



УКРАЇНА

(19) UA

(11) 155216

(13) U

(51) МПК

B01J 20/10 (2006.01)

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

(12) ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА КОРИСНУ МОДЕЛЬ

(21) Номер заявки: u 2023 02150	(72) Винахідник(и): Хоботова Єліна Борисівна (UA), Даценко Віта Василівна (UA)
(22) Дата подання заявки: 08.05.2023	(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: 01.02.2024	(74) Представник: Азарова Алла Володимирівна
(46) Публікація відомостей про державну реєстрацію: 31.01.2024, Бюл.№ 5	

(54) СПОСІБ ОПТИМІЗАЦІЇ ПРОЦЕСУ ОЧИЩЕННЯ СТІЧНИХ ВОД ВІД ОРГАНІЧНИХ БАРВНИКІВ ЗА ДОПОМОГОЮ МІДНО-ЦИНКОВОГО ФЕРИТУ

(57) Реферат:

Спосіб оптимізації процесу очищення стічних вод від органічних барвників за допомогою мідно-цинкового фериту включає протікання процесів за двома механізмами: фотокаталітичних перетворень і сорбції метиленового синього (МС) метилвіолету (МВ) і Конго червоного (КЧ), при використанні мідьвмісного фериту складу $Zn_{0,875}Cu_{0,1}Fe_{4,42}O_4$ у стаціонарних умовах при розсіяному видимому світлі з варіюванням часу проведення процесу t та за масового співвідношення "ферит:барвник" n і за обчисленням кількісних параметрів процесів очистки стічних вод від органічних барвників за емпіричними кореляційними рівняннями. Створюють експериментальну базу даних щодо очистки стічних вод від метиленового синього (МС), метилвіолету (МВ) і Конго червоного (КЧ) за кожним механізмом окремо. Отримують кінетичні рівняння залежності концентрації барвників від часу і співвідношення "ферит:барвник". Процес очищення оптимізують за протіканням одного або двох механізмів процесу при варіюванні часу процесу, вихідної концентрації барвника або маси фериту залежно від потреби досягнення певних швидкості процесу і глибини очищення.

UA 155216 U

Спосіб належить до галузі захисту водного середовища від забруднень і може бути використаний у технологіях очищення стічних вод від органічних сполук, сорбційних процесах і фотокаталітичних перетвореннях.

Відомо спосіб очистки [US Patent WO 2005/077835 A1. System and method for treatment of industrial wastewater. Date of Patent: 12 February 2004] стічних вод, що включають важкі метали, нафтопродукти, детергенти, феноли, барвники, комплекси та інші. До системи очистки входить статичний змішувач, живильник магнітного порошку, коагуляційний та окисний апарати, флокулянт, магнітний сепаратор для відділення магнітного шламу від води. Спосіб включає введення у стічні води порошку феромагнітного дисперсного матеріалу; регулювання значення рН стічних вод для отримання рідких стічних вод з певним значенням рН, їх окиснення, флокуляцію стічних вод з утворенням у воді пластівців магнітного шламу; та відділення магнітного шламу від води. Основним недоліком способу-аналогу є дорожня апаратури, багатоступінчастість процесу очищення вод і використання реагентів різного призначення.

Відомо спосіб очистки [China Patent CN 105540816A. Method for treating dye waste water by using $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{OMC}$ composite material for activation of persulfate. Date of Patent: 12 June 2018] стічних вод від барвників за допомогою персульфату, що активований композитним матеріалом $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{OMC}$. За способом змішують розчини персульфату і стічних вод зі вмістом барвника, додають синтезований композитний матеріал $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{OMC}$, а через певний час його відокремлюють за допомогою магнітного поля. Основним недоліком способу-аналогу є те, що композитний феритний матеріал використовується лише опосередковано для активації окисника - персульфату, не використовуються ні фотокаталітичні, ні сорбційні властивості його феритного компоненту.

