

УДК 628.16:677.047.4/.5

Л. М. Солдаткіна

Одеський національний університет ім. І.І. Мечникова,
хімічний факультет, кафедра фізичної та колоїдної хімії,
вул. Дворянська, 2, Одеса 65026, Україна

ФЛОТАЦІЙНЕ ВИЛУЧЕННЯ ОСНОВНИХ БАРВНИКІВ ЗА ДОПОМОГОЮ АЛКІЛКАРБОКСИЛАТІВ МАГНІЮ

Вперше показано, що можна використовувати алкілкарбоксилати (додецил-, тетрадецил- і гексадецилкарбоксилат) магнію, як флотаційні носії основних барвників. Вивчені основні закономірності процесу флотації (вплив природи і витрати носіїв, рН середовища, часу флотації, концентрації барвників).

Ключові слова: барвник, флотація, алкілкарбоксилати магнію.

Стічні води підприємств легкої промисловості після процесів фарбування і обробки продукції містять синтетичні барвники, що належать до біохімічно важкоокиснюваних і високотоксичних речовин [1]. Гранично допустима концентрація (ГДК) барвників у водоймищах рибогосподарчого призначення становить 0,05 — 0,1 мг/дм³ [2].

Вилучення барвників із стічних вод являє собою складну технічну задачу, для вирішення якої традиційні методи очищення (осадження, коагуляція, біохімічне окислення) неефективні. Барвники, попадаючи у водоймища, негативно впливають на екологічний стан поверхневих і підземних джерел.

У останні роки інтенсивно розвиваються дослідження, присвячені розробці ефективних фізико-хімічних методів очищення стічних вод, що виключають попадання барвників в довкілля. У цьому напрямі одним з перспективних фізико-хімічних методів очищення є флотація [3—5].

У даній роботі вперше показана можливість флотаційного вилучення деяких основних барвників з носієм. Суть процесу є адсорбція речовин частинками носія, і наступне флотаційне вилучення частинок носія. Флотація з носієм широко поширена в практиці концентрування неорганічних йонів і ПАР [6], але для вилучення барвників досі не застосовувалася.

Об'єктами дослідження були водорозчинні основні барвники: основний жовтий і метиленовий блакитний. Розчини, що досліджувалися, містили $(0,7-7,3) \cdot 10^{-4}$ моль/дм³ барвників.

Колоїдні розчини алкілкарбоксилатів магнію отримували по методиці, яка описана в роботі [7]. Відповідні алкілкарбонові кислоти нейтралізували гідроксидом натрію при нагріванні до 70°C. Підлогування охолодженого розчину проводили до рН 11 (для запобігання гідролізу алкілкарбоксилатів натрію). Потім змішували при інтенсивному перемішуванні розчини алкілкарбоксилатів натрію і хлориду магнію. Взаємодія алкілкарбоксилатів натрію з хлоридом магнію супроводжувалась утворенням суспензій важкорозчинних мил типу $Mg [CH_3(CH_2)$

$n \text{COO}]_2$, де n — кількість груп $-\text{CH}_2-$ в молекулі солі, що використовувалась як флотаційний носій.

Для приготування розчинів барвників і суспензій алкілкарбоксилатів магнію застосовували реактиви х. ч. і свіжоперегнану дистильовану воду.

Флотаційну обробку розчинів барвників здійснювали на установці, основним елементом якої була скляна термостатована колонка висотою 0,09 м і діаметром 0,035 м. Газовою фазою було повітря, яке подавали в колонку знизу крізь пористу пластинку (фільтр Шотта № 4). Об'єм розчину в колонці дорівнював 25 см^3 , швидкість продування повітря крізь пористу пластинку — $25 \text{ см}^3/(\text{см}^2 \cdot \text{хв})$. Тривалість флотації 10 хв, рН розчинів 7 (крім окремо зазначених дослідів).

Аналіз барвників здійснювали фотоколориметрично (для водних розчинів основного жовтого $\lambda = 440 \text{ нм}$, метиленового блакитного $\lambda = 540 \text{ нм}$).

Значення рН водних розчинів барвників і суспензій алкілкарбоксилатів магнію визначали за допомогою йономера універсального ЭВ-74 зі скляним електродом.

