

Одеський національний університет імені І. І. Мечникова
Факультет хімії та фармації
Кафедра фізичної та колоїдної хімії

Кваліфікаційна робота

на здобуття ступеня вищої освіти магістра

на тему: **Визначення оптимальних умов реалізації процесів сорбції та флотосорбції ПАР**

«Determination of the optimal conditions for realization processes of sorption and flotosorption surfactants»

Виконав: здобувач денної форми навчання
спеціальності 102 «Хімія»

Освітня програма Хімія

Мусієнка Олександра Сергійовича

Керівник: д. х. н., Стрельцова О. О. _____
(підпис)

Рецензент: к. х. н., доц. Снігур Д.В.

Рекомендовано до захисту:
протокол засідання кафедри
№ ____ від ____ грудня 2023 р.

Захищено на засіданні ЕК №__
протокол № ____ від « ____ » _____ 2023 р.
Оцінка _____ / _____ / _____
(за національною шкалою, за шкалою ECTS, бал)

Завідувачка кафедри

Голова ЕК

____ д.х.н., проф.Стрельцова О. О.
(підпис)

____ д. х. н., проф. Шевченко О.В.
(підпис)

Одеса – 2023

ЗМІСТ

	Стор.
Вступ.....	4
РОЗДІЛ 1. ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ	6
1.1 Очистка техногенних розчинів та стічних вод від поверхнево-активних речовин.....	5
1.2 Використання поверхнево-активних речовин і джерела забруднення ними відкритих водоймищ.....	14
РОЗДІЛ 2. ЕКСПЕРЕМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА.....	17
2.1 Характеристика об'єктів дослідження.....	17
2.2 Метод і методика проведення експерименту.....	21
2.2.1 Техника проведення експерименту.....	21
2.2.2 Методики визначення іоногенних поверхнево-активних речовин.....	22
2.3 Результати експерименту та їх обговорення.....	23
2.3.1 Адсорбційне вилучення броміду гексадецилпіридинію і додецилсульфату натрію парафіном, бджолиним воском і волокнистим катіонітом ФІБАН К-1.....	23
2.3.2 Флотосорбційне вилучення броміду гексадецилпіридинію і додецилсульфату натрію парафіном, бджолиним воском і волокнистим катіонітом ФІБАН К-1.....	31
2.3.3 Аналіз адсорбційного і флотосорбційного вилучення броміду гексадецилпіридинію і додецилсульфату натрію парафіном, бджолиним воском і ФІБАН К-1.....	36
ВИСНОВКИ.....	38
ЛІТЕРАТУРА.....	40

РЕФЕРАТ

Дипломна робота виконана на кафедрі фізичної та колоїдної хімії Одеського національного університету імені І. І. Мечникова і присвячена дослідженню адсорбційного та флотосорбційного вилучення іоногенних поверхнево-активних речовин (броміду гексадецилпіридинію, додецилсульфату натрію і технічного препарату цетазол). Робота є частиною та логічним продовженням наукових досліджень, що проводяться за тематикою кафедри.

Мета роботи: встановити закономірності адсорбційного і флотосорбційного вилучення катіонної (бромід гексадецилпіридинію) і аніонної (додецилсульфат натрію) поверхнево-активних речовин, які використовуються у промисловості за допомогою спеціально визначених адсорбентів-носіїв, і розробка, на підставі отриманих даних, ефективних способів очистки техногенних розчинів і стічних вод, що їх містять.

В ході роботи були встановлені оптимальні параметри використання парафіну, бджолиного воску і ФІБАН К-1 в якості адсорбентів-носіїв для адсорбційного і флотосорбційного вилучення броміду гексадецилпіридинію, додецилсульфату натрію і технічного препарату цетазолу) із водних розчинів,

Можлива галузь застосування: очистка стічних вод від іоногенних поверхнево-активних речовин.

Ключові слова: адсорбція, флотосорбція парафін, бджолиний віск, волокнистий катіоніт ФІБАН К-1, поверхнево-активна речовина.

Дипломна робота представлена на 48 сторінках, містить 2 рисунки та 8 таблиць. Список використаних джерел літератури налічує 52 найменувань.