Найближчим аналогом до запропонованої корисної моделі є спосіб очищення стічних вод від органічних барвників за допомогою мідно-цинкового фериту [Патент UA 151330, МПК В01J 20/10 (2006.01). Спосіб очищення стічних вод від органічних барвників за допомогою мідно-цинкового фериту / В.В. Даценко, Е.Б. Хоботова, В.М. Колодяжний, Д.О. Лісін; власник ХНАДУ. - Заявка u202107677 від 28.12.2021, опубл. 06.07.2022; Бюл. № 27/2022], що включає проведення процесів сорбції і фотокаталітичного розкладання метиленового синього (МС), метилвіолету (МВ), Конго червоного (КЧ) при використанні мідьвміщуючого фериту складу $\text{Zn}_{0,875}\text{Cu}_{0,1}\text{Fe}_{4,42}\text{O}_4$ у стаціонарних умовах при розсіяному видимому світлі з варіюванням часу проведення процесу та масового співвідношення "ферит:барвник" з поверненням очищених вод у початковий технологічний цикл, причому ефективність процесів очистки стічних вод від органічних барвників обчислюють за рівняннями її залежності від часу t і масового співвідношення "ферит:барвник" n . Цей спосіб дозволяє забезпечити високий рівень очищення стічних вод та попередній розрахунок ефективності процесу при заданих t і n . Основним недоліком прототипу є використання кореляційних рівнянь "Ефективність - t - n ", що отримано без поділу двох механізмів процесу очищення розчинів у різних часових інтервалах, це подовжує здійснення технологічного процесу і є нераціональним.

В основу корисної моделі поставлена задача забезпечити оптимізацію процесу очищення стічних вод від МС, МВ і КЧ, скорочення часу технологічного процесу при урахуванні зміни у часі його механізму, варіюванні параметрів процесу: концентрації розчинів барвників або маси фериту, швидке звільнення відстійників, збільшення об'ємів стічних вод, що очищуються.

Поставлена задача вирішується тим, що спосіб оптимізації процесу очищення стічних вод від органічних барвників за допомогою мідно-цинкового фериту, що включає протікання процесів за двома механізмами: фотокаталітичних перетворень і сорбції метиленового синього (МС) метилвіолету (МВ) і Конго червоного (КЧ), при використанні мідьвмісного фериту складу $\text{Zn}_{0,875}\text{Cu}_{0,1}\text{Fe}_{4,42}\text{O}_4$ у стаціонарних умовах при розсіяному видимому світлі з варіюванням часу проведення процесу t та за масового співвідношення "ферит:барвник" n і з обчисленням кількісних параметрів процесів очистки стічних вод від органічних барвників за емпіричними кореляційними рівняннями, згідно з корисною моделлю створюють експериментальну базу даних щодо очистки стічних вод від метиленового синього МС, метилвіолету МВ і Конго червоного КЧ за кожним механізмом окремо, отримують кінетичні рівняння залежності концентрації барвників від часу і співвідношення "ферит:барвник", а саме для стадії фотокаталітичних перетворень (1):

$$C_{1\text{МС}} = C_{01\text{МС}} \cdot e^{-0,28t},$$

$$C_{1\text{МВ}} = C_{01\text{МВ}} \cdot e^{-0,43t},$$

$$C_{1\text{КЧ}} = C_{01\text{КЧ}} \cdot e^{-0,13t},$$

і сорбції (2):

$$C_{2\text{МС}} = C_{02\text{МС}} \cdot e^{-0,0529t},$$

$$C_{2MB} = C_{02MB} \cdot e^{-0,0476t}, C_{02MB} = C_{01MB} \cdot 0,8456 \cdot e^{-0,00259n},$$

$$C_{2KЧ} = C_{02KЧ} \cdot e^{-0,0076t}, C_{02KЧ} = C_{01KЧ} \cdot 0,671 \cdot e^{126,4/n},$$

процес очищення оптимізують за протіканням одного або двох механізмів процесу при варіюванні часу процесу, вихідної концентрації барвника або маси фериту залежно від потреби досягнення певних швидкості процесу і глибини очищення.

Здійснення способу ілюструється прикладами.