Проведені дослідження показали (рис. 1, 2), що ефективність флотаційного вилучення основних барвників в присутності алкілкарбоксилатів магнію залежить і від витрати і від природи флотаційного носія. Найбільше вилучення основних барвників з водних розчинів спостерігається при витраті алкілкарбоксилатів магнію 0,8-1,0 моль на 1,0 моль барвника. Максимальна ефективність вилучення (92-94%) барвників в присутності алкілкарбоксилатів магнію виявлена для додецилкарбоксилату магнію. При витраті алкілкарбоксилатів магнію менше, ніж 0,8 моль на 1 моль барвника, ступінь флотаційного вилучення основного жовтого вищий, ніж метиленового блакитного. Наприклад, при витраті 0,08 моль додецилкарбоксилату магнію на 1 моль барвника ступінь флотаційного вилучення основного жовтого становить 82%, а метиленового блакитного 30%.

При адсорбції основних барвників поверхнею флотаційного носія відбувається конкуренція між двома процесами: гідратацією йонів барвника і взаємодією йонів барвника з поверхнею носія. Різниця енергії цих процесів дорівнює енергії, з якою барвник утримується поверхнею адсорбенту.

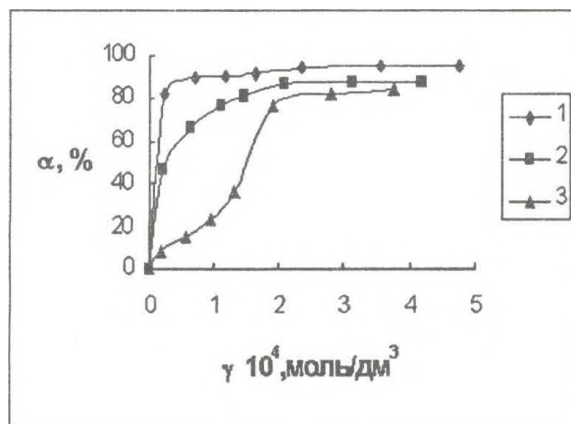


Рис. 1. Вплив витрати (γ) алкілкарбоксилатів магнію на ступінь (α) флотаційного вилучення основного жовтого із розчинів з концентрацією $3 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³: 1 — додецил-; 2 — тетрадецил-; 3 — гексадецилкарбоксилат магнію.

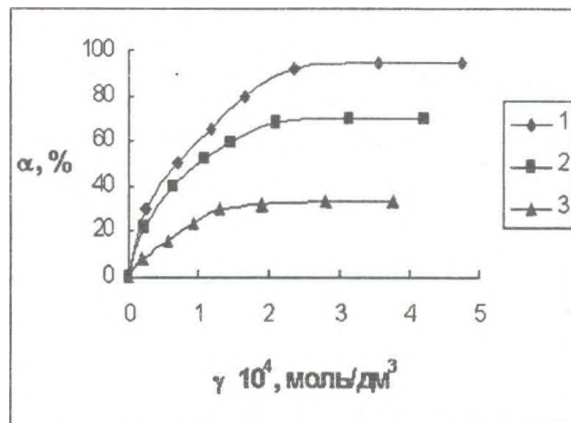


Рис. 2. Вплив витрати (γ) алкілкарбоксилатів магнію на ступінь (α) флотаційного вилучення метиленового блакитного із розчинів з концентрацією $3 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³: 1 — додецил-; 2 — тетрадецил-; 3 — гексадецилкарбоксилат магнію.

Механізм адсорбції основних барвників алкілкарбоксилатами магнію можна уявити так. Органічні катіони основних барвників, що утворюються у водних розчинах при розчиненні, електростатично взаємодіють з негативно [8] зарядженою поверхнею алкілкарбоксилатів магнію. При розчиненні основних барвників у водних розчинах алкілкарбоксилатів магнію може відбуватися зміна не тільки величини, але і знаку електрокінетичного потенціалу дисперсних частинок. У останньому випадку складні органічні катіони основних барвників адсорбуються надеквівалентно (в кількості, що перевищує число зарядів на поверхні частинок алкілкарбоксилатів магнію), накопичуються в адсорбційному шарі. Внаслідок перезарядження подвійний електричний шар має трислойну структуру. Роль внутрішньої обкладки подвійного електричного шару частинок алкілкарбоксилатів магнію виконує шар адсорбованих катіонів основних барвників.

Після перезарядження міцели алкілкарбоксилатів магнію, мабуть, мають наступну будову:



де $s\text{Kp}^+$ — число іонів барвників в адсорбційному шарі, які є потенціалвизначаючими; $(s-x-n)\text{Cl}^-$ — кількість нових протийонів в адсорбційному шарі; $x\text{Cl}^-$ — кількість нових протийонів в дифузному шарі.

