

Національний технічний університет України
 “Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського”
 Хіміко-технологічний факультет
 Кафедра технології неорганічних речовин, водоочищення
 та загальної хімічної технології

"На правах рукопису"

«До захисту допущено»

УДК _____

в/о завідувача кафедри

_____ Толстопалова Н.М.

« ____ » _____ 2019 р

МАГІСТЕРСЬКА ДИСЕРТАЦІЯ

зі спеціальності 161 Хімічні технології та інженерія
 спеціалізації Хімічні технології неорганічних речовин та водоочищення
 на тему: Закономірності флотоекстракційного видалення синтетичних барвників з водних розчинів

Виконав студент групи ХН – 81мп Баранюк Надія Віталіївна _____
(шифр групи) (прізвище, ім'я, по батько) (підпис)

Науковий керівник ст. викладач Обушенко Т. І. _____
(посада, науковий ступінь, вчене звання, прізвище та ініціали) (підпис)

Консультанти:

з економіко-організаційних рішень доц., к.т.н. Підлісна О.А. _____
(назва розділу МД) (посада, науковий ступінь, вчене звання, прізвище та ініціали) (підпис)

з охорони праці доц., к.т.н. Полукаров Ю.О. _____
(назва розділу МД) (посада, науковий ступінь, вчене звання, прізвище та ініціали) (підпис)

Рецензент _____
(посада, науковий ступінь, вчене звання, прізвище та ініціали) (підпис)

Засвідчую, що у цій магістерській дисертації немає запозичень з праць інших авторів без відповідних посилань.

Студент _____
(підпис)

Київ – 2019

Національний технічний університет України
«Київський політехнічний інститут
імені Ігоря Сікорського»

Факультет хіміко-технологічний

Кафедра технології неорганічних речовин, водоочищення та загальної хімічної технології

Рівень вищої освіти – другий (магістерський) за освітньо-професійною програмою
Спеціальність (спеціалізація) 161 Хімічні технології та інженерія (Хімічні технології неорганічних речовин та водоочищення) _____

ЗАТВЕРДЖУЮ

В.о. Завідувача кафедри ТНР, В та ЗХТ

_____ Толстопалова Н.М.

(підпис)

(ініціали, прізвище)

«___» _____ 2019 р.

ЗАВДАННЯ

на магістерську дисертацію студенту

Баранюк Надії Віталіївни

(прізвище, ім'я, по батькові)

1. Тема дисертації: Закономірності флотоекстракційного видалення синтетичних барвників з водних розчинів

науковий керівник дисертації Обушенко Тетяна Іванівна ст. викладач

(прізвище, ім'я, по батькові, науковий ступінь, вчене звання)

затверджені наказом по університету від «___» _____ 2019 р. № _____

2. Строк подання студентом дисертації «___» _____ 2019 р.

3. Об'єкт дослідження – модельні зразки стічних вод, забруднених барвниками.

4. Предмет дослідження – закономірності флотоекстракційного очищення модельних зразків стічних вод, забруднених барвниками.

5. Перелік завдань, які потрібно розробити: теоретичне обґрунтування вибору методу очищення стічних вод від барвників, експериментальне дослідження закономірностей флотоекстракційного процесу (визначення впливу на ступінь вилучення ключових факторів процесу), визначення оптимальних умов перебігу, визначення кінетичних і термодинамічних характеристик, встановлення складу сублату.

6. Орієнтовний перелік ілюстративного (графічного) матеріалу: презентація, що містить результати та обговорення експериментальних досліджень.

7. Орієнтовний перелік публікацій: 2 тези доповідей на міжнародних конференціях.

8. Консультанти розділів дисертації

Розділ	Прізвище, ініціали та посада консультанта	Підпис, дата	
		Завдання видав	Завдання прийняв
Економічний	Підлісна О.А.		
Охорона праці	Полукаров Ю.О.		

9. Дата видачі завдання «___» _____ 2019 р.

Календарний план

№ з/п	Назва етапів виконання магістерської дисертації	Строк виконання етапів роботи	Примітка
1	Літературний пошук		
2	Підбір реагентів і планування експерименту		
3	Експериментальні дослідження		
4	Дослідження електронних спектрів		
5	Регенерація екстрагенту		
6	Опрацювання результатів		
7	Оформлення пояснювальної записки і презентації		

Студент

_____ Н. В. Баранюк

(підпис)

(ініціали, прізвище)

Науковий керівник роботи

_____ Т.І. Обушенко

(підпис)

(ініціали, прізвище)

РЕФЕРАТ

Пояснювальна записка: 154 стор.; 56 рис.; 28 табл.; 73 посилань.

Актуальність теми. Недосконалість існуючих технологій очищення стічних вод, забруднених барвниками, зумовлює необхідність пошуку альтернативних методів. Одним з перспективних методів є технологія флотоекстракції.

Об'єкт дослідження: модельні зразки стічних вод, забруднених синтетичними барвниками.

Предмет дослідження: механізм і закономірності процесу флотоекстракції барвників із забруднених водних систем та технологічні параметри процесу.

Метод дослідження: експериментальний, що включає дослідження впливу технологічних параметрів на ефективність процесу флотоекстракції.

На підставі огляду літературних джерел та експериментально отриманих даних обрано і обґрунтовано спосіб очищення стічних вод за допомогою флотоекстракції. Проведено дослідження процесу флотоекстракції барвників на прикладі бромкрезолового зеленого та індиго карміну з використанням гексадецилпіридиній хлориду та гексадецилпіридиній броміду в якості поверхнево-активних речовин, у якості екстрагента використано октанол та ізоаміловий спирт. Досліджено залежності ступенів вилучення барвника від рН, часу флотоекстракції, молярного співвідношення (ПАР:барвник), вихідної концентрації барвників, витрати та розміру бульбашок газу. Визначено раціональні умови процесу.

СТІЧНІ ВОДИ, ФЛОТОЕКСТРАКЦІЯ, БАРВНИК, АКТИВНИЙ ЯСКРАВО-ЧЕРВОНИЙ 5СХ, АКТИВНИЙ ЯСКРАВО-БЛАКИТНИЙ КХ, ЕКСТРАГЕНТ, ПОВЕРХНЕВО-АКТИВНА РЕЧОВИНА, СУБЛАТ

ABSTRACT

Explanatory note: 154 p., 56 figures, 28 tables, 73 references.

Topic's actuality. The disadvantageous of current water treatment techniques cause the need for alternative methods search. And solvent sublation is one of the perspective methods.

The object of research: model samples of wastewater, contaminated with synthetic dyes.

A research subject is a mechanism and regularities of solvent sublation treatment of dyes from contaminated water systems; technological parameters of this process.

The investigation goes by means of experiment. It comprises investigation of the influence of physico-chemical parameters on the efficiency of the solvent sublation process. Performing the work was carried out using newest precision analysis methods, including spectrophotometric analysis.

Based on literature and experimental dates a method of wastewater treatment was selected and justified with using the solvent sublation process. The solvent sublation of Reactive Red 2 and Reactive Blue 4 were carried out with using of cetylpyridinium bromide and hexadecyltrimethylammonium bromide a collectors. Isoamyl alcohol was used as the organic phases. The dependencies of dyes removal on pH, time of solvent sublation process, molar ration of dye to surfactant, initial concentration, size of gas bubble, temperature were investigated. The rational process conditions were determined.

WASTEWATER, SOLVENT SUBLATION, DYE, REACTIVE RED 2, REACTIVE BLUE 4, EXTRACTANT, SURFACTANT, SUBLATE

Зміст

	стор.
СПИСОК СКОРОЧЕНЬ	11
ВСТУП.....	12
1 КРИТИЧНИЙ АНАЛІЗ ЛІТЕРАТУРНИХ ДЖЕРЕЛ ТА ВИБІР НАПРЯМКУ ДОСЛІДЖЕНЬ	14
1.1 Основні джерела утворення забарвлених стічних вод	14
1.2 Вплив забарвлених стічних вод на навколишнє середовище	17
1.3 Методи очищення стічних вод від барвників	18
1.3.1 Сорбція.....	18
1.3.2 Коагуляція і флокуляція.....	22
1.3.3 Біологічне очищення	25
1.3.4 Мембранна фільтрація	28
1.3.5 Окиснення	30
1.3.6 Флотоекстракція	33
1.3.6.1 Суть методу флотоекстракції, переваги та недоліки	33
1.3.6.2 Механізм флотоекстракції	35
1.3.6.3 Фактори, що впливають на ефективність флотоекстракції.....	38
2 ОБ'ЄКТ, МЕТОДИ ТА МЕТОДИКИ ДОСЛІДЖЕННЯ	47
2.1 Об'єкт дослідження.....	47
2.2 Фотометричний метод аналізу	49
2.3 Опис експериментальної установки	54
2.4 Реактиви та робочі розчини	55
2.5 Методика проведення експериментальних досліджень.....	55
3 РЕЗУЛЬТАТИ ТА АНАЛІЗ ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНИХ ДОСЛІДЖЕНЬ.....	57

3.1 Активний яскраво-червоний 5СХ	57
3.1.1 Підбір збирача	57
3.1.2 Підбір екстрагенту.....	59
3.1.3 Залежність ступеню видалення барвника від тривалості процесу	61
3.1.4 Вплив розміру бульбашок газу на ступінь вилучення барвника	62
3.1.5 Вплив рН середовища на ступінь вилучення барвника	64
3.1.6 Вплив об'єму екстрагенту на ступінь видалення барвника	65
3.1.7 Залежність ступеня вилучення барвника від об'єму водної фази	67
3.1.8 Залежність ефективності очищення від вихідної концентрації барвника	68
3.1.9 Вплив витрати газового потоку на ефективність видалення барвника	70
3.1.10 Вплив температури на ефективність видалення барвника.....	71
3.1.11 Механізм утворення йонного асоціату гексадецилпіридиній-активний яскраво-червоний 5СХ.....	73
3.2 Активний яскраво-блакитний КХ	78
3.2.1 Підбір збирача	78
3.2.2 Підбір екстрагенту.....	81
3.2.3 Залежність ступеню видалення барвника від тривалості процесу	83
3.2.4 Вплив розміру бульбашок газу на ступінь вилучення барвника	84
3.2.5 Вплив рН середовища на ступінь вилучення барвника	86
3.2.6 Вплив об'єму екстрагенту на ступінь видалення барвника	87
3.2.7 Залежність ступеня вилучення барвника від об'єму водної фази	89
3.2.8 Залежність ефективності очищення від вихідної концентрації барвника.....	90
3.2.9 Вплив витрати газового потоку на ефективність видалення барвника	92
3.2.10 Вплив температури на ефективність видалення барвника.....	93

3.2.11 Механізм утворення йонного асоціату гексадецилпіридиній-активний яскраво-блакитний КХ.....	95
4 РОЗРАХУНОК ПОХИБКИ ЕКСПЕРИМЕНТУ	102
5 РОЗРАХУНОК КІНЕТИЧНИХ ПАРАМЕТРІВ ПРОЦЕСУ	105
6 ПРИНЦИПОВА ТЕХНОЛОГІЧНА СХЕМА	111
7 ЕКОЛОГІЗАЦІЯ ПРОЦЕСУ	113
8 ЕКОНОМІЧНІ РОЗРАХУНКИ – РОЗРОБКА СТАРТАП ПРОЕКТУ	114
8.1 Загальна характеристика розробки.....	114
8.2 Аналіз зовнішнього та внутрішнього середовища стартапу.....	116
8.3 Опитування споживачів та паспорт клієнта	120
8.4 Обчислення собівартості виконання НДР	122
8.5 Розрахунок ціни інноваційної пропозиції на ринку	129
9 ОХОРОНА ПРАЦІ ТА БЕЗПЕКА В НАДЗВИЧАЙНИХ СИТУАЦІЯХ	132
9.1 Охорона праці.....	132
9.1.1 Виявлення та аналіз шкідливих і небезпечних виробничих факторів в умовах виконання експериментальної частини науково-дослідної роботи. Заходи з охорони праці	132
9.1.1.1 Повітря робочої зони.....	132
9.1.1.2 Освітлення	134
9.1.1.3 Виробничий шум	135
9.1.1.4 Електробезпека	136
9.2 Безпека в надзвичайних ситуаціях	138
9.2.1 Атестація робочого місця	138
9.2.2 Безпека проведення експерименту	140
9.2.3 Пожежна безпека.....	141

9.2.4 Аналіз небезпеки об'єкту.....	143
ВИСНОВКИ	146
ПЕРЕЛІК ПОСИЛАНЬ	148

СПИСОК СКОРОЧЕНЬ

ПАР	Поверхнево-активна речовина
ХСК	Хімічне споживання кисню
ККМ	Критична концентрація міцелоутворення
АЯЧ	Активний яскраво-червоний 5СХ
АЯБ	Активний яскраво-блакитний КХ
ГТАБ	Цетилтриметиламоній бромід
ГПБ	Гексадецилпіридиній бромід

ВСТУП

В умовах інтенсивного розвитку суспільства одним з найбільш важливих питань є економія природних ресурсів та збереження екологічної рівноваги між виробничою діяльністю людини та навколишнім середовищем. Найбільш гострою проблемою сьогодення є скорочення світових запасів прісної води. Забезпечення всіх галузей промисловості, сільського господарства і населення водою – одна з найважливіших сучасних проблем, яка вимагає першочергового врегулювання.

Утилізація та знешкодження стічних вод – ще одне невирішене питання теперішнього часу. Останнім часом в Україні особливо гостро постає проблема збільшення об'ємів стічних вод, які, як правило, без попереднього очищення скидаються у природні водойми. Такі дії мають негативний вплив на водно-ресурсні джерела, наслідок чого втрачається їх здатність до самовідновлення і порушується екологічна рівновага. Зважаючи на те, що потреби у прісній воді збільшуються з року в рік, альтернативним рішенням даної проблеми є повторне використання стічних вод, тобто формування замкнутих систем промислового водопостачання, яке базується на багаторазовому використанні очищеної стічної води, що відповідає вимогам якості технічних вод.

На даний момент актуальною проблемою є очищення промислових стоків від органічних барвників, оскільки у технологічних процесах синтезу барвників і технологіях з їх використанням утворюються значні кількості забарвлених стічних вод, які є токсичними по відношенню до живих організмів. На сьогоднішній день синтетичні барвники, які мають складну хімічну структуру, не підлягають біохімічному розкладу у водних системах. Гранично допустима концентрація барвників у стічних водах, які скидаються у природні водойми, варіюється в межах 0,05...0,5 мг/дм³. Забарвлені стічні води майже безперервно утворюються у технологічному процесі виробництва фарб, на підприємствах легкої, харчової, целюлозно-паперової промисловості тощо, і вміст барвників у стоках цих виробництв, багаторазово перевищує норми ГДК.

Питання про видалення барвників зі стічних вод потребує обов'язкового доопрацювання, оскільки існуючі методи очищення є недосконалими і не забезпечують необхідні ступені вилучення поллютантів. Це спонукає до пошуку нових технологій, які дають змогу очищувати стічні води від органічних барвників до такого стану, коли вони можуть бути повернуті в 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. Такою перспективною технологією очищення води є флотоекстракція.

Об'єктом дослідження виступають модельні зразки води, забруднені синтетичними барвниками.

Предметом дослідження є закономірності флотоекстракційного очищення стічних вод від синтетичних барвників.

Метод дослідження – експериментальний, включає дослідження процесів очищення флотоекстракційним методом.

Метою даної роботи є дослідження закономірностей флотоекстракції як альтернативного способу очищення стічних вод від синтетичних барвників аніонного типу на прикладі активного яскраво-червоного 5СХ та активного яскраво-блакитного КХ, підбір збирача та екстрагенту, визначення раціональних умов проведення процесу.

Для досягнення поставленої мети слід вирішити такі питання: проаналізувати існуючі методи вилучення барвників зі стічних вод та надати обґрунтування вибору найефективнішого; розглянути фізико-хімічні закономірності флотоекстракційного процесу та провести їх дослідження на прикладі вилучення барвників; вивчити вплив різноманітних параметрів на ефективність процесу.

1 КРИТИЧНИЙ АНАЛІЗ ЛІТЕРАТУРНИХ ДЖЕРЕЛ ТА ВИБІР НАПРЯМКУ ДОСЛІДЖЕНЬ

1.1 Основні джерела утворення забарвлених стічних вод

У технологічних процесах синтезу органічних барвників і технологіях з їх використанням утворюються значні кількості забарвлених стічних вод. Особливу увагу слід приділити процесам, у результаті яких утворюються стічні води, що містять в основному розчинні у воді органічні барвники, – вони представляють найбільшу складність в технології очищення забарвлених стоків. Підраховано, що втрати барвників у процесі їх виробництва складають приблизно 1 – 2% (для активних барвників – 4%) від обсягу, що випускається [1]. Ці втрати є результатом розчинення барвників у воді, що використовується для їх синтезу, питома витрата якої на деяких підприємствах досягає 225 м³ води для виготовлення 1 т барвника. У текстильній промисловості питома витрата води становить 400 м³ на 1 т виробленої продукції. Залежно від класу барвника і типу текстильного матеріалу, який підлягає фарбуванню, стічні води містять від 5 до 50% вихідної кількості поллютанту [2, 3].

Технологічний процес виробництва органічних барвників складається з двох стадій: отримання проміжних продуктів і барвників. Основною органічною сировиною при цьому є вуглеводні ароматичного ряду (бензол, толуол, ксилоли, нафталін, антрацен і їх похідні). В якості допоміжної сировини застосовують різноманітні органічні та неорганічні речовини: метиловий і етиловий спирти, водень, хлор, бром і фосген, сірчану, соляну, азотну, оцтову та інші кислоти, каустичну і кальциновану соду, сірководень, сульфід натрію, сульфід металів і багато інших сполук. При синтезі барвників до 90% неорганічної і до 30% органічної сировини переходить в стічні води, які утворюються головним чином на стадії фільтрування проміжних і цільових продуктів, а також в процесі миття технологічного обладнання, комунікацій, підлог тощо [4]. У цих стоках, поряд з

відходами вихідної сировини, міститься близько 10% всієї виробленої кількості барвників, що обумовлює їх високу кольоровість [5].

Питомий обсяг стічних вод, що утворюються на стадії фільтрування, становить в залежності від марки барвника 8-40 м³ на 1 т готового продукту. Характерною особливістю цих стоків є високий вміст мінеральних солей – 150-300 г/дм³ (в основному хлоридів натрію або калію) і барвників – до 15 г/дм³ [6]. Фільтрати деяких марок барвників містять ще йони важких металів. Стічні води від промивання технологічного обладнання і миття підлоги менш забруднені, однак вони також інтенсивно пофарбовані, містять 0,3-2,5 г/дм³ органічних поллютантів, основну частину яких складають напівпродукти і барвники, і до 4 г/дм³ неорганічних солей; їх утворюється значно більше, ніж фільтратів, – 160 м³/т [6].

Велика кількість забарвлених стічних вод утворюється на підприємствах легкої промисловості, а саме у фарбувально-оздоблювальних виробництвах, де текстильні, трикотажні, шкіряні і хутряні вироби проходять послідовно механічну і хімічну підготовку до фарбування або другу, власне фарбування і заключну обробку. При випуску в каналізацію відпрацьованих розчинів і промивних вод крім застосовуваних барвників можуть міститися сірчана і оцтова кислоти, ПАР, ацетат і сульфат натрію, алізаринове масло, кухонна сіль, формалін та інші реагенти [7]. При друку набивної тканини в стічні води надходять також різноманітні текстильні закріплювачі і згущувачі.

Забарвлені стічні води майже безперервно утворюються у технологічному процесі виробництва фарб. Вони з'являються в результаті промивання спеціальних ємностей для змішування, дозаторів і містять тонко розтерті пастоподібні суміші пігментів, а також пластифікуючі (декстрин, гліцерин), диспергуючі і антисептичні (фенол) добавки. Концентрація пігментів досягає 200 мг/дм³. Стічні води, що містять до 150-170 мг/дм³ органічних барвників, утворюються при промиванні реакторів, відстійників, автоматів для розливу, напірних ємностей та іншого обладнання з виробництва чорнила, штемпельних фарб, кольорової туші. У них присутні також: етилові або пропілові ефіри жирних

кислот, що додаються для прискорення висихання барвників; сапоніни, необхідні для уникнення випадання барвника в осад; фенол або о-фенілендіамін, сульфати заліза [7]. Спостерігається також вкрай нерівномірне надходження промислових стоків в каналізацію, пов'язане з їх залповим скиданням після закінчення технологічного циклу і промивання устаткування.

На рисунку 1.1 приведена карта України, на якій показана степінь та об'єми забруднення водного басейну регіонів України. Барвники на території України використовують у наступних галузях промисловості: бавовняна – Київська, Харківська, Львівська, Чернівецька області тощо; вовняна – Чернігівська, Донецька, Одеська та Сумська області; лляна – Житомирська, Рівненська, Львівська та Чернівецька області; трикотажна – Київська, Харківська, Львівська, Одеська, тощо; шкіряна і взуттєва – Київська, Луганська, Одеська, Львівська та Запорізька області; хутряна – Тисмениця (Івано – Франківська обл.), Балта (Одеська обл.), Жмеринка (Вінницька обл.); целюлозо-паперова – Ізмаїл (Одеська обл.), Херсон, Жидачів (Львівська обл.), Понінка (Хмельницька обл.), Дніпро, Малін (Житомирська обл.); картонна – Рахів (Закарпатська обл.), Обухів (Київська обл.) [8].

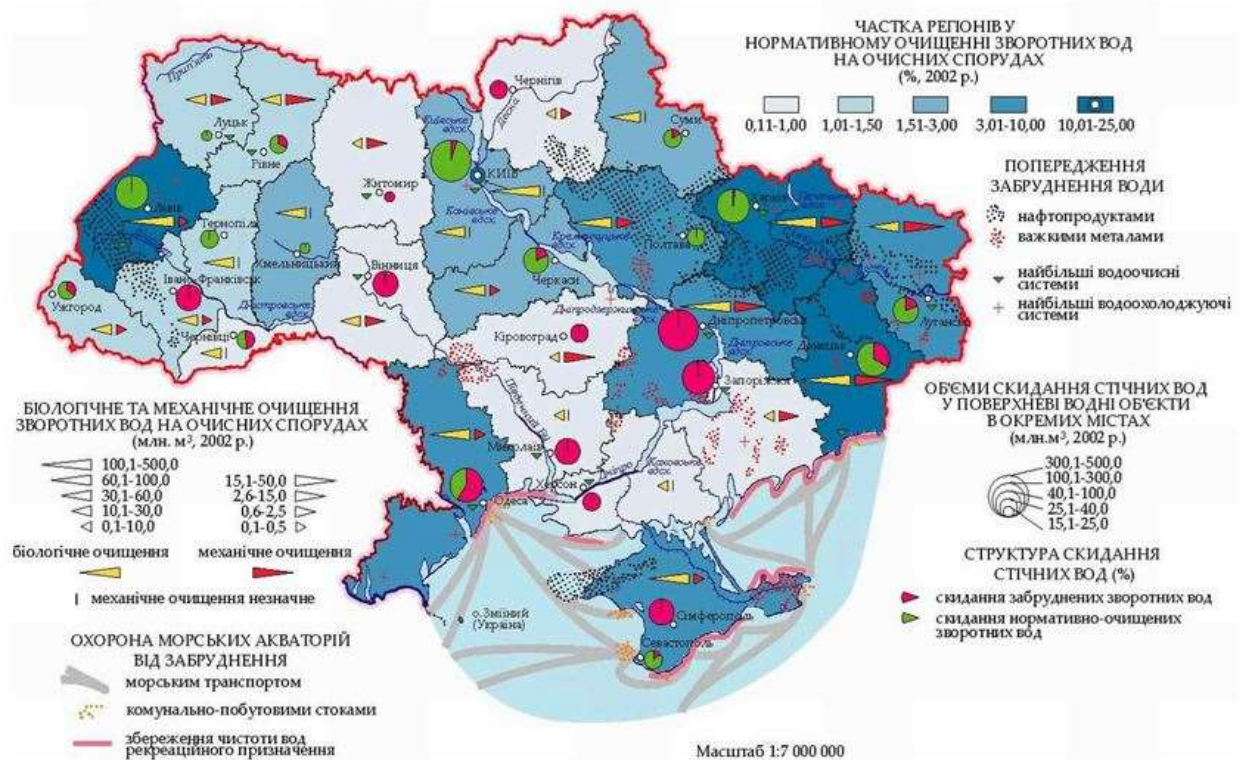


Рисунок 1.1 – Карта ступеня забруднення водних ресурсів України

1.2 Вплив забарвлених стічних вод на навколишнє середовище

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. Таким чином, при оцінці ступеня забрудненості забарвлених вод і обґрунтуванні допустимої концентрації в них шкідливих речовин необхідно враховувати весь комплекс впливу присутніх компонентів на якість води, яку використовують для різних цілей. Барвники всіх класів, крім сірчистих, є важко біохімічно окислювальними сполуками. Їх відносять до отрут локальної дії, що володіють токсичним впливом на мікроорганізми. Наявність барвників у воді впливає на кисневий режим водоймищ і пригнічує їх самоочищення внаслідок адсорбції сонячного світла та порушення процесу фотосинтезу.

В забарвлених стічних водах присутні отруйні і канцерогенні речовини (вінілхлорид, бензидин), деякі органічні полютанти (нітробензол, хлороформ), які є кумулятивними отрутами. Небезпечним при скиданні забарвлених стічних вод у водойми, крім вказаного негативного впливу на світлопроникність води і на асиміляцію водоростей, є підвищена мінералізація, що негативно позначається на смакових якостях води при використанні джерела для питних цілей. Також збільшення мінералізації може пригнічувати біохімічне життя у водоймі: особливо сильний вплив мають барвники, до складу яких входить мідь і хром.

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 потраплянні полютанту в організм може спостерігатися утворення ще більш токсичних продуктів метаболізму з канцерогенними властивостями.

Ідеальним способом позбавлення 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 в 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.

1.3 Методи очищення стічних вод від барвників

На сьогоднішній день розроблено широкий спектр технологій очищення стічних вод від барвників, які передбачають їх деструкцію або вилучення. Вони відрізняються між собою за економічністю, екологічністю та ефективністю.

Існує три категорії найпоширеніших методів видалення барвників з водного середовища: фізичні (сорбція, мембранне розділення, йонний обмін, радіаційне опромінення); хімічні (коагуляція і флокуляція, окиснення: процеси посиленого окислення AOPs, озонування, фотохімічні реакції; електрохімічна коагуляція); біологічне очищення [9].

1.3.1 Сорбція

Очищення промислових стічних вод адсорбційним методом широко застосовується як в Україні, так і за кордоном. Високий ступінь очищення, що досягається цим методом при вилученні органічних забруднень, дозволяє застосовувати сорбцію як самостійно, так і в поєднанні з іншими методами, що полегшує подальшу біологічну очистку стічних вод або повністю її замінює.

Ефективність адсорбції розчинених речовин з водних розчинів залежить від хімічної природи поверхні сорбуючого матеріалу, величини цієї поверхні і її доступності. До основних типів промислових адсорбентів належать активоване вугілля і інші вуглецеві сорбенти, силікагелі, алюмогелі, цеоліти і ін. Можливе

використання в якості адсорбентів золи, шлаків, тирси, торфу тощо. Однак найкращим сорбційним матеріалом для очищення стічних вод від барвників залишається активоване вугілля. Його використання дозволяє повною мірою видаляти основні, активні, азобарвники, проте адсорбція суспензії твердих речовин та нерозчинних барвників є малоефективною. Крім того, активоване вугілля недоцільно застосовувати на перших стадіях очищення забарвлених стічних вод. Зазвичай його використовують за низьких концентрацій поллютанту, оскільки регенерація сорбенту є високозатратною. Тому і досі залишається актуальним пошук і розробка нових адсорбентів для очищення забарвлених вод.

Досліджено видалення кислотного чорного 1, активного червоного 23 та активного блакитного 171 з водного середовища з використанням у якості сорбційного матеріалу золи [10]. Результати експерименту вказують на те, що очищення значною мірою залежить від рН. Також позитивно впливає на адсорбційну здатність збільшення початкової концентрації поллютанту. Для адсорбції барвника блакитний *ostanthren* GCD [11] було використано золу, яку отримували при спалюванні бурого вугілля на опалювальній станції у м. Лесковац. Для оцінки ефективності даного природного сорбенту було обрано такі параметри як вихідна концентрація забруднювача, рН, ізотерми Ленгмюра та кінетичні моделі.

Вивчена можливість застосування природного сорбенту – шунгіту – в очищенні стічних вод після фарбування напіввовняних тканин прямими, кислотними та катіонними барвниками адсорбційним методом [12]. Дослідження сорбційної активності шунгіту проводилося на модельних розчинах барвників: прямий червоний 2С, прямий зелений, кислотний жовтий, кислотний синій К, кислотний яскраво-червоний, катіонний червоний 5Ж, катіонний помаранчевий Ж. Визначено, що швидкість процесу адсорбції і ступінь вилучення барвників шунгітом залежить від маси сорбенту, температури і рН середовища модельних розчинів, тривалості статистичної обробки і природи барвника. Даний сорбент має глобулярну структуру пор, тому найкраща сорбція з водних розчинів спостерігається тільки у барвників, що мають велику молекулярну масу.

Запропоновано для очищення стічних вод від прямих барвників активований клиноптилоліт [8]. Оскільки при застосуванні природного неактивованого клиноптилоліту не простежується здатність до адсорбції прямих барвників, тому для ефективного очищення необхідна попередня термічна та хімічна активація мінералу. Визначені адсорбційні характеристики на комплексно активованих зразках цеоліту дозволяють стверджувати про ефективність використання клиноптилоліту у природоохоронних цілях.

Досліджено адсорбційну здатність оксиду алюмінію при вилученні барвників родаміну В та сульфату нільського блакитного зі стічних вод [13]. Визначено, що сорбція даних барвників описується рівнянням ізотерми Ленгмюра. При аналізі термодинамічних параметрів встановлено, що проведення процесу за високих температур підвищує ефективність адсорбційного видалення полютантів. Така залежність спостерігається не лише при використанні чистого оксиду алюмінію, а й під час застосування відходів червоного шламу в якості адсорбенту для очищення стічних вод від барвника конго червоний [14].

Вивчено адсорбційні властивості фітосорбенту на основі стебел кукурудзи для видалення катіонних барвників з водних розчинів (метиленового блакитного та кристалічного фіолетового) [15]. Адсорбційна рівновага встановлювалась протягом 60-70 хв, кінетичні криві даних барвників було проаналізовано за допомогою двох кінетичних моделей: псевдо першого та псевдодругого порядку. Високий ступінь вилучення катіонних барвників в нейтральному і лужному середовищі обумовлений тим, що органічні однозарядні катіони барвників взаємодіють з іонізованими гідроксильними групами фітосорбента. Зниження ступеня видалення метиленового блакитного та кристалічного фіолетового у кислому середовищі пов'язано зі зменшенням ступеня дисоціації гідроксильних груп, що входять до складу фітосорбента. Тому фітосорбент на основі стебел кукурудзи не рекомендовано застосовувати для очищення стічних вод від катіонних барвників, рН яких менше 6. Також у даному випадку ефективність і вартість процесу адсорбційного очищення води суттєво залежить від витрати застосовуваного адсорбенту.

Для видалення малахітового зеленого запропоновано в якості адсорбенту хвою сосни [16]. Експериментально було встановлено, що помітне підвищення швидкості і кількості адсорбції відбувається при застосування ультразвуку. Комбінування ультразвуку та інтенсивного перемішування значною мірою підвищує ефективність вилучення барвника. Також альтернативним для видалення метилового червоного з водних розчинів є використання недорогого біосорбенту – хімічно модифікованої цукрової тростини [17]. Для обробки порошкоподібної цукрової тростини застосовували фосфорну кислоту. Процес відбувається у паровому реакторі при різних параметрах. У даному випадку на процес суттєво впливають рН середовища, концентрація барвника, час контакту та доза адсорбенту. Експериментально встановлено, що ефективність адсорбції модифікованою цукровою тростиною вища, ніж при очищенні природною цукровою тростиною. Ще одним прикладом використання даного біосорбенту є дослідження вилучення метиленового блакитного з одиночних та бінарних систем [18]. Адсорбційна рівновага встановлювалась за 60 хв. Процес сорбції проаналізовано за моделлю псевдодругого порядку та описано ізотермою Ленгмюра.

Адсорбційне очищення стічних вод від барвників має певні недоліки. Зазвичай у процесів сорбції відсутній селективний характер, тому інші забруднювачі, наявні у водному середовищі, стають потенційними адсорбтивами. Це зумовлює зниження ефективності вилучення барвників, оскільки може виникнути конкуренція між адсорбованими молекулами поллютантів. До того ж, при концентруванні на поверхні адсорбенту структура барвників зазнає мінімальних змін. Під час регенерації утворюються сильноконцентровані розчини барвників і, як наслідок, постає проблема їх утилізації. Отже, застосовуючи адсорбцію для очищення забарвлених стічних вод у промислових масштабах, слід обов'язково зважати на вказані проблеми.

1.3.2 Коагуляція і флокуляція

Коагуляція та флокуляція є традиційними методами очищення стічних вод. Коагуляцією називається процес укрупнення колоїдних та завислих частинок дисперсної системи, що відбувається внаслідок їх взаємодії та об'єднання в агрегати. Завершується цей процес відділенням агрегатів частинок, що злиплися, від рідкої фази осадженням. Для здійснення очищення в забруднену воду вносять спеціальні реагенти, коагулянти, які здатні утворювати тверду фазу з сильно розвиненою поверхнею. На цій поверхні відбувається закріплення колоїдних домішок за рахунок сил сорбції і адгезії та утворення агрегатів, які осідають під дією гравітаційних сил і видаляються. Коагулянтами слугують сульфат алюмінію, заліза (II) і заліза (III), хлорид алюмінію і заліза (III), алюмінат натрія, оксихлорид алюмінію. Останнім часом поширеним є використання гідроксохлоридів та сульфатів заліза та алюмінію – $[\text{Al}(\text{OH})_{3-x}\text{Cl}_x]_n$ і $[\text{Fe}(\text{OH})_{3-x}\text{Cl}_x]_n$.

Фактори, що впливають на ефективність коагуляційного очищення:

- рН середовища (лужний резерв води). Для того, щоб процес гідролізу коагулянтів відбувався швидше та повною мірою, необхідний лужний резерв води – наявність потрібної кількості таких реагентів, як $\text{Ca}(\text{OH})_2$, Na_2CO_3 , NaOH – відпрацьований;
- температура процесу;
- склад вихідної води;
- інтенсивне перемішування.

При коагуляції доречним є застосування різних способів інтенсифікації очищення стічних вод, одним з яких є флокуляція. Флокуляція сприяє прискоренню процесу пластівцеутворення. Високомолекулярні полімерні сполуки з характерною ланцюговою формою макромолекул створюють сітку і адсорбуються на поверхні, притягуючи до себе колоїдні частинки. Наслідком цього є зростання швидкості осадження пластівців на 15-20% і покращення якості очищуваної води [19]. В якості флокулянтів використовують поліакриламід, активну

кремнієва кислота, крохмаль, декстрин, поліетиленоксид, сополімери вінілу і піридину ВА-2, ВА-102 тощо [20].

При застосування методу коагуляції-флокуляції для очищення забарвлених стоків важливим є те, що відбувається повне видалення барвника. В даному випадку виключається можливість часткового розкладання барвників, що дозволяє уникнути появу шкідливих і токсичних сполук ароматичного характеру. Досліджено метод коагуляції/флокуляції для вилучення барвників чорний кислотний та активний чорний 5 [21]. Було використано неорганічні коагулянти $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ та промисловий флокулянт катіонного типу Colfloc RD – Ciba концентрацією $2,5 \text{ см}^3/\text{дм}^3$. Результати експерименту вказують на те, що дана технологія очищення є ефективною, оскільки ступінь видалення барвників чорного кислотного та активного чорного 5 становить 98%. При цьому відбувається зниження БСК на 50% і ХПК на 45%.

Доволі перспективним є використання коагуляційного реагенту з відходів глиноземних виробництв для очищення забарвлених стоків від барвників активний яскраво-помаранчевий КХ та активний яскраво-блакитний КХ [22]. Даний коагулянт одержано активацією «червоного шламу» гідролізною сульфатною кислотою. Концентрація барвників становила $10 \text{ мг}/\text{дм}^3$, доза коагулянту для активного яскраво-помаранчевого КХ становить $100 \text{ мг}/\text{дм}^3$, для активного яскраво-червоного – $150 \text{ мг}/\text{дм}^3$. Згідно з одержаними результатами встановлено, що застосування рідкого комплексного коагуляційного реагенту є ефективним в обох випадках: ступінь вилучення активного яскраво-помаранчевого КХ складає 93%, а активного яскраво-блакитного – 95%.

Представлено результати коагуляції стічних вод із застосуванням поліоксихлориду алюмінія (РАС) [23]. Досліджувані стічні води містять такі реактивні барвники: бірюзовий DG, чорний DN, червоний DB-8 та помаранчевий OGR. Показано, що ефективність видалення барвників залежить від типу барвника, дози коагулянта та рН середовища. Найвища ефективність коагуляції виявлена для бірюзового DG. Спостерігалось зменшення барвника від $95,4$ до $0,6 \text{ мг}/\text{дм}^3$. Доза РАС становила $0,6 \text{ мг Al}/\text{мг барвника}$. Найменш ефективне видалення барвника

було зареєстровано для реактивного червоного DB-8. У цьому випадку доза РАС становить 2 мг Al/мг барвника, що призвело до зменшення барвника зі 107 до 35,9 мг/дм³. Також було встановлено, що рН середовища значною мірою впливає на ефективність вилучення полютантів: корегування рН зразків при 6,5 знижує ефективність відновлення барвників. Однак незалежно від рН ХПК зменшувалось в межах від 40 до 70%.

Проаналізовано процес коагуляції з використанням трьох коагулянтів – поліоксихлориду алюмінію (РАСІ), глинозему та хлориду заліза в присутності аніонного поліелектроліту та каоліну як допоміжних речовин для видалення барвника реактивного блакитного 19 [24]. Досліджено вплив на ефективність очищення таких параметрів, як рН, доза коагулянта, вихідна концентрація барвника та додавання допоміжних реагентів. Результати показали, що найкраща ефективність видалення реактивного блакитного 19 за допомогою трьох коагулянтів була при нейтральному рН. За цієї умови оптимальна доза РАСІ, глинозему та хлориду заліза становила 200, 300 та 400 мг/дм³, що відповідає ефективності вилучення барвника 91%, 92% та 81% відповідно. Додавання поліелектроліту разом з хлоридом заліза трохи збільшило ефективність процесу, тоді як додавання поліелектроліту з глиноземом та поліоксихлоридом алюмінію дещо знизило ефективність видалення барвника. Додавання каоліну разом з поліоксихлоридом алюмінію збільшує ступінь очищення приблизно на 5%, тоді як додавання каоліну з глиноземом незначно знижує ефективність видалення. При застосуванні каоліну з хлоридом заліза суттєвих змін не відбувається.

Слід зазначити, що даний метод має ряд недоліків. По-перше, виникають труднощі під час вибору реагентів, оскільки, відповідно до їх властивостей, процес коагуляції залежить від рН середовища, температури, гідродинамічного режиму, тобто виникає необхідність емпіричного відбору коагулянтів. По-друге, коагуляція може спровокувати появу додаткового забарвлення очищуваної води. По-третє, внаслідок процесу очищення утворюються великі кількості вологого осаду, через що постає питання щодо його утилізації та знешкодження.

1.3.3 Біологічне очищення

Біологічне окиснення широко застосовується для очищення стічних вод від органічних та деяких неорганічних (сульфіди, аміак, нітрیتی, сірководень і т.д.) речовин. Даний метод засновано на здатності мікроорганізмів використовувати розчинені і колоїдні органічні забруднення в якості джерела живлення в процесах своєї життєдіяльності. Мікроорганізми контактують з органічними сполуками та частково їх руйнують з утворенням води, діоксиду карбону, нітриту і сульфат-іонів тощо. Залишкова частина речовини витрачається на утворення біомаси.

Біологічне окиснення здійснюється угрупованням мікроорганізмів (біоценозом), до складу яких входять різноманітні бактерії, найпростіші, водорості, гриби і т.д. Вони поєднуються в комплекс за рахунок складних взаємовідносин (метабіоз, симбіоз і антагонізм). Головна роль належить бактеріям, число яких варіюється від 10^6 до 10^{14} клітин на 1 г сухої біомаси [25]. В процесі біологічного окиснення в аеробних умовах угруповання мікроорганізмів називається активний мул або біоплівка. Активний мул складається з живих мікроорганізмів і твердого субстрату і за зовнішнім виглядом нагадує пластівці коагулянту коричневого відтінку. Скупчення бактерій в активному мулі оточується слизовими плівками (капсулами) і називаються зооглеями. Це сприяє покращенню структури мулу, його осадженню і ущільненню.

Активний мул є амфотерним колоїдом, який має негативний заряд в інтервалі значень рН 4-9, і володіє великою адсорбційною здатністю за рахунок розвиненої сумарної поверхні бактеріальних клітин [25]. Адсорбційна здатність активного мулу з часом знижується через насичення забрудненнями стічної води. Процес відновлення відбувається за рахунок життєдіяльності мікроорганізмів, що заселяють активний мул, і називається регенерацією.

Відомі аеробні та анаеробні методи біологічного очищення. Аеробні методи базуються на застосуванні аеробної групи мікроорганізмів, для життєдіяльності якої необхідна постійна наявність кисню і температура 20-40°C [25]. При зміні температурного і кисневого режимів склад і число мікроорганізмів змінюється,

вони культивуються в активному мулі або біоплівці. Анаеробні методи протікають без доступу кисню, їх використовують головним чином для обробки осадів.

Зазвичай біологічне очищення відбувається в спорудах, які працюють у штучних умовах, проте може також здійснюватися в природних умовах на спорудах ґрунтового очищення і в біологічних ставках.

Широке використання біологічного очищення обумовлено можливістю видаляти зі стічних вод різноманітні органічні та деякі неорганічні сполуки, що знаходяться у воді в розчиненому, колоїдному і нерозчинному стані, в тому числі токсичні.

Досліджено вплив бактерій на ефективність видалення азобарвника кислотного синього 92 з модельних розчинів [26]. Вихідна концентрація розчину барвника становила 20 мг/дм³. Для експерименту було обрано бактеріальний штам *Pseudomonas putida*. Процес проводився за допомогою лабораторної моделі біофільтра, виконаного у вигляді колони. Визначено оптимальні параметри біодеградації: температура 25 °С і рН 7. Ефективність очищення сягає понад 90% при оптимальних умовах та тривалості процесу 3 години.

Встановлено, що певні види грибкових штамів (білий грибок) доцільно застосовувати для очищення забарвлених стоків [27]. Також визначено, що біологічне очищення азобарвників можна проводити за допомогою деяких штамів грибків, які утворюють позаклітинні ферменти, що спричиняє деструкцію полютанту [28]. Досліджено потенційне використання живих та неживих кефірних грибків (дрібних, желеподібних біло-жовтих мас неправильної форми, що складаються з живих бактерій та дріжджів) для видалення реактивного барвника Remazol Navy RGB з водних розчинів [29]. Експерименти проводилися в різних технологічних умовах з метою оптимізації та моделювання процесу біологічного очищення. За будь-яких умов живі кефірні грибки демонстрували більшу ефективність видалення барвника, ніж неживі. За 180 хв ступінь очищення становить 96,3% та 79,4% при використанні живих та неживих грибків відповідно при рН 2 та температурі 25 °С для вихідної концентрації барвника 100 мг/дм³ за

допомогою $2,4 \text{ г/дм}^3$ кефірного грибка. Послідовні серії досліджень показують, що живі кефірні грибки можна повторно використовувати протягом принаймні 5 циклів з високою ефективністю видалення азобарвника. Кінетика біосорбції як для живих, так і для неживих кефірних грибків найкраще описана псевдокінетичною моделлю псевдопершого порядку. Рівновагу біосорбції для живих та неживих кефірних грибків краще визначали моделі Темкіна та Ленгмюра.

Проведено оцінку біологічної деструкції барвника конго червоного за допомогою грибка аспергил чорний (*Aspergillus niger*) [30]. Вивчено вплив рН, вихідної концентрації барвника, температури та швидкості струшування на вироблення ферментів та ефективність знебарвлення. Максимальний ступінь вилучення барвника становить 97% при використанні 2 г інкубованої міцелії і вихідної концентрації конго червоного 200 мг/дм^3 . Процес проводився протягом 6 днів при температурі 28°C , рН 5 та швидкості струшування 120-150 об/хв.

