

Корисна модель належить до галузі матеріалознавства та екологічних технологій, а саме до способів синтезу наноструктурованих феритів зі структурою шпінелі, які використовуються у ролі фотокаталізаторів для видалення органічних забруднень, зокрема барвників, з водного середовища.

Відомі різні методи очищення стічних вод від барвників та інших органічних забруднювачів, серед яких сорбційні, реагентні та фотокаталітичні.

Сорбційні методи: заявка [1] описує спосіб очищення стічних вод від прямих барвників за допомогою модифікованого бентоніту з гранулометричним складом 0,25–0,5 мм. Для осадження відпрацьованого сорбенту застосовують поліакриламід. Недоліками цього способу є утворення вторинних відходів (відпрацьованого бентоніту), обмежена адсорбційна ємність при високих концентраціях барвників та тривалий час очищення (до 4 год).

Реагентні методи: заявка [2] пропонує очищення стічних вод від аніонних барвників шляхом дозування калію перйодату та залізного купоросу в ультразвуковому полі. Метод забезпечує утворення широкого спектра окисників, проте характеризується значними витратами реагентів і утворенням осадів.

Фотокаталітичні методи: заявка [3] описує спосіб отримання фотокаталізатора на основі SnO_2 , активного під дією видимого світла. Недоліками є складність та тривалість синтезу, невисока питома поверхня й обмежена фотокаталітична активність.

Відомий спосіб [4] отримання феритного композитного матеріалу з властивостями сорбенту і фотокаталізатора з відпрацьованих мідно-цинкових електролітів. Метод дозволяє вилучати іони важких металів. Недоліками відомого способу є багатостадійність процесу отримання матеріалу, низький контроль фазового складу та зниження адсорбційної здатності з часом.

Відомий спосіб [5] мінералізації барвників за допомогою мідно-цинкового фериту $\text{Zn}_{1.66}\text{Cu}_{0.448}\text{Fe}_{3.77}\text{O}_4$, отриманого співосадженням. Хоча процес проходить під дією видимого світла, він залежить від попередньої сорбції та ускладнений введенням окисника $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$. Недоліками відомого способу є значне екранування поверхні фериту шаром барвників та утворення значної кількості вторинних відходів.

Відомий спосіб [6] очищення стічних вод від барвників за допомогою мідно-цинкового фериту $\text{Zn}_{0.875}\text{Cu}_{0.1}\text{Fe}_{4.42}\text{O}_4$, отриманого співосадженням у лужному середовищі при нагнітанні кисню. Недоліками є фазова неоднорідність (наявність ZnO , $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, CuO) та зниження фотокаталітичної активності через екранування поверхні адсорбованими барвниками.

Відомий спосіб [7] отримання високооб'ємного пористого CuFe_2O_4 методом автоспалювання ксерогелю, отриманого в результаті висушування суміші водних розчинів нітратів металів $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ та $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ у співвідношенні 1:2 зі стехіометричною кількістю гліцину при температурі $500 \pm 10^\circ\text{C}$. Недоліками відомого способу є висока температура ініціації процесу автоспалювання та низькі магнітні характеристики синтезованого фотокаталізатора, що ускладнює його відділення після очищення води.

Найбільш близьким за технічною суттю та результатом, що досягається, до способу, що заявляється, є спосіб отримання фотокаталізатора CuFe_2O_4 методом автоспалювання [8], що включає приготування водного розчину нітратів металів $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ та $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ та хелатуючого агента, сформованого при безперервному перемішуванні, з контролем температури реакційного середовища, з подальшою його дегідратацією шляхом висушування до утворення в'язкого гелю та кінцевою ініціацією процесу автоспалювання за допомогою термічного удару.

Внаслідок реалізації способу, за умови використання хелатуючого агента - сечовини, температури водного реакційного середовища 70°C та граничної температури термічного удару 400°C , з наступним термічним відпалом до 1100°C , ініціюються процеси високотемпературного синтезу та відбувається формування високооб'ємного пористого CuFe_2O_4 , мікроструктура якого являє собою пластинчасті пористі агломерати із сферичних наночастинок розмірами 8,9-49,8 нм. Швидкість розкладання розчину барвника з використанням зеленого малахіту та родаміну В відповідно становила 56,6% та 84,3% для CuFe_2O_4 термічно відпаленого при 400°C .