Приклад 1. Стосується створення експериментальної бази даних стосовно кінетичних механізмів очищення водних розчинів від МС, МВ і КЧ феритним композиційним матеріалом складу $Zn_{0,875}Cu_{0,1}Fe_{4,42}O_4$ за різних масових співвідношень n , що спрямовано на підвищення ефективності і повноти проведення процесу. Для визначення порядку реакції використано графічний метод, а саме експериментальні дані щодо зміни концентрації барвників у часі представляли в таких координатах, щоб залежність була прямолінійною. Перший порядок процесу очищення підтверджується лінійністю графічних залежностей у координатах $\ln C_0/C=f(t)$, наприклад, при очищенні розчинів МС у часі при різних масових співвідношеннях n (фіг. 1).

Приклад 2. Стосується створення експериментальної бази даних стосовно зміни кінетики процесу. На фіг. 2 наведено тимчасову залежність концентрації барвника МВ при очищенні розчину за допомогою фериту у напівлогарифмічних координатах. Наявність двох прямолінійних ділянок із різним кутом нахилу свідчить про зміну механізму процесу. На початковому етапі очищення (ділянка I) істотну роль відіграє масоперенесення на межі розділу фаз та переважання фотокаталітичних взаємодій фериту та барвників. Зазначено різке зниження концентрації барвників протягом 5 годин. Ділянка II з плавним зменшенням концентрації барвника в інтервалі часу 5-24 год. характеризує переважний перебіг адсорбції.

Таблиця 1

Константи швидкості та кінетичні рівняння процесів очищення розчинів від органічних барвників за допомогою фериту при переважанні фотокаталітичних перетворень (I ділянка)

n , мг/г	k , год. ⁻¹
МС	
500	0,195
1000	0,27
2000	0,24
3000	-
5000	0,425
$k_{сеп1}$, год. ⁻¹	0,2825
$T_{сеп1}$, год.	2,4531
Кінетичне рівняння	$C_1=C_{01} \cdot e^{-0,28t}$
МВ	
500	0,413
1000	0,606
2000	0,507
3000	0,318
5000	0,309
$k_{сеп1}$, год. ⁻¹	0,4306
$T_{сеп1}$, год.	1,6094
Кінетичне рівняння	$C_1=C_{01} \cdot e^{-0,43t}$
КЧ	
500	0,055
1000	0,111
2000	0,163
3000	0,109
5000	0,2
$k_{сеп1}$, год. ⁻¹	0,1276
$T_{сеп1}$, год.	5,431
Кінетичне рівняння	$C_1=C_{01} \cdot e^{-0,13t}$

Таблиця 2

Константи швидкості та кінетичні рівняння процесів очищення розчинів від органічних барвників за допомогою фериту при переважанні адсорбції (II ділянка)

n	k, год. ⁻¹
МС	
1000	0,06616
2000	0,048
3000	-
5000	0,0445
k _{сер2} , год. ⁻¹	0,0529
T _{сер2} , год.	13,1002
Кінетичне рівняння	C ₂ =C ₀₂ ·e ^{-0,0529t}
МВ	
50	0,0026
100	0,0198
500	0,0519
1000	0,0285
2000	0,0085
3000	0,0559
5000	0,1207
k _{сер2} , год. ⁻¹	0,0476
T _{сер2} , год.	14,5588
Кінетичне рівняння	C ₂ =C ₀₂ ·e ^{-0,0476t}
Залежність C ₀₂ від n	C ₀₂ = C ₀₁ ·0,8456·e ^{-0,00259n}
КЧ	
500	0,0047
1000	0,0016
2000	0,008
3000	0,0196
5000	0,0042
k _{сер2} , год. ⁻¹	0,0076
T _{сер2} , год.	91,1842
Кінетичне рівняння	C ₂ =C ₀₂ ·e ^{-0,0076t}
Залежність C ₀₂ від n	C ₀₂ = C ₀₁ 0,671 e ^{126,4/n}

Результати обробки кінетичних кривих процесу очищення розчинів для механізму фотокаталізу та адсорбції моделями хімічної кінетики представлені в таблицях 1 і 2.

