



УКРАЇНА

(19) **UA** (11) **151266** (13) **U**
(51) МПК
B01J 20/10 (2006.01)

НАЦІОНАЛЬНИЙ ОРГАН
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ
ДЕРЖАВНЕ ПІДПРИЄМСТВО
"УКРАЇНСЬКИЙ ІНСТИТУТ
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ"

(12) ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА КОРИСНУ МОДЕЛЬ

| | |
|---|--|
| <p>(21) Номер заявки: u 2021 07663</p> <p>(22) Дата подання заявки: 28.12.2021</p> <p>(24) Дата, з якої є чинними права інтелектуальної власності: 30.06.2022</p> <p>(46) Публікація відомостей про державну реєстрацію: 29.06.2022, Бюл.№ 26</p> | <p>(72) Винахідник(и): Хоботова Еліна Борисівна (UA), Даценко Віта Василівна (UA), Христенко Інна Василівна (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), Христенко Інна Василівна, Фесенковський в'їзд, 12, кв. 4, м. Харків, 61001 (UA)</p> |
|---|--|

(54) СПОСІБ КОМПЛЕКСНОЇ ОЧИСТКИ ПРОМИСЛОВИХ ТЕХНОЛОГІЧНИХ ВОД ЗА ДОПОМОГОЮ ФЕРИТНОГО МАТЕРІАЛУ

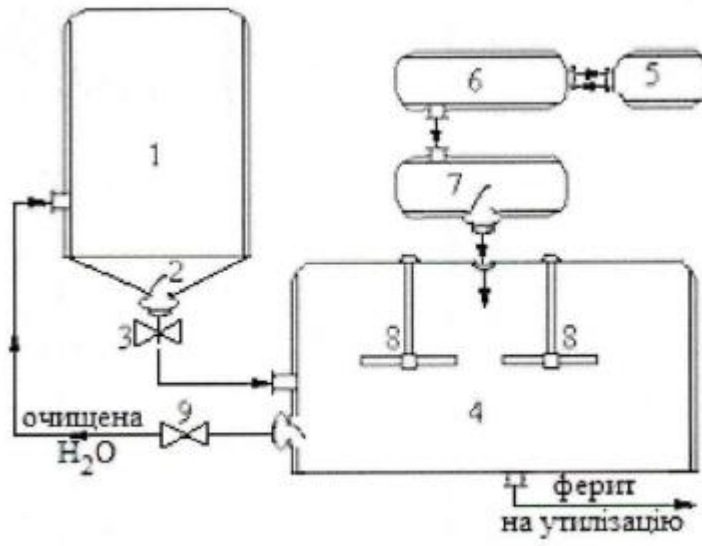
(57) Реферат:

Спосіб комплексної очистки промислових технологічних вод за допомогою феритного матеріалу, що включає проведення процесів сорбції і фотокаталітичного розкладання барвників при використанні мідьвмісного фериту, причому стічні води очищують від органічних барвників метилвіолету, метиленового синього, Конго червоного за допомогою мідно-цинкового фериту складу $Zn_{2,28}Cu_{1,6}Fe_{7,23}O_4$, процес очищення проводять 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 $E_{\text{барвник}}$ обчислюють за рівняннями залежності від часу t і масового співвідношення "ферит:барвник" n , а саме:

$$E_{\text{МВ}} = 14,56 + 3,928t + 0,04291n - 0,2224t^2 + 0,001734tn - 1,883 \cdot 10^{-5} n^2 - 1,068 \cdot 10^{-5} t^2 n - 1,838 \cdot 10^{-7} tn^2 + 2,191 \cdot 10^{-9} n^3;$$

$$E_{\text{КК}} = 26,14 + 0,9425t + 0,00983n - 0,01108t^2 + 0,0001192tn - 7,53210^{-6} n^2 + 1,477 \cdot 10^{-7} t^2 n - 2,14 \cdot 10^{-9} tn^2 + 9,911 \cdot 10^{-10} n^3.$$

UA 151266 U



Фиг. 6

Спосіб належить до галузі охорони навколишнього середовища і може бути використаний при фарбуванні тканин, технологіях очищення стічних вод від органічних сполук, сорбційних процесах і каталітичних перетвореннях.