ВСТУП

Людство в третьому тисячолітті знаходиться з вантажем невирішених проблем. Одна з них, невирішеність якої може поставити популяцію людини на межу виживання – вплив забруднювачів поверхневих та підземних джерел водопостачання на здоров'я людини, його проживання з токсичними речовинами, котрі вносяться в біоценоз навмисно. В зв'язку з цим кожен рік при проведенні моніторингу стану поверхневих вод України підвищуються вимоги до їх контролю [1], розробляються комплексні заходи для покращення екологічного стану шляхом впровадження нових, або поліпшених, вже існуючих методів вилучення токсичних речовин, зокрема поверхнево-активних речовин (ПАР), із техногенних водних розчинів. В теперішній час очистка виробничих і містких стічних вод являється основним водоохоронним заходом. До розробки стратегії попередження небезпеки ПАР залучена увага спеціалістів багатьох країн.

Дослідження проводяться в кількох напрямів. Значна увага присвячена вдосконаленню вже існуючих і розробці нових методів очистки, що є високоефективними. В цьому відношенні особливу увагу заслуговують методи флотації і адсорбції, їх з'єднання. Порівняння цих методів з іншими методами вилучення ПАР показує їх незрівнянно високу ефективність. Однак ефективність й доцільність їх використання повинна бути обґрунтована виходячи з хімічної природи ПАР та їх концентрації, загального складу стічних вод (існуванням в них супутніх органічних забруднень і вмістом мінеральних солей).

Мета даної роботи полягала в вивченні основних закономірностей адсорбційного і флотосорбційного вилучення катіонної (бромід гексадецилпіридинію) і аніонної (додецилсульфат натрію) ПАР, які широко використовуються у промисловості за допомогою спеціально визначених адсорбентів-носіїв, і розробка, на підставі отриманих даних,

ефективних способів очистки техногенних розчинів і стічних вод, що містять ПАР.

Для досягнення мети слід було з'ясувати такі питання:

- вибрати раціональну дозу адсорбенту (парафін, бджолиний віск, волокнистий катіоніт ФІБАН К-1 для адсорбційного вилучення БГДП і ДДСН;
- вивчити адсорбцію БГДП, ДДСН на парафіні, бджолиному воску і волокнистому катіоніті ФІБАН К-1 в рівноважних умовах експериментальним шляхом та шляхом моделювання адсорбційними рівняннями Генрі, Ленгмюра, Фрейндліха, Дубініна-Радущкевича;
- запропонувати оптимальні умови проведення процесу флотосорбції БГДП, ДДСН і технічного препарату цетазол із розчинів за присутності дешевих, доступних і екологічно безпечних носіїв (адсорбентів);
- провести порівняльний аналіз вилучення БГДП, ДДСН і цетазолу адсорбційним і флотосорбційним методами.

ВИСНОВКИ

1. Проведений аналіз ізотерм адсорбції ПАР парафіном, бджолиним воском і волокнистим катіонітом ФІБАН К-1 за допомогою рівнянь Генрі, Фрейндліха, Ленгмюра і Дубініна-Радушкевича дозволив встановити області концентрацій які є найбільш інформативними для отримання основних параметрів процесу адсорбції досліджуваних БГДП і ДДС, на підставі яких показана перспективність використання вивчених адсорбентів для вилучення ПАР з розчинів.

2. Встановлено, що рівняння Ленгмюра в широкому інтервалі рівноважних концентрацій з високими значеннями коефіцієнтів лінійної кореляції описує експериментальні ізотерми адсорбції. Рівняння Генрі, Фрейндліха і Дубініна-Радушкевича описують менш протяжні ділянки ізотерм адсорбції. Значення констант адсорбційних рівнянь дозволили зробити висновок про значне споріднення ПАР до парафіну і волокнистому катіоніту ФІБАН К-1 (достатньо високі значення (K_L , K_F , E)). Адсорбція БГДП і ДДСН з адсорбентами здійснюється за рахунок електростатичної та дисперсійної взаємодії.

3. Визначено, що кінетика флотосорбційного вилучення натрію додецилсульфату за допомогою ПАА, описується рівнянням, аналогічним рівнянню реакції I порядку. Час флотаційної обробки водних розчинів БГДП, цетазолу і ДДСН, при якому спостерігається максимальне вилучення при використанні парафіну становить ~ 10 хв, бджолиного воску 12-15 хв., ФІБАН К-1 не перевищує 10 хв.