5 Швидкість процесу очищення розчину від барвників залежить від величини n, що пояснюється зміною площі поверхні поділу фаз при варіюванні маси фериту. У таблицях 1 і 2 представлені усереднені величини k_{сер1} та k_{сер2}, на підставі яких розраховані періоди напівперетворення T_{сер1} та T_{сер2} за співвідношенням:

$$10 \quad \tau = \frac{0,693}{k}$$

Кінетичні рівняння, подані в таблицях 1 і 2 дають можливість розрахувати концентрацію барвників та швидкість процесу очищення розчину у різні інтервали часу.

15 Зареєстровано найбільшу фотокаталітичну активність фериту по відношенню до МВ. Значення T_{сер1} для МС менше аналогічних показників для МВ в ~ 1,5 рази, а для КЧ - у 3,4 рази, що пов'язано з аніонним характером КЧ та відштовхуванням його аніону від негативно покритої поверхні фериту.

20 Порівняльний аналіз даних таблиць 1 і 2 показує, що кінетичні характеристики фотокаталітичних процесів за участю фериту на порядок вищі за аналогічні показники для адсорбції барвників (k_{сер1}>k_{сер2}). Зменшення швидкості фотокаталітичних перетворень барвників

у часі пов'язане із зміною поверхні фериту, екрануванням її шаром барвника при адсорбції. В результаті фотогенерації активні частинки не можуть мігрувати далеко від центрів їхнього утворення, що призводить до різкого зниження швидкості фотопроцесів.

5 Приклад 3. Стосується створення експериментальної бази даних стосовно протікання сорбційних процесів. Адсорбція описується кінетичними рівняннями першого порядку. Швидкість адсорбції невелика і практично однакова для всіх барвників: $k_{сер2}=0,008-0,07 \text{ год.}^{-1}$. При цьому значення $T_{сер2}$ для адсорбції значно більше $T_{сер1}$ для фотокаталізу. Швидкість адсорбції МС та МВ вища, ніж КЧ у 6 разів.

10 Залежно від початкової концентрації барвника C_{01} змінюватиметься і величина концентрації C_{02} , що визначає максимальну кількість барвника, яку може адсорбувати ферит при заданій величині n . Величина C_{02} визначається у точці перетину екстрапольованої ділянки II з віссю ОУ (фіг. 2). На підставі отриманих експериментальних даних виведено залежності $C_{02}-n$. Використане кросплатформне рішення для апроксимації кривих та аналізу даних CurveExpert Professional при нелінійній підгонці моделі. Отримані нелінійні моделі $C_{02}-n$ мають експоненційний характер та описуються рівняннями: при очищенні розчинів від МВ - $C_{02} = C_{01} \cdot 0,8456 \cdot e^{-0,00259n}$ ілюструється фіг. 3 (крива отримана при стандартній помилці $3,99 \cdot 10^{-4}$ та коефіцієнті кореляції 0,995); при очищенні розчинів від КЧ - $C_{02} = C_{01} \cdot 0,671 \cdot e^{126,4/n}$.

15 Приклад 4. Стосується розрахунку оптимального часу контакту фериту з розчинами барвників, що очищуються. Якщо розчин треба очистити від МВ з досягненням ефективності 85 %, то це означає, що $C_{МВ} = 0,15 C_{0МВ}$. Припустимо, що це зменшення концентрації барвника відповідає I ділянці ламаної (фіг. 2). Використовуємо рівняння $C_{1МВ} = C_{01МВ} \cdot e^{-0,43t}$ для розрахунку часу протікання процесу

$$0,15 = e^{-0,28t} \text{ або } t = \frac{-\ln 0,15}{0,43} = 4,4 \text{ год.}$$

25 Цей час дійсно відповідає I ділянці ламаної. Таким чином, експериментальна база даних дозволяє з великою точністю визначити важливий параметр процесу час контакту фериту і розчину без проведення додаткових аналізів та зі своєчасним звільненням відстійників для нових порцій стічних вод.

