

## ХІМІЧНІ НАУКИ

УДК 622.765:542.61:546.571  
DOI: 10.15587/2313-8416.2018.151923

## ДОСЛІДЖЕННЯ ЗАКОНОМІРНОСТЕЙ ФЛОТОЕКСТРАКЦІЇ КАТІОННИХ БАРВНИКІВ

© Т. І. Обушенко, Н. М. Толстопалова, І. М. Астрелін, О. С. Науменко

*Встановлено основні закономірності видалення катіонних барвників. Обрано оптимальні збирачі та екстрагенти. Досліджено вплив на процес флотоекстракції наступних показників: тип екстрагенту, тривалість флотоекстракції, мольне співвідношення Барвник:ПАР, значення рН водної фази, вихідна концентрація розчинів барвників. Найбільшу ступінь видалення метилового фіолетового, малахітового зеленого та кристалічного фіолетового було досягнуто з додецилсульфатом натрію 97,43 %, 95,78 % та 98,94 % відповідно, оптимальним значенням рН є 5-7, співвідношення Барвник:ПАР = 1:1, тривалість процесу 20 хв, об'єм органічного шару 10 см<sup>3</sup>*

**Ключові слова:** барвники, флотоекстракція, додецилсульфат натрію, малахітовий зелений, метиловий фіолетовий, кристалічний фіолетовий

### 1. Вступ

Однією з найважливіших екологічних проблем світового масштабу є забруднення водних акваторій, прибережних зон та ґрунтів внаслідок інтенсивного розвитку промисловості та народного господарства. Це спричиняє низку негативних наслідків для екосистеми Землі, тому постає гостре питання очищення, регенерації та утилізації стічних вод. Серед багатьох полютантів важливу увагу слід звернути на барвники, оскільки більшість із них є токсичними та небезпечними для навколишнього середовища.

І досі точно не відомий світовий обсяг виготовлення барвників. За деякими оцінками масштаби виробництва сягають 10 тисяч тон/рік. Точні кількісні дані щодо викиду барвників у навколишнє середовище також не доступні [1]. На сьогоднішній день практично всі поверхневі та підземні води містять шкідливі речовини, які є відходами потужних промислових комплексів.

На жаль, Україна також не знаходиться осторонь водоекологічної проблеми, а навпаки переживає стадію її загострення. В цілому, усі наші великі річки за міжнародними стандартами належать до забруднених та дуже забруднених, те саме стосується і більшої частини їх головних притоків [2]. При цьому барвники є чи не ключовими забруднювачами. Вони є токсичними та небезпечними для життя речовинами навіть при їх мінімальній концентрації у воді. Застосування барвників надзвичайно різноманітне, тому вони використовуються в більшості промислових виробництв. Барвники потрапляють в стічні води із підприємств, на яких вони виготовляються, із фарбувальних цехів натуральних, штучних і синтетичних волокон, паперу, дерева, металу, пластмас, харчових

продуктів. Потрапляючи у довкілля, барвники легко забарвлюють воду і оточуюче середовище. Кольорові стічні води створюють несприятливе естетичне сприйняття, внаслідок адсорбції сонячного світла вони змінюють кисневий режим водойм і порушують процеси фотосинтезу. Крім того, через скид забруднених барвниками стічних вод у природні водойми відбувається підвищення мінералізації, порушується біохімічний баланс водойм. Це негативно позначається і на смакових якостях води при використанні води для споживання. Особливу тривогу викликає той факт, що в сучасному виробництві часто використовуються барвники з невідомим хімічним складом, навмисно прихованим виробниками. Передбачити поведінку цих речовин в навколишньому середовищі часто видається складно.

Незважаючи на різноманітність сучасних методів очищення стічних вод від барвників, зберігається актуальність оптимізації існуючих та пошук нових методів очищення, а також створення нових ефективних і економічно раціональних технологій звільнення стічних вод від барвників.

### 2. Аналіз літературних даних і постановка проблеми

Основними джерелами забруднення барвниками є підприємства легкої, хімічної, целюлозно-паперової та фармацевтичної промисловостей, оскільки вагома частка даних підприємств скидає відпрацьовані води до водойм без належної попередньої очистки. Щорічні обсяги забруднення навколишнього середовища барвниками тільки зростають, як зростає і їх виробництво, яке за попередніми підрахунками становить близько 1 млн. тонн/рік [1–3].

