

ХІМІЧНІ НАУКИ

DOI: <https://doi.org/10.32839/2304-5809/2019-10-74-6>

УДК 504(075.8)

Часова Е.В., Демчишина О.В.
Криворізький національний університет

АДСОРБЦІЯ ЯК ОДИН ІЗ МЕТОДІВ ВИЛУЧЕННЯ АСПАР З ВОДНИХ РОЗЧИНІВ РІЗНОЇ ПРИРОДИ

Анотація. У статті надано характеристику синтетичних поверхнево-активних речовин та основних процесів очистки стічних вод. Розглянуто види активованого вугілля, а саме порошок, гранульоване та екструдироване. Використовуючи розчини натрій додецилсульфат підібрано оптимальні умови адсорбції аніонних поверхнево-активних речовин з такими адсорбентами як деревне активоване вугілля (БАВ) та кісточкове активоване вугілля (КАВ). Визначено тип отриманих ізотерми. Процес адсорбції описується ізотермами Ленгмюєвського типу. Виконано математичну обробку отриманих ізотерм. Розраховано ефективність очищення досліджуваних розчинів з використанням відповідних сорбентів. Виконане дослідження вказує на можливість використання адсорбенту КАВ для очистки стічної води від аніонних поверхнево-активних речовин.

Ключові слова: аніонні поверхнево-активні речовини, активоване вугілля, сорбенти, адсорбція.

Chasova Ella, Demchyshyna Oksana
State Institution of Higher Education
«Kryvyi Rih National University»

ADSORPTION AS ONE OF THE METHODS OF EXTRACTION OF SYNTHETIC SURFACTANTS FROM WATER SOLUTIONS OF VARIOUS NATURE

Summary. The article describes the characteristics of synthetic surfactants. Anionic synthetic surfactants are present in all industrial wastewater. The processes of wastewater treatment are numerous and varied. To remove anionic surfactants from wastewater, one of the most effective removal methods, adsorption, using activated carbon, is used. The efficiency of wastewater treatment processes depends on the type of activated carbon. The types of activated carbon, namely powder, granular and extruded, are considered. The shape of the pores, which is characteristic of different types of activated carbon, is determined by the source material, namely, the adsorption properties of activated carbon depend on the shape of the pores. Coal from coconut shells have most of the micropores. Coal is characterized by a large proportion of mesopores. The adsorption properties of granular activated carbon were studied. Using the sodium dodecyl sulfate solutions, the concentration was varied from $0.2 \cdot 10^{-4}$ to $1.0 \cdot 10^{-4}$ mol/dm³, the optimal adsorption conditions of anionic surfactants with such adsorbents as charcoal activated wood (birch activated carbon) and stone activated carbon. The type of isotherms obtained is determined. The obtained adsorption isotherms having a characteristic initial plot curved with respect to the concentration axis corresponding to the L-type. The adsorption process is described by Langmuir-type isotherms. In the case of sorbent, charcoal activated carbon, there is a decrease in the amount of adsorption and significantly more surface activity exhibits bone activated charcoal. Mathematical processing of the obtained adsorption isotherms by the least squares method using the linear form of the Langmuir equation. The efficiency of purification of the investigated solutions using the appropriate sorbents was calculated. The obtained values of the degree of extraction showed that bone activated carbon better adsorbs anionic surfactants. The performed research indicates the possibility of using the adsorbent stone bone charcoal for the purification of waste water from anionic surfactants.

Keywords: anionic surfactants, activated carbon, sorbents, adsorption.

Постановка проблеми. Виробництво продукції чорної та кольорової металургії, робота гірничо-збагачувальних комплексів, окрім отримання корисних продуктів, супроводжується забрудненням навколишнього середовища. Такими забруднювачами речовинами, які потрапляють спочатку в стічні води, а потім в природні, є важкі метали та синтетичні поверхнево-активні речовини (СПАР). При цьому особливе значення має контроль за вмістом СПАР, які є одними з найбільш небезпечних в біологічному відношенні компонентами природних вод.

Мета статті: використання різних типів активованого вугілля (АВ) і визначення найбільш придатного для видалення аСПАР у стічних водах.

