



УКРАЇНА

(19) **UA** (11) **131127** (13) **C2**
(51) МПК (2026.01)
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 ВІНАХІД

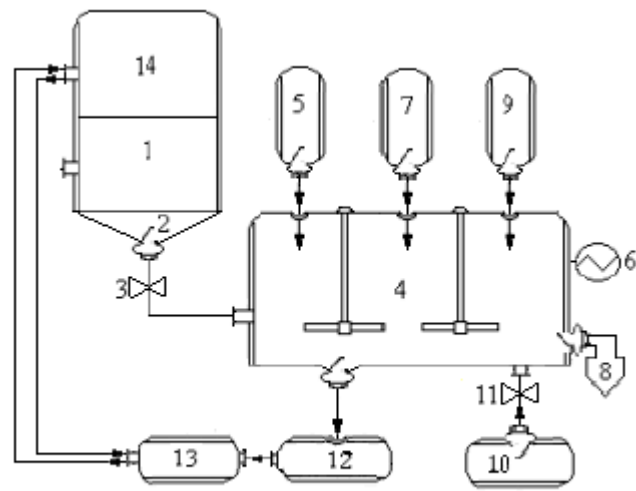
(21) Номер заявки: а 2024 00739	(72) Винахідник(и): Хоботова Єліна Борисівна (UA), Даценко Віта Василівна (UA)
(22) Дата подання заявки: 13.02.2024	(73) Володілець (володільці): ХАРКІВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ АВТОМОБІЛЬНО-ДОРОЖНІЙ УНІВЕРСИТЕТ, вул. Ярослава Мудрого, 25, м. Харків, 61002 (UA)
(24) Дата, з якої є чинними права інтелектуальної власності: 13.08.2026	(74) Представник: Азарова Алла Володимирівна
(41) Публікація відомостей про заяву: 13.08.2025, Бюл.№ 33	(56) Перелік документів, взятих до уваги експертизою: UA 149385 U, 11.11.2021 Evaluation of copper removal efficiency using water treatment sludge / SHANIN S. F. et al. // Water Science and Engineering. 2019. Vol. 12. Iss. 1. P. 37-44 Adsorption Study of Heavy Metals Removal from Wastewater Using PVA-Nano Ferrite Composites / MANIMOZHI V. et al. // Int. J. Nanosci. Nanotechnol. 2020. Vol. 16. No. 3. P. 189-200 UA 151030 U, 25.05.2022 UA a202104699, 11.01.2023 UA 151267 U, 28.12.2021 UA 141345 U, 10.04.2020 US 2009/0184282 A1, 23.07.2009 RU 2241686 C2, 10.12.2004 RU 2725231 C1, 30.06.2020 RU 2301777 C1, 27.06.2007
(46) Публікація відомостей про державну реєстрацію: 12.08.2026, Бюл.№ 32	

(54) СПОСІБ ОДЕРЖАННЯ МІДНО-ЦИНКОВОГО ФЕРИТНОГО КОМПОЗИТУ ДЛЯ ЕФЕКТИВНОЇ СОРЕБЦІЙНОЇ ОЧИСТКИ ГАЛЬВАНІЧНИХ СТІЧНИХ ВОД У ЗАМКНУТОМУ ТЕХНОЛОГІЧНОМУ ЦИКЛІ

(57) Реферат:

Винахід належить до галузі охорони навколишнього середовища. Спосіб одержання мідно-цинкового феритного композиту, в якому змішують мідно-цинковий розчин при нагріванні з сіллю $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ і розчином лугу NaOH до рН 10-10,5 та здійснюють процес феритизації за температури 60 °С, концентрації солей Cu(II) і Zn(II) у стічних водах дорівнюють 0,25 М, співвідношення $\sum \text{Me}^{2+}:\text{Fe}^{2+}$ - 1:2, додають окисник - персульфат калію ($\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$) та відмивають ферити від розчинних сполук, з одержанням феритного композиту з вмістом фериту $\text{Zn}_{0,51}\text{Cu}_{0,5}\text{Fe}_{2,1}\text{O}_4$. Технічний результат - забезпечення ефективності та маловідходності процесів очищення розчинів, що містять іони металів, економія водоспоживання, високі сорбційні характеристики феритних композитів по відношенню до іонів Cu (II) .

UA 131127 C2



Фиг. 6

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 °С. 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 співосадження 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, гігроскопічність 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 °С, 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

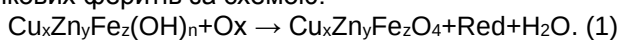
по іонах металів. Відпрацьовані розчини мають кількісний склад: $C_{Cu^{2+}}^0 = 32,0$ г/л; $C_{Zn^{2+}}^0 = 32,25$ г/л, додатково в суміш вводять суху сіль ферум(II) сульфат, що не може забезпечити повного вилучення Cu(II) і Zn(II) зі стічних вод при їх рівному співвідношенні у фериті.

