

УДК 622.765:542.61:546.571

[0000-0002-7240-5344] **Н. М. Толстопалова**, к.т.н., доцент,  
[0000-0003-0731-0370] **Т. І. Обушенко**, старший викладач,  
[0000-0002-2288-1377] **Н. В. Баранюк**, магістрант

Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут  
імені Ігоря Сікорського»  
просп. Перемоги, 37, м. Київ, 03056, Україна

## ФЛОТОЕКСТРАКЦІЯ БАРВНИКА АКТИВНОГО ЯСКРАВО-ЧЕРВОНОГО 5 СХ З ВОДНИХ РОЗЧИНІВ

*В роботі досліджено вилучення з водного розчину аніонного барвника активного яскраво-червоного 5СХ методом флотоекстракції. Вихідна концентрація барвника – 10 мг/дм<sup>3</sup>. Як поверхнево-активну речовину для утворення малорозчинної гідрофобної сполуки – сублату – було використано гексадецилтриметиламоній бромід. Органічна фаза – ізоаміловий спирт. Експериментально досліджено вплив деяких параметрів на ступінь видалення барвника: тривалість процесу, рН водної фази, молярне співвідношення барвник:ПАР; розмір бульбашок газу. Згідно з отриманими результатами найвищий ступінь видалення активного яскраво-червоного 5 СХ становить 96 % при тривалості процесу 10 хв, рН 6, молярному співвідношенню барвник:ПАР = 1:2 та розмірі бульбашок газу 40 мкм. Результати експерименту є підтвердженням, що флотоекстракція є перспективним методом для ефективного очищення стічних вод від барвників.*

**Ключові слова:** флотоекстракція, полютант, активний яскраво-червоний 5СХ, поверхнево-активна речовина (ПАР), ступінь видалення.

**Вступ.** Стічні води, забруднені барвниками та пігментами різного походження, є серйозною проблемою світового масштабу. Критерієм забрудненості стічних вод при скиданні їх у водойми є погіршення якості природних вод внаслідок зміни їх органолептичних властивостей, появи шкідливих речовин для людини, тварин, птахів, кормових і промислових організмів, а також порушення процесів самоочищення та санітарного режиму поверхневих джерел [1]. Барвники всіх класів, крім сірчистих, є важко біохімічно окислювальними сполуками. Їх відносять до отрут локальної дії [2], що мають токсичний вплив на мікроорганізми [3].

Наявність барвників у воді впливає на кисневий режим водойм і пригнічує їх самоочищення внаслідок адсорбції сонячного світла та порушення процесу фотосинтезу [1].

В забарвлених стічних водах наявні отруйні і канцерогенні речовини (вінілхлорид, бензидин), деякі органічні полютанти (нітробензол, хлороформ), які є кумулятивними отрутами [4]. Небезпечним при скиданні забарвлених стічних вод у водойми, крім вказаного негативного впливу на світлопроникність води і на асиміляцію водоростей, є підвищена мінералізація. Це може пригнічувати біохімічне життя у

водоймі: особливо сильний вплив мають барвники, до складу яких входять мідь і хром [1].

Органічні барвники та пігменти, потрапляючи в організм у вигляді пилу або концентрованого розчину, є токсичними та небезпечними для організму людини. Навіть при тілесному контакті з пофарбованими виробами можуть виникати різноманітні захворювання: кон'юнктивіти, хвороби шкіри, печінки, нирок, алергічні реакції. При потрапленні полютанту в організм може спостерігатися утворення ще більш токсичних продуктів метаболізму з канцерогенними властивостями.

Ідеальним способом позбавлення від забруднених стоків є організація безвідходних виробництв, при яких всі сполуки знаходять корисне застосування. Це дуже непросте завдання, тому нагальною проблемою є очищення стічних вод до такого стану, коли вони можуть бути повернуті у виробничий цикл, а при неможливості або економічній недоцільності такого рішення – доведені до таких норм чистоти, коли скидання їх в природні водойми не завдасть шкоди природі.