4. Показана можливість використання парафіну, бджолиного воску і ФІБАН К-1 в якості адсорбентів-носіїв для флотосорбційного вилучення іоногенних ПАР (БГДП, ДДСН і технічного препарату цетазолу) із водних розчинів, що дозволяє не тільки досягти найбільшого ступеня вилучення досліджуємих ПАР в порівнянні з пінним фракціонуванням, скоротити об'єм розчину, що переходить до пінної фракції, й підвищити швидкість процесу.

5. Доведено доцільність використання адсорбційного і флотосорбційного методів, що мають високу ефективність та можливість практично повністю вилучати іоногенні ПАР різних типів із водних розчинів.

ЛІТЕРАТУРА

1. Yue Zhou et al. Adsorption of sodium dodecyl benzene sulfonate on zeolitic imidazolate framework-8 synthesized using surfactant-free microemulsion as template. *Colloid. Surf. A: Physicochemic. and Eng. Aspects.* 2022. V. 650, 129620. <https://www.x-mol.net/paper/article/1543816888244604928>
2. Krishnan S. Wastewater Treatment Technologies Used for the Removal of Different Surfactants: A Comparative Review / S. Krishnan, K. Chandran, C. M. Sinnathambi. *International J. Appl. Chem.* 2016. V. 12, N 4. P. 727-739.
3. Наказ України «Про затвердження Правил приймання стічних вод до систем централізованого водовідведення та Порядку визначення розміру плати, що справляється за понаднормативні скиди стічних вод до систем централізованого водовідведення». *Міністерство регіонального розвитку, будівництва та житлово-комунального господарства України.* 2017. № 316.
4. Bindes M. M. M. Surfactant removal from aqueous solutions onto activated carbon using UV spectroscopy / M. M. M. Bindes, M. R. Franco Jr. // *J. Desalination and Water Treatment.* – 2015. – V. 56, N 11. – P. 2890-2895.
5. Baciocchi R. Activated Carbons Applications to Remove Nonionic Surfactants from Wastewater Produced by an Italian Metallurgic Plant / R. Baciocchi, F. Lombardi, R. Torella. *J. environmental scien. and health.* 2004. V. A39, N 4. P. 1095-1106.
6. Gyanaranjan J., Kasturi D., Achlesh D. **Surfactants** in water and **wastewater** (greywater). Environmental toxicity and treatment options. *Chemosphere.* 2023. 341, 140082. doi: 10.1016/j.chemosphere.2023.140082.

7. Kyzas G. Z., Peleka E.N., Deliyanni E.A. Nanocrystalline Akaganeite as Adsorbent for Surfactant Removal from Aqueous Solutions. *J. Materials*. 2013. V. 6, N 1. P. 184-197.
8. Dadebo D., Ibrahim M.G., Nasr M. Sequential treatment of surfactant-laden wastewater using low-cost rice husk ash coagulant and activated carbon: Modeling, optimization, characterization, and techno-economic analysis. *Bioresource Technology*. 2023. V. 22, 101464
9. Turyasingura M., Wakatuntu J., Olupot P. W. Optimisation of eggshell-zeolite composite as a potential surfactant adsorbent for hand-washing wastewater. *Chem. Environmental Engineering*. 2022. 12.
10. Harutyunyan L. R., Pirumyan G.P. Purification of water from anionic and cationic surfactants by natural zeolites. *Proceedings of the Yerevan State University. Chemistry and Biology*. 2015. № 1. P. 21-28.
11. Rayane R. B., Sad Corona C. M., Eustáquio V. R. de Castro. Adsorption of anionic surfactant in graphite oxide: A study for treatment of laundry wastewater. *J. Environmental Chem. Eng.* 2021.9(6). 106858
12. Silvio R., Taffarel S.R., Rubio J.I. Adsorption of sodium dodecyl benzene sulfonate from aqueous solution using a modified natural zeolite with CTAB. *J. Minerals eng.* 2010. V. 23, N 10. P. 771-779.
13. Rakowska J., Radwan K. Wetting and adsorption of surfactant solution on porous solid. *Bezpieczeństwo i technika pożarnicza*. 2011. V. 21. P. 89-94.
14. Kowalska I. Surfactant removal from water solutions by means of ultrafiltration and ion-exchange. *J : Desalination volume*. 2011. V. 22 (11-3). P. 351-357.
15. Adamy, S.T. Adsorption of cationic/nonionic surfactant mixtures on polyester. *J. Surfac. and Detergs*, 2021. 26(4), P. 541–551.
16. Rakowska J., Radwan K. Wetting and adsorption of surfactant solution on porous solid. *Bezpieczeństwo i technika pożarnicza*. 2011. V. 21. P. 89-94.
17. Krishnan S., Chandran K., Sinnathambi C. M. Wastewater Treatment Technologies Used for the Removal of Different Surfactants: A

