

**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»  
УДК 622.765:542.61:546.571

До захисту допущено:  
В.о. Завідувача кафедри  
Наталія ТОЛСТОПАЛОВА  
«18» грудня 2020 р.

**Магістерська дисертація  
на здобуття ступеня магістра  
за освітньо-професійною програмою «Хімічні технології неорганічних речовин та  
водоочищення»  
зі спеціальності 161 «Хімічні технології та інженерія»  
на тему: «Очищення стічних вод від важких металів»**

Виконав :

студент 2 курсу, групи ХН-з91мп

Казначеев Олександр Сергійович

Керівник:

Старший викладач каф.

Обушенко Тетяна Іванівна

Консультант з економіко-організаційних рішень:

Доцент каф. , к.т.н., доцент

Тюленева Юлія Валеріївна

Консультант з охорони праці:

Доцент каф. , к.т.н., доцент,

Полукаров Юрій Олексійович

Консультант з наукової частини:

Старший викладач.

Обушенко Тетяна Іванівна

Рецензент:

Доцент кафедри ТЕХВ ХТФ, к.т.н.

Мотронюк Тетяна Іванівна

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

Студент \_\_\_\_\_

Київ – 2020 року

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

**ХІМІКО-ТЕХНОЛОГІЧНИЙ ФАКУЛЬТЕТ**

Кафедра технології неорганічних речовин, водоочищення  
та загальної хімічної технології

Рівень вищої освіти – другий (магістерський)

Спеціальність – 161 «Хімічні технології та інженерія»

Освітньо-професійна програма «Хімічні технології неорганічних речовин та водоочищення»

ЗАТВЕРДЖУЮ

В.о.завідувача кафедри

\_\_\_\_\_ Наталія ТОЛСТОПАЛОВА

«18» грудня 2020 р.

**ЗАВДАННЯ  
на магістерську дисертацію студенту  
Казначесву Олександрю Сергійовичу**

1. Тема дисертації «Очищення стічних вод від йонів важких металів», науковий керівник дисертації Обушенко Тетяна Іванівна, старший викладач, затверджені наказом по університету від «12» листопада 2020 р. №3292-с.
2. Термін подання студентом дисертації 15 грудня 2020р.
- 3 Об'єкт дослідження – модельні стічні води гальванічних виробництв
- 4.Предмет дослідження – закономірності очищення стічних вод від іонів важких металів в залежності від різних параметрів процесу.
5. Перелік завдань, які потрібно розробити: теоретичне обґрунтування вибору методу очищення стічних вод від важких металів, експериментальне дослідження закономірностей флотоекстракційного процесу (визначення впливу на ступінь вилучення ключових факторів процесу), визначення оптимальних умов перебігу, визначення кінетичних характеристик, встановлення складу сублату.
6. Орієнтовний перелік ілюстративного (графічного) матеріалу: презентація, що містить результати та обговорення експериментальних досліджень.
7. Орієнтовний перелік публікацій: 1 тези доповідей на міжнародних конференціях, 2 тези на всеукраїнських конференціях.

## 8. Консультанти розділів дисертації

Розділ	Прізвище, ініціали та посада консультанта	Підпис, дата	
		завдання видав	завдання прийняв
Економіко-організаційні рішення	Тюленева Ю.В., доцент		
Охорона праці	Полукаров Ю.О., доцент		
Наукова частина	Обушенко Т. І., старший викладач		

## 9. Дата видачі завдання: 05 вересня 2020 року

## Календарний план

№ з/п	Назва етапів виконання магістерської дисертації	Строк виконання етапів роботи	Примітка
1	Літературний пошук	05.09.2020-09.09.2020	Виконано
2	Підбір реагентів і планування експерименту	10.09.2020-14.09.2020	Виконано
3	Експериментальні дослідження	15.09.2020-15.11.2020	Виконано
4	Дослідження електронних спектрів	16.11.2020-19.11.2020	Виконано
5	Регенерація екстрагенту	21.11.2020-23.11.2020	Виконано
6	Опрацювання результатів	25.11.2020-04.12.2020	Виконано
7	Оформлення пояснювальної записки і презентації	04.12.2020-15.12.2020	Виконано

Студент

Казначесв О. С.

( підпис )

(ініціали, прізвище)

Науковий керівник роботи

Т.І. Обушенко

( підпис )

(ініціали, прізвище)

Студент

О.С. Казначесв

Науковий керівник

Т.І. Обушенко

## РЕФЕРАТ

Пояснювальна записка: 116 стор.; 26 рис.; 28 табл.; 36 посилань.

На сьогодні актуальною екологічною проблемою України є забруднення водних басейнів стічними водами промислових виробництв, що містять іони важких металів. Традиційні методи очищення недостатньо ефективні та призводять до утворення великої кількості відходів та безповоротної втрати цінних компонентів. Перспективним методом є флотоекстракція, яка надає можливість досягнути високих ступенів очищення при менших затратах, а також забезпечую регенерацію компонентів.

Дана робота є продовженням досліджень флотоекстракційного очищення стічних вод від важких металів, що ведуться на кафедрі ТНР, В та ЗХТ протягом декількох років.

Мета дослідження – дослідження закономірностей вилучення металів  $\text{Cu}^{2+}$  та  $\text{Ni}^{2+}$  від природи збирача, рН, молярного співвідношення Ме:ПАР, природи та об'єму органічного екстрагенту, тривалості процесу, висоти водного шару, вихідної концентрації металу.

Об'єкт дослідження – процес очищення стічних вод гальванічних виробництв від іонів важких металів за допомогою методу флотоекстракції.

Предмет дослідження – закономірності очищення стічних вод від іонів важких металів в залежності від різних параметрів процесу.

Новизна – дослідження основних закономірностей флотоекстракційного очищення стічних вод від важких металів  $\text{Cu}^{2+}$  та  $\text{Ni}^{2+}$ , розрахунок кінетичних параметрів процесу, розрахунок ціни інноваційної пропозиції на ринку.

СТІЧНІ ВОДИ, ФЛОТОЕКСТРАКЦІЯ, СУБЛАТ, ВАЖКІ МЕТАЛИ, ПОВЕРХНЕВО-АКТИВНІ РЕЧОВИНИ, ЕКСТРАГЕНТ, ТЕХНОЛОГІЧНА СХЕМА, СТАРТАП ПРОЕКТ, ОХОРОНА ПРАЦІ

## ABSTRACT

Explanatory note: 116 pages; 26 pictures; 28 tables; 36 references.

For today, the current environmental issue of Ukraine is the pollution of water basins with sewage from industrial enterprises containing ions of heavy metals. Traditional cleaning methods are not sufficiently effective and lead to the formation of a large amount of solid and liquid waste and irreversible loss of valuable components. A perspective method is solvent sublation, because it is possible to achieve high levels of purification with lower costs, as well as regeneration of components.

This work is a continuation of research on solvent sublation wastewater treatment from heavy metals conducted at the department of The Technology of Inorganic Substances, Water Purification and General Chemical Technology for several years.

Intention – identifying dependences of metal extraction of  $\text{Cu}^{2+}$  and  $\text{Ni}^{2+}$  metals depending on the nature of the collector, the pH, the molar ratio Me:Surfactant, the nature and volume of the organic extractant, the length of the process, the height of the water layer, the initial concentration of the metal.

The object of research – process of purification of sewage from galvanic production from heavy metal ions by the method of solvent sublation..

Subject of research - patterns of sewage treatment from heavy metal ions depending on the different options of process.

Novelty – the study of the main patterns of solvent sublation sewage treatment from heavy metals  $\text{Cu}^{2+}$  and  $\text{Ni}^{2+}$ , calculation of kinetic parameters of the process, calculation of the price of innovation offer in the market.

WASTEWATER, SOLVENT SUBLATION, SUBLAT, HEAVY METALS, SURFACTANT EXTRAGENT, KINETIC CALCULATIONS, TECHNOLOGICAL SCHEMES, STARTUP, OCCUPATIONAL SAFETY

## Зміст

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ СКОРОЧЕНЬ І ПОЗНАЧЕНЬ .....	10
1 КРИТИЧНИЙ АНАЛІЗ ЛІТЕРАТУРНИХ ДЖЕРЕЛ ТА ВИБІР НАПРЯМКУ ДОСЛІДЖЕНЬ.....	13
1.1 Вплив важких металів на організм людини.....	13
1.2 Методи очищення стічних вод від важких металів .....	16
1.3 Флотоекстракція.....	23
1.3.1 Суть методу флотоекстракції, переваги та недоліки.....	23
1.3.2 Механізм флотоекстракції.....	26
1.3.3 Фактори, що впливають на ефективність флотоекстракції.....	28
2 МЕТОДИ ТА МЕТОДИКИ ДОСЛІДЖЕННЯ .....	33
2.1 Фотометричний метод аналізу .....	33
2.2 Опис експериментальної установки .....	35
2.3 Реактиви та робочі розчини.....	36
2.4 Методика проведення експериментальних досліджень .....	37
3 РЕЗУЛЬТАТИ ТА АНАЛІЗ ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНИХ ДОСЛІДЖЕНЬ .....	38
3.1 Вибір органічного екстрагента та збирачів.....	38
3.2 Закономірності вилучення $\text{Ni}^{2+}$ з водних розчинів .....	40
3.2.1 Залежність ступеня вилучення $\text{Ni}^{2+}$ від pH розчину .....	41
3.2.2 Залежність ступеня видалення $\text{Ni}^{2+}$ від молярного співвідношення ПАР: $\text{Ni}^{2+}$ .....	43
3.2.3 Залежність ступеня вилучення $\text{Ni}^{2+}$ від тривалості процесу .....	45
3.2.4 Залежність ступеня видалення $\text{Ni}^{2+}$ від об'єму органічної фази .....	46
3.2.5 Залежність ступеня видалення $\text{Ni}^{2+}$ від швидкості подачі газу.....	47
3.2.6 Залежність ступеня видалення $\text{Ni}^{2+}$ від температури реакційного середовища .....	48
3.3 Закономірності вилучення $\text{Cu}^{2+}$ з водних розчинів .....	49
3.3.1 Залежність ступеня вилучення $\text{Cu}^{2+}$ від pH розчину.....	49

3.3.2 ЗАЛЕЖНІСТЬ СТУПЕНЯ ВИДАЛЕННЯ $\text{Cu}^{2+}$ ВІД МОЛЯРНОГО СПІВВІДНОШЕННЯ ПАР : $\text{Cu}^{2+}$ .....	51
3.3.3 ЗАЛЕЖНІСТЬ СТУПЕНЯ ВИЛУЧЕННЯ $\text{Cu}^{2+}$ ВІД ТРИВАЛОСТІ ПРОЦЕСУ .....	53
3.3.4 ЗАЛЕЖНІСТЬ СТУПЕНЯ ВИДАЛЕННЯ $\text{Cu}^{2+}$ ВІД ОБ'ЄМУ ОРГАНІЧНОЇ ФАЗИ .....	54
3.3.5 ЗАЛЕЖНІСТЬ СТУПЕНЯ ВИДАЛЕННЯ $\text{Cu}^{2+}$ ВІД ШВИДКОСТІ ПОДАЧІ ГАЗУ .....	55
3.3.6 ЗАЛЕЖНІСТЬ СТУПЕНЯ ВИДАЛЕННЯ $\text{Cu}^{2+}$ ВІД ТЕМПЕРАТУРИ РЕАКЦІЙНОГО СЕРЕДОВИЩА .....	56
3.4 ЗАЛЕЖНІСТЬ СТУПЕНЯ ВИЛУЧЕННЯ НІКЕЛЮ (II) І МІДІ (II) ВІД ЇХ ВИХІДНИХ КОНЦЕНТРАЦІЙ .....	58
4 РОЗРАХУНОК ТЕРМОДИНАМІЧНИХ ПАРАМЕТРІВ ПРОЦЕСУ .....	61
4.1 НАПРЯМОК ХІМІЧНОЇ РЕАКЦІЇ ТА ЕНЕРГІЯ ГІББСА .....	61
4.2 МЕТОДИ РОЗРАХУНКУ КОНСТАНТИ РІВНОВАГИ ХІМІЧНОЇ РЕАКЦІЇ .....	63
4.3 ТЕРМОДИНАМІЧНІ РОЗРАХУНКИ .....	65
4.3.1 ТЕРМОДИНАМІКА УТВОРЕННЯ СУБЛАТІВ МІДІ (II) .....	67
4.3.2 ТЕРМОДИНАМІКА УТВОРЕННЯ СУБЛАТІВ НІКЕЛЮ (II) .....	72
5 ПРИНЦИПОВА ТЕХНОЛОГІЧНА СХЕМА ОЧИЩЕННЯ СТІЧНИХ ВОД ВІД ІОНІВ ВАЖКИХ МЕТАЛІВ .....	73
6 ЕКОЛОГІЗАЦІЯ ПРОЦЕСУ .....	75
7 ЕКОНОМІЧНІ РОЗРАХУНКИ – РОЗРОБКА СТАРТАП ПРОЕКТУ .....	76
7.1 ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОЗРОБКИ .....	76
7.2 АНАЛІЗ ЗОВНІШНЬОГО ТА ВНУТРІШНЬОГО СЕРЕДОВИЩА СТАРТАПУ .....	78
7.3 ОПИТУВАННЯ СПОЖИВАЧІВ ТА ПАСПОРТ КЛІЄНТА .....	83
7.4 ОБЧИСЛЕННЯ СОБІВАРТОСТІ ВИКОНАННЯ НДР .....	85
7.5 РОЗРАХУНОК ЦІНИ ІННОВАЦІЙНОЇ ПРОПОЗИЦІЇ НА РИНКУ .....	92
8 ОХОРОНА ПРАЦІ ТА БЕЗПЕКА В НАДЗВИЧАЙНИХ СИТУАЦІЯХ .....	94
8.1 ОХОРОНА ПРАЦІ .....	94
8.1.1 Виявлення та аналіз шкідливих і небезпечних виробничих факторів в умовах виконання експериментальної частини науково-дослідної роботи. Заходи з охорони праці .....	94
8.1.1.1 Повітря робочої зони .....	94