Недоліками відомого способу є висока температура ініціації процесу автоспалювання, необхідність високотемпературної термообробки, утворення сторонніх фаз (Fe_2O_3 , CuO) та відносно низькі значення швидкості розкладання модельних розчинів органічних забруднювачів.

Задачею корисної моделі є створення простого та енергоефективного способу отримання фотокаталізатора на основі нанорозмірного мідного фериту CuFe_2O_4 зі структурою шпінелі з можливістю його швидкого магнітного відділення від реакційного середовища.

Поставлена задача вирішується тим, що у способі отримання фотокаталізатора на основі нанорозмірного мідного фериту для очищення води від органічних барвників, що включає приготування водного розчину нітратів металів $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ та $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ та хелатуючого агента, сформованого при безперервному перемішуванні, з контролем температури реакційного середовища, з подальшою його дегідратацією шляхом висушування до утворення в'язкого гелю та кінцевою ініціацією процесу автоспалювання за допомогою термічного удару (Fig. 1), як хелатуючий агент застосовують лимонну кислоту $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ у співвідношенні метал : кислота = 1 : 1,25, змішування проводять шляхом крапельного введення водних розчинів нітратів металів у водний розчин лимонної кислоти, температуру реакційного середовища підтримують $75\text{--}85^\circ\text{C}$, значення pH доводять до 7 крапельним додаванням 25% водного розчину аміаку, дегідратацію проводять при

температурі 75–85°C протягом 24 год., для ініціації процесу автоспалювання застосовують граничну температуру 250°C, фотокаталітичне розкладання модельних розчинів органічних барвників здійснюють шляхом опромінення водної суспензії фериту CuFe_2O_4 видимим світлом у діапазоні 400–700 нм при концентрації каталізатора 0,3–0,5 г/л, видалення каталізатора після закінчення процесу фотокаталізу здійснюють за допомогою неодимового магніта з утримувальною силою 1,5 кН.

Особливістю способу є те, що формування кристалічної фази відбувається за рахунок теплоти екзотермічної реакції автоспалювання, що дозволяє уникнути додаткового відпалу при високих температурах.

Отриманий фотокаталізатор характеризується монофазним станом (Фіг. 2) та нанорозмірною природою частинок (20–30 нм), що підтверджується прямим мікроскопічним зображенням (Фіг. 3), високорозвиненою питомою поверхнею та шириною забороненої зони, придатною для активації у видимому діапазоні. Це забезпечує високу швидкість та глибину деградації органічних барвників (метиленовий синій, малахітовий зелений, родамін Б (Фіг. 4)) під дією сонячного світла видимого діапазону.

Магнітні властивості шпінельної структури (Фіг. 5) дозволяють легко видаляти каталізатор із очищеної води зовнішнім магнітним полем та повторно використовувати його у подальших циклах (Фіг. 6).

Спосіб конкретного виконання

Приклад 1. Синтез CuFe_2O_4

Для отримання нанорозмірного мідного фериту CuFe_2O_4 розчиняли у деіонізованій воді нітрат міді (II) $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ та нітрат заліза (III) $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ у стехіометричному співвідношенні. Отримані водні розчини нітратів металів $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ та $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ шляхом покравлинного введення змішували із водним розчином лимонної кислоти $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ у співвідношенні метал : кислота = 1 : 1,25 за умови безперервного перемішування реакційного середовища та контролю температури 75–85°C. Значення рН регулювали до 7 покравпельним додаванням 25 % водного розчину аміаку. Отриманий золь дегідрували на повітрі при температурі 75–85 °C протягом 24 год. до утворення в'язкого гелю. Кінцеву ініціацію процесу автоспалювання здійснено за допомогою термічного удару шляхом переміщення гелю у муфельну піч попередньо нагріту до 250 °C (Фіг. 1). У результаті отримано високооб'ємний матеріал, який являє собою монофазний мідний ферит CuFe_2O_4 зі структурою шпінелі (Фіг. 2) у вигляді нанорозмірних кристалітів, які агреговані між собою по типу пористої губки (Фіг. 3).