Аналіз останніх досліджень і публікацій.

У світовому виробництві СПАР перше місце посідають аніонні СПАР (аСПАР) [1]. АСПАР – це іонні СПАР, які дисоціюють у воді на іони. В таких СПАР адсорбційну активність має аніон, а катіон – адсорбційно неактивний. Аніонні СПАР – це зазвичай органічні кислоти та їх солі.

До найбільших споживачів аСПАР відносяться: нафтова, хімічна, вугільна, металургійна та інші галузі промисловості та сільського господарства. У металургії емульсії СПАР використовують для змочування прокатних станів. Вони знижують тертя та стійки за високих температур, в той час коли різні мастила горять. АСПАР активно використовуються в збагаченні корисних копалин та в вугільній промисловості [2].

Більшість аСПАР мають надзвичайно великий негативний вплив на водні екосистеми та на організм людини. Одні з них можуть накопичуватися в організмі у неприпустимих концентраціях. Другі можуть руйнуватися в процесі метаболізму, але з утворенням токсичних сполук.

Більш того, коли аСПАР попадають у водойми, вони приймають участь у трансформації інших забруднюючих речовин (таких як хлорофос, анілін, важкі метали, пестициди, нафтопродукти та інші канцерогенні сполуки), активізуючи їх токсичну дію. Процеси очистки стічних вод багаточисельні і різноманітні.

Очищення стічних вод на підприємствах може здійснюватися за однією з таких схем:

- очищення стічних вод на заводських очистних спорудах;
- очищення стічних вод після їхнього забруднення на заводських, а потім на міських очистних спорудах з подальшим спуском у водойми;
- безперервне очищення промислових вод та розчинів на локальних очистних спорудах протягом певного часу, після чого вони передаються на регенерацію, після регенерації повертаються в оборот та лише після з'ясування неможливості регенерації усереднюються і передаються на заводські очисні споруди та утилізуються [3].

Способи очищення забруднених промислових вод можна об'єднати в такі групи: механічні, фізичні, фізико-механічні, хімічні, фізико-хімічні, біологічні, комплексні. Однією з останніх стадій є стадія адсорбції. В якості адсорбентів використовують цеоліти, силікагель, алюмогель, активоване вугілля. Адсорбція на активованому вугіллі – це один із найбільш ефективних способів видалення розчинних та завислих домішок [4].

Під час якої може бути видалено багато органічних сполук, які містять аміно-, сульфо-, карбокси- та нітрогрупи, у тому числі аСПАР, як представники органічних кислот та їх солей. Перевагами методу є можливість адсорбції речовин багатокомпонентних сумішей, а також висока ефективність очищення стічних вод.

Ефективність процесів очистки стічних вод безумовно залежить від типу активованого вугілля та умов проведення адсорбції. Тому наше дослідження було присвячено вирішенню цих питань.

АВ – це форма Карбону з неідеальною структурою, яка практично немає домішок. У АВ немає навіть нітрогену, гідрогену, сульфору, галогенів та кисню. Недосконала форма обумовлена великою кількістю пор, що робить вугілля «активованим». Хімічний склад АВ дуже нагадує склад графіту.

Форма пор, яка характерна для різного виду АВ обумовлена вихідним матеріалом, а саме, від форми пор залежить адсорбційні властивості АВ. Вугілля з кокосової скорлупи мають більшу частину мікропор. Для вугілля з кам'яного вугілля характерна велика частка мезопор.

Макропори, як правило, знаходяться переважно в вугіллі на основі деревини. Кожен з цих видів АВ використовують для різних цілей. Вугілля на основі деревини майже не використовуються. Частіше за все використовують:

1. Кокосове АВ (скорлупа кокосів).
2. Кісточкове АВ (скорлупа кісточкових фруктів дерев).

3. Антрацитове вугілля або АВ з кам'яного вугілля.

4. Органічні синтетичні полімери.

В даний час АВ випускається у чотирьох формах:

1. Порошкове вугілля.
2. Гранульоване вугілля.
3. Екструдироване вугілля.
4. Тканина просочена вугіллям.