**Аналіз літературних даних і постановка проблеми.** На сьогоднішній день розроблено широкий спектр методів видалення барвників зі стічних вод для зменшення їх негативного впливу на навколишнє середовище. До

традиційних методів видалення барвників з водних об'єктів належать такі: хімічні (коагуляція, озонування, фотохімічні реакції, електрохімічна деструкція, електрохімічна коагуляція), фізичні (адсорбція, мембранне розділення, іонний обмін) і біологічне очищення [5]. Через недосконалість існуючих технологій очищення стічних вод, забруднених барвниками і супутніми сполуками органічного та неорганічного походження, виникає потреба у пошуку таких методів, застосування яких дає змогу очищати стічні води до норм ГДК. Варіантом такого альтернативного методу очищення води є флотоекстракція.

Флотоекстракція – це інноваційна технологія, яка є удосконаленим варіантом іонної флотації, при застосуванні якої унікається можливість утворення піни. Реалізація цього способу очищення стічних вод забезпечує одночасне розділення водної фази і забруднювача з подальшим концентруванням поллютанту. Цей процес дозволяє видаляти і неорганічні, і органічні забруднюючі речовини з водного середовища [6-11].

При вивченні цієї тематики не вистачає систематичних досліджень щодо параметрів проведення флотоекстракційного очищення стічних вод від барвників різного типу. Будова та властивості барвників значною мірою впливають на вибір основних параметрів процесу. Тому для кожного окремого випадку усі фактори, що значною мірою впливають на ефективність флотоекстракції, повинні детально вивчатися.

**Мета та задачі дослідження.** Мета роботи – встановлення основних принципів очищення стічних вод від аніонного барвника активного яскраво-червоного 5 СХ методом флотоекстракції, вибір оптимальних умов перебігу процесу для досягнення максимального ступеня видалення поллютанту.

Завдяки високій стійкості та яскравості забарвлення активний яскраво-червоний 5 СХ широко застосовується для друку та фарбування целюлозних волокон, шовку та вовни. Є токсичним та канцерогенним барвником.

Для реалізації мети дослідження було поставлено наступні задачі:

- підбір поверхнево-активної речовини катіонного типу та екстрагенту для флотоекстракції активного яскраво-червоного 5 СХ;
- експериментальне дослідження впливу на ступінь вилучення барвника наступних параметрів: мольне співвідношення барв-

ник:ПАР, тривалість процесу, рН водного середовища, розмір пухирців газу, вихідна концентрація барвника;

- встановлення оптимальних умов флотоекстракції активного яскраво-червоного 5 СХ.

**Виклад основного матеріалу.** Ефективність флотоекстракційного видалення активного яскраво-червоного 5 СХ з водних розчинів встановлювалася залежно від таких параметрів, як тривалість процесу, рН водного середовища, мольне співвідношення барвник:ПАР, розмір бульбашок газу. Також експериментально було підібрано збирач для утворення йонного асоціату з барвником та органічний розчинник – екстрагент. Для проведення процесу флотоекстракції було використано скляну колонку діаметром 3,5 см. До нижньої частини колонки було під'єднано фільтр Шотта, через який у колонку надходив газ (азот). Контроль витрати газу проводився ротаметром. Вихідна концентрація барвника – 10 мг/дм<sup>3</sup>. Витрата газу – у межах 60-75 см<sup>3</sup>/хв. Об'єм модельного розчину – 200 см<sup>3</sup>, об'єм органічної фази – 10 см<sup>3</sup>. Для визначення залишкової концентрації активного яскраво-червоного 5 СХ в розчині було обрано фотометричний метод. Мірою ефективності процесу флотоекстракції слугував показник ступеня вилучення барвника X, %.

*1. Дослідження залежності ступеня видалення барвника від молярного співвідношення ПАР:барвник.* Як відомо, активний яскраво-червоний 5СХ у водних розчинах перебуває в аніонній формі. Для зв'язування цієї сполуки у йонний асоціат необхідний протилежно заряджений збирач. Тому у роботі досліджувався вплив на ефективність вилучення цього поллютанту таких катіонних ПАР, як гексадецилпіридиній бромід (ГПБ) та гексадецилтриметиламоній бромід (ГТАБ). Результати наведені на рисунку 1.

Помітно, що при використанні ГПБ досягаються більші ступені видалення активного яскраво-червоного 5 СХ з води. Тому саме цей збирач був обраний як ПАР для цього процесу. Для детальнішого вивчення ефективності використання обраної ПАР було проведено серію експериментів та досліджено зміну ступеня видалення барвника у часі для різного співвідношення барвник:ПАР.