Велика частка барвників (до 80 %) застосовується на підприємствах текстильної та легкої промисловості, близько 10 % – в різних галузях хімічної промисловості, 4 % – у целюлозно-паперовій промисловості, 3 % – в поліграфії і 3 % – у всіх інших галузях виробництва. З усіх споживачів продукції фарбувальної промисловості найбільший вплив на її розвиток виявляє текстильна промисловість. У свою чергу прогрес у виробництві барвників багато в чому зумовлює розвиток техніки і технології хіміко-текстильних виробництв і суттєво впливає на якість випущених ними текстильних матеріалів [4].

При обробці текстильних матеріалів утворюються стічні води, які містять забруднення різні за хімічними та фізичними властивостями. Найбільша проблема стічних вод виникає при фарбуванні і друкуванні текстильних матеріалів [5].

Основні компоненти барвників є токсичними для життєдіяльності мікроорганізмів, що здійснюють біологічну очистку стічних вод. Крім того, барвники можуть істотно впливати на здатність до фотосинтезу у мешканців водойм, зменшуючи інтенсивність проникання світла і можуть бути токсичними для деяких водних видів флори і фауни. У зв'язку з цим пошук шляхів ефективного вилучення барвників зі стічної води є наразі дійсно актуальним питанням [6, 7].

Оскільки СВ, забруднені синтетичними барвниками, не можуть бути ефективно освітлені на міських очисних спорудах біохімічного очищення, було розроблено велику різноманітність методів для очищення стічних вод від барвників, що передбачають їх вилучення чи деструкцію, і відрізняються між собою за ефективністю, економічністю та екологічністю.

Виділяють три категорії найбільш широко розповсюджених методів вилучення барвників із водної фази: хімічні (коагуляція, окисні: процеси з посиленням окиснення, озонування, фотохімічні реакції; електрохімічна деструкція; електрохімічна коагуляція), фізичні (адсорбція, мембранне розділення, іонний обмін, радіаційне опромінення) і біологічне очищення [8].

Проте недосконалість існуючих технологій зумовлює необхідність пошуку альтернативних методів, які б забезпечували не лише необхідний ступінь вилучення барвника, а і його концентрування з можливістю подальшої регенерації цінних компонентів системи. При такому підході одним з перспективних методів очищення стічних вод від барвників є метод флотоекстракції.

Флотоекстракція є видозміною екстракції, яка надзвичайно посилена ефектом концентрування за рахунок пухирців газу, які підвищують концентрацію сублату при масопереносі через границю розділу фаз.

Як покращений метод екстракції у системі рідина-рідина флотоекстракція характеризується тим, що коефіцієнт масопередачі підвищений за рахунок однонапрявленого масопереносу пухирця газу. Зазвичай газовий потік при флотоекстракції є досить м'яким і сублат може розчинятися у верхньому органічному шарі без змішувань водної фази з екстрагентом. Отже, можна максимально уникнути небажаних емульсій [9, 10].

### 3. Мета і задачі дослідження

Мета дослідження – встановлення основних закономірностей видалення катіонних барвників на прикладі метилового фіолетового, кристалічного фіолетового та малахітового зеленого, а також визначення оптимальних умов проведення процесу, які забезпечують максимальну ступінь вилучення барвників.

Для досягнення мети були поставлені наступні задачі:

1. Для катіонних барвників підібрати поверхнево-активну речовину аніонного типу та флотоекстрагент.

2. Встановити оптимальні умови перебігу процесу, а саме: рН водного середовища, молярне співвідношення барвник:ПАР, тривалість проведення флотоекстракції, вихідна концентрація розчинів барвників.

### 4. Дослідження флотоекстракційного видалення катіонних барвників

Метилловий фіолетовий або основний фіолетовий (C<sub>24</sub>H<sub>28</sub>N<sub>3</sub>Cl) відноситься до класу анілінових барвників. Він є кислотно-основним індикатором, і саме тому найчастіше використовується в аналітичній хімії. Крім того його використовують і в мікробіології – для забарвлення патогенних організмів і їх виявлення. В промисловості використовується для забарвлення стрічок пишучих машинок, як складова чорнил, та обмежено – для фарбування тканин та шерсті.