Приклад 2. Оцінка фотокаталітичної активності CuFe_2O_4

Для перевірки ефективності синтезованого матеріалу готували водний розчин органічного барвника концентрацією 4 мг/л. До 300 мл такого розчину додавали 10 мг феритового порошку CuFe_2O_4 та 3,5 мл 50 % розчину перекису водню (H_2O_2). Суміш витримували у темному середовищі протягом 60 хв при постійному перемішуванні для встановлення адсорбційної рівноваги. Після цього розчин освітлювали галогенною лампою потужністю 150 Вт. Через кожні 20 хв відбирали проби об'ємом 30 мл, з яких ферит видаляли магнітною сепарацією (Фіг. 6). Очищені проби аналізували на спектрофотометрі за зміною інтенсивності поглинання.

Результати: синтезований CuFe_2O_4 забезпечив ефективну фотодеградацію барвників (Фіг. 4):

метиленовий синій – 97,44 % за 160 хв, константа швидкості $k = 0,0165 \text{ хв}^{-1}$;

малахітовий зелений – 97,09 % за 200 хв, $k = 0,0184 \text{ хв}^{-1}$;

родамін Б – 96,03 % за 160 хв, $k = 0,0155 \text{ хв}^{-1}$.

Каталізатор видалявся із водного середовища зовнішнім постійним магнітним полем, створеним неодимовим магнітом з утримувальною силою 1,5 кН, (Фіг. 6) і зберігав активність після повторного використання.

Перелік використаної літератури

1. Спосіб очищення стічних вод від прямих барвників : пат. 118692 Україна : C02F1/28. № u201700842 ; заявл. 30.01.2017 ; опубл. 28.08.2017, Бюл. № 16. 4 с.

2. Спосіб очищення стічних вод від аніонних барвників : пат. 152934 Україна : C02F1/36, C02F1/72, C02F103/28, C02F103/30. № u202202918 ; заявл. 05.08.2022 ; опубл. 03.05.2023, Бюл. № 18. 4 с.

3. Спосіб отримання SnO_2 як фотокаталізатора для очистки водного середовища від органічних забруднювачів при дії видимого світла : пат. 142812 Україна : B01J23/14, B01J37/34, C01G19/02. № u202000685 ; заявл. 05.02.2020 ; опубл. 25.06.2020, Бюл. № 12. 4 с.

4. Спосіб отримання феритного композитного матеріалу з властивостями сорбенту і фотокаталізатора : пат. 151030 Україна : C02F11/14, C02F101/20. № u202107673 ; заявл. 28.12.2021 ; опубл. 25.05.2022, Бюл. № 21. 4 с.

5. Спосіб мінералізації органічних барвників за допомогою феритного композитного матеріалу : пат. 151269 Україна : B01J20/10. № u202107685 ; заявл. 28.12.2021 ; опубл. 29.06.2022, Бюл. № 26. 4 с.

6. Спосіб очищення стічних вод від органічних барвників за допомогою мідно-цинкового фериту : пат. 151330 Україна : B01J20/10. № u202107677 ; заявл. 28.12.2021 ; опубл. 06.07.2022, Бюл. № 27. 4 с.

7. Vergis B. R., Hari Krishna R., Kottam N., Nagabhushana B. M., Sharath R., Darukaprasad B. Removal of malachite green from aqueous solution by magnetic CuFe_2O_4 nano-adsorbent synthesized by one pot solution combustion method // Journal of Nanostructure in Chemistry. 2017. Vol. 8, no. 1. P. 1–12. DOI: 10.1007/s40097-017-0249-y.