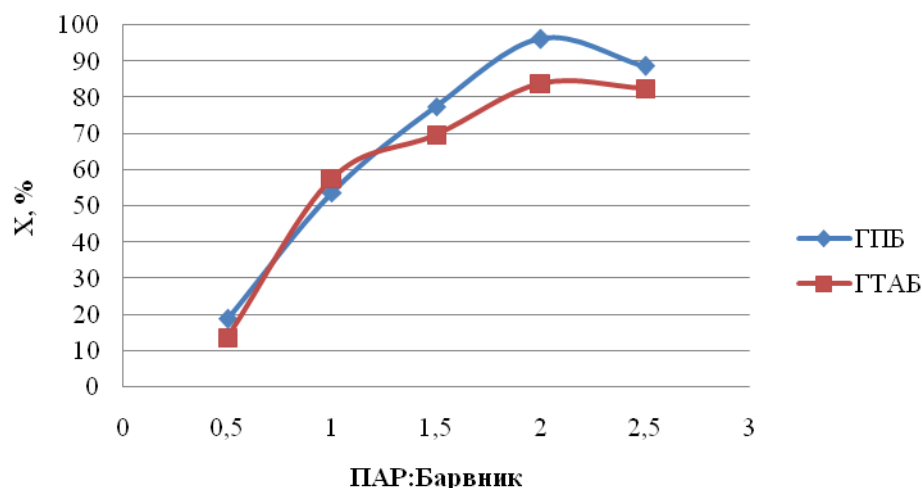


Рисунок 1 – Залежність ступеня вилучення барвника від співвідношення ПАР:барвник

Дослідження проводились для співвідношень 1:0,5; 1:1; 1:1,5; 1:2; 1:2,5. Результати представлені на рисунку 2. Встановлено, що найефективнішим молярним співвідношенням для флотоекстракції є співвідношення барвник:ПАР = 1:2, тобто на 1 моль барвника активний яскраво-червоний 5СХ необхідно давати

2 моль гексадецилпіридиній бромід. Обране співвідношення забезпечує до 96 % видалення барвника вже за 10 хв. При інших молярних співвідношеннях спостерігаємо гірші ступені очищення, а отже і більшу залишкову концентрацію барвника у воді.

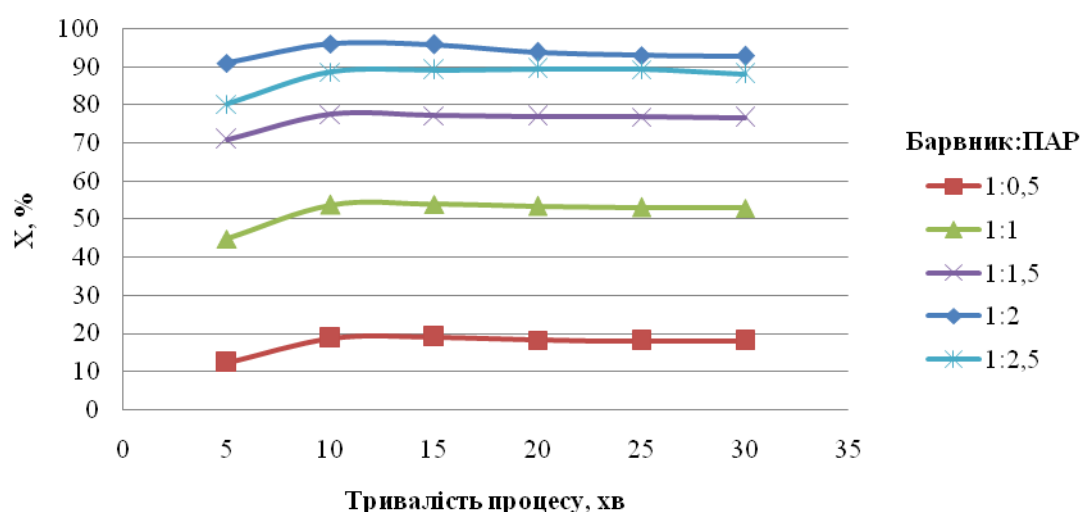


Рисунок 2 – Зміна ступеня видалення барвника в часі залежно від співвідношення барвник:ПАР

2. Дослідження впливу органічного екстрагенту на ступінь вилучення барвника. При підборі органічної фази необхідно звернути увагу на деякі властивості, якими повинен володіти екстрагент для проведення флотоекстракції: здатність утримуватися на поверхні водної фази; неможливість змішування з водою; не утворювати емульсії; нелеткість за

кімнатної температури. В цій роботі досліджувався вплив природи органічної фази на ефективність флотоекстракції з такими екстрагентами: ундециловий спирт, октанол, гексанол, бутанол, ізобутиловий спирт, ізоаміловий спирт, гептан, ізооктан, ізоамілацетат. Результати показано на рисунку 3.