Досліджено біологічне знебарвлення та деструкцію малахітового зеленого з використанням нового штаму *Pseudomonas* sp. YB2, який було виділено з активного мулу [31]. Результати показують, що цей штам є аеробним, має відносно високу солестійкість і високу стійкість до антибіотиків. Оптимальними параметрами продуктивності як для росту бактерій, так і для вилучення барвника є температура $25\text{-}35^\circ\text{C}$ та рН 5-7. При таких умовах досягається 90,4% видалення малахітового зеленого при концентрації до 1500 мг/дм^3 за 24 год.

Серед основних недоліків біологічних методів очищення можна виділити наступні:

- необхідність постійного постачання кисню внаслідок його швидкого споживання, що підвищує коштовність процесу;
- потреба строгого дотримання режиму очищення;
- токсичний вплив органічний та неорганічних компонентів на мікроорганізми;
- необхідність усереднення стоків через високу концентрацію поллютантів.

1.3.4 Мембранна фільтрація

Мембранні методи застосовують при концентруванні та очищенні розбавлених водних розчинів. Ці процеси є баромембранними, оскільки для їх перебігу необхідною умовою є перепад тисків. Структура та тип мембрани, розмір її пор визначається розміром частинок або молекул, а також хімічними властивостями розчинених речовин.. Класифікація різних мембранних процесів проводиться за розміром частинок розчиненої речовини і, відповідно, за структурою використовуваних мембран. Такими процесами є мікрофільтрація, ультрафільтрація, нанофільтрація та зворотний осмос.

Під впливом рушійної сили, тобто прикладеного тиску, розчинник і молекули деяких розчинених речовин проникають через мембрану, тоді як інші молекули чи частинки в різній мірі затримуються мембраною (точніше, не проходять крізь неї). При переході від мікрофільтрації до ультрафільтрації, нанофільтрації і зворотного осмосу розміри (молекулярна маса) частинок чи молекул, які відділяються, зменшуються і, відповідно, розмір пор мембрани також необхідно зменшувати. Це призводить до збільшення опору масопереносу. Відповідно слід прикладати більший тиск. Проте між окремими процесами не існує різких границь. Мембранні методи мають ряд переваг, зокрема, такі як висока ефективність розділення, відсутність реагентного господарства, відносно невисокі затрати енергії, простота апаратурного оформлення. Такі переваги цих процесів обумовили їх широке використання в хімічній, фармацевтичній, біотехнологічній, харчовій галузях, а також для охорони навколишнього середовища.

Проведено експериментальний аналіз мембранних систем зворотного осмосу та нанофільтрації в якості альтернативного методу очищення стічних вод, що скидаються з іракських текстильних підприємств [32]. Для приготування модельних зразків було обрано кислотний червоний, реактивний чорний та реактивний синій барвники. Досліджено вплив концентрації барвника, рН розчину, температури, робочого тиску на потік перміату та виділення барвника за

наступних робочих умов: концентрація барвників – 65 мг/дм^3 , температура подачі – 39°C і тиск – 8 бар. Результати досліджу показали, що видалення барвника мембраною становить 97,2%, 99,58% і 99,9% для кислотного червоного, реактивного чорного та реактивного синього барвники відповідно. Після нанофільтрації ефективність очищення барвників становила 93,77%, 95,67% та 97% для кислотного червоного, реактивного чорного та реактивного синього барвники відповідно. Наявність солі (особливо NaCl) у розчині барвника призвело до більш високого видалення поллютантів зі зменшенням потоку перміату. Було підтверджено, що рН розчину суттєво впливає на вилучення барвників.

Досліджено можливість застосування поліамідних наномембран для видалення волоконно-реактивних барвників, а саме: реактивний синій 15, реактивний червоний 194, реактивний жовтий 145, реактивний чорний 5 та оранжевий реактивний 16 [33]. Випробування проводилося за низьких концентрацій барвників (16 мг/дм^3) протягом 60 хв. Спостерігалось, що значення рН перміату для всіх зразків незначно збільшується в межах 6,4-7,1. Значення ХПК в зразках перміату було знижено до нуля, ефективність видалення барвників становила понад 90%.

Використано іноваційну поліамідну асиметричну нанофільтраційну мембрану для вилучення барвників різного типу з водних розчинів [34]. Для виготовлення такої мембрани було застосовано метод фазової інверсії. Проведено оцінку впливу температури і рН середовища на ефективність очищення. Експериментальні дослідження показали, що даний тип мембрани дозволяє видаляти кислотні, реакційні та прямі барвники на 95% і більше.

Також однією з іновацій є використання сополімерної ультрафільтраційної мембрани з низькомолекулярним відсіченням для очищення забарвлених розчинів [35]. Відмінною рисою цієї мембрани є її термічна стійкість, що дозволяє проводити очищення стічних вод за високих температур. Проводилося видалення барвників конго червоний, сірчаний чорний В та кристалічний фіолетовий.

Результати досліджень показали, що ефективність вилучення обраних барвників становить 100%.

Незважаючи на високу ефективність мембранних методів, деякі питання щодо застосування мембранної технології для видалення барвників залишається невирішеним. Крім того існує проблема, пов'язана з утворенням значної кількості концентрату та відпрацьованих мембранних модулів. Також система фільтрації потребує великих затрат води.

1.3.5 Окиснення

Деструкцію синтетичних барвників досить часто здійснюють за допомогою окисних методів. Дані процеси ґрунтуються на глибоких перетвореннях органічних молекул внаслідок редокс-процесів. Деструктивне очищення, що базується на окисно-відновних реакціях, ініційованих різними фізико-хімічними процесами, дозволяє змінювати структуру органічних барвників аж до порушення хромофорно-ауксохромної будови з подальшим глибоким розщепленням до більш простих, легкоокиснюваних органічних продуктів або мінеральних сполук [7]. При цьому методи окиснення забезпечують повну деградацію ПАР з втратою їх поверхнево-активних властивостей [36]. Окисні методи володіють високою ефективністю, компактністю та простотою управління та автоматизації. У більшості випадків при їх реалізації не продукуються осади.

Досліджено фотокаталітичну ефективність композитного каталізатора нано- $\text{Cu}_2\text{O}/\text{TiO}_2$, який було використано для вилучення барвника метиленовий синій зі стічної води [37]. Для виготовлення даного каталізатору було використано електрокінетичну систему. Виявлено, що збільшення ступеня деструкції барвника відбувається внаслідок збільшення часу підготовки електрокінетичної системи [37]. Окрім цього встановлено, що при нанесенні Cu_2O на поверхню TiO_2 значною мірою підвищується фотокаталітичний ефект композитного каталізатора.

Проаналізовано процес очищення стічних вод від синтетичного барвника основний чорний 3 за допомогою фотокаталітичного руйнування при

використанні наночастинок TiO_2 у поєднанні з ультрафіолетовим випромінюванням [38]. Для ефективного очищення була здійснена оптимізація даного процесу з використанням централізованого композитного дизайну (Central composite design). На основі експериментальних досліджень було зроблено висновок, що максимальний ступінь вилучення основного чорного 3 можна досягти за наступних умов: вихідна концентрація барвника – 10 мг/дм^3 , витрата газу – $100 \text{ см}^3/\text{хв}$, тривалість проведення процесу – 2 години. Подібне дослідження, під час якого додатково проводилось вивчення фотокаталітичних властивостей та етапу самоочищення TiO_2 , показує, що барвник реакційний чорний 3 ефективно та швидко вилучається завдяки додатковому застосуванню ультрафіолетового випромінювання – ступінь очищення становить 81-84 % [39].

Вивчено процес каталітичного окиснення барвника кислотний червоний 18 з використанням пероксиду водню та цеолітного каталізатору ZSM-5 в поєднанні з Fe_2O_3 [40]. Досліджено вплив рН, розчинених солей на активність каталізатора. Результат показує, що каталітична активність краща в кислих і лужних середовищах (знебарвлення майже 95%) і нижча в нейтральному середовищі (знебарвлення менше 50%). Висока концентрація NaCl пригнічує швидкість видалення кислотного червоного 18, внаслідок чого збільшується тривалість проведення процесу. Це також негативно впливає на ступінь вилучення барвника.

Для видалення метилового помаранчевого використано альтернативний каталізатор на основі наночастинок срібла, які було попередньо прикріплено на поверхню амідоксимового волокна [41]. Процес проводився під дією сонячного світла. На основі отриманих результатів експерименту встановлено, що наночастинки срібла запустили фотоокисну реакцію метилового оранжевого через локалізований поверхневий плазмовий резонанс під дією сонячного випромінювання. Проаналізовано етап підготовки та вивчення фотокаталітичних властивостей мікрокристалічного фотокаталізатора ZnO [42]. Даний каталізатор застосовується при розкладанні барвників кристалічний фіолетовий, метиловий фіолетовий, метиленовий синій. Ефективність деструкційного видалення цих барвників становить 68 %, 99 % та 98,5 % відповідно.

Проведено дослідження каталітичного окислення стічних вод, забруднених барвником кислотним хромовим синім К [43]. Для проведення процесу було обрано окиснювач діоксин хлору та каталізатор з активованим вугіллям та оксидом марганцю (IV). Ступінь очищення забарвлених стічних вод становить 87,8%.

Проаналізовано ефективність методу електрохімічного окиснення при видаленні текстильного барвника Maxilon Red GRL із забрудненої води [44]. У процесі використано графітові електроди. Експеримент проводили у скляній склянці, що містить 100 см³ розчину барвника. Процес видалення вивчали при різних значеннях рН, часу обробки, концентрації електролітів, густини струму, різниці потенціалів між електродами та початкової концентрації барвника. Результати показують, що оптимальне значення рН для видалення полютанту становить 5. Збільшення щільності струму та напруги в комірці призводить до відповідного підвищення ефективності руху. Повне знебарвлення було досягнуто через 120 хвилин при концентрації електроліту 4 г/дм³.

Для очищення стічних вод текстильних підприємств запропоновано непряме електрохімічне окиснення [45]. В якості електроду та електроліту було використано графіт та NaCl відповідно. Проведено вивчення різних параметрів, які певною мірою впливають на ефективність видалення барвника реакційний жовтий 3. На основі кінетичного аналізу встановлено, що швидкість електрохімічного окиснення відповідає моделі першого порядку.

Проведено очищення стічних вод від барвника активний червоний 120 методом озонування [46]. При використанні дози озону 0,3 мг О₃/мг барвника ступінь видалення становив майже 96%. У випадку збільшення дози окиснювача в 2 рази спостерігається практично повне видалення барвника. Під час збільшення дози О₃ від 0,3 мг О₃/мг барвника до 7,2 мг О₃/мг барвника концентрація ХСК знижувалася від 81 до 17,2 мг О₂/дм³, тоді як значне зменшення ХСК (близько 43 мг О₂/дм³) відбувалось під час озонування у кількості 3,6 мг О₃/мг. Суттєве зниження ХСК внаслідок вилучення активного червоного 120 при застосуванні великих кількостей озону вказує на те, що даний метод є ефективним при

руйнуванні органічних полютантів, в будові яких є зв'язки $N=N$ та ароматичні подвійні зв'язки.

Досліджено видалення азобарвника кислотний помаранчевий Ж за допомогою гетерогенного реагенту, подібного до реактиву Фентона [47]. Експеримент було проведено з використанням гематиту, який міститься в природній залізній руді (Індія). Проведено підбір таких параметрів як початкова концентрація барвника, дозування мінерального гематиту (Fe_2O_3), пероксиду водню (H_2O_2) та температура реакційного середовища для вивчення ефективності даного методу. З початковою концентрацією барвника 100 мг/дм^3 та гематиту 20 г/дм^3 , рН 3, температурою 25°C та зміною концентрації H_2O_2 від 200 до 800 мг/дм^3 відсоткове знебарвлення розчину зросло з 64% до 95,14% за 60 хвилин. У всіх випадках процес описується кінетикою реакції псевдопершого порядку, розрахована енергія активації становить $24,78 \text{ кДж/моль}$ в інтервалі температур від 25°C до 60°C .

Для видалення азобарвника активний помаранчевий 107 було використано пероксид водню в поєднанні з наночастинками магнетиту (Fe_3O_4) [48]. При знебарвленні було вивчено такі параметри: рН розчину, концентрація H_2O_2 , дозування магнетиту, потужність ультразвуку та вихідна концентрація барвника. Повне вилучення азобарвника було досягнуто при концентрації магнетиту $0,8 \text{ г/дм}^3$ та пероксиду водню 10, рН 5, 300 Вт/дм^3 ультразвукової потужності та 25 хв часу реакції. Крім того, результати кінетичних досліджень показали, що дана система відповідає кінетичній моделі першого порядку.

1.3.6 Флотоекстракція

1.3.6.1 Суть методу флотоекстракції, переваги та недоліки

Флотоекстракція представляє собою спосіб вилучення полютантів з водного середовища завдяки їх адсорбції на поверхні дрібних бульбашок висхідного газового потоку, які рухаються до межі розподілу фаз вода-екстрагент і далі

концентруються в органічному шарі розчинника, яких перебуває поверх водної фази. Перше теоретичне обґрунтування даної технології зробив Ф. Себба, описуючи флотоекстракцію як покращений варіант йонної флотації: в деяких випадках наявність/надлишок піни та її повільне руйнування можуть бути перешкодою під час проведення процесу, тому доцільним є концентрування полютанту в шарі екстрагенту на поверхні води [49]. Це також дає змогу у разі необхідності виділити насичений полютантом органічний шар для аналізу.

Суть флотоекстракційного очищення можна трактувати наступним чином. У забруднену воду додається збирач для утворення сублату – малорозчинної гідрофобної сполуки. Водний розчин вкривають шаром нелеткого органічного розчинника, який слугує екстрагентом для забруднюючих речовин. Насичення водної фази бульбашками газу відбувається дещо з меншою швидкістю, ніж при йонній флотації. Це необхідно для того, щоб уникнути розрив органічного шару. На поверхні розділу фаз бульбашка-вода здійснюється адсорбція гідрофобних сполук, які далі транспортуються на поверхню водного стовпа для екстрагування. Спершу флотоекстракція обмежувалась застосовуванням тільки для вилучення йонів різних металів з водного середовища. Поступове впровадження цієї технології дало змогу розширити межі її використання: даний спосіб було обрано для видалення різноманітних розчинених органічних сполук та флотаційного очищення гідрофобних рідин [50]. На сучасному етапі розвитку водоочисних технологій флотоекстракції застосовують в біоінженерії та біосепарації, для аналітичних аналізів водних об'єктів, при очищенні стічних вод, забруднених полютантами органічного та неорганічного характеру.

Можна відзначити ряд переваг методу флотоекстракції:

1. Сформований комплекс/йонний асоціат, адсорбуючись на бульбашках газового потоку, переходить в органічний шар, який є гідрофобним і знаходиться на поверхні води. Під час проведення процесу не відбувається змішування водної фази та екстрагенту, отже при флотоекстракції не утворюються емульсії. Винятком вважаються випадки утворення емульсії водної фази в органічному шарі, проте дана емульсія є нестійкою. Слід також зауважити, що у даному

випадку рівноважний процес перенесення речовини здійснюється тільки на межі поділу фаз вода-екстрагент, а не у всьому об'ємі. Це говорить про те, що флотоекстракційний метод, на відміну від звичайної екстракції, є нерівноважним процесом та не лімілюється константою рівноваги, отже теоретично існує можливість повного видалення забруднюючої речовини.

2. Ступінь очищення водних об'єктів практично не залежить від співвідношення водної фази та екстрагенту [51], тому це дає можливість працювати з великими об'ємами забруднених стоків у співвідношенні до органічної фази як 100:1.

3. Проведення флотоекстракційного очищення не вимагає складного апаратного оформлення і керування процесом є легким. У цьому випадку відсутній контроль тиску, немає рухомих деталей та загалом обладнання є досить простим у виконанні. Це значною мірою полегшує впровадження даної технології.

4. Метод флотоекстракції потребує малі кількості органічного розчинника, що є економічно вигідним. До того ж екстракт після проведення процесу можна подавати на регенерацію для вилучення сконцентрованих компонентів для виділення органічного розчинника для повторного використання.

Якщо порівнювати флотоекстракцію зі звичайною флотацією, то вагомим недоліком даної технології є невисока продуктивність. Це є наслідком того, що для проведення процесу використовують помірну витрату газового потоку для уникнення руйнування органічного шару [52]. Для підвищення продуктивності і, відповідно, ефективності очищення доцільно зменшувати розмір бульбашок газу.

1.3.6.2 Механізм флотоекстракції

Для розуміння сутності флотоекстракційного методу необхідно дослідити механізм процесу. Відокремлюють два основні етапи процесу:

- формування малорозчинної гідрофобної сполуки у водній фазі;
- масопередача сублату в органічний шар.

Дослідження процесу масоперенесення проводилися групою вчених, котрі у своїй науковій роботі [53] розрізняють три механізми транспортування:

- 1) ненапрявлене перенесення полютанту бульбашками газового потоку;
- 2) масопередача шляхом молекулярної дифузії, спричинена виключно градієнтом концентрацій розчиненої речовини між фазами;
- 3) транспортування водної фази бульбашками газового потоку в органічну фазу.

Перший механізм залежить від питомої площі поверхні бульбашок газу, швидкості руху газового потоку та рівноваги забруднюючої речовини на межі розділу фаз газ-вода між бульбашками газу та водним середовищем. Другий механізм відносно першого є конкуруючим. Він ґрунтується на головному транспортному шляху, що є характерним для звичайної екстракції. Даний механізм залежить від градієнту активностей розчиненої речовини між фазами, коефіцієнту масопереносу розчиненої речовини з водного середовища до органічної фази та площі контакту між водною та органічною фазою. Даний процес базується на молекулярній дифузії. В порівнянні з першим механізмом, другий є більш повільним. Третій механізм ґрунтується на можливості перенесення забруднюючої речовини разом з краплями води, які транспортуються в органічний розчинник бульбашками газового потоку. В даному випадку перенесення крапель води у такий спосіб спричинює їх повернення у водну фазу. Однак ці краплі вже не включають розчинену речовину. Третій механізм зазвичай ігнорують зважаючи на два попередні, оскільки та частка води, що в такий спосіб транспортується до органічного розчинника, незначна. Рівноважний стан між водною та органічною фазою, властивий для традиційної екстракції, спостерігається лише для третього механізму [53].

Конкретизований механізм масопередачі методу флотоекстракції включає два головні етапи [54]:

- транспортування полютанту всередині та на поверхні пухирців газу;
- дифузійне транспортування речовини між рідкими фазами, спричинене внаслідок градієнту концентрацій.

Сублат, який адсорбується на поверхні бульбашок газового потоку, після руйнування пухирця може повністю розчинитися в органічному шарі. Однак це не може відбутися миттєво. Деякий час йонний асоціат буде знаходитися на межі поділу фаз вода-екстрагент у вигляді крапель води (рисунок 1.2) [55].

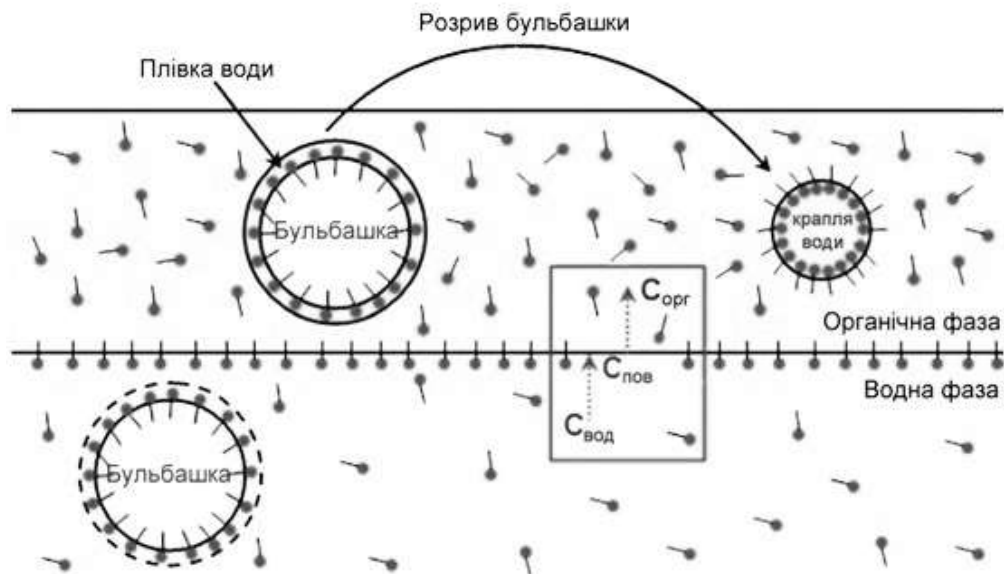


Рисунок 1.2 – Механізм процесу флотоекстракції

Масопередача бульбашок між границею поділу фаз вода-екстрагент та власне органічним шаром у флотоекстракції відрізняється від масоперенесення у процесі екстракції (фрагмент позначено прямокутником на рисунку 1.2). Під час флотоекстракційного процесу концентрація йонного асоціату на поверхні пухирця газу є більшою в порівнянні з концентрацією на межі поділу фаз вода-екстрагент. Також важливим є те, що внаслідок розриву пухирця газу його поверхня трансформується і стає частиною поверхнею поділу фаз вода-екстрагент, внаслідок чого спостерігається стрімке зменшення загальної площі поділу фаз. Кількість сконцентрованого сублату починає стрімко зростати, що спричиняє суттєве зміщення балансу розділення в сторону органічного шару. Перебіг бульбашкової масопередачі та перенесення крапель води можна поєднати в єдиний процес, внаслідок чого флотоекстракція матиме вигляд двох окремих етапів:

- масопередача пухирців газу та крапель води;

- дифузійне масоперенесення речовини між водною фазою та екстрагентом (рушійна сила – градієнт концентрацій).

Процес флотоекстракції можна представити як особливий вид рідинної екстракції, на який значний вплив має бульбашкове масоперенесення. Вплив бульбашок сприяє підвищенню концентрації сублату на межі поділу фаз.

Слід також брати до уваги різні механізми осадження частинок сублату на поверхні спливаючих бульбашок. Дана стадія є аналогічною такій самій в процесі йонної флотації, отже це дозволяє використовувати існуючі припущення. В йонній флотації виділяють 3 механізми осадження частинок сублату на поверхні спливаючих бульбашок [56]:

- 1) якщо речовина, яка підлягає флотації, розчинна і представляє собою розчинний комплекс чи іонну пару з ПАР, то у цьому випадку простежується адсорбційний механізм осадження. Інтенсивність видалення, крім всього іншого, буде істотно залежати від адсорбційної активності сублату;
- 2) якщо розміри частинок сублату знаходяться в інтервалі $10^{-3} \dots 10^{-1}$ мкм, то буде відбуватися дифузійне осадження частинок сублату на поверхні бульбашок в полі поверхневих сил. При цьому інтенсивність видалення визначатиметься характером поверхневих сил та коефіцієнтом дифузії часток;
- 3) якщо розміри частинок сублату знаходяться в інтервалі від 0,1 мкм до декількох мкм, то тут спостерігається безінерційне (гідродинамічне) осадження. В даному випадку інтенсивність процесу визначається гідродинамічними параметрами флотаційної системи за умови, якщо налипання частинок до поверхні бульбашок забезпечується поверхневими силами.

1.3.6.3 Фактори, що впливають на ефективність флотоекстракції

Флотоекстракційний процес залежить від багатьох факторів, які пов'язані з властивостями органічної та водної фаз, з операційними особливостями процесу. До таких факторів належать йонна сила, рН, концентрація та природа ПАР, природа екстрагенту, об'єм органічної фази, вихідна концентрація поллютанту,

радіус бульбашки газу, швидкість подачі газового потоку, температура, наявність сторонніх домішок, константа адсорбції.

Теоретичне моделювання процесу та виконані експериментальні дослідження свідчать про те, що одним з ключових параметрів процесу флотоекстракції є радіус бульбашок газу. При зменшенні розміру бульбашок відбувається збільшення загальної площі поверхні бульбашок. При цьому тривалість перебування бульбашок у водній фазі відповідно збільшується внаслідок зменшення швидкості їх підйому до межі розділу фаз, що спричинює збільшення константи швидкості процесу. Розмір бульбашок газу, що застосовується на практиці, зазвичай менше 100 мкм. Дане рішення цілком відповідає вимогами дотримання ламінарного режиму під час пропускання газу через водну фазу, оскільки максимально допустимим в даному випадку є діаметр бульбашок 130 мкм. В роботі [57] проводилось порівняння впливу крупних та середніх скляних фрит і їх вплив на ефективність видалення родаміну Б та метилового оранжевого. Зазначається, що фрита середнього розміру забезпечує більшу ефективність процесу флотоекстракції, оскільки у даному випадку утворюються менші бульбашки і у більшій кількості, ніж при застосуванні грубої фрити. Відповідно загальна площа згенерованих бульбашок, що утворюється у водній фазі для сталого об'єму газу, буде також більшою для фрити середнього розміру. Чим більша поверхня генерується, тим більшою є ділянка для адсорбції і, отже, більші значення вилучення полютанту.

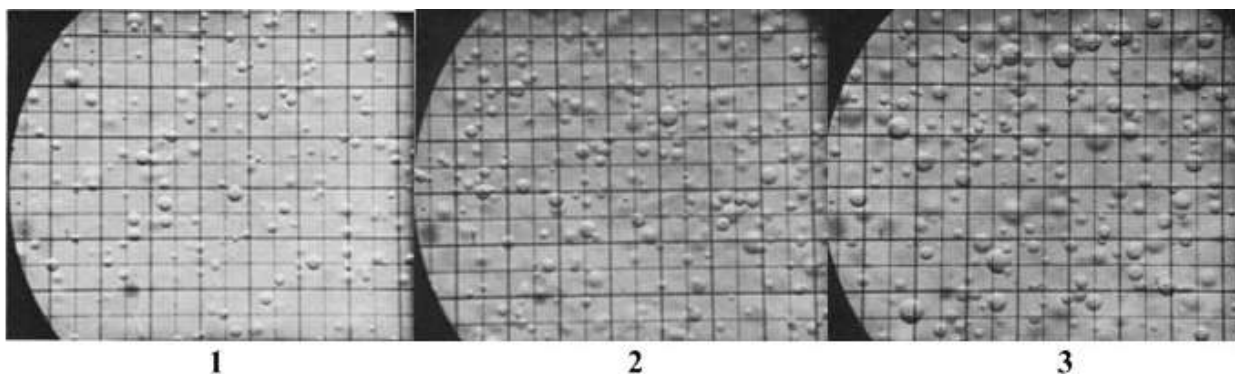
Оскільки діаметр бульбашок газу є важливим фактором процесу, то спосіб генерації цих бульбашок є також визначальним параметром флотоекстракції. Використання скляної фрити, капілярного барботеру, фільтри або ж титанового диспергатора може помітно змінити межі швидкості потоку та розміри бульбашок газового потоку, що, в свою чергу, може істотно вплинути на ефективність флотоекстракційного очищення [57, 58].

Швидкість газового потоку також є важливим параметром в процесі флотоекстракції, оскільки він призводить до значного збільшення константи швидкості процесу при збільшенні Q_a в межах значень $Q_a < 80 \text{ см}^3/\text{с}$. Проте дана

залежність не є лінійною за більших значень. Також при збільшенні швидкості подачі газу відбувається збільшення кількості бульбашок, а це призводить до збільшення площі поверхні бульбашок на одиницю об'єму газу. Слід зауважити, що збільшення швидкості газового потоку буде позитивно впливати на флотоекстракцію лише у тоді, коли розмір бульбашок залишатиметься малим.

В роботі [59] проаналізовано вплив швидкості газового потоку на процес флотоекстракції. Для цього було проведено експеримент, під час якого проводили фотографування флотоекстракційної камери під час проведення процесу за допомогою мікроскопа при різних швидкостях газового потоку (2, 6, 10 $\text{дм}^3/\text{год}$).

На рисунку 1.3 представлено фотографії бульбашок.



1 – швидкість потоку 2 $\text{дм}^3/\text{год}$; 2 – швидкість потоку 6 $\text{дм}^3/\text{год}$;

3 – швидкість потоку 10 $\text{дм}^3/\text{год}$.

Рисунок 1.3 – Бульбашки в флотоекстракційній камері.

Мікроскоп був оснащений ґратиком, який керувався в мікроскопі, Зображення цієї сітки стало частиною фотографії, як показано на рисунку 1,3, і це дає змогу оцінити діаметр бульбашок газу. Фотографування проводили протягом однієї хвилини. Кількість згенерованих бульбашок для 2, 6, 10 $\text{дм}^3/\text{год}$ становила 293, 415 та 466 відповідно і їх загальна площа змінювалась від 8,18 до 21,7 мм^2 . Згідно з отриманими результатами ефективність флотоекстракції збільшуватиметься при збільшенні швидкості газового потоку.

Вплив водної фази, що захоплюється бульбашками повітря в органічний шар розчинника. Зі збільшенням товщини плівки водного шару (d_i), константа швидкості процесу флотоекстракції збільшується. Це пояснюється тим, що

речовина, яка вилучається, виноситься захопленою рідиною з бульбашками. У цей час крапельки можуть забрати з собою речовину під час переходу назад у водну фазу. На основі моделі можна зробити висновок про те, що коли товщина плівки велика, її зростання збільшить константу швидкості, але коли $d_i < 0.001$ см, її вплив на флотоекстракцію незначний. Треба відмітити, що та кількість водної фази, яка захоплюється бульбашками є єдиною частиною водної фази, що знаходиться в істинній рівновазі з органічною фазою, у той час як увесь об'єм водної фази не є в рівновазі з органічним розчинником. Це робить флотоекстракцію динамічним нерівноважним процесом, який відрізняється від рідинної екстракції і є переважаючим.

Вплив водної фази було детально обговорено і досліджено, а також покращено попередню математичну модель розчинника [60]. У процесі утворення крапель води відбувається процес масопереносу між органічною фазою і краплями води. Концентрацію в крапельках води при t та час утворення краплі води можна описати наступним чином:

$$V_d \frac{dC}{dt} = -S_d K_1 \left(C - \frac{C_o}{K_{ow}} \right) \quad (1.1)$$

У формулі (1.1), "-" являє собою процес субтрансферної передачі від крапель води до органічної фази; V_d – об'єм крапель води, що повертаються у водну фазу; C – флотоекстракційна концентрація у краплях води при t ; S_d – середня площа масопереносу між органічною фазою і краплею води в зростаючому процесі краплі води; K_1 – коефіцієнт масопереносу водної фази; C_o – флотоекстракційна концентрація в органічній фазі; K_{ow} являє собою неперервну константу розділу між органічною фазою і водною фазою.

Рівняння (1.1) можна легко інтегрувати за допомогою C і t до рівняння (1.2), де початкова умова $C = C_w$ при $t = 0$, а остаточна умова $C = C_d$ при $t = t_d$. C_w – флотоекстракційна концентрація у водній фазі; C_d – це знижена концентрація у крапельках води, що повертається у водну фазу, t_d – час перебування крапель води.

$$C_d = e^{-\left(\frac{S_d K_1}{V_d}\right)t_d} C_w + \left(1 - e^{-\left(\frac{S_d K_1}{V_d}\right)t_d}\right) \frac{C_o}{K_{ow}} \quad (1.2)$$

У процесі флотоекстракції існує загальний флотоекстракційний масовий баланс між водною фазою і органічною фазою.

$$C_0 = \frac{V_w C_{wi} - V_w C_w}{V_o} \quad (1.3)$$

У формулі (1.3), C_{wi} – водна початкова концентрація сульфату, V_w – об'єм водної фази; V_o – об'єм органічної фази.

При заміні рівняння (1.3) у формулу (1.2):

$$C_d = \left[e^{-\left(\frac{S_d K_1}{V_d}\right) t_d} - \frac{V_w}{V_o K_{ow}} \left(1 - e^{-\left(\frac{S_d K_1}{V_d}\right) t_d} \right) \right] C_w + \left(1 - e^{-\left(\frac{S_d K_1}{V_d}\right) t_d} \right) \frac{C_{wi} V_w}{V_o K_{ow}} \quad (1.4)$$

Для того, щоб обчислити знижену концентрацію у водних крапельках, що повертаються у водну фазу, треба фіксувати t_d , V_d і S_d . У реальному процесі флотоекстракції формування і повернення крапель води можна вважати динамічною рівновагою, тому t_d можна отримати шляхом:

$$V_d = t_d Q_a d_i \frac{3}{a} \quad (1.5)$$

де Q_a – швидкість повітряного потоку при 1 атм; a – радіус бульбашки, що перетинає водно-органічну поверхню.

Флотоекстракційна концентрація попередніх робіт [62,63] у краплях води призводить до зниження концентрації у самих краплях води. У цій роботі знижується концентрація в крапельках води з процесом флотоекстракції; у попередній роботі передбачалося, що концентрація в крапельках води в рівновазі з органічною фазою, коли краплі води повертаються у водну фазу. Очевидно, що попередня гіпотеза рівноваги порушила реальний стан.

При заміні рівняння (1.5) у формулу (1.4), отримаємо:

$$C_d = \left[e^{-\left(\frac{a S_d K_1}{3 Q_a d_i}\right)} - \frac{V_w}{V_o K_{ow}} \left(1 - e^{-\left(\frac{a S_d K_1}{3 Q_a d_i}\right)} \right) \right] C_w + \left(1 - e^{-\left(\frac{a S_d K_1}{3 Q_a d_i}\right)} \right) \frac{C_{wi} V_w}{V_o K_{ow}} \quad (1.6)$$

Оскільки водяні краплі не мають правильної форми, S_d повинна бути середньою площею масопереносу між органічною фазою і краплею води в зростаючому процесі краплі води.

За формулою (1.6) змодельована флотоекстракційна концентрація у краплях води і порівняна з попередньою роботою [51]. Доведено, що знижена

концентрація у крапельках води не може бути в рівновазі з органічною фазою, коли краплі води повертаються у водну фазу. Результат моделювання також показав, що знижена концентрація у крапельках води не може бути в рівновазі з органічною фазою, коли краплі води повертаються у водну фазу. Отже, $Q_a((3/a) d_i) C_o / K_{ow}$ в попередній моделі [51,52] слід замінити $Q_a((3a) d_i) C_d$, а вдосконалена модель може бути описана з наступним:

$$V_w \frac{dC_w}{dt} = -Q_a \left(\frac{3}{a} K_a + \frac{3}{a} d_i \right) C_w - \pi r_c^2 K_1 \left(C_w - \frac{C_o}{K_{ow}} \right) + Q_a \frac{3}{a} d_i \left\{ \left[e^{-\left(\frac{aS_d K_1}{3Q_a d_1} \right)} - \frac{V_w}{V_o K_{ow}} \left(1 - e^{-\left(\frac{aS_d K_1}{3Q_a d_1} \right)} \right) \right] C_w + \left(1 - e^{-\left(\frac{aS_d K_1}{3Q_a d_1} \right)} \right) \frac{C_{wi} V_w}{V_o K_{ow}} \right\} \quad (1.7)$$

Всі параметри в удосконаленій математичній моделі були такими ж, як і попередня модель [51,52], за винятком S_d , середня площа масопереносу між органічною фазою і краплею води в зростаючому процесі краплі води.

Вплив коефіцієнту масопередачі. В загальному випадку процес флотоекстракції підпорядковується кінетиці першого порядку. Константа швидкості збільшується відповідно до збільшення молекулярної дифузії зі збільшенням коефіцієнту масопередачі. При великих значеннях константа швидкості, залежність $\ln(C_o/C) - t$ не є лінійною [61]. Це пояснюється переважанням молекулярно-дифузійного переносу над переносом за допомогою бульбашок. Тобто процес наближається до процесу рідинної екстракції. Коли значення константи швидкості велике, ефективність процесу флотоекстракції дорівнює ефективності екстракції, масоперенесення за рахунок молекулярної дифузії домінує у всьому процесі. Процес стає практично ідентичним процесу екстракції, що призводить до виникнення рівноваги.

Вплив об'єму органічної фази (V_o) та коефіцієнту розподілу водної та органічної фаз (K_{ow}). Під час флотоекстракції ($K_{ow} = 400-6400$) константа швидкості не залежить від K_{ow} , у той час як K_{ow} – найважливіший параметр рідинної екстракції. Існуюча модель вказує на наявність значної різниці в механізмах обох процесів. При флотоекстракції об'єм органічної фази не має впливу на константу швидкості процесу. Це є однією з найважливіших переваг флотоекстракції над екстракцією.

Загалом більша частина забруднювача переноситься з водної фази в органічну саме за рахунок бульбашок газу, що перетинають межу поділу фаз і виносять поллютант в екстрагент. В цьому випадку кількість перенесеного поллютанта повинна напряду залежати від кількості газу, що перетинає цю границю, а не від кількостей фаз. Однак важливим зауваженням є те, що у випадку, коли об'єм екстрагенту занадто малий, на межі поділу фаз буде спостерігатися розрив навіть при незначній витраті газового потоку, що спричинить пониження ефективності флотоекстракції. Почне відбуватися зворотнє масоперенесення забруднювача з органічної фази назад у водну.

Тому під час планування досліжу обидва параметри – витрата газу та об'єм органічної фази повинні бути обрані таким чином, щоб руйнування шару екстрагенту було мінімальним.

Дуже важливим параметром процесу є рН розчину, оскільки це визначає наявність частинок, які братимуть участь у флотоекстракції. Зміна рН може призвести до зміни заряду колігенда внаслідок гідролізу, утворення інших комплексів і утворення нерозчинного осаду.

Вплив температури змінюється залежно від системи. Зменшення або збільшення ефективності вилучення поллютанту може бути пояснено тим, що адсорбція є процесом, залежним від температури. В загальному, адсорбція на бульбашках є екзотермічним процесом, тому зменшення температури призводить до підвищення концентрації поверхнево-активної речовини та до збільшення ефективності. Проте слід зазначити, при пониженні температури має місце зростання поверхневого натягу водної та органічної фаз. Збільшення поверхневого натягу екстрагенту може ускладнити процес перетину межі поділу фаз бульбашками, що призводить до погіршення масоперенесення сублату. Також при пониженні температури зменшується розчинність реагентів, внаслідок чого може відбуватися неповне утворення йонного асоціату, що призведе до погіршення ефективності флотоекстракції.

Міжфазний натяг між водною і органічною фазами також є вагомим фактором. У випадку, коли бульбашка газу стикається з великим поверхневим

натягом, вона буде коалесценувати з іншими бульбашками, що досягли поверхні. Внаслідок цього відбувається зменшення площі поверхні бульбашок на одиницю об'єму газу, що перетинає межу поділу фаз. Через це ступінь видалення поллютнту значною мірою зменшиться. Окрім низького поверхневого натягу екстрагент обов'язково повинен мати низьку розчинність у водному середовищі, проте розчинність речовини, яка видаляється, повинна бути щонайбільшою.

Вплив ПАР та константи адсорбції (K_a). Відомим є те, що ПАР можуть легко формувати мономолекулярні шари на межі поділу рідина-газ, і що ці шари можуть значно змінювати природу межі поділу фаз. Через це поверхнево-активні речовини досить часто застосовуються в якості колекторів у процесі флотоекстракції. Ключовим процесом у флотоекстракції ПАР є адсорбція, що описується рівнянням адсорбції за Ленгмюром:

$$\Gamma = K_a \cdot C,$$

де Γ – кількість адсорбованої речовини, K_a – константа адсорбції, C – кількість речовини в водній фазі.

При збільшенні K_a константа швидкості процесу значною мірою збільшується. Це вказує на те, що чим більше значення K_a , тим легше проходить адсорбція на бульбашках газу.

Ще одним суттєвим параметром є концентрація ПАР. Поверхнево-активна речовина обумовлює пониження поверхневого натягу водної фази. Відповідно це є причиною зменшення розміру бульбашок газового потоку, а це, в свою чергу, обумовлює збільшення площі поверхні на одиницю об'єму газу, що в достатній мірі компенсує вплив зменшення коефіцієнту масопередачі. До того ж зменшення поверхневого натягу на межі поділу водної фази та екстрагенту сприяє перетину границі бульбашкою газу без коалесценції. Даний процес сприяє підвищенню ефективності флотоекстракції.

Проте у разі занадто високих концентрацій надлишок ПАР буде спричиняти конкуренцію за місце на поверхні бульбашки газу, і навіть тоді, коли ККМ буде досягнута, є можливість, що агрегати молекул поверхнево-активної речовини будуть «вловлювати» гідрофобні молекули в середину своєї

гідрофобної частини. До того ж, висока концентрація ПАР може призвести до утворення значної кількості піни у верхній частині флотоекстракційної колонки.

З математичної моделі та аналізу багатьох факторів встановлено, що ключовими параметрами, які здатні суттєво впливати на ефективність флотоекстракції, є розмір бульбашок та витрата газового потоку; константа адсорбції та коефіцієнт молекулярної дифузії теж мають вагоме значення. А такі параметри як об'єм органічної фази, радіус флотоекстракційної колонки, коефіцієнт розподілу між водною та органічною фазами в певних межах не впливають на ефективність флотоекстракції. Це вказує на основну відмінність флотоекстракції від традиційної екстракції.

2 ОБ'ЄКТ, МЕТОДИ ТА МЕТОДИКИ ДОСЛІДЖЕННЯ

2.1 Об'єкт дослідження

Вивчення та дослідження процесу флотоекстракції проводилося на прикладі модельних розчинів барвників активного яскраво-червоного 5СХ та активного яскраво-блакитного КХ.

Активними називають барвники, що вступають в процесі фарбування в міцний ковалентний зв'язок з волокном. Завдяки хімічному зв'язку, при якому барвник стає частиною макромолекул волокна, забарвлення активними барвниками стійке до прання та інших мокрих обробок, а також до тертя і дії розчинників, що застосовуються в процесі хімічного очищення одягу.

Завдяки високій стійкості і яскравості активні барвники знайшли широке застосування у друку і фарбуванні целюлозних волокон, натурального шовку та вовни, в меншій мірі – поліамідного волокна. Більшу частину активних барвників складають азобарвники.

Для активних барвників характерна присутність особливо реакційних груп, за допомогою яких вони в процесі фарбування вступають в реакцію з OH , NH_2 і іншими групами волокон. Нижче наведено структурні формули барвників:

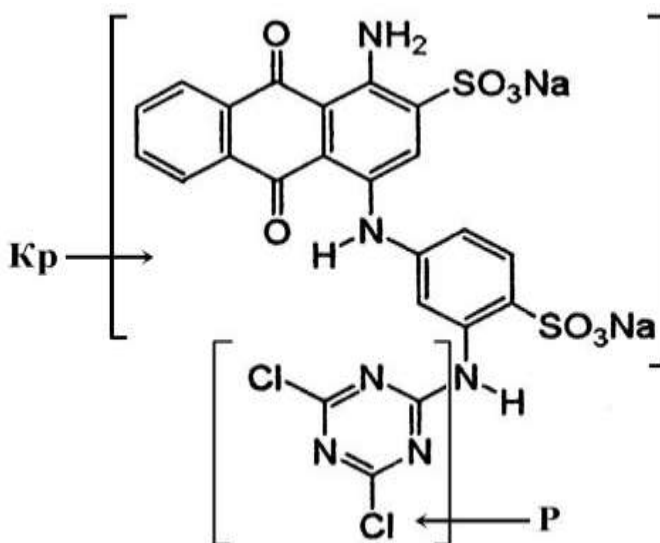


Рисунок 2.1 – Структурна формула барвника активного яскраво-блакитного КХ

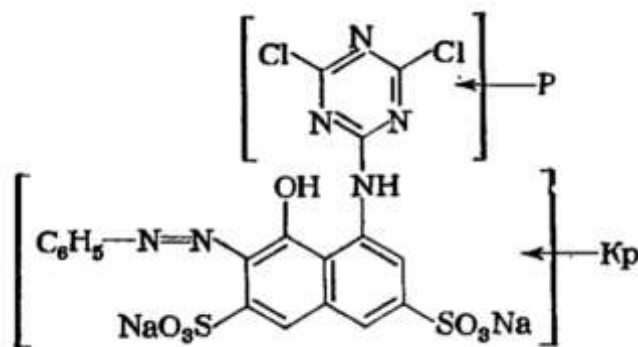


Рисунок 2.2 – Структурна формула барвника активного яскраво-червоного 5CX

У молекулах активних барвників розрізняють дві головні частини (взяті в обох формулах барвників в квадратні дужки і позначені Кр і Р). Кр – частина молекули, від якої залежить колір барвника; її називають хромофорною системою, Р – реакційна група, завдяки якій активний барвник зв'язується з волокном. Висока реакційна здатність барвника обумовлена наявністю в гетероциклічному триазиновому кільці (реакційній групі) атомів азоту, зв'язаних з карбоном подвійними зв'язками, що відтягують електронну гуситину від атомів вуглецю. Атоми хлору також відтягують електрони [62].