8.1.1.2 Освітлення .....	96
8.1.1.3 Виробничий шум .....	97
8.1.1.4 Електробезпека .....	98
8.2 Безпека в надзвичайних ситуаціях.....	100
8.2.1 Атестація робочого місця .....	100
8.2.2 Безпека проведення експерименту.....	102
8.2.3 Пожежна безпека .....	103
8.2.4 Аналіз небезпеки об'єкту.....	105
Висновки.....	108
Перелік посилань .....	110



## ПЕРЕЛІК УМОВНИХ СКОРОЧЕНЬ І ПОЗНАЧЕНЬ

ПАР	Поверхнево-активна речовина
ХСК	Хімічне споживання кисню
ККМ	Критична концентрація міцелоутворення
ІЧ	Інфра - червона спектроскопія
ГДК	Гранично - допустима концентрація

## ВСТУП

Найважливіша соціально-економічна задача нашого часу є охорона навколишнього середовища. Тому на сьогодні так необхідна координація та узгодженість дій усіх держав для підтримки глобального балансу між енергетичними, матеріальними, ресурсними потребами людства та можливостями біосфери. У рамках однієї держави необхідне забезпечення багаторівневої системи рівноваги між суспільством та природою в економіці, демографії, промисловості, екології. Розглядаючи з цих позицій стан України, слід відзначити відсутність такого балансу.

За роки незалежності України, незважаючи на скорочення промислової діяльності, техногенне навантаження на біосферу зростає. Це проявляється у збільшенні викидів шкідливих газів у атмосферу, забрудненні водного басейну, а також зростанні кількості відходів, які утворюються при видобутку корисних копалин, промисловій діяльності, у побуті. В Україні накопичено близько 25 млрд.т. різних відходів; під їх розміщення витрачаються великі площі ( майже 50 тис. га), значна частина відходів містить небезпечні речовини.

Важкі метали належать до числа найнебезпечніших у біологічному відношенні забруднювачів навколишнього середовища. Гранично допустимі концентрації (ГДК) іонів важких металів, наприклад міді, нікелю у воді водойм рибо-господарського призначення, становлять 0,01 мг/дм<sup>3</sup>. Потрапляючи разом зі стічними водами у водойми, важкі метали порушують хід природних процесів і знижують якість природних вод.

Серед традиційних забруднювачів природних вод іонами тяжких металів лідирують гальванічні виробництва, де іони важких кольорових металів під дією електричного струму покидають розчин електроліту і осаджуються на поверхні обробляючих деталей в вигляді тонкої плівки.

Лише 20-50 % важких металів, запущених в гальванічний процес, осідають на деталях, а решта залишається в самому електроліті або в вигляді випавшого на дно шламу.

Екологічною проблемою України є шахтні води. Основні домішки, які знаходяться в шахтних водах, це Al, Cu, Fe, Zn, Ni, Ti й ін. У цей час в Україні технологія очищення шахтної води включає тільки попереднє освітління від механічних домішок і зважених речовин у відстійниках, очищення ж від іонів важких металів не проводиться. Це призводить до їх скидання у водойми в концентраціях, які на порядки перевищують ГДК.

Для видалення іонів важких металів зі стічних вод гальванічних виробництв використовують в основному реагентні методи очищення. Основним й істотним недоліком цих методів є безповоротна втрата коштовних компонентів і необхідність утилізації великих кількостей вологого осаду. Тому пошук методів, що дозволяють проводити регенерацію коштовних компонентів, є одним з основних напрямків розвитку технологій очищення стічних вод від іонів важких металів.

Флотоекстракція – досить новий і маловивчений метод видалення домішок з води. Дослідження з її застосування з метою очищення стічних вод від іонів важких металів практично не ведуться. Однією з багатьох особливостей цього методу є можливість багатократного концентрування іонів металів у невеликих об'ємах органічного розчинника поза залежністю від коефіцієнта розподілу. Це, в першу чергу, й робить метод перспективним для очищення стічних вод, забруднених важкими металами, з метою їхньої подальшої регенерації.

Тому, метою даної роботи було обрано дослідження процесу флотоекстракції іонів важких металів. Визначення оптимальних умов процесу флотоекстракції таких як: концентрації металів, рН, мольне співвідношення Me:ПАР, час проведення процесу, а також виявлення факторів, що здійснюють найбільш сильний вплив на ступінь вилучення металу.

# 1 КРИТИЧНИЙ АНАЛІЗ ЛІТЕРАТУРНИХ ДЖЕРЕЛ ТА ВИБІР НАПРЯМКУ ДОСЛІДЖЕНЬ

## 1.1 Вплив важких металів на організм людини

Організм людини являє собою надзвичайно складну систему, в якій усе взаємопов'язано, і зміна стану одного органу призводить до дисбалансу всього організму. В свою чергу функціонування органів в значній мірі залежить від речовин, що потрапляють в організм людини з оточуючого середовища. Їх можна умовно розділити на необхідні, інертні і токсичні. При надлишковому споживанні навіть корисні речовини можуть зашкодити, стати токсичними.

Механізми, по яких іони металу стають токсичними, легко уявити. Іони металу стабілізують і активують багато різновидів молекул білків (для дії приблизно третини всіх ферментів необхідні іони металів). Підвищення концентрації іонів металу в організмі призводить до того, що метал перестає діяти як необхідний, корисний компонент білкових комплексів, починаючи конкурувати за привласнення місць зв'язування в білках з іншими металами.

Найбільш серйозна токсична дія іонів металів виникає при вдиханні пилу, особливо на території промислових зон і автомагістралей. Частинки пилу легко адсорбуються легеньми, а їх іони проникають в рідкі середовища організму, причому цей процес приблизно в десять разів ефективніший, ніж потрапляння іонів через шлунково-кишковий тракт. Більшість людей нечасто потрапляє в середовище з підвищеним вмістом важких металів у повітрі; ця проблема більш актуальна для робітників металургічних і металообробних підприємств.

Одним з найбільш токсичних металів є кадмій. Гостре кадмієве отруєння може виникнути навіть від питної води або інших рідин, особливо кислих, які контактували з кадмійвмісними сполуками у водопровідних трубах, машинах або посудом, глазурованих кадмієм. Кров курців містить приблизно в сім разів більше кадмію, ніж у людей, що не палять. Потрапляючи з їжею в організм, кадмій транспортується кров'ю в інші органи, де він зв'язується з еритроцитами. Хронічне

отруєння кадмієм руйнує печінку і нирки, призводить до порушення їх функцій. Ніякої спеціальної терапії для лікування кадмієвого отруєння не існує.

Хронічний надлишок міді призводить до зупинки росту, гемолізу і низькому вмісту гемоглобіну, а також до порушення тканин печінки, нирок і мозку.

Вживання надлишкової кількості солей цинку може призвести до гострих кишкових порушень. Гостре отруєння цим елементом трапляється при споживанні кислих фруктових соків, що знаходяться в гальванізованих (покрытих цинком) сталених контейнерах.

Токсична дія нікелю проявляється при вдиханні нікелевого пилу. Відмічаються носові кровотечі. Розвивається "нікелева екзема" і "нікелева чесотка". Особливо токсичний карбоніл нікелю  $\text{Ni}(\text{CO})_4$ . При невисоких концентраціях спостерігаються головні болі, при високих - нудота, підвищення температури по типу "ливарної лихоманки", через 12-18 годин больові відчуття в правому підбер'ї, посиніння шкіряного покриву. Смерть настає через 10-14 днів.

Люди, що працюють в контактi з хромом і вдихають хромовий пил, хворіють раком легенів у 20—30 разів частіше тих, хто не має справи з хромовмісними речовинами. Дуже багато хрому міститься в повітрі промислових районів, якщо на підприємствах відсутні пиловловлюючі системи. Хром міститься в мідному пилу та інших шлаках. Саме хром викликає захворювання астмою..

Свинець відомий майже п'ять тисяч років, і про його токсичність знали ще грецькі та арабські вчені. В наш час підвищений вміст свинцю спостерігається в предметах, пофарбованих свинцевими барвниками. Насьогодні в тілі людини міститься свинцю в десятки разів більше, ніж в єгипетських муміях. Хронічне отруєння свинцем призводить до порушень в роботі нирок, анемії, порушень нервової системи. Свинець перешкоджає одній з багаточисленних ступенів біосинтезу гема.

Ртуть є токсичною в будь-якій зі своїх форм. В середньому в організмі людини міститься 13 мг ртуті, які не приносять їй ніякої користі. Раніше різні ртутні солі використовувались для лікування сифілісу і гонореї. Використання ртутних інсектицидів і фунгіцидів призводило до слабких і сильних отруєнь, які відчули на

собі тисячі людей. Солі ртуті акумулюються в нирках, мозку, відбувається порушення функціонування нервової системи; гостре отруєння ртуттю викликає руйнування легенів [1].

Не дивлячись на малий вміст заліза в організмі людини (2-5 г у дорослих і 340-400 міліграм у новонароджених), по своєму значенню воно є унікальним мікроелементом. Входячи до складу крові, залізо бере участь в перенесенні кисню від легенів до всіх тканин, органів і систем нашого організму. Залізо легко вступає в зв'язок з киснем і саме з'єднання кисню із залізом забарвлює кров в червоний колір.

При нестачі заліза в організмі утворюється недостатня кількість гемоглобіну. Це приводить до розвитку залізодефіцитної анемії (ЗДА) - малокрів'я. Наслідки ЗДА дуже неприємні, оскільки будь-який недолік заліза в організмі порушує постачання кліток киснем. В результаті цього: знижується імунітет і, як наслідок, збільшується ризик інфекційних захворювань; у дітей відбувається затримка зростання і розумового розвитку, підвищується стомлюваність і знижується здатність концентруватись; дорослі відчувають постійну втому; відбуваються небажані зміни в тканинах і органах.

Особливо при страждають ЗДА схильні епітеліальні тканини: шкіра, слизисті оболонки порожнини рота, шлунково-кишкового тракту (ШКТ) і дихальних шляхів. Однією з причин різних дерматитів, екземи і інших захворювань шкіри може служити саме ЗДА. Порушення слизової оболонки ШКТ супроводиться порушенням процесу всмоктування живильних речовин. Вірогідність кишкових інфекцій і ОРЗ при ЗД збільшується в 1,5-2 рази.

Залучення до патологічного процесу центральної нервової системи (ЦНС) при ЗД підтверджується відставанням психомоторного розвитку дітей, збідненням їх емоційної сфери з переважанням поганого настрою, млявості, дратівливості, плаксивості. У школярів значно знижується здібність до концентрації уваги, вони швидко стомлюються, у них знижується індекс інтелектуальності. Крім того, можуть спостерігатися пониження артеріального тиску, часті запаморочення і прискорене серцебиття.