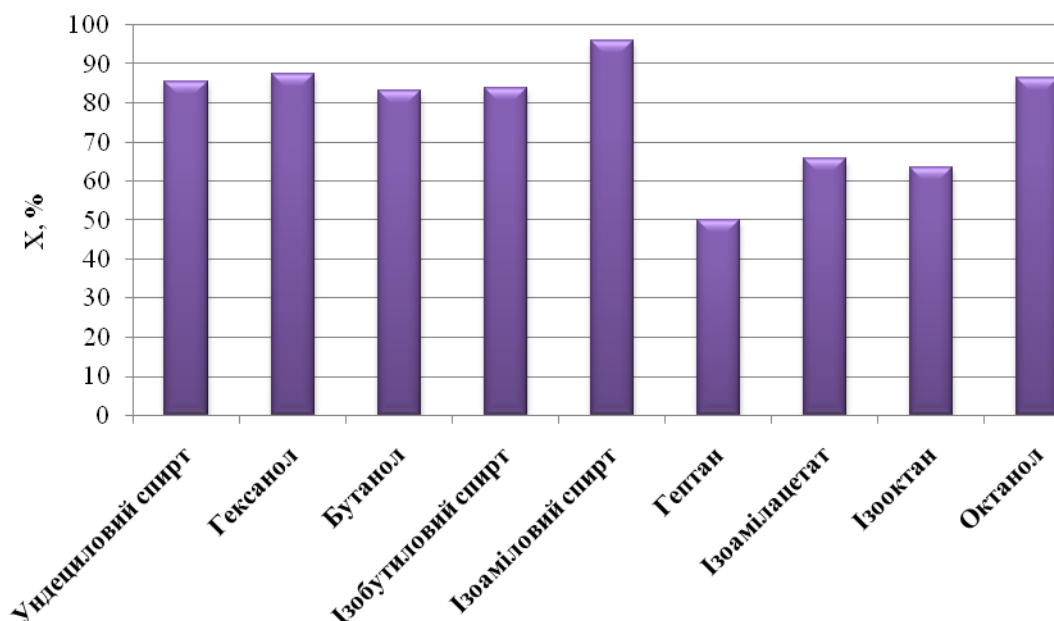


Рисунок 3 – Вплив природи органічного екстрагенту на ступінь видалення барвника

З отриманих залежностей можна зробити висновок, що найкращим екстрагентом для даних умов є ізоаміловий спирт. Він забезпечує понад 96 % видалення активного яскраво-червоного 5 СХ. Це можна пояснити тим, що утворений комплекс барвник-ПАР є найбільш ліпофільним до цього органічного шару, тому найкраще розчиняється саме в ньому. Загалом при використанні спиртів як екстрагенту спостерігаються високі ступені видалення барвника порівняно з гептаном, октаном та ізоамілацетатом, оскільки при використанні останніх відбувається піноутворення над ор-

ганічним шаром, що є недопустимим при флотоекстракції.

3. Дослідження впливу рН водного середовища на ступінь вилучення барвника. Дослідження проводилося в діапазоні рН 2–11. рН вихідного розчину барвника – 6. Як видно з рисунка 4, рН не має вагомого впливу на ступінь видалення активного яскраво-червоного 5 СХ. Оскільки найкращі результати спостерігались при вихідному рН водного розчину барвника, подальші дослідження проводились саме в цій області рН.