Сполуки, що містять у одного атому вуглецю три фенольних кільця, представляють собою широку групу трифенілметанових барвників. Їх отримують конденсацією ароматичних альдегідів з ароматичними амінами. До цієї групи відносяться такі барвники як малахітовий зелений, фуксин, кристалічний фіолетовий.

Малахітовий зелений є кислотно-основним індикатором: у водних розчинах у сильно кислотному середовищі він має жовтий колір, а при рН вище 11,6 знебарвлюється через приєднання гідроксиду з утворенням трифенілкабінолу.

Малахітовий зелений має різноманітне використання, хоча традиційно використовується як барвник. З цією метою щорічно виробляються мільйони кілограмів малахітового зеленого та пов'язаних триарилметанових барвників. У мікроскопії його використовують для забарвлення клітинних ядер, еритроцитів, яєць аскарид. Також він використовується як лікарський засіб у ветеринарії – наприклад при лікуванні акваріумних риб від інфекційних захворювань. Крім того малахітовий зелений можна використовувати як реагент для фотометричного визначення Титану(IV), визначення Фосфору, Вольфраму, сульфідів.

Кристалічний фіолетовий або генцианвіолет відноситься до класу анілінових барвників. Найчастіше використовується в аналітичній хімії в ролі індикатора, в мікробіології для виявлення патогенних організмів. В промисловості використовується як складова чорнил, або як барвник для тканин.

При дослідженні ефективності видалення барвника необхідно експериментально дослідити ха-

раक्टर впливу на ступінь вилучення таких параметрів, як: тип поверхнево активної речовини, вплив органічного екстрагенту, мольне співвідношення Барвник:ПАР, вплив рН середовища, час флотоекстракції, розмір пухирців газу, початкова концентрація розчину барвника, об'єм екстрагенту.

Основний принцип вибору методу флотації полягає в нейтралізації заряду катіона або аніона відповідною поверхнево активною речовиною. ПАР вводиться в систему для того, щоб додати новоутвореним комплексам гідрофобності. Основний принцип вибору збирача, при промисловому застосуванні флотації полягає в нейтралізації заряду катіона або аніона відповідним іоногенним ПАР, тобто при необхідності флотації катіона використовують аніонні ПАР, при флотації у вигляді аніона - катіонні.

При виборі органічної фази слід враховувати наступні особливості: органічна фаза повинна не змішуватися з водою, не повинна розчинятися у воді, має проявляти здатність утримуватися на поверхні води й не утворювати емульсії, повинна мати густину в межах 0,75–0,90 г/см<sup>3</sup>, має бути нелеткою за кімнатної температури.

В загальному випадку, ефективність процесу тим вище, чим вище розчинність комплексу барвник-ПАР в розчиннику.

В якості ПАР експериментально було обрано додецилсульфат натрію, який разом з барвником утворює гідрофобний комплекс. Бульбашки газу піднімають цей комплекс до границі розподілу фаз «вода-органічна сполука», а потім він поглинається

органічною фазою. Процес флотоекстракції проводився у циліндричній скляній колонці діаметром 35 мм, до низу якої був прикріплений фільтр Шотта. Знизу через пористу перегородку фільтра подавався газ під тиском. Процес флотоекстракції відбувався до встановлення постійної залишкової концентрації барвника, яку визначали фотометричним методом. Мірою ефективності процесу слугував показник ступеня вилучення барвника X, %. Було проведено статистичну обробку отриманих даних, розраховано довірчий інтервал, що складає  $\pm 2\%$ .

### 5. Результати досліджень та їх обговорення

*Дослідження залежності ступеня видалення барвника від типу екстрагенту*

Було досліджено ефективність флотоекстракції в залежності від природи екстрагентів (рис. 1), які відрізнялись між собою за довжиною карбонового ланцюга та його структурою – нормальною чи розгалуженою. В якості екстрагентів використовувались наступні спирти: н-аміловий, ізоаміловий спирт, октанол, ізооктанол, гексанол, бутанол, бутилацетат.