Використання АВ залежить від типу і марки. Порошкове АВ має частинки менше 0,18 мм, тому його використовують для освітлення та при очистці води.

Гранульоване АВ складається з частинок неправильної форми більше 0,18 мм. Цей тип вугілля використовують частіше за все для очистки усіх видів рідин. Якщо гранули вугілля більш великі за розміром (2-5 мм), то їх використовують для очистки повітря та газів.

Спресоване АВ з підвищеною щільністю виконує роль фільтруючого картриджа. Цей вид вугілля – ідеальний варіант для видалення хлорорганічних, органічних сполук. До того ж він дозволяє позбавитись кольоровості, мутності, покращуючи смак і запах води. Площа екструдированого вугілля вдвічі перевищує звичайне гранульоване. Переваги картриджей у тому, що вони мають більшу адсорбуючу здатність і більший строк роботи. Але зрозуміло, що собівартість їх значна. Частіше за все їх використовують в системах зворотнього осмосу. Нами вивчалися адсорбційні властивості гранульованого АВ. Цей тип вугілля зазвичай використовують переважно для очистки всіх видів рідин.

АВ дозволяє провести високоякісну очистку тому, що тільки його адсорбційні властивості дозволяють очистити воду від хлорвмісних речовин, розчинних газів і різних органічних сполук, у тому числі і ПАР.

Методика визначення. Для побудови градувального графіку готували серію з 10 колб (25 мл) вносили натрій додецилсульфат (1...5 см³) 10-3 М, 5 см³ акридинового жовтого та доводили об'єми розчинів дистильованою водою до мітки.

Для визначення адсорбції в пронумеровані колби (50 см³) вносять по 1 г вугілля, попередньо подрібненого в ступці, 25 мл розчинів аПАР, відповідних концентрацій.

Розчини з вугіллям ретельно перемішують 15–20 хвилин, потім залишають стояти приблизно на 30 хвилин, періодично струшуючи для прискорення досягнення адсорбційної рівноваги.

Після закінчення часу адсорбції суспензії вугілля відфільтровують в конічні колби через фільтри, змочені водою та визначають оптичну густину вихідних розчинів і розчинів після адсорбції за допомогою фотоколориметра.

За градувальним графіком визначали рівноважну концентрацію досліджуваного розчинів.

Значення величини адсорбції (А) розраховували за формулою:

$$A = \frac{(C_0 - C_{\text{ривн}}) \cdot V \cdot 10^3}{m}, \quad (1)$$

де, C_0 , $C_{\text{ривн}}$ – початкова та рівноважна концентрації розчинів сорбату, моль/дм³, V – об'єм досліджуваного розчину, дм³, m – маса сорбату, г.

В якості аПАР використовували натрій додецилсульфат, розчини готували на дистильованій воді, концентрацію змінювали в межах від $0,2 \cdot 10^{-4}$ до $1,0 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³. В якості адсорбента було об-

рано деревне активоване вугілля (БАВ) та кісточкове активоване вугілля (КАВ). Фізико-хімічна характеристика сорбентів наведена в табл. 1.

Таблиця 1
Фізико-хімічна характеристика сорбентів

Сорбент	Питома поверхня, м ² /г	Загальний об'єм пор, г/см ³	Розмір частинок, мм
БАВ	950	0,54	0,6-1,7
КАВ	820	1,6	1-1,5

Всі реактиви мали марку «х. ч» або «ч. д. а.». Рівень рН розчинів контролювали і необхідним чином підбирали, використовуючи рН-метр-мілівольтметр. Оптичну густину водних розчинів вимірювали на фотоколориметрі КФК-2, у кюветах з товщиною поглинаючого шару 1 см.

Результати дослідження та їх обговорення. Відповідно до класифікації Ч. Гильса [5], отримані ізотерми адсорбції, мають характерну початкову ділянку, вигнуту відносно осі концентрацій, що відповідає формі L-типу (ізотерма Ленгмюра) (рис. 1).

З рис. 1 видно, що у випадку з сорбентом БАВ спостерігається зменшення величини адсорбції і значно більшу поверхневу активність проявляє КАВ.