Активний яскраво-червоний 5CX та активний яскраво-блакитний КХ належать до дихлортриазинових активних барвників, вони містять в якості реакційної системи угруповання симетричного триазина і двох рухомих атомів хлору. Реакція барвників з волокном здійснюється за рахунок рухомого атома хлору; триазинове кільце активує атоми хлору, робить їх більш рухливими. Висока реакційна здатність дихлортриазинових барвників дозволяє фарбувати ними целюлозні волокна в м'яких умовах вже на холоді (звідси буква Х в назві – холодний). Однак в друкованих фарбах, що містять луг, дихлортриазинові барвники досить стійкі внаслідок гідролізу [62]:



Після заміни одного з атомів хлору на гідроксил реакційна здатність барвників майже повністю зникає, внаслідок перетворення лактимної форми хлоргідрокситриазинів в лактамну.

Активні барвники в процесі фарбування реагують не тільки з волокном, але і частково з водою (гідроліз). В результаті цієї побічної реакції, в яку, в залежності від будови барвника і способу забарвлення, вступає 10-40% барвника, утворюється гідролізований барвник. Гідролізований барвник утримується на волокні неміцно – тільки силами адсорбції. Для отримання високої стійкості забарвлень гідролізована сполука повинна бути вилучена з пофарбованого матеріалу посиленням промиванням. Ця операція вимагає додаткових витрат на текстильних підприємствах [62].


2.2 Фотометричний метод аналізу

Молекулярна абсорбційна спектроскопія ґрунтується на поглинанні електромагнітного випромінювання речовинами. Випромінювання складається із потоку дискретних частинок – фотонів. Фотон – матеріальна частинка з визначеною масою руху m та імпульсом, що відхиляється від прямолінійного шляху під дією сили тяжіння, але, на відміну від інших матеріальних тіл, рухається лише зі швидкістю світла. В стані спокою маса фотона дорівнює нулю – в спокої фотон не існує. Кожен фотон несе порцію енергії, котру прийнято називати квантом:

$$E = m \cdot c^2 = h \cdot \nu = \frac{c \cdot h}{\lambda}, \quad (2.1)$$

де m – маса фотона на стадії руху; c – швидкість світла, м/с; h – стала Планка, $h = 4 \cdot 10^{-15} \text{ еВ} \cdot \text{с} = 6,625 \cdot 10^{-34} \text{ Дж} \cdot \text{с}$; ν – частота, Гц.

Групу атомів, яка надає молекулі здатність поглинати ближню УФ чи видиму частини спектра, називають хромофорами. До найпоширеніших хромофор відносять групи, що містять π -зв'язки, атоми з неподіленою парою електронів,

систему спряжених подвійних зв'язків: $>C=O$; $-N=O$; $>S=O$; $-N=N$; ; $>C=C-C=C<$.

В молекулах речовин присутні також атоми чи групи атомів, котрі не беруть участі у переходах, але впливають на поглинання хромофора, їх називають ауксохромами (наприклад, галогеніди, гідроксиди). Вплив ауксохромів полягає у зсуві смуги поглинання хромофору чи зміни її інтенсивності. Зсув у більш короткохвильову область називається гіпсохромним, а у більш довгохвильову – батохромним.

Залежно від фотонів, що поглинаються, розрізняють спектроскопію у видимій, ультрафіолетовій, інфрачервоній, мікрохвильовій та рентгенівській областях. Спектроскопію у видимій (400...780 нм) і УФ-областях (200...400 нм) традиційно прийнято називати спектрофотометрією.

Енергія фотонів в цих областях спектру достатня для переходів електронів в молекулі з одного енергетичного рівня на інший. При цьому молекули речовини переходять з основного до енергетично збудженого стану, тобто зі стану з мінімальною енергією E_0 у стан з більш високою енергією E_1 . У збудженому стані молекули знаходяться, як правило, недовго ($10^{-9}...10^{-8}$ с); надалі електрони самочинно переходять на більш низький енергетичний рівень чи на рівень основного енергетичного стану.

Електронні переходи, викликані поглинанням строго визначених квантів світлової енергії, характеризуються наявністю строго визначених смуг поглинання в електронних спектрах поглинаючих молекул. Причому поглинання світла відбувається тільки в тому випадку, коли енергія кванта, що поглинається, збігається з різницею енергій ΔE між квантовими енергетичними рівнями в кінцевому (E_1) і початковому (E_0) станах поглинаючої молекули:

$$\Delta E = E_1 - E_0 = h\nu, \quad (2.2)$$

де h – постійна Планка ($h = 6,625 \cdot 10^{-34}$ Дж·с); ν – частота випромінювання, що поглинається, s^{-1} або Гц.

Основний внесок у зміну енергії молекули вносить електронний перехід, але у молекули чисто електронний перехід неможливий – він супроводжується зміною коливальної і обертальної енергій. Тому молекулярний спектр поглинання складається з безлічі спектральних ліній. Лінії з близькою енергією зливаються в одну смугу поглинання. Під час повернення у вихідний стан молекула зазвичай втрачає поглинену енергію у вигляді теплоти, рідше – у вигляді випромінювання. Оскільки збуджених молекул, у порівнянні з їх загальним числом, менше, виділена теплота не впливає на стан досліджуваної системи. Кількісно поглинання описується законами Бугера-Ламберта-Бера і адитивності.

Закон Бугера-Ламберта-Бера: кількість електромагнітного випромінювання, поглиненого розчином, пропорційна концентрації поглинаючих частинок і товщині шару розчину. Математичний вираз його наступний:

$$\lg \frac{I_0}{I} = a \cdot c \cdot l, \quad (2.3)$$

де I_0 – інтенсивність потоку монохроматичного випромінювання на вході; I – інтенсивність вихідного потоку монохроматичного випромінювання; a – коефіцієнт поглинання; c – концентрація частинок в розчині, що поглинають випромінювання; l – товщина розчину.

В експоненціальній формі рівняння (2.3) матиме вигляд:

$$I_1 = I_0 \cdot 10^{-a \cdot c \cdot l}. \quad (2.4)$$

В кількісному аналізі зазвичай концентрація виражається в моль/дм³, а товщина шару в см, тоді a називають молярним коефіцієнтом поглинання і позначають ε . Дана величина відображає здатність речовини поглинати світло, не є безмежною і визначається будовою молекули. Величину $\lg \frac{I_0}{I}$ називають оптичною густиною і позначають A . Тому вираз (2.4) можна записати наступним чином:

$$A = \varepsilon \cdot c \cdot l. \quad (2.5)$$

Оптична густина є екстенсивною властивістю речовини. Закон адитивності полягає в тому, що оптична густина суміші речовин дорівнює сумі оптичних

густин кожної з них. Це є справедливим при умові підпорядкування кожної речовини закону Бугера-Ламберта-Бера і відсутності хімічних взаємодій між ними. Тому, для суміші m речовин при одній і тій же довжині хвилі, записують:

$$A = \varepsilon_1 \cdot c_1 \cdot l + \varepsilon_2 \cdot c_2 \cdot l + \dots + \varepsilon_m \cdot c_m \cdot l. \quad (2.6)$$

Оптичну густину розчинів активного яскраво-червоного 5СХ та активного яскраво-блакитного КХ визначали в кюветі товщиною 1 см при довжинах хвиль 530 та 594 нм відповідно. Вимірювання проводили за допомогою однопроменевого скануючого спектрофотометра Portlab 501, технічні характеристики якого приведено у таблиці 2.1.

Таблиця 2.1 – Технічні характеристики приладу Portlab 501[71]

Параметр		Характеристики
Спектральний діапазон довжин хвиль		320...1000 нм
Крок встановлення довжини хвилі		1 нм
Ширина виділяемого спектрального інтервалу		8 нм
Фотометричний діапазон	пропускання	0...199,9 %
	поглинання	-0,3...1,999
	концентрація	-300...1999
Фотометрична точність		± 1
Одиниці вимірювання концентрації		ppm, мкг/л, мг/л, М, %, бланк
Джерело випромінювання		вольфрамова / галогенова лампа
Монохроматор		дифракційна решітка
Детектор		фотодіод
Виведення даних		аналогове / RS-232
Електроживлення / потужність		115/230 В, 50/60 Гц / 50 Вт
Габарити		350x272x160 мм
Маса		6 кг

Концентрації ГПБ, утворених сублатів ГПБ+АЯЧ та ГПБ+АЯБ визначали в діапазоні довжин хвиль 200...600 нм у кюветі товщиною 0,2 та 1 см за допомогою

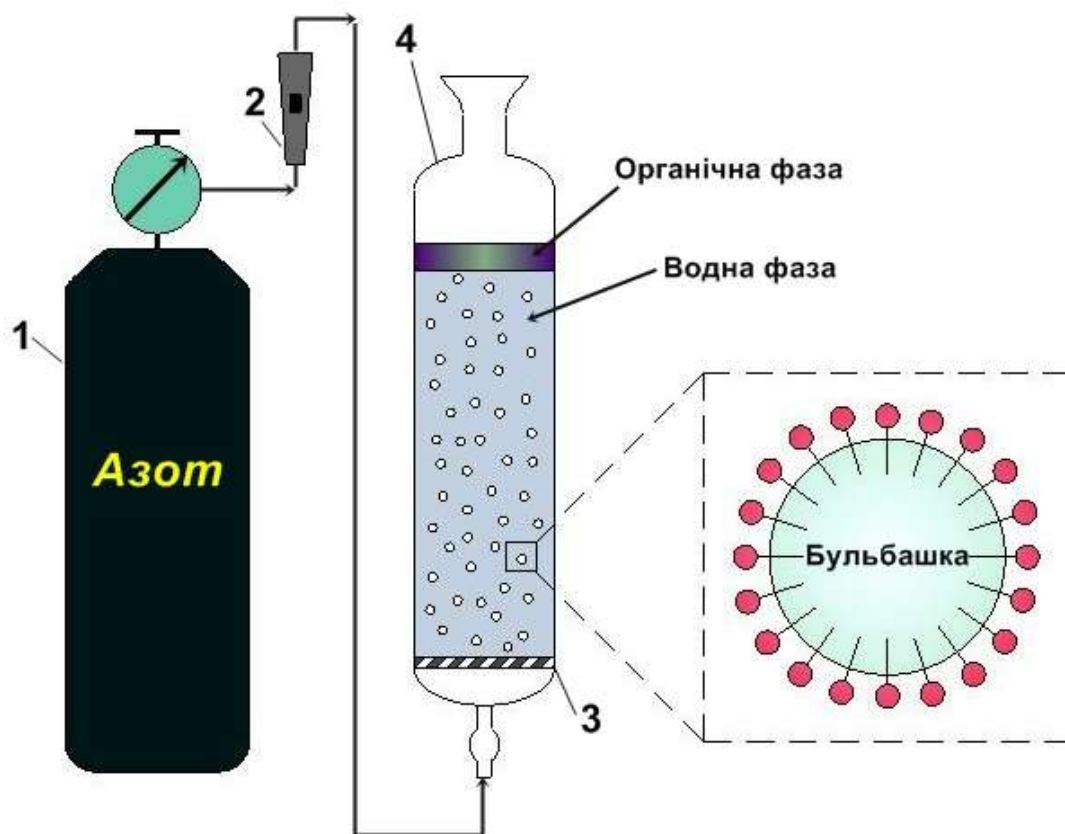
двопроменевого спектрофотометра Specord M40, технічні характеристики якого приведено у таблиці 2.2.

Таблиця 2.2 – Технічні характеристики Specord M40 [72,73]

Параметр	Характеристики
Спектральний діапазон	54000...11000 см^{-1}
Тип	двопроменевий
Оптика	Подвійний монохроматор для УФ-діапазону
	Попередній монохроматор: дифракційна решітка 1302 штрихів/мм
Оптика	Основний монохроматор: дифракційна решітка 1302 штрихів/мм
	Монохроматор для видимого діпазону: дифракційна решітка 651 штрихів/мм
	Фільтри: Інтерферентні фільтри: : 31000... 25000 см^{-1}
	Кольорове скло WK 36: 25000 ... 19500 см^{-1}
	Кольорове скло GA 48: 19500 - 14000 см^{-1}
	Кольорове скло RA 67: 14000 - 11000 см^{-1}
Джерело випромінювання	Дейтерієва лампа D2E – УФ діапазон
	Галогенова лампа 6В 20Вт – видимий діапазон (попереднє вирівнювання)
Детектор	Фотомножник
Точність хвильового числа	3 см^{-1} (0.25 нм) для 11000 см^{-1} 10 см^{-1} (0.03 нм) для 54000 см^{-1}
Відтворюваність хвильового числа	5 см^{-1} (0.02 нм) для 54000 см^{-1} 1.5 см^{-1} (0.1 нм) для 11000 см^{-1}
Фотометрична точність	0.005 при E=1 (20000 см^{-1} , час інтег.=10 с, G=5)
Розсіювання світла	<0.01% для 45 454 см^{-1} (220 нм) (1% розчин NaI)

2.3 Опис експериментальної установки

Процес флотоекстракції проводився на лабораторній установці, зображеній на рисунку 2.3. Для проведення процесу використано скляну колонку. До нижньої частини колонки було під'єднано фільтр Шотта, через який у колонку поступав газ (азот). Контроль витрати газу проводився ротаметром. Відбір проби для проведення аналізу здійснювався піпеткою з верхньої частини колонки.



1 – баллон, 2 – ротаметр, 3 – флотоекстракційна колонка, 4 – фільтр Шотта

Рисунок 2.3 – Схема експериментальної установки

Робочі параметри процесу флотоекстракції:

- діаметр колонки – $25 \div 35$ мм;
- газ – азот;
- витрата газу – $65 \div 90$ см³/хв;
- робочий об'єм колонки – $100 \div 300$ см³;
- об'єм органічної фази – $2 \div 10$ см³;

- тривалість проведення процесу – $1 \div 25$ хв.

2.4 Реактиви та робочі розчини

Моделльні розчини барвників активний яскраво-червоний 5 СХ та активний яскраво-блакитний КХ концентрацією 5-50 мг/дм³ готували зі стандартного розчину концентрацією 1 г/дм³.

В якості збирачів було використано наступні ПАР:

- гексадецилпіридиній бромід ($C_{21}H_{38}BrN$) з концентрацією 0,00325 моль/дм³;
- гексадецилтриметиламоній бромід ($C_{19}H_{42}BrN$) з концентрацією 0,00325 моль/дм³.

Екстрагент: ундециловий спирт, октанол, гексанол, бутанол, ізобутиловий спирт, ізоаміловий спирт, гептан, ізооктан, ізоамілацетат.

Корегування рН проводили розчинами лугу NaOH з концентрацією 0,1 моль/дм³ та кислоти HCl з концентрацією 0,1 моль/дм³.

2.5 Методика проведення експериментальних досліджень

Концентрація модельних робочих розчинів барвників активного яскраво-червоного 5 СХ та активного яскраво-блакитного КХ становила 5, 10, 15, 20 і 50 мг/дм³. Для їх приготування стандартний робочий розчин барвника концентрацією 1 г/дм³ в необхідній кількості переносили в мірну колбу і доводили бідистильованою водою до мітки. Потім відбирали певний об'єм модельного розчину і додавали до нього розраховану кількість збирача для встановлення необхідного співвідношення барвник:ПАР. За необхідності здійснювали корегування рН розчинами лугу NaOH з концентрацією 0,1 моль/дм³ та кислоти HCl з концентрацією 0,1 моль/дм³. Далі готовий розчин кількісно переносили у флотоекстракційну колонку і додавали органічний розчинник (переважно ізоаміловий спирт). З балона подавали азот у колонку. Контроль витрати газу здійснювали за допомогою ротаметра. Процес флотоекстракційного видалення

активного яскраво-червоного 5 СХ та активного яскраво-блакитного КХ проводили протягом встановленого часу ($1 \div 25$ хв). Після завершення процесу проводився відбір аліквоти очищеного розчину та аналіз залишкової концентрації барвників.

3 РЕЗУЛЬТАТИ ТА АНАЛІЗ ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНИХ ДОСЛІДЖЕНЬ

3.1 Активний яскраво-червоний 5СХ

3.1.1 Підбір збирача

При підборі збирача повинна виконуватися основна задача флотоекстракції – нейтралізація заряду катіона чи аніона відповідними іоногенними ПАР. Так для флотоекстракції полютанту у вигляді катіона обирають аніонні ПАР, а для аніонної форми – катіонні. При цьому поверхнево-активна речовина повинна володіти гідрофобними властивостями та утворювати з полютантом сублат – малорозчинну гідрофобну сполуку. Гідрофобний комплекс взаємодіє з бульбашками газу (азоту), підіймається до границі поділу фаз «вода-екстрагент» і розчиняється в органічній фазі.

Активний яскраво-червоний 5СХ у водних розчинах перебуває в аніонній формі. Для утворення йонного асоціату слід використовувати протилежно заряджені ПАР. Для дослідження обрано гексадецилтриметиламоній бромід (ГТАБ) та гексадецилпіридиній бромід (ГПБ). Результати наведені на рисунку 3.1.

Умови експерименту:

- екстрагент – ізоаміловий спирт;
- рН 6;
- тривалість процесу – 10 хв;
- $d_{\text{пор}} - 40 \text{ мкм}$;
- витрата газу – $127 \text{ см}^3/\text{хв}$.

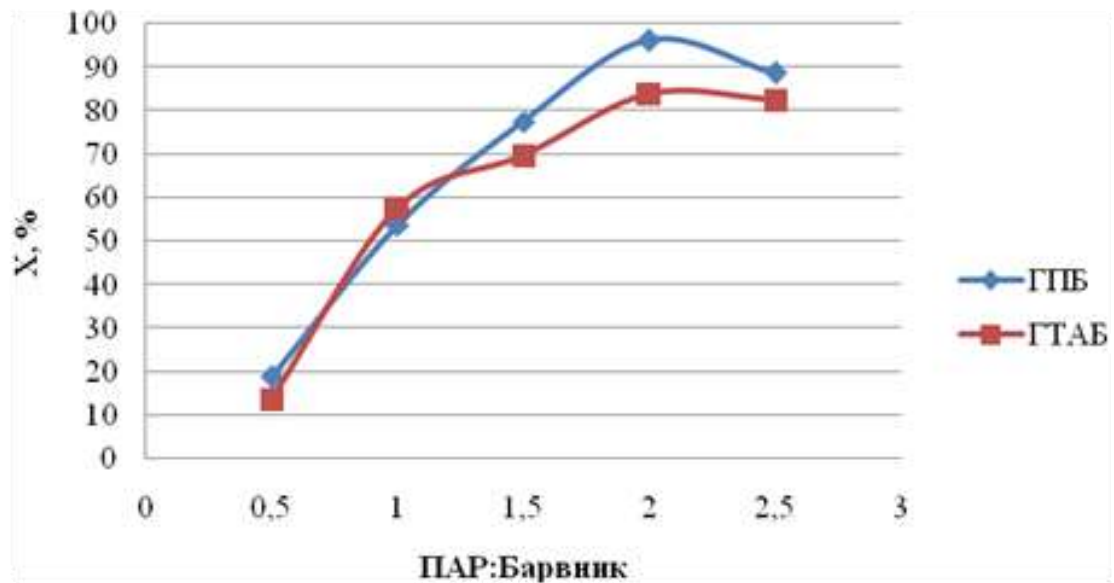


Рисунок 3.1 – Залежність ступеня вилучення активного яскраво-червоного 5СХ від співвідношення ПАР:барвник.

Помітно, що при використанні ГПБ досягаються більші ступені видалення активного яскраво-червоного 5СХ з води. Тому саме цей збирач був обраний в якості ПАР для даного 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. Дослідження проводились для співвідношень 1:0,5; 1:1; 1:1,5; 1:2; 1:2,5. Результати представлені на рисунку 3.2.

Умови експерименту:

- екстрагент – ізоаміловий спирт;
- рН 6;
- ПАР – ГПБ;
- $d_{\text{пор}} - 40 \text{ мкм}$;
- витрата газу – $127 \text{ см}^3/\text{хв}$.

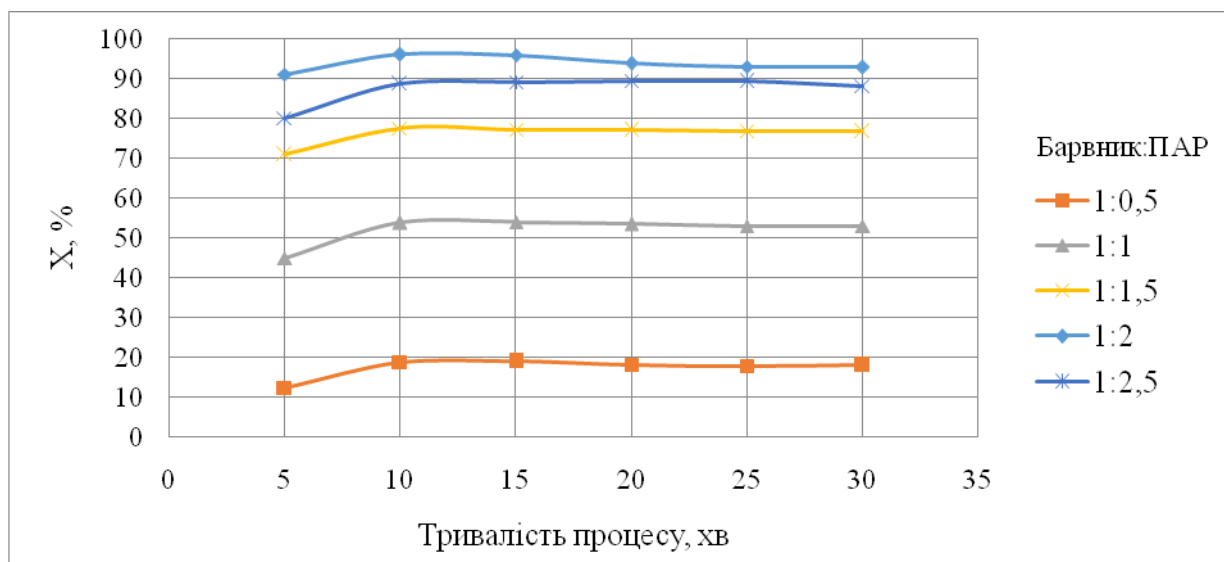


Рисунок 3.2 – Зміна ступеня видалення активного яскраво-червоного 5СХ в часі в залежності від співвідношення барвник:ГПБ.

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 броміду. Обране співвідношення забезпечує до 96% видалення барвника вже за 10 хв. При використанні менших молярних співвідношень ефективність видалення полютанту нижча. Це можна пояснити тим, що відбувається неповне формування йонного асоціату барвник:ПАР через нестачу збирача. Проте у випадку, коли надлишок ПАР в 2,5 рази більший, ступінь видалення також знижується, оскільки спостерігається конкуренція надлишкової кількості збирача з гідрофобним комплексом барвник:ПАР за місце на бульбашці газу. Надлишкова кількість ПАР також спричиняє емульгування ізоамілового спирту, внаслідок чого су блат з органічної фази частково повертається назад у водну, і, як наслідок, відбувається повторне забруднення [56].

3.1.2 Підбір екстрагенту

При підборі органічної фази важливе значення мають 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 даній роботі досліджувався вплив природи органічної фази на ефективність флотоекстракції з таким екстрагентами:

- полярні: ундециловий спирт, октанол, гексанол, бутанол, ізобутиловий спирт, ізоаміловий спирт;
- неполярні: гептан, ізооктан;
- ефір: ізоамілацетат.

Результати показано на рисунку 3.3.

Умови експерименту:

- рН 6;
- ПАР – ГПБ;
- $d_{\text{пор}} - 40$ мкм;
- витрата газу – $127 \text{ см}^3/\text{хв}$.

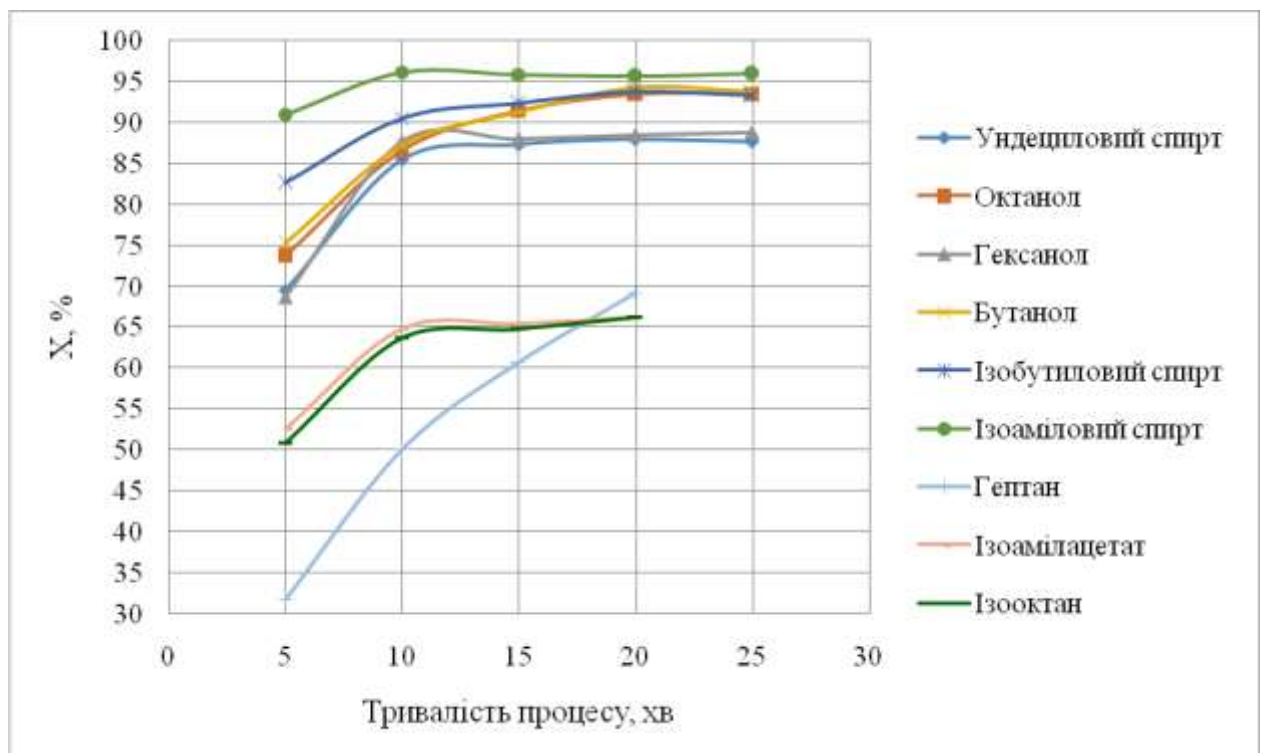


Рисунок 3.3 – Зміна ступеня видалення активного яскраво-червоного 5СХ в часі в залежності від екстрагенту.

Загалом при використанні полярних розчинників у якості екстрагенту спостерігаються високі ступені видалення барвника в порівнянні з гептаном, ізookтаном та ізоамілацетатом, тобто комплекс АЯЧ-ГПБ погано розчинний в неполярних розчинниках та ефірах. Також слід зазначити, що впродовж процесу очищення при використанні останніх відбувається піноутворення над органічним шаром, що є недопустимим при флотоекстракції.

Помітна тенденція, відповідно до якої використання спиртів нормальної будови показує нижчі результати в порівнянні з ізосполуками. Це, ймовірно, пов'язане з просторовою структурою екстрагентів – спирти нерозгалуженої структури гірше утримують порівняно великий за розміром сублат. Це підтверджується експериментально – ефективність видалення активного яскраво-червоного 5СХ при застосуванні ізоамілового та ізобутилового спиртів найвища – 96 та 90 % відповідно.

Бутанол та ізобутанол є недоцільним для екстрагування сублату, адже дані спирти досить добре розчиняються у воді ($S_{\text{бут.}} = 7,9 \text{ г/100 см}^3 \text{ H}_2\text{O}$; $S_{\text{ізобут.}} = 8,5 \text{ г/100 см}^3 \text{ H}_2\text{O}$) за рахунок достатньо сильної поляризованості їх молекул, зумовленої ОН-групою, що робить їх не придатними для використання в якості екстрагентів при очищенні води методом флотоекстракції.

Отже, 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 даного органічного шару, тому найкраще розчиняється саме в ньому.

3.1.3 Залежність ступеню видалення барвника від тривалості процесу

Досліджено ефективність видалення барвника активний яскраво-червоний 5СХ в залежності від тривалості процесу. Досліди проводились в інтервалі часу 1-25хвилин. Результати представлені на рисунку 3.4.

Умови експерименту:

- рН 6;
- ПАР – ГПБ;
- екстрагент – ізоаміловий спирт;
- $d_{\text{пор}} - 40$ мкм;
- витрата газу – $127 \text{ см}^3/\text{хв}$.

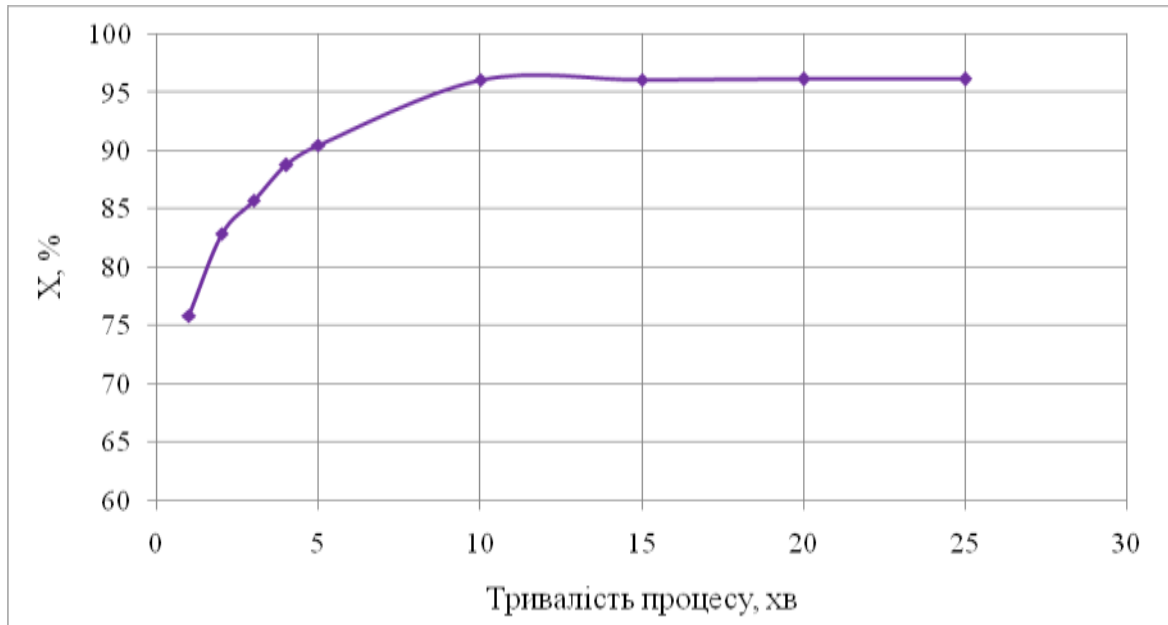


Рисунок 3.4 – Зміна ступеня видалення активного яскраво-червоного 5СХ у часі.

З наведеної залежності видно, що більше 75 % барвника видаляється вже за першу хвилину флотоекстрагування. В інтервалі часу 1-10 хвилин відбувається інтенсивне очищення і, відповідно, ступінь видалення активного яскраво-червоного 5СХ різко зростає. Рациональний час проведення процесу – 10 хвилин, це забезпечує понад 96 % вилучення полютанту. При подальшому продовженні флотоекстракції ефективність видалення барвника не змінюється.

3.1.4 Вплив розміру бульбашок газу на ступінь вилучення барвника

Розмір бульбашок газу є одним з ключових параметрів процесу флотоекстракції. В серії експериментів досліджувався вплив розмірів пор фільтра Шотта на ефективність видалення активного яскраво-червоного 5СХ в часі.

Досліджуваний діаметр пор фільтрів – 40, 100 і 160 мкм. Результати досліджень наведені на рисунку 3.5.

Умови експерименту:

- рН 6;
- ПАР – ГПБ;
- екстрагент – ізоаміловий спирт;
- витрата газу – 127 см³/хв.

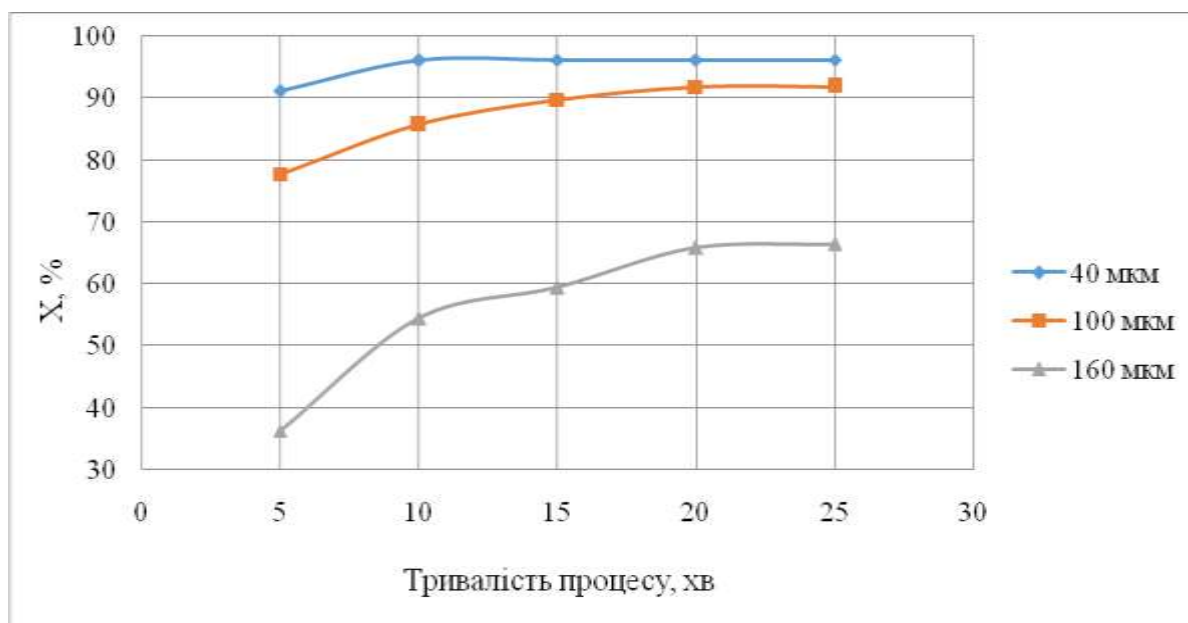


Рисунок 3.5 – Вплив розміру бульбашок газу на ступінь видалення активного яскраво-червоного 5СХ у часі.

Встановлено, що використання фільтра Шотта розміром пор 40 мкм є найкращим для ефективного видалення активного яскраво-червоного 5СХ. З отриманих залежностей помітно, що при застосування фільтрів Шотта з розміром пор 100 та 160 мкм ефективність очищення є гіршою, при оптимальній тривалості видалення барвника(10 хв) процес не досягає свого максимуму. Якщо аналізувати дані експерименту в інтервалі часу 15-25 хвилин, ступінь очищення так само є нижчою в порівнянні з результатами при використанні фільтра Шотта з розміром пор 40 мкм.

Згідно з літературними джерелами зменшення розміру пор фільтра Шотта позитивно впливає на ефективність флотоекстрагування, адже через зменшення

розміру утворених бульбашок газу примножується площа міжфазної поверхні. Це також збільшує час проходження бульбашок крізь водну фазу внаслідок зниження швидкості їх підйому. На рисунку 3.5 чітко спостерігається виконання даної залежності.

Слід зауважити, що треба враховувати витрату газу при варіюванні розміру бульбашок. Зменшення витрати азоту необхідне у разі використанні фільтра Шотта з більшими розмірами пор, адже є можливість порушення цілісності органічної фази, що може призвести до погіршення ефективності флотоекстракційного очищення.

3.1.5 Вплив рН середовища на ступінь вилучення барвника

Експериментально досліджено вплив рН водного середовища на процес флотоекстракційного видалення активного яскраво-червоного 5СХ. Результати наведено на рисунках 3.6 та 3.7.

Умови експерименту:

- тривалість процесу – 10 хв;
- ПАР – ГПБ;
- екстрагент – ізоаміловий спирт;
- $d_{\text{пор}} - 40 \text{ мкм}$;
- витрата газу – $127 \text{ см}^3/\text{хв}$.

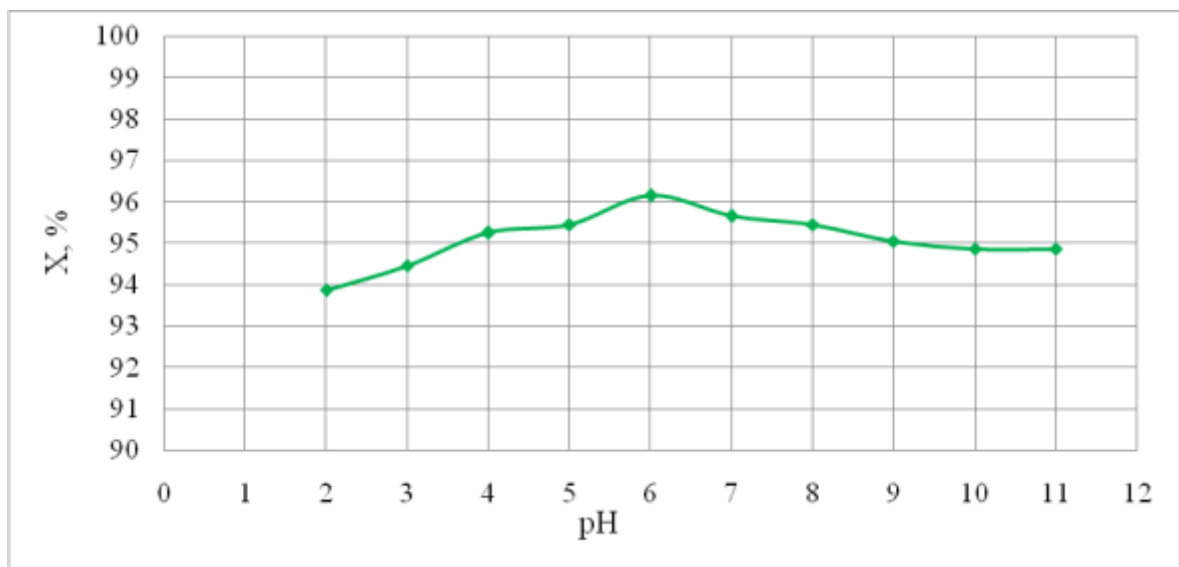


Рисунок 3.6 – Вплив рН середовища на ступінь вилучення барвника.

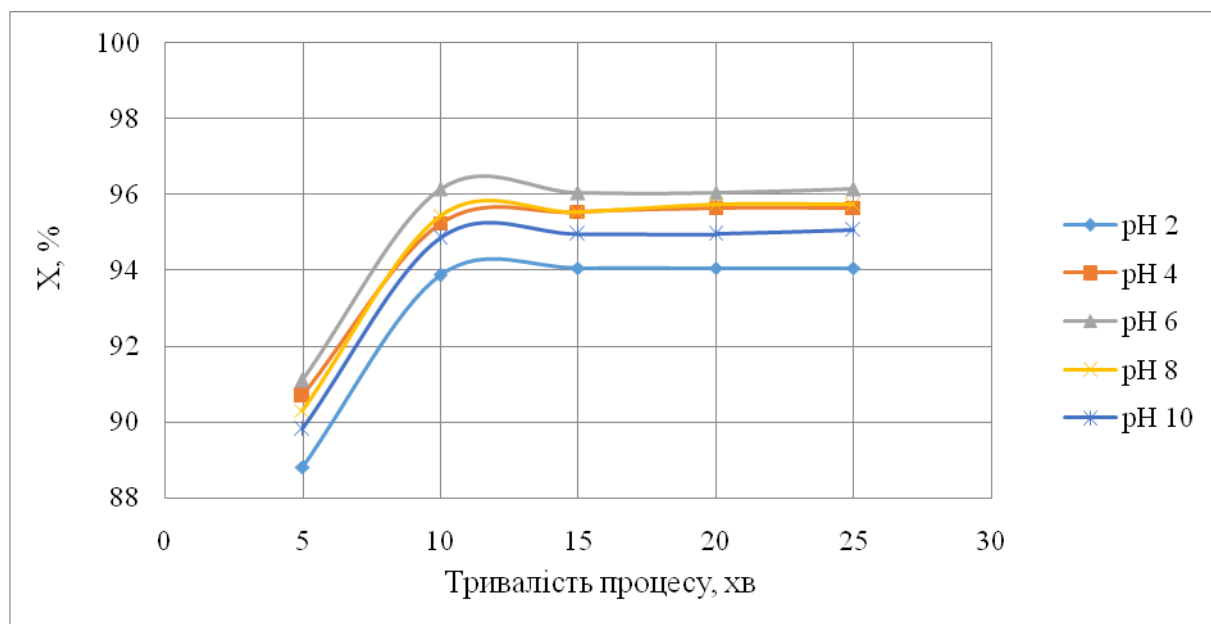


Рисунок 3.7 – Вплив pH середовища на ступінь вилучення активного яскраво-червоного 5СХ у часі.

Дослідження проводилося в діапазоні pH 2 – 11. pH вихідного розчину барвника в присутності збирача – 6. Як видно з рисунку 3.6, pH не має вагомий вплив на ступінь видалення активного яскраво-червоного 5 СХ. В області сильно кислого середовища pH зменшується лише на 2,25 %, а в області сильно лужного – 1,2 %. На рисунку 3.7 представлено залежність ступеня очищення барвника від pH у часі. Детальне дослідження даного фактору підтверджує той факт, що зміна pH мінімально впливає на ефективність флотоекстракції активного яскраво-червоного 5СХ. Оскільки найкращі результати спостерігались при вихідному pH водного розчину барвника, подальші дослідження проводились саме в цій області pH.

3.1.6 Вплив об'єму екстрагенту на ступінь видалення барвника

Досліджено залежність ступеня видалення активного яскраво-червоного 5СХ від співвідношення органічної і водної фаз. Результати представлено на рисунку 3.8.

Умови експерименту:

- pH 6;

- ПАР – ГПБ;
- екстрагент – ізоаміловий спирт;
- тривалість процесу – 10 хв;
- $d_{\text{пор}} - 40 \text{ мкм}$;
- витрата газу – $127 \text{ см}^3/\text{хв}$.

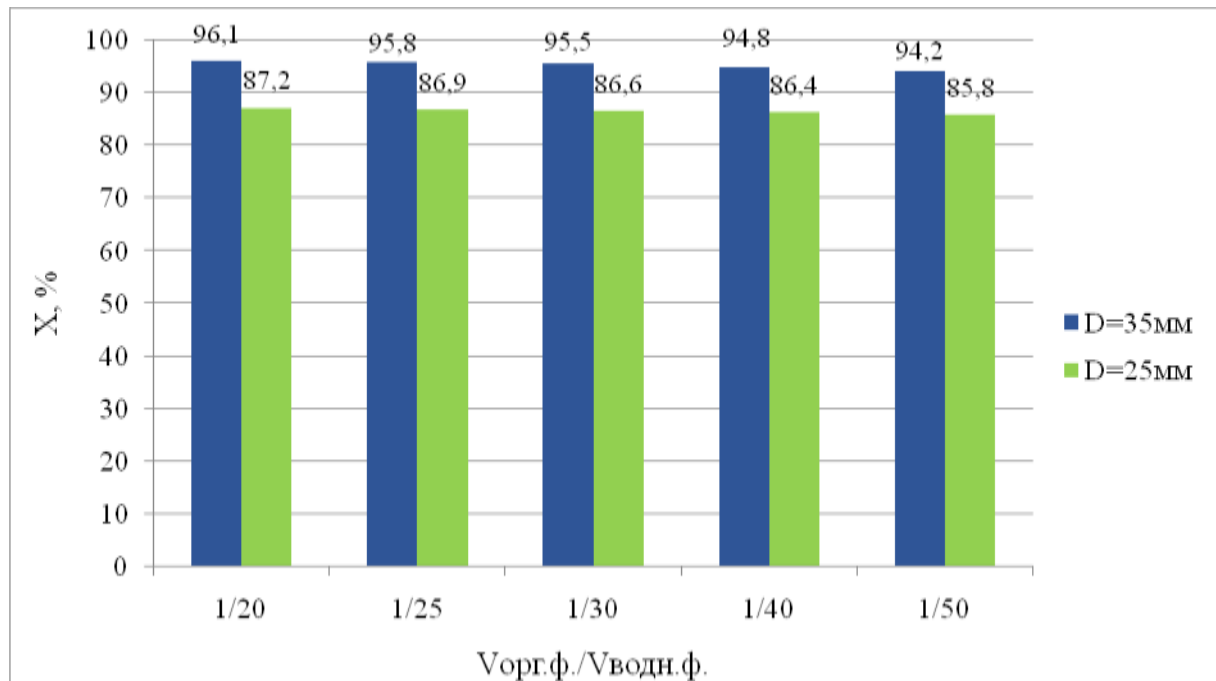


Рисунок 3.8 – Вплив співвідношення органічної і водної фаз на ступінь вилучення активного яскраво-червоного 5CX.