Відомо спосіб очистки [U.S. Patent 4,193,866 Ferrite flocculating system George M. J. Slusarczuk, Ronald E. Brooks. Date of Patent: Mar 18, 1980] водної суспензії шляхом видалення з неї щонайменше 60 % завислих частинок, що включає суспендування порошку магнітного фериту загальної формули Fe_2O_3MeO , що містить залізо як основний компонент. Розмір частинок знаходиться в межах від 200 Å до 100 мкм. До системи додатково вводять флокулянт (0,01-1 частини поліетиленіміну на 100 частин води), який сприяє утворенню при флокуляції спільної щільної суміші з її подальшим осадженням та відділенням осаду. Основними недоліками способу-аналогу є широке варіювання розміру частинок фериту, що може суттєво впливати на характеристики процесу очищення та додаткові витрати на введення флокулянту.

Відомо спосіб [Mahto TK, Roy A, Sahoo B, Sahu SK (2015) Citric acid functionalized magnetic ferrite nanoparticles for photocatalytic degradation of azo dye. J. Nanosci. Nanotechnol. 15:273-280] фотокаталітичного розкладання компонента промислових стічних вод азобарвника метилоранжу (МО) за допомогою наночастинок магнітних феритів Fe_3O_4 , $MnFe_2O_4$, $ZnFe_2O_4$, що синтезовані методом співосадження, функціоналізованих лимонною кислотою та висушених у вакуумі. Фотокаталітичну деградацію МО (концентрація водного розчину 20 мг/л) проводять при сонячному опроміненні та масовому співвідношенні "ферит: МО" = 30. Основними недоліками способу-аналогу є витрати на введення лимонної кислоти, наявність вакуумного сушіння реагенту та залежність процесу від інтенсивності сонячного опромінення.

Найближчим аналогом до запропонованої корисної моделі є спосіб очищення водного розчину від барвника малахітового зеленого за рахунок сорбції та фотокаталітичного розкладання при використанні феритного матеріалу складу $Cu_{0,25}Fe_{2,75}O_4$ [Zaharieva K, Rives V, Tsvetkov M, Cherkezova-Zheleva Z, Kunev B, Trujillano R, Mitov I, Milanova M (2015) Preparation, characterization and application of nanosized copper ferrite photocatalysts for dye degradation under UV irradiation. Mater. Chem. Phys. 160:271-278]. Спосіб здійснюють у 10^{-5} М водному розчині малахітового зеленого при масовому співвідношенні "ферит:барвник" = 278. Після 30-хвилинного "темного" періоду (для встановлення рівноваги процесу сорбції) систему висвітлюють УФ лампою при безперервному магнітному перемішуванні суспензії (350 min^{-1}) та барботування повітрям (45 л/ч). Цей спосіб дозволяє забезпечити високий рівень очищення стічних вод за рахунок великої кількості адсорбованого барвника малахітового зеленого та фотокаталітичної активності нанорозмірного порошку фериту міді. Основними недоліками найближчого аналогу є залежність параметрів процесу очищення від послідовності видів опромінення суміші, що реагує, а також енерговитрати на магнітне перемішування суспензії і барботування повітрям.

В основу корисної моделі поставлено задачу забезпечення високої швидкості, ефективності та маловідходності очищення розчинів від органічних барвників, скорочення стадій процесу, варіювання його параметрів, енерго- та ресурсозбереження.

Розв'язання поставленої задачі здійснюється за рахунок того, що у запропонованому способі очищення стічних вод від органічних барвників, який включає проведення процесів сорбції і фотокаталітичного розкладання барвників при використанні мідьвмісного фериту, стічні води очищають від органічних барвників метилфіолету (МВ), метиленового синього (МС), Конго червоного (КК) за допомогою мідно-цинкового фериту складу $Zn_{2,28}Cu_{1,6}Fe_{7,23}O_4$, процес очищення проводять у стаціонарних умовах при розсіяному видимому світлі з варіюванням часу проведення процесу та масового співвідношення "ферит: барвник".