Зовнішні прояви ЗДА: блідість шкірних покривів і слизистих оболонок; синюшність губ; сухість шкіри; ламкість волосся і нігтів; стоматити; часті ОРЗ; млявість, постійне відчуття втоми; зниження емоційного тону; задишка; тахікардія; гіпотонія м'язів; зниження апетиту; розлад травлення; нічне нетримання сечі у дітей; відставання у фізичному і психічному розвитку у дітей.

Вміст заліза у воді більше 1—2 мг/л значно погіршує її органолептичні властивості, надаючи їй неприємного терпкого смаку, і робить воду малопридатною для використання, викликає у людини алергічні реакції, може стати причиною хвороби крові і печінки (гемохроматоз). ГДК заліза у питній воді 0,3 мг/л.

Надлишкова доза заліза (200 міліграм і вище) може надавати токсичну дію. Передозування заліза пригніблює антиоксидантну систему організму, тому вживати препарати заліза здоровим людям не рекомендується.

## 1.2 Методи очищення стічних вод від важких металів

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

Серед існуючих численних методів очищення стічних вод гальванічного виробництва - реагентних, йонообмінних, сорбційних, біохімічних, електрохімічних - найбільш поширеним на вітчизняних підприємствах є реагентний метод. Навіть дотепер для нейтралізації стоків використовується традиційний спосіб із застосуванням розчинів вапна. Використання цього методу призводить до утворення значної кількості шламів, що містять здебільшого гідроксиди та карбонати важких металів, а також велику кількість солей кальцію. Щорічно на підприємствах України в результаті процесу нейтралізації утворюється 0,1 – 12,5 тис.т гальваношламів. Але навіть при дотриманні оптимальних технологічних параметрів у шлами вдається перевести не більше 70-75% йонів

металів (індекс Кортє яких становить 135 балів). Ситуація погіршується за наявності в очищуваній воді комплексоутворювальних речовин, наприклад солей амонію. При цьому відбувається часткове вимивання йонів кольорових металів, що раніше були осажені в шламах, та перехід їх у природні води. Крім йонів важких металів, у природні води потрапляють сполуки азоту і фосфору, що викликають антропогенне евтрофування водойм, і, як наслідок, виникають додаткові труднощі при очищенні води для господарчо-питних потреб.

За такої схеми очищення відбуваються значні втрати сировини та матеріалів при одночасному утворенні значної кількості шламів. Хоча сучасні технології обробки шламів і передбачають стадії ущільнення, зневоднення та захоронення, ці операції потребують значних енергетичних витрат, а за існуючих умов збереження шламів невідворотним є забруднення навколишнього середовища.

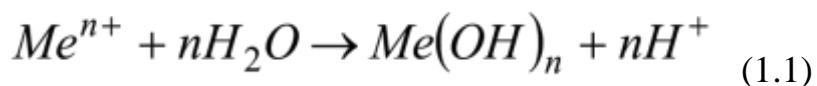
Традиційно воду від сполук важких металів очищують шляхом перетворення їх у нерозчинні у воді сполуки, які потім видаляють відстоюванням, флотацією, фільтрацією та іншими способами розділення твердої й рідкої фаз. Переведення у тверду фазу в основному здійснюють введенням луку з утворенням гідроксидів, гідроксокарбонатів, карбонатів, а також сульфідних йонів, що призводить до утворення нерозчинних сульфідів важких металів. Можливе введення речовин для утворення неорганічних комплексів важких металів, які потім переводять за допомогою катіонних поліелектролітів у тверду фазу й видаляють сепаруванням [2].

У випадку досягнення значень добутоків розчинності (ДР), у процесі очищення стічних вод забезпечуються гранично допустимі концентрації (ГДК)  $10^{-1} \div 10^{-2}$  мг/дм<sup>3</sup> важких металів. Однак загальновідомо, що при осаджувальному очищенні стічних вод, наприклад гальванічного виробництва, ГДК часто не досягаються. Гідроксиди важких металів, що одержуються при очищенні стічних вод, являють собою дуже вологі осадки (до 99,5%), розчинність яких залежить від безлічі факторів: рН, виду йону, йонної сили розчину, температури, тривалості зберігання та ін.



При реагентному очищенні стічних вод від йонів важких металів як лужні реагенти використовують гідроксид і карбонат натрію, а також більш дешевий гідроксид кальцію.

З фізико-хімічної точки зору процес утворення гідроксидів металів – це гідроліз солей:



Однак ця схема не відображає дійсної картини, що відбувається в розчинах при утворенні гідроксидів важких металів, які в основі мають полівалентний катіон. Гідроліз таких катіонів протікає стадійно, а проміжними сполуками є

багатозарядні полікатіони типу  $[Me_m(OH)_n]_k^{k(m-n)+}$ . Ці сполуки мають властивість зберігати свою стійкість аж до значень рН, близьких до рН гідратоутворення. Крім того, гідроксиди важких металів здатні утворювати досить стійкі золі, що складаються з гідратованих заряджених мікрочастинок, які в певних умовах можуть перебувати в розчині необмежену кількість часу. Стабілізувати такі золі можна введенням поліелектролітів однакового заряду, ПАР, неорганічних солей, здатних підвищувати розчинність гідроксидів. Найчастіше такі речовини присутні в стічних водах гальванічних виробництв. Часто до складу стоків входять комплексоутворювачі типу  $NH_4^+$ ,  $CN^-$  і інші, які здатні переводити деякі гідроксиди важких металів у лужному середовищі в розчинні у воді комплексні сполуки. Слід зазначити, що гідроксиди важких металів, що взаємно осаджуються, можуть впливати один на одного [3].

На результати очищення стічних вод істотний вплив здійснюють походження стоків, вихідна концентрація забруднювачів, рН, наявність комплексоутворювачів, йонна сила розчину, природа лужного реагенту, а також особливості технології коагуляції, флокуляції й розподіл осадів рідкої фази [2].

Досить ефективним при очищенні стічних вод є застосування коагулянтів і флокулянтів, що забезпечують гарне видалення важких металів з очищуваної води. Як коагулянти широко застосовуються сполуки алюмінію й заліза. З огляду на те,

що при очищенні стічних вод міцели важких металів можуть мати як позитивний, так і негативний заряд, для флокуляції можуть використовуватись різні поліелектроліти. Однак перевагу варто віддати катіонним й амфотерним поліелектролітам, оскільки міцели важких металів заряджені переважно негативно.

Аналізуючи інші методи очищення стічних вод гальванічного виробництва, а саме йонообмінні та сорбційні, можна побачити їх переваги перед реагентними. Наприклад, при використанні високоактивних сорбентів (активоване вугілля, цеоліти) воду можна очищувати від забруднюючих речовин до практично нульових залишкових концентрацій. Значними перевагами методу є те, що сорбенти можуть витягувати речовини з води при будь-яких концентраціях, у тому числі й досить малих, коли інші методи очищення виявляються неефективними. За допомогою установки сорбційного очищення можна утилізувати зі стічних вод гальванічного виробництва до 98% кольорових металів. Але, беручи до уваги високу вартість сорбентів, сорбцію слід застосовувати лише в тих випадках, коли необхідне дуже глибоке очищення стічної рідини, наприклад, при скиданні її у водойму на особливо охоронюваних ділянках або при спрямуванні її в систему промислового водопостачання безстічних підприємств [4].

У разі потреби обробки великих обсягів стічних вод з відносно невисоким вмістом металів найбільш оптимальною є йонообмінна технологія, що дозволяє очищувати стічні води з високим ступенем вилучення корисних металів. Йонний обмін є одним з основних способів знесолення, опріснення і зм'якшення води, ним можна досягти будь-якого ступеня очищення та утилізувати цінні компоненти. Найбільш широке застосування знайшли синтетичні йонообмінні смоли, алюмосилікати, гідроксиди і солі полівалентних металів. Практичний інтерес для видалення кольорових металів становлять також рідкі йонообмінні матеріали – екстрагенти [5].

Біохімічне очищення стічних вод гальванічного виробництва є не досить поширеним у нашій країні, проте деякі наукові установи ведуть активні пошуки у цьому напрямку. Наприклад, у Дніпропетровському університеті запропоновано спосіб очищення стічних вод від важких металів біофільтраторами [6] - личинками

безхвостих амфібій. Авторами створено універсальні мікробні гранульовані препарати “мікробний біокаталізатор” (МБК) та “змішані мікробні угруповання” (ЗМУ) для очищення промислових стічних вод від широкого спектра металів та радіонуклідів, а також органічних сполук. Препарати дозволяють очищувати стоки від металів у великому концентраційному діапазоні – від 1,0 мкг/дм<sup>3</sup> до 10000 мг/дм<sup>3</sup>. Перспективним є використання електрохімічних методів, які не потребують додаткових реагентів та можуть бути повністю автоматизовані. Ці методи дозволяють корегувати фізико-хімічні якості стічних вод, концентрувати та видаляти з неї цінні хімічні продукти та метали, значно спрощують технологічні схеми. У більшості випадків електрохімічні методи є екологічно чистими, такими що виключають "вторинне" забруднення води аніонітами та катіонними залишками, характерними для реагентних способів.

Електрохімічні методи ґрунтуються на використанні таких процесів:

- відновлення домішок (металів) на катоді або їх осадження внаслідок взаємодії з продуктами анодної реакції чи внаслідок зміщення рН у катодній зоні;
- окиснення домішок безпосередньо на аноді чи в об'ємі розчину продуктами анодної реакції;
- адсорбція домішок на гідроксидах Al чи Fe, що утворюються при розчиненні електродів (електрокоагуляція);
- флотація домішок газами, що утворюються на електродах;
- електродифузія домішок через мембрани (електродіаліз) [4].

Проте використання електрохімічних методів стикається з рядом обмежень. На швидкість очищення СВ при електрохімічній обробці впливають фізико-хімічні, електричні і гідродинамічні фактори: сольовий склад СВ, температура, склад електроліту, що додається, швидкість руху води в міжелектродному просторі, щільність струму. Пошук шляхів вирішення цієї проблеми полягає в досягненні максимальних режимів технологічного очищення стічних вод .

Характерною рисою гальванічних стоків є присутність йонів заліза. Тому йони коагулянту вже є у вихідній воді. Для таких стоків буває достатнім введення флокулянту.

Одним з методів, що дозволяють добре очистити стічні води від важких металів, є введення надлишкових кількостей коагулянтів, на пластівцях яких сорбуються йони важких металів [4].

В наш час певний інтерес здобуває йонна флотація, суть, якої полягає у введенні в об'єм води, що підлягає очищенню, коагулянтів, які гідролізують, потім флокулянтів, після чого флотують частинки осаду, що утворився. Йони важких металів сорбуються на пластівцях і видаляються разом з ними з води. У випадку флотації флокулянти повинні надати завислим частинкам гідрофобних властивостей.

Видалення йонів важких металів можливо шляхом виділення останніх у вигляді сульфідів. Йони важких металів можуть утворювати малорозчинні сполуки із силікатом натрію. Відомий шламосилікатний сорбент, приготований з магнезіально-залізистих шлаків кольорової металургії. Ступінь вилучення йонів нікелю на такому сорбенті досягає 95-96 % [4].

Деякі природні й синтетичні матеріали мають здатність сорбувати йони важких металів (природні й синтетичні цеоліти, глинисті матеріали). Активне вугілля також здатне сорбувати важкі метали. Основним фактором, що визначає ефективність адсорбції, є величина рН. Максимум адсорбції досягається при рН 4, тобто процес проходить до утворення продуктів гідролізу.

Для доочищення стічних вод від важких металів при вихідних концентраціях до 10 мг/дм<sup>3</sup> досить перспективними реагентами є ксантогенати крохмалю.

Технологію очищення стічних вод гальванічних виробництв можна розділити на кілька загальних стадій: накопичення стоків, обробка, розділення фаз, фінішна очистка води, знешкодження осадів.

Всі методи очищення підрозділяються на хімічні, електрохімічні й фізичні.

Основними системами очищення гальванічних стоків є проточні, коли нейтралізована й очищена стічна вода скидається в каналізацію, і замкнуті, коли очищені стоки використовують повторно в технологічному циклі виробництва.

У цей час проектується й діють централізовані й децентралізовані (локальні) замкнуті системи водного господарства гальванічного виробництва. Централізовані системи передбачають збір і спільне очищення всіх видів стічних вод на єдиних очисних спорудженнях і наступний розподіл очищеної води по технологічних операціях. Можливе доочищення частини очищеної води й подача її в промивні ванни, для яких необхідна вода підвищеної якості. Децентралізовані (локальні) системи створюються на базі локальних циклів водообігу при окремих операціях гальванопокриттів, наприклад нікелюванні, хромуванні й т.д.

