

ДОСЛІДЖЕННЯ КІНЕТИКИ ПРОЦЕСУ ВИЛУЧЕННЯ ІОНІВ ЦИНКУ ЗІ СТІЧНИХ ВОД ФЕРИТИЗАЦІЄЮ

Богдан Ємчура¹, Геннадій Кочетов², Дмитро Самченко³,
Дмитро Пахомов⁴, Андрій Пузанов⁵

Київський національний університет будівництва та архітектури
31, Повітрофлотський пр., м. Київ, Україна, 03037

¹ аспірант, yemchura.b.m@gmail.com, orcid.org/0000-0001-8079-3407

² докт. тех. наук, gkochetov@gmail.com, orcid.org/0000-0003-0041-7335

³ канд. тех. наук, sama30071988@gmail.com, https://orcid.org/0000-0003-3305-8180

⁴ аспірант, pahomov4444@i.ua, orcid.org/0000-0002-0953-0302

⁵ магістр, andrepuzano@gmail.com, orcid.org/0009-0003-4043-4882

DOI: 10.32347/2524-0021.2023.42.13-18

Анотація. З огляду на актуальність проблеми очистки стічних вод від іонів важких металів, та зокрема від іонів цинку, необхідно вивчити закономірності перебігу процесу. Одним із ключових аспектів є кінетика процесу – залежність ефективності вилучення іонів від тривалості процесу очистки. Зменшення часу процесу дає змогу знизити затрати електричної енергії на технологічні процеси, зокрема на активацію реакційної суміші нагрівом або електромагнітними імпульсами.

На основі отриманих результатів експерименту побудована математична модель кінетики вилучення іонів цинку зі стічних вод методом феритизації з термічною та електромагнітною імпульсною активацією. Для обробки даних застосовано регресійну модель та запропоновано алгоритм розрахунку залежності ступеню очистки від часу перебігу процесу. Визначено ступінь очистки стічних вод від іонів важких металів при різних значеннях тривалості процесу. Обґрунтовано доцільність проведення процесу феритизаційної очистки тривалістю 10-15 хв.

Ключові слова: очистка стічних вод, феритизація, цинк, кінетика, математична модель.

ВСТУП

Гальванічні стічні води, які в своєму складі містять високотоксичні іони важких металів є одним із найбільш небезпечних факторів забруднення гідросфери. Для зниження факторів ризику та рівня негативного впливу на довкілля, завжди актуальним є питання належного очищення таких стоків.

Сучасний стан очисних споруд та методи очистки які є найбільш поширеними [1,2] дозволяють досягнути нормативного рівня очистки, проте мають певні недоліки. Рівень затрат енергії та реагентів для їх реалізації доволі високий [3,4], що в свою чергу значно здорожує технологію. В порівнянні із іншими розповсюдженими методами можна

виділити метод феритизації як один із перспективних [5]. До його переваг можна віднести високу ефективність, можливість застосування майже для всіх іонів важких металів та невелику витрату товарних реагентів завдяки застосуванню відпрацьованих розчинів. Однак класичний феритизаційний метод має і недоліки, такі як енергозатрати на нагрів великого об'єму робочого розчину та тривалість процесу [6].

З огляду на це значний інтерес представляє альтернатива термічній активації процесу феритизації – застосування електромагнітної імпульсної активації (ЕМІ) [7]. Переваги цього такої феритизації активно досліджуються авторами протягом останніх

років, а отримані результати свідчать про високу енергоефективність та перспективність технології очистки стічних вод від іонів важких металів із застосуванням ЕМІ феритизації.

АНАЛІЗ ПОПЕРЕДНІХ ДОСЛІДЖЕНЬ

Варто зазначити що однією з головних переваг методу феритизації є його гнучкість. Цей метод дозволяє вилучати великий спектр іонів важких металів які містяться в гальванічних стічних водах, а саме: цинк, хром, мідь, нікель, залізо. Тому даний метод активно вивчають та аналізують. Так, авторами [8] було досліджено можливість утилізації гальванічних шлаків шляхом вилучення іонів важких металів в складі нерозчинних сполук. Робота [9] вирішено завдання щодо очистки гальванічних стоків від іонів міді феритизацією з утворенням стійких до вилуговування осадів, а в [10] вивчено процес переробки висококонцентрованих стічних вод від сполук хрому.