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 °С, 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 °С. 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 °С при перемішуванні з наступною декантацією. Феритні композити висушують при 150 °С 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 вкладами феритів $Fe_xZn_yCu_zO_4$: 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 , $NaHSO_4 \cdot H_2O$ і $K_3Na(SO_4)_2$, 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 $Fe_xZn_yCu_zO_4$, Fd3m	61,0	6
	$NaHSO_4 \cdot H_2O$, Cc	1,6	96
ФК-ГП	Na_2SO_4 , Fddd	40,9	124
	Шпінель $Fe_xZn_yCu_zO_4$, Fd3m	58,4	9
	$NaHSO_4 \cdot H_2O$, Cc	0,7	67
ФК-ПДС	Na_2SO_4 , Fddd	30,0	87
	Шпінель $Fe_xZn_yCu_zO_4$, Fd3m	32,3	6
	$K_3Na(SO_4)_2$, 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	$Zn_{0,7}Cu_{0,5}Fe_{2,7}O_4$	1,39	2,26
ФК-ГП	$ZnCu_{0,445}Fe_{3,83}O_4$	2,28	2,62
ФК-ПДС	$Zn_{0,51}Cu_{0,5}Fe_{2,1}O_4$	1,02	2,19

Проведено порівняння мас отриманих феритних фаз, визначених двома варіантами: 1) за експериментально визначеними масами отриманих феритних композитів та масовими вкладами в них феритів (табл. 1); 2) виходячи з припущення про рівне входження Cu(II) і Zn(II) в ферити передбачуваного складу $Zn_{0,5}Cu_{0,5}Fe_2O_4$ 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 Cu(II), Zn(II) та Fe(III) у феритні фази. Відхилення індексів у молекулах феритів від передбачуваного складу $Zn_{0,5}Cu_{0,5}Fe_2O_4$ 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 (1Е=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 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 "C - 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:

$$E = \frac{(C_0 - C_x)100}{C_0}, \%; (2)$$

Таблиця 5

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

Час, діб ФК	Показник сорбції	0,25	1	3	7	30
n=1						
ФК-К	Е	77,89	80,53	80,79	77,76	80,13
	СОЕ	778,9	805,3	807,9	777,6	801,3
ФК-ГП	Е	76,97	80,53	79,47	79,87	79,21
	СОЕ	769,7	805,3	794,7	798,7	792,1
ФК-ПДС	Е	79,21	80,13	80,79	80,66	79,74
	СОЕ	792,1	801,3	807,9	806,6	797,4
n=5						
ФК-К	Е	78,42	83,17	82,51	81,06	83,17
	СОЕ	156,84	166,34	165,02	1662,12	166,34
ФК-ГП	Е	79,6	81,98	81,98	83,3	83,56
	СОЕ	159,2	163,96	163,96	166,6	167,12
ФК-ПДС	Е	79,74	81,19	81,19	81,98	81,32
	СОЕ	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
	СОЕ	40,66	45,54	47,13	48,31	49,57
ФК-ГП	Е	88,31	94,64	94,25	96,36	98,47
	СОЕ	44,16	47,32	47,13	48,18	49,24
ФК-ПДС	Е	82,24	82,9	87,39	91,08	88,18
	СОЕ	41,12	41,45	43,7	45,54	44,09

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

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 %) и 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	$COE = (2,597 - 0,818C_p)^{-0,487}$

5

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 °С. 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 pH контролюють за допомогою pH-метра-мілівольтметра 8. Після досягнення pH 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.

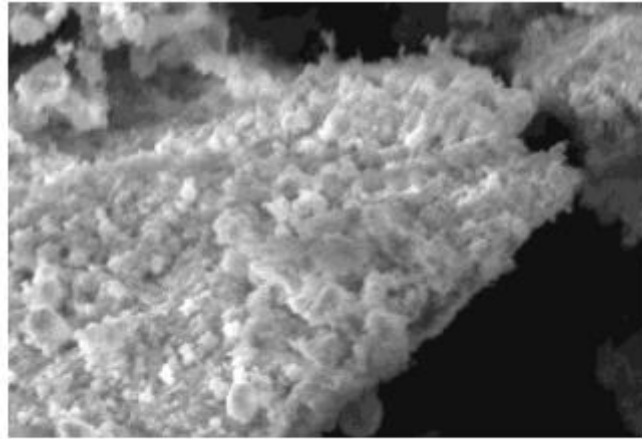
Пропонована замкнута технологія отримання мідно-цинкових феритних композитів для ефективної сорбційної очистки гальванічних стічних вод має такі переваги: забезпечення ефективності та маловідходності процесів очищення розчинів, що містять іони металів, при отриманні феритних композитів та при їх використанні 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).