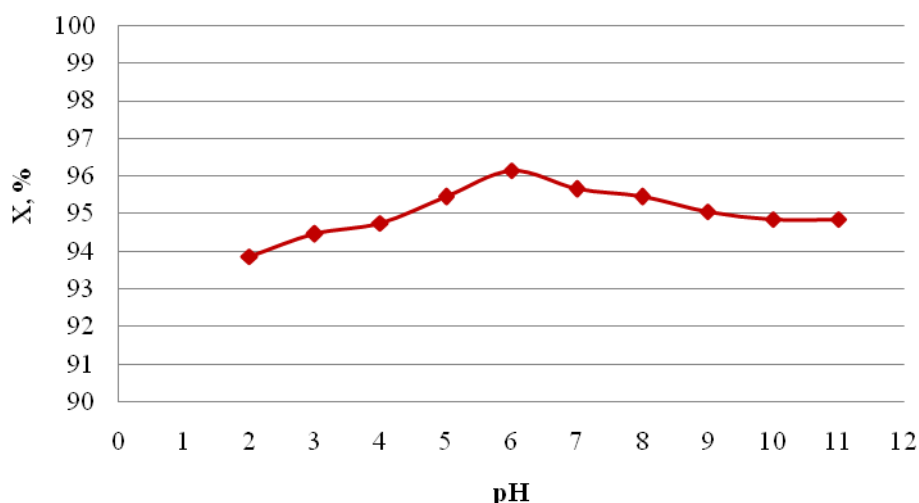


Рисунок 4 – Вплив рН середовища на ступінь видалення барвника

4. Дослідження залежності ступеня видалення барвника від тривалості флотоекстракції. Дослідження проводились в інтервалі часу 5-30 хв. (рисунок 5). З наведеного графіка можна помітити, що більше 90 % барвника видаляється за перші 5 хв. процесу. Най-

більший ступінь видалення (96 %) спостерігається при тривалості флотоекстракції 10 хвилин – цей час є раціональним для флотоекстракції активного яскраво-червоного 5 СХ. При подальшому проведенні процесу ефективність видалення незначно зменшується.



Рисунок 5 – Зміна ступеня видалення барвника в часі

5. Дослідження впливу розміру бульбашок газу на ступінь вилучення барвника. Діаметр бульбашок газу є одним із найважливіших критеріїв процесу флотоекстракції. Зі зменшенням діаметра площа поверхні бульбашок збільшується, відповідно спостерігається збільшення тривалості перебування бульбашок в колонці з розчином. Це призводить до збільшення константи швидкості процесу. В серії експериментів досліджувався вплив розмірів

пор фільтра Шотта на процес флотоекстракції в часі. Досліджуваний діаметр пор фільтрів – 40 та 100 мкм.

З наведеної залежності (рисунок 6) можна зробити висновок, що при оптимальній тривалості процесу (10 хв.) найефективніше видалення барвника забезпечується при використанні фільтра Шотта з діаметром пор 40 мкм.

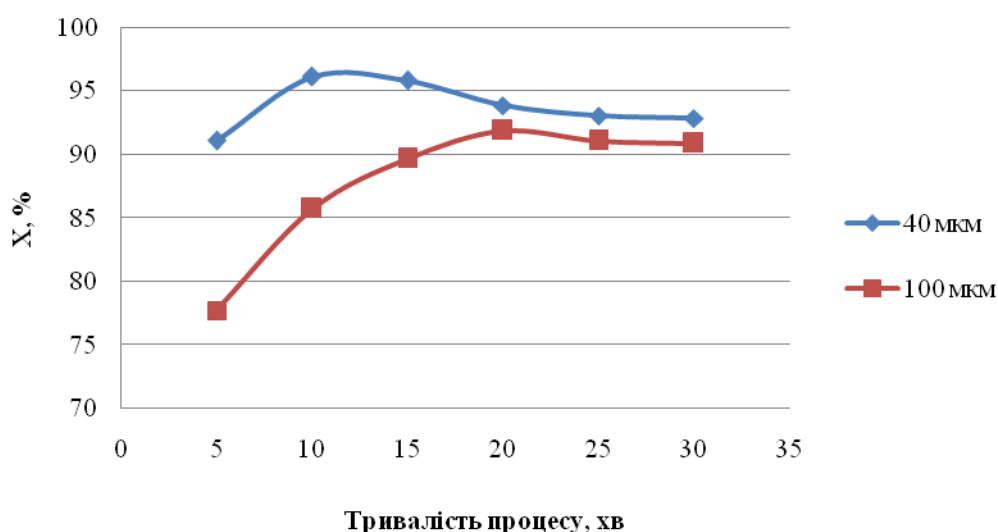


Рисунок 6 – Вплив розміру бульбашок газу на ступінь видалення барвника у часі

**Висновки.** У роботі проведено аналіз сучасної ситуації щодо очищення та утилізації стічних вод, забруднених барвниками, і розглянуто традиційні методи їх видалення і деструкції. Виявлено, що через велике різноманіття барвників відсутній універсальний спосіб їх вилучення зі стічних вод. Як перспективну технологію для вирішення цієї проблеми запропоновано метод флотоекстракції, застосування якого дає змогу ефективно очищати стічні води від органічних та неорганічних поліюгантів з їх подальшим концентруванням.