Вибір оптимальних умов кожної стадії ілюструється прикладами.

Приклад 1. Стосується реалізації властивостей фериту у процесі очищення водних розчинів від барвників МВ, МС та КК. Ферит $Zn_{2,28}Cu_{1,6}Fe_{7,23}O_4$ отриманий співосадженням сульфатів міді, цинку та заліза (III) у лужному середовищі (рН 10-10,5) при введенні Na_2SO_3 з одночасним насиченням киснем O_2 . Ферит має властивості, що зумовлюють його сорбційні та фотокаталітичні характеристики: мінеральним складом, присутністю у складі напівпровідників n-типу ZnO , $\gamma-Fe_2O_3$ і p-типу CuO , наявністю гідроксильних груп як поверхневих функціональних груп, нанорозмірністю частинок (7-8 нм) і суперпарамагнітними властивостями при питомій магнітній індукції насичення 6 етл/г.

Сорбційні та фотокаталітичні властивості фериту $Zn_{2,28}Cu_{1,6}Fe_{7,23}O_4$ зумовлюють швидке зменшення концентрації МВ (фіг. 1), МС і КК у часі для проведення процесу у стаціонарних умовах з різними масовими співвідношеннями n "ферит:барвник". Швидкість очищення розчинів від барвників феритним матеріалом відбувається у перші години контакту з розчинами барвників (до 5 годин). Для цього інтервалу часу вивели кінетичні рівняння процесу очищення

та розраховували періоди напівперетворення барвників $t_{1/2}$. Кінетика процесу описується експоненціальними законами для реакцій першого порядку щодо окремих барвників (t - час у год.):

5 $MB - C = 10 \cdot e^{-0.2t}$, мг/л; $t_{1/2}=3,39$ год.;

$KK - C = 10 \cdot e^{-0.09t}$, мг/л; $t_{1/2}=7,9$ год.

У часі швидкість процесу зменшується при екрануванні поверхні фериту шаром барвників.

Приклад 2. Стосується ефективності E очистки розчинів від барвників та питомої маси перетворених барвників a , які розраховуються за формулами:

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

(1)

10 $E = \frac{(C_0 - C_x)V}{m}$, мг/г

(2)

де: C_0 - початкова концентрація барвників у розчині, 10 мг/л; C_x - концентрація барвників у певний момент часу (5 годин), мг/л; V - об'єм розчину, л; m - маса фериту, г.

Ферит ефективно працює як фотокаталізатор та сорбент при масових співвідношеннях $n =$ "ферит:барвник" ≥ 500 (точка перетину кривих $E-n$ і $a-n$ (фіг. 2). А саме, при проведенні процесу очищення розчинів протягом 5 годин оптимальне значення η дорівнює для барвників: MB-780 (702-858), KK -780 (702-858). Найбільша ефективність очищення E від барвника MB складає 92 % при $a = 1,78$ мг/г. При очищенні від KK - $E = 58$ % і $a = 0,9$ мг/г.

Приклад 3. Стосується реалізації фотокаталітичних перетворень органічних барвників. Залишковий вміст барвників може бути пов'язаний з присутністю стабільних фрагментів молекул барвників, що утворилися при фотодеградації, а також безбарвних форм для окислювально-відновного індикатора MC, який може переходити в безбарвні відновлені форми. Спектр поглинання початкового розчину MC ($C=0,01$ г/л) (фіг. 3, крива 1) та знебарвленого після контакту з феритом (фіг. 3, крива 2) показали суттєві відмінності. Спектр розчину MC до контакту з феритом характеризується поглинанням у видимій ділянці спектра 610 нм та 700 нм, що пов'язано з наявністю в розчині забарвлених окислених форм. На спектрі розчину після фотодеградації зареєстровано поглинання в короткохвильовій ділянці 250 нм, що може бути пов'язане з наявністю відновленої безбарвної форми або появи продуктів деградації MC.

Приклад 4. Стосується міцності зв'язування барвників при сорбції та процесів десорбції. Ферит, що пройшов процес очищення стічних вод від барвників MB та KK, витримували в дистильованій воді протягом 32 діб. Концентрація десорбованого MB дорівнює 9,1 % від кількості барвника, що видалено з розчину, а KK - 2,1 %, що свідчить про міцні сорбційні зв'язки.