Як у першому, так і в другому випадку передбачається, що відпрацьовані концентровані електроліти з ванн покриттів регенеруються й використовуються багаторазово або знешкоджуються на локальних очисних спорудженнях. В окремих випадках централізована система допускає прийом таких розчинів у загальну систему при їх попередньому усередненні з основною масою води або дозуванні малими порціями.

Створення повністю децентралізованої системи очищення стоків гальванічних виробництв поки неможливо, тому що навіть при багаторазовому використанні електролітів у процесі їхньої регенерації утворюються стічні води, що вимагають знешкодження, мають місце витік й переливи ванн, утворюються стічні води при регенерації й мийці очисного устаткування й т.і. Таким чином, навіть при створенні локальних циклів у виробничу каналізацію буде надходити до 50 % загального об'єму води, яка використовується на виробничі потреби, що вимагає обов'язкового пристрою централізованих очисних споруджень.

Централізовані системи очищення стоків засновані, як правило, на реагентних методах попереднього очищення та включають йонообмінний або електролізний методи для витягу розчинених домішок за різним ступенем дисперсності. Як перший етап очищення застосовують також метод

електрокоагуляції з наступним відстоюванням і фільтруванням, для хромовмісних стоків застосовують біохімічне очищення.

У локальних циклах водообігу використовують реагентні, йонообмінні, гіперфільтраційні, електрохімічні й ін. методи очищення.

Загалом, беручи до уваги усі недоліки існуючих традиційних методів очищення металовмісних стічних вод, існує необхідність пошуку альтернативних методів, що є важливим напрямком наукової діяльності. Одним з перспективних методів очистки стічних вод від важких металів та концентрування цінних компонентів з можливістю подальшої переробки є метод флотоекстракції.

### 1.3 Флотоекстракція

#### 1.3.1 Суть методу флотоекстракції, переваги та недоліки

Флотоекстракцію вперше було запропоновано Ф. Себба в 1961 р. як різновид іонної флотації у тих випадках, коли утворення піни, що має потрібні для іонної флотації властивості, не можливе або необхідно кількісно відокремити піну для подальшого аналізу [5].

Характерною рисою цього флотаційного процесу є спосіб відділення зфлотованої речовини (сублата за термінологією Себба), що концентрується в шарі органічної рідини на поверхні водної фази. Сублат може як розчинятися в органічному шарі, так й утворювати суспензію, що утримується завдяки змочуванню. Хоча спочатку флотоекстракція була запропонована для вилучення іонів металів за допомогою ПАР, згодом цей процес був реалізований в інших випадках: при вилученні розчинних органічних речовин на підставі їх власної поверхневої активності, при флотації осадів і гідрофобних рідин [6]. У наш час флотоекстракція, як метод розділення й концентрування, знаходить своє застосування при очищенні стічних вод від органічних і неорганічних домішок, що перебувають у розчиненій формі й у вигляді нерозчинних у воді сполук (рідин і

твердих речовин), і в аналітичній хімії як спосіб кількісного визначення слідів металів і поверхнево-активних речовин.

Спочатку передбачалося, що перевага флотоекстракції перед звичайною іонною флотацією полягає тільки у відсутності піни, що є досить суттєвою перевагою [5]. Однак у наш час відзначаються також наступні важливі переваги:

- можливість роботи з великими об'ємами водних об'єктів, концентрування яких може легко перевищити відношення 100:1; це наділяє флотоекстракцію великим потенціалом при аналізі елементів в мікро- і нанокількостях, що знаходяться в воді;

- активна речовина виноситься бульбашками газу і надходить у верхній шар гідрофобної рідини без змішування фаз. Таким чином процес розділення забезпечує велику селективність, потенціально більшу, ніж інші флотаційні процеси. Крім того, рівноважний процес переносу речовини, що властивий екстракції, у флотоекстракції можливий лише на границі розділу фаз, що є нерухливою, а не в об'ємі системи. Тобто процес флотоекстракції не є рівноважним процесом і не лімітується константою розподілу. Через це, вилучення незначних кількостей елементів може теоретично досягати 100 %;

- через відсутність змішування фаз, можливість утворення емульсій в процесі флотоекстракції зводиться нанівець, в той час як ця проблема є значною в рідинно-екстракційних процесах. Можливо, однак, у деяких випадках утворення емульсії води в органічному розчиннику, але зазвичай вона не стійка;

- базуючись на тих самих аргументах, ступінь вилучення в процесі флотоекстракції не залежить від відношення об'ємів водної та органічної фаз.

- у багатьох випадках те, що речовину, яка вилучається, сконцентровано в органічній фазі, значно полегшує її подальшу переробку.

Традиційно до основних недоліків цього методу відносять низьку, в порівнянні із флотацією продуктивність за рахунок невеликої витрати газу, що не руйнує верхнього шару органічної рідини в розподільному апараті [5, 6]. Однак це твердження в деяких випадках є спірним, тому що на відміну від процесу флотації, сублат у процесі флотоекстракції може миттєво екстрагуватися й розчинятися в

шарі рідини, що не змішується з водою, що дозволяє використовувати більші витрати газу. Також збільшення продуктивності відбувається за рахунок зменшення розміру бульбашок газу, що може бути досягнуто, наприклад, при використанні в процесі флотоекстракції принципу напірної флотації.

Негативний вплив перемішування у процесі флотоекстракції частково полегшує конструкцію апаратів [7]. Крім того речовина, що вилучається, не обов'язково повинна гарно розчинятися в органічному розчиннику, досить і просто доброї змочуваності [5].

Отже основними перевагами флотоекстракції перед рідинною екстракцією є те, що розглянутий процес не залежить від таких основних параметрів процесу екстракції як об'єм органічного розчинника, коефіцієнт розподілу речовини, що вилучається, в органічній і водній фазах, а також витрати органічної фази. При цьому значно знижується, у порівнянні з екстракцією, витрата органічного розчинника, об'єм якого обумовлюється в основному конструкцією апарату, і необхідністю, наскільки це можливо, уникати розривів шарів.

Крім флотоекстракції ведуться дослідження ще одного флотаційного процесу, що його автори назвали «пінною флотоекстракцією». Ці два процеси подібні тільки тим, що в обох присутня органічна фаза, що не змішується з водою, у якій концентрується речовина. При цьому в процесі порушується основна особливість «звичайної» флотоекстракції - відсутність піни.

Під пінною флотоекстракцією розуміють різновид флотаційного процесу виділення речовини, який протікає з утворенням піни, при якій компонент, що вилучається, переважно концентрується в рідкій органічній фазі пінного продукту. Цей процес був свого часу введений як спосіб збільшення продуктивності за рахунок збільшення витрати газу. На відміну від флотоекстракції, процес пінної флотоекстракції заснований на послідовних стадіях: рідинної екстракції цільового компоненту й поділі фаз пінною флотацією. Цей процес показує гарні результати й використовується, в основному, як метод вилучення із стічних вод іонів металів з концентраціями порядку 1 г/дм<sup>3</sup>, що на 3÷9 порядків перевищує робочі концентрації флотоекстракції. Пінна флотоекстракція розроблялася й може бути



використана як основний метод флотаційно-екстракційного очищення стічних вод й, у більшості випадків, вимагає доочищення [7-9].

У процесі пінної флотоекстракції, крім присутності піни, нівелюються й деякі інші переваги «звичайної» флотоекстракції, такі як незалежність процесу від коефіцієнта розподілу й об'єму органічної фази, відсутність необхідності розчинення речовини, що вилучається, в органічній фазі й перемішування, теоретична можливість 100 % вилучення, відсутність піни в системі та ін.

Однак, і в цьому процесі вторинне забруднення води органічною фазою є мінімальним. До переваг цього методу відносять те, що процес можна проводити у звичайних флотаційних апаратах, а не в спеціальних флотоекстракційних колонах, як у випадку «звичайної» флотоекстракції.

### 1.3.2 Механізм флотоекстракції

Спочатку вважалося, що механізм флотоекстракції простий і полягає в переносі речовини, адсорбованої на поверхні бульбашки, з водного шару в органічний. При цьому, якщо швидкість подачі повітря невелика, то при проходженні бульбашок крізь розчинник, сублат переходить із їхньої поверхні в органічний шар. Маленькі бульбашки, що утворюються у водному середовищі, не мають достатньої енергії для проникнення через поверхню розділу вода - органічна рідина в шар розчинника. Вони концентруються безпосередньо під цим шаром і поступово зливаються один з одним доти, поки не набувають піднімаючої сили, якої буде достатньо для повільного піднімання крізь розчинник. Саме на цій стадії сублат, уже певною мірою сконцентрований при коалесценції бульбашок, екстрагується з їхньої поверхні [5].

В наш час передбачається, що механізм флотоекстракції складається із двох основних стадій: переносу речовини усередині й на поверхні бульбашок і переносу речовини між двома рідкими фазами, викликаному градієнтом концентрацій. На додаток до цього бульбашки, що піднімаються, захоплюють із собою у вигляді плівки, воду з розчиненою у ній речовиною. В такий спосіб також відбувається

екстракція речовини в органічний шар, при цьому саме така екстракція є рівноважною. Вода ж з органічної фази, у свою чергу, повертається у вигляді крапель у водну фазу, захоплюючи з собою й частину речовини.

Як відомо, розміри часток сублату при флотоекстракції можуть змінюватися від молекулярної до декількох мікрметрів. Цей фактор значною мірою впливає на внесок тієї або іншої складової процесу. У випадку, якщо речовина перебуває в молекулярно розчиненому вигляді, є гідрофобною і здатна сольватуватися розчинником, то внески обох складових можуть бути порівнянні. Якщо ж розміри сублата перевищують  $10^{-3}$  мкм, то варто розглядати процес флотації як основний, роль же розчинника буде полягати в утриманні спливаючої гідрофобної речовини за рахунок змочуваності.

Крім цього, необхідно враховувати різні механізми осадження часток сублату на поверхню спливаючої бульбашки. Ця стадія аналогічна такій самій в процесі іонної флотації, тому можна скористатися вже існуючими припущеннями. У процесі іонної флотації виділяють три механізми осадження часток сублату на поверхню спливаючої бульбашки:

- якщо речовина, що флотується, є розчинною, являє собою іонну пару або розчинний комплекс із поверхнево-активною речовиною, то має місце адсорбційний механізм осадження. При цьому інтенсивність вилучення, крім усього іншого, буде залежати від адсорбційної активності сублата;
- якщо розміри часток сублату лежать у межах  $10^{-3}$  –  $10^{-1}$  мкм, то буде здійснюватися дифузійне осадження часток сублату на поверхню бульбашки в полі поверхневих сил, а інтенсивність вилучення буде визначатися коефіцієнтом дифузії часток і характером поверхневих сил;
- якщо розмір часток перебуває в межах від 0,1 мкм до декількох мкм, то має місце безінерційне (гідродинамічне) осадження. При цьому інтенсивність процесу буде визначатися гідродинамічними параметрами флотаційної системи за умови, що поверхневі сили забезпечують прилипання часток до поверхні бульбашки [6].

Для останніх двох випадків характерна можливість агрегування часток, що впливає на інтенсивність флотації, однак може негативно вплинути на екстракційну складову процесу.

Як відомо поверхнево-активні речовини часто використовуються як збирачі в процесі флотації. Введення ПАР також важливо й для процесу флотоекстракції. Можливо, тому процес флотоекстракції ПАР порівняно добре вивчений. В [10] розглянута кінетика й термодинаміка двох ПАР: хлориду гексадецилпіридинію (ГПЦ) - катіонного барвника, і додецилбензенсульфенової кислоти (ДБС) - аніонного ПАР. На підставі даних досліджень побудована математична модель, при чому дані, отримані з її використанням для ПАР, добре узгоджуються з експериментальними.

На жаль, ця модель у цей час є єдиною.

### 1.3.3 Фактори, що впливають на ефективність флотоекстракції

На підставі наведених вище (розділи 1.3.1, 1.3.2) фізико-хімічної та математичної моделей та експериментальних досліджень встановлено декілька основних факторів, які впливають на інтенсивність процесу. Деякі з цих факторів зумовлені характеристиками розчину, інші – операційні фактори процесу.

#### 1. Вплив радіусу бульбашок ( $a$ )

Модель та експериментальні результати вказують на те, що радіус бульбашок є ключовим параметром в процесі флотоекстракції. Зі зменшенням радіусу бульбашок, площа поверхні бульбашок збільшується, час перебування бульбашок в колонці з розчином збільшується, що призводить до збільшення константи швидкості процесу. Розмір бульбашок, що використовується на практиці, часто менше 100 мкм. Важливо відмітити, що це узгоджується з максимальним розміром бульбашок для повного ламінарного режиму, що дорівнює 130 мкм.