В загальному випадку можна побачити таку залежність: ступінь вилучення більший для розгалужених спиртів порівняно зі спиртами нормальної будови, що пояснюється просторовими ефектами, за рахунок яких порівняно великий за розміром сублат важко утримується нерозгалуженою структурою. Однак отримані залежності свідчать, що оптимальним екстрагентом є ізоаміловий спирт та октанол.

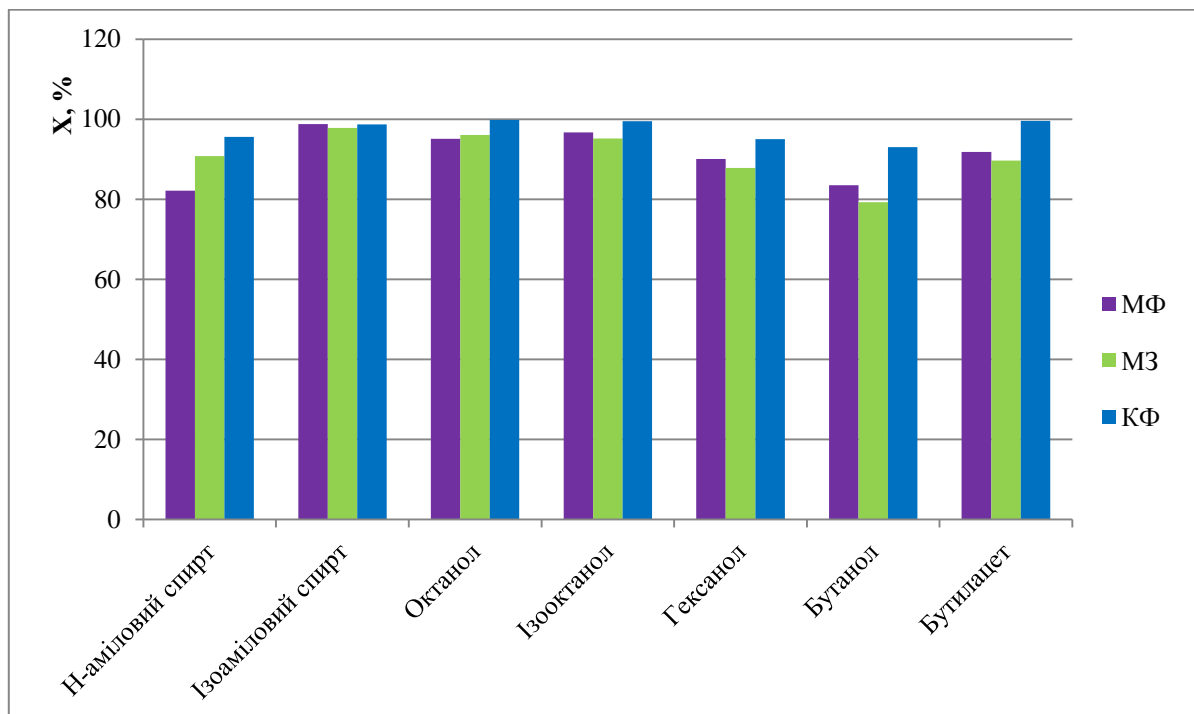


Рис. 1. Вплив органічного екстрагенту на ступінь видалення барвника

*Дослідження залежності ступеня вилучення барвника від рН середовища*

За різних значень рН ПАР та барвник можуть утворювати різні комплекси які мають різну гідрофо-

бність та різну розчинність у органічній фазі. Як видно з рис. 2, мінімум вилучення барвників спостерігається при рН 3.