Для експерименту було взято флотоекстракційні колонки діаметром 35 та 25 мм. Одержані результати показують, що в обох випадках ступінь видалення активного яскраво-червоного 5CX майже не залежить від співвідношення органічної і водної фаз: ступінь очищення змінюється в діапазоні 94,2...96,1% ($D = 35 \text{ мм}$) та 85,8...87,2% ($D = 25 \text{ мм}$). Проте слід зазначити, що при використанні колонки меншого діаметру ефективність очищення знижується в порівнянні з результатами застосування колонки з діаметром 35 мм. Це можна пояснити тим, що при зменшенні діаметру зменшується величина площі дзеркала водної та органічної фаз.

Згідно з літературними даними, флотоекстракція не залежить від об'єму органічного екстрагенту до тієї миті, поки вона не насититься субстратом. В цілому

процес флотоекстракції є нерівноважним, процес масоперенесення сублату до органічного шару в першу чергу керується газовим потоком, а вже потім градієнтом концентрацій, тому кількість флотоекстрагованого сублату, в основному, залежить від витрати газу, і лише в незначній мірі від об'єму органічного розчинника.

3.1.7 Залежність ступеня вилучення барвника від об'єму водної фази

Цікавим фактором впливу на ефективність процесу в контексті технологічного оформлення є геометричні розміри апарату для процесу, адже тут можна варіювати таким параметром як висота підйому бульбашок газу. Тому було досліджено вплив об'єму водної фази на ступінь видалення активного яскраво-червоного 5СХ. Результати наведено на рисунку 3.9.

Умови експерименту:

- рН 6;
- ПАР – ГПБ;
- екстрагент – ізоаміловий спирт;
- тривалість процесу – 10 хв;
- $d_{\text{пор}} - 40 \text{ мкм}$;
- витрата газу – $127 \text{ см}^3/\text{хв}$.

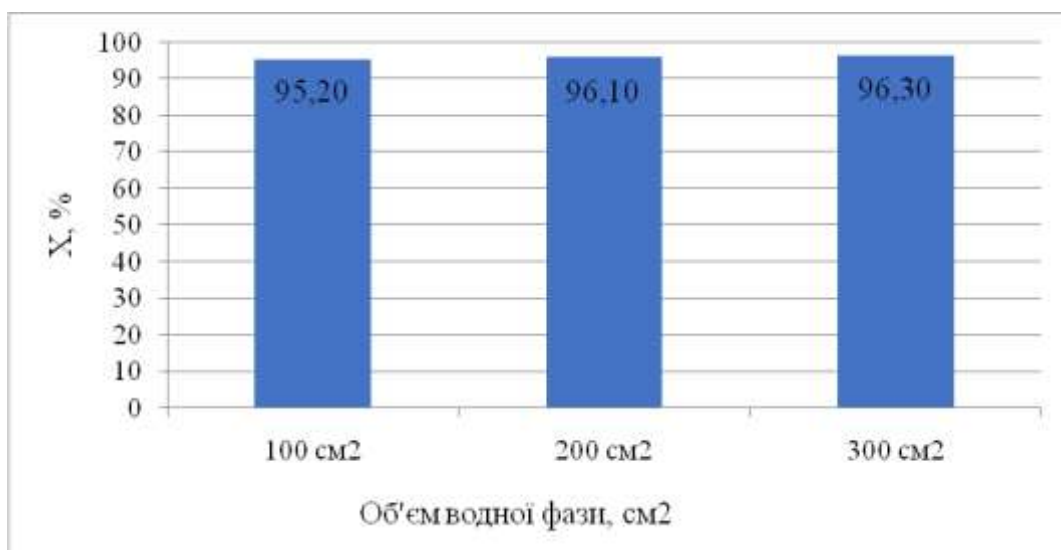


Рисунок 3.9 – Залежність ступеня вилучення активного яскраво-червоного 5СХ від об'єму водної фази.

Експеримент було проведено у флотоекстракційній колонці діаметром 35 мм. Згідно з результатами збільшення об'єму водної фази не має суттєвий вплив на процес. Ефективність очищення змінюється в діапазоні 95,2...96,3%.

3.1.8 Залежність ефективності очищення від вихідної концентрації барвника

Було досліджено залежність ступеня видалення барвника від його початкової концентрації у часі. Результати представлені на рисунку 3.10.

Умови експерименту:

- рН 6;
- ПАР – ГПБ;
- екстрагент – ізоаміловий спирт;
- тривалість процесу – 10 хв;
- $d_{\text{пор}} = 40$ мкм;
- витрата газу – $127 \text{ см}^3/\text{хв}$.

Таблиця 3.1 – Вплив вихідної концентрації на ступінь видалення активного яскраво-блакитного КХ у часі

$C_{\text{вих}},$ мг/дм ³	5		10		20		25		50	
Час, хв	$C_{\text{зал.}},$ мг/дм ³	X, %	$C_{\text{зал.}},$ мг/дм ³	X, %	$C_{\text{зал.}},$ мг/дм ³	X, %	$C_{\text{зал.}},$ мг/дм ³	X, %	$C_{\text{зал.}},$ мг/дм ³	X, %
5	0,98	80,40	0,89	91,09	2,98	85,10	7,36	70,57	39,21	21,58
10	0,54	89,11	0,39	96,14	2,43	87,87	6,19	75,25	34,66	30,68
15	0,53	89,31	0,40	96,04	1,89	90,54	2,89	88,44	17,71	64,58
20	0,54	89,11	0,40	96,04	1,28	93,61	1,60	93,58	5,43	89,14
25	0,54	89,11	0,39	96,14	0,84	95,79	0,89	96,44	1,44	97,12

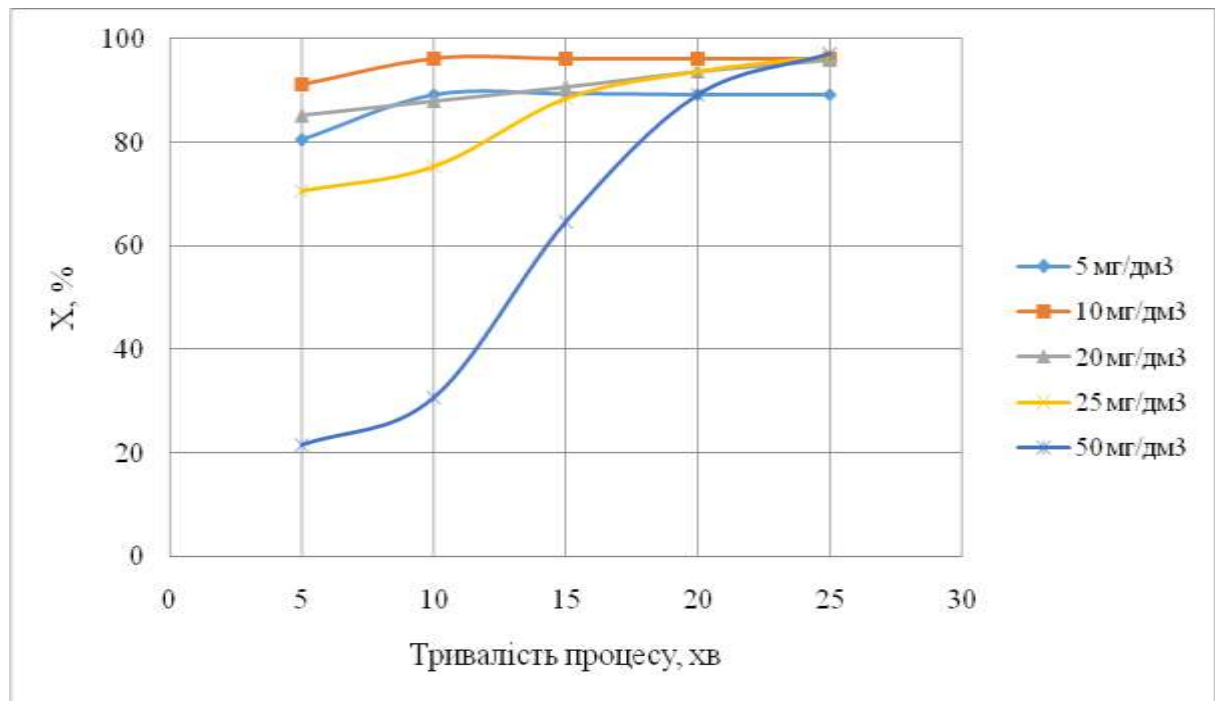


Рисунок 3.22 – Вплив вихідної концентрації на ступінь видалення активного яскраво-блакитного КХ у часі.

На рисунку 3.22 видно, що при оптимальній тривалості видалення барвника (10 хв) у випадку вилучення активного яскраво-червоного 5СХ концентрацією 5, 20...50 мг/дм³ процес не досягає свого максимуму. При 25-хвилинному очищенні в усіх випадках досягається ступінь очищення $\sim 89\%$. Якщо аналізувати дані експерименту у всьому інтервалі часу, максимальний ступінь очищення спостерігається при вилученні барвника концентрацією 50 мг/дм³ протягом 25 хвилин – 97,12%. Проте у даному випадку слід критерієм оцінювання обирати не ступінь видалення, а залишкову концентрацію полютанту. Порівнюючи дані з таблиці 3.1 можна побачити, що після 25 хвилин флотоекстракції розчину АЯЧ концентрацією 10 мг/дм³ залишковий вміст полютанту становить 0,39 мг/дм³, а концентрацією 50 мг/дм³ – 1,44 мг/дм³. Можна зробити висновок, що для ефективного очищення водних розчинів, забруднених барвниками більшої концентрації, слід збільшувати час флотоекстрагування.

3.1.9 Вплив витрати газового потоку на ефективність видалення барвника

Проведено дослідження залежності ефективності вилучення активного яскраво-червоного 5СХ від витрати газового потоку в інтервалі 65...146 см³/хв. Експериментальні результати показано на рисунку 3.11.

Умови експерименту:

- рН 6;
- ПАР – ГПБ;
- екстрагент – ізоаміловий спирт;
- $d_{\text{пор}}$ – 40 мкм.

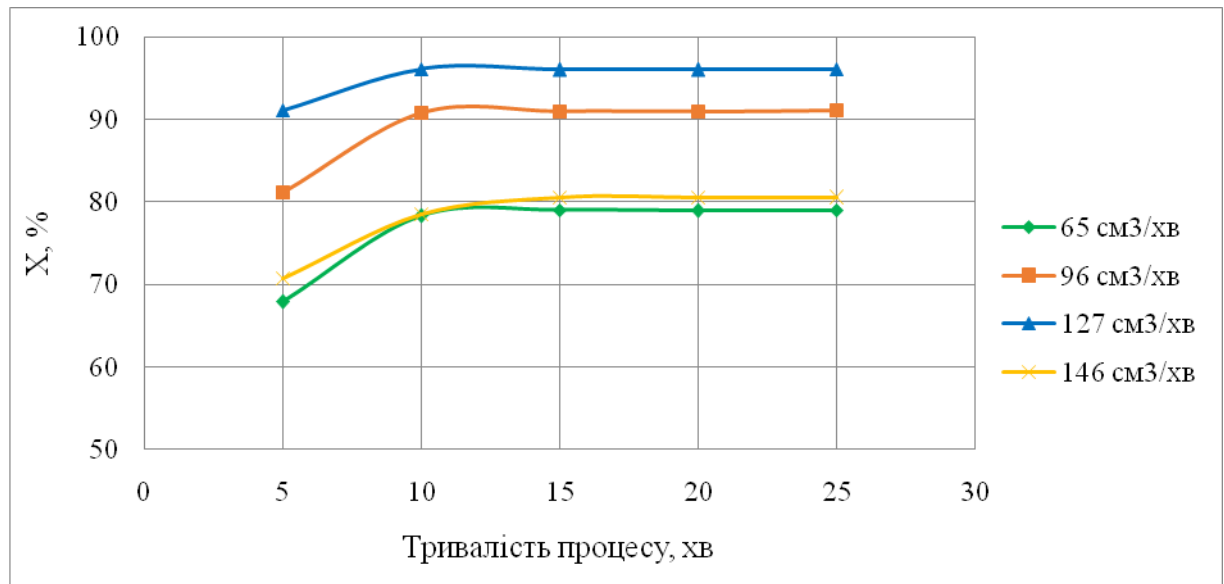


Рисунок 3.11 – Вплив витрати газового потоку на ступінь видалення активного яскраво-червоного 5СХ у часі.

Встановлено, що максимальне видалення барвника відбувається при витраті газу 127 см³/хв – за 10 хвилин флотоекстрагування ступінь очищення становить 96%. Однак подальше збільшення інтенсивності газового потоку до 146 см³/хв призводить до значного пониження ефективності очищення, оскільки у даному випадку відбувається руйнування цілісності органічної фази і сформованого сублату. Через це здійснюється лише часткове вилучення полютанту та зворотній перехід сублату у водну фазу з органічної, що спричинює повторне забруднення очищуваної води. Отже, раціональним є проведення флотоекстракції при витраті

азоту в діапазоні 120-130 см³/хв. Таке рішення дозволяє досягти високі ступені очищення (понад 96%) без руйнування шару органічного розчинника. При зменшенні витрати газу (до 65 см³/хв) видалення барвника проходить гірше, і протягом 25 хвилин флотоекстрагування ступінь вилучення активного яскраво-червоного 5СХ досягає лише 79%.

3.1.10 Вплив температури на ефективність видалення барвника

Проведено ряд експериментів для виявлення залежності ступеня видалення активного яскраво-червоного 5СХ від температури у часі. Результати дослідження представлено на рисунку 3.12. На основі цих даних проведено кінетичні розрахунки процесу (розділ 5).

Умови експерименту:

- рН 6;
- ПАР – ГПБ;
- екстрагент – ізоаміловий спирт;
- $d_{\text{пор}}$ – 40 мкм;
- витрата газу – 127 см³/хв.

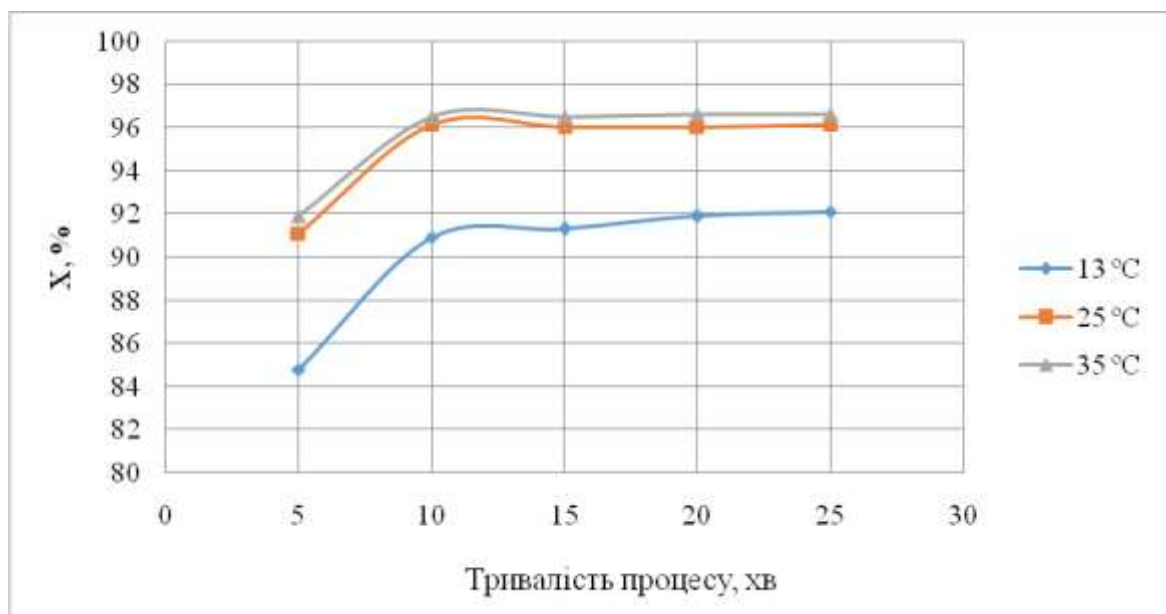


Рисунок 3.12 – Вплив температури на ступінь видалення активного яскраво-червоного 5СХ у часі.

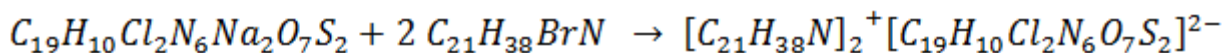
З наведеної залежності видно, що оптимальною температурою флотоекстрагування активного-яскраво-червоного 5СХ є 25 °С, при цьому ступінь видалення становить 96,12%. Це можна пояснити тим, що при збільшенні температури спостерігається пониження в'язкості водного середовища, через що бульбашки газового потоку здатні долати менший опір і з більшою швидкістю піднімаються до межі поділу фаз. Згідно з результатами попередніх досліджень процесу флотоекстракції (розділ 3.1.9) інтенсифікація газового потоку має позитивний вплив на ефективність видалення активного яскраво-червоного 5СХ.

Погіршення ефективності видалення АЯЧ при нижчих значеннях температури (13 °С) має два пояснення. По-перше, у даному випадку має місце зростання поверхневого натягу водної та органічної фаз. Підвищення поверхневого натягу води у нижній частині флотоекстракційної колонки сприяє генеруванню бульбашок газу більшого розміру. У розділі 3.1.4 було встановлено, що це має негативний вплив на вилучення барвника. Збільшення поверхневого натягу екстрагенту може ускладнити процес перетину межі поділу фаз бульбашками, що призводить до погіршення масоперенесення сублату. По-друге, при пониженні температури зменшується розчинність реагентів, внаслідок чого може відбуватися неповне утворення комплексу ГПБ-АЯЧ, що погіршує ефективність флотоекстракції барвника.

Проте слід зауважити, що з часом ступінь видалення активного яскраво-червоного 5СХ при 13 °С підвищується. Ймовірно, внаслідок подальшого збільшення тривалості процесу можна отримати кращі результати, однак це є недоцільним, оскільки високі ступені очищення можна досягти за кімнатної температури за 10 хвилин флотоекстрагування.

3.1.11 Механізм утворення йонного асоціату гексадецилпіридиній-активний яскраво-червоний 5СХ

На основі експериментальних досліджень можна продемонструвати механізм формування йонного асоціату гексадецилпіридиній-активний яскраво-червоний 5СХ:



активний яскраво-червоний 5СХ цетилпіридиній бромід гексадецилпіридиній-активний яскраво-червоний 5СХ

На рисунку 3.13 представлено структурний вигляд даного механізму:

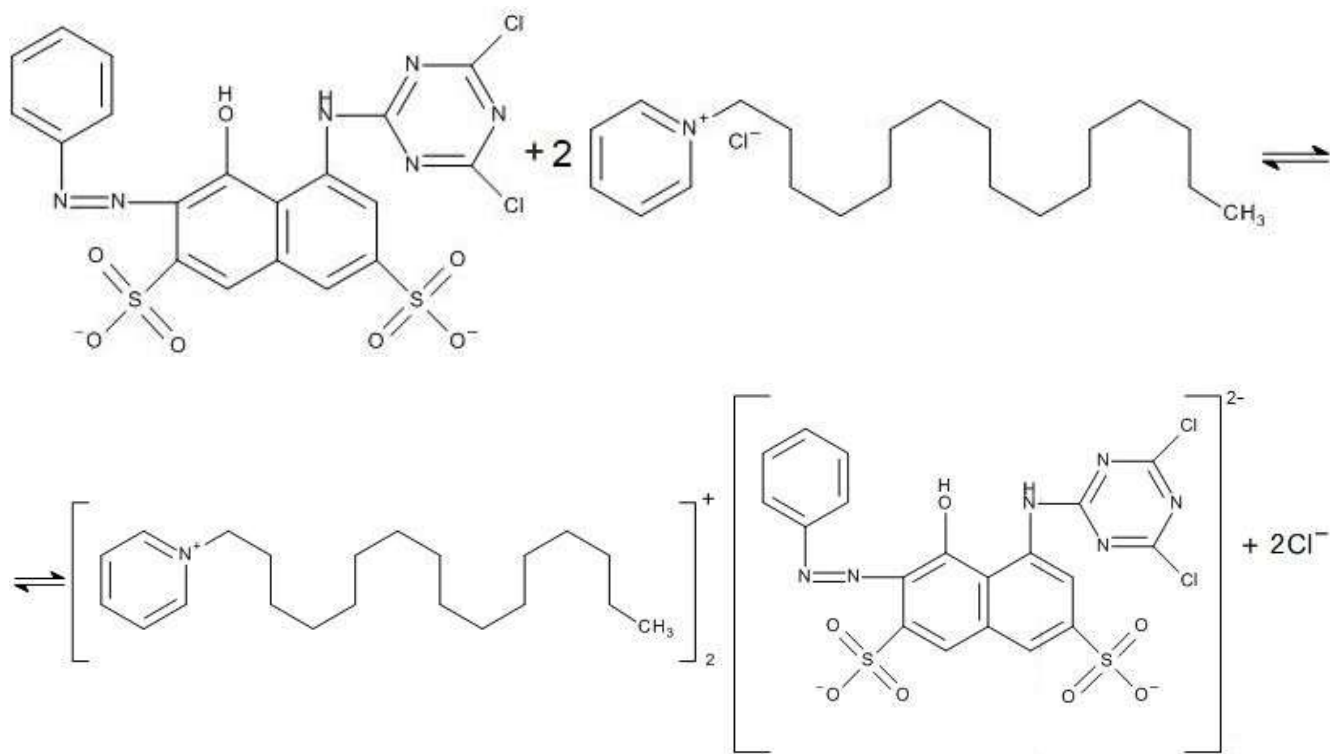


Рисунок 3.13 – Механізм формування йонного асоціату гексадецилпіридиній-активний яскраво-червоний 5СХ.

Для підтвердження даного механізму було проведено аналіз електронних спектрів поглинання ізоамілового спирту, розчинів чистих речовин (ГПБ та АЯЧ), суміші цих речовин (АЯЧ:ГПБ = 1:2) до і після флотоекстракційного очищення в ультрафіолетовій та видимій областях (рисунки 3.14-3.21).

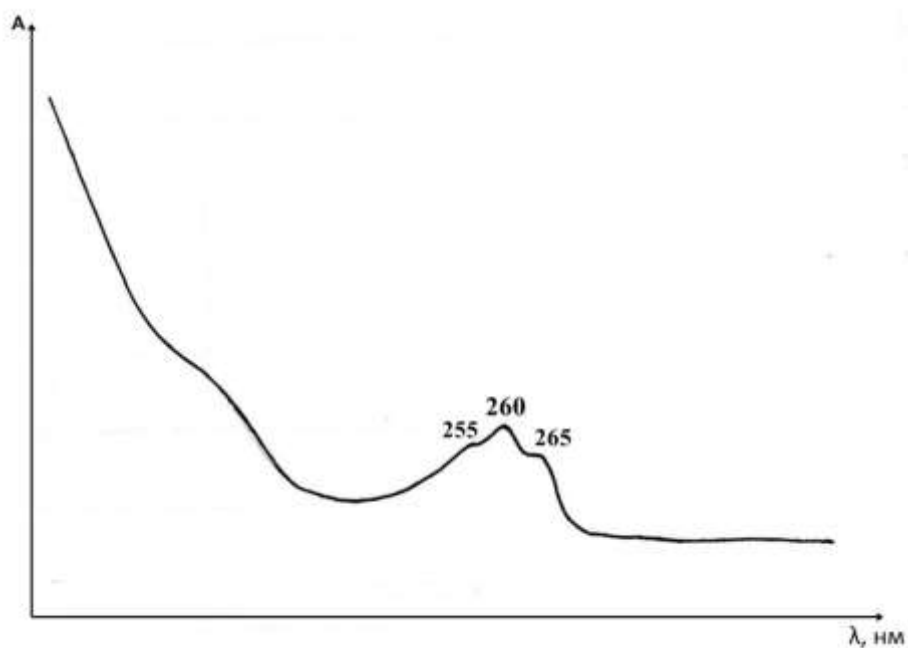


Рисунок 3.14 – Спектр поглинання розчину ГПБ в УФ-області ($l = 1$ см).

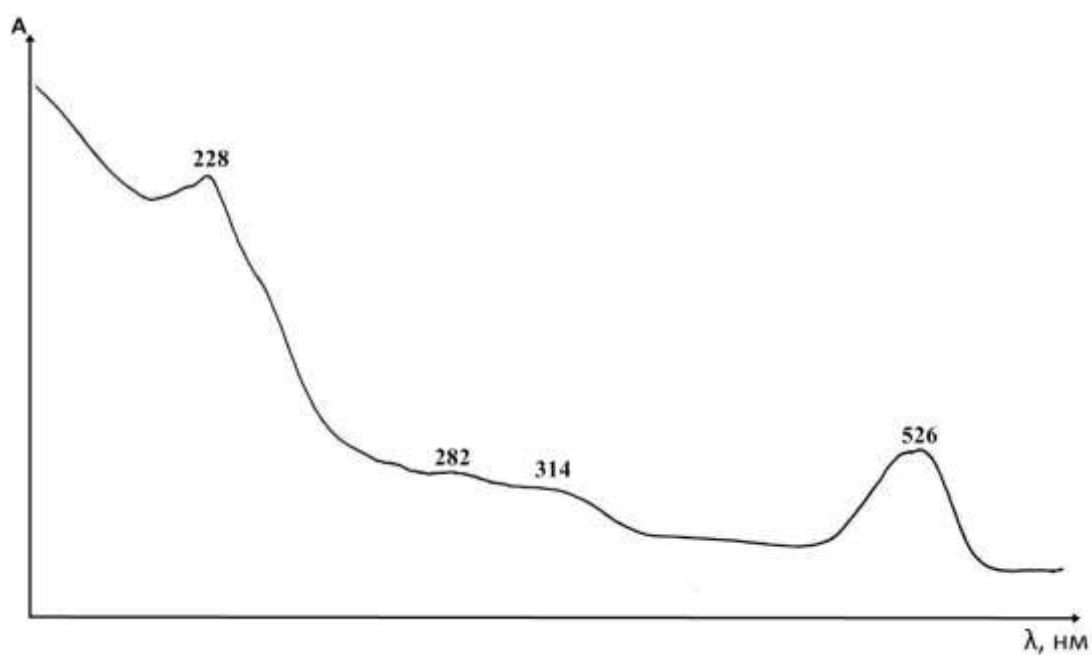


Рисунок 3.15 – Спектр поглинання розчину активного яскраво-червоного 5СХ в УФ- та видимій областях ($l = 1$ см).

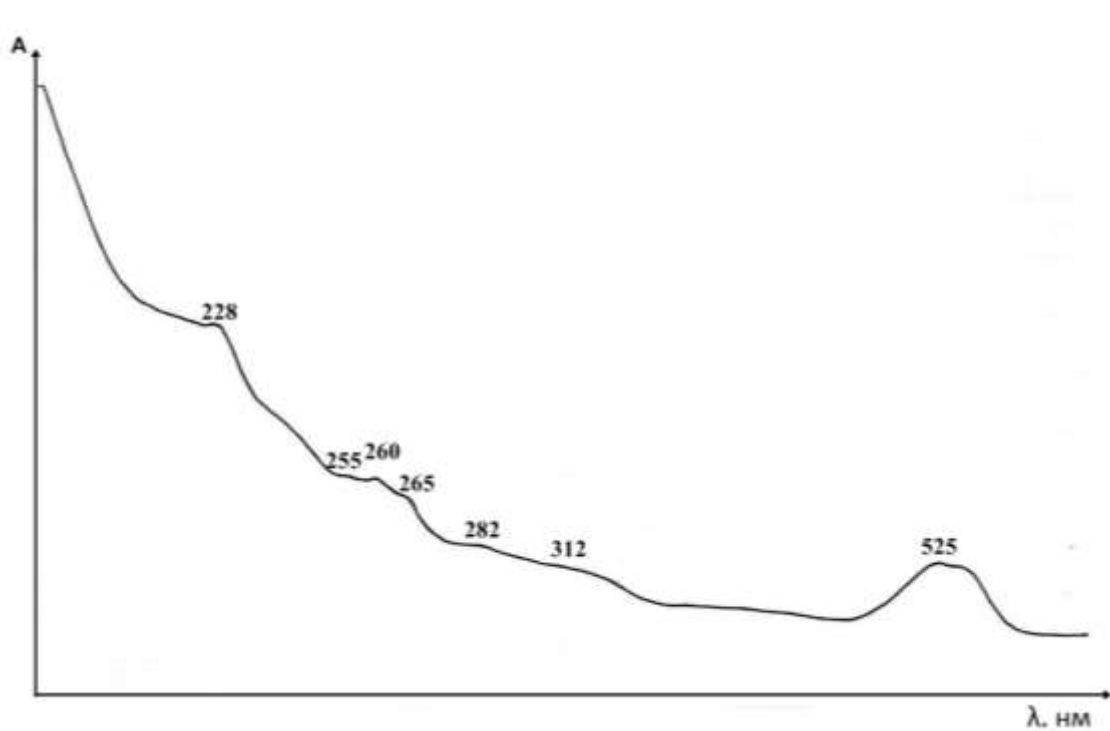


Рисунок 3.16 – Спектр поглинання суміші АЯЧ+ГПБ у водній фазі до флотоекстракції в УФ- та видимій областях (АЯЧ:ГПБ = 1:2, $l = 1$ см).

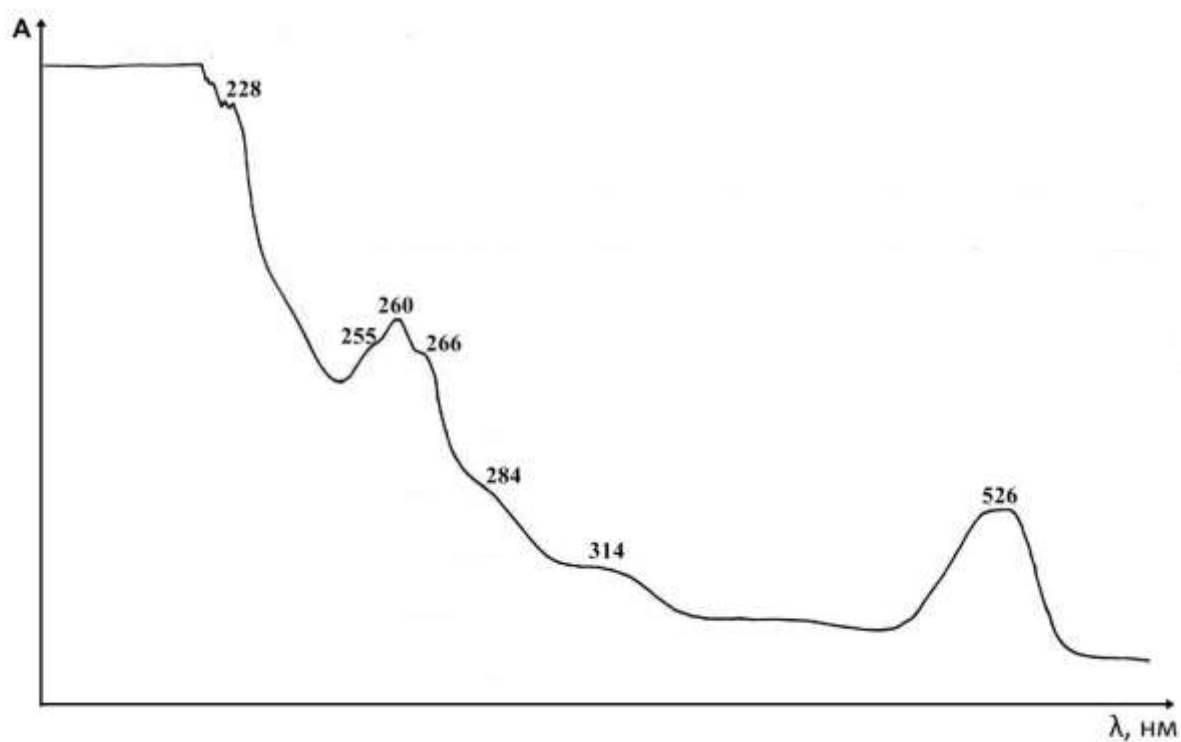


Рисунок 3.17 – Спектр поглинання органічної фази після флотоекстракції в УФ- та видимій областях ($l = 0,2$ см).

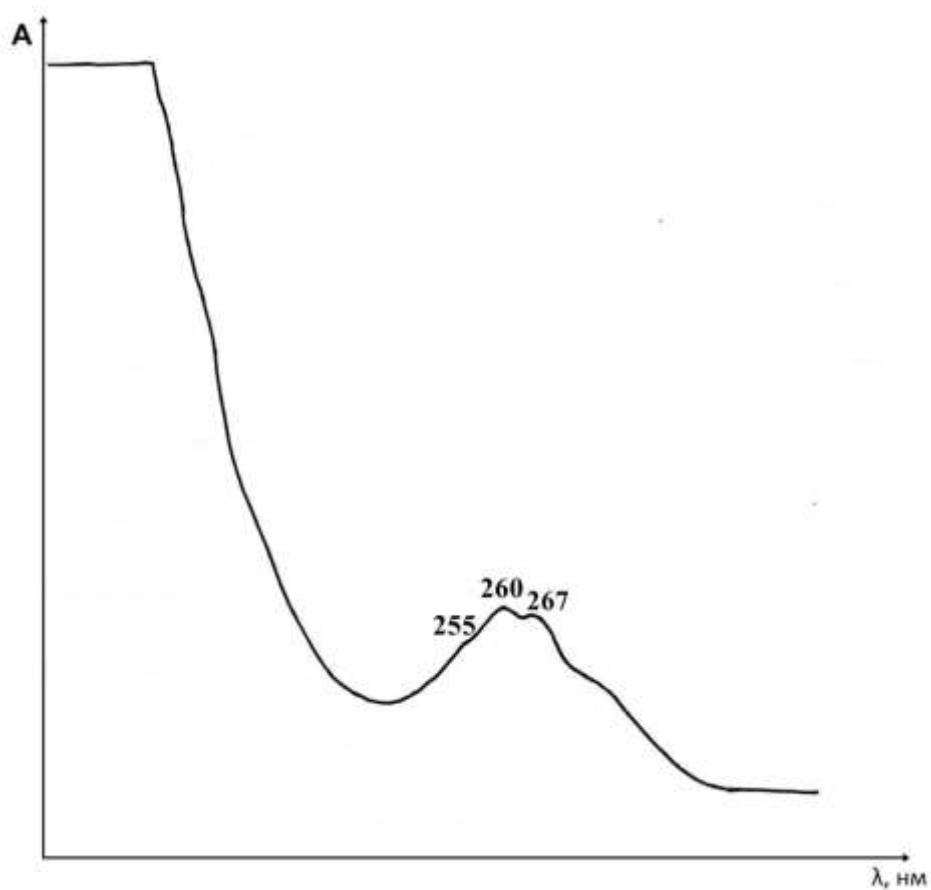


Рисунок 3.18 – Спектр поглинання органічної фази після флотоекстракції ГПБ в УФ-областях ($l = 0,2$ см).

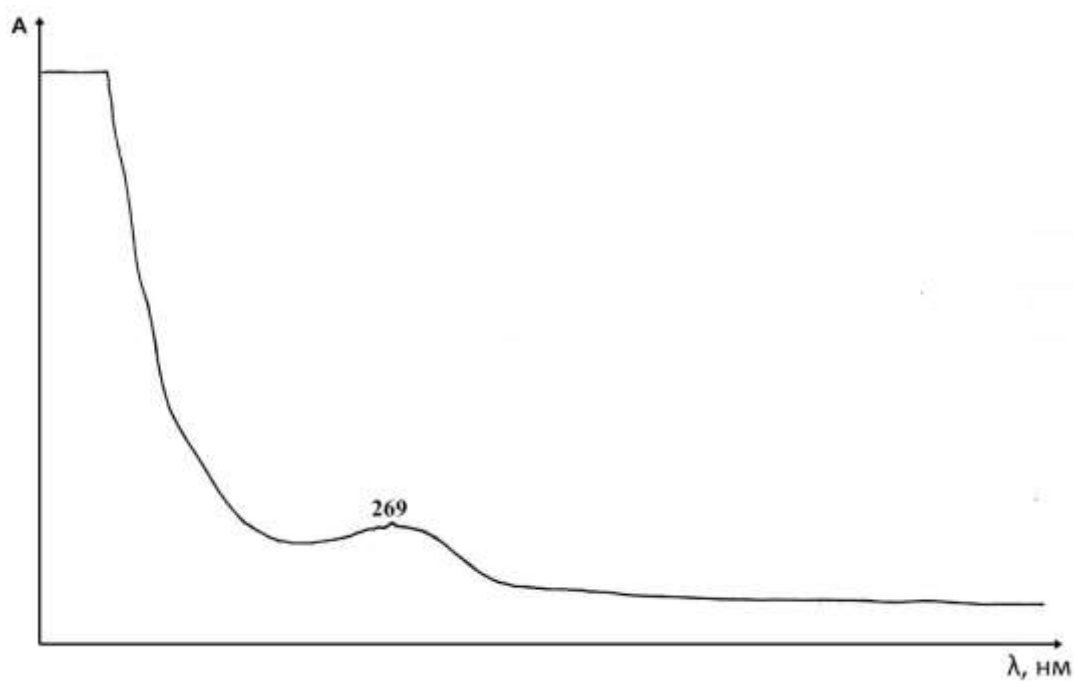


Рисунок 3.19 – Спектр поглинання органічної фази після флотоекстракції холостого розчину АЯЧ в УФ-області ($l = 0,2$ см).

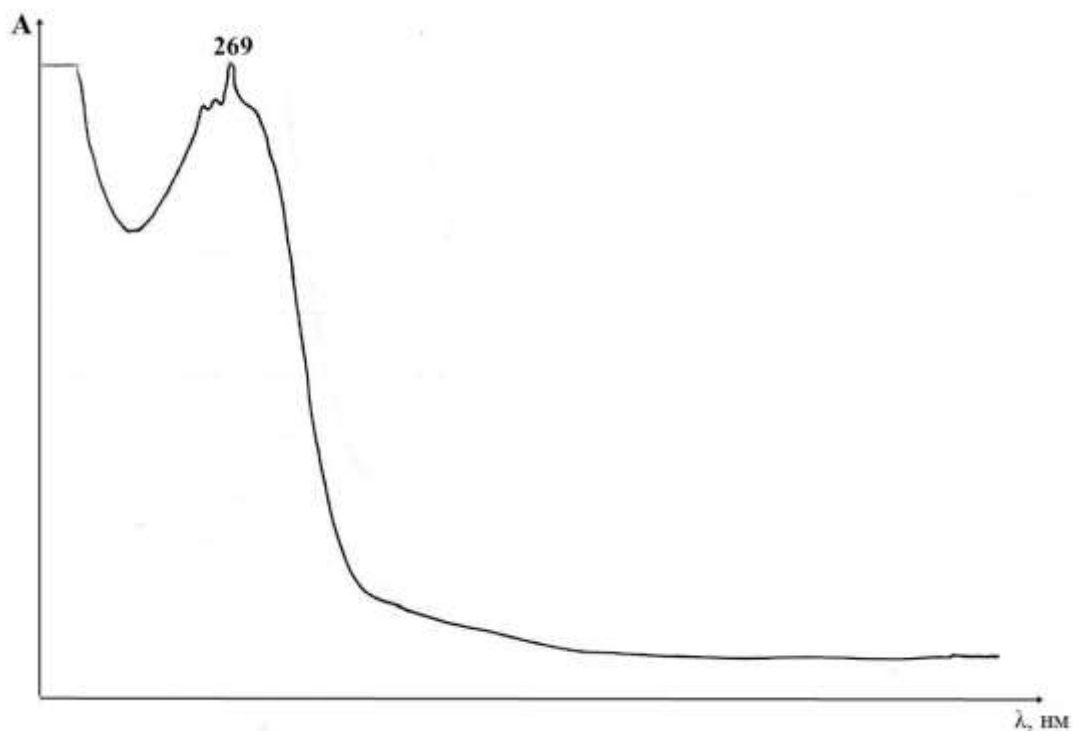


Рисунок 3.20 – Спектр поглинання органічної фази після флотоекстракції холостого розчину АЯЧ у видимій області ($l = 1$ см).

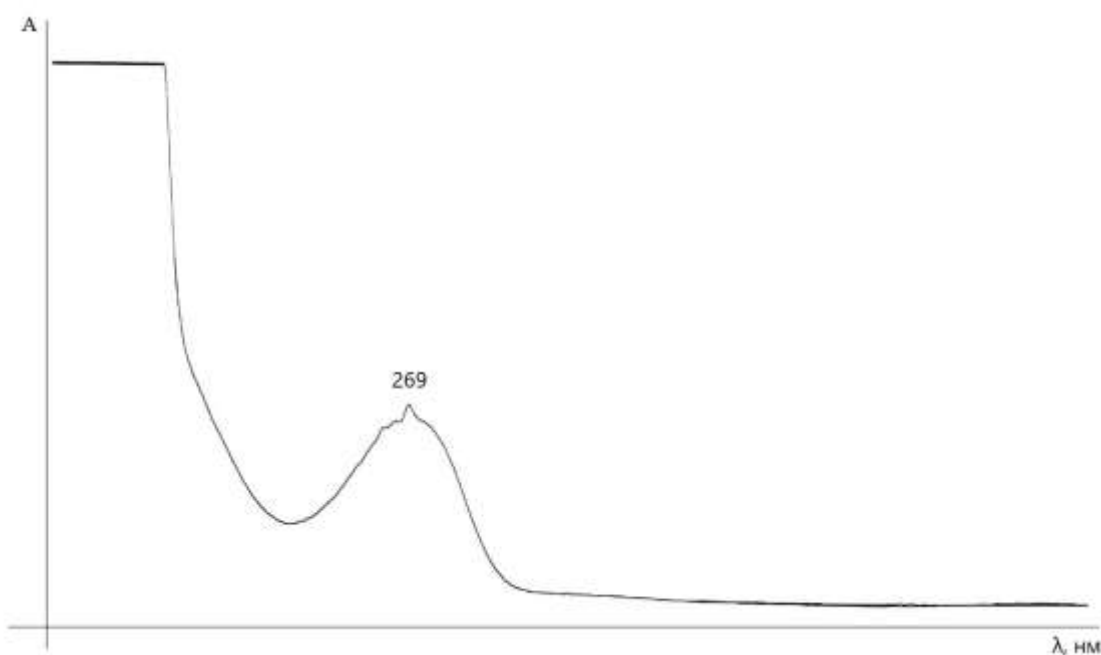


Рисунок 3.21 – Спектр поглинання ізоамілового спирту в УФ- та видимій областях ($l = 0,2$ см).

На рисунку 3.14 можна побачити, що для ГПБ характерні максимуми при 255, 260 та 265 нм. барвник активний яскраво-червоний 5СХ характеризується

максимальним світлопоглинанням при 228 та 526 нм (рисунок 3.15). Для спектру поглинання суміші ГПБ+АЯЧ у водній фазі (рисунок 3.16) характерною є наявність піків, які типові для чистих розчинів ГПБ та АЯЧ, і їх характер свідчить про утворення йонного асоціату гексадецилпіридиній-активний яскраво-червоний 5СХ.

За характером та положенням піків на рисунку 3.17 помітно, що комплекс ГПБ-АЯЧ після перетину межі поділу фаз вода-екстрагент розпадається на окремі йони в ізоаміловому спирті: аніон активного яскраво-червоного 5СХ (228 та 526 нм), катіони гексадецилпіридинію (255, 260 та 266 нм). Можливо, причина розпаду йонного асоціату в шарі екстрагенту пов'язана з тим, що зв'язки великої за розмірами молекули сублату невитримують тиск схлопування бульбашки газу, на поверхні якої від адсорбується і перетинає границю поділу фаз [68].