Як показав аналіз попередніх досліджень [11], метод феритизації з термічною активацією процесу є дуже енергозатратним попри свою високу ефективність. В роботі [12] було вивчено та доведено ефективність застосування електромагнітних імпульсів для активації реакційної суміші. Слід зазначити, що генерація електромагнітних імпульсів в порівнянні з нагрівом розчину потребує менших енергозатрат. Проте, завдання щодо підвищення енергоефективності залишається актуальним. З огляду на це, в цій роботі вирішується питання щодо математичної обробки експериментальних даних та побудови моделі кінетики процесу очистки, і таким чином що дає змогу визначити раціональну тривалість процесу.

МЕТА ДОСЛІДЖЕННЯ

Це дослідження має на меті виконання математичної обробки результатів вилучення іонів цинку зі стічних вод феритизацією. Для цього були поставлені наступні завдання:

– виконати математичну обробку результатів експериментів з вилученням іонів

цинку зі стічних вод феритизацією з ЕМІ активацією;

– на основі отриманих даних запропонувати та побудувати математичну модель кінетики процесу очистки;

– запропонувати алгоритм розрахунку залежності залишкових концентрацій іонів цинку та заліза від тривалості процесу.

МЕТОДИКА ПРОВЕДЕННЯ ДОСЛІДІВ

Завдання які були поставлені перед авторами виконувались в два етапи. На першому етапі проводилась серія дослідів по вилученню іонів цинку та заліза з промислових стічних вод феритизацією з різними способами активації процесу.

Процес феритизації з термічною активацією проводили з урахуванням оптимальних вихідних параметрів робочого розчину та технологічних параметрів, що були визначені та обґрунтовані раніше [13]. Склад розчину та технологічні параметри для феритизації із ЕМІ активацією процесу були визначені та обґрунтовані в [14]. Методика проведення експериментальних досліджень процесів феритизації з термічною та електромагнітною імпульсною активацією наведена в роботі [13].

На другому етапі проводилася математична обробка отриманих результатів експериментів. Для вивчення кінетики процесу та ступеня вилучення іонів важких металів побудовано математичну регресійну модель. Така математична модель пов'язує залишкові концентрації іонів цинку та заліза з тривалістю процесу феритизаційної очистки стічних вод та дозволяє розрахунковим способом визначити раціональний час обробки розчину в залежності від необхідного ступеню вилучення іонів важких металів.

РЕЗУЛЬТАТИ ДОСЛІДЖЕНЬ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

Результати дослідів з вилучення іонів цинку та заліза зі стічних вод методом феритизації наведені в табл. 1. Вони свідчать, що феритизаційний метод очистки стічних вод від іонів цинку та заліза дає змогу досягти високий рівень ефективності видалення

іонів важких металів як при термічній, так і при ЕМІ активації. Отримані дані показують, що при збільшенні часу перебігу реакції залишкові концентрації цинку зменшуються, проте залишкові концентрації заліза навпаки збільшуються. Ступінь очистки при

цьому знаходиться в межах 99,992-99,998%. В загальному, залишкові концентрації іонів важких металів не перевищують граничні допустимі концентрації для оборотної води в гальванічних процесах.

Табл. 1. Результати дослідів з феритизаційної очистки стічних вод від іонів цинку та заліза
Table 1. Results of experiments on ferritization of wastewater from zinc and iron ions

№ до-сліду	Тривалість τ, [хв]	Важкий метал	Вихідна концен-трація С _{вих.} , [мг/дм ³]	Залишкова концентрація С _{зал.} , [мг/дм ³]		Ступінь очистки, [%]	
				Спосіб активації процесу		Спосіб активації процесу	
				терміч-ний	електро-магнітний імпульсний	терміч-ний	електро-магнітний імпульсний
1	5	Цинк [Zn]	3160	0,25	0,23	99,992	99,992
		Залізо [Fe]	15820	0,24	0,27	99,998	99,998
2	10	Цинк [Zn]	3160	0,22	0,21	99,993	99,993
		Залізо [Fe]	15820	0,24	0,22	99,998	99,998
3	15	Цинк [Zn]	3160	0,18	0,14	99,994	99,995
		Залізо [Fe]	15820	0,25	0,16	99,998	99,998
4	20	Цинк [Zn]	3160	0,16	0,12	99,994	99,996
		Залізо [Fe]	15820	0,23	0,18	99,998	99,998
5	25	Цинк [Zn]	3160	0,17	0,13	99,994	99,995
		Залізо [Fe]	15820	0,25	0,19	99,998	99,998

Для математичної обробки даних було застосовано регресійну модель, яка відображає взаємозв'язок між залишковими концентраціями іонів важких металів та тривалістю процесу. Щоб найбільш адекватно описати дану залежність було вибрано рівняння регресії з класу дробово-раціональних функцій [15].

$$\Delta C_{\text{зал}} = \frac{t}{a+b \cdot t'} \quad (1)$$

де $\Delta C_{\text{зал}}$ – залишкова концентрація іонів цинку, мг/дм³; a, b – коефіцієнти регресії; t' – тривалість процесу, хв.