- Comparative Review. *International J. Applied Chem.* 2016. V. 12, N 4. P. 727–739.
18. Klimonda A., Kowalska I. Membrane technology for the treatment of industrial wastewater containing cationic surfactants. *Water Resour. and Industry.* 2021.26. 100157.
19. Zhang, LY, Tang, CY, Yue, DB. Superhydrophobic Nanoparticles: An Efficiently Selective Adsorbent for Surfactant-Like Contaminants from Complex. *Wastewater Matrices.* 2023. doi 10.1002/sml.202305807
20. Aboulhassan M. A., Souabi A, Yaacoubi A., Baudu M. Removal of surfactant from industrial wastewaters by coagulation flocculation process. *Int. J. Environ. Sci. Tech.* 2006. V. 3, N 4. P. 327-332.
21. Park BH, Kim S, Seo AY, Lee, TG. Evaluation of optimal conditions for anionic surfactant removal in wastewater. *Chemosphere.* 2021.V. 263. P.
22. Thakur C. Unification electrocoagulation-adsorption treatment for removal of COD and surfactant from automobile wastewater. *Int. J. Chem. Reactor Eng.* 2021. 19 (9), P.961-968.
23. Li RH, Qi XH, Song GF. Floc Kinetics in dual-coagulation for the treatment of high-concentration surfactant-kaolin wastewater. *J. Polym. Environ.* 2023. DOI10.1007/s10924-023-03079-3
24. Zhang LH, Liu XL, Zhang MS, Wang TZ, Tang H, Jia YP. The effect of pH/PAC on the coagulation of anionic surfactant wastewater generated in the cosmetic production. *J. Environ. Chem. Eng.* 2023. V. 11 (2). DOI 10.1016/j.jece.2023.109312
25. Zouboulis A. I., Matis K.A., Stalidis G.A. Flotation Techniques in Waste Water Treatment. *J. Innovations in Flotation Technology.* 1992. V. 208. P. 475-497.
26. Ксенофонов Б. С. Интенсификация процессов очистки воды флотацией. Флотационные способы и аппараты очистки воды. Saarbrücken: LAP LAMBERT, 2012. 108 с.

27. Свиридов В. В., Свиридов А.В., Никифоров А.Ф. Физико-химические основы процессов микрофлотации: Монография. 2-е изд., испр. СПб. : Изд-во «Лань», 2018. 416 с.
28. Стрельцова О. О. Фізико-хімічні основи процесу флотаційного виділення іоногенних поверхнево-активних речовин із водних розчинів та стічних вод : Одес. держ. ун-т ім. І. І. Мечникова. Одеса: Астропринт, 1997. 140 с.
29. Liang F., Sun L, Kang J. Treatment of surfactant wastewater by foam separation: Combining the RSM method and WOA-BP neural network to explore optimal process conditions. *Chem. Eng. Resear and Design*. 2023. 193. P 85-98.
30. Стрельцова Е.А., Гросул А.А., Волювач О.В. Интенсификация флотационного извлечения неионогенных поверхностно-активных веществ. *Вісник ОНУ. Серія «Хімія»*. 2013. Т.17, вип. 4(44). С.34-41.
31. Стрельцова Е.А., Солдаткина Л.М., Скрилев Л.Д. Интенсификация флотационного выделения ПАВ. *Вопросы химии и хим. технологии*. 2000. №1. С. 228–230.
32. Стрельцова О.О. Фізико-хімічні основи процесу флотаційного виділення іоногенних поверхнево-активних речовин із водних розчинів та стічних вод. Одеса: Астропринт, 1997. 140 с
33. Jardak K., Drogui P., Daghrir R. Surfactants in aquatic and terrestrial environment: Occurrence, Behavior, and treatment processes. *Environ. Sci. pollut research*. 2016. V. 23, N 4. P. 3195–3216.
34. Запольський А. К. Водопостачання, водовідведення та якість води: підручник для студ. вищих навч. закл. Київ : Вища школа, 2005. 671 с.
35. Гончарук В. В., Жукинський В. Н., Чернявська А. П., Скубченко В. Ф. Разработка эколого-гигиенической классификации качества поверхностных вод Украины – источников централизованного питьевого водоснабжение. *Химия и технология воды*. 2003. Т. 25, № 2. С. 106–160.