На прикладі аніонного барвника активного яскраво-червоного 5 СХ досліджено вплив основних факторів на ефективність проведення флотоекстракції: рН водного середовища, молярне співвідношення барвник:ПАР, тривалість процесу, розмір бульбашок газу. На основі отриманих результатів встановлено, що цей процес доцільно проводити з використанням як збирача гексадецилпіридиній броміду та екстрагенту – ізоамілового спирту за наступних умов: молярне співвідношення барвник:ПАР = 1:2, рН 6, час флотоекстрагування – 10 хвилин, розмір фільтра Шотта – 40 мкм. Застосування цих параметрів дає змогу очистити розчин барвника активного яскраво-червоного 5 СХ концентрацією 10 мг/дм<sup>3</sup> на 96 %.

Запропонована технологія флотоекстракції гарантує достатній рівень очищення стічних вод від барвників аніонного типу. Обраний метод також можна використовувати в системах локального очищення стічних вод із подальшим поверненням води у технологічний процес. Таке рішення є економічно вигідним та суттєво зменшить рівень забруднення природних водойм барвниками.

### Список літератури

- [1] И. Г. Краснородко, *Деструктивная очистка сточных вод от красителей*. Ленинград: Химия, 1988.
- [2] Я. М. Грушко, *Вредные органические соединения в промышленных сточных водах: справочник*. 2-е изд., перераб. и доп. Ленинград: Химия, 1982.
- [3] T. Robinson, G. McMullan, R. Marchant, and R. Nigam, "Remediation of dyes in textile effluent: a critical review on current treatment technologies with a proposed alternative", *Bioresource Technology*, no. 77, pp. 247-255, 2001.

- [4] Л. М. Шабад, и А. П. Ильинский, *Канцерогенные вещества в окружающей среде*. Москва: Госметеоиздат, 1979.
- [5] Л. А. Нестерова, и Г. С. Сарибеков, "Эффективность использования оборотных систем водопотребления на текстильных предприятиях", *Восточно-Европейский журнал передовых технологий*, № 4, с. 25-28, 2010.
- [6] I. M. Астрелін, Т. І. Обушенко, Н. М. Толстопалова, та О. О. Таргонська, "Теоретичні засади та практичне застосування флотоекстракції: огляд", *Вода і водоочисні технології*, № 3, с. 3-23, 2013.
- [7] Barry L. Karger, Thomas A. Pinfeld, and Sarah E. Palmer, "Studies in the mechanism of sublimate removal by solvent sublimation". Part I., *Separation Science and Technology*, no. 5, pp. 603-617, 1970.
- [8] P. E. Spargo, and T. A. Pinfeld, "Studies in the mechanism of sublimate removal by solvent sublimation". Part II, *Separation Science and Technology*, no. 5, pp. 619-635, 1970.
- [9] Y. Lu, and X. Zhu, "Solvent sublimation: theory and application", *Separation and Purification Methods*, no. 30, pp. 157-189, 2001.
- [10] J. Y. Horng, and J. Y. Huang, "Removal of organic dye (direct blue) from synthetic wastewater by adsorptive bubble separation techniques", *Environmental Science & Technology*, vol. 27, iss. 6, pp. 1169-1175, 1993.
- [11] T. Obushenko, N. Tolstopalova, O. Kulesha, and I. Astrelin, "Thermodynamic studies bromphenol blue removal from water using solvent sublimation", *Chemistry & chemical technology*, vol. 10, no. 4, с. 515-518, 2016.

### References

- [1] I. G. Krasnaborodko, *Destructive wastewater treatment from dyes*, 1988 [in Russian].
- [2] Y. M. Grushko, *Harmful organic compounds in industrial wastewater: a handbook*. 2nd ed., 1982 [in Russian].
- [3] T. Robinson, G. McMullan, R. Marchant, and R. Nigam, "Remediation of dyes in textile effluent: a critical review on current treatment technologies with a proposed alternative", *Bioresource Technology*, no. 77, pp. 247-255, 2001.