Так як розмір бульбашок є важливим параметром процесу, то роль методів генерації бульбашок є визначальною.

#### 2. Вплив швидкості повітряного потоку ( $Q_a$ )

Показником того, що швидкість повітряного потоку є важливим параметром в процесі флотоекстракції, є значне збільшення константи швидкості процесу при збільшенні  $Q_a$  в межах деяких значень  $Q_a$  ( $Q_a < 80 \text{ см}^3/\text{с}$ ). Однак, ця залежність не є лінійною при більших значеннях  $Q_a$ . Можливо, що збільшення швидкості повітря призводить до збільшення радіусу бульбашок, що зменшить площу поверхні на одиницю об'єму повітря і, також, зменшить час перебування бульбашок, так як більші бульбашки мають більші підйомні сили. Але, незважаючи на це, встановлено, що збільшення потоку повітря через колонку покращить інтенсивність процесу флотоекстракції, але тільки тоді, коли розміри бульбашок залишатимуться малими [20-23].

3. Вплив водної фази, що захоплюється бульбашками повітря в органічний розчинник.

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 скрапування назад у водну фазу. На основі моделі зрозуміло, що коли товщина плівки велика, її збільшення збільшить константу швидкості, але коли  $d_i < 0.001 \text{ см}$  її вплив на флотоекстракцію незначний. Треба відмітити, що та кількість водної фази, що захоплюється бульбашками, єдина частина 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 переважним.

#### 4. Вплив коефіцієнту масопередачі ( $K_L$ )

В загальному випадку процес флотоекстракції підпорядковується кінетиці першого порядку. Константа швидкості збільшується відповідно до збільшення молекулярної дифузії зі збільшенням коефіцієнту масопередачі. При великих значеннях  $K_L$ , залежність  $\ln(C_0/C) - t$  не є лінійною [10]. Це пояснюється переважанням молекулярно дифузійного переносу над переносом за допомогою бульбашок. Тобто процес наближається до процесу рідинної екстракції. Коли  $K_L$

велике, ефективність процесу флотоекстракції дорівнює ефективності екстракції, масоперенос за рахунок молекулярної дифузії домінує у всьому процесі. Процес стає практично ідентичним процесу екстракції, що призводить до виникнення рівноваги [12-14].

5. Вплив об'єму органічної фази ( $V_o$ ) та коефіцієнту розподілу водної та органічної фаз ( $K_{ow}$ )

В процесі флотоекстракції ( $K_{ow} = 400-6400$ ) константа швидкості не залежить від  $K_{ow}$ , у той час як  $K_{ow}$  є найважливішим параметром для рідинної екстракції. Модель вказує на значну різницю в механізмах обох процесів. У флотоекстракції об'єм органічної фази не має впливу на константу швидкості процесу. Це одна з найважливіших переваг флотоекстракції над екстракцією [10].

Відсутність залежності флотоекстракції від об'єму органічної фази може бути пояснено наступним. Більша частина речовини переноситься з водної фази в органічну за рахунок бульбашок повітря, що перетинають границю розділу фаз, а не за рахунок дифузії речовини через неї. Тоді кількість перенесеної речовини повинна залежати тільки від кількості повітря, що перетинає границю розділу фаз, а не від кількостей фаз. Але дуже важливо відмітити що, якщо об'єм органічної фази занадто малий, границя розділу фаз буде розриватися при навіть незначній витраті повітря і процес втратить свою ефективність. Почнеться зворотній масоперенос речовини з органічної фази у водну і об'єм органічної фази стане визначальним.

Тому, при плануванні експерименту обидва параметри – витрата повітря та об'єм органічного шару повинні бути вибрані таким чином, щоб порушення шару було мінімальним.

Стає також явним і те, що міжфазний натяг між органічним розчинником і водною фазою також є визначальним фактором. Якщо бульбашка стикається з великим поверхневим натягом, то вона буде коалісценувати з іншими бульбашками, що досягли поверхні, збільшуючись і тільки після цього перетинаючи поверхню розділу. Це призведе до зменшення площі поверхні бульбашок на одиницю об'єму повітря, що перетинає границю розділу рідких фаз.

І за рахунок цього, ступінь вилучення речовини зменшиться. Крім низького поверхневого натягу, органічний розчинник повинен мати низьку розчинність у водній фазі, але розчинність речовини, що вилучається, повинна бути щонайбільшою.

#### 6. Вплив ПАР та їх константи адсорбції ( $K_a$ )

Широко відомо, що поверхнево активні речовини легко формують мономолекулярні шари на границі розділу рідина-газ і що ці шари можуть дуже змінювати природу границі розділу. Тому ПАР часто використовуються як колектори при флотоекстракції. Головним процесом при флотоекстракції ПАР є адсорбція. Звичайно процес адсорбції ПАР на поверхні зображується рівнянням адсорбції Ленгмюра

$$\Gamma = K_a C, \quad (1.7)$$

де  $\Gamma$  - кількість адсорбованої речовини,  $K_a$  – константа адсорбції,  $C$  – кількість речовини в водній фазі. Зі збільшенням  $K_a$  константа швидкості процесу значно збільшується, що вказує на те, що чим вище значення  $K_a$ , тим легше адсорбція на бульбашках.

Концентрація ПАР також є одним з важливих факторів. ПАР знижує поверхневий натяг водної фази, що зменшує розміри бульбашок. Зменшення розмірів бульбашок, як вже зазначалося, призводить до збільшення площі поверхні на одиницю об'єму повітря, що більш ніж компенсує вплив зменшення коефіцієнту масопередачі. До того ж, знижений поверхневий натяг на поверхні розділу вода-органічний розчинник як результат присутності ПАР у водній фазі допомагає бульбашкам перетинати границю без коалесценції. Всі ці фактори будуть вести до збільшення ефективності флотоекстракції.

Однак, якщо концентрація ПАР занадто висока, надлишок ПАР буде конкурувати за місце на поверхні бульбашки, і навіть, коли критична концентрація міцелоутворення буде досягнута, є можливість, що агрегати молекул ПАР будуть „ловити” гідрофобні молекули в середину своєї гідрофобної частини. Крім того,

велика концентрація ПАР може призвести до формування великої кількості піни на вершині колони [11].

З математичної моделі та аналізу багатьох параметрів встановлено, що ключовими параметрами флотоекстракції є радіус бульбашки та витрата повітря, константа адсорбції та коефіцієнт молекулярної дифузії теж мають важливе значення. У той самий час об'єм органічної фази, радіус колонки, коефіцієнт розподілу між водною та органічною фазою в певних межах не впливають на ефективність флотоекстракції. Це вказує на головну різницю між флотоекстракцією та рідинною екстракцією. При використанні найліпших умов теоретична ефективність флотоекстракції може досягти 100 %.

## 2 МЕТОДИ ТА МЕТОДИКИ ДОСЛІДЖЕННЯ

Визначення залишкової концентрації йонів  $\text{Ni}^+$  та  $\text{Cu}^{2+}$  проводилось методом фотометрії.

### 2.1 Фотометричний метод аналізу

У фотометричних методах використовують поглинання світла молекулами аналізованої речовини. Відповідно до квантової механіки світло являє собою потік часток, квантів чи фотонів. Енергія кожного кванта визначається довжиною хвилі випромінювання. У результаті поглинання випромінювання молекула поглинаючої речовини переходить з основного стану з мінімальною енергією  $E_1$  у більш високий енергетичний стан  $E_2$ . 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  $\Delta E$  між квантовими енергетичними рівнями в кінцевому ( $E_2$ ) і початковому ( $E_1$ ) станах поглинаючої молекули:

$$h\nu = \Delta E = E_2 - E_1, \quad (2.1)$$

де  $h$  – постійна Планка ( $h = 6,625 \cdot 10^{-34}$  Дж·с);  $\nu$  – частота випромінювання, що поглинається, що визначається енергією поглиненого кванта і виражається відношенням швидкості поширення випромінювання (швидкості світлової хвилі у вакуумі  $c = 3 \cdot 10^{10}$  см/с) до довжини хвилі і вимірюється в зворотних секундах ( $\text{с}^{-1}$ ) або герцах (Гц) ( $1 \text{ Гц} = 1 \text{ с}^{-1}$ ).

Природа смуг поглинання в ультрафіолетовій (10–400 нм) і видимій (400–760 нм) областях спектра однакова і зв'язана головним чином з числом і розташуванням



електронів у поглинаючих молекулах і йонах. В інфрачервоній області (0,8–1000 мкм) вона зв'язана з коливаннями атомів у молекулах поглинаючої речовини [15].

В залежності від апаратурного оснащення у фотометричному аналізі розрізняють спектрофотометричний метод – аналіз за поглинанням монохроматичного світла і фотоколориметричний – аналіз за поглинанням поліхроматичного світла у видимій області спектра. Обидва методи засновані на пропорційній залежності між світлопоглинанням і концентрацією поглинаючої речовини.

Залежність інтенсивності світлового потоку, що пройшов через шар забарвленого розчину, від інтенсивності падаючого потоку світла, концентрації забарвленої речовини і товщини шару розчину визначається об'єднаним законом Бугера-Ламберта-Бера, що є основним законом світлопоглинання:

$$I = I_0 * 10^{-kCl}, (2.2)$$

де  $I$  – інтенсивність світлового потоку, що пройшов крізь шар розчину;  $I_0$  – інтенсивність падаючого світлового потоку;  $k$  – коефіцієнт світлопоглинання, що залежить від природи розчиненої речовини, температури, розчинника і довжини хвилі світла,  $\text{дм}^3/\text{моль} \cdot \text{см}$ ;  $C$  – концентрація розчину,  $\text{моль}/\text{дм}^3$ ;  $l$  – товщина шару розчину,  $\text{см}$ .

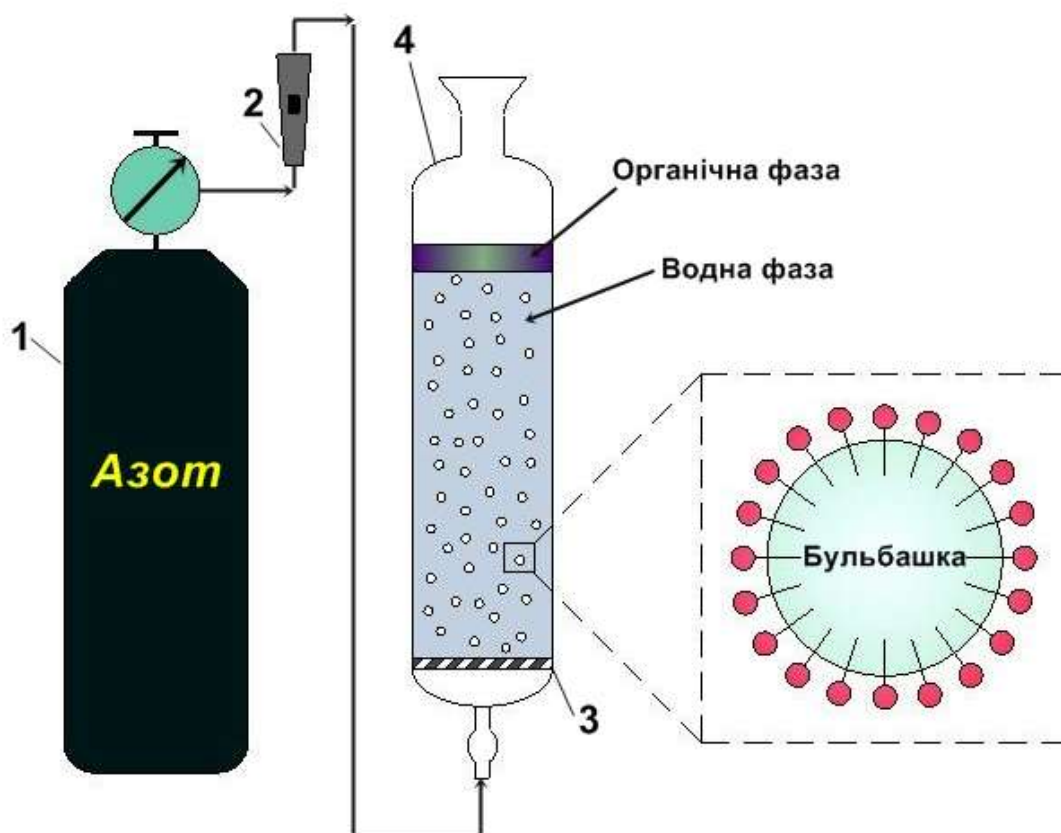
При дотриманні основного закону світлопоглинання оптична густина розчину ( $A$ ) прямо пропорційна молярному коефіцієнту світлопоглинання, концентрації поглинаючої речовини і товщині шару розчину:

$$A = \lg_{10} I = kCl, (2.3)$$

Використовується скануючий спектрофотометр Portlab 501.

