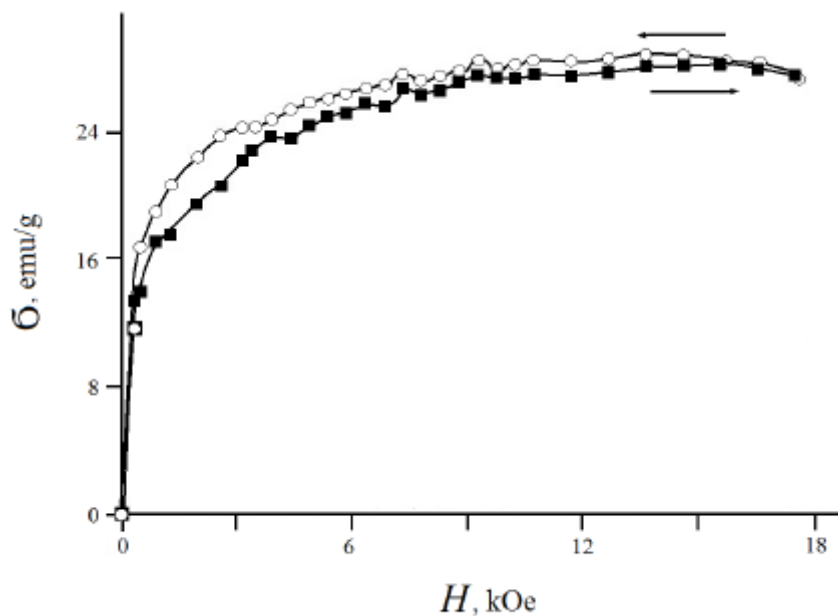
Схема замкнутої технології отримання мідно-цинкових феритних композитів для ефективної сорбційної очистки гальванічних стічних вод представлена на фіг. 6. З технологічного циклу гальванічного виробництва 1 стічні води, що містять іони $Cu(II)$ і $Zn(II)$, за допомогою дозатора 2 і насоса 3 подають у резервуар 4 для здійснення процесу феритизації. Для цього з ємності 5 до резервуару 4 подають водорозчинну сіль $FeSO_4 \cdot 7H_2O$, одночасно суміш нагрівають до температури 60 °C. Температурний режим підтримують терморегулятором 6. Після розчинення солі $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ з ємності 7 до резервуару 4 спрямовують розчин $NaOH$ для проведення стадії осадження гідроксидів важких металів. Значення рН контролюють за допомогою рН-метра-мілівольтметра 8. Після досягнення рН 10-10,5 з ємності 9 до резервуару 4 подають окисник (кисень, розчин гідроген

пероксиду або сіль калій персульфат). Після закінчення стадії феритизації феритний композит видаляють з рідкої фази декантацією й промивають водою. Для цього воду для промивання з ємності 10 подають в резервуар 4 за допомогою насоса 11. Феритний композит спрямовують на аналіз контролю чистоти продукту 12, після чого направляють до резервуару сорбції 13, в який також подають стічні води гальванічного виробництва 14, що містять іони Cu(II) . Після закінчення сорбції (близько 6 годин) рідку фазу повертають до технологічної стадії гальванічного процесу 14.

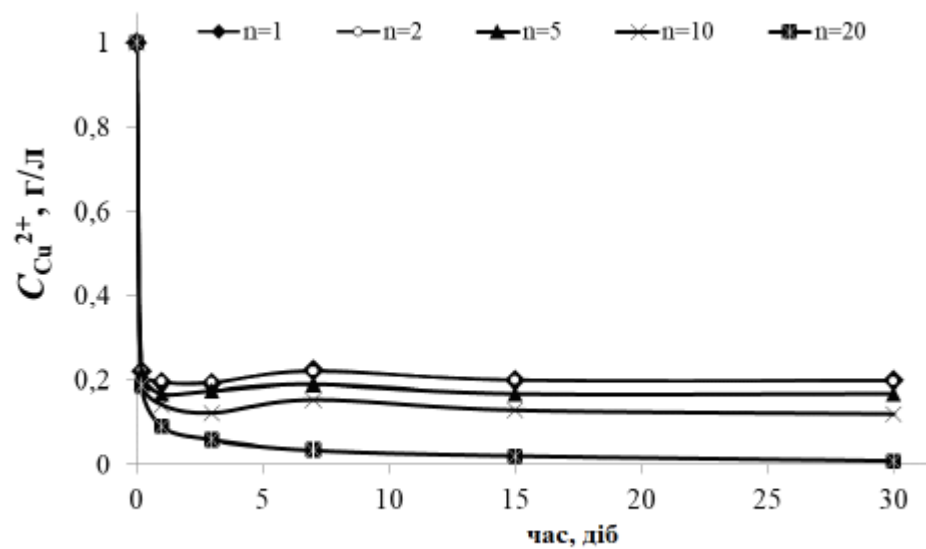
Пропонована замкнута технологія отримання мідно-цинкових феритних композитів для ефективної сорбційної очистки гальванічних стічних вод має такі переваги: забезпечення ефективності та маловідходності процесів очищення розчинів, що містять іони металів, при отриманні феритних композитів та при їх використанні в якості сорбенту, повернення в технологічний цикл великих об'ємів води, повне включення іонів Cu(II) і Zn(II) з рівним вмістом у нанорозмірні напівпровідникові феритні фази, одержання феритних композитів з ефективними сорбційними властивостями щодо іонів Cu(II) .