Застосовуємо метод найменших квадратів для визначення коефіцієнтів a та b . Водимо змінну y за наступною формулою:

$$y = \frac{1}{\Delta C_{\text{зал}}} = \frac{a+b \cdot t}{t} \quad (2)$$

Далі розглядаємо функцію:

$$F(a, b) = \sum_{i=1}^n \left(\frac{a+b t_i}{t_i} - y_i \right) \quad (3)$$

де n – кількість експериментальних точок t_i ; $y = \frac{1}{\Delta C_{\text{зал}}}$, ($i = 1, 2, \dots, n$) – значення отримане експериментально.

Коефіцієнти a та b визначаються за умови мінімум функції (3). Для цього визначаємо похідні $\frac{\partial F}{\partial a}$ та $\frac{\partial F}{\partial b}$ та прирівнюємо їх до нуля:

$$\begin{aligned} \frac{\partial F}{\partial a} &= 2 \sum_{i=1}^n \left(\frac{a + b t_i}{t_i} - y_i \right) \frac{1}{t_i} = \\ &= 2 \sum_{i=1}^n \left(\frac{a + b t_i - y_i t_i}{t_i^2} \right) = 0 \quad (4) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial F}{\partial b} &= 2 \sum_{i=1}^n \left(\frac{a + b t_i}{t_i} - y_i \right) = \\ &= 2 \sum_{i=1}^n \left(\frac{a + b t_i - y_i t_i}{t_i} \right) = 0 \quad (5) \end{aligned}$$

В результаті математичних перетворень отримуємо систему рівнянь для a та b :

$$\begin{cases} a \sum_{i=1}^n \frac{1}{t_i^2} + b \sum_{i=1}^n \frac{1}{t_i} = \sum_{i=1}^n \frac{y_i}{t_i} \\ b \sum_{i=1}^n \frac{1}{t_i} + nb = \sum_{i=1}^n y_i \end{cases} \quad (6)$$

Розв'язуючи отриману систему рівнянь (6) визначаємо значення a та b :

$$a = \frac{n \sum_{i=1}^n \frac{y_i}{t_i} - \sum_{i=1}^n y_i \sum_{i=1}^n \frac{1}{t_i}}{n \sum_{i=1}^n \frac{1}{t_i^2} - \left(\sum_{i=1}^n \frac{1}{t_i}\right)^2};$$

$$b = \frac{\sum_{i=1}^n y_i \sum_{i=1}^n \frac{1}{t_i} - \sum_{i=1}^n \frac{y_i}{t_i} \sum_{i=1}^n \frac{1}{t_i}}{n \sum_{i=1}^n \frac{1}{t_i^2} - \left(\sum_{i=1}^n \frac{1}{t_i}\right)^2}.$$

Відповідна аналогічна математична модель була побудована і для кінетики процесу вилучення іонів заліза.

Виконавши комп'ютерну обробку розроблених моделей ми визначили значення коефіцієнтів регресії цих моделей. Також це дало можливість побудувати графіки залежності залишкових концентрацій іонів цинку та заліза від часу обробки розчину при різних способах активації.

Табл. 2. Значення коефіцієнтів математичної моделі

Table 1. The value of the coefficients of the mathematical model

Коефіцієнт моделі	$\Delta C_{\text{зал.}}, [\text{мг/дм}^3]$	
	Спосіб активації процесу – електромагнітний імпульсний	
	Цинк [Zn]	Залізо [Fe]
a	0,0375	0,005
b	0,0325	-0,16

ВИСНОВКИ

Отримані експериментальні результати свідчать, що феритизаційна очистка стічних вод від іонів цинку та заліза дозволяє досягнути ступеню очистки близько 99,999% як при термічній так і при ЕМІ активації. Математична обробка цих даних дали змогу побудувати кінетичну модель, яка пов'язує залежність ефективності очистки від тривалості процесу. Аналіз отриманої залежності дозволяє обґрунтувати доцільність проведення процесу феритизації на протязі 10-15 хв для досягнення ступеню очистки.

Перспективним напрямком подальших досліджень на нашу думку є вивчення комплексний аналіз залежностей залишкових концентрацій іонів цинку та заліза від ключових процесу очистки. Це дасть змогу вдосконалити технологічний процес феритизації та оптимізувати ресурсозатрати.