## 2.2 Опис експериментальної установки

Процес флотоекстракції проводився на лабораторній установці, зображеній на рисунку 2.1. 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 2.1 – Схема експериментальної установки

Робочі параметри процесу флотоекстракції:

- діаметр колонки – 25 ÷ 35 мм;
- газ – азот;

- витрата газу –  $65 \div 90 \text{ см}^3/\text{хв}$ ;
- робочий об'єм колонки –  $100 \div 300 \text{ см}^3$ ;
- об'єм органічної фази –  $2 \div 10 \text{ см}^3$ ;
- тривалість проведення процесу –  $1 \div 25 \text{ хв}$ .

### 2.3 Реактиви та робочі розчини

Моделльні розчини  $\text{Ni}^{2+}$  готувалися з  $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ . Стандартний розчин:  $1 \text{ г/дм}^3$ . Робоча концентрація  $20 \text{ мг/дм}^3$ .  $\text{ГДК}_{\text{пит}} = 0,1 \text{ мг/дм}^3$ ,  $\text{ГДК}_{\text{риб}} = 0,01 \text{ мг/дм}^3$ .

Моделльні розчини  $\text{Cu}^{2+}$  готувалися з  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ . Стандартний розчин:  $1 \text{ г/дм}^3$ . Робоча концентрація  $20 \text{ мг/дм}^3$ .  $\text{ГДК}_{\text{пит}} = 0,1 \text{ мг/дм}^3$ ,  $\text{ГДК}_{\text{риб}} = 0,005 \text{ мг/дм}^3$ .

Збирачі [25, 26]:

- пальмітат калію ( $\text{C}_{15}\text{H}_{31}\text{COOK}$ )  $0,05, 0,005 \text{ моль/дм}^3$ ,  $\text{ГДК}_{\text{пит}} = 0,5 \text{ мг/дм}^3$ ,  $\text{ККМ} = 0,535 \text{ моль/дм}^3$ ;
- лаурат калію ( $\text{C}_{11}\text{H}_{23}\text{COOK}$ )  $0,05, 0,005 \text{ моль/дм}^3$ ,  $\text{ГДК}_{\text{пит}} = 0,5 \text{ мг/дм}^3$ ,  $\text{ККМ} = 1,19 \text{ моль/дм}^3$ ;
- каприлат натрію ( $\text{C}_7\text{H}_{15}\text{COONa}$ )  $0,05, 0,005 \text{ моль/дм}^3$ ,  $\text{ГДК}_{\text{пит}} = 0,5 \text{ мг/дм}^3$ ,  $\text{ККМ} = 10,6 \text{ моль/дм}^3$ .

Реактиви для побудови калібрувальних графіків і фотометричного визначення залишкових концентрацій іонів  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  після флотоекстракції:

- розчин  $\text{I}_2$   $0,05 \text{ моль-екв/дм}^3$ ,  $\text{ГДК}_{\text{пит}} = 0,125 \text{ мг/дм}^3$ ;
- 1% розчин диметилгліоксима в 20%  $\text{NaOH}$ ;
- 5%, 10%, 25% розчин аміаку,  $\text{ГДК}_{\text{пит}} = 2 \text{ мг/дм}^3$ ;
- 0,25% розчин дифенілкарбазиду в розчині вода : ацетон = 1 : 1;
- розчин  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $3 \text{ моль-екв/дм}^3$ .

Корегування рН проводилося розчинами лугів  $\text{KOH}$  і  $\text{NaOH}$  з концентрацією  $0,1 \text{ моль/дм}^3$  та розчинами кислот  $\text{H}_2\text{SO}_4$  та  $\text{HNO}_3$  з концентрацією  $0,1 \text{ моль/дм}^3$ .

Органічна фаза – ізоаміловий спирт,  $\text{ГДК}_{\text{пит}} = 0,1 \text{ мг/дм}^3$ .

Аналіз розчинів на вміст вихідних і залишкових концентрацій іонів нікелю, міді, цинку здійснювався за методиками на основі стандартних фотометричних методів (Додаток А - В).

У роботі використовувалося наступне обладнання:

- фотоелектрокалориметер НАСН моделі DR 2800;
- рН метр «Экотест 2000»;
- ваги лабораторні KERN 440-35A.

## 2.4 Методика проведення експериментальних досліджень

Концентрація досліджуваних робочих розчинів міді та нікелю становила 20 мг/дм<sup>3</sup>.

Для приготування модельних розчинів вихідний розчин міді або нікелю з концентрацією 1 г/дм<sup>3</sup> в кількості 1 см<sup>3</sup> переносили до мірної колби об'ємом 50 см<sup>3</sup> і додавали розраховану кількість розчину ПАР з концентраціями 0,05, 0,005 моль/дм<sup>3</sup>. Додавали 30 см<sup>3</sup> дистильованої води і корегували рН 0,1 М розчинами КОН, NaOH і H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Доводили до мітки. Розчин кількісно переносили до флотоекстракційної колонки і додавали 5 см<sup>3</sup> органічної фази (ізоаміловий спирт). Вмикали подачу газу, яку контролювали витратоміром. і барботували газ через розчин напротязі 15 хвилин для міді та 20 хвилин для нікелю і заліза. Відбирали аліквоту розчину (5 см<sup>3</sup>) після флотоекстракції та проводили аналіз залишкової концентрації за фотометричними методиками (Додатки Б - Г) [32].

### 3 РЕЗУЛЬТАТИ ТА АНАЛІЗ ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНИХ ДОСЛІДЖЕНЬ

#### 3.1 Вибір органічного екстрагента та збирачів

Підбір органічного екстрагента проводився за допомогою досліду (з наявністю збирача – каприлат натрію ( $C_7H_{15}COONa$ ) з концентрацією  $0,05$  моль/дм<sup>3</sup>;  $V(C_7H_{15}COONa) = 9,4$  см<sup>3</sup>) з вилучення іону  $Ni^{2+}$ . Вихідна концентрація міді становила  $100$  мг/дм<sup>3</sup>; об'єм розчину –  $200$  см<sup>3</sup>; рН  $5,5$ ; об'єм органічного екстрагенту –  $10$  см<sup>3</sup>.

Таблиця 3.1 – Підбір органічного екстрагента

Екстрагент	Ступінь вилучення нікелю (II), %
Ізоаміловий спирт	83,25
Гексиловий спирт	51
Ізоамілацетат	46,25
Дециловий спирт	21,75
1-пропіловий спирт	18,75
Октан	16,25
н-аміловий спирт	14,38
Ізобутиловий спирт	10,63
Ефір диетиловий	1,88
Гептан нормальний еталонний	0
Ізооктан	0

З наведених у таблиці 3.1 даних можна зробити висновок, що найкращий з досліджених органічних екстрагентів – ізоаміловий спирт.

Поверхнево-активні речовини (збирачі) підбиралися за такими ознаками:

- аніоноактивна природа (оскільки усі досліджувані метали ( $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ) присутні в розчині у вигляді катіонів);
- різна довжина алкільного ланцюга [30].

Основна мета підбору збирача при промисловому використанні процесу флотації – нейтралізація заряду катіона чи аніона відповідними іоногенними ПАР, тобто при необхідності флотації катіона використовують аніонні ПАР, при флотації металу у вигляді аніона – катіонні [!].

Підбір ПАР здійснюється на основі наявності у них певних властивостей:

- здатність утворювати з металом малорозчинну гідрофобну сполуку – сублат;
- здатність сублату розчинятися в органічній фазі;
- аніоноактивна природа (оскільки досліджуваний метал присутній в розчині у вигляді катіона);
- гідрофобні властивості.

Згідно наведеним ознакам були обрані наступні поверхнево-активні речовини: стеарат натрію ( $\text{C}_{18}\text{H}_{35}\text{NaO}_2$ ), лаурат натрію ( $\text{C}_{11}\text{H}_{23}\text{COONa}$ ) та каприлат натрію ( $\text{C}_7\text{H}_{15}\text{COONa}$ ).

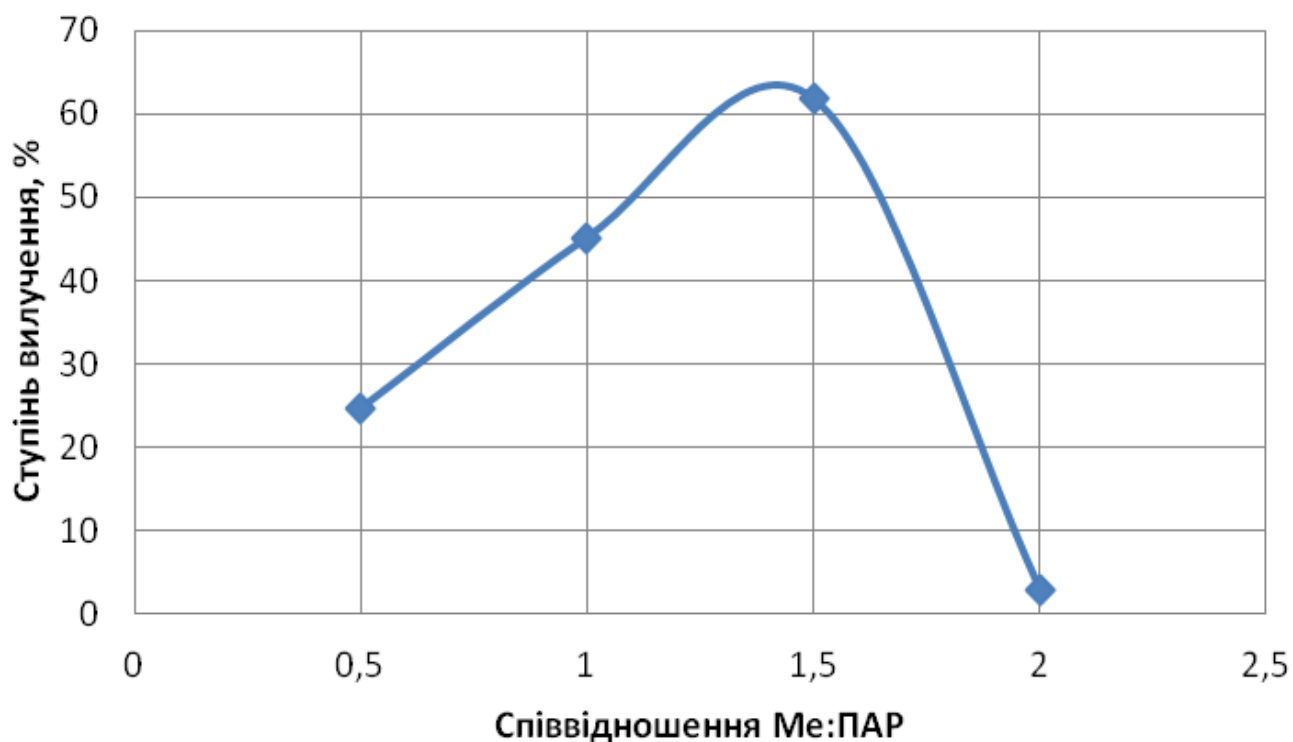


Рисунок 3.1 – Залежність ступеня вилучення міді від молярного співвідношення метал:ПАР (тривалість процесу – 30 хвилин; рН 5,5; органічна фаза – ізоаміловий спирт; ПАР – стеарат натрію; витрата повітря – 50 см³/хв)

### 3.2 Закономірності вилучення $\text{Ni}^{2+}$ з водних розчинів

Видалення нікелю з модельних розчинів з концентрацією 20 мг/дм³ досліджувалась на прикладі систем  $\text{Ni}^{2+}$  -  $\text{C}_7\text{H}_{15}\text{COONa}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  -  $\text{C}_{11}\text{H}_{23}\text{COOK}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  -  $\text{C}_{15}\text{H}_{31}\text{COOK}$ .