- [4] L. M. Shabad, and A. P. Ilyinsky, *Carcinogenic substances in the environment*. Moscow, 1979 [in Russian].
- [5] L. A. Nesterova, and G. S. Saribekov, "Efficiency of use of turnaround systems of water consumption at the textile enterprises", *Vostochno-Yevropeiskiy zhurnal peredovykh tehnolohiy*, no. 4, pp. 25-28, 2010 [in Russian].
- [6] I. M. Astrelin, T. I. Obushenko, N. M. Tolstopalova, and O. O. Targonskaya, "Theoretical background and practical application of solvent sublation: an overview", *Voda i vodoochysni tehnolohiyi*, no. 3, pp. 3-23, 2013 [in Ukrainian].
- [7] Barry L. Karger, Thomas A. Pinfeld, and Sarah E. Palmer, "Studies in the mechanism of sublimate removal by solvent sublation". Part I., *Separation Science and Technology*, no. 5, pp. 603-617, 1970.
- [8] P. E. Spargo, and T. A. Pinfeld, "Studies in the mechanism of sublimate removal by solvent sublation". Part II, *Separation Science and Technology*, no. 5, pp. 619-635, 1970.
- [9] Y. Lu, and X. Zhu, "Solvent sublation: theory and application", *Separation and Purification Methods*, no. 30, pp. 157-189, 2001.
- [10] J. Y. Horng, and J. Y. Huang, "Removal of organic dye (direct blue) from synthetic wastewater by adsorptive bubble separation techniques", *Environmental Science & Technology*, vol. 27, iss. 6, pp. 1169-1175, 1993.
- [11] T. Obushenko, N. Tolstopalova, O. Kulesha, and I. Astrelin, "Thermodynamic studies bromphenol blue removal from water using solvent sublation", *Chemistry & chemical technology*, vol. 10, no. 4, c. 515-518, 2016.

**N. M. Tolstopalova**, Ph. D., associate professor,

**T. I. Obushenko**, senior lecturer,

**N. V. Baranuk**, master

National Technical University of Ukraine "Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute"  
Peremohy ave., 37, Kyiv, 03056, Ukraine

## THE SOLVENT SUBLATION OF REACTIVE RED 2 FROM WATER SOLUTIONS

*Presented work has researched the removal of Reactive Red 2 from water solution by solvent sublation. Solvent sublation is an innovative technology, which is an improved version of ion flotation, the use of which does not form foam. The implementation of this method of wastewater treatment provides for the simultaneous separation of the aqueous phase and the pollutant, followed by concentration of the pollutant. This process allows to remove both inorganic and organic pollutants from the aquatic environment.*

*Reactive Red 2 is an anionic dye and widely used for printing and dyeing cellulose fibers, silk and wool. The dye is toxic and carcinogenic. Wastewater contaminated with this dye must be cleaned to eliminate the negative impact on the environment.*

*The process of removing Reactive Red 2 is carried out with the following operating parameters: column diameter – 3.5 cm; gas – nitrogen; gas consumption –  $60 \div 75 \text{ cm}^3/\text{min}$ ; the volume of the aqueous phase –  $200 \text{ cm}^3$ ; the volume of the organic phase –  $10 \text{ cm}^3$ ; initial dye concentration –  $10 \text{ mg}/\text{dm}^3$ .*

*Hexadecyltrimethylammonium bromide is selected as a surfactant to form a poorly soluble hydrophobic compound. The organic phase is isoamyl alcohol. The effect of some parameters on the degree of dye removal has been experimentally studied: process duration, pH of the aqueous phase, molar ratio dye:surfactant, gas bubble size. According to the results, the highest degree of Reactive Red 2 removal is 96 % with a process duration of 10 minutes, pH – 6, molar ratio dye:surfactant = 1:2, and gas bubble size –  $40 \mu\text{m}$ . The experimental results confirm that the proposed solvent sublation technology guarantees a sufficient level of wastewater treatment from anionic dyes. The selected method can be used in local wastewater treatment systems with subsequent return of water to the process. This solution is economically viable and will significantly reduce the level of pollution of natural reservoirs with dyes.*

**Keywords:** solvent sublation, pollutant, Reactive Red 2, surfactant, dye removal degree.

Стаття надійшла 16.08.2019

Прийнято 10.09.2019