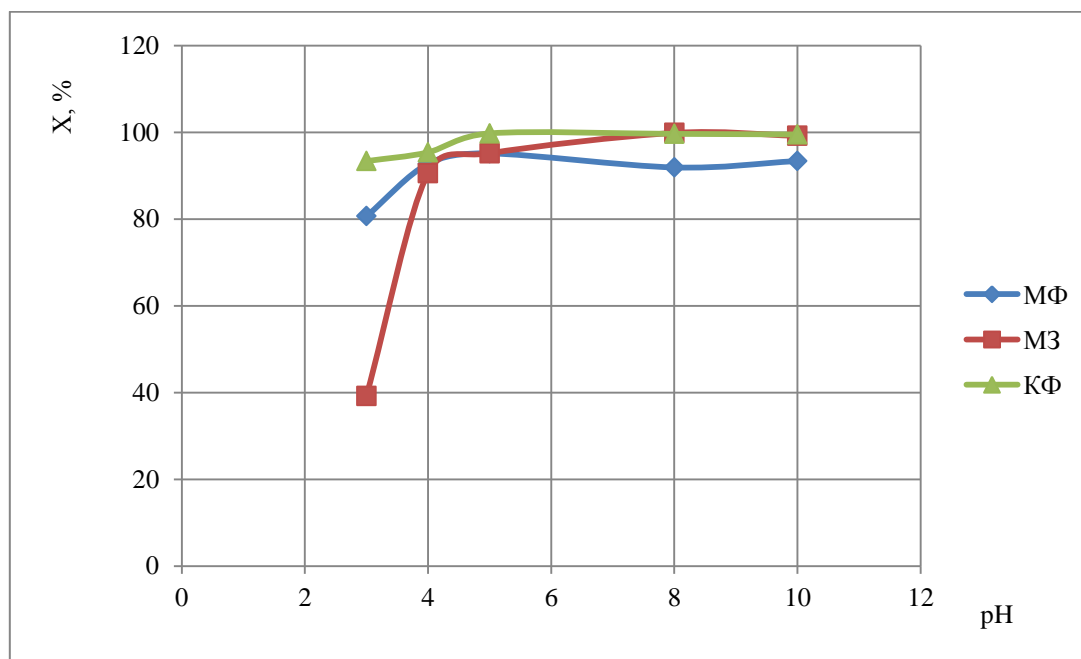


Рис. 2. Вплив рН середовища на ступінь видалення барвника

Залежність ступеня видалення метилового фіолетового від значення рН середовища має спочатку висхідний характер. При подальшому зменшенні кислотності середовища ступінь вилучення барвника знову зростає і в нейтральному середовищі сягає максимального значення. В сильно-кислому середовищі ступінь вилучення все ще залишається високим. Ступінь видалення малахітового зеленого в діапазоні рН 3–4 починає дуже стрімко зростати, а при рН 6–9 процес вилучення перебігає краще, однак особливого впливу на процес зміна рН не має. Для кристалічного фіолетового в сильнокислому середовищі ступені видалення дещо менші у порівнянні із проведенням процесу без корегування рН. Отже, можна стверджувати, що в усіх трьох випадках немає необхідності коригування кислотності середовища, оскільки вихідні роз-

чини барвників мають значення рН при яких досягається максимальний ступінь видалення.

*Залежність ступеня вилучення барвника від молярного співвідношення барвник:ПАР*

Як ПАР використовувався додецилсульфат натрію з концентрацією 0,05 моль/дм<sup>3</sup>. В діапазоні молярних співвідношень Барвник:ДСН від 1:0,25 до 1:0,75 ступінь вилучення барвників не досягає максимуму (рис. 3) оскільки ПАР недостатньо для вилучення барвника. Значення вільної поверхневої енергії і поверхневого натягу досягають мінімумів при молярному співвідношенні (Барвник:ПАР) = 1:1, що відповідає максимальному насиченню молекулами ПАР границі розділу фаз вода – органічний шар і максимальному ступеню вилучення.