При збільшенні довжини вуглеводневого радикалу алкілкарбоксилатів магнію від додецил- до гексадецилкарбоксилату спостерігається зменшення ефективності флотаційного вилучення основних барвників, що зумовлено зміною колоїдно-хімічних властивостей частинок флотаційного носія, зокрема, величини їх електрокінетичного потенціалу, розмірів і форми [8].

Серед багатьох чинників, що значно впливають на процес флотації і часто використовуються для його регулювання, особливе місце належить концентрації іонів водню. Встановлено (табл.), що в нейтральному і лужному середовищі створюються оптимальні умови для флотаційного вилучення основних барвників (ступінь вилучення 92-94%) в присутності додецилкарбоксилату магнію. При цьому ступінь переходу розчину в піну не перевищує 1-2%, тобто процес перебігає в режимі піночної флотації. У кислій області ефективність флотаційного

Таблиця

Вплив рН на ступінь (α) флотаційного вилучення основних барвників у присутності алкілкарбоксилатів магнію

Витрата алкілкарбоксилатів магнію 0,8 моль на 1 моль барвнику

Барвник	Алкіл-карбоксилат магнію	α , %				
		pH=2,0	pH=4,0	pH=7,0	pH=10,0	pH=11,5
основний жовтий	додецил-	26	68	94	98	99
	тетрадецил-	24	51	87	91	97
	гексадецил-	23	42	77	85	96
метиленовий блакитний	додецил-	30	50	92	92	92
	тетрадецил-	26	40	70	80	80
	гексадецил-	9	17	32	70	70

вилучення основних барвників в присутності додецилкарбоксилату магнію зменшується. При значенні pH=2 ступінь вилучення основних барвників в присутності додецилкарбоксилату магнію становить лише 26-30%.

Флотаційне вилучення основних барвників в присутності флотаційного носія додецилкарбоксилата магнію в оптимально визначених умовах досить ефективний метод, оскільки дозволяє протягом невеликого часу (5-10 хв) досягнути високого ступеня вилучення (рис. 3).

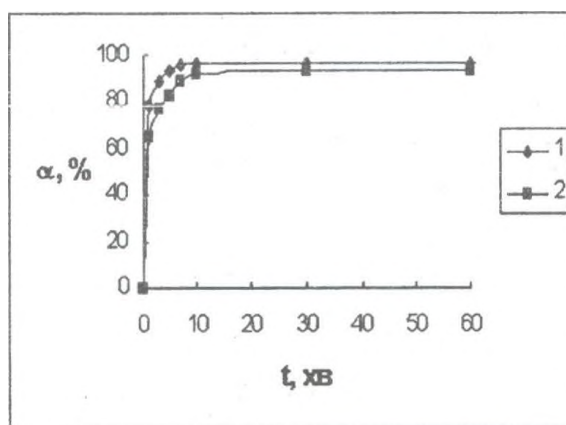


Рис. 3. Кінетика флотаційного вилучення основних барвників у присутності $2,4 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³ додецилкарбоксилату магнію: 1 — основний жовтий; 2 — метиленовий блакитний.

За допомогою флотації з носієм можна вилучити 90-95% основних барвників із водних розчинів з концентрацією $(0,6-3,6) \cdot 10^{-4}$ моль/дм³ (рис. 4). При подальшому збільшенні концентрації розчинів основних барвників, ефективність процесу знижується. Встановлено, що при великих концентраціях у разі розчинів метиленового блакитного ступінь флотаційного вилучення барвника знижується більш різко, ніж у разі розчинів основного жовтого. Зменшення ефективності процесу при великих концентраціях барвників, можливо, пов'язано з агрегацією барвників в водних розчинах [9].

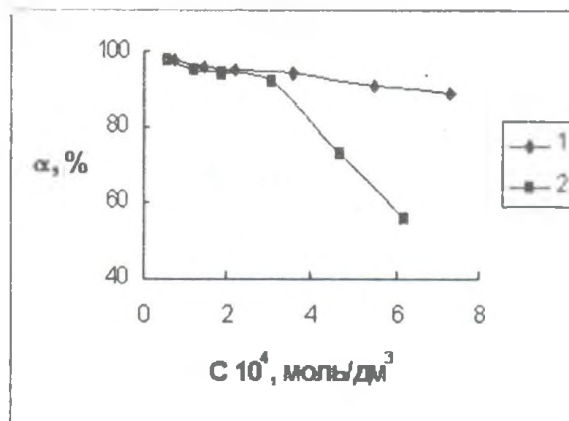


Рис. 4. Вплив концентрації (С) основних барвників на ступінь (α) їх флотаційного вилучення у присутності $2,4 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³ додецилкарбоксилату магнію: 1 — основний жовтий; 2 — метиленовий блакитний.