Аналіз спектру поглинання органічної фази після флотоекстракції розчину ГПБ, який було взято в кількості, відповідній до співвідношення ГПБ:АЯЧ = 2:1 (рисунок 3.18) свідчить про те, що поверхнево-активна речовина здатна окремо переходити з водної фази в органічну без зв'язування з іншими йонами (піки 255, 260 та 267 нм).

На рисунках 3.19 і 3.20 показано спектри поглинання органічної фази після флотоекстракції холостого розчину АЯЧ, які вказують на те, що в даному випадку не відбувається перехід барвника з водної фази в шар розчинника про що свідчить наявність піку при 269 нм, який є характерним для ізоамілового спирту (рисунок 3.21).

3.2 Активний яскраво-блакитний КХ

3.2.1 Підбір збирача

Активний яскраво-блакитний КХ у водних розчинах перебуває в аніонній формі. Для нейтралізації заряду аніона та утворення сублату було обрано

відповідні іоногенні ПАР – гексадецилтриметиламоній бромід (ГТАБ) та гексадецилпіридиній бромід (ГПБ). Результати наведені на рисунку 3.22.

Умови експерименту:

- рН 5,5;
- екстрагент – ізоаміловий спирт;
- тривалість процесу – 10 хв;
- $d_{\text{пор}}$ – 40 мкм;
- витрата газу – 127 см³/хв.

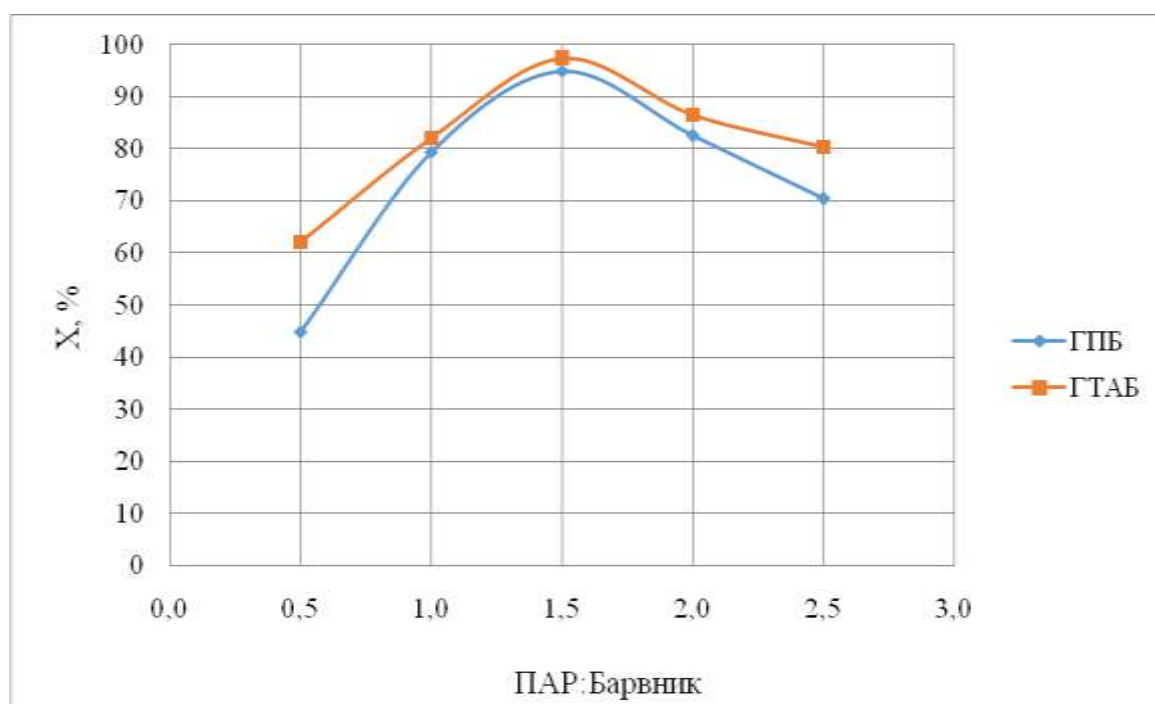


Рисунок 3.22 – Залежність ступеня вилучення активного яскраво-блакитного КХ від співвідношення ПАР:барвник.

З наведеної залежності видно, що при використанні обох поверхнево-активних речовин у співвідношенні барвник:ПАР = 1:1,5 досягаються високі ступені видалення полютанту – понад 90 %. Однак у всіх випадках ефективність очищення із застосуванням ГТАБ є вищою, тому дана поверхнево-активна речовина була обрана в якості збирача для вилучення активного-яскраво-блакитного КХ. Для детальнішого вивчення ефективності використання обраної ПАР було проведено серію експериментів та досліджено зміну ступеня видалення

барвника у часі для різного співвідношення барвник:ПАР. Дослідження проводились для співвідношень 1:0,5; 1:1; 1:1,5; 1:2. Також додатково було проведено експеримент без додавання збирача – холостий дослід. Результати представлені на рисунку 3.23.

Умови експерименту:

- рН 5,5;
- екстрагент – ізоаміловий спирт;
- ПАР – ГТАБ;
- $d_{\text{пор}} - 40$ мкм;
- витрата газу – $127 \text{ см}^3/\text{хв}$.

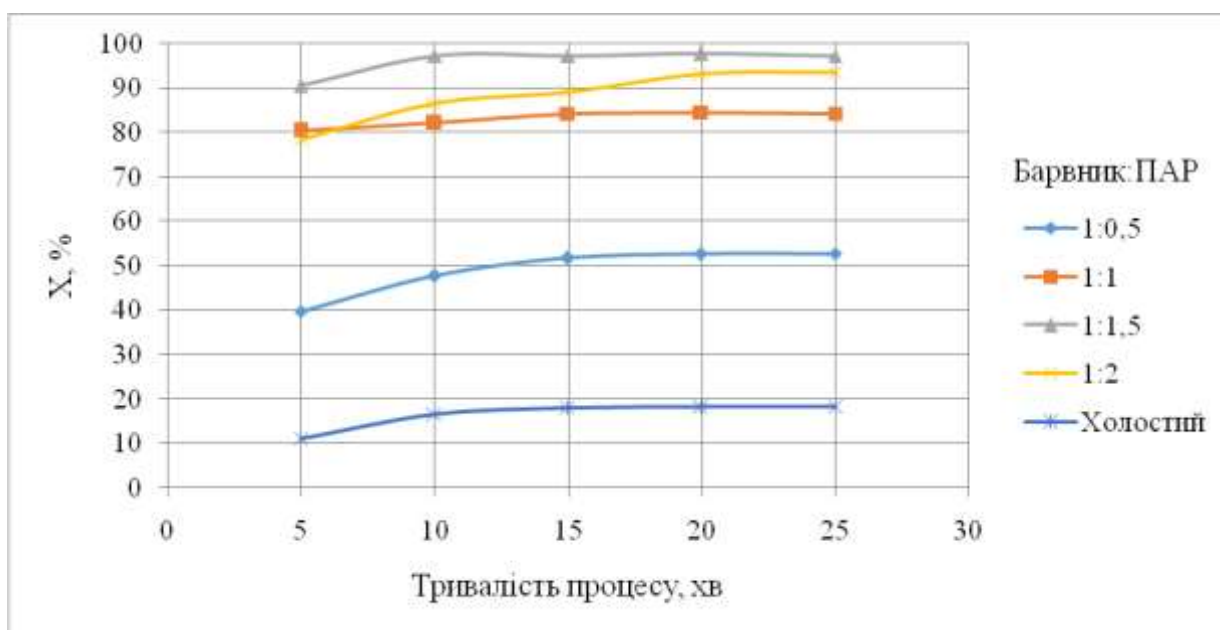


Рисунок 3.23 – Зміна ступеня видалення активного яскраво-блакитного КХ в часі в залежності від співвідношення барвник:ПАР.

За результатами проведених дослідів встановлено, що найвища ступінь вилучення активного яскраво-блакитного КХ досягається при молярному співвідношенні барвник:ПАР = 1:1,5, тобто на 1 моль барвника необхідно давати 1,5 моль гексадецилтриметиламоній броміду. При такому співвідношенні ефективність очищення вже за 10 хвилин складає 97 %. При використанні інших молярних співвідношень ефективність видалення полютанту нижча. У випадку менших молярних співвідношень це можна пояснити тим, що відбувається

неповне формування йонного асоціату барвник:ПАР через нестачу збирача. Проте у випадку, коли надлишок ПАР в 2 та 2,5 рази більший, ступінь видалення також знижується, оскільки спостерігається конкуренція надлишкової кількості збирача з гідрофобним комплексом барвник:ПАР за місце на бульбашці газу. Надлишкова кількість ПАР також спричиняє емульгування ізоамілового спирту, внаслідок чого су блат з органічної фази частково повертається назад у водну, і, як наслідок, відбувається повторне забруднення [56]. Однак теоретично для флотоекстракції активного яскраво-блакитного КХ слід застосовувати молярне співвідношення барвник:ПАР = 1:2, оскільки, як і у випадку з активним яскраво-червоним 5СХ, зв'язування полютанту зі збирачем здійснюється за рахунок двох атомів натрію. Практично це не підтверджується. Зважаючи на це було проведено флотоекстракцію без додавання ПАР і встановлено, що в таких умовах вилучається понад 16% барвника. Можливо, саме це пояснює, що для даного процесу 1 моль барвника потребує для утворення йонного асоціату 1,5 моль поверхнево-активної речовини.

3.2.2 Підбір екстрагенту

В даній роботі досліджувався вплив природи органічної фази на ефективність флотоекстракції з таким екстрагентами: полярні: октанол, гексанол, бутанол, ізобутиловий спирт, ізоаміловий спирт; неполярні: гептан, ізооктан; ефір: ізоамілацетат. Результати показано на рисунку 3.24.

Умови експерименту:

- рН 6;
- ПАР – ГПБ;
- $d_{\text{пор}} - 40 \text{ мкм}$;
- витрата газу – $127 \text{ см}^3/\text{хв}$.

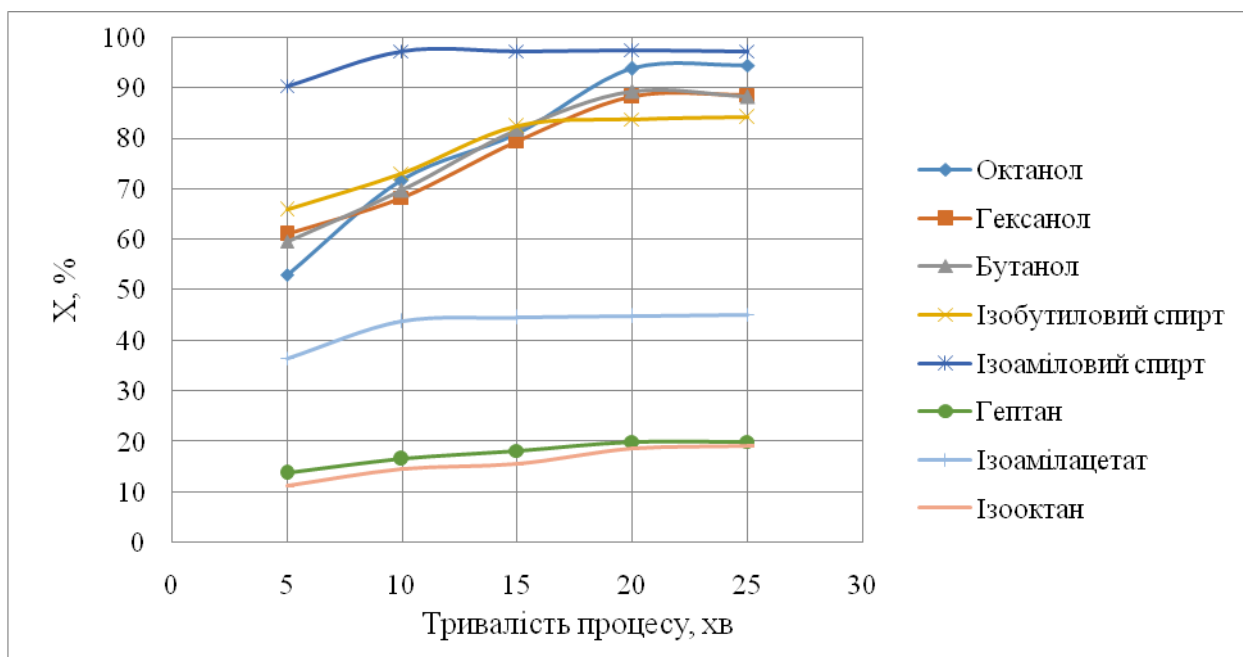


Рисунок 3.24 – Зміна ступеня видалення активного яскраво-блакитного КХ в часі в залежності від екстрагенту.

При використанні полярних розчинників у якості екстрагенту спостерігаються вищі ступені видалення барвника в порівнянні з гептаном, ізооктаном та ізоамілацетатом, тобто комплекс АЯБ-ГТАБ погано розчинний в неполярних розчинниках та ефірах. Також слід зазначити, що впродовж процесу очищення при використанні ізооктану та гептану відбувається сильне піноутворення над органічним шаром, а сам розчинник залишається безбарвним, тобто сформований йонний асоціат не розчиняється в екстрагенті. Ефективність очищення із застосуванням ізоамілацетату теж низька: в даному випадку над органічною фазою утворюється тонкий шар забарвленої піни, а сам екстрагент стає мутним, що може свідчити про емульгування. Такі процеси є недопустимими при флотоекстракції.

Загалом помітна тенденція, відповідно до якої ефективність очищення при використанні октанолу, гексанолу, бутанолу та ізобутилового спирту не досягає свого максимуму. Всі ці екстрагенти працюють майже в одному діапазоні. Найкраще видалення активного яскраво-блакитного КХ у цих випадках спостерігається після 20-хвилинного флотоекстрагування – від 84 до 94 %.

Бутанол та ізобутанол є недоцільним для екстрагування сублату: вже після 20 хв проведення процесу висота органічного шару зменшилась в 2,5-3 рази. Ці спирти досить добре розчиняються у воді ($S_{\text{бут.}}=7,9 \text{ г/100 см}^3 \text{ H}_2\text{O}$; $S_{\text{ізобут.}}=8,5 \text{ г/100 см}^3 \text{ H}_2\text{O}$) за рахунок достатньо сильної поляризованості їх молекул, зумовленої ОН-групою, що робить їх не придатними для використання в якості екстрагентів при очищенні води методом флотоекстракції.

Отже, з отриманих залежностей можна зробити висновок, що найкращим екстрагентом для даних умов є ізоаміловий спирт. Він забезпечує понад 97% видалення активного яскраво-блакитного КХ. Це можна пояснити тим, що утворений комплекс барвник-ПАР є найбільш ліпофільним до даного розчинника, тому найкраще розчиняється саме в ньому.

3.2.3 Залежність ступеню видалення барвника від тривалості процесу

Досліджено ефективність видалення барвника активний яскраво-блакитний КХ в залежності від тривалості процесу. Досліди проводились в інтервалі часу 1-25 хвилин. Результати представлені на рисунку 3.25.

Умови експерименту:

- рН 5,5;
- ПАР – ГТАБ;
- екстрагент – ізоаміловий спирт;
- $d_{\text{пор}} - 40 \text{ мкм}$;
- витрата газу – $127 \text{ см}^3/\text{хв}$.

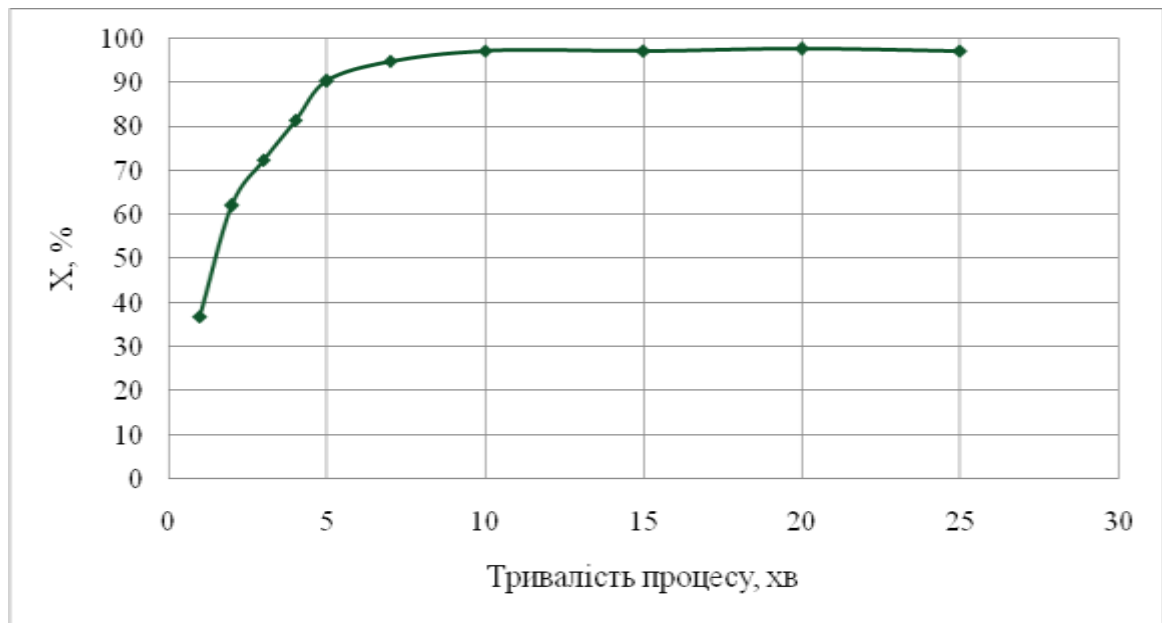


Рисунок 3.25 – Зміна ступеня видалення активного яскраво-блакитного КХ в часі.

З наведеної залежності видно, що за першу хвилину флотоекстрагування вилучається 37% барвника. В інтервалі часу 1-10 хвилин відбувається інтенсивне очищення і, відповідно, ступінь видалення активного яскраво-блакитного КХ різко зростає. Раціональний час проведення процесу – 10 хвилин, це забезпечує понад 97% вилучення полютанту. При подальшому продовженні флотоекстракції ефективність видалення барвника зростає в межах 0,5%.

3.2.4 Вплив розміру бульбашок газу на ступінь вилучення барвника

Одним з найвпливовіших параметрів процесу флотоекстракції є розмір бульбашок газового потоку. В серії експериментів досліджувався вплив розмірів пор фільтра Шотта на ефективність видалення активного яскраво-блакитного КХ в часі. Досліджуваний діаметр пор фільтрів – 40, 100 і 160 мкм. Результати досліджень наведені на рисунку 3.26.

Умови експерименту:

- рН 5,5;
- ПАР – ГТАБ;
- екстрагент – ізоаміловий спирт;

- тривалість процесу – 10 хв;
- витрата газу – $127 \text{ см}^3/\text{хв}$.

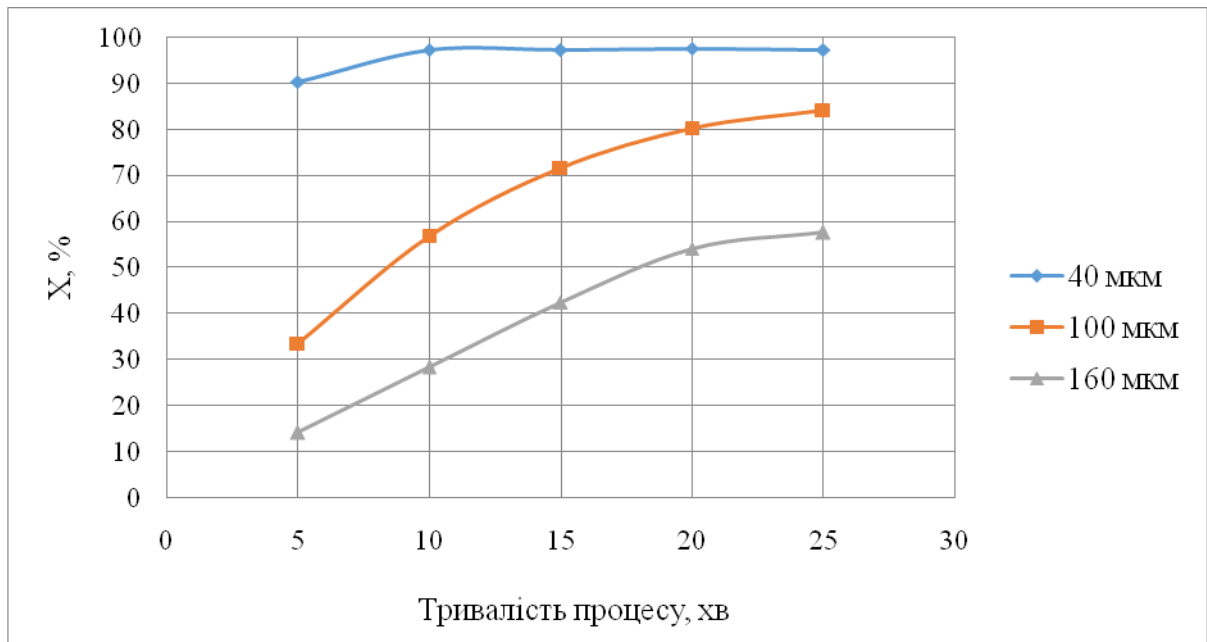


Рисунок 3.26 – Вплив розміру бульбашок газу на ступінь видалення активного яскраво-блакитного КХ у часі.

Найкращим для ефективного видалення активного яскраво-блакитного КХ є використання фільтра Шотта з розміром пор 40 мкм. З отриманих залежностей помітно, що при застосування фільтрів Шотта з розміром пор 100 та 160 мкм ефективність очищення є значно гіршою. Протягом раціонального часу тривалості видалення барвника (10 хв) процес не досягає свого максимуму. Якщо аналізувати дані експерименту в інтервалі часу 15-25 хвилин, ступінь очищення так само є нижчою в порівнянні з результатами при використанні фільтра Шотта з розміром пор 40 мкм.

Згідно з літературними джерелами зменшення розміру пор фільтра Шотта позитивно впливає на ефективність флотоекстрагування, оскільки через зменшення розміру утворених бульбашок газу примножується площа міжфазної поверхні. Це також збільшує час проходження бульбашок крізь водну фазу внаслідок зниження швидкості їх підйому. На рисунку 3.26 чітко спостерігається виконання даної залежності.

Однак слід зауважити, що треба враховувати витрату газу при варіюванні розміру бульбашок. Зменшення витрати азоту необхідне у разі використанні фільтра Шотта з більшими розмірами пор, адже є можливість порушення цілісності органічної фази, що може призвести до погіршення ефективності флотоекстракційного очищення.

3.2.5 Вплив рН середовища на ступінь вилучення барвника

Досліджено характер впливу рН водного середовища на процес флотоекстракційного очищення активного яскраво-блакитного КХ. Результати наведено на рисунках 3.27 та 3.28.

Умови експерименту:

- тривалість процесу – 10 хв;
- ПАР – ГТАБ;
- екстрагент – ізоаміловий спирт;
- $d_{\text{пор}} - 40 \text{ мкм}$;
- витрата газу – $127 \text{ см}^3/\text{хв}$.

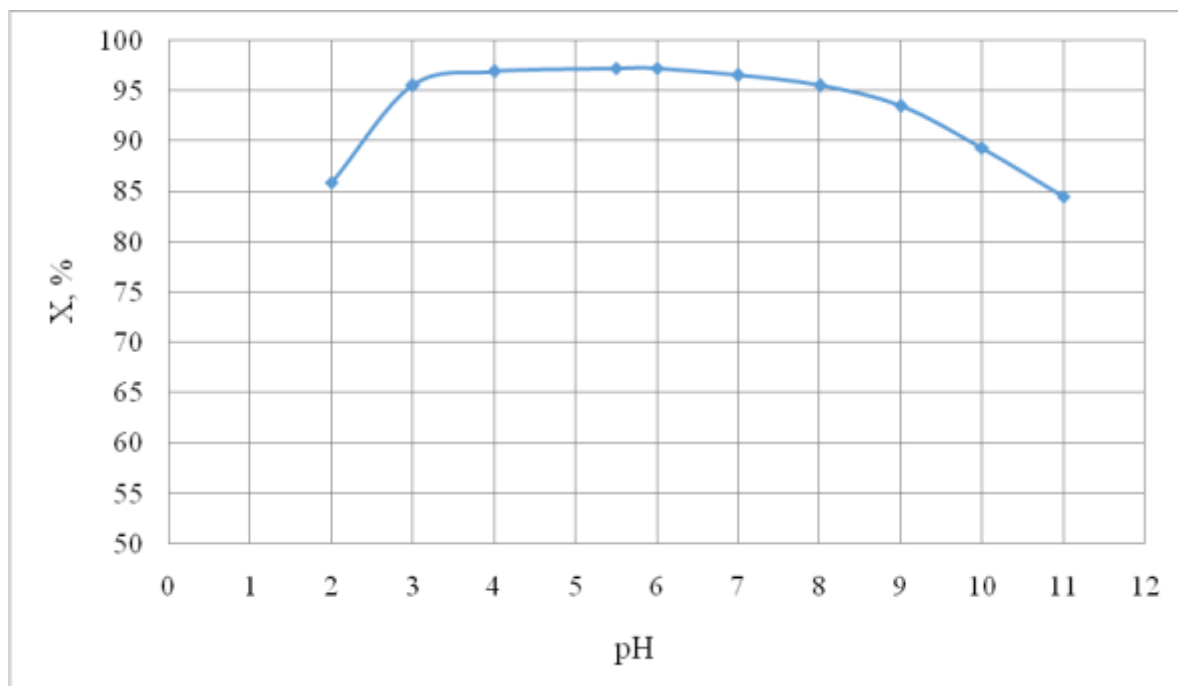


Рисунок 3.27 – Вплив рН середовища на ступінь вилучення барвника.

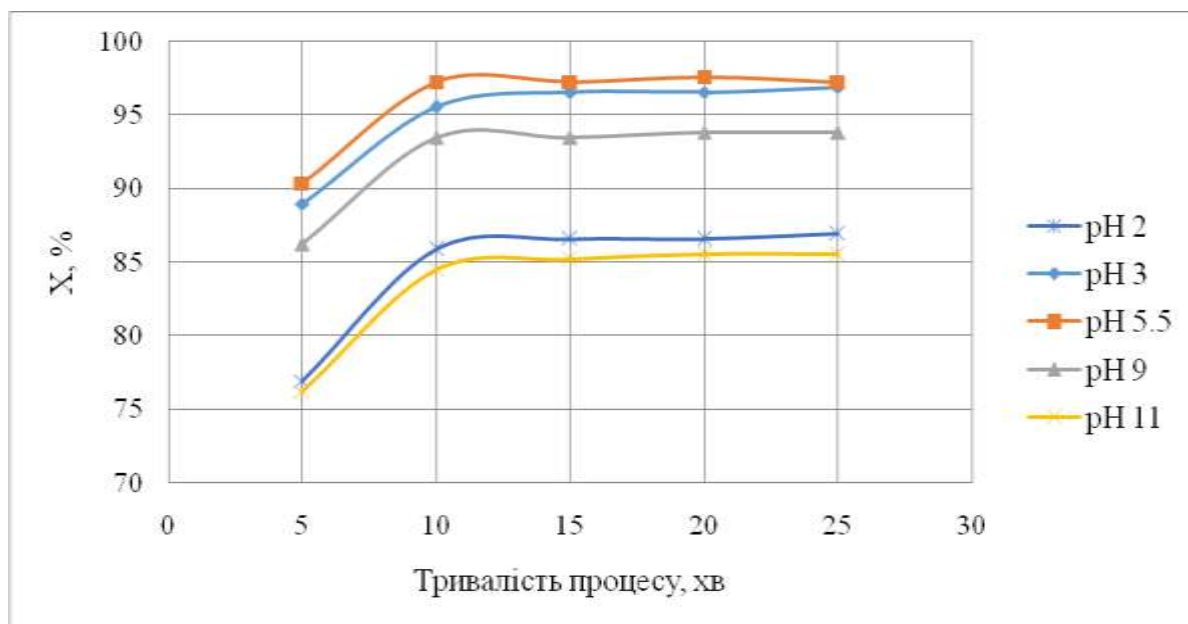


Рисунок 3.28 – Вплив рН середовища на ступінь вилучення активного яскраво-блакитного КХ у часі.

Дослідження проводилося в діапазоні рН 2 – 11. рН вихідного розчину барвника – 5,5. З рисунку 3.27 видно, що в області сильно кислого середовища (рН 2) вилучається лише 86 % барвника. В інтервалі рН 3-8 спостерігаються найкращі результати, ефективність очищення становить 95-97%. В області лужного рН флотоекстракційне очищення погіршується, і при рН 11 становить лише 85%. На рисунку 3.28 представлено залежність ступеня очищення барвника від рН у часі. Детальне дослідження даного фактору показує, що зміна рН частково впливає на ефективність флотоекстракції активного яскраво-блакитного КХ на всьому проміжку часу. Оскільки найкращі результати спостерігались при вихідному рН водного розчину барвника, подальші дослідження проводились саме в цій області рН без корегування сторонніми розчинами.

3.2.6 Вплив об'єму екстрагенту на ступінь видалення барвника

Проведено дослідження залежності ступеня видалення активного яскраво-блакитного КХ від співвідношення органічної і водної фаз. Результати представлено на рисунку 3.29.

Умови експерименту:

- рН 5,5;
- ПАР – ГТАБ;
- екстрагент – ізоаміловий спирт;
- тривалість процесу – 10 хв;
- $d_{\text{пор}}$ – 40 мкм;
- витрата газу – 127 см³/хв.

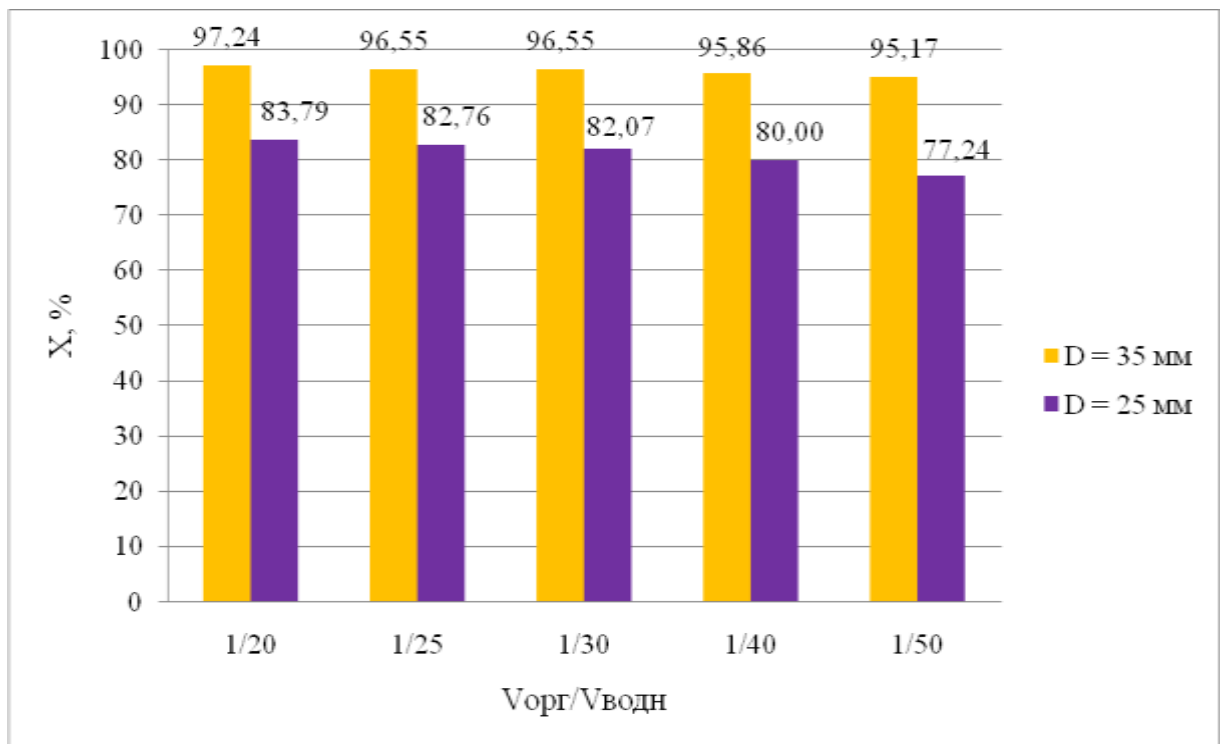


Рисунок 3.29 – Вплив співвідношення органічної і водної фаз на ступінь вилучення активного яскраво-блакитного КХ.

Для проведення дослідів було взято флотоекстракційні колонки діаметром 35 та 25 мм. Одержані результати вказують на те, що у випадку застосування колонки діаметром 35 мм ступінь видалення активного яскраво-блакитного КХ майже не залежить від співвідношення органічної і водної фаз: ступінь очищення змінюється в діапазоні 95,17...97,24%. Проте при використанні колонки меншого діаметру (25 мм) ефективність флотоекстракційного очищення знижується в порівнянні з результатами застосування колонки з діаметром 35 мм: ефективність видалення поллютанту змінюється в межах 77,24...83,8%. Це можна пояснити тим,

що при зменшенні діаметру зменшується величина площі дзеркала водної та органічної фаз.

Згідно з літературними даними, флотоекстракція не залежить від об'єму органічного екстрагенту до тієї миті, поки вона не насититься сублатом. В цілому процес флотоекстракції є нерівноважним, процес масоперенесення сублату до органічного шару в першу чергу керується газовим потоком, а вже потім градієнтом концентрацій, тому кількість флотоекстрагованого сублату, в основному, залежить від витрати газу, і лише в незначній мірі від об'єму органічного розчинника.

3.2.7 Залежність ступеня вилучення барвника від об'єму водної фази

Цікавим фактором впливу на ефективність процесу в контексті технологічного оформлення є геометричні розміри апарату для процесу, адже тут можна варіювати таким параметром як висота підйому бульбашок газу. Тому було досліджено вплив об'єму водної фази на ступінь видалення активного яскраво-блакитного КХ. Результати наведено на рисунку 3.30.

Умови експерименту:

- рН 5,5;
- ПАР – ГТАБ;
- екстрагент – ізоаміловий спирт;
- тривалість процесу – 10 хв;
- $d_{\text{пор}} - 40 \text{ мкм}$;
- витрата газу – $127 \text{ см}^3/\text{хв}$.

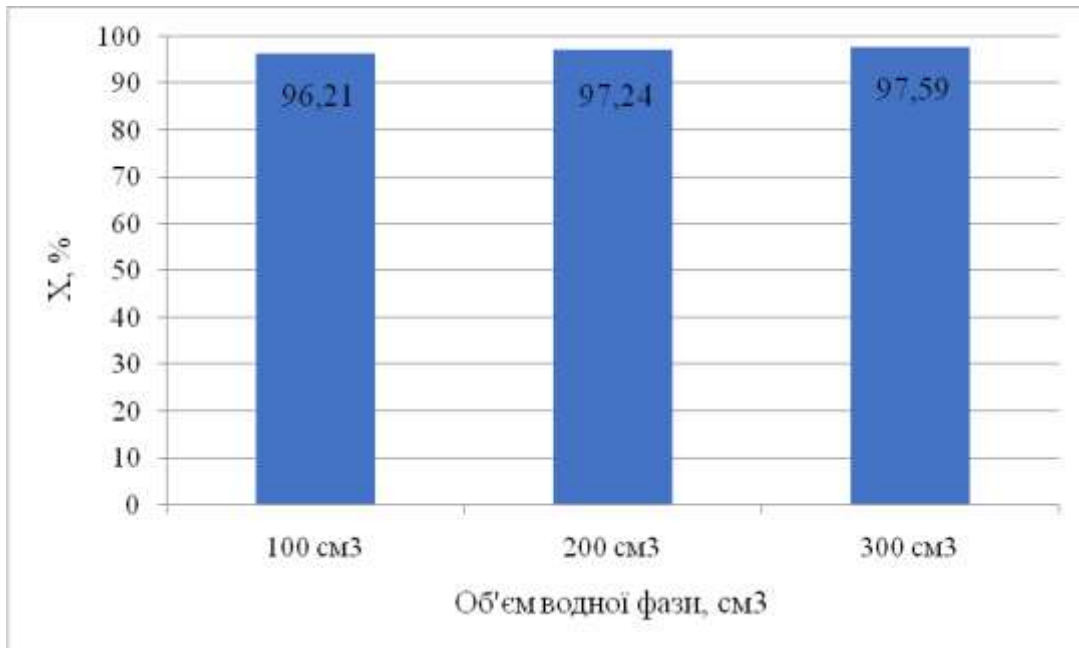


Рисунок 3.30 – Залежність ступеня вилучення активного яскраво-блакитного КХ від об'єму водної фази.

Дослідження даного параметру було проведено у флотоекстракційній колонці діаметром 35 мм. Згідно з результатами експерименту збільшення об'єму водної фази не має суттєвий вплив на процес. Ефективність очищення змінюється в діапазоні 96,2...97,6%.

3.2.8 Залежність ефективності очищення від вихідної концентрації барвника

Було досліджено залежність ступеня видалення барвника від його початкової концентрації у часі. Результати представлені в таблиці 3.2 на рисунку 3.31.

Умови експерименту:

- рН 5,5;
- ПАР – ГТАБ;
- екстрагент – ізоаміловий спирт;
- тривалість процесу – 10 хв;
- $d_{\text{пор}}$ – 40 мкм;
- витрата газу – 127 см³/хв.

Таблиця 3.2 – Вплив вихідної концентрації на ступінь видалення активного яскраво-блакитного КХ у часі

$C_{\text{вих}},$ мг/дм ³	5		10		20		25		50	
Час, хв	$C_{\text{зал.}},$ мг/дм ³	X, %	$C_{\text{зал.}},$ мг/дм ³	X, %	$C_{\text{зал.}},$ мг/дм ³	X, %	$C_{\text{зал.}},$ мг/дм ³	X, %	$C_{\text{зал.}},$ мг/дм ³	X, %
5	0,86	82,76	0,97	90,34	1,86	90,69	8,41	66,34	38,15	23,70
10	0,38	92,41	0,28	97,24	1,48	92,59	6,21	75,17	33,58	32,84
15	0,31	93,79	0,28	97,24	0,76	96,21	3,21	87,17	17,66	64,69
20	0,31	93,79	0,24	97,59	0,66	96,72	1,59	93,66	4,28	91,45
25	0,34	93,10	0,28	97,24	0,62	96,90	1,21	95,17	1,03	97,93

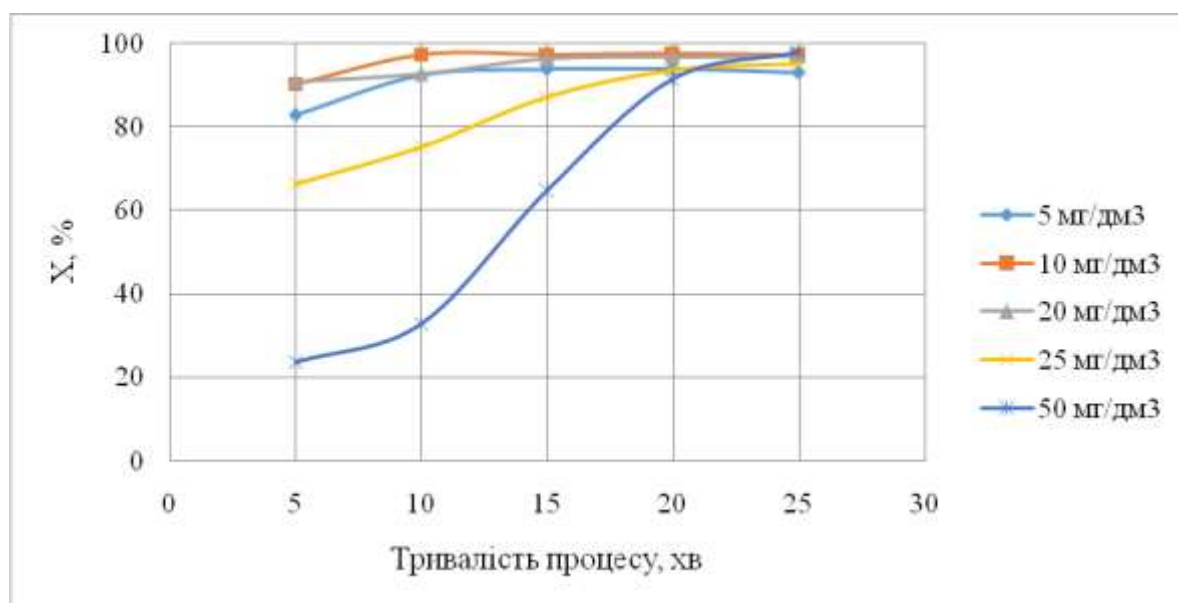


Рисунок 3.31 – Вплив вихідної концентрації на ступінь видалення активного яскраво-блакитного КХ у часі.

На рисунку 3.31 видно, що при оптимальній тривалості видалення барвника (10 хв) у випадку вилучення активного яскраво-блакитного КХ концентрацією 5, 20...50 мг/дм³ процес не досягає свого максимуму. При 25-хвилинному очищенні в усіх випадках досягається ступінь очищення $\sim 93\%$. Якщо аналізувати дані експерименту

у всьому інтервалі часу, максимальний ступінь очищення спостерігається при вилученні барвника концентрацією 50 мг/дм^3 протягом 25 хвилин. Проте у даному випадку слід критерієм оцінювання обирати не ступінь видалення, а залишкову концентрацію поллютанту. Порівнюючи дані з таблиці 3.2 можна побачити, що після 25 хвилин флотоекстракції розчину АЯБ концентрацією 10 мг/дм^3 залишковий вміст поллютанту становить $0,28 \text{ мг/дм}^3$, а концентрацією 50 мг/дм^3 – $1,03 \text{ мг/дм}^3$. Можна зробити висновок, що для ефективного очищення водних розчинів, забруднених барвниками більшої концентрації, слід збільшувати час флотоекстрагування.

3.2.9 Вплив витрати газового потоку на ефективність видалення барвника

Проведено дослідження залежності ефективності вилучення активного яскраво-блакитного КХ від витрати газового потоку в інтервалі $65 \dots 146 \text{ см}^3/\text{хв}$. Експериментальні результати показано на рисунку 3.32.

Умови експерименту:

- рН 5,5;
- ПАР – ГТАБ;
- екстрагент – ізоаміловий спирт;
- $d_{\text{пор}} = 40 \text{ мкм}$.

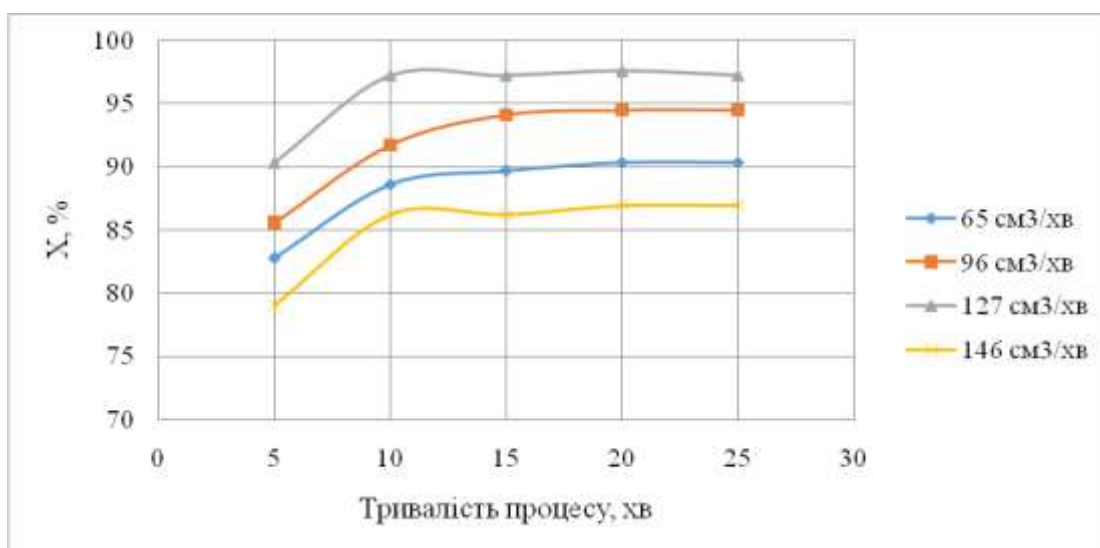


Рисунок 3.32 – Вплив витрати газового потоку на ступінь видалення активного яскраво-блакитного КХ у часі.