30

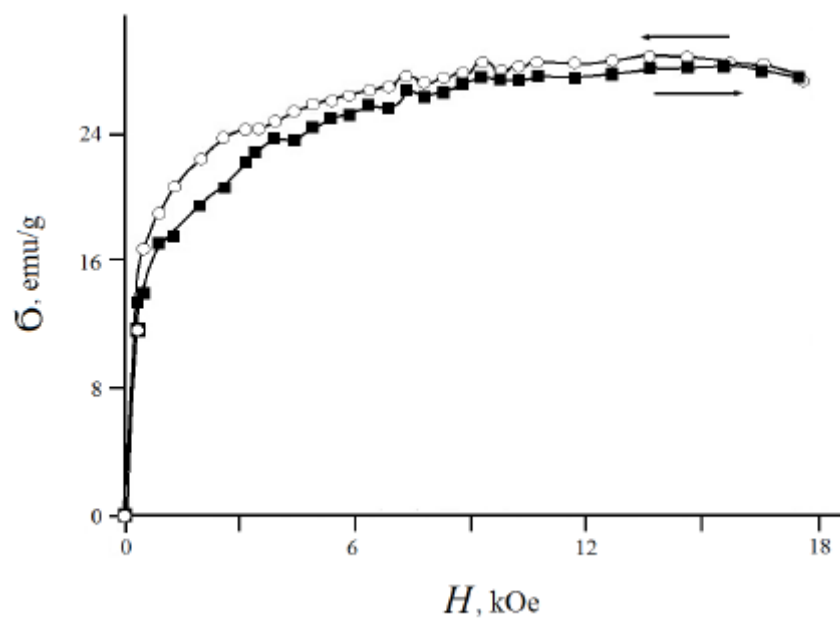
ФОРМУЛА ВИНАХОДУ

Спосіб одержання мідно-цинкового феритного композиту для ефективної сорбційної очистки гальванічних стічних вод у замкнутому технологічному циклі, за яким змішують мідно-цинковий розчин при нагріванні з сіллю $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ і розчином лугу NaOH до pH 10-10,5 та здійснюють процес феритизації, додають окисник та відмивають ферити від розчинних сполук, який **відрізняється** тим, що процес феритизації здійснюють за температури 60 °С, концентрації солей Cu(II) і Zn(II) у стічних водах дорівнюють 0,25 М, співвідношення $\sum Me^{2+}:Fe^{2+} = 1:2$, як окисник використовують персульфат калію ($K_2S_2O_8$), одержують феритний композит зі вмістом фериту $Zn_{0,51}Cu_{0,5}Fe_{2,1}O_4$.