У результаті проведеного дослідження вперше показано, що флотація основного жовтого і метиленового блакитного в присутності таких носіїв, як алкілкарбоксилати натрію, при оптимально визначених умовах є ефективний метод вилучення барвників.

Література

1. Краснобородько И. Г. Деструктивная очистка сточных вод от красителей. — Л. — : Химия, 1988. — 193 с.
2. Попова В. И., Нефедова Е. Б. Охрана окружающей среды и проблемы токсикологии в химической технологии текстильных материалов // Ж. ВХО им. Д. И. Менделеева. — 1981. — 26, №4. — с.88-93.
3. Тимофеева С. С. Состояние и перспективы развития методов очистки сточных вод красильно-отделочных производств // Химия и технология воды. — 1991. — Т.13, №6. — С.555-570.
4. Козуб Г. А., Тарасевич Ю. И., Дорошенко В. Е. Применение двухступенчатой пенной флотации в технологии очистки сточных вод текстильных предприятий // Химия и технология воды. — 1996. — Т.18, №3. — С.313-322.
5. Солдаткина Л. М., Менчук В. В. Выделение основных красителей из водных растворов флотационным методом // Проблемы сбора, переработки и утилизации отходов (Сб. научных статей). — Одесса, ОЦНТЭИ. — 2001. — с.334-338.
6. Стрельцова О. О. Фізико-хімічні основи процесу флотаційного виділення іоногенних поверхнево-активних речовин із водних розчинів та стічних вод. — Одеса: Астропринт, 1997. — 140 с.
7. Скрылев Л. Д., Синькова Л. А. Калиевые соли жирных кислот как осадители ионов щелочноземельных металлов // Ж. прикладной химии. — 1977. — 40, № 5. — с.1008-1011.
8. Скрылев Л. Д., Сазонова В. Ф. Коллоидно-химические основы защиты окружающей среды от ионов тяжелых металлов. Ионная флотация. — Киев: УМК ВО, 1992. — 216 с.
9. Петерс Р. Х. Текстильная химия (физическая химия крашения). — М.: Легпромбытиздат, 1989. — т.2. — 384 с.

Солдаткина Л. М.

Одесский национальный университет им. И. И. Мечникова
химический факультет, кафедра физической и коллоидной химии,
ул. Дворянская, 2, Одесса, 65026, Украина

**ФЛОТАЦИОННОЕ ВЫДЕЛЕНИЕ ОСНОВНЫХ КРАСИТЕЛЕЙ С ПОМОЩЬЮ
АЛКИЛКАРБОКСИЛАТОВ МАГНИЯ**

Резюме

Впервые показана возможность флотационного выделения основного желтого и метиленового голубого с помощью носителей (додецил-, тетрадецил- или гексадецилкарбоксилата магния). Установлено, флотационное выделение красителей в присутствии алкилкарбоксилатов магния зависит от природы и дозы носителя. Показано, что процесс эффективен при расходе 0,8-1,0 моль додецилкарбоксилата магния на 1 моль красителя в нейтральной и щелочной среде при продолжительности флотации 5-10 мин.

Ключевые слова: краситель, флотация, алкилкарбоксилаты магния.

Soldatkina L. M.

I. I. Mechnikov Odessa National University,
Department of Physical and Colloid Chemistry,
Dvoryanskaya St., 2, Odessa, 65026, Ukraine

**FLOTATION REMOVAL OF BASIC DYES WITH MAGNESIUM
ALKYLCARBOXYLATES**

Summary

The possibility flotation removal of basic yellow and methylene blue with carriers (magnesium dodecyl-, tetradecyl-, hexadecylcarboxylate) was for the first time shown. Established, flotation removal of basic dyes in presence magnesium alkylcarboxylates depends on nature and carrier dose. The flotation with carrier is effective process during 5-10 min if to use 0,8-1,0 mole magnesium dodecylcarboxylate on 1 mole dye in neutral or alkaline solution of dye.

Key words: dye, flotation, magnesium alkylcarboxylates.