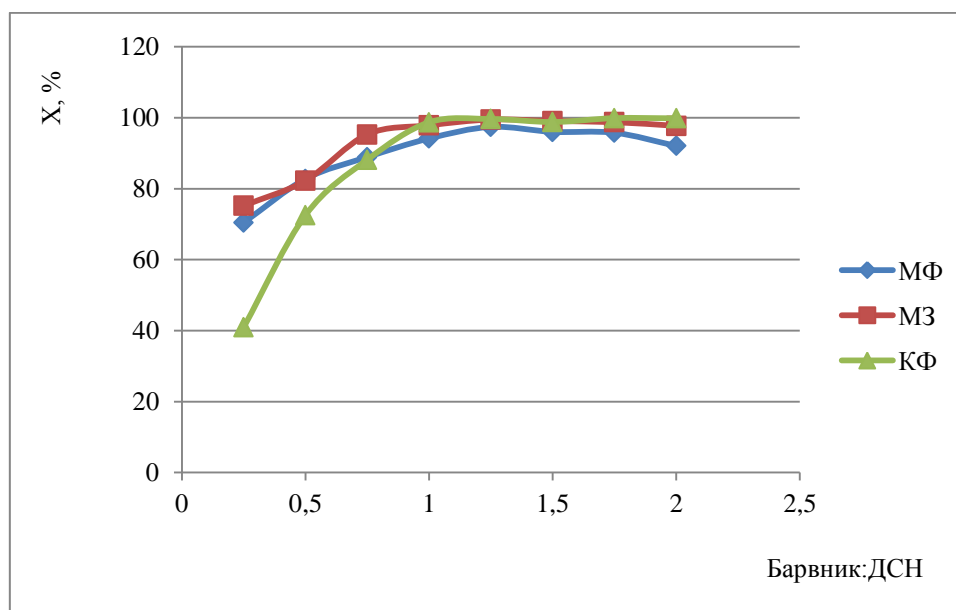


Рис. 3. Залежність ступеню видалення барвника від співвідношення

Подальше додавання надлишкової кількості ПАР збільшує ступінь вилучення, але настільки в незначній мірі, що не має сенсу забруднювати воду додатковою кількістю ПАР.

*Залежність ступеня вилучення барвника від тривалості проведення експерименту.*

Дана залежність необхідна для побудови кри-

вої залежності від часу для визначення формального порядку реакції, а також для визначення найбільш раціонального часу проведення реакції. Раціональний час – це найкоротший час, за який видаляється максимальна кількість забруднювача.

Досліди проводили в інтервалі від 2 хв до 30 хв (рис. 4).

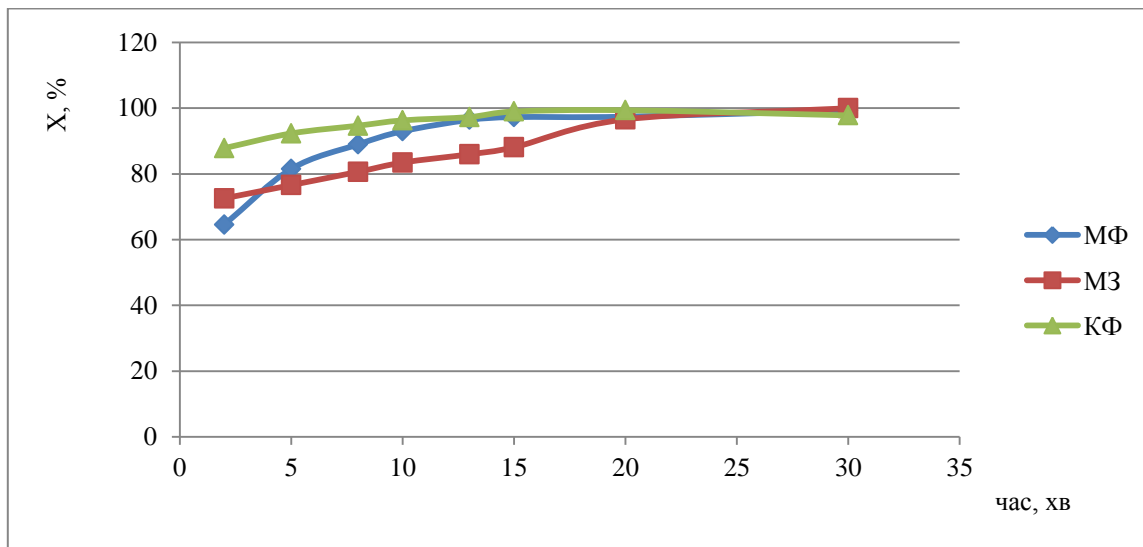


Рис. 4. Залежність ступеня вилучення барвника від часу проведення процесу

З наведеної залежності видно, що зі збільшенням тривалості процесу від 5 до 20 хв збільшується ступінь вилучення барвника. При подальшому проведенні процесу ступінь вилучення не зростає, а після 25 хв ступінь вилучення починає зменшуватись – субстрат починає переходити знову у водну фазу. Від 20 до 30 хвилин ступінь вилучення досягає максимального значення. 20 хвилин можна вважати оптимальним часом проведення процесу.