Для подальшої математичної обробки даних використовували лінійну форму рівняння Ленгмюра:

$$\frac{C_{\text{рівн}}}{A} = \frac{1}{K_L A_c} + \frac{1}{A_c} C_{\text{рівн}} \quad (2)$$

де $C_{\text{рівн}}$ – рівноважна концентрація розчинів аПАР, моль/дм³, A , A_c – рівноважна та гранична величини адсорбції аПАР, K_L – константа Ленгмюра.

Ефективність очищення від аПАР оцінювали за ступенем вилучення, який розраховували за рівнянням:

$$\alpha_{\text{max}} = \frac{C_0 - C_{\text{рівн}}}{C_0} \cdot 100\%, \quad (3)$$

Список літератури:

1. Воронич О.Г., Базель Я.Р., Студеняк Я.І. Аналіз технічних об'єктів. Ужгород, 2016. 72 с.
2. Алыков Н.М. Поверхностно-активные вещества и флокулянты в объектах окружающей среды. Методы концентрирования, определения и удаления : монография / под ред. Т.В. Алыкова. Астрахань, 2011. 107 с.
3. Джигирей В.С. Экология та охорона навколишнього природного середовища : навч. посіб. Київ : Знання, 2007. 422 с.
4. Химия окружающей среды / под ред. Дж. Бокрис. Москва : Химия, 1982. 337 с.

References:

1. Voronich, O.G., Bazel, Y.R., & Studeniak, Y.I. (2016). *Analiz tekhnichnykh ob'ektiv* [Analysis of technical objects]. Uzhgorod. (in Ukrainian)
2. Alykov, N.M. (2011). *Poverkhnostno-aktivnye veshchestva i flokulyanty v obektakh okruzhayushchey sredy. Metody kontsentrirvaniya, opredeleniya i udaleniya : monografiya* [Surfactants and flocculants in environmental objects. Methods of concentration, determination and removal : Monograph]. Astrakhan. (in Russian)
3. Dzhyhyrei, V.S. (2007). *Ekolohiia ta okhorona navkolyshnoho pryrodnoho seredovishcha* [Ecology and environmental protection: study]. Kyiv : Knowledge. (in Ukrainian)
4. Bocris, J. (1982). *Himiya okruzhajushhej sredy* [Environmental Chemistr]. Moscow : Chemistry. (in Russian)

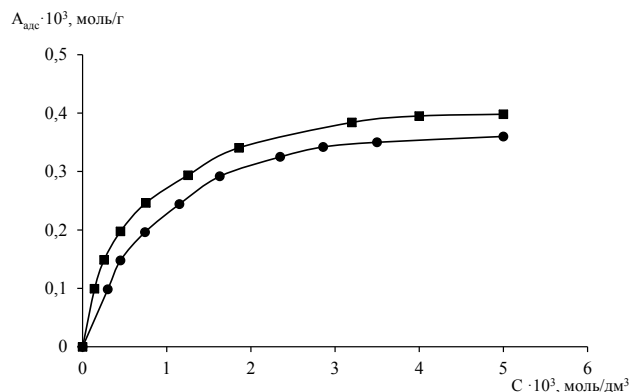


Рис. 1. Графік залежності величини адсорбції ($A_{\text{адс}}$) від концентрації аПАР для сорбентів: ■ – КАВ, ● – БАВ

де α_{max} – ступінь вилучення аПАР, C_0 , $C_{\text{рівн}}$ – початкова та рівноважна концентрації розчинів аПАР, моль/дм³

Отримані значення ступеня вилучення, величини адсорбції наведено в табл. 2.

Таблиця 2
Результати математичної обробки ізотерм адсорбції на вугільних сорбентах

Активоване вугілля	α_{max} , %	A_{max} , моль/г	R^2
КАВ	83	0,42	0,9969
БАВ	76	0,37	0,9914

Результати математичної обробки відповідних ізотерм показало, що для вилучення аніонних поверхнево-активних речовин з стічних вод краще використовувати адсорбент КАВ.

Висновки. Таким чином, отримані дані показують можливість використання адсорбенту КАВ для очистки стічної води від аніонних поверхнево-активних речовин.