Виявлено, що максимальне видалення барвника відбувається при витраті газу $127 \text{ см}^3/\text{хв}$ – за 10 хвилин флотоекстрагування ступінь очищення становить 97%. Однак подальше збільшення інтенсивності газового потоку до $146 \text{ см}^3/\text{хв}$ призводить до значного пониження ефективності очищення, оскільки у даному випадку відбувається руйнування цілісності органічної фази і сформованого сублату. Через це здійснюється лише часткове вилучення поллютанту та зворотній перехід сублату у водну фазу з органічної, що спричинює повторне забруднення очищуваної води. Отже, раціональним є проведення флотоекстракції при витраті азоту в діапазоні $120\text{-}130 \text{ см}^3/\text{хв}$. Таке рішення дозволяє досягти високі ступені очищення (понад 97%) без руйнування шару органічного розчинника. При зменшенні витрати газу (до $65 \text{ см}^3/\text{хв}$) видалення барвника проходить трохи гірше, і протягом 25 хвилин флотоекстрагування ступінь вилучення активного яскраво-блакитного КХ досягає 90%.

3.2.10 Вплив температури на ефективність видалення барвника

Проведено ряд експериментів для виявлення залежності ступеня видалення активного яскраво-червоного 5СХ від температури у часі. Результати дослідження представлено на рисунку 3.33. На основі цих даних зпроведено кінетичні розрахунки процесу (розділ 5).

Умови експерименту:

- рН 5,5;
- ПАР – ГТАБ;
- екстрагент – ізоаміловий спирт;
- $d_{\text{пор}} = 40 \text{ мкм}$;
- витрата газу – $127 \text{ см}^3/\text{хв}$.

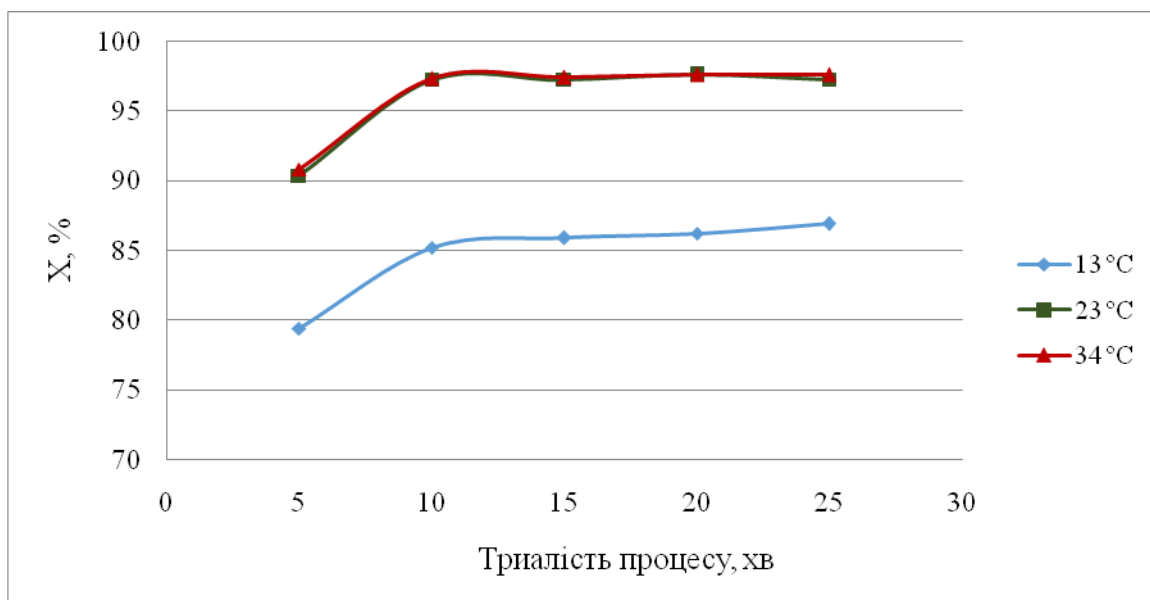


Рисунок 3.33 – Вплив температури на ступінь видалення активного яскраво-блакитного КХ у часі.

З наведеної залежності видно, що в інтервалі температур 23...34 °C ефективність флотоекстракції активного яскраво-блакитного КХ є досить високою, при цьому ступінь видалення становить понад 97%. Це можна пояснити тим, що при збільшенні температури спостерігається пониження в'язкості водного середовища, через що бульбашки газового потоку здатні долати менший опір і з більшою швидкістю піднімаються до межі поділу фаз. Згідно з результатами попередніх досліджень процесу флотоекстракції (розділ 3.2.9) інтенсифікація газового потоку має позитивний вплив на ефективність видалення активного яскраво-блакитного КХ.

Погіршення ефективності видалення АЯБ при нижчих значеннях температури (13 °C) має два пояснення. По-перше, у даному випадку має місце зростання поверхневого натягу водної та органічної фаз. Підвищення поверхневого натягу води у нижній частині флотоекстракційної колонки сприяє генеруванню бульбашок газу більшого розміру. У розділі 3.2.4 було встановлено, що це має негативний вплив на вилучення барвника. Збільшення поверхневого натягу екстрагенту може ускладнити процес перетину межі поділу фаз бульбашками, що призводить до погіршення масоперенесення сублату. По-друге,

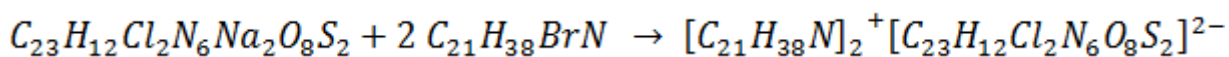
при пониженні температури зменшується розчинність реагентів, внаслідок чого може відбуватися неповне утворення комплексу ГТАБ-АЯБ, що погіршує ефективність флотоекстракції барвника.

Проте слід зауважити, що з часом ступінь видалення активного яскраво-блакитного КХ при 13 °С підвищується. Ймовірно, внаслідок подальшого збільшення тривалості процесу можна отримати кращі результати, однак це є недоцільним, оскільки високі ступені очищення можна досягти за кімнатної температури за 10 хвилин флотоекстрагування.

Рациональною температурою для проведення флотоекстракції активного яскраво-блакитного КХ обрано 23 °С, оскільки з технологічної та економічної точки зору проведення процесу за кімнатної температури є доцільнішим.

3.2.11 Механізм утворення йонного асоціату гексадецилпіридиній-активний яскраво-блакитний КХ

На основі експериментальних досліджень можна продемонструвати механізм формування йонного асоціату гексадецилпіридиній-активний яскраво-блакитний КХ:



активний яскраво-червоний КХ цетилпіридиній бромід гексадецилпіридиній-активний яскраво-блакитний КХ

На рисунку 3.34 представлено структурний вигляд даного механізму:

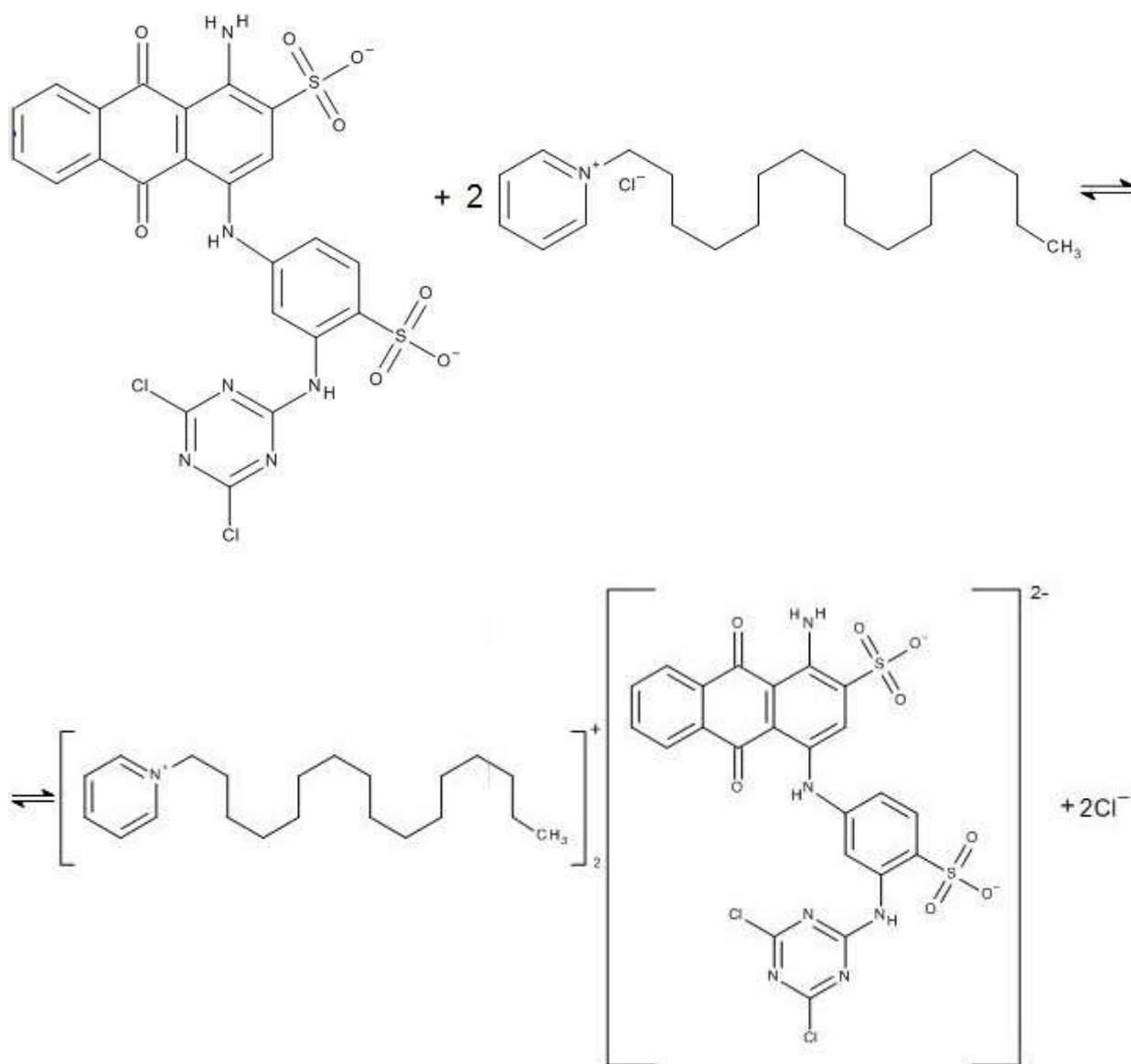


Рисунок 3.34 – Механізм формування йонного асоціату
гексадецилпіридиній-активний яскраво-блакитний КХ.

Для підтвердження даного механізму було проведено аналіз електронних спектрів поглинання ізоамілового спирту, розчинів чистих речовин (ГПБ та АЯБ), суміші цих речовин (АЯБ:ГПБ = 1:1,5) до і після флотоекстракційного очищення в ультрафіолетовій та видимій областях (рисунки 3.35-3.42).

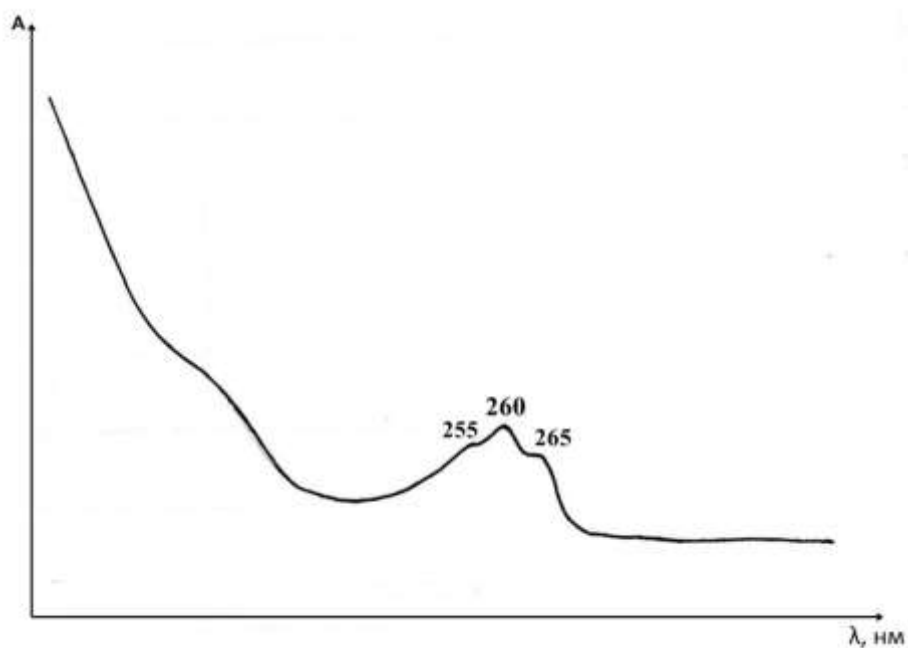


Рисунок 3.35 – Спектр поглинання розчину ГПБ в УФ-області ($l = 1$ см).

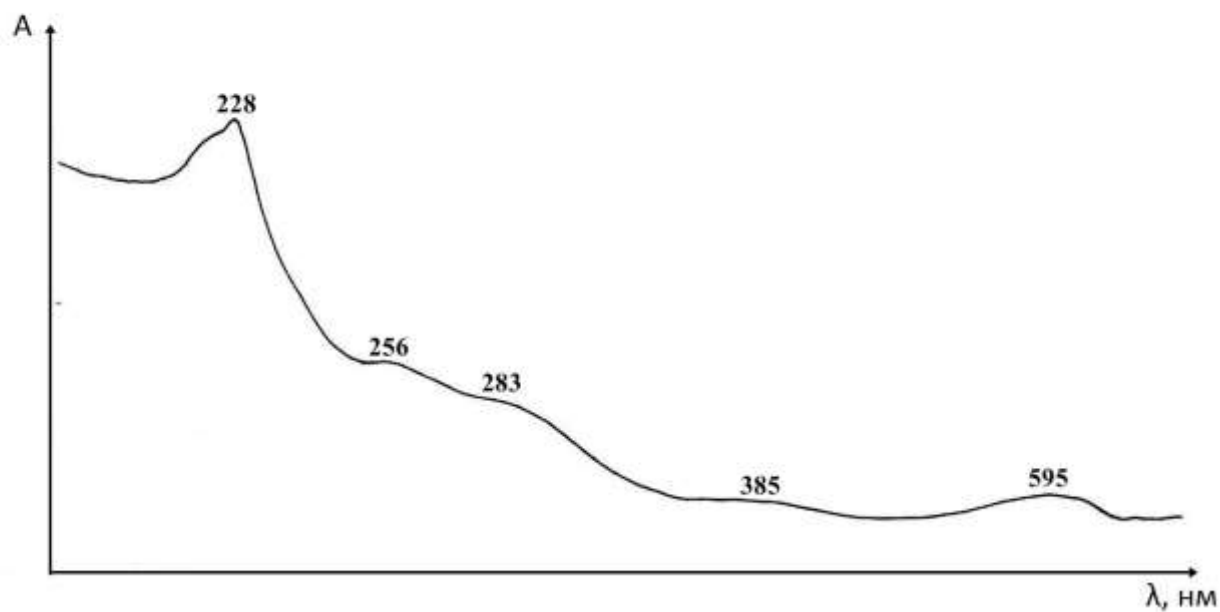


Рисунок 3.36 – Спектр поглинання розчину активного яскраво-блакитного КХ в УФ- та видимій областях ($l = 1$ см).

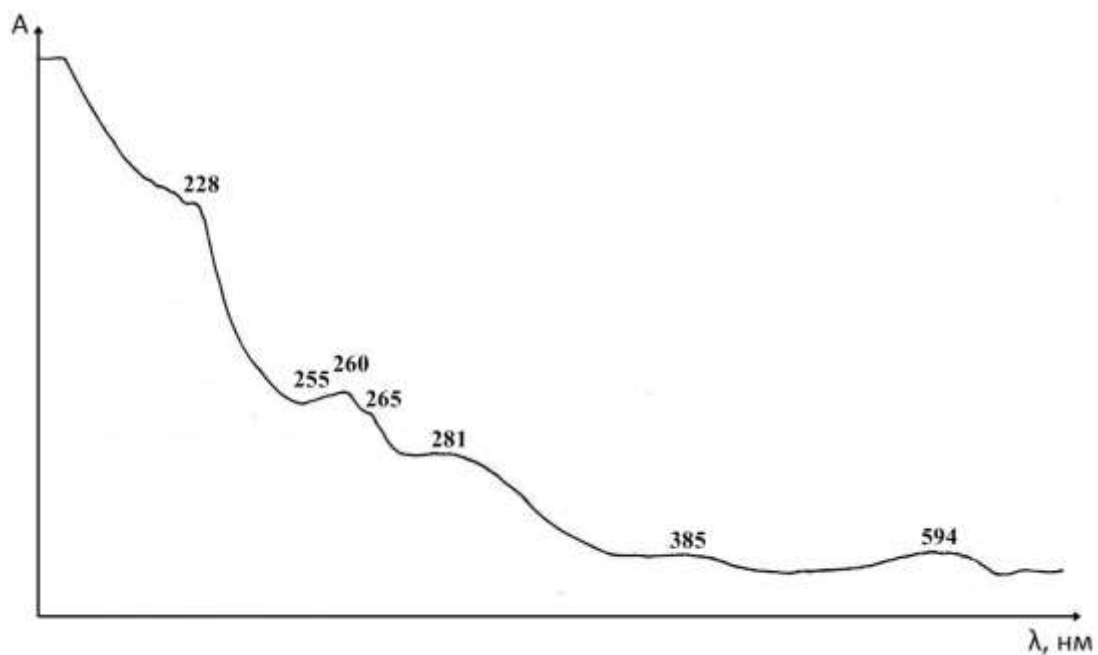


Рисунок 3.37 – Спектр поглинання суміші АЯБ+ГПБ у водній фазі до флотоекстракції в УФ- та видимій областях (АЯЧ:ГПБ = 1:2, $l = 1$ см).

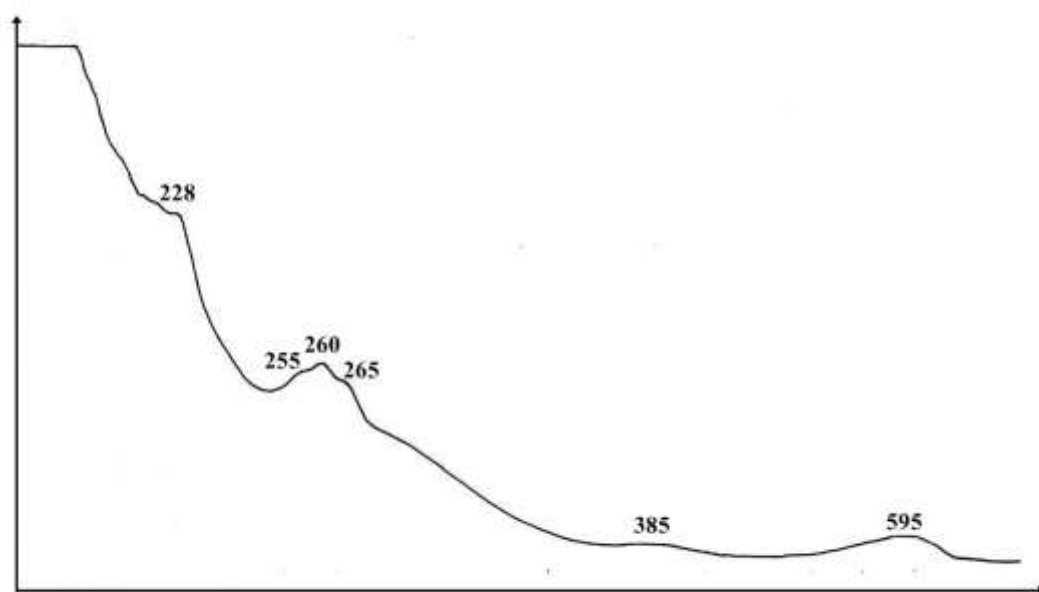


Рисунок 3.38 – Спектр поглинання органічної фази після флотоекстракції в УФ- та видимій областях ($l = 0,2$ см).

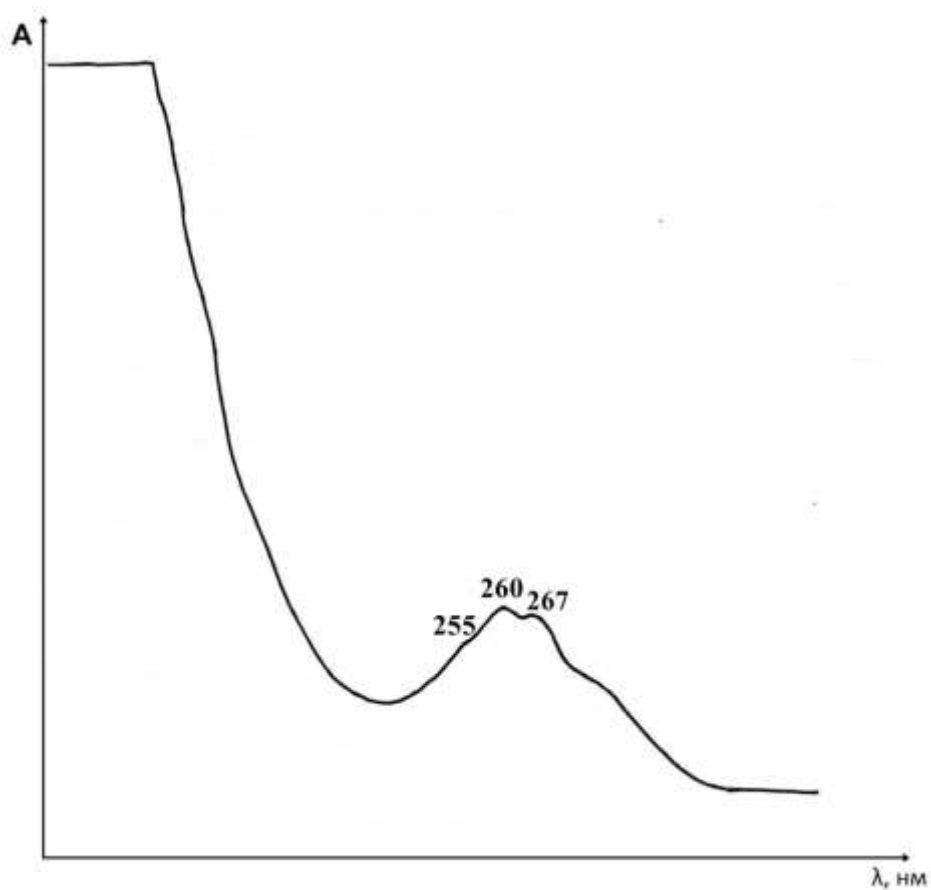


Рисунок 3.39 – Спектр поглинання органічної фази після флотоекстракції ГПБ в УФ-областях ($l = 0,2$ см).

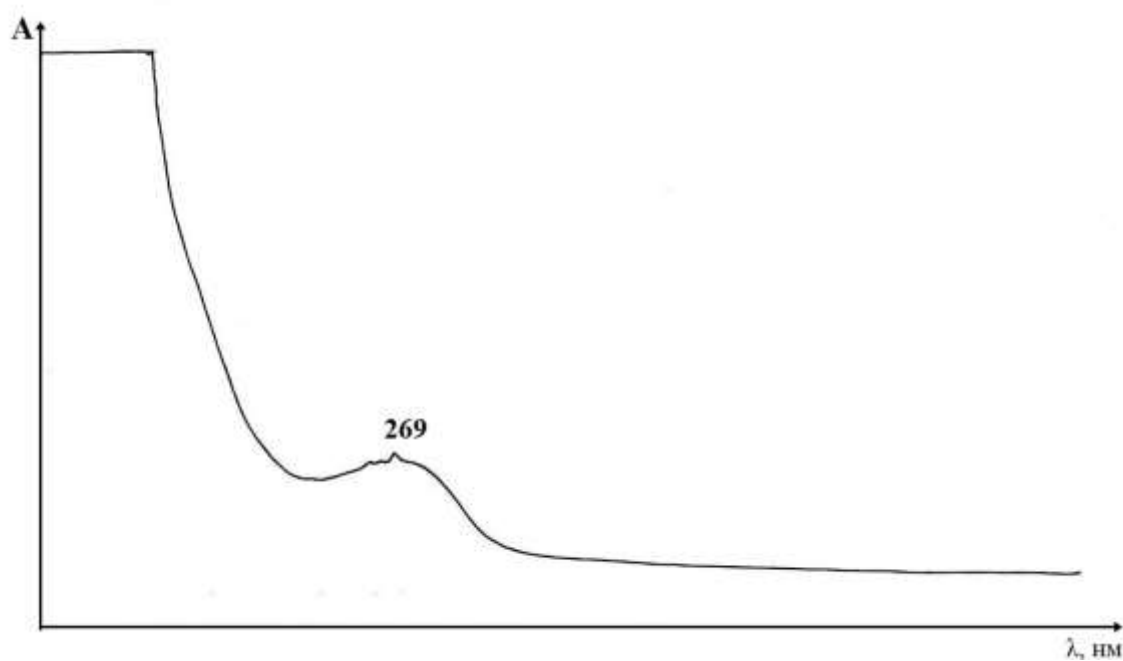


Рисунок 3.40 – Спектр поглинання органічної фази після флотоекстракції холостого розчину АЯБ в УФ-області ($l = 0,2$ см).

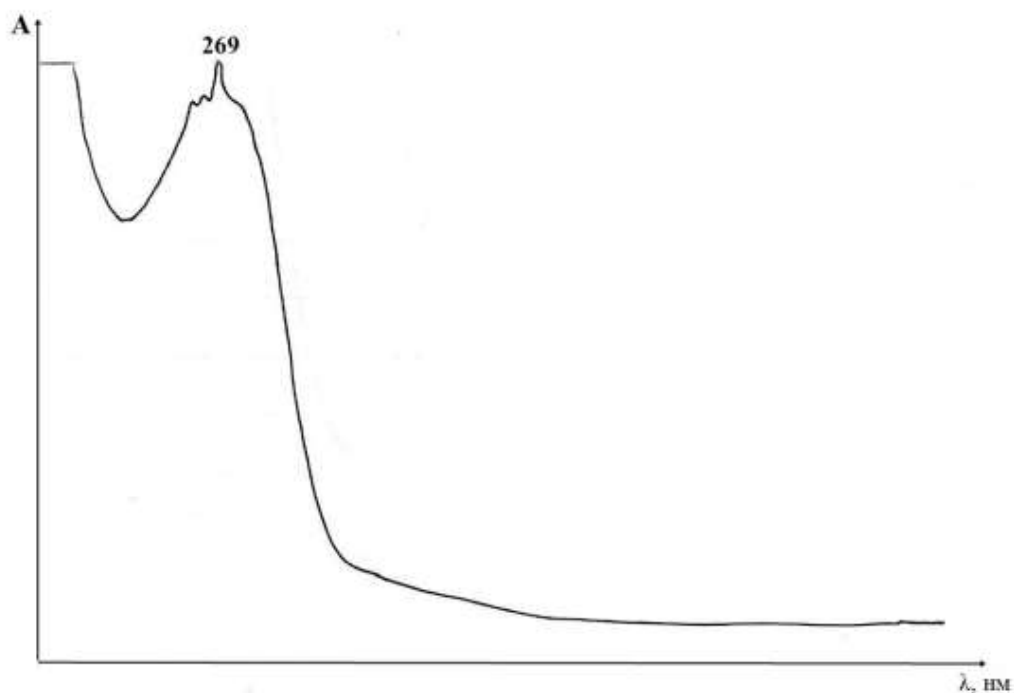


Рисунок 3.41 – Спектр поглинання органічної фази після флотоекстракції холостого розчину АЯБ у видимій області ($l = 1$ см).

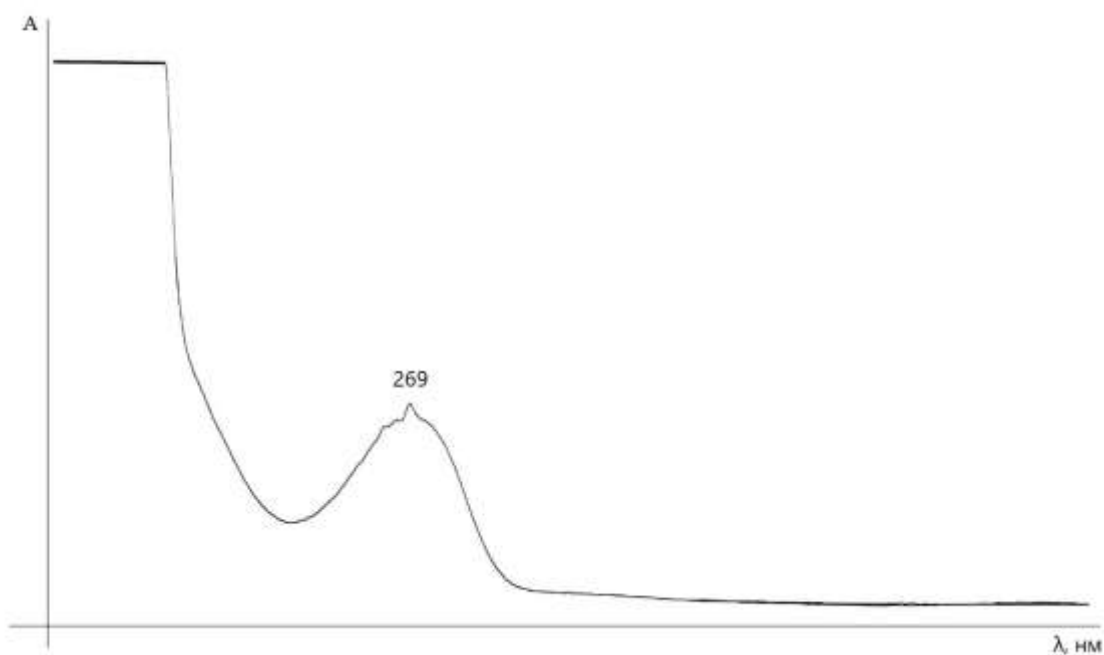


Рисунок 3.42 – Спектр поглинання ізоамілового спирту в УФ- та видимій областях ($l = 0,2$ см).

На рисунку 3.35 можна побачити, що для ГПБ характерні максимуми при 255, 260 та 265 нм. Барвник активний яскраво-блакитний КХ характеризується

максимальним світлопоглинанням при 228 та 595 нм (рисунок 3.36). Для спектру поглинання суміші ГПБ+АЯБ у водній фазі (рисунок 3.37) характерною є наявність піків, які типові для чистих розчинів ГПБ та АЯБ, і їх характер свідчить про утворення йонного асоціату гексадецилпіридиній-активний яскраво-блакитний КХ.

За характером та положенням піків на рисунку 3.38 помітно, що комплекс ГПБ-АЯБ після перетину межі поділу фаз вода-екстрагент розпадається на окремі йони в ізоаміловому спирті: аніон активного яскраво-блакитного КХ (228 та 595 нм), катіони гексадецилпіридинію (255, 260 та 265 нм). Можливо, причина розпаду йонного асоціату в шарі екстрагенту пов'язана з тим, що зв'язки великої за розмірами молекули сублату невитримують тиск схлопування бульбашки газу, на поверхні якої від адсорбується і перетинає границю поділу фаз [68].

Аналіз спектру поглинання органічної фази після флотоекстракції розчину ГПБ, який було взято в кількості, відповідній до співвідношення ГПБ:АЯБ = 1,5:1 (рисунок 3.39) свідчить про те, що поверхнево-активна речовина здатна окремо переходити з водної фази в органічну без зв'язування з іншими йонами (піки 255, 260 та 267 нм).

На рисунках 3.40 і 3.41 показано спектри поглинання органічної фази після флотоекстракції холостого розчину АЯБ, які вказують на те, що в даному випадку не відбувається перехід барвника з водної фази в шар розчинника про що свідчить наявність піку при 269 нм, який є характерним для ізоамілового спирту (рисунок 3.42).

4 РОЗРАХУНОК ПОХИБКИ ЕКСПЕРИМЕНТУ

Розрахунок інтервальних оцінок для математичного очікування дисперсії змінної здійснюється за формулами:

$$(\bar{X} - \frac{t_q \sigma_x}{\sqrt{n}}) \leq m_x \leq (\bar{X} + \frac{t_q \sigma_x}{\sqrt{n}}), \quad (4.1)$$

де σ_x – стандартне відхилення;

m_x – математичне очікування;

\bar{X} – середнє за вибіркою;

t_q – значення критерія Стюдента.

Критерій Стюдента знаходять за таблицями для $f = n-1$ числа ступенів свободи і рівню значимості q . Враховуючи, що q – це рівень значимості при певній довірчій ймовірності P . У даному випадку $P=0,95$, тоді $q = 0,05$ або 5%.

Вираз $\Delta X = \pm \frac{t_q \sigma_x}{\sqrt{n}}$ – довірчий інтервал, його значення характеризує достовірність дослідів.

При обробці паралельних дослідів виникає необхідність відкинути, якщо існують, грубі виміри. Це робиться за правилом трьох сигм; якщо результати експерименту не потрапляють до меж, визначених за виразом $\bar{X} \pm 3\sigma_x$, то такі результати повинні відкидатися.

Результати паралельних вимірювань ступеня вилучення барвника активний яскраво-червоний 5СХ концентрацією 10 мг/дм³ з ГПБ за сталих умов (об'єм розчину 250 см³; органічна фаза – ізоаміловий спирт, 5 см³; співвідношення АЯЧ:ГПБ = 1:2; тривалість процесу 20 хвилин, рН 6) наведено у таблиці 4.1.

Таблиця 4.1 – Паралельні досліди для активного яскраво-червоного 5СХ

№	1	2	3	4	5
X	96,14	96,04	96,14	96,2	95,84

Розрахунок стандартного відхилення:

$$\bar{X} = \frac{96,14 + 96,04 + 96,14 + 96,39 + 95,84}{5} = 96,11 \%,$$

$$\sigma_X^2 = \frac{1}{5-1} ((96,14 - 96,11)^2 + (96,04 - 96,11)^2 + (96,14 - 96,11)^2 + (96,39 - 96,11)^2 + (95,84 - 96,11)^2) = 0,158$$

Перевірка вибірки за правилом трьох сигм:

Мінімальне значення має бути не менше ніж

$$96,11 - 3 \cdot \sqrt{0,158} = 94,92 \%$$

Максимальне значення має бути не більше ніж:

$$96,11 + 3 \cdot \sqrt{0,158} = 97,3 \%$$

У даній вибірці таких результатів немає.

Критерій Стюдента для умови $f = 5 - 1 = 4$ та $q = 0,05$ дорівнює 2,78, тоді розрахуємо довірчий інтервал:

$$\left(96,11 - \frac{2,78 \cdot \sqrt{0,158}}{\sqrt{5}} \right) \leq m_X \leq \left(96,11 + \frac{2,78 \cdot \sqrt{0,158}}{\sqrt{5}} \right),$$

$$95,62 \leq m_X \leq 96,6.$$

Довірчий інтервал експерименту: $96,11 \pm 0,49 \%$.

Результати паралельних вимірювань ступеня вилучення барвника активний яскраво-блакитний КХ концентрацією 10 мг/дм³ з ГТАБ за сталих умов (об'єм розчину 250 см³; органічна фаза – ізоаміловий спирт, 5 см³; співвідношення АЯГ:ГТАБ = 1:1,5; тривалість процесу 10 хвилин, рН 5,5) наведено у таблиці 4.2.

Таблиця 4.2 – Паралельні досліді для активного яскраво-блакитного КХ

№	1	2	3	4	5
X	97,24	97,59	96,9	97,24	96,55

Розрахунок стандартного відхилення:

$$\bar{X} = \frac{97,24 + 97,59 + 96,9 + 97,24 + 96,55}{5} = 97,1 \%,$$

$$\sigma_X^2 = \frac{1}{5-1} ((97,24 - 97,1)^2 + (97,59 - 97,1)^2 + (96,9 - 97,1)^2 + (97,24 - 97,1)^2 + (96,55 - 97,1)^2) = 0,622$$

Перевірка вибірки за правилом трьох сигм:

Мінімальне значення має бути не менше ніж
 $97,1 - 3 \cdot \sqrt{0,622} = 94,74 \%$.

Максимальне значення має бути не більше ніж:
 $97,1 + 3 \cdot \sqrt{0,622} = 99,47 \%$

У даній вибірці таких результатів немає.

Критерій Стюдента для умови $f = 5 - 1 = 4$ та $q = 0,05$ дорівнює 2,78, тоді розрахуємо довірчий інтервал:

$$\left(97,1 - \frac{2,78 \cdot \sqrt{0,622}}{\sqrt{5}} \right) \leq m_x \leq \left(97,1 + \frac{2,78 \cdot \sqrt{0,622}}{\sqrt{5}} \right),$$

$$96,12 \leq m_x \leq 98,08.$$

Довірчий інтервал експерименту: $97,1 \pm 0,98 \%$.

5 РОЗРАХУНОК КІНЕТИЧНИХ ПАРАМЕТРІВ ПРОЦЕСУ

Для визначення області протікання реакції під час флотоекстракційного очищення проведено розрахунок кінетичних параметрів. Якщо порядок реакції є меншим або близький до 1, то реакція проходить в дифузійній області, а у випадку, коли порядок реакції близький до 2, то це свідчить про перебіг реакції в кінетичній області.

Для розрахунку кінетичних параметрів досліджено залежність ступеня вилучення барвника активний яскраво-червоний 5СХ у часі при температурах 286 К, 298 К та 308 К. Отримані результати представлено в таблиці 5.1.

Таблиця 5.1 – Залишкові концентрації барвника активний яскраво-червоний 5СХ після флотоекстракції в залежності від тривалості процесу та температури

Тривалість процесу t, хв	Залишкова концентрація АЯЧ при 286 К, %	Залишкова концентрація АЯЧ при 298 К, %	Залишкова концентрація АЯЧ при 308 К, %
1	3,09	2,38	2,2
3	2,04	1,4	1,31
5	1,52	0,89	0,79
7	1,25	0,53	0,55
10	0,91	0,39	0,35
15	0,87	0,4	0,35
20	0,81	0,4	0,34
25	0,79	0,39	0,34

Графічне визначення порядку реакції. Щоб визначити порядок реакції графічним методом необхідно побудувати графік залежності залишкової концентрації активного яскраво-червоного 5СХ від часу тривалості процесу. У випадку, коли залежність є прямолінійною, порядок реакції – нульовий.

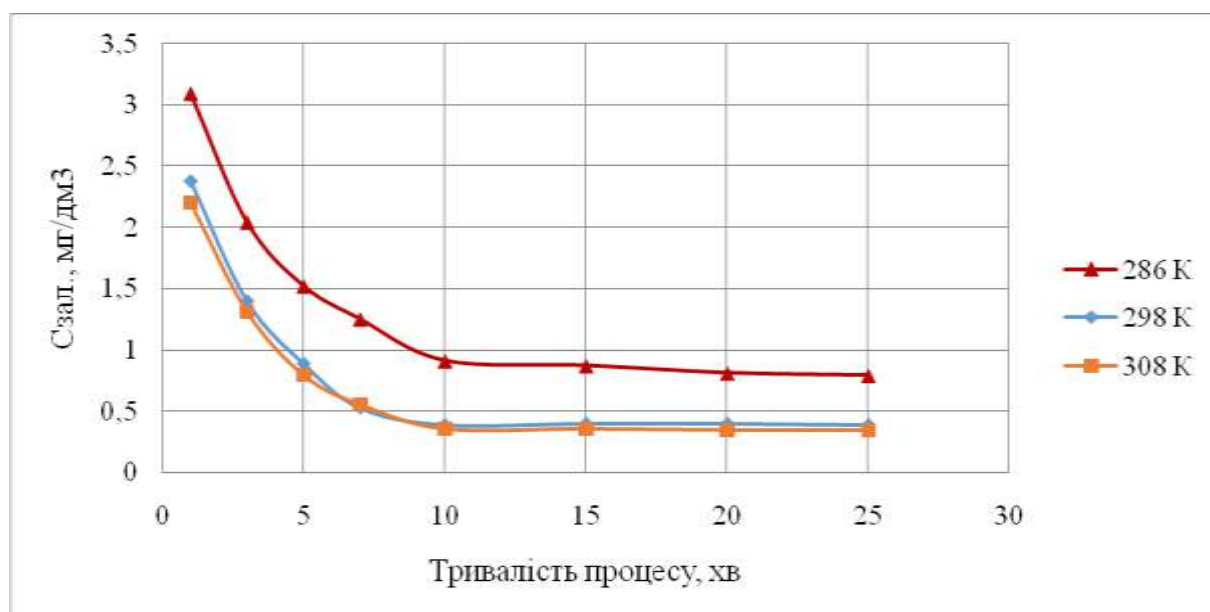


Рисунок 5.1 – Залежність залишкової концентрації АЯЧ від часу тривалості процесу для різних температур.

З наведеного вище рисунку видно, що графічні залежності непрямолинійні, отже, можна стверджувати, що порядок реакції не є нульовим.

Наступним етапом є побудова графічних залежностей $\ln C_{\text{залип}} = f(t)$ для перевірки 1-го порядку реакції (рисунок 5.2).

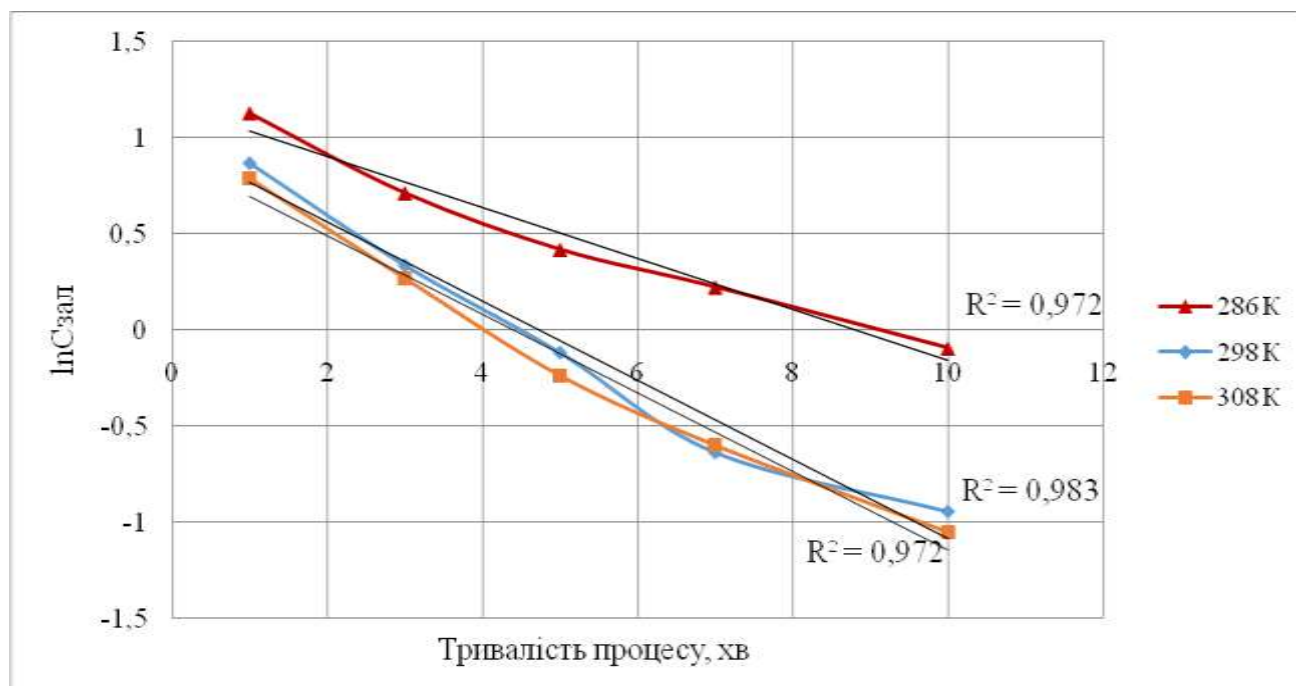


Рисунок 5.2 – Залежність натурального логарифму залишкової концентрації активного яскраво-червоного 5СХ від тривалості процесу за різних температур.