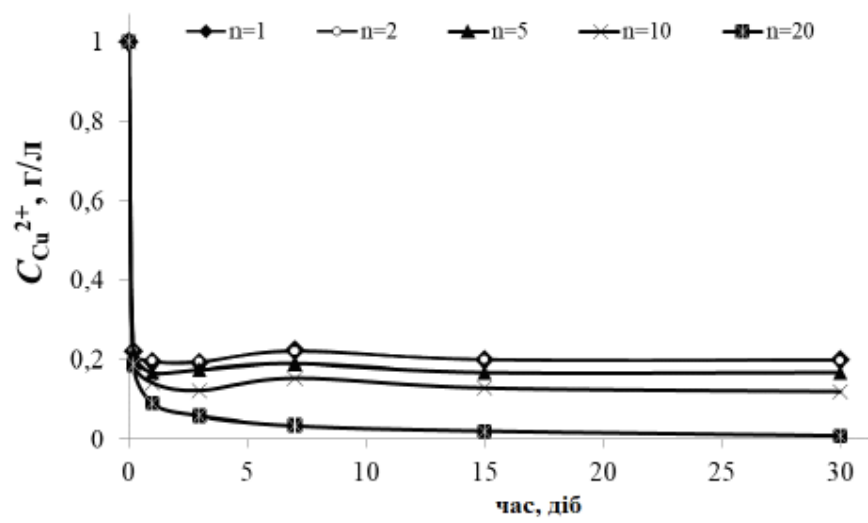
35



Фіг. 1



Фіг. 2



Фіг. 3

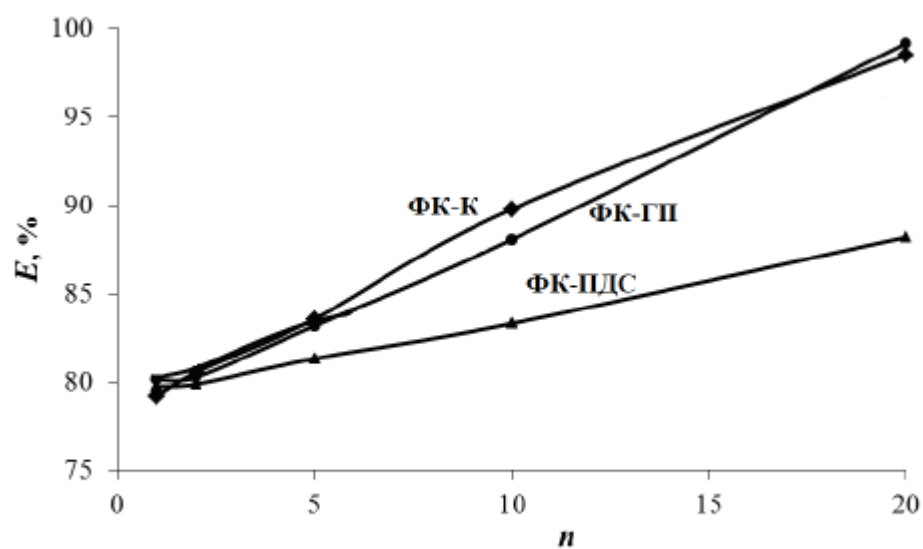


Fig. 4

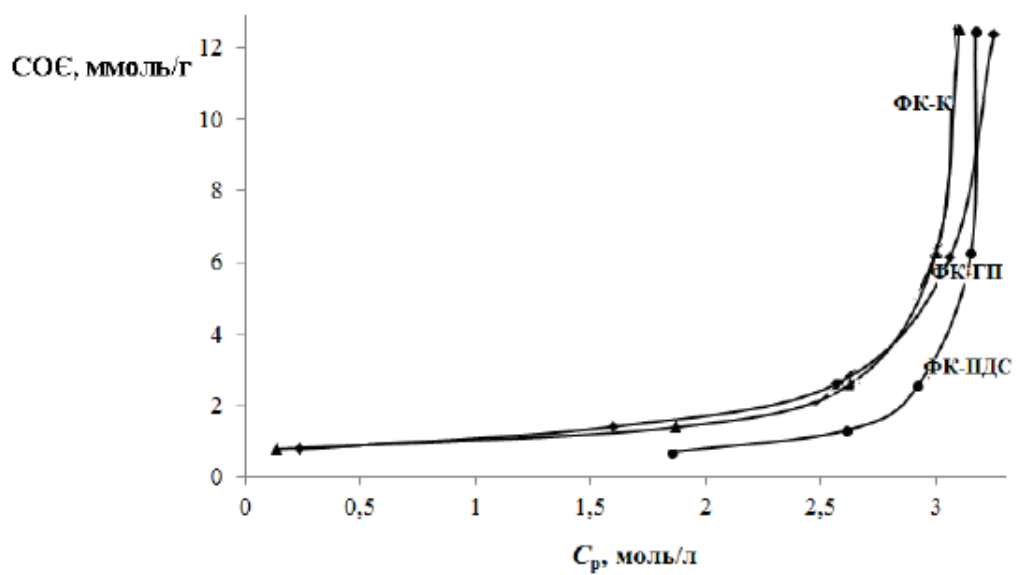


Fig. 5

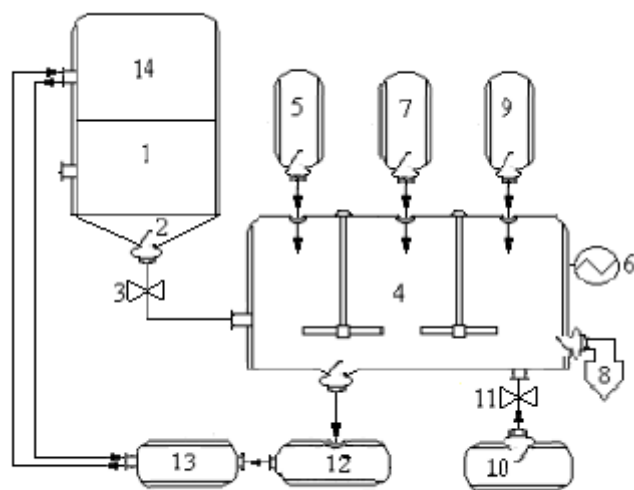


Fig. 6