30 Схема способу оптимізації процесу очищення стічних вод від органічних барвників за допомогою мідно-цинкового фериту представлена на фіг. 4. З технологічного циклу 1 стічні води, що містять органічні барвники, подають на дослідження 2 для поповнення експериментальної бази даних. Потім стічні води подають у резервуар 3 для очищення. Попередньо синтезований мідно-цинковий ферит подають з резервуару 4 за допомогою дозатора 5 до резервуару 3. На початковому етапі контакту фериту і стічних вод систему перемішують за допомогою мішалки до створення суспензії. На подальшому етапі процес проводять у стаціонарному режимі. Після закінчення очищення воду подають у технологічний цикл 1. Відпрацьований феритний матеріал направляють на утилізацію.

40 Пропонований спосіб оптимізації процесу очищення стічних вод від органічних барвників за допомогою мідно-цинкового фериту має такі переваги: забезпечення оптимізації і скорочення часу технологічного процесу при урахуванні зміни у часі його механізму, варіюванні параметрів процесу: концентрації розчинів барвників або маси фериту, можливість досягнення певної ефективності очищення стічних вод з використанням експериментальної бази кінетичних даних, швидке звільнення відстійників, збільшення об'ємів стічних вод, що очищаються.

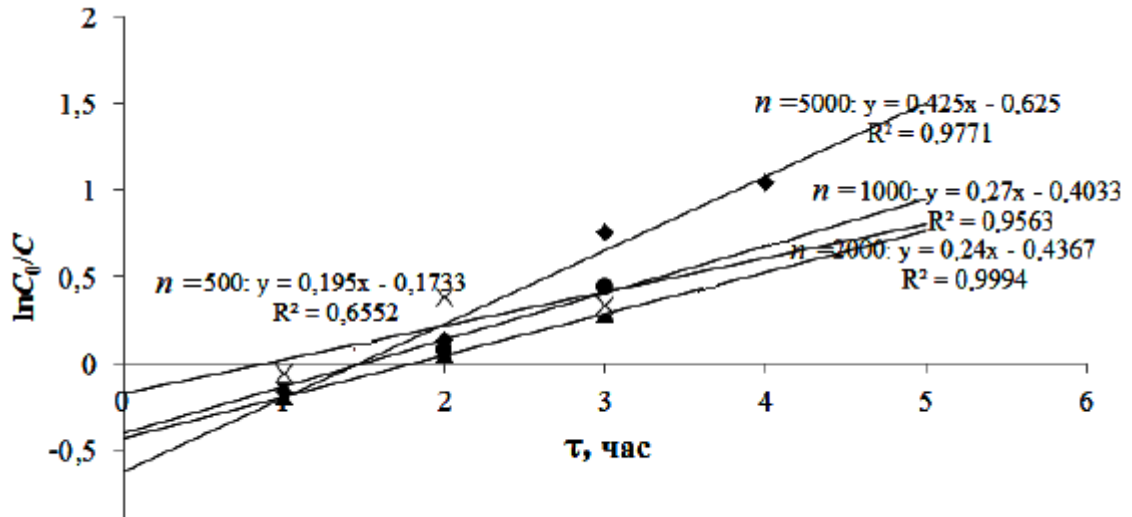
45 ФОРМУЛА КОРИСНОЇ МОДЕЛІ

Спосіб оптимізації процесу очищення стічних вод від органічних барвників за допомогою мідно-цинкового фериту, що включає протікання процесів за двома механізмами: фотокаталітичних перетворень і сорбції метиленового синього (МС), метилвіолету (МВ) і Конго червоного (КЧ), при використанні мідьвмісного фериту складу $Zn_{0,875}Cu_{0,1}Fe_{4,42}O_4$ у стаціонарних умовах при розсіяному видимому світлі з варіюванням часу проведення процесу t та за масового співвідношення "ферит:барвник" n і з обчисленням кількісних параметрів процесів очистки стічних вод від органічних барвників за емпіричними кореляційними рівняннями, який