*Залежність ступеня вилучення барвника від вихідної концентрації розчину барвника.*

Результати дослідів приведені на рис. 5 вказують на те, що при концентрації 5 мг/дм<sup>3</sup> досягнуто найменший ступінь вилучення, адже чим менша вихідна концентрація барвника, тим складніше його видалення. При збільшенні вихідної концентрації до 10 мг/дм<sup>3</sup>, очищення перебігає краще і досягає значення 97,43 % для метилового фіолетового, 98,94 % для кристалічного фіолетового і 95,78 % для малахітового зеленого. При збільшенні концентрації до 50 і 100 мг/дм<sup>3</sup> помітний вплив на ступінь вилучення барвників не спостерігається, результати знаходяться в межах похибки експерименту.

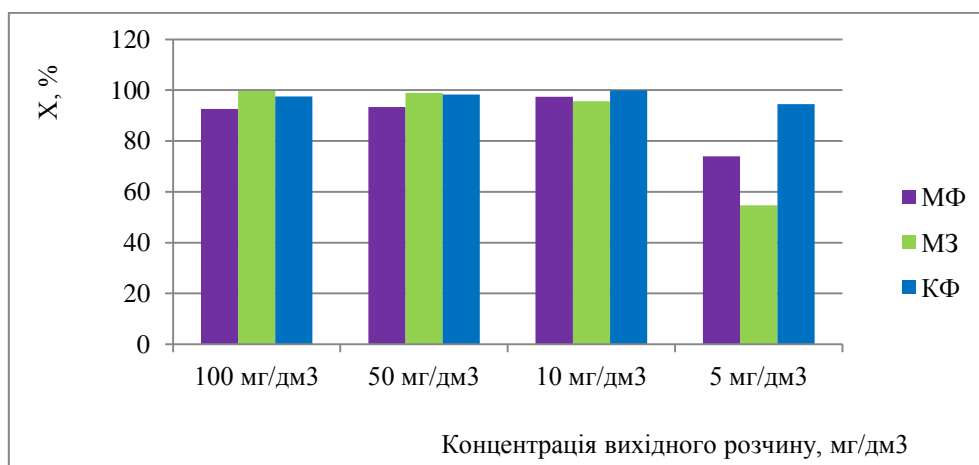


Рис. 5. Вплив вихідної концентрації на ступінь видалення

## 6. Висновки

1. В роботі проаналізовано сучасний стан очищення та утилізації стічних вод, що містять барвники. Визначено основні проблеми очищення стічних вод забруднених барвниками. Запропоновано альтер-

нативний спосіб очищення стічних вод від катіонних барвників методом флотоекстракції.

2. Для барвників було обрано в якості ПАР додецилсульфат натрію, тому що з ним досягалися найвищі ступені очищення. Кращими екстрагентами ви-

явилися спирти з розгалуженою будовою ланцюга, що пояснюється просторовими ефектами, за рахунок яких порівняно великий за розміром сублат важко утримується нерозгалуженою структурою.

3. Експериментально було обрано ізоаміловий спирт в якості екстрагенту, оскільки з ним спостерігалися найвищі ступені видалення барвників – 97,43 % для метилового фіолетового, 98,94 % кристалічного фіолетового та 95,78 % для малахітового зеленого.

4. Кислотність середовища суттєво впливає на ступінь вилучення барвника. В усіх трьох випадках немає необхідності коригування кислотності середовища, оскільки вихідні розчини барвників мають значення рН при яких досягається максимальний ступінь видалення (рН 5–7).

5. Оптимальним співвідношенням Барвник:ПАР для розглянутих типів барвників є значення 1:1. Оптимальним часом проведення флотоекстракції для трьох типів барвників можна вважати 20 хв. За

цей час в усіх випадках досягається максимальний ступінь вилучення.

6. Для значення вихідної концентрації розчину барвника 10 мг/дм<sup>3</sup> очищення досягає значення 97,4 % для метилового фіолетового, 95,7 % для малахітового зеленого і 98,9 % для кристалічного фіолетового. При збільшенні концентрації до 50 і 100 мг/дм<sup>3</sup> помітний вплив на ступінь вилучення барвників не спостерігається, результати знаходяться в межах похибки експерименту.