ЛІТЕРАТУРА

1. **Ramezani M., Enayati M., Ghorbani A.** A study of different strategical views into heavy metal(oid) removal in the environment // Arabian Journal of Geosciences. 2021 Vol. 14(21), 2225.
3. **Merentsov N. A., Bokhan, S. A., Lebedev, V.N., Persidskiy A. V., Balashov V.** System for centralised collection, recycling and removal of waste pickling and galvanic solutions and sludge. Materials Science Forum, 2018, 927, P. 183–189.
2. **Cheremisin A. V., Valiullin L. R., Myazin N. S., Logunov S. E.** Efficient treatment of wastewater from galvanic plants // Journal of Physics: Conference Series, 2021. Vol.1942(1).
4. **Доллина Л. Ф.** Современная техника и технологии для очистки сточных вод от солей тяжелых металлов: Монография. Дн-вск.: Континент, 2008. 254 с.
5. **Кочетов Г. М., Науменко І. В., Самченко Д. М.** Феритизаційна переробка відпрацьованих технологічних розчинів, що містять сполуки цинку та нікелю // Проблеми водопостачання, водо-відведення та гідравліки, 2014. Вип. 24, С. 59 – 66.
6. **Kochetov G., Samchenko D., Naumenko I.** Improvement of the ferritisation method for

removal of nickel compounds from wastewater // *Civil and Environmental Engineering*, 2014. Vol. 5. No.4, P.143-149.

7. **Кочетов Г. М., Самченко Д. М.** Удосконалена феритизаційна переробка стічних вод: електромагнітна імпульсна активація процесу // *Водопостачання та водовідведення*, 2015 р. Вип. №3, С.20-26.

8. **Krivenko P., Kovalchuk O., Pasko A.** Development of alkali activated cements and concrete mixture design with high volumes of red mud // *Construction and Building Materials*. 2017. Vol. 151. С. 819 – 826.

9. **Тугай А. М., Кочетов Г. М., Самченко Д. М.** Вивчення стійкості відходів очищення промислових стічних вод, які містять сполуки міді // *Проблеми водопостачання, водовідведення та гідраліки*, 2012. Вип.20. С. 66-70.

10. **Frolova L. A., Pivovarov A. A., Anisimova L.B., Yakubovskaya Z. N., Yakubovskii A. I.** The extraction of chromium (III) from concentrated solutions by ferrite method // *Voprosy Khimii i Khimicheskoi Tekhnologii*, 2017. Vol. 6. P. 110–115.

11. **Frolova L. A.** The mechanism of nickel ferrite formation by glow discharge effect // *Applied Nanoscience (Switzerland)*, 2019. Vol.9, Issue 5. С. 845 –852.

12. **Kochetov G., Prikhna T., Samchenko D., Prysiashna O., Monastyriv M., Moshchil V., Mamalis A.** Resource-efficient ferritization treatment for concentrated wastewater from electroplating production with aftertreatment by nanosorbents // *Nanotechnology*, 2021, Vol. 17, Is. 1, С. 9 – 18.

13. **Ємчур Б. М., Кочетов Г. М., Самченко Д. М.** Феритна очистка стічних вод від іонів цинку: вплив швидкості аерації // *Проблеми водопостачання, водовідведення та гідраліки*, 2018. Вип. 30. С. 14 – 22.

14. **Yemchura B., Kochetov G., Samchenko D., Prikhna T.** Ferritization-Based Treatment of Zinc-Containing Wastewater Flows: Influence of Aeration Rates // *Environmental Science and Engineering Pages*, 2021. P. 171 – 176.

15. **Браневицька С. В., Медведів Р. Б., Фіалков Ю. Я.** Обчислювальна математика в хімії та хімічній технології. Київ: Вища школа, 1986. 216 с.

REFERENCES

1. **Ramezani, M., Enayati, M., & Ghorbani, A. (2021)** A study of different strategical views into heavy metal(oid) removal in the environment. *Arabian Journal of Geosciences*, 14(21). 2225. <https://doi.org/10.1007/s12517-021-08572-4>

2. **Merentsov, N.A., Bokhan, S.A., Lebedev, V.N., Persidskiy, A.V., & Balashov, V.A. (2018).** System for centralised collection, recycling and removal of waste pickling and galvanic solutions and sludge. *Materials Science Forum*. 927, 183–189. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/msf.927.183>