8. Oliveira T. P., Rodrigues S. F., Marques G. N., Viana Costa R. C., Garçone Lopes C. G., Aranas C., Jr., Rojas A., Gomes Rangel J. H., Oliveira M. M. Synthesis, Characterization, and Photocatalytic Investigation of CuFe_2O_4 for the Degradation of Dyes under Visible Light // *Catalysts*. 2022. Vol. 12, no. 6. P. 623. DOI: 10.3390/catal12060623.

Перелік фігур креслень

Фіг. 1. Схема способу синтезу фотокаталізатора: розчинення нітратів міді та заліза, додавання лимонної кислоти, регулювання pH, утворення гелю, автоспалювання та формування нанорозмірного мідного фериту CuFe_2O_4 .

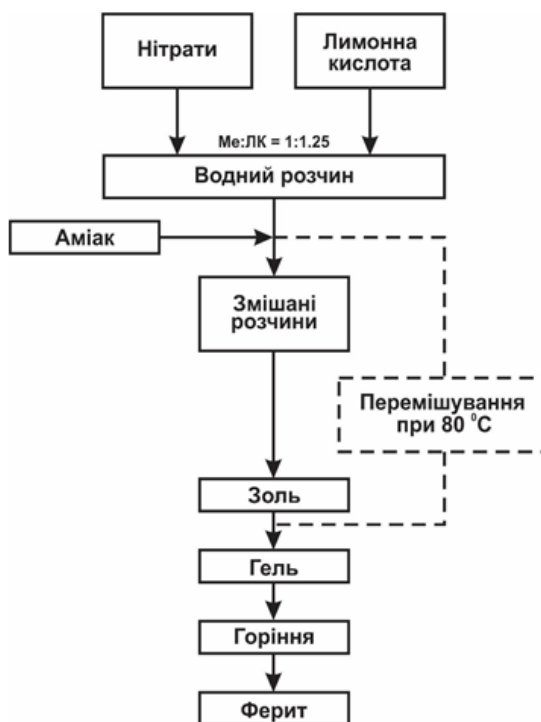
Фіг. 2. Дифрактограма XRD зразка CuFe_2O_4 після автоспалювання, яка підтверджує монофазну шпінельну структуру.

Фіг. 3. Мікрофотографія (SEM) наночастинок CuFe_2O_4 , що підтверджують їх нанорозмірність (~20–30 нм) та однорідність структури.

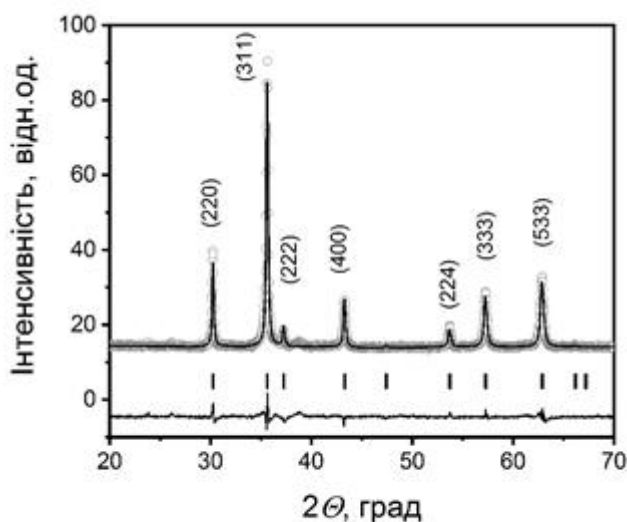
Фіг. 4. Кінетична залежність відносної концентрації (C/C_0) барвника від часу опромінення (метиленовий синій (-■-), малахітовий зелений (-●-), родамін Б(-▲-)).

Фіг. 5. Залежність намагніченості (M) від напруженості магнітного поля (H) для зразка CuFe_2O_4 .

Фіг. 6. Магнітне видалення каталізатора, фотографія нанорозмірного мідного фериту у водному розчині під дією зовнішнього магнітного поля, яке забезпечує його швидке відділення від рідини.