7. Запропонований метод забезпечує достатній рівень очищення стічних вод від барвників. Він також може бути застосований в системах локального очищення стоків з наступним поверненням води у технологічний процес. Це забезпечить зниження витрат на споживання водних ресурсів, скидання стічних вод у водні об'єкти, а також обмежить потрапляння шкідливих речовин у навколишнє середовище. Особливості флотоекстракції дозволяють регенерувати екстрагент та ПАР.

#### Література

1. Forgacs E., Cserhátı T., Oros G. Removal of synthetic dyes from wastewaters: a review // Environment International. 2004. Vol. 30, Issue 7. P. 953–971. doi: <http://doi.org/10.1016/j.envint.2004.02.001>
2. Корсак К. В., Плахотнік О. В. Основи сучасної екології: навч. пос. Київ: МАУП, 2004. 340 с.
3. Singh L., Singh V. Biodegradation of Textile Dyes, Bromophenol Blue and Congored by Fungus *Aspergillus Flavus* // Environment & We: An international Journal of Science & Technology. 2010. Issue 5. P. 235–242.
4. Мельников Б. Н., Щеглова Т. Л., Виноградова Г. И. Применение красителей: уч. пос. Москва: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2010. 331 с.
5. Нестерова Л. А., Сарибеков Г. С. Эффективность использования оборотных систем водопотребления на текстильных предприятиях // Восточно-Европейский журнал передовых технологий. 2010. Т. 4, № 8 (46). С. 25–28. URL: <http://journals.urau.ru/eejet/article/view/3022>
6. Калинин И. П. Новый справочник химика и технолога. Аналитическая химия. Ч. I. Санкт-Петербург: АНО НПО «Мир и Семья», 2002. 964 с.
7. Запольський А. К., Салюк А. І. Основи екології: підручник / ред. Ситник К. М. Київ: Вища школа, 2001. 358 с.
8. Dafnopatidou E. K., Lazaridis N. K. Dyes Removal from Simulated and Industrial Textile Effluents by Dissolved-Air and Dispersed-Air Flotation Techniques // Industrial & Engineering Chemistry Research. 2008. Vol. 47, Issue 15. P. 5594–5601. doi: <http://doi.org/10.1021/ie071235n>
9. Теоретичні засади та практичне застосування флотоекстракції: огляд / Астрелін І. М. та ін. // Вода і водоочисні технології. 2013. № 3. С. 3–23.
10. Thermodynamic Studies of Bromphenol Blue Removal from Water Using Solvent Sublation / Obushenko T. et. al. // Chemistry & Chemical Technology. 2016. Vol. 10, Issue 4. P. 515–518. doi: <http://doi.org/10.23939/chcht10.04.515>

*Дата надходження рукопису 27.09.2018*

**Обушенко Тетяна Іванівна**, старший викладач, кафедра технології неорганічних речовин, водоочиснення та загальної хімічної технології, Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського», пр. Перемоги, 37, м. Київ, Україна, 03056  
E-mail: [tio63@mail.ru](mailto:tio63@mail.ru)

**Толстопалова Наталія Михайлівна**, кандидат технічних наук, доцент, кафедра технології неорганічних речовин, водоочиснення та загальної хімічної технології, Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського», пр. Перемоги, 37, м. Київ, Україна, 03056  
E-mail: [tio63@mail.ru](mailto:tio63@mail.ru)

**Астрелін Ігор Михайлович**, доктор технічних наук, професор, декан, кафедра технології неорганічних речовин, водоочиснення та загальної хімічної технології, Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського», пр. Перемоги, 37, м. Київ, Україна, 03056  
E-mail: [sec@xtf.kpi.ua](mailto:sec@xtf.kpi.ua)

**Науменко Олена Сергіївна**, кафедра технології неорганічних речовин, водоочиснення та загальної хімічної технології, Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського», пр. Перемоги, 37, м. Київ, Україна, 03056  
E-mail: [olenanauyenko@gmail.com](mailto:olenanauyenko@gmail.com)