### 3.2.1 Залежність ступеня вилучення $\text{Ni}^{2+}$ від pH розчину

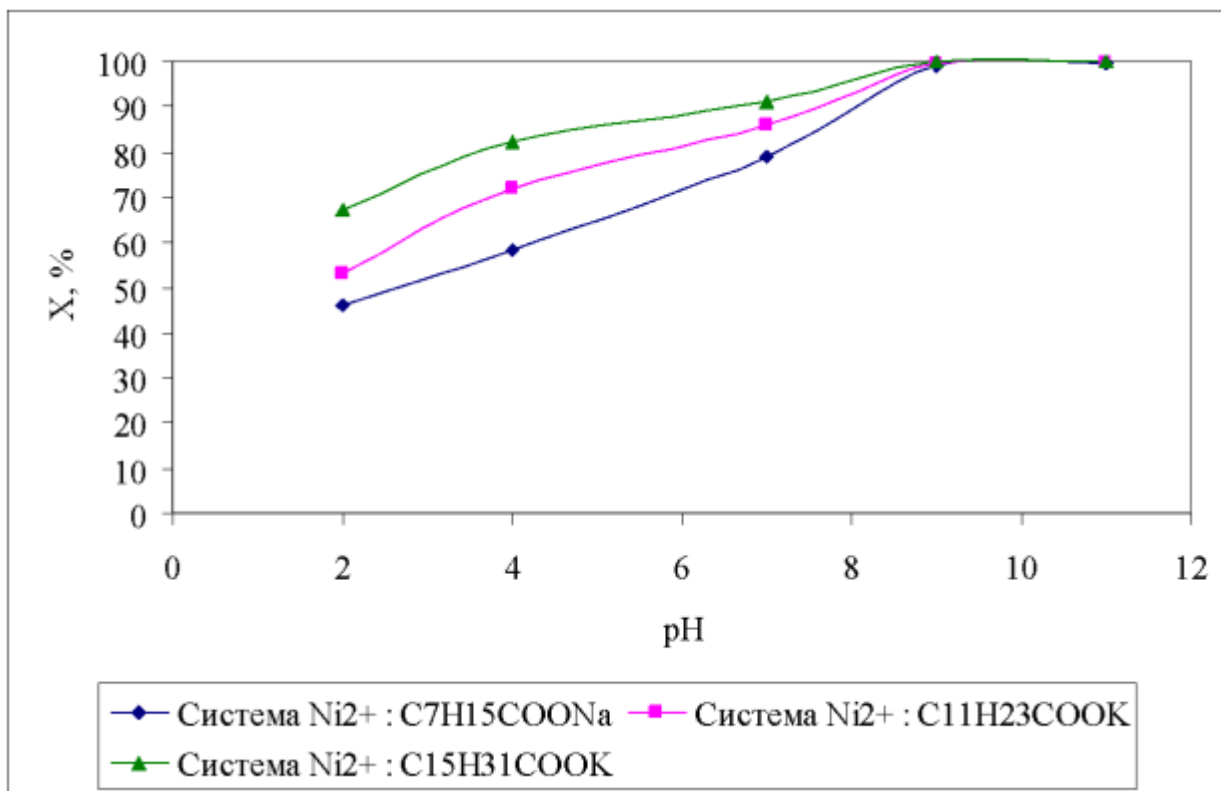
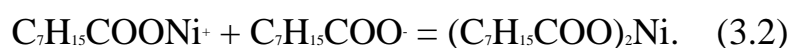


Рисунок 3.2 – Залежність ступеня вилучення нікелю від pH розчину (органічна фаза – ізоаміловий спирт, тривалість процесу – 20 хв, молярне співвідношення ПАР :  $\text{Ni}^{2+} = 2 : 1$ ).

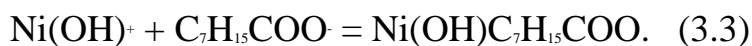
В сильно кислому середовищі (pH 2 – 4) нікель існує в розчині переважно у вигляді іонів  $\text{Ni}^{2+}$ , які не можуть безпосередньо вилучатися в органічну фазу (рисунок 3.2). Зважаючи на незначний ступінь вилучення нікелю (II) в кислому середовищі, можна зробити висновок, що  $\text{Ni}^{2+}$  видаляється в органічну фазу у вигляді середніх солей, утворення яких протікає у водній фазі згідно реакцій (наприклад, в системі  $\text{Ni}^{2+} - \text{C}_7\text{H}_{15}\text{COONa}$ ):





Утворення середньої солі нікелю за реакцією (3.2) ускладнене просторовими перешкодами, що виникають внаслідок взаємної орієнтації аніонів ПАР і катіонів  $\text{Ni}^{2+}$ . Це знижує ймовірність утворення такої солі за реакцією (3.2).

Зростання ступеня вилучення нікелю (II) при рН 5 – 8 можна пояснити утворенням у водному розчині іона  $\text{NiOH}^+$  (рН 5), що підтверджується потенціометричним титруванням. Катіон  $\text{NiOH}^+$  приєднує адсорбовані на поверхні бульбашок газу аніони ПАР з утворенням основної солі (наприклад, в системі  $\text{Ni}^{2+}$  -  $\text{C}_7\text{H}_{15}\text{COONa}$ ):



Просторові перешкоди, що виникають при утворенні основної солі за реакцією (3.3), є незначними, оскільки катіон та аніон реагують у співвідношенні 1 : 1. Тому при зростанні рН від 5 до 8 ступінь вилучення іонів  $\text{Ni}^{2+}$  зростає.

При рН 9, згідно з результатами потенціометричного титрування, у водній фазі утворюються молекули  $\text{Ni}(\text{OH})_2$ . Утворені молекули  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  прилипають до бульбашок газу за рахунок адгезії. Роль ПАР зводиться до стабілізації поверхні бульбашок і зниження поверхневого натягу на границі розділу фаз вода – органіка, що полегшує перехід сублату в органічну фазу.

Узагальнюючи, можна зробити висновок, що вилучення  $\text{Ni}^{2+}$  слід проводити в сильнолужному середовищі (рН 9), коли сублат нікелю вилучається в органічну фазу у вигляді нейтральної молекули складу  $\text{Ni}(\text{OH})_2$ .

### 3.2.2 Залежність ступеня видалення $\text{Ni}^{2+}$ від молярного співвідношення ПАР: $\text{Ni}^{2+}$

Оскільки при рН 9 нікель вилучається в органічну фазу у вигляді гідроксиду, то молекули ПАР не беруть безпосередню участь в утворенні сублату. Вони впливають на ступінь вилучення нікелю, зменшуючи значення вільної поверхневої енергії на границі розділу фаз вода – органіка та стабілізуючи поверхні бульбашок. Тому вирішальну роль відіграє поверхнева активність ПАР. Вона є вищою у ПАР, що мають довший алкільний фрагмент. При інших рівних умовах вилучення нікелю найкраще відбувається в системі  $\text{Ni}^{2+}$  -  $\text{C}_{15}\text{H}_{31}\text{COOK}$  (при молярному співвідношенні  $\text{Ni}^{2+}$ :  $\text{C}_{15}\text{H}_{31}\text{COOK}$  = 1 : 2 ступінь вилучення нікелю складає  $X_{\text{Ni}}=99,9\%$ ), оскільки пальмітат калію ( $\text{C}_{15}\text{H}_{31}\text{COOK}$ ) має найдовший алкільний ланцюг у порівнянні з каприлатом натрію ( $\text{C}_7\text{H}_{15}\text{COONa}$ ) і лауратом калію ( $\text{C}_{11}\text{H}_{23}\text{COOK}$ ), а тому і найвище значення поверхневої активності. При використанні в якості збирача пальмітату калію, поверхневий натяг на границі розділу фаз вода – органіка має найменше значення. В цьому випадку сублат найлегше переходить з водної фази в органічну.

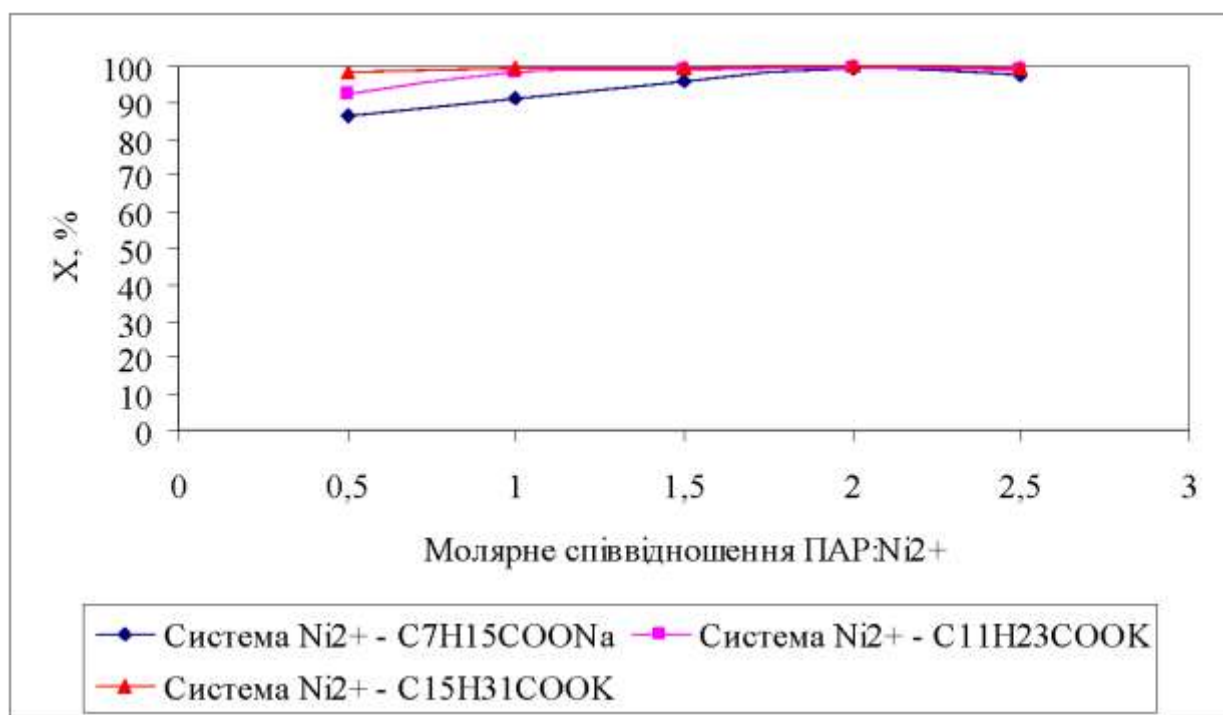


Рисунок 3.3 – Залежність ступеня вилучення нікелю від молярного співвідношення ПАР :  $\text{Ni}^{2+}$  (органічна фаза – ізоаміловий спирт, тривалість процесу – 20 хв, рН 9).

Згідно рисунка 3.3 в діапазоні молярних співвідношень  $\text{Ni}^{2+}$  : ПАР від 1 : 0,5 до 1 : 1,5 ступінь вилучення нікелю не досягає максимуму, і, наприклад, в системі  $\text{Ni}^{2+}$  -  $\text{C}_7\text{H}_{15}\text{COONa}$  зростає відповідно від 86 % до 95,6 %. Це можна пояснити зменшенням вільної поверхневої енергії на границі розділу фаз вода – органіка при додаванні більшої кількості ПАР. Значення вільної поверхневої енергії і поверхневого натягу досягають мінімумів при мольному співвідношенні  $\text{Ni}^{2+}$  : ПАР = 1 : 2, що відповідає максимальному насиченню молекулами ПАР границі розділу фаз вода – органіка і максимальному ступеню вилучення нікелю (в системі  $\text{Ni}^{2+}$  -  $\text{C}_{11}\text{H}_{23}\text{COOK}$  -  $X_{\text{Ni}}=99,5$  %). Подальше зростання кількості ПАР в розчині ( $\text{Ni}^{2+}$  : ПАР = 1 : 2,5 і т.д.) призводить до того, що у водній фазі з'являється надлишкова кількість молекул ПАР, які флотоекстрагуються в органічну фазу, складаючи таким чином конкуренцію сублату нікелю, і ступінь вилучення нікелю знижується.

### 3.2.3 Залежність ступеня вилучення $\text{Ni}^{2+}$ від тривалості процесу

Тривалість процесу флотоекстракції варіювалась від 5 до 30 хв (рисунок 3.4).