Фіг. 1



Фіг.2

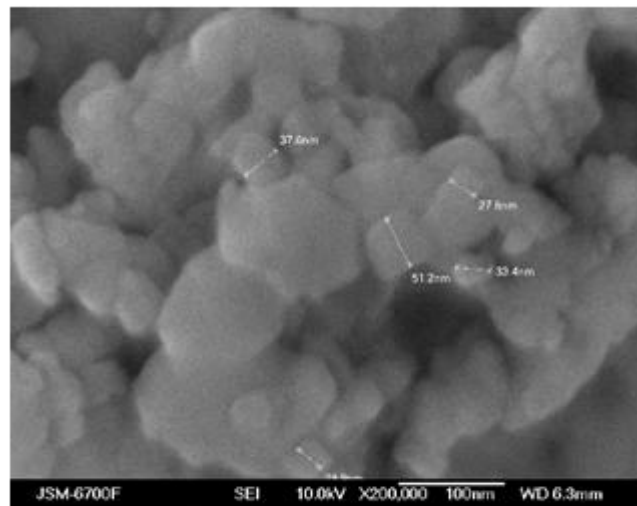


Fig. 3

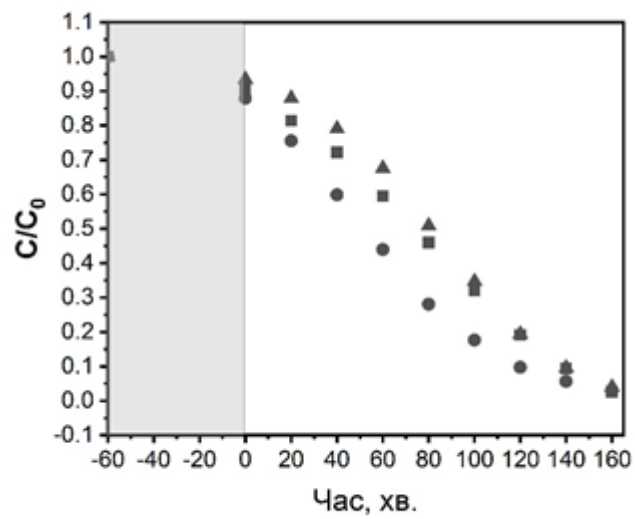


Fig. 4

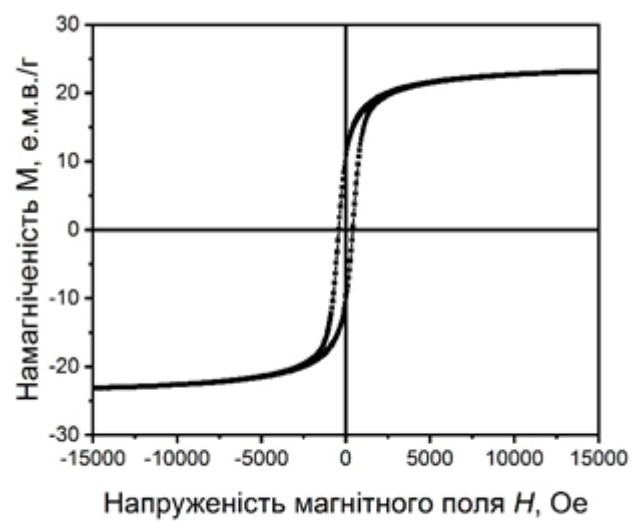


Fig. 5

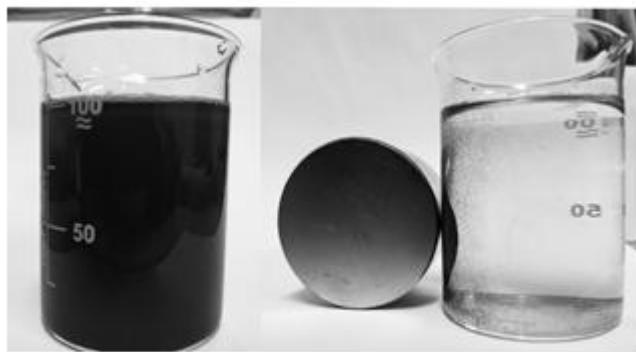


Fig.6