Одержані графічні залежності прямолінійні (з точністю до 1,7 % для 298 та 308 K і 2,8% для 286 K) . Це вказує на те, що це перший порядок реакції.

Розрахунок константи швидкості реакції першого порядку виконується за наступною формулою:

$$k = \frac{1}{\tau} \ln \frac{C_0}{C_\tau}, \quad (5.1)$$

де τ – тривалість процесу, хв; C_0 – початкова концентрація барвника, мг/дм³; C_τ – залишкова концентрація барвника у відповідний час τ , мг/дм³.

Значення розрахованих констант швидкості реакції наведено в таблиці 5.4.

Таблиця 5.2 – Константи швидкості реакції

T, K	286	298	308
k, хв ⁻¹	0,3609	0,4708	0,4897

Для визначення енергії активації E_a (кДж/моль) і константи Арреніуса (k_0 , хв.⁻¹) графічним методом треба побудувати графічну залежність $\ln k = f(1/T)$.

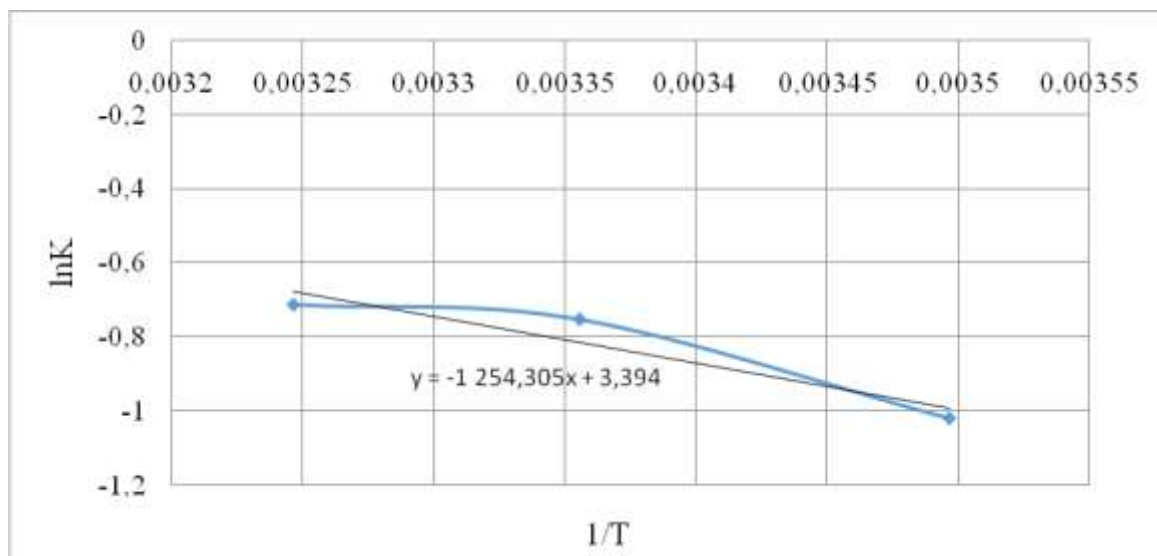


Рисунок 5.3 – Залежність $\ln k = f(1/T)$.

$$E_{A \text{ граф}} = -1254,305 \cdot 8,31 \cdot 10^{-3} = 10,42 \text{ кДж/моль},$$

$$\ln k_0 = 3,394 \text{ хв}^{-1}.$$

Перший порядок реакції свідчить про те, що процес протікає в дифузійній області.

Для розрахунку кінетичних параметрів досліджено залежність ступеня вилучення барвника активний яскраво-блакитний КХ у часі при температурах 286 К, 298 К та 308 К. Отримані результати представлено в таблиці 5.3.

Таблиця 5.3 – Залишкові концентрації барвника активний яскраво-блакитний КХ після флотоекстракції в залежності від тривалості процесу та температури

Тривалість процесу t, хв	Залишкова концентрація АЯЧ при 286 К, %	Залишкова концентрація АЯЧ при 298 К, %	Залишкова концентрація АЯЧ при 308 К, %
1	3,3	2,2	1,98
3	2,45	1,33	1,27
5	2,06	0,97	0,92
7	1,83	0,54	0,50
10	1,48	0,28	0,27
15	1,41	0,28	0,26
20	1,38	0,24	0,24
25	1,31	0,28	0,24

Графічне визначення порядку реакції. Щоб визначити порядок реакції графічним методом необхідно побудувати графік залежності залишкової концентрації активного яскраво-блакитного КХ від часу тривалості процесу. У випадку, коли залежність є прямолінійною, порядок реакції – нульовий.

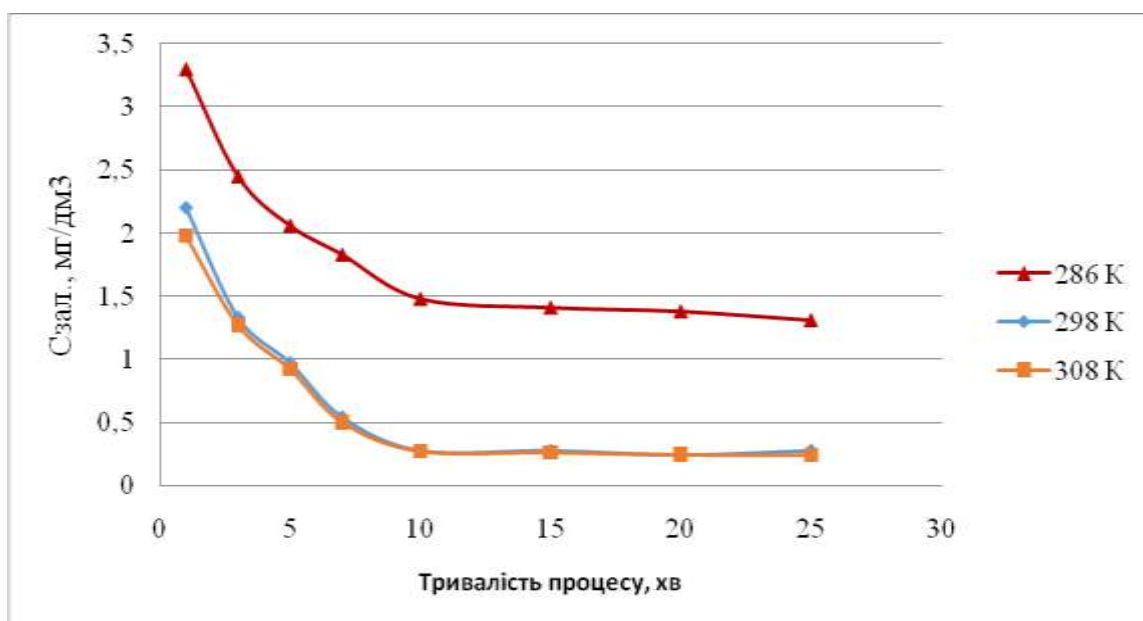


Рисунок 5.4 – Залежність залишкової концентрації АЯБ від часу тривалості процесу для різних температур.

З наведеного вище рисунку видно, що графічні залежності непрямолинійні, отже, можна стверджувати, що порядок реакції не є нульовим.

Наступним етапом є побудова графічних залежностей $\ln C_{\text{зал}} = f(t)$ для перевірки 1-го порядку реакції (рисунок 5.5).

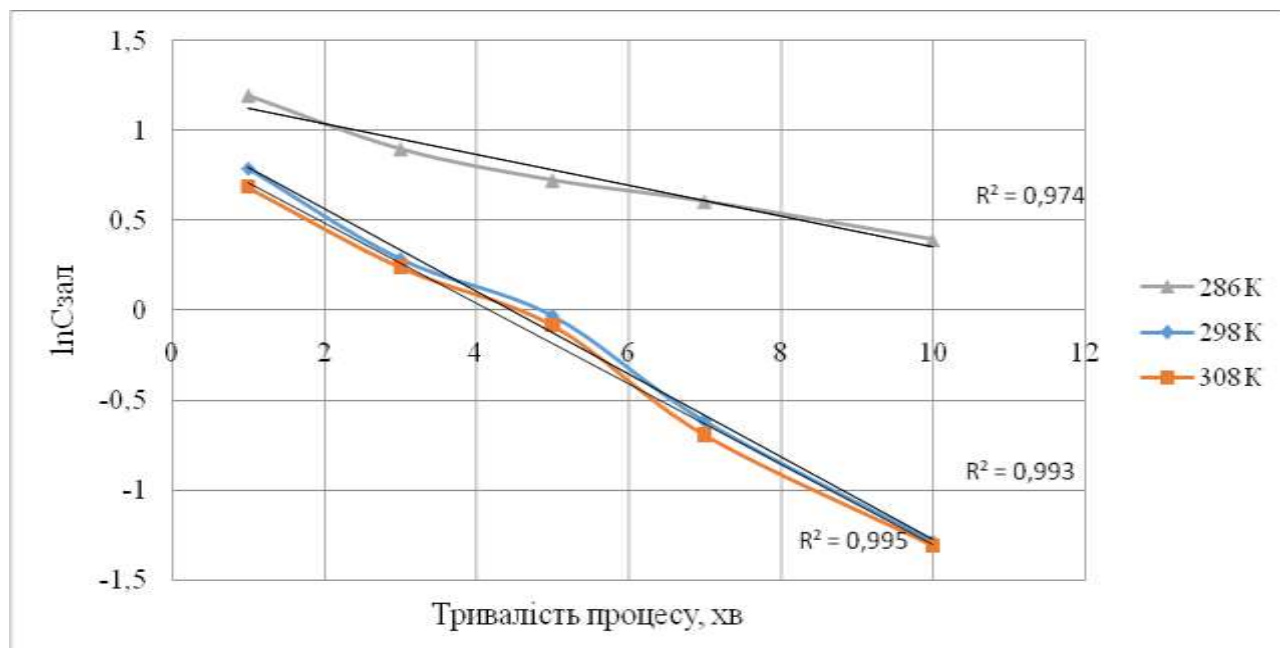


Рисунок 5.5 – Залежність натурального логарифму залишкової концентрації активного яскраво-червоного 5СХ від тривалості процесу за різних температур.

Одержані графічні залежності прямолінійні (з точністю до 2,6 % для 286 К, 0,7 % для 298 К і 0,5 % для 308 К) . Це вказує на те, що це перший порядок реакції.

Розрахунок константи швидкості реакції першого порядку виконується за формулою (5.1)

Значення розрахованих констант швидкості реакції наведено в таблиці 5.4.

Таблиця 5.4 – Константи швидкості реакції

Т, К	286	298	308
k , хв^{-1}	0,3036	0,4788	0,4886

Для визначення енергії активації E_a (кДж/моль) і константи Арреніуса (k_0 , хв^{-1}) графічним методом треба побудувати графічну залежність $\ln k = f(1/T)$.

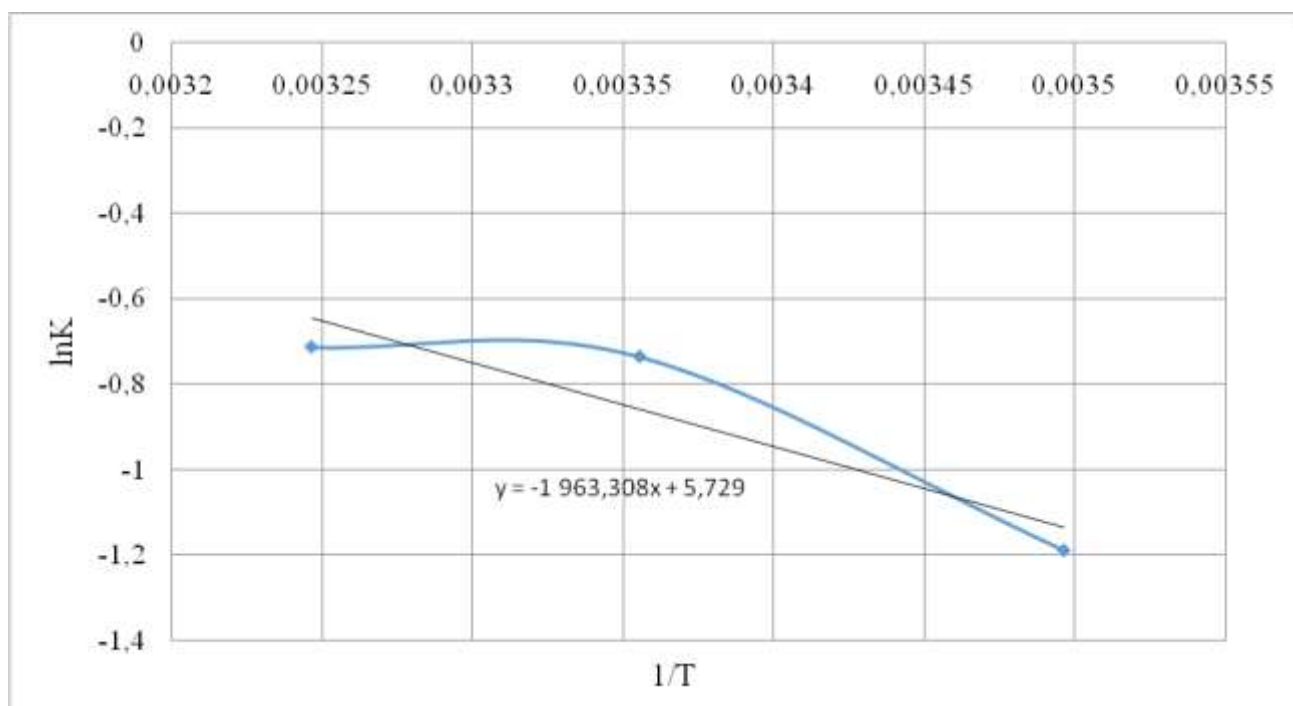


Рисунок 5.6 – Залежність $\ln k = f(1/T)$.

$$E_{A \text{ граф}} = -1963,308 \cdot 8,31 \cdot 10^{-3} = 16,31 \text{ кДж/моль},$$

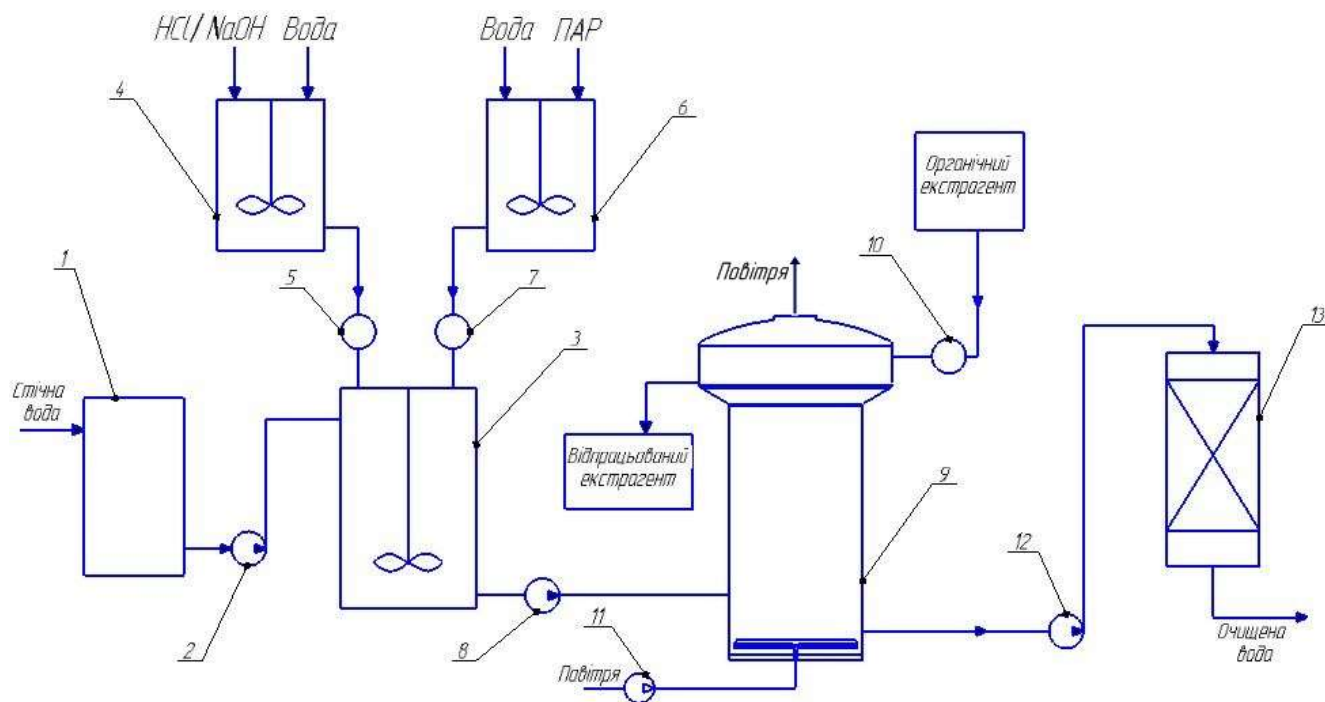
$$\ln k_0 = 5,729 \text{ хв}^{-1}.$$

Перший порядок реакції свідчить про те, що процес протікає в дифузійній області.

6 ПРИНЦИПОВА ТЕХНОЛОГІЧНА СХЕМА

На основі отриманих результатів лабораторних досліджень та після їх математичної обробки запропоновано та обґрунтовано наступну технологічну схему очищення стічних вод від барвників (рисунок 6.1).

Метою очищення стічних вод від барвників є організація безвідходної системи, тобто очищення стоків до такого стану, коли вони можуть бути повернуті в зворотній цикл. У такий спосіб одночасно можна вирішити дві проблеми: відбувається зменшення скидів забрудненої шкідливими речовинами води у природні водойми та зменшується частка водозабору із джерел водопостачання.



1 – бак-усереднювач; 2, 8, 12 – насоси; 3, 4, 6 – баки з мішалкою; 5, 7, 10 – дозатори; 9 – флотоекстрактор; 11 – компресор; 13 – адсорбційний фільтр.

Рисунок 6.1 – Принципова технологічна схема очищення стічних вод від барвників.

Стічна вода поступає у бак-усереднювач 1, звідки насосом 2 подається в бак з мішалкою 3. Після попереднього приготування в баку з мішалкою 4 в апарат 3 дозатором 5 подається розчин кислоти або лугу для корегування рН. У баку з

мішалкою 6 відбувається приготування розчину ПАР, який виконує функцію колектора при флотоекстракції та бере участь в утворенні сублату. Також його присутність сприяє зменшенню поверхневого натягу води, в результаті чого розміри бульбашок повітря зменшуються. Дозатором 7 розчин ПАР поступає в бак 3, де відбувається інтенсивне перемішування забрудненої води з реагентами. Витрати та співвідношення реагентів керуються і підтримуються автоматичними датчиками.

Далі за допомогою насосу 8 вода подається у флотоекстрактор 9. Сюди ж у верхню частину апарата додається екстрагент з дозатора 10. Компресором 11 у нижню частину флотоекстракційної колони подається повітря. Газ піднімається у вигляді бульбашок, які захоплюють гідрофобні сублати і виносять їх в органічну фазу. Тривалість флотоекстракції за експериментальними даними становить 10 хв. Після процесу флотоекстракції відпрацьований екстрагент, в якому сконцентровано сублат, відганяється та направляється на регенерацію. Регенований розчинник повертається на повторне використання для очищення води.

Очищена вода насосом 12 подається на доочищення на адсорбційний фільтр 13 з активованим вугіллям (за необхідності). Очищену воду направляють на повторне використання в технологічний цикл.

7 ЕКОЛОГІЗАЦІЯ ПРОЦЕСУ

Для утилізації екстракту можна запропонувати подавати його на перегонку та в подальшому отримати з нього очищений екстрагент, який можна повторно використовувати для флотоекстракції. З мила, що залишиться, під дією гарячого концентрованого луку можна виділити ПАР від барвника, який можна омилити та знову використовувати як збирач.

Можливий такий варіант регенерації органічної фази. В екстрагент додається необхідна кількість активованого вугілля і протягом ~5 хв проводиться кип'ятіння розчинника. Після цього екстрагент потрібно охолодити та профільтрувати для видалення адсорбенту. Далі органічний розчинник подається на перегонку.

Слід зауважити, що в процесі очищення з флотоекстракційної камери разом з повітрям можуть виділятися пари ізоамілового спирту. Для врегулювання даної проблеми доцільно проводити рекуперацію розчинника – комплекс операцій з уловлювання, виділення та очищення летких органічних речовин. Найбільш широко використовується адсорбційний спосіб рекуперації летких розчинників, при якому пари поглинаються твердою речовиною із сильно розвиненою поверхнею. При адсорбції використовують універсальний гідрофобний поглинач – активоване деревне вугілля. Процес адсорбції з метою більшої простоти і повноти вловлювання здійснюють періодично пропускаючи пароповітряну суміш через нерухомий шар поглинача. При чотирьохфазному циклі робота адсорбера складається з насичення активованого вугілля органічною речовиною; десорбції цієї речовини з вугілля; сушки вугілля та його охолодження. Також бажано встановлювати системи провітрювання у виробничому приміщенні.

8 ЕКОНОМІЧНІ РОЗРАХУНКИ – РОЗРОБКА СТАРТАП ПРОЕКТУ

8.1 Загальна характеристика розробки

Бізнес-ідея: спосіб очищення стічних вод від барвників.

На сучасному етапі розроблено і впроваджено технології очищення стічних вод від барвників, які передбачають їх деструкцію або вилучення: коагуляція і флокуляція, флотація, окиснення тощо. Вони відрізняються між собою апаратним оформленням, економічністю, екологічністю та ефективністю. При правильному комбінуванні даних методів можна досягати високих ступенів очищення забарвлених стічних вод. Однак у деяких випадках ці технології є незадовільними при вирішенні певних специфічних промислових проблем для окремих виробництв. Очищені звичайними методами стічні води містять певні сполуки, які без специфічного додаткового очищення потрапляють у природні водойми або ґрунтові води, що може призвести до негативних екологічних змін.

Флотоекстракція є перспективним методом очищення стічних вод від токсичних та небезпечних для довкілля і людини поллютантів. Спочатку ця технологія була поглиблено вивчена для видалення важких металів, проте з часом набула поширення ідея вилучення органічних барвників за допомогою флотоекстракції. На сьогоднішній день в літературних джерелах описано застосування цього методу лише в лабораторних умовах, тому і досі існує потреба у промисловому дослідженні та доопрацюванні даної технології. Експериментальні результати показують, що ефективність флотоекстракційного очищення є досить високою – 90...99%. Однією з характерних переваг методу є можливість багаторазового концентрування полютанту в екстрагенті. Флотоекстракція – це перспективний спосіб очищення стоків, які містять органічні барвники, вилучення яких неможливе за допомогою інших методів.

Для проведення процесу використано скляну циліндричну колонку. Параметри колонки: об'єм – 300 см³, діаметр – 35 мм, висота – 370 мм). До

нижньої частини колонки було під'єднано фільтр Шотта, через який у колонку поступав газ (азот). Контроль витрати газу проводився ротаметром.

Мета стартапу: реалізація бізнес-ідеї, створення схеми очищення стічних вод, які містять барвники та пігменти, що утворюються на фарбувально-оздоблювальних, текстильних, целюлозно-паперових, харчових виробництвах та інших підприємствах, де використовуються барвники.

Суб'єкт замовлення – установи та підприємства, в технологіях виробництва яких утворюються стоки, забруднені барвниками (текстильні, фармацевтичні, фарбувально-оздоблювальні, целюлозно-паперові підприємства).

Об'єкт дослідження – методи очищення стічних вод від барвників.

Місце розробки у інноваційному ланцюжку цінності – продаж послуги.

Бізнес-модель стартапу: B2B.

Для реалізації даної технології очищення стоків необхідним є проведення експериментальних досліджень з модельними зразками води, тобто протрібно мати кваліфікований персонал з технічною освітою, бажано хімічною.

Споживач – юридичні особи, які пов'язані з процесами, де утворюються стічні води, що містять барвники: фарбувально-оздоблювальні, текстильні, харчові, целюлозно-паперові підприємства.

Ринком збуту є українські державні та приватні підприємства; в перспективі – вихід на міжнародний ринок. У галузі легкої промисловості функціонує понад 10 тис. підприємств: текстильна промисловість – близько 2,5 тис., виробництво готового одягу і хутра – близько 6 тис., шкіри і шкіряного взуття – близько 1,5 тис. Майже усі підприємства легкої промисловості є приватизованими, а ті, що знаходяться у державній власності, становлять менше 1% - приблизно 100 підприємств.

Конкурентна перевага технології флотоекстракції – висока ефективність очищення стічних вод, оскільки ступінь вилучення поллютанту становить понад 96%. Також слід зазначити зручність експлуатації, адже даний метод не вимагає переобладнання технологічного процесу на виробництві, а лише доповнює його, що значною мірою полегшує процес монтажу.

8.2 Аналіз зовнішнього та внутрішнього середовища стартапу

Результати аналізу зовнішнього та внутрішнього середовища використання методу флотоекстракції зведено до таблиці 8.1.

Таблиця 8.1 – Загрози і можливості зовнішнього та внутрішнього середовища

Внутрішнє середовище	
Можливості	Загрози
1	2
Споживачі	
В середньому витрачається близько 100-225 дм ³ води на кілограм текстильного продукту. Враховуючи щорічне виробництво 40 мільйонів тонн текстильних волокон, викид стічних вод, що витрачаються, може скласти 4-8 мільярдів кубометрів на рік. Впровадження методу флотоекстракції дозволяє підібрати найкращі параметри для вилучення різних форм барвників. Ставка податку за скид органічних речовин, зокрема барвників у водні об'єкти становить 644,6 грн за 1 м ³ .	В процесі виробництва можуть утворюватися комплексні типи барвників, які неможливо буде вилучати селективно, наприклад аніонні/катіонні, жиророзчинні/спирторозчинні.
Конкуренти	
Метод флотоекстракції є методом доочищення та концентрування забруднень, він добре працює для очищення стічних вод від барвників, концентрація яких від 5 до 200 мг/дм ³ .	Альтернативні методи, такі як метод пінної флотації та вакуумної флотації розраховані на концентрації забрудників 2-5 тис. мг/дм ³ та 250-300 мг/дм ³ відповідно.
Посередники	

Продовження таблиці 8.1

1	2
Зменшення площі складських приміщень за рахунок постачання реагентів та апаратури закордонних виробництв купівля через постачальника економить час оскільки пересилка товарів з-за кордону є довготривалою та трудомісткою.	Збільшення собівартості продукції через податки – 10% мита та 20% ПДВ.
Зовнішнє середовище	
Політика	
Інвестиції для розвитку новітніх способів і технологій очищення води та розвиток методів збереження природних водних ресурсів. Зростання податків на скид стічних вод (не менше 21092,69 грн/м ³).	Застарілі закони і стандарти на якість води (2010 року), способи очищення. Зменшення або взагалі відсутність податків на скид певних забруднюючих речовин у стічні води. Відсутність контролю та аналізу стічних вод підприємств.
Демографія	
Збільшення потреб населення в продукції текстильних виробництв, що призведе до відповідного збільшення виробництва барвників, що в свою чергу збільшить об'єми та різноманітність поллютантів у стічних водах (ГДК = 0,05-0,5 мг/дм ³).	Відсутність зацікавленості вітчизняним продуктом призведе до сповільнення розвитку і зменшення об'ємів виробництва підприємств легкої промисловості.
Економіка	
Зміцнення гривні на міжнародному ринку зробить доступним використання імпортової сировини, а збільшення прибутку підприємств дозволить їм вкладати гроші в покращення методів очищення стічних вод.	Інфляція і нестабільний курс валют можуть вплинути на вартість сировинної бази, що зробить метод очищення економічно не вигідним.

Закінчення таблиці 8.1

1	2
Географія	
У великих містах зосереджуються різні промисловостей, стічні води яких потребують ретельного очищення, оскільки в межах міста легше відслідкувати забруднення барвниками та органічними речовинами.	Якщо текстильні підприємства знаходяться поза межами міст, скид стічних вод у природні водойми може проводитися незаконно, а впровадження додаткових способів очищення стічних вод може бути проігноровано.
Науково-технічний прогрес	
Пошук нових типів ПАР та екстрагентів, апаратурного оформлення для інтенсифікації процесу може зробити метод флотоекстракції ще більш ефективним. Це дасть можливість очищати такі типи барвників, які не піддаються традиційним методам очищення	Відкриття нових методів очищення стічних вод від барвників, або винайдення нових типів барвників, які неможливо буде вилучити даним способом може зробити флотоекстракцію неактуальним методом для потреб підприємств.

Таблиця 8.2 – Зведена таблиця оцінки характеристик методу

Характеристика	Коефіцієнт вагомості характеристики	Оцінка характеристик		
		Наш метод	Метод пінної флотації	Метод вакуумної флотації
Ефективність очищення, %	0,3	5	4	4
Можливість вдосконалення методу	0,2	4	5	4
Кількість реагентів, кг	0,1	5	5	4
Експлуатація обладнання	0,1	4	3	5
Простота монтажу	0,2	5	4	3
Відгуки клієнтів	0,1	3	4	4

Таблиця 8.3 – Бальна оцінка кожної характеристики

Характеристика	Коефіцієнт вагомості характеристики	Оцінка характеристик		
		Наш метод	Метод пінної флотації	Метод вакуумної флотації
Ефективність очищення, %	0,3	$5 \cdot 0,3 = 1,5$	$4 \cdot 0,3 = 1,2$	$4 \cdot 0,3 = 1,2$
Вдосконалення методу	0,2	$4 \cdot 0,2 = 0,8$	$5 \cdot 0,2 = 1$	$4 \cdot 0,2 = 0,8$
Кількість реагентів, кг	0,1	$5 \cdot 0,1 = 0,5$	$5 \cdot 0,1 = 0,5$	$4 \cdot 0,1 = 0,4$
Експлуатація обладнання	0,1	$4 \cdot 0,1 = 0,4$	$3 \cdot 0,1 = 0,3$	$5 \cdot 0,1 = 0,5$
Простота монтажу	0,2	$5 \cdot 0,2 = 1$	$4 \cdot 0,2 = 0,8$	$3 \cdot 0,2 = 0,6$
Відгуки клієнтів	0,1	$3 \cdot 0,1 = 0,3$	$4 \cdot 0,1 = 0,4$	$4 \cdot 0,1 = 0,4$

За даними таблиці 8.3 будемо графік для визначення характеристик, які є ключовими для успішної реалізації бізнес-ідеї (рисунок 8.1).



Рисунок 8.1 – Графік порівняння конкурентних переваг нашого методу з конкурентами.

Згідно з отриманими результатами ключовими факторами успіху даного проекту є простота монтажу та ефективність очищення стоків – ступінь видалення проаналізованих барвників становить 95-97%. За такою характеристикою як кількість реагентів флотоекстракція перебуває на однаковому рівні з методом пінної флотації; за показником «вдосконалення методу» наша технологія, перебуваючи на одному рівні з вакуумною флотацією, конкурує з методом пінної флотації. За характеристикою «експлуатація обладнання» конкурент нашого проекту вакуумна флотація. На даний момент за «відгуками клієнтів» наш проект неконкурентоспроможний.

Отже, флотоекстракційний метод очищення стічних вод від барвників повинен зарекомендувати себе як ефективний та рентабельний серед клієнтів для одержання позитивних відгуків.

8.3 Опитування споживачів та паспорт клієнта

Для перевірки потреб клієнтів доцільним є проведення дослідження шляхом опитування осіб для визначення бачення клієнтом потреби в нашому проекті. Це необхідно для того, щоб отримати пропозиції споживача щодо покращення та вдосконалення продукту. Дану інформацію отримано проаналізувавши відповіді клієнтів на запитання (таблиця 8.4).

Опитані потенційні клієнти (текстильні, фармацевтичні, фарбувально-оздоблювальні, целюлозно-паперові, підприємства) проявили зацікавленість до технології флотоекстракційного очищення стічних вод від барвників. Однією з причин інтересу до даного методу є те, що існуючі способи видалення барвників з водного середовища ефективні лише у випадку вилучення грубодисперсних домішок, тоді як флотоекстракцією можна очищати стоки від домішок колоїдного розміру.

Таблиця 8.4 – Формування питань для перевірки потреб споживачів

Категорія клієнтів	Питання для перевірки потреб
Текстильні, фармацевтичні, фарбувально- оздоблювальні, целюлозно-паперові підприємства	1. Які об'єми стічних вод утворюються на Вашому виробництві? 2. Які вимоги до стічних вод Вашого підприємства? 3. До якого ступеня очищення стічних вод Ви прагнете? 4. Яку суму податку за скид стічних вод Ви сплачуєте щороку? 5. Чи прагнете Ви повертати стічні води в цикл? 6. Чи хотіли б Ви бути впевненими, що Ваші стічні води відповідають вимогам ДСанПіН?

За отриманими матеріалами опитування розроблено паспорт клієнта, який наведено в таблиці 8.5.

Таблиця 8.5 – Паспорт клієнта

Форма власності	Державне, приватне
КВЕД	С13 Оздоблення текстильних виробів, С21 Виробництво основних фармацевтичних продуктів і фармацевтичних препаратів, С18 Поліграфічна діяльність і надання пов'язаних із нею послуг, С15 Дублення шкір і оздоблення шкіри; вичинка та фарбування хутра
За потужністю	Великі, середні
За масштабом виробництва	Серійні, масові
За рівнем спеціалізації	Багатопрофільні

Закінчення таблиця 8.5

За ресурсами, що споживаються	Працемісткі, капіталомісткі
За чисельністю персоналу	Середні, великі
За сферою діяльності	Виробничі
За приналежністю капіталу і контролю	Національні
За географічним розташуванням	Великі міста, в яких розвинена хімічна промисловість
За віддаленістю органів управління	Національні
За характером господарської діяльності	Промислові
За рівнем технологічної цілісності	Провідні, філії
За долею іноземного капіталу	Немає значення
За формуванням статутного капіталу	Унітарні
За організацією виробничих процесів	Безперервні
За роботою протягом року	Позасезонні

8.4 Обчислення собівартості виконання НДР

Під час розрахунку вартості матеріалів та реактивів було враховано їх кількість та преїскурантну ціну. Результати обчислень наведено у таблиці 8.6.

Таблиця 8.6 – Обчислення вартості матеріалів та реактивів для виконання НДР

Найменування	Стандарт чи ТУ	Одиниця	Кількість	Ціна за од., грн	Вартість, грн
1	2	3	4	5	6
Активний яскраво-червоний 5СХ	ТУ 17804-49-8	кг	0,01	400	4

Закінчення таблиці 8.6

1	2	3	4	5	6
Активний яскраво- блакитний КХ	ТУ 4499-01-8	кг	0,01	480	4,8
Ізоаміловий спирт	ГОСТ 5830-79	кг	1	160	160
ГПБ	ТУ 140-72-7	кг	0,01	1200	12
ГТАБ	ТУ 57-09-0	кг	0,01	2000	20
NaOH	ГОСТ 4328-77	кг	0,2	75	15
HCl	ГОСТ 4725-77	кг	0,2	50	10
Водопровідна вода	ДСанПіН 2.2.4- 171-10	м ³	10	21,756	217,6
Азот (газ)	ГОСТ 9293-74	дм ³	40	5	200
Папір фільтрувальний	У6-09-1678-77	уп	10	7,2	72
Разом					715,4

Вартість енергії, витраченої при виконанні НДР. Фактичні витрати електроенергії визначаються за формулою:

$$E = C_e \cdot \sum M_i \cdot T_i,$$

де C_e – вартість одиниці використовуваної енергії, C_e – 1,68 грн/кВт·год;

M_i – потужність струмоприймача, кВт·год;

T_i – фактичний час роботи струмоприймача, год;

i – число струмоприймачів.

Результати обчислень вартості електроенергії, що була витрачена при виконанні НДР, наведено в таблиці 8.7.

Таблиця 8.7 – Розрахунок собівартості електроенергії

Найменування струмоприймача	Час роботи, год	Потужність, кВт	Вартість, грн/(кВт·год)	Сума, грн.
Ваги аналітичні	26	0,2	1,68	8,74
Спектрофотометр Portlab 501	90	0,2	1,68	30,24
Спектрофотометр Specord M40	20	0,2	1,68	6,72
Дистилятор	50	0,35	1,68	29,4
pH-метр pH-150 МИ	24	0,25	1,68	10,1
Не враховані струмоприймачі – 10 %	100	0,4	1,68	67,2
Разом				152,4

Заробітна плата виконавців НДР. НДР проводила група кваліфікованих спеціалістів (таблиця 8.8).

Таблиця 8.8 – Кваліфікаційний склад науково-дослідної групи, яка виконувала НДР

Посада	Проведена робота
Старший науковий співробітник	Консультація, ознайомлення з патентною інформацією, розробка методики досліджень, аналіз та узагальнення результатів складання звіту
Інженер	Підбір літератури, складання звітів, монтаж установки, проведення дослідів, аналізу результатів, оформлення звіту
Лаборант	Придбання матеріалів та реактивів, підготовка установок і приладів до роботи, проведення дослідів, оформлення звіту
Консультант	Консультація з економічної частини звіту
Консультант	Консультація з охорони праці

Основні етапи виконання НДР:

1. Підготовчий: на даному етапі проводиться огляд літературних джерел, складання плану роботи; здійснюється вибір методики дослідження, підготовка необхідних матеріалів та реактивів, оформлення замовлення на обладнання та прилади, монтаж установки для проведення експерименту, випробування методики дослідження;

2. Експериментальний: здійснення експериментальних дослідів, аналіз отриманих результатів;

3. Заключний: уточнення методики дослідження, узагальнення результатів, оформлення звіту.

Дані про трудомісткості етапів НДР та завантаження його виконавців наведено у таблиці 8.9.

Таблиця 8.9 – Трудомісткість етапів НДР та завантаження виконавців

Етап	Трудомісткість, людино-днів					Трудомісткість етапу
	Старший науковий співробітник	Інженер	Лаборант	Консультант з економічної частини	Консультант з охорони праці	
Підготовчий	10	7	3	–	–	20
Експериментальний	12	14	24	–	–	50
Заключний	12	8	–	2	1	23
Всього	34	29	27	2	1	93

Дані для розрахунку заробітної плати (ЗП) наведено в таблиці 8.10.

Таблиця 8.10 – Розрахунок фонду заробітної плати виконавців НДР

Виконавець	Місячний оклад, грн	Кількість відпрацьованих днів	Сума, грн
Старший науковий співробітник	12000	34	18545,5
Інженер	6500	29	8568,2
Лаборант	5500	27	6750
Консультант з економічної частини	12000	2	1090,9
Консультант з охорони праці	12000	1	545,5
Всього			35500,1
ФОП			43310,1

Витрати на прилади та обладнання для виконання НДР. Вартість приладів та обладнання тривалого користування враховується у вигляді амортизаційних відрахувань.

Дані щодо розрахунку витрат на прилади та обладнання для виконання НДР наведено в таблиці 8.11.

Таблиця 8.11 – Розрахунок витрат на обладнання та прилади

Найменування обладнання	Марка/тип обладнання	Кількість, од.	Вартість за одиницю, грн	Загальна вартість, грн	Норма амортизації, %	Сума амортизаційних відрахувань за рік, грн.
1	2	3	4	5	6	7
Спектрофото метр	Portlab 501	1	52000	50000	15	7500
pH-метр	pH-150 МИ	1	10000	10000	15	1500

Продовження таблиці 8.11

1	2	3	4	5	6	7
Аналітичні ваги	KERN ABJ	1	40500	40500	15	6075
Колонка	3-250-1	1	3000	3000	15	450
Дистилятор	ДЭ-5 MicroMed	1	30000	30000	10	3000
Мірні колби:						
50 см ³	1-25-2	5	20	100		100
100 см ³	2A-100-2	10	30	300		300
200 см ³	2A-200-2	3	43	129	100	129
500 см ³	2A-500-2	4	55	220		220
1000 см ³	2A-1000-2	4	90	360		360
Лійки	1504/60	5	25	125	100	125
Груша	A-3	3	27	81	100	81
Піпетки:						
1 см ³	1-1-2-1	3	23,9	71,7		71,7
2 см ³	1-1-2-2	3	23,9	71,7		71,7
5 см ³	1-1-2-5	5	28,4	142	100	142
10 см ³	1-1-2-10	5	30	150		150
25 см ³	2-2-25	4	46	184		184
Стакани:						
100 см ³	B-1-100 TХC	5	28,3	141,5		141,5
250 см ³	B-1-250 TХC	5	35	175	100	175
Циліндри:						
50 см ³	Ц-1-50-2	2	33,8	67,6		67,6
100 см ³	Ц-1-100-2	2	35	70	100	70
250 см ³	Ц-2-250-2	2	55	110		110

Закінчення таблиці 8.11

1	2	3	4	5	6	7
Промивалки:						
250 см ³	250-60-140	1	30	30	100	30
500 см ³	500-75-180	1	45	45		45
Шпатель	25-III-2	2	22	44	100	44
Маркер	Permanent 2,5мм CENTROPEN	1	25	25	100	25
Підсумкова вартість				136142,5		21167,5
Невраховане обладнання 3%				4084,28	100	4084,28
Всього						25251,78
Враховуючи тривалість НДР (4 місяці)						8417,26

Загальний кошторис вартості НДР. Базуючись на розрахунках за статтями затрат складена зведена калькуляція НДР, яка представлена в таблиці 8.12.

Таблиця 8.12 – Зведений кошторис вартості НДР

Стаття витрат	Сума, грн
Будівлі	40000
Матеріали та реактиви	715,4
ЗП з нарахуванням	43310,1
Електроенергія	152,4
Обладнання та прилади	8417,26
Разом	92595,2

8.5 Розрахунок ціни інноваційної пропозиції на ринку

Всі методи ціноутворення можна поєднати в 3 базові моделі, які визначають цінову політику фірми:

1. Витратні методи ціноутворення.
2. Методи, що спираються на попит.
3. Методи з орієнтацією на конкуренцію.

Ціна, яку було встановлено для продажу методу – 120 000 грн/од.
Порівняємо ціну на ринку за різними методами ціноутворення.

Витратний метод.

$$Ц = C + П, \quad (8.1)$$

де $Ц$ – ціна одиниці товару, грн;

C – собівартість одиниці товару, грн;

$П$ – величина прибутку, яку хоче підприємство отримати від реалізації одиниці товару, грн.

Річна собівартість:

$$C = \text{Обз} + A = 43310,1 + 715,4 + 152,4 + 8417,26 = 52595,2 \text{ грн.}$$

Очікуваний прибуток з одиниці продукції становить 70 % від собівартості методу – 36816,6 грн/од.

Отже, за витратним методом прогнозована ціна продукту становитиме:

$$Ц = C + П = 52595,2 + 36816,6 = 89411,8 \text{ грн/од.}$$

Метод точки беззбитковості. Даний метод є таким, при якому підприємець прагне встановити таку ціну, яка забезпечить йому бажану величину чистого прибутку. Рівень беззбитковості по прибутку досягається при такому обсязі реалізації, виручки від якого досить для покриття всіх операційних витрат, включаючи амортизацію; рівень беззбитковості по грошовому потоці може бути отриманий, якщо замінити суму зносу основних активів на суму, необхідну для погашення заборгованості.

$$П = Ц - C; \quad (8.2)$$

$$Ц = C, П = 0.$$

Планові продажі методу за рік становлять 10 одиниць.

Розрахуємо ціну, за якою слід продавати продукцію, щоб вийти на точку беззбитковості.

$$\Pi = \Pi_{\text{од}} \cdot B - (A + \Phi\text{ОП} + \text{ОбФ}) \quad (8.3)$$

ОбФ = 867,8 грн/рік; ФОП = 43310,1 грн/рік; А = 8417,26 грн/рік.

Нехай $\Pi = x$, тоді:

$$10x - (8417,26 + 43310,1 + 867,8) = 0$$

$$x = 5259,5 \text{ грн/од.}$$

Отже, для того, щоб $\Pi = 0$, необхідно понизити ціну до 5259,5 грн/од.

Агрегатний метод. Суть даного полягає в тому, що ціна визначається додаванням цін окремих складових елементів товару, до яких додаються витрати на їх комплектацію та збирання.

Вартість складових компонентів продукту, з урахуванням витрат на їх збирання:

- установка (колонка, витратомір, фільтр Шотта, штатив) (15000 грн);
- лабораторний посуд, обладнання (136142,5 грн);
- реактиви (715,4 грн);
- інші комплектуючі (клапани, крани, трубопроводи) (4084,28 грн).