Приклад 5. Стосується варіювання параметрів процесу очищення розчинів MB, MC та KK за збереження високої E . Експериментальна база даних кількісних параметрів процесу дозволяє математично описати очищення розчинів від органічних барвників з використанням пакета прикладних програм MATLAB та його підсистеми Toolbox з отриманням рівнянь регресії кількісних характеристик очищення від параметрів процесу з побудовою відповідних графічних залежностей. Методом найменших квадратів виведено рівняння регресії залежності E від двох експериментальних факторів n і t одночасно. Коефіцієнти рівнянь отримані з 95 %-ою ймовірністю.

40 Графічні залежності $E-n-t$ та рівняння регресії процесів очищення розчинів від барвників: MB (фіг. 4)

$$E = 14,56 + 3,928t + 0,04291n - 0,2224t^2 + 0,001734tn - 1,883 \cdot 10^{-5} n^2 - 1,068 \cdot 10^{-5} t^2 n - 1,838 \cdot 10^{-7} tn^2 + 2,191 \cdot 10^{-9} n^3$$

(3)

KK (фіг. 5)

45 $E = 26,14 + 0,9425t + 0,00983n - 0,01108t^2 + 0,0001192tn - 7,53210^{-6} n^2 + 1,477 \cdot 10^{-7} t^2 n - 2,14 \cdot 10^{-9} tn^2 + 9,911 \cdot 10^{-10} n^3$ (4)

дозволяють розрахувати ефективність процесу в будь-який момент часу та розширити межі оптимальних параметрів очищення розчинів n та t , яким відповідають екстремуми поверхонь $E-n-t$.

50 Схема способу комплексної очистки промислових технологічних вод за допомогою феритного матеріалу представлена на фіг. 6. З технологічного циклу 1 стічні води, що містять органічні барвники, за допомогою дозатора 2 і насоса 3 подають до резервуара 4 для очистки. Попередньо синтезований мідно-цинковий ферит аналізують на наявність технічно корисних властивостей 5, а потім подають з резервуара 6 за допомогою дозатора 7 до резервуара 4. У перші хвилини стічні води і ферит перемішують за допомогою мішалки 8 до створення суспензії. У наступний інтервал часу процес проводять у стаціонарному режимі. Після закінчення

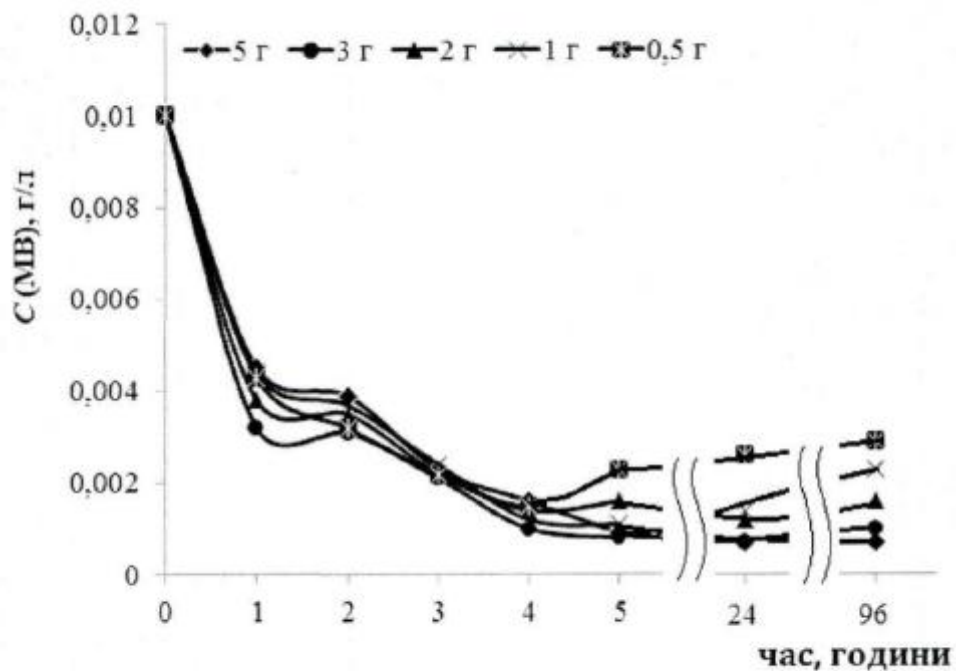
очищення воду за допомогою насоса 9 направляють у технологічний цикл 1. Відпрацьований феритний матеріал направляють на утилізацію.