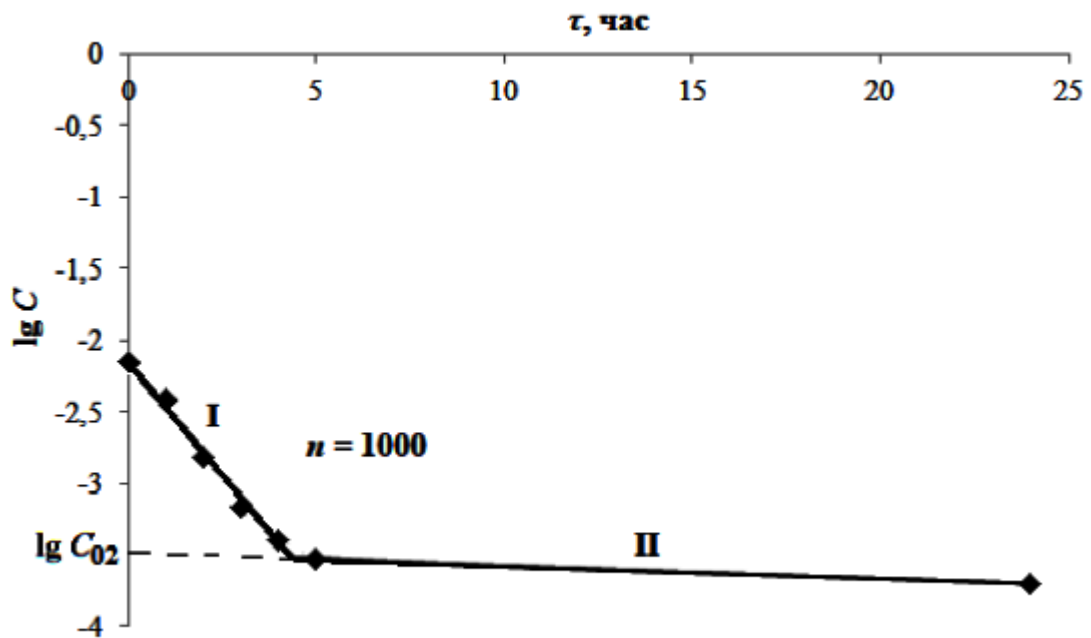
55 **відрізняється** тим, що створюють експериментальну базу даних щодо очистки стічних вод від МС, МВ і КЧ за кожним механізмом окремо, отримують кінетичні рівняння залежності концентрації барвників від часу і співвідношення "ферит:барвник", а саме для стадії фотокаталітичних перетворень (1):