Розрахунок собівартості способу очищення стічних вод буде виглядати наступним чином:

$$\Pi = \Pi_1 + \Pi_2 + \Pi_3 + \Pi_4 = 15000 + 136142,5 + 715,4 + 4084,28 = 155942,2 \text{ грн/од.}$$

Техніко-економічні показники:

1. Прибуток:

$$\Pi = \Pi - C = 120\,000 - 52595,2 = 67404,8 \text{ грн/од.}$$

2. Річний прибуток:

$$\Pi = 67404,8 \cdot 10 = 674\,048 \text{ грн/рік.}$$

3. Капіталовкладення:

$$K = \text{ОФ} + \text{ОбЗ} = 92595,2 \text{ грн.}$$

4. Рентабельність:

$$P = \frac{\Pi}{C} = \frac{67404,8}{52595,2} \cdot 100\% = 128,1 \%$$

Коефіцієнт економічної ефективності:

$$E = \frac{\Pi}{K} = \frac{67404,8}{92595,2} = 0,73.$$

Термін повернення капіталу:

$$T_{\text{пов}} = \frac{1}{E} = \frac{1}{0,73} = 1,37 \text{ роки.}$$

Термін повернення капіталовкладень складе 1,37 роки.

Таблиця 8.13 – Техніко-економічні показники

Показник	Значення
Капіталовкладення, грн	92595,2
Собівартість продукції, грн/од	52595,2
Чистий прибуток грн/од	67404,8
Рентабельність продукту %	128,1
Термін повернення капіталовкладень, років	1,37
Коефіцієнт економічної ефективності	0,73

Отже, проаналізувавши усі методи формування ціни на ринку, можемо зробити висновок, що ціна, яку ми встановили (120 000 грн/од.) є доступною, що дозволить технології бути конкурентоспроможною на ринку.

9 ОХОРОНА ПРАЦІ ТА БЕЗПЕКА В НАДЗВИЧАЙНИХ СИТУАЦІЯХ

З наведеної методики проведення магістерської дисертації видно, що експериментальну частину НДР виконано з використанням матеріалів і речовин, які можуть бути потенційними джерелами небезпечних і шкідливих факторів.

Передбачено застосування електричної енергії, теплового та механічного обладнання, керамічного і скляного посуду.

Відповідно до аналізу небезпечних та шкідливих виробничих факторів у даному розділі розроблено заходи та засоби, які направлено на вдосконалення безпечних умов праці та пожежної профілактики.

9.1 Охорона праці

9.1.1 Виявлення та аналіз шкідливих і небезпечних виробничих факторів в умовах виконання експериментальної частини науково-дослідної роботи. Заходи з охорони праці

9.1.1.1 Повітря робочої зони

Згідно з ДСН 3.3.6.042-99, роботи в лабораторії належать до категорії Іб – роботи легкої важкості. У таблиці 9.1 наведено оптимальні та фактичні значення параметрів мікроклімату.

Таблиця 9.1 – Санітарні норми параметрів мікроклімату в лабораторії

Період року	Температура, °C		Відносна вологість, %		Швидкість руху повітря, м/с	
	Оптимальна	Фактична	Оптимальна	Фактична	Оптимальна	Фактична
Холодний	21-23	18	40-60	60	0,2	0,1
Теплий	22-24	24	40-60	60	0,2	0,2

Згідно з нормативами температура поверхні приладів повинна становити не більше ($t_{\text{опт}} + 2$) °C, тобто не більше, ніж 26 °C.

З таблиці 9.1 можна зробити висновок, що температура повітря в приміщенні лабораторії в холодний період року не відповідає нормам (згідно з ДСН 3.3.6.042-99), що пояснюється економією коштів на опалення.

Для забезпечення нормативних метеорологічних умов та чистоти повітря, підтримки теплової рівноваги між тілом людини та навколишнім середовищем в лабораторії використовується місцева механічна витяжна вентиляційна система. Коротку санітарну характеристику лабораторії наведено в таблиці 9.2. У якості місцевої вентиляції використовують витяжні шафи та витяжні зонти, що забезпечують п'ятикратний повітрообмін за годину та загальнообмінна припливна механічна система вентиляції (забір повітря знизу, видалення повітря з верхньої частини будівлі).

Для проведення контролю температури в лабораторії використовується спиртовий термометр, відносна вологість вимірюється за допомогою крильчатого анемометра. Вимірювання параметрів мікроклімату здійснюється 1 раз протягом робочого дня. В таблиці 9.2 представлено коротку санітарну характеристику лабораторії.

Таблиця 9.2 – Коротка санітарна характеристика лабораторії №100 кафедри ТНР

Назва лабораторії	Шкідливі речовини, що виділяються, причини їх виділення	Група шкідливої речовини, характеристика шкідливого впливу	ГДК шкідливих речовин у повітрі робочої зони, мг/м ³	Клас небезпечності шкідливої речовини	Засоби індивідуального захисту: тип, марка, ГОСТ	Засоби долікарняної допомоги	Методи контролю вмісту шкідливих речовин у повітрі робочої зони	Клас лабораторії (згідно з СН 245-71)	Санітарна група виробничого процесу згідно з СНиП 2.09.04-87
Хіміко-технологічний факультет, кафедра ТНР, В та ЗХТ, лабораторія №100	Ізоаміловий спирт, октанол випаровування	Загально токсичні Вражає ЦНС.	20	IV	Халат ГОСТ 12.4.103-83, респіратор РУ-60М, захисні окуляри	Вивести потерпілого на свіже повітря.	Газова хроматографія	V	1a

У лабораторії передбачено систему водяного центрального опалення для підтримування необхідної вологості і температури повітря. Вологість повітря в робочій зоні становить близько 75%. Для покращення незадовільної роботи місцевої витяжної системи вентиляції проводиться повне її технічне випробування з подальшою розробкою її реконструкції.

Для нормалізації цих параметрів, рекомендовано такі заходи: збільшення температури теплоносія у системі опалення шляхом збільшення підігріву повітря в міських теплових мережах.

9.1.1.2 Освітлення

Згідно з ДБН В.2.5-28-2009 роботи, які проводяться в даній лабораторії, належать до розряду зорової діяльності IVa, тобто робіт середньої точності. Значення норм освітлення приміщення для розряду IVa представлено в таблиці 9.3. В лабораторії передбачено бокове природне освітлення (3 вікна розміром 2x2), штучне освітлення та суміщене. Норми освітлення і фактичні значення приведені в таблиці 9.3.

Таблиця 9.3 – Характеристика освітлення

Найменування приміщення	Характер зорової праці	Розряд зорової роботи	Освітленість при штучному освітленні			КПО при природному освітленні, %	КПО при суміщеному освітленні, %
			Комбіноване	Загальне	Фактичне		
Лабораторія 100, каф. ТНР,В та ЗХТ	Середньої точності	IVa	750	300	300	1,5	0,9

Фактичне значення штучного освітлення в лабораторії складає 300 лк, що відповідає вимогам.

Для створення сприятливих умов праці в лабораторії передбачено природне і штучне освітлення, за функціональним призначенням передбачено таке освітлення: робоче, ремонтне, аварійне, евакуаційне.

При загальному штучному освітленні використовують такі засоби освітлення: люмінесцентні лампи білого світла ЛБ-40, вмонтовані в світильник типу ПВЛ - 6 з напругою в мережі 220В. Тип світильника – ПВЛ – світильник пиловологонепроникний. Контроль освітленості проводиться 1 раз на півріччя та після кожного ремонту системи освітлення за допомогою люксметра Ю-116 (ГОСТ 14841-69).

Згідно з СН 181-70 стелі та стіни в лабораторії пофарбовано в світлі насичені тони з високою відбиваючою здатністю. Устаткування пофарбоване у світлі кольори.

Для покращення освітленості передбачено чищення плафонів, віконного скла від пилу та заміну ламп, які відпрацювали свій ресурс.

9.1.1.3 Виробничий шум

В приміщенні наявні наступні джерела шуму: спектрофотометр Portlab, Spesord M80, магнітна мішалка, бідистилятор та зовнішні сторонні шуми. Згідно з ДСН 3.3.6.037-99 допустимий рівень шуму становить 60 ДБА. Фактичний рівень шуму в лабораторії становить 55 ДБА, що відповідає вимогам нормативу. Отже, потреби в додаткових заходах відсутня.

В даній лабораторії для визначення рівня шуму та вібрації використовують частотні аналізатори та шумоміри, за допомогою яких проводиться вимірювання рівня звукового тиску (шумоміром ВШВ-003) та частотного складу (спектру) шуму (частотним аналізатором).

9.1.1.4 Електробезпека

Згідно з вимогами ПУЕ приміщення лабораторії за небезпекою ураження людей електричним струмом належить до І категорії (приміщень без підвищеної небезпеки). Живлення електрообладнання лабораторії здійснюється від трифазної трьохпровідної електромережі постійного струму з напругою 380/220В з частотою 50 Гц з глухозаземленою нейтраллю. Споживають електричну енергію такі прилади: спектрофотометр Portlab, Specord M80, магнітна мішалка, бідистилятор, аналітичні ваги, сушильна шафа.

Можливі травмонебезпечні місця ураження людей електричним струмом: дотик до відкритих струмопровідних елементів обладнання, що опинилися під напругою у результаті порушення ізоляції.

Допустимі значення струму і напруги:

- у нормальному режимі роботи $I_{\text{л}} = 0,3 \text{ мА}$ і $U_{\text{пр}} = 2\text{В}$, з часом дії до 10 хвилин на добу;

- в аварійному режимі роботи $I_{\text{л}} = 6 \text{ мА}$ і $U_{\text{пр}} = 36\text{В}$, при контакті більше 1с.

Особливо небезпечні ураження електричним струмом можливі при одночасному дотику до металевих корпусів електрообладнання і до заземлених газових та водопровідних комунікацій. Найчастіше можливі два випадки замикання ланцюга струму через тіло людини: коли він торкається одночасно до двох провідників (двофазне), і коли він дотикається тільки до одного провідника (однофазне).

Перший випадок більш небезпечний, адже до тіла людини прикладається лінійна напруга.

У цьому випадку струм, який проходить через тіло людини дорівнює:

$$I_{\text{л}} = \frac{U_{\text{л}}}{R_{\text{л}}} \cdot 10^3, \text{ мА} \quad (9.1)$$

де $U_{\text{л}}$ – лінійна напруга, $U_{\text{л}} = 380 \text{ В}$;

$R_{\text{л}}$ – опір тіла людини, $R_{\text{л}} = 1000 \text{ Ом}$.

$$I_{\text{л}} = \frac{380}{1000} \cdot 10^3 = 380 \text{ мА}.$$

При цьому напруга дотику дорівнює 380 В.

Однофазний дотик зустрічається частіше, ніж двофазний. Такий дотик є менш небезпечним, оскільки до тіла людини прикладається фазна напруга.

Струм, що проходить через тіло людини, в цьому випадку, дорівнює:

$$I_{\text{л}} = \frac{U_{\text{ф}}}{R_{\text{л}} + R_{\text{о}}} \cdot 10^3, \text{мА} \quad (9.2)$$

де $U_{\text{ф}}$ – фазна напруга, $U_{\text{ф}} = 220 \text{ В}$;

$R_{\text{л}}$ – опір тіла людини, $R_{\text{л}} = 2000 \text{ Ом}$;

$R_{\text{о}}$ – опір нейтралі заземлення, $R_{\text{о}} = 4 \text{ Ом}$.

$$I_{\text{л}} = \frac{220}{2000 + 4} \cdot 10^3 = 109,8 \text{ мА}$$

При цьому напруга дотику дорівнює:

$$U_{\text{д}} = I_{\text{л}} \cdot R_{\text{л}} = 0,1098 \cdot 2000 = 219,6 \text{ В} \quad (9.3)$$

Порівняння розрахункових значень струмів з допустимими згідно з ГОСТ 12.1.038-82, вказує на те, що при порушенні правил ПУЕ в лабораторії можливі випадки електротравм з тяжкими наслідками.

Під час проведення НДР використовувалися прилади в робочому стані та класу 01. Ці прилади мають додатковий захист від ураження людини електричним струмом з допомогою занулення.

Для попередження нещасних випадків при виконанні НДР виконувалися наступні умови:

- перевірка цілісності з'єднувальних проводів та ізоляції під час підключення приладів;
- експлуатація приладів заводського виготовлення з використанням малих напруг;
- для колективного захисту від ураження електричним струмом в аварійних випадках в лабораторії встановлюються занулення корпусів електроустаткування, ізолюючі підставки, спецодяг, гумові килимки.

Для захисту людей від ураження електричним струмом передбачено наступні заходи: занулення корпусів електрообладнання, наявність засобів

індивідуального захисту (гумові діелектричні рукавиці), захисне вимикання, малі напруги, електричний поділ мережі, подвійна ізоляція електроустаткування.

Організаційні заходи: проведення інструктажу та перевірки знань правил безпеки, інструкцій, правил надання долікарняної допомоги.

9.2 Безпека в надзвичайних ситуаціях

9.2.1 Атестація робочого місця

Оцінка фактичного стану праці на робочому місці дослідника проводяться за даними атестації робочого місця і спеціальних інструментальних вимірів рівнів факторів виробничого середовища, які відображені у карті умов праці робочого місця дослідника (таблиця 9.4).

Карта умов праці на робочому місці

Підприємство: Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського»

Лабораторія: № 100, 4 корпус

Відповідальний за заповнення карти: Баранюк Надія Віталіївна

Дата заповнення: 28.11.2019 р.

Таблиця 9.4 – Карта умов праці на робочому місці експериментатора в лабораторії №100 кафедри ТНР,В та ЗХТ, КПІ ім. Ігоря Сікорського

№ П/п	Фактори виробничого середовища	Норми ГДР; ГДК	Фактичне значення	Ступінь шкідливості фактору Х, балів	Тривалість за зміну,Т	Шкідли- вість фактичн а ($X_{\text{фак}}$), балів
1	Шкідливі хімічні речовини,мг/м ³ : Спирти: IV клас небезпечності: Ізоаміловий	20	Експрес оцінка	1	0,5	0,5
2	Шум, дБА	75	85	1	0,2	0,2
2	Мікроклімат у приміщенні: -температура повітря, °С	20-22	20	—	1	—
	-швидкість руху повітря , м/с	0,1-0,2	0,1	—	0,2	—
	-відносна вологість повітря ,%	40-60	60	—	0,5	—
3	Напруженість праці:- увага(% часу зміни)	51-75	50	—	1	—
4	Освітленість в приміщенні, лк	300	300	—	0,25	—

Сума значень факторів промислового середовища ($x_{\text{факт.}}$): 0,7.

Розмір доплати за умови праці 12 %.

Згідно з даними таблиці 9.4 робочі умови вважаються шкідливими. У відповідних параграфах розділу викладені заходи з охорони праці та пропозиції щодо раціоналізації робочого місця дослідника.

9.2.2 Безпека проведення експерименту

До самостійної роботи в лабораторії № 100 кафедри ТНР,В та ЗХТ допускаються тільки професійно підготовлені особи, які досягли 18-ти років і пройшли вступний і первинний інструктаж з охорони праці на робочому місці, з пожежної безпеки та ознайомленні з методикою виконання НДР.

Переважає частина експерименту НДР в лабораторії пов'язана з використанням скляного посуду. При порушенні правил роботи з ним можливі мікротравми. В першу чергу – це порізи рук при розбиванні скляного посуду.

Особливо небезпечні порізи уламками посуду, забрудненими хімічними реактивами, оскільки в таких випадках токсичні речовини можуть потрапити безпосередньо у кров.

Важкі травми, які потребують тривалого лікування, можуть бути викликані потраплянням скла в очі, і це може призвести до інвалідності.

З метою забезпечення безпеки експерименту передбачені наступні дії:

- перед початком роботи проводиться перевірка наявності руху повітря у витяжній шафі; всі роботи з горючими, токсичними, їдкими речовинами виконуються і витяжній шафі за наявності спеціального одягу й укомплектованої медичної аптечки;
- реактиви, хімічний посуд зберігаються в окремій шафі; наприкінці робочого дня вимикають електроенергію, газ і воду.

У медичних аптечках на робочому місці передбачені препарати, що застосовуються при опіках, ураженням електричним струмом. Медична аптечка знаходиться на видному місці – на столі завідувачого лабораторією.

При проведенні дослідів у вечірній час, або при проведенні небезпечного експерименту у лабораторії знаходяться не менше двох чоловік, один з яких – старший.

З метою попередження травм та отруєнь хімічними речовинами передбачено наступні заходи:

- для проведення роботи використовуються керамічний та скляний посуд, що не має дефектів, його марка відповідає характеру виконуваної роботи;
- на посуді з реактивами є етикетки з розбірливими написами, які містять назву реактиву, його хімічну формулу, дату та дані про токсичність;
- відходи реактивів зберігаються у спеціальних ємностях.

Верхній одяг зберігається в спеціальній шафі. Під час обіду прийом їжі здійснюється в спеціально відведеному приміщенні.

9.2.3 Пожежна безпека

При виконанні НДР в лабораторії пожежа може виникнути з наступних причин:

- горіння електроізоляції обладнання в результаті виникнення короткого замикання;
- пошкодження електромережі, в тому числі механічне;
- перенапруження електрообладнання;
- невиконання правил пожежної безпеки;
- прямий удар блискавки у будинок.

В зв'язку з високою пожежною безпекою, будівля корпусу ХТФ споруджена з негорючого матеріалу (бетон, цегла) та відноситься до другого ступеня пожежної стійкості.

Для забезпечення пожежної безпеки в лабораторії виконуються наступні умови:

- електропроводи заховано в труби;

- для запобігання перевантаження системи застосовують плавкі запобіжники;

- на випадок пожежі в лабораторії встановлено два ручних вуглекислотних вогнегасники типу ВВ-8 та ящик з піском об'ємом 1 м³;

- лабораторія забезпечена автоматичною електричною пожежною сигналізацією з тепловими оповісниками та згідно з ГОСТ 12.1.004 – 85, внутрішнім пожежним краном:

- легкогорючі та горючі рідини зберігаються в товстостінних пляшках з притертими пробками в спеціальному підсобному приміщенні в металічному ящику;

- витяжна шафа на 90 % виконана із негорючих матеріалів;

- згідно з СН 305-17 для забезпечення захисту від блискавок на будівлі встановлено декілька блискавковідводів стрижньового типу;

- використання засобів колективного захисту від статичної електрики згідно з ГОСТ 12.4.124-83, а саме використовується відвід зарядів за допомогою заземлення.

- газові балони (інертний газ - азот) знаходяться в приміщенні лабораторії, в спеціальних маркованих балонах.

Для запобігання загоряння електрообладнання, електропроводка розташовується в недоступному для механічного пошкодження місці. Для запобігання перевантаження встановлені запобіжники і контрольно-вимірні прилади.

До пожежонебезпечних місць у лабораторії відносяться ті місця, де розташовано сушильну шафу, лабораторні столи, стільці, віконні рами, двері.

При виникненні пожежі забезпечується евакуація людей через центральний вихід безпосередньо на вулицю.

Таблиця 9.5 – Показники пожежо- і вибухонебезпечних речовин і матеріалів. Класифікація виробництва пожежо- і вибухонебезпечності та влаштування блискавкозахисту.

Назва приміщення	Речовини	Агрегатний стан речов. в норм. умовах	Горючість, займистість	Показники пожежо- і вибухонебезпечності, °С			Вибухонебезпечні суміші з повітрям		Вогнегасні засоби	Категорія приміщення за ЗНТП 24-86	Клас приміщення/зони і зовнішніх установок згідно з ПБЕ	Категорія об'єкта і тип зони захиста і влаштування блискавкозахисту згідно з БН 305-77
				Температура спалаху	Температура займання	Температура самозаймання	Категорія	Група				
Лабораторія 100, каф. ТНР, В та ЗХТ	Гума	Тв.	Г	-	220		Т3	ІА	ОУ-5	В	І	ІІІ
	Папір	Тв.	Г	170	230	100	Т6	ІА	Вода, ВП-1			
	Дере-вина	Тв.	Г	270	300	330-350	Т3	ІА	ВПП-4, ВП-1			

9.2.4 Аналіз небезпеки об'єкту

До потенційних видів небезпеки на об'єкті належать:

- пожежа;
- вибух (усередині обладнання, будівлях або навколишньому середовищі);
- розрив або зруйнування обладнання;
- викиди шкідливих речовин;
- сполучення перелічених видів небезпеки.

При проведенні експериментів, можуть виникнути такі аварійні ситуації:

- розгерметизація обладнання та тари з викидом продукту, його пари та пилу у виробниче та зовнішнє середовище.
- загоряння обладнання, матеріалів, речовин.
- відключення електропостачання, яке живить засоби захисту, обривання і коротке замикання електрообладнання.
- руйнування лабораторного обладнання.
- пролиття кислот, лугу та інших хімікатів.

При виникненні аварійної ситуації потрібно негайно відключити всі споживачі від джерел живлення, огородити небезпечну зону, не допускати в неї сторонніх осіб; повідомити про те, що сталося керівника робіт. Якщо є потерпілі, надавати їм першу медичну допомогу; при необхідності викликати швидку допомогу.

Одним з найпоширеніших заходів для запобігання можливості розповсюдження пожежі на сусідні будівлі та споруди є протипожежні відстані, які, крім того, створюють сприятливі умови для забезпечення маневрування, встановлення, розгортання пожежної техніки та підрозділів пожежної охорони.

У разі розливу ЛЗР та ГР необхідно вимкнути електроживлення загальним рубильником, розлитий продукт засипати піском, пісок зібрати і усунути у безпечне місце.

У випадку розбиття термометра розсипану ртуть необхідно зібрати, зберігати під шаром води. Надалі здати у встановленому порядку.

У випадку займання ЛЗР та ГР необхідно:

- негайно приступити до її гасіння, застосовуючи відповідні для даного випадку засоби гасіння (пісок, порошкові та інші вогнегасники);
- негайно вимкнути вентиляцію, пальники і нагрівальні прилади;
- винести з приміщення посудини з вогнебезпечними речовинами.

Оцінювання захисних споруд за своєчасним укриттям робітників і службовців

Вихідні дані:

- відстань від місця роботи до сховищ (l);

- час на безаварійну зупинку роботи $t_{зуп} = 1$ хв;
- час для заповнення сховища $t_з = 2$ хв;
- установлений час на укриття $t_{вст} = 9$ хв;
- швидкість руху людей $V = 80$ м/хв.

1. Розподіляємо робітників і службовців за захисними спорудами. Критерій – мінімальна відстань до сховища:

- у сх. № 1: лаб. 100/4 – 3 ос. Всього: 3 особи.

2. Визначаємо відстань від місця роботи до закріплених захисних споруд:

- до сх. № 1: $l = 400$ м (біля корпусу №1 КПІ ім. Ігоря Сікорського).

3. Визначаємо час на рух людей до захисних споруд:

- до сх. № 1:

$$t_{руху\ КБ} = \frac{400}{80} = 5 \text{ хв.}$$

4. Визначаємо потрібний час на укриття людей в захисних спорудах,

$$t_{укр} = t_{зуп} + t_{руху} + t_з ;$$

$$t_{укр} = 1 + 5 + 2 = 8 \text{ хв.}$$

5. Порівнюємо потрібний час на укриття зі встановленим ($t_{вст} = 9$ хв). Для всіх людей, що укриваються у сховищах $t_{укр} < t_{вст}$.

Розташування сховища дозволяє своєчасно укрити усіх робітників і службовців.

ВИСНОВКИ

Аналіз сучасного стану проблеми забруднення стічних вод барвниками показав, що через велике різноманіття барвників, вилучення їх зі стічних вод не має універсальної технології, а для деяких типів барвників такі технології ніколи не розроблялися. Окрім того було розглянуто існуючі методи вилучення і деструкції барвників. За рахунок високої ефективності та економічності у якості альтернативного методу запропоновано технологію флотоекстракції, що дає змогу забезпечити одночасне видалення і концентрування забрудника.

Проведено дослідження основних закономірностей флотоекстракційного вилучення барвника активний яскраво-червоний 5СХ на прикладі модельного водного розчину концентрацією 10 мг/дм³. На основі експериментальних результатів встановлено раціональні параметри процесу, які доцільно використовувати у флотоекстракції: процес очищення необхідно виконувати в присутності збирача гексадецилпіридиній бромід (ГПБ); молярне співвідношення АЯЧ:ГПБ = 1:2; тривалість процесу – 10 хвилин; екстрагент – ізоаміловий спирт; рН 6; фільтр Шотта з $d_{\text{пор}} = 40$ мкм; витрата газу – 127 см³/хв.; температура – 25 °С. За таких умов ефективність вилучення активного яскраво-червоного 5СХ становить 96 %.

Проведено дослідження основних закономірностей флотоекстракційного вилучення барвника активний яскраво-блакитний КХ на прикладі модельного водного розчину концентрацією 10 мг/дм³. На основі експериментальних результатів встановлено раціональні параметри процесу, які доцільно використовувати у флотоекстракції: процес очищення необхідно виконувати в присутності збирача гексадецилтриметиламоній бромід (ГТАБ); молярне співвідношення АЯБ:ГТАБ = 1:1,5; тривалість процесу – 10 хвилин; екстрагент – ізоаміловий спирт; рН 5,5; фільтр Шотта з $d_{\text{пор}} = 40$ мкм; витрата газу – 127 см³/хв.; температура – 23 °С. За таких умов ефективність вилучення активного яскраво-блакитного КХ становить 97 %.

Слід зауважити, що в обох випадках збільшення діаметру величини площі дзеркала водної та органічної фаз позитивно впливає на ступінь вилучення барвників. Такі параметри як об'єм водної фази та співвідношення об'єму водної та органічної фаз не мають суттєвий вплив на ефективність очищення, проте економічної та технологічної точки зору доцільно використовувати щонайменше співвідношення водної фази та екстрагенту, при якому не відбуватиметься розрив органічного шару.

Після проведення аналізу за експериментальними залежностями ступеня видалення барвників від температури було визначено порядок реакцій та пораховано кінетику реакцій. Запропоновано принципову технологічну схему очищення стічних вод, забруднених барвниками, флотоекстракційним методом та екологізацію процесу.

Розроблено стартап проект, де було розглянуто бізнес-ідею – розробка технології очищення стічних вод від барвників для текстильних, фармацевтичних, фарбувально-оздоблювальних, целюлозно-паперових підприємств, де в технологічних процесах використовують барвники. Проведено аналіз внутрішнього та зовнішнього середовищ стартапу, розроблено паспорт клієнта на основі опитування потенційних клієнтів та пораховано зведений кошторис собівартості даної розробки.

Наведено заходи з техніки безпеки при дослідженні очищення модельних розчинів методом флотоекстракції, виявлено джерела потенційної небезпеки. Всі роботи проведено з урахуванням вимог охорони праці та пожежної безпеки.

ПЕРЕЛІК ПОСИЛАНЬ

1. Forgacs E. Removal of synthetic dyes from wastewaters: a review / E. Forgacs, T. Cserha, G. Oros. // *Environment International*. – 2004. – №30. – P. 953–971.
2. Parvathi C. Adsorptive removal of Megenta MB cold brand reactive dye by modified activated carbons derived from agricultural waste / C. Parvathi, T. Maruthavanan. // *Indian Journal of Science and Technology*. – 2010. – №3. – P. 408 – 410.
3. Нестерова Л. А. Эффективность использования оборотных систем водопотребления на текстильных предприятиях / Л. А. Нестерова, Г. С. Сарибеков. // *Восточно-Европейский журнал передовых технологий*. – 2010. – №4. – С. 25–28.
4. Филиппов В. М. Методы очистки сточных вод производств органических красителей / В. М. Филиппов, П. Н. Эндюськин, Э. Н. Шлома. // *Охрана окружающей среды и рациональное использование природных ресурсов*. – 1985. – №2. – С. 29.
5. Mitsuo K. Prospects for the Treatment and Recycle of Dyeing Wastewaters / K. Mitsuo. // *The Society of Fiber Science and Technology*. – 1980. – №36. – P. 69–73.
6. Филиппов В. М. Методы очистки сточных вод производств органических красителей : автореф. дис. на здобуття наук. ступеня канд. техн. наук : спец. 05.17.05 / Филиппов В. М.; Хим.-техн. ин-т им. Д. И. Менделеева – Москва, 1980. – 27 с.
7. Краснобородько И. Г. Деструктивная очистка сточных вод от красителей / И. Г. Краснобородько. – Ленинград: Химия, 1988. – С. 192.
8. Ягольник С. Г. Очищення стічних вод від прямих барвників активованим клиноптилолітом [Текст] : автореф. дис. на здобуття наук. ступеня канд. техн. наук: спец. 21.06.01 / Ягольник С. Г.; Національний ун-т "Львівська політехніка". - Л., 2008. – С. 20.
9. Dafnopatidou E. Dyes Removal from Simulated and Industrial Textile Effluents by Dissolved-Air and Dispersed-Air Flotation Techniques / E. Dafnopatidou, N. Lazaridis. // *Ind. Eng. Chem. Res.* – 2008. – №47. – P. 5594 – 5601.

10. Templated preparation of porous magnetic microspheres and their application in removal of cationic dyes from wastewater / [Q. Liu, L. Wang, A. Xiao та ін.]. // J. Hazard. – 2010. – №181. – P. 586–593.
11. . Adsorption and magnetic removal of neutral red dye from aqueous solution using Fe₃O₄ hollow nanospheres / [M. Iram, C. Guo, Y. Guan та ін.]. // J. Hazard. Mater.. – 2010. – №181. – P. 1039–1050.
12. Сорбенты в очистке сточных вод красильно-отделочного производства / М. В.Пыркова, И. И. Меньшова, Е. А. Фролова, Э. М. Фролова. // Бутлеровские сообщения. – 2014. – №37. – С. 66–70.
13. Thermodynamics of adsorption of rhodamin B and nile blue sulfate on alumina from aqueous solutions / M.Salem, M. Afzal, F. Mahmood, A. Hameed. // Journal of The Chemical Society of Pakistan. – 1994. – №16. – P. 83–86.
14. Namasivayam C. Removal of congo red from wastewater by adsorption onto red mud / C. Namasivayam, D. Arasi. // Chemosphere. – 1997. – №34. – P. 401–417.
15. Солдаткина Л. М. О возможности применения фитосорбента на основе стеблей кукурузы для выделения катионных красителей / Л. М. Солдаткина, М. А. Манастырлиу, В. В. Менчук. // Вісник ОНУ. – 2011. – №4. – С. 42–49.
16. Adsorbent for waste water treatment made from waste drilling fluids / [L. Song, J. Chen, J. Gao та ін.] // Water-Based Chemicals and Technology for Drilling, Completion, and Workover Fluids / [L. Song, J. Chen, J. Gao та ін.], 2009. – P. 86.
17. Srinivasan A. Decolourization of dye wastewaters by biosorbents: A review / A. Srinivasan, T. Viraraghavan. // Journal of Environmental Management. – 2010. – №91. – P. 1915–1929.
18. Adsorption of Methylene Blue on low-cost adsorbents: A review. / M.Rafatullah, O. Sulaiman, R. Hashim, A. Ahmad. // J. Hazard. Mater.. – 2010. – №177. – P. 70–80.
19. Мешкова-Клименко Н. А. Хімія, технологія і обладнання очистки стічних вод неорганічних виробництв. Конспект лекцій [Електронний ресурс] / Н. А.

Мешкова-Клименко, Н. М. Толстопалова. – 2015. – Режим доступу до ресурсу: <http://campus.kpi.ua/student/index.php?mode=mob&show&irid=77526>.

20. Кульский Л. А. Технология очистки природных вод / Л. А. Кульский, П. П. Строкач. – Киев: Вища шк., 1986. – С. 352.

21. Golob V. Efficiency of the coagulation/flocculation method for the treatment of dyebath effluents / V. Golob, A. Vinderb, M. Simoničs. // *Dyes and Pigments*. – 2005. – №67. – P. 93–97.

22. Косогіна І. В. Коагуляційний реагент з відходів глиноземних виробництв / І. В. Косогіна, І. М. Астрелін, Н. В. Стасюк. // *Праці Одеського політехнічного університету*. – 2013. – №3. – С. 281–285.

23. Klimiuk E. Coagulation of Wastewater Containing Reactive Dyes with the Use of Polyaluminium Chloride (PAC) / E. Klimiuk, U. Filipkowska, B. Libeckі. // *Polish Journal of Environmental Studies*. – 1999. – №8. – P. 81–88.

24. Application of coagulation process reactive blue 19 dye removal from textile industry wastewater / A.Assadi, R. Nateghi, G. Bonyadinejad, M. Amin. // *IAssadi, et al.: Effectiveness of coagulation processPortugaliae Electrochimica Acta 2004;22:279-94.2. Nabi Bihendi Gh R, Torabian A, Ehsani H, Razmkhah N. Evaluation of industrial dyeing wastewater treatment with coagulants and polyelectrolyte as a coag.* – 2013. – №2. – P. 345–353.

25. Комарова Л. Ф. Инженерные методы защиты окружающей среды. Техника защиты атмосферы и гидросферы от промышленных загрязнений / Л. Ф. Комарова, Л. А. Кормина. – Барнаул: Алтай, 2000. – 395 с.

26. Investigation of enhanced biological dye removal of colored wastewater in a lab-scale biological activated carbon process / M.Araghi, M. Ebrahim, R. Marandi, S. Siadat. // *Applied Biological Chemistry*. – 2016. – №59. – P. 463–470.

27. Pandey A. Bacterial decolorization and degradation of azodyes / A. Pandey, P. Singh, L. Iyengar. // *Int.Biodeterior.Biodegrad.*. – 2007. – №59. – P. 73–84.

28. Selective enrichment of *Geobacter sulfurreducens* from anaerobic granular sludge with quinones as terminal electron acceptors / [F. Cervantes, T. Duong-Dac, A. Ivanova та ін.]. // *Biotechnology Letters*. – 2003. – №25. – P. 39–45.

29. Erdoğdular A. Bioremoval of reactive dye Remazol Navy by kefir grains / A. Erdoğdular, D. Apar. // *Applied Biological Chemistry*. – 2019. – №62. – P. 161–174.
30. Congo Red Decolorization and Detoxification by *Aspergillus niger*: Removal Mechanisms and Dye Degradation Pathway / N.Asses, L. Ayed, N. Hkiri, M. Hamdi. // *BioMed Research International*. – 2018. – №7. – P. 1–9.
31. Biological Decolorization and Degradation of Malachite Green by *Pseudomonas* sp. YB2: Process Optimization and Biodegradation Pathway. / [Y. Tao, F. Wang, L. Meng та ін.]. // *Current Microbiology*. – 2017. – №74. – P. 1210–1215.
32. Abid M. Experimental study of dye removal from industrial wastewater by membrane technologies of reverse osmosis and nanofiltration / M. Abid, M. Zablouk, A. Abid-Alameer. // *Iranian Journal of Environmental Health Science & Engineering*. – 2012. – №9. – P. 5–13.
33. Synthetic reactive dye wastewater treatment by using nano-membrane filtration / [H. Reza Rashidi, N. Meriam Nik Sulaiman, N. Awanis Hashim та ін.]. // *Desalination and Water Treatment*. – 2015. – №1. – P. 86–95.
34. Treatment of dye aqueous solution using a novel aromatic polyamide asymmetric nanofiltration membrane / [X. Ren, T. Wang, C. Zhou та ін.]. // *Fresenius Environmental Bulletin*. – 2010. – №19. – P. 1441–1446.
35. Desalination of dye utilizing copoly(phthalazinone biphenyl ether sulfone) ultrafiltration membrane with low molecular weight cut-off / R.Han, S. Zhang, D. Xing, X. Jian. // *Journal of Membrane Science*. – 2010. – №358. – P. 1–6.
36. Когановский А. М. Физико-химические методы очистки промышленных сточных вод от поверхностно-активных веществ / А. М. Когановский, Н. А. Клименко. – Киев: Наукова думка, 1974. – 154 с.
37. Xiu F. Preparation of nano-Cu₂O/TiO₂ photocatalyst from waste printed circuit boards by electrokinetic process / F. 2. Xiu, F. Zhang. // *J. Hazard. Mater.*. – 2009. – №172. – P. 1458–1463.
38. Optimization of photocatalytic treatment of dye solution on supported TiO₂ nanoparticles by central composite design: Intermediates Identification. / A.Khataee, M. Fathinia, L. Aber, M. Zarei. // *J. Hazard. Mater.*. – 2010. – №181. – P. 886–897.

39. Damodar R. A. Study of self cleaning, antibacterial and photocatalytic properties of TiO₂ entrapped PVDF membrane. / R. A. Damodar, S. You, H. Chou. // J. Hazard. Mater.. – 2009. – №172. – P. 1321–1328.
40. Catalytic oxidation of acid red 18 dye in the presence of Fe₂O₃/ZSM-5 catalysts / Y.Yuhan, L. Shuxiang, Z. Jijun, Z. Xiangwen. // 2011 International Conference on Consumer Electronics, Communications and Networks (CECNet). – 2011.
41. Silver nanoparticles on amidoxime fibers for photo-catalytic degradation of organic dyes in waste water / [Z. Wu, Y. Zhang, T. Tao та ін.]. // Appl. Surf. Sci.. – 2010. – №257. – P. 1092–1097.
42. Preparation and photocatalytic property of a novel dumbbell shape ZnO microcrystal photocatalyst / J.Sun, S. Dong, Y. Wang, S. Sun. // J. Hazard. Mater.. – 2009. – №172. – P. 1520–1526.
43. Yu F. Catalytic oxidation and spectroscopic analysis of stimulated wastewater containing Acid Chrome Blue K by using chlorine dioxide as oxidant. / F. Yu, L. Shi. // Water Sci. Technol.. – 2010. – №61. – P. 1931–1940.
44. El-Sayed G. E. Electrochemical Decolorization of Maxilon RedGRL Textile Dye / G. E. El-Sayed, M. S. Awad, A. Z. Ayad. // International Research Journal of Pure & Applied Chemistry. – 2014. – №4. – P. 402–416.
45. Maljaei A. Decolorization and aromatic ring degradation of colored textile wastewater using indirect electrochemical oxidation method. / A. Maljaei, M. Arami, N. Mahmoodi. // Desalination. – 2009. – №249. – P. 1074–1078.
46. Fahmi R. Multi-stage Ozonation and Biological Treatment for Removal of Azo Dye Industrial Effluent / R. Fahmi, C. Z. Abidin, N. R. Rahmat.. // International Journal of Environmental Science and Development. – 2010. – №1. – P. 193–198.
47. Ghime D. Decoloration of Orange G by Mineral Hematite Catalyzed Fenton-like Process / D. Ghime, J. Mahajan, P. Ghosh. // Environmental Engineering Science. – 2016. – №10. – P. 607–617.

48. The performance study on ultrasonic/ $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{H}_2\text{O}_2$ for degradation of azo dye and real textile wastewater treatment / [N. Jaafarzadeh, A. Takdastan, S. Jorfi та ін.]. // *Journal of Molecular Liquids*. – 2018. – №19. – P. 343–352.
49. Bauman M. Textile wastewater cleaning with O_3 and $\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_3$ process. / M. Bauman, M. Poberznik, A. Lobnik. // *Tekstilec*. – 2009. – №52. – P. 284–305.
50. Zhang H. Degradation of C.I. Acid Orange 7 by ultrasound enhanced heterogeneous Fenton-like process / H. Zhang, H. Fu, D. Zhang. // *J. Hazard. Mater.*. – 2009. – №172. – P. 654–660.
51. Optimal degradation of dye wastewater by ultrasound/Fenton method in the presence of nanoscale iron. / L.Hsieh, H. Kang, H. Shyu, C. Chang. // *Water Sci. Technol.*. – 2009. – №60. – P. 1295–1301.
52. Enhanced sonocatalytic degradation of azo dyes by Au/TiO_2 . / [Y. Wang, D. Zhao, W. Ma та ін.]. // *Environ. Sci. Technol.*. – 2008. – №42. – P. 6173–6178.
53. Sonocatalytic degradation of Acid Red B and Rhodamine B catalyzed by nano-sized ZnO powder under ultrasonic irradiation / [Z. Jiang, Z. Zhang, Y. Xie та ін.]. // *Ultrason. Sonochem.*. – 2008. – №15. – P. 768–774.
54. Degradation of Methyl Orange solution by microwave-assisted catalysis of H_2O_2 with chromium residue. / [Z. Liu, R. Liu, T. Mu та ін.]. // *Spec. Spectr. Anal.*. – 2008. – №28. – P. 1900–1904.
55. Treatment of kinetic modeling of a simulated dye house effluent by enzymatic catalysis / [R. O. Cristovao, J. M. Loureiro, R. A. Boaventura та ін.]. // *Bioresour. Technol.*. – 2009. – №100. – P. 6236–6242.
56. Себба, Ф. Ионная флотация / Ф. Себба. – М.: Металлургия, 1965. – 170 с.
57. Karger B. L. Studies in Solvent Sublation: Extraction of Methyl Orange and Rhodamine B / B. L. Karger, A. B. Caragaya, S. B. Lee. // *Separation Science and Technology*. – 2011. – №1. – P. 39–64.
58. Smith J. S. Bubble Column Reactors for Wastewater Treatment. 1. Theory and Modeling of Continuous Countercurrent Solvent Sublation / J. S. Smith, K. T. Valsaraj, L. J. Thibodeaux. // *Industrial & Engineering Chemistry Research*. – 2016. – №35. – P. 1688–1699.

59. Spargo P. E. Studies in the Mechanism of Sublate Removal by Solvent Sublation. Part II / P. E. Spargo, T. A. Pinfeld. // *Separation Science and Technology*. – 2011. – №5. – P. 619–635.
60. Гольман А. М. Ионная флотация / А. М. Гольман. – Москва: Недра, 1982. – 144 p.
61. Biological treatment of textile effluent in stirred tank bioreactor / [S. Andleeb, N. Atiq, R. Razi-Ul-Hussnain та ін.]. // *Int. J. Agriculture Bio.* – 2010. – №12. – P. 256–260.
62. Pakshirajan K. Decolorization of synthetic wastewater containing azo dyes in a batch-operated rotating biological contactor reactor with the immobilized fungus *phanerochaete chrysosporium* / K. Pakshirajan, S. Singh. // *Ind. Eng. Chem. Res.* – 2010. – №49. – P. 7484–7487.
63. Valsaraj K. T. Removal of Organics from Water by Non-foaming Flotation / K. T. Valsaraj. // *Flotation-Science and Engineering*. – 1995. – P. 365–383.
64. Karger K. L. Adsorptive Bubble Separation Techniques / K. L. Karger. – New York: Academic Press, 1972. – 142 p.
65. Bi P. The recent progress of solvent sublation / P. Bi, H. Dong, J. Dong. // *Journal of Chromatography*. – 2010. – №1217. – P. 2716–2725.
66. О роли адсорбции и экстракции алкилкарбоксилатов серебра при флотоэкстракционном выделении серебра из технологических растворов / О. В. Перлова, В. Ф. Сазанова, А. А. Ширыкалова, А. А. Кожемяк. // *Збірник наукових праць. Том 1. "Сучасні проблеми хімічної технології неорганічних речовин"*: Міжнародна науково-технічна конференція. – 2001. – №1. – С. 119–122.
67. Peng Y. B. Effect of water droplet in solvent sublation / Y. B. Peng, R. D. Hui, N. W. Nan. // *Chinese Chemical Letters*. – 2008. – №19. – С. 623–626.
68. Lu, Y. Solvent sublation: theory and application / Y. Lu, X. Zhu // *Separation and Purification Methods*. – 2001. – Vol.30. – №2. – P. 157–189.
69. Чекалин М. А. Технология органических красителей и промежуточных продуктов: Учебное пособие для техникумов / М. А. Чекалин, Б. В. Пассет, Б. А. Йоффе. – Л.: Химия, 1980. – 472 с.

70. Теоретичні засади та практичне застосування флотоекстракції: огляд / І. М. Астрелін, Т. І. Обушенко, Н. М. Толстопалова, О. О. Таргонська. // Вода і водоочисні технології. – 2010. – №3. – С. 3–23.

71. Фотометр Portlab 501. Технические характеристики [Електронний ресурс] – Режим доступу до ресурсу: <http://techob.ru/katalog/katalog-priborov/spektralnyie-analizatoryi/4.1.-uf-spektrofotometryi/fotometr-portlab-501.html>.

72. Spectrometer SPECORD M40 VEB Carl Zeiss JENA. Technical description [Електронний ресурс] – Режим доступу до ресурсу: http://www.iopan.gda.pl/~kaczmar/bdo/spec_40.htm.

73. Оборудование. Спектрофотометр SPECORD M40 [Електронний ресурс] – Режим доступу до ресурсу: <http://gsu.by/pages/optica/nifotonica/index.php>.