Пропонований спосіб комплексної очистки промислових технологічних вод за допомогою феритного матеріалу має такі переваги: забезпечення високої швидкості та ефективності очищення розчинів від органічних барвників за рахунок протікання їх фотокаталітичного розкладання та сорбції, маловідходність та ресурсозбереження процесу очищення при поверненні до технологічного циклу великих об'ємів води, що очищено до норм ГДК для вод господарсько-питного призначення проведення процесів, енергозбереження.

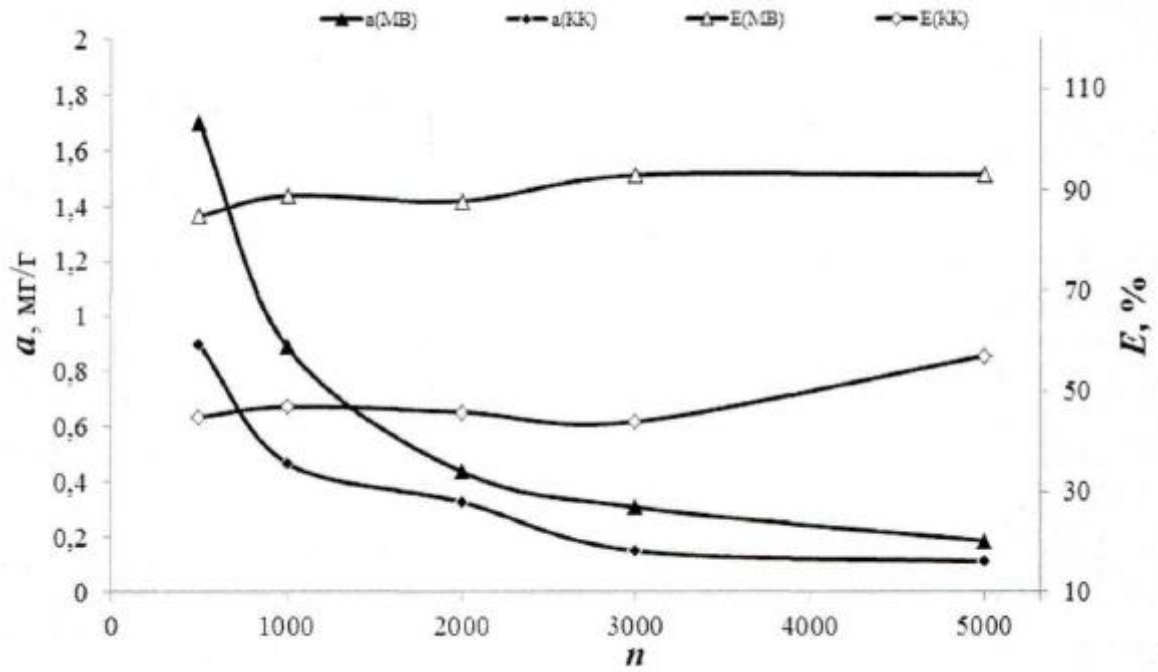
10 **ФОРМУЛА КОРИСНОЇ МОДЕЛІ**

Спосіб комплексної очистки промислових технологічних вод за допомогою феритного матеріалу, що включає проведення процесів сорбції і фотокаталітичного розкладання барвників при використанні мідьвмісного фериту, який **відрізняється** тим, що стічні води очищують від органічних барвників метиліолету, метиленового синього, Конго червоного за допомогою мідно-цинкового фериту складу $Zn_{2,28}Cu_{1,6}Fe_{7,23}O_4$, процес очищення проводять 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 $E_{\text{барвник}}$ обчислюють за рівняннями залежності від часу t і масового співвідношення "ферит:барвник" n , а саме:

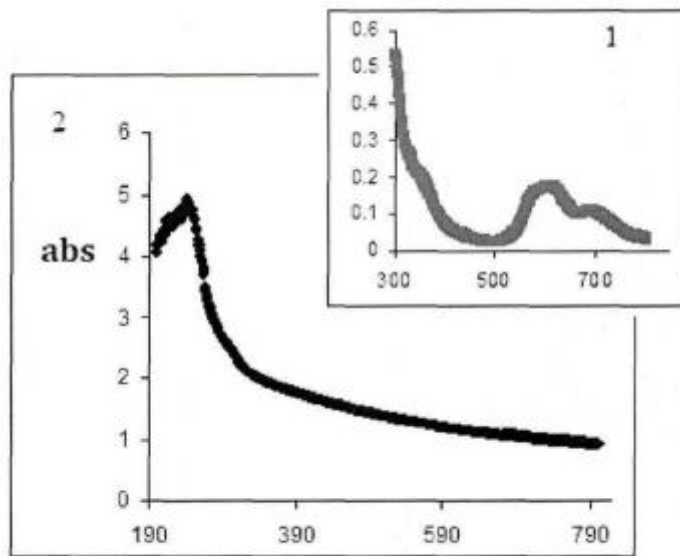
20 $E_{\text{МВ}}=14,56+3,928t+0,04291n-0,2224t^2+0,001734tn-1,883 \cdot 10^{-5}n^2-1,068 \cdot 10^{-5}t^2n-1,838 \cdot 10^{-7}tn^2+2,191 \cdot 10^{-9}n^3$;
 $E_{\text{КК}}=26,14+0,9425t+0,00983n-0,01108t^2+0,0001192tn-7,532 \cdot 10^{-6}n^2+1,477 \cdot 10^{-7}t^2n-2,14 \cdot 10^{-9}tn^2+9,911 \cdot 10^{-10}n^3$.