$$C_{1МС} = C_{01МС} \cdot e^{-0,28t},$$

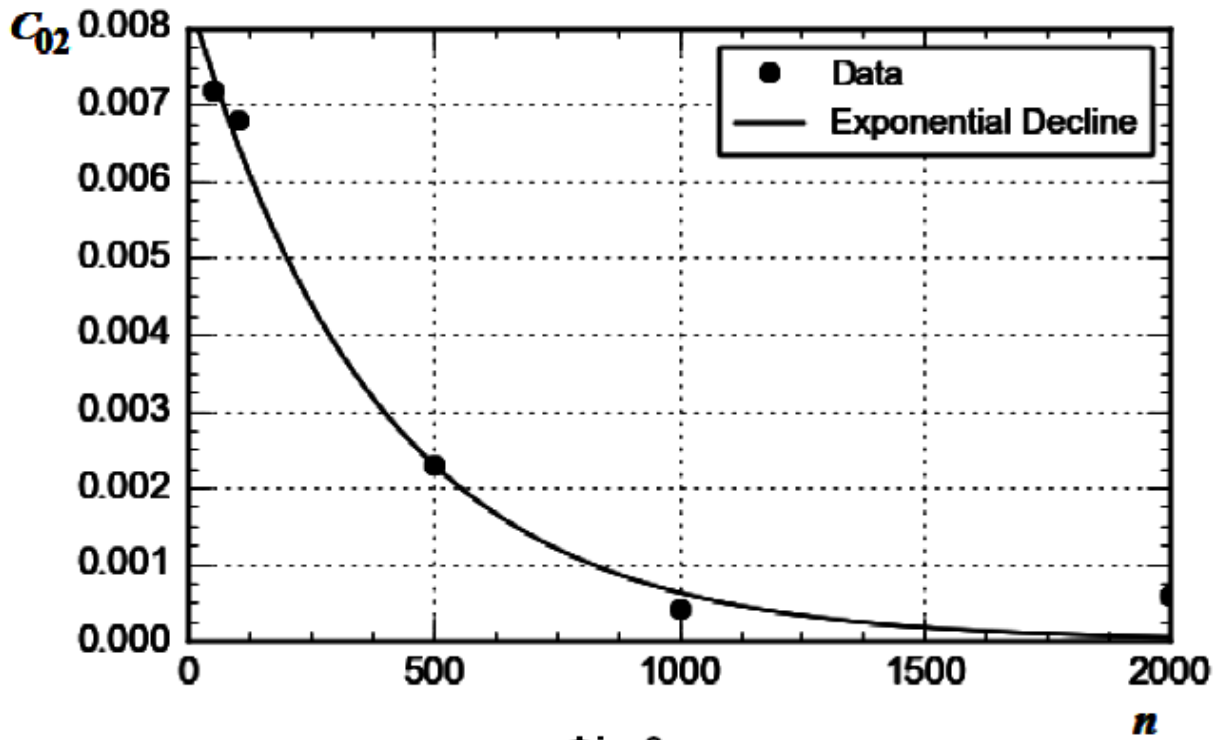
- $C_{1MB} = C_{01MB} \cdot e^{-0,43t}$,
 $C_{1KЧ} = C_{01KЧ} \cdot e^{-0,13t}$,
 і сорбції (2):
 $C_{2MC} = C_{02MC} \cdot e^{-0,0529t}$,
 5 $C_{2MB} = C_{02MB} \cdot e^{-0,0476t}$, $C_{02MB} = C_{01MB} \cdot 0,8456 \cdot e^{-0,00259n}$,
 $C_{2KЧ} = C_{02KЧ} \cdot e^{-0,0076t}$, $C_{02KЧ} = C_{01KЧ} \cdot 0,671 \cdot e^{126,4/n}$,
 процес очищення оптимізують за протіканням одного або двох механізмів процесу при варіюванні часу процесу, вихідної концентрації барвника або маси фериту залежно від потреби досягнення певних швидкості процесу і глибини очищення.



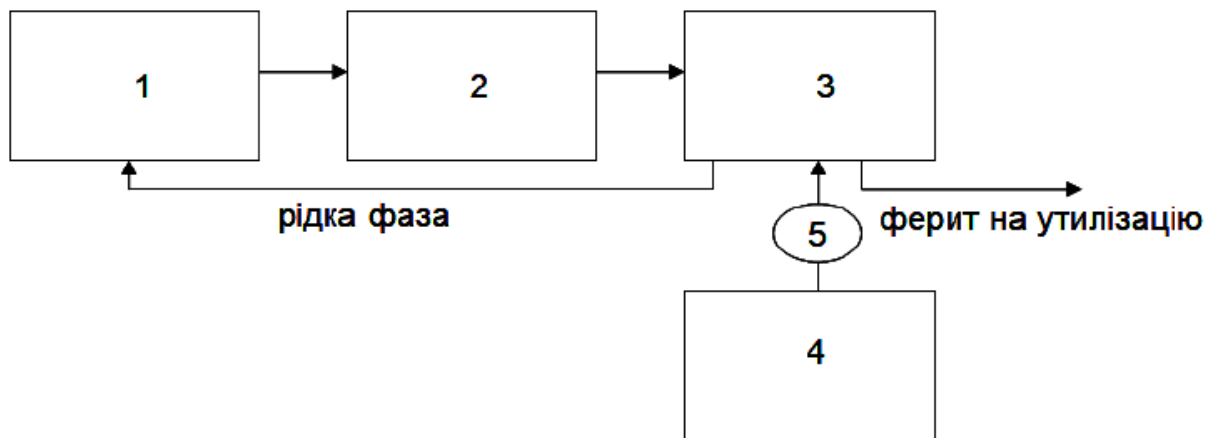
Фіг. 1



Фіг. 2



Фіг. 3



Фіг. 4