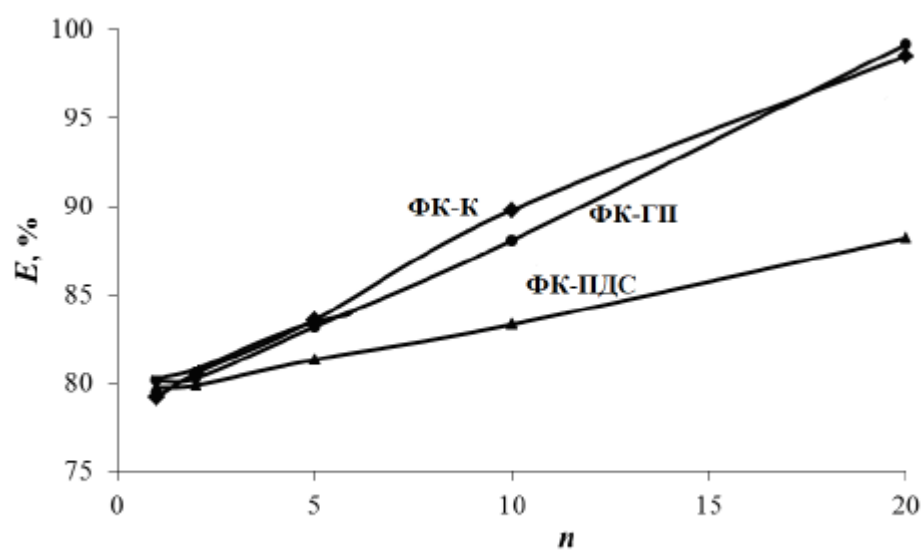
Фіг. 1



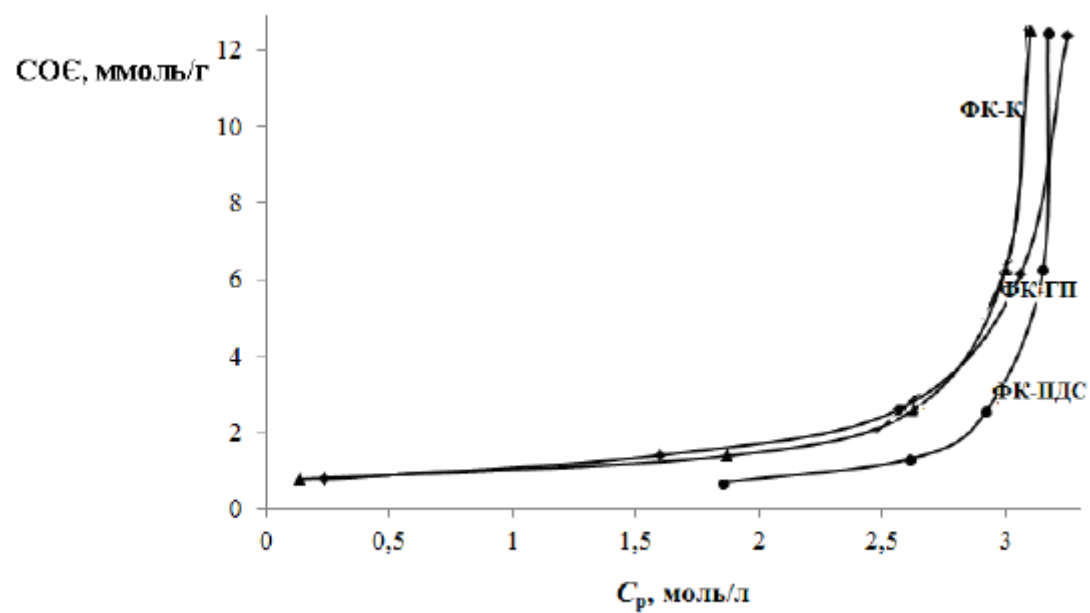
Фіг. 2



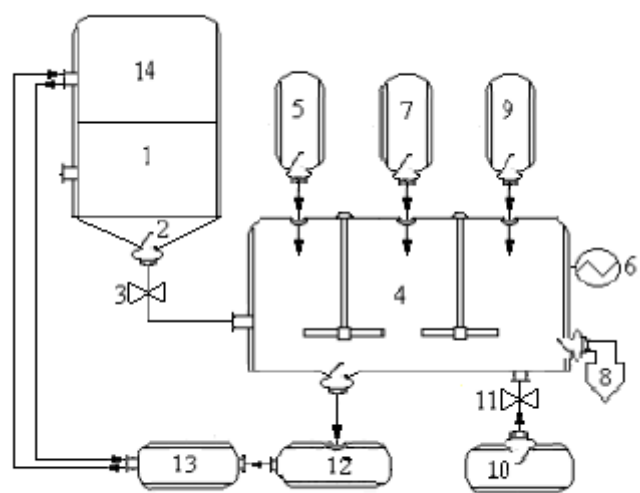
Фіг. 3



Фіг. 4



Фиг. 5



Фиг. 6