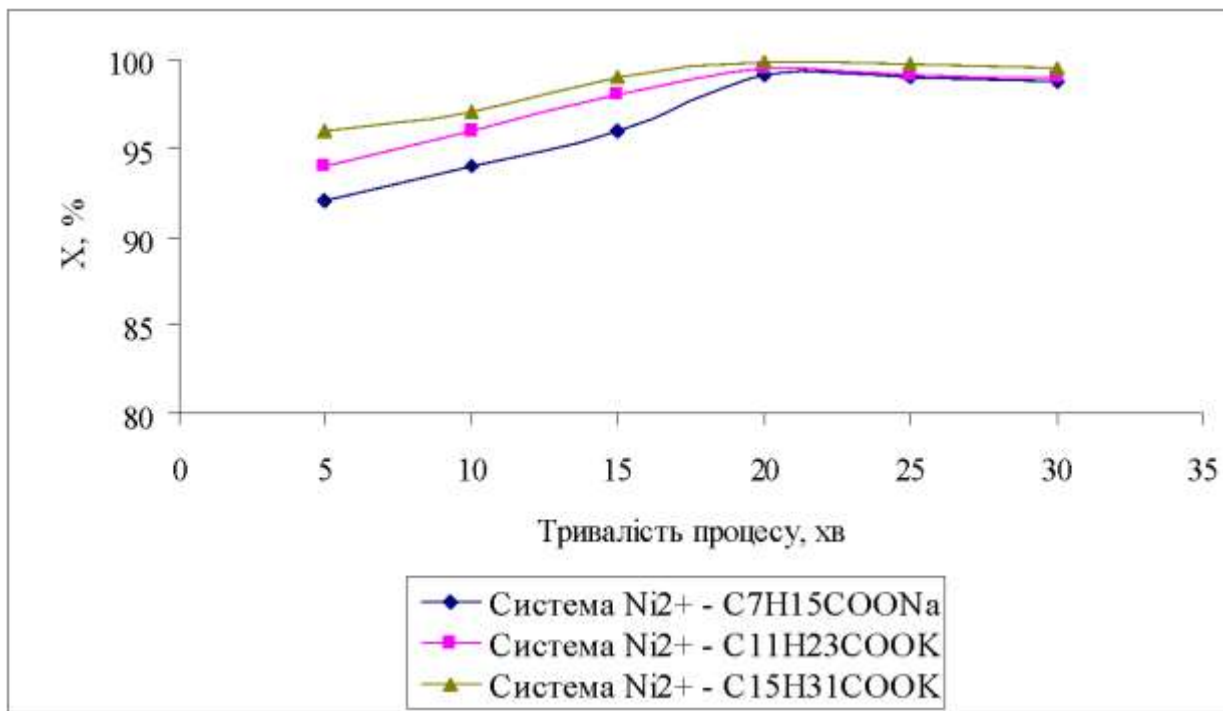


Рисунок 3.4 – Залежність ступеня вилучення нікелю від тривалості процесу флотоекстракції (органічна фаза – ізоаміловий спирт, рН 9, молярне співвідношення ПАР :  $\text{Ni}^{2+}$  = 2 : 1).

При проведенні процесу на протязі 5 – 15 хв максимальний ступінь вилучення не досягався, тобто сублат не встигав у повній мірі перейти з водної фази в органічну. Максимальний перехід сублата в органічну фазу спостерігався при тривалості флотоекстракції 20 хв, і ступінь вилучення нікелю, наприклад, в системі  $\text{Ni}^{2+}$  -  $\text{C}_{15}\text{H}_{31}\text{COOK}$  становив 99,9 %. При зростанні тривалості процесу до 25 – 30 хв ступінь вилучення нікелю зменшується за рахунок процесу зворотного переходу сублату з водної фази в органічну.

### 3.2.4 Залежність ступеня видалення $\text{Ni}^{2+}$ від об'єму органічної фази

При об'ємі органічної фази 1 – 3  $\text{cm}^3$  спостерігається її розрив, що є недопустимим для процесу флотоекстракції, тому що частина сфлотованого сублату нікелю при розриві органічного шару переходить назад у водний розчин. Це пояснює низький ступінь вилучення (рисунок 3.5).

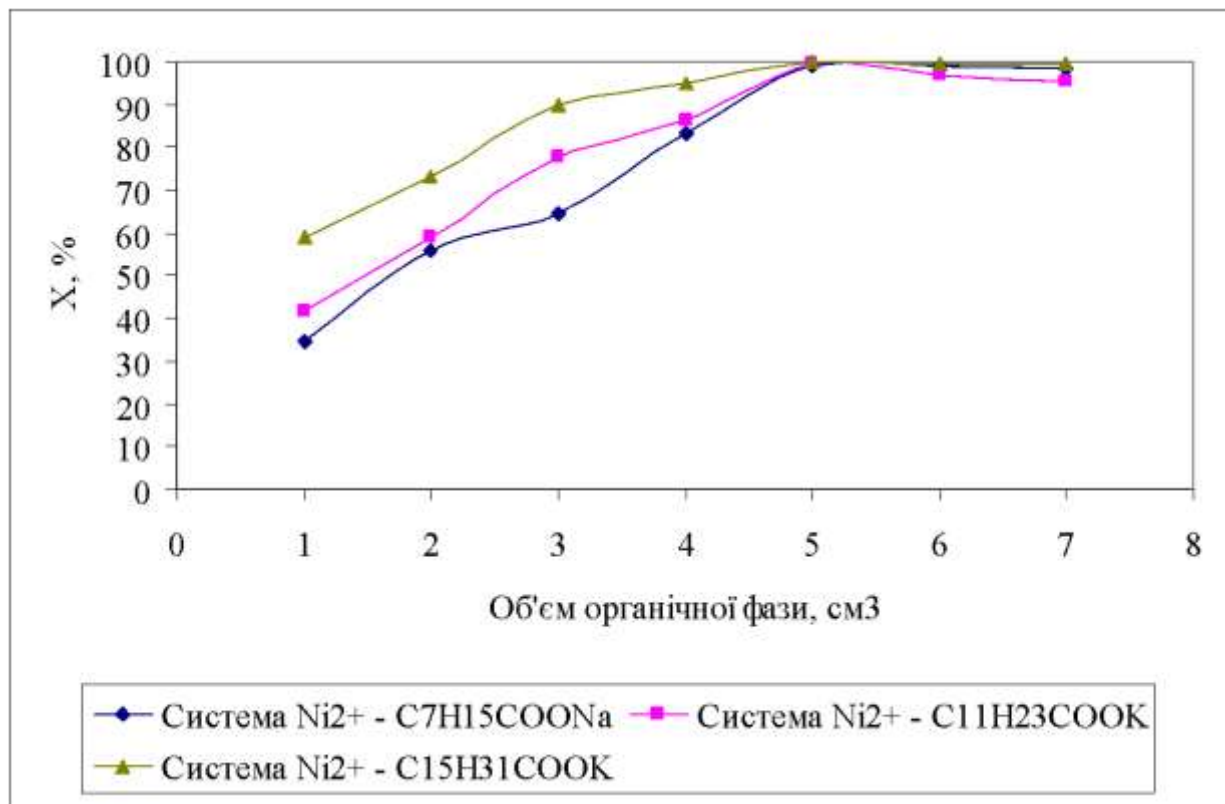


Рисунок 3.5 – Залежність ступеня вилучення нікелю від об'єму органічної фази (органічна фаза – ізоаміловий спирт, рН 9, молярне співвідношення  $\text{ПАР}:\text{Ni}^{2+} = 2:1$ ).

При об'ємі органічного екстрагенту 4  $\text{cm}^3$  не порушується цілісність органічної фази, але цього об'єму недостатньо для утримання всього утвореного сублату.

При об'ємі органічного розчинника 5  $\text{cm}^3$  і вище створюються умови для повного переходу і утримання утвореного сублату нікелю. При подальшому зростанні об'єму органічної фази ступінь вилучення від нього не залежить.

### 3.2.5 Залежність ступеня видалення $\text{Ni}^{2+}$ від швидкості подачі газу

Для ефективного вилучення сублату нікелю в органічну фазу необхідно забезпечити таку стабільну швидкість подачі газу, при якій сублат буде переходити в органічну фазу, не розриваючи її. Це можливо в умовах ламінарного режиму.

При швидкості подачі газу 10 – 30  $\text{см}^3/\text{хв}$  зберігається ламінарний режим, але утворений сублат переходить в органічну фазу занадто повільно, що не забезпечує повного переходу сублату в органічну фазу (рисунок 3.6).

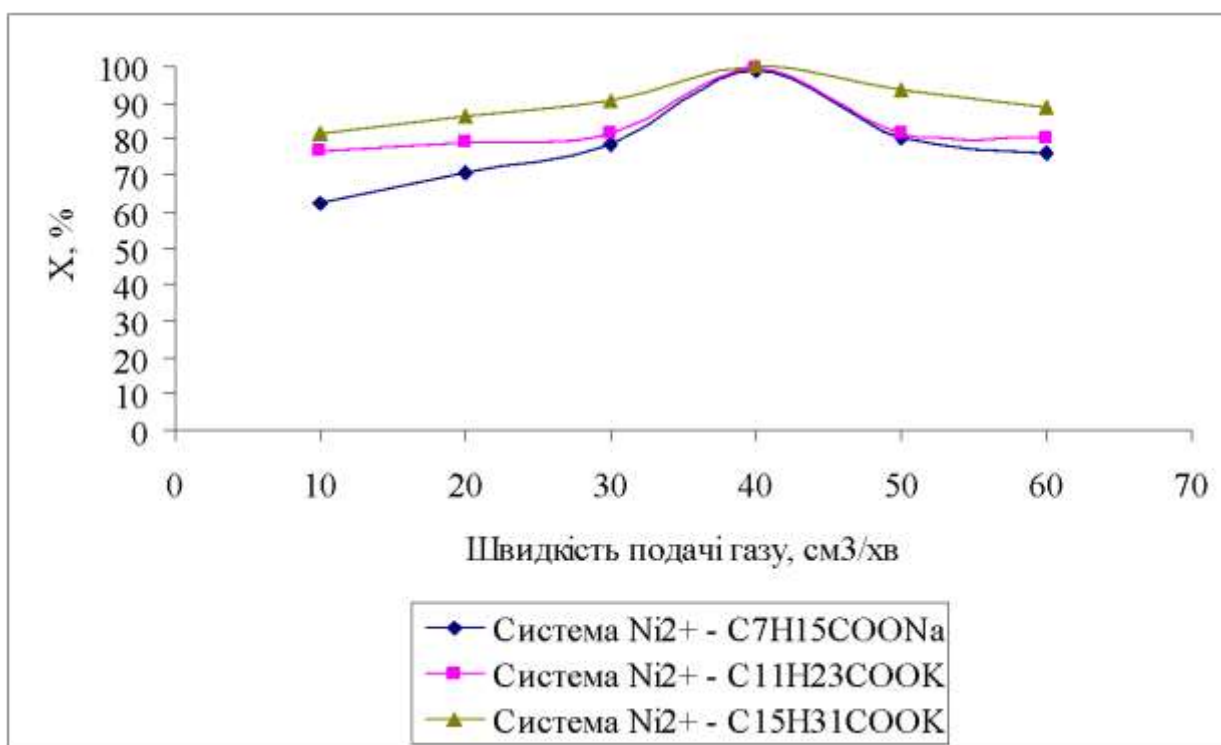


Рисунок 3.6 – Залежність ступеня вилучення нікелю від швидкості подачі газу (органічна фаза – ізоаміловий спирт, рН 9, молярне співвідношення ПАР :  $\text{Ni}^{2+}$  = 2 : 1).

Коли швидкість подачі газу досягає 40  $\text{см}^3/\text{хв}$ , відбувається повний перехід сублату в органічний розчинник в умовах ламінарного режиму.

При зростанні швидкості подачі газу до 50  $\text{см}^3/\text{хв}$  і вище режим його потоку турбулізується, відбувається розрив органічного шару і частина сфлотованого

сублату переходить назад у водну фазу. Це пояснює зниження ступеня вилучення нікелю при подачі газу зі швидкістю понад 40 см<sup>3</sup>/хв.

### 3.2.6 Залежність ступеня видалення $\text{Ni}^{2+}$ від температури реакційного середовища

Зі зростанням температури ступінь вилучення нікелю зменшується, що можна пояснити зростанням значення зміни енергії Гіббса реакції утворення гідроксиду нікелю (сублату) від -470,4 кДж/моль до -468,2 кДж/моль (це підтверджується термодинамічними розрахунками, розділ 4). Рівновага реакції частково зміщується в бік утворення вихідних речовин – іонів  $\text{Ni}^{2+}$  і  $\text{OH}^-$ , що спричиняє вивільнення у водний розчин додаткової кількості іонів нікелю (II).