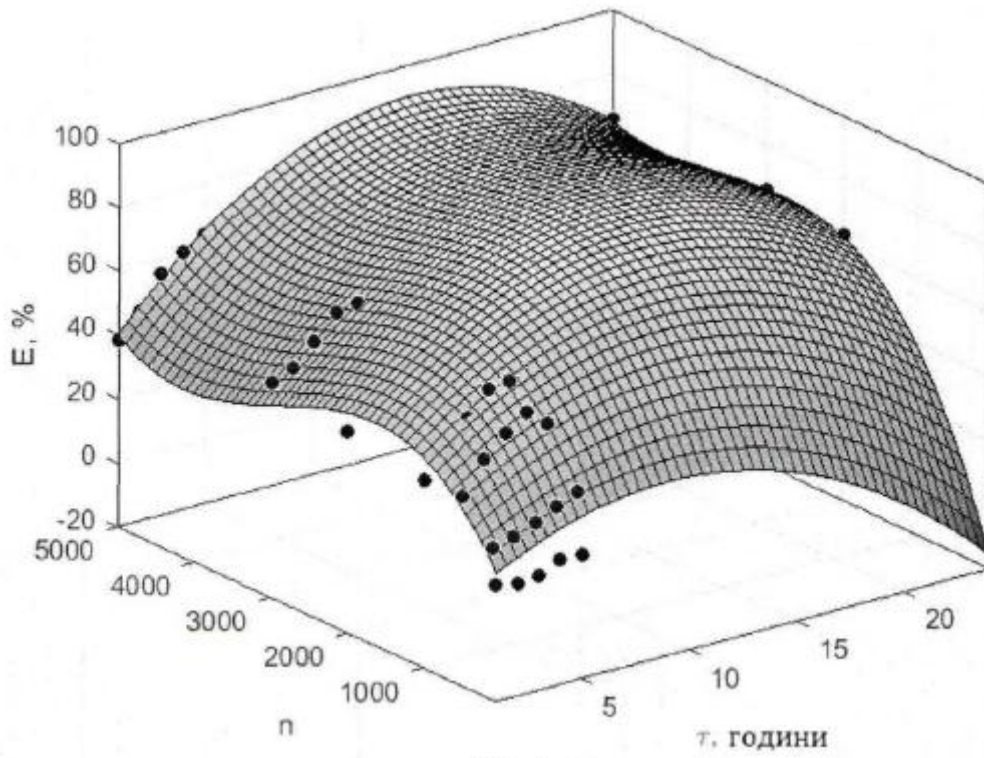
Фіг. 1



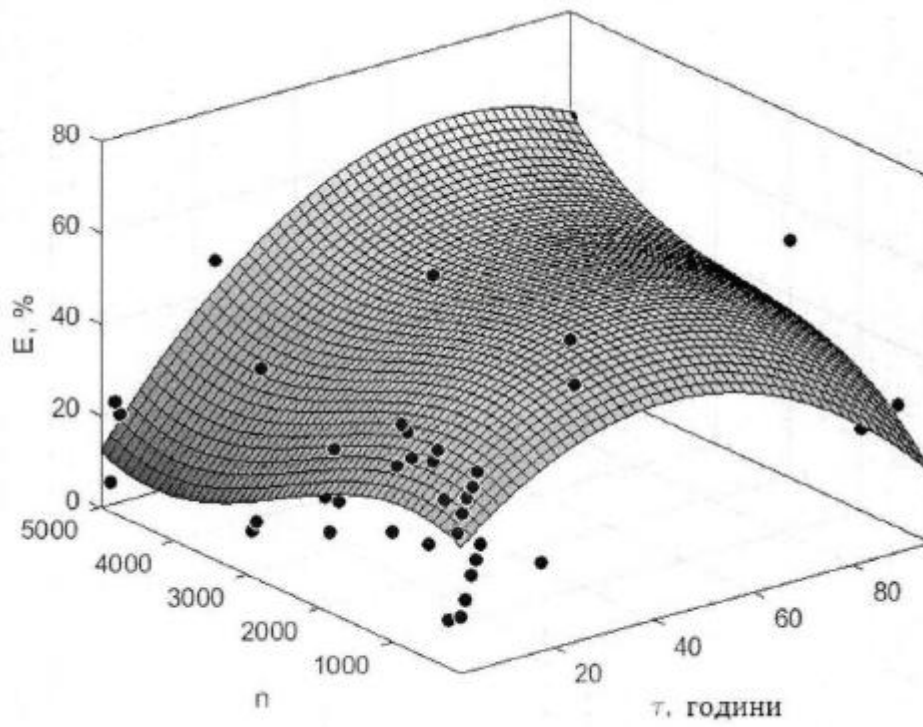
Фиг. 2



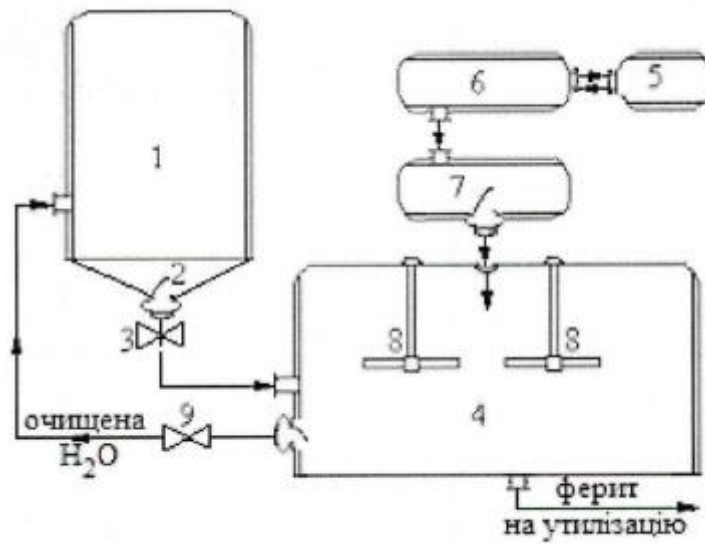
Фиг. 3



Фиг. 4



Фиг. 5



Фиг. 6