36. Мальований М. С., Дедик Л. М., Мараховська С. Б., та ін. Проблема негативного впливу поверхнево-активних речовин і миючих засобів на гідросферу. *Науковий вісник НЛТУ України. 2. Екологія та довкілля*. 2015. Вип. 252. С. 96–103.
37. Лугова Л. Р. Стан проблеми забруднення поверхнево-активними речовинами водних екосистем Івано-франківської області. *Науковий вісник Національного Технічного Університету Нафти і Газу. Екологічна безпека та раціональне природокористування*. 2006. Т. 2, № 2. С. 162–167.
38. Krishnan S., Chandran K., Sinnathambi C. M. Wastewater Treatment Technologies Used for the Removal of Different Surfactants: A Comparative Review. *Int. J. Applied Chem.*. 2016. V. 12, N 4. P. 727–739.
39. Gonçalves R.A., Holmberg K, Lindman B. Cationic surfactants: A review. *J. Molec. Liquids*. 2023. 375, 121335.
40. Сеткина В.Н. О реакциях обмена и расщепления в группе четвертичных аммониевых соединений: Дис...д-ра. хим. наук: 02.00.03. М., 1950. 366 с.
41. Вильшаский В.А., Юрженко А.И. Изучение мицеллообразования в водных растворах бромистых N-алкилпиридиниев. *Коллоидн. журн.* 1971. Т.33, №1. С. 35-40.
42. Шварц А., Пери Дж. Поверхностно-активные вещества (их химия и технологическое применение). М : Инлитиздат, 1953. 544с.
43. Можаяев Е.А. Методические указания по санитарной охране водоемов от загрязнения синтетическими поверхностно-активными веществами. 1976. 15 с.
44. Абрамзон А.А., Зайченко Л.П., Файнгольд С.И. Поверхностно-активные вещества. Синтез, анализ, свойства, применение : Учеб. пособие для вузов. Л.: Химия, 1988. 200 с.
45. Практикум по коллоидной химии и электронной микроскопии. / Под ред. Воюцкого С.С., Панича Р.М. М.: Химия, 1974. 224 с.

46. Руководство к практ. работам по коллоидной химии / О.Н. Григоров, И.Ф. Карнова, З.П. Козьмина и др. М.; Л: Химия, 1964. 330 с.
47. Пат. 16527 Республика Беларусь, МПК (2006) В 01J 20/04 С1 Волокнистый сорбент сероводорода и способы его получения. № 20101803; опубл. 30.08.2012.
48. Лурье Ю.Ю. Унифицированные методы анализа вод. Изд. 2-е. М : Химия, 1973. 376 с.
49. Парфит Г., Рочестер К. Адсорбция из растворов на поверхности твердых тел. М : Мир, 1986. 488 с.
50. Когановский А.М., Клименко Н.А. Физико-химические основы извлечения поверхностно-активных веществ из водных растворов и сточных вод. К.: Наук. думка, 1978. 176 с.
51. Алексеев Е. В. Изучение показателей флотосорбции в процессе адсорбционно-пузырькового извлечения синтетических поверхностно-активных веществ. *Научное обозрение*. 2016. № 9. С. 70–76.
52. Chen Y., Lappitsky Y. Interactions of anionic surfactants with cationic polyelectrolyte gels: competitive binding and application in separation processes. *Colloids and surfaces A: Physicochem. Eng. aspects*. 2010. V. 372, № 1-3. P. 196–203.