3. **Cheremisin, A. V., Valiullin, L. R., Myazin, N. S., & Logunov, S. E. (2021)** Efficient treatment of wastewater from galvanic plants. *Journal of Physics: Conference Series*, 1942(1). 012095. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/1942/1/012095>

4. **Dollina, L. F. (2008)** *Modern equipment and technologies for wastewater treatment from heavy metal salts: Monograph.* Dnipropetrovsk: Continent. [in Ukrainian]

5. **Kochetov, G., Naumenko, I., & Samchenko, D. (2014)** Ferritization processing of spent technological solutions containing zinc and nickel compounds. *Problems of water supply, sewerage and hydraulics*, 24. 59-66. [in Ukrainian]

6. **Kochetov, G., Samchenko, D., & Naumenko, I. (2014)** Improvement of the ferritisation method for removal of nickel compounds from wastewater. *Civil and Environmental Engineering*, 5(4). 143-149. [in Ukrainian]

7. **Kochetov, G., & Samchenko, D. (2015)** Improved ferritization of wastewater: electromagnetic pulse activation of the process. *Water supply and drainage*, 3. 20-26. . [in Ukrainian]

8. **Krivenko, P., Kovalchuk, O., & Pasko, A. (2017)** Development of alkali activated cements and concrete mixture design with high volumes of red mud. *Construction and Building Materials*. 151. 819 – 826. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2017.06.031>

9. **Tugai, A., Kochetov, G., & Samchenko, D. (2012)** Study of the stability of industrial wastewater treatment waste containing copper compounds. *Problems of water supply, sewerage and hydraulics*, 20. 66-70. [in Ukrainian]

10. **Frolova, L. A., Pivovarov, A. A., Anisimova, L. B., Yakubovskaya, Z. N., & Yakubovskii, A. I. (2017)** The extraction of chromium (III) from concentrated solutions by ferrite method. *Voprosy Khimii i Khimicheskoi Tekhnologii*, 6. 110–115. [in Ukrainian]

11. **Frolova, L. A. (2019)** The mechanism of nickel ferrite formation by glow discharge effect. *Applied Nanoscience*, 9(5). 845 –852. <https://doi.org/10.1007/s13204-018-0767-z>

12. **Kochetov, G., Prikhna, T., Samchenko, D., Prysiashna, O., Monastyriv, M., Moshchil, V.,**

& Mamalis, A. (2021) Resource-efficient ferritization treatment for concentrated wastewater from electroplating production with aftertreatment by nanosorbents. *Nanotechnology Perceptions*, 17(1). 9 – 18. <https://doi.org/10.4024/n22ko20a.ntp.17.01>

13. Yemchura, B., Kochetov, G., & Samchenko, D. (2018). Ferrit cleaning of waste water from zinc ions: influence of aeration rate. *Problems of Water supply, Sewerage and Hydraulic*, 30, 14 – 22. <https://doi.org/10.32347/2524-0021.2018.30.14-22>

14. Yemchura, B., Kochetov, G., Samchenko, D., & Prikhna, T. (2021) Ferritization-Based Treatment of Zinc-Containing Wastewater Flows: Influence of Aeration Rates. *Environmental Science and Engineering*. 171 – 176. https://doi.org/10.1007/978-3-030-51210-1_29

15. Branevytska, S., Medvediv, R., & Fialkov, Y. (1986) *Computational mathematics in chemistry and chemical technology*. Kyiv: Higher School. [in Russian]

Study of the kinetics of the extraction of zinc ions from wastewater by ferritization

Bogdan Yemchura, Gennadii Kochetov, Dmitry Samchenko, Dmitry Pakhomov, Andry Puzanov

Abstract. Given the relevance of the problem of wastewater treatment from heavy metal ions, and in particular from zinc ions, it is necessary to study the regularities of the process. One of the key aspects is the kinetics of the process and the dependence of the ion extraction efficiency on the duration of the purification process. Reducing the time of the process makes it possible to reduce the cost of electrical energy for technological processes, in particular for the activation of the reaction mixture by heating or electromagnetic pulses.

Based on the obtained results of the experiment, a mathematical model of the kinetics of the process of extracting zinc ions from wastewater by ferritization with thermal and electromagnetic pulse activation was built. A regression model was used for data processing and an algorithm for calculating the dependence of the degree of purification on the time of the process was proposed. Determined the degree of purification of wastewater from heavy metal ions at different values of the process duration. The expediency of carrying out the process of ferritization cleaning with a duration of 10-15 minutes has been substantiated.

Keywords: wastewater treatment, ferritization, zinc compounds, kinetics, mathematical model

Стаття надійшла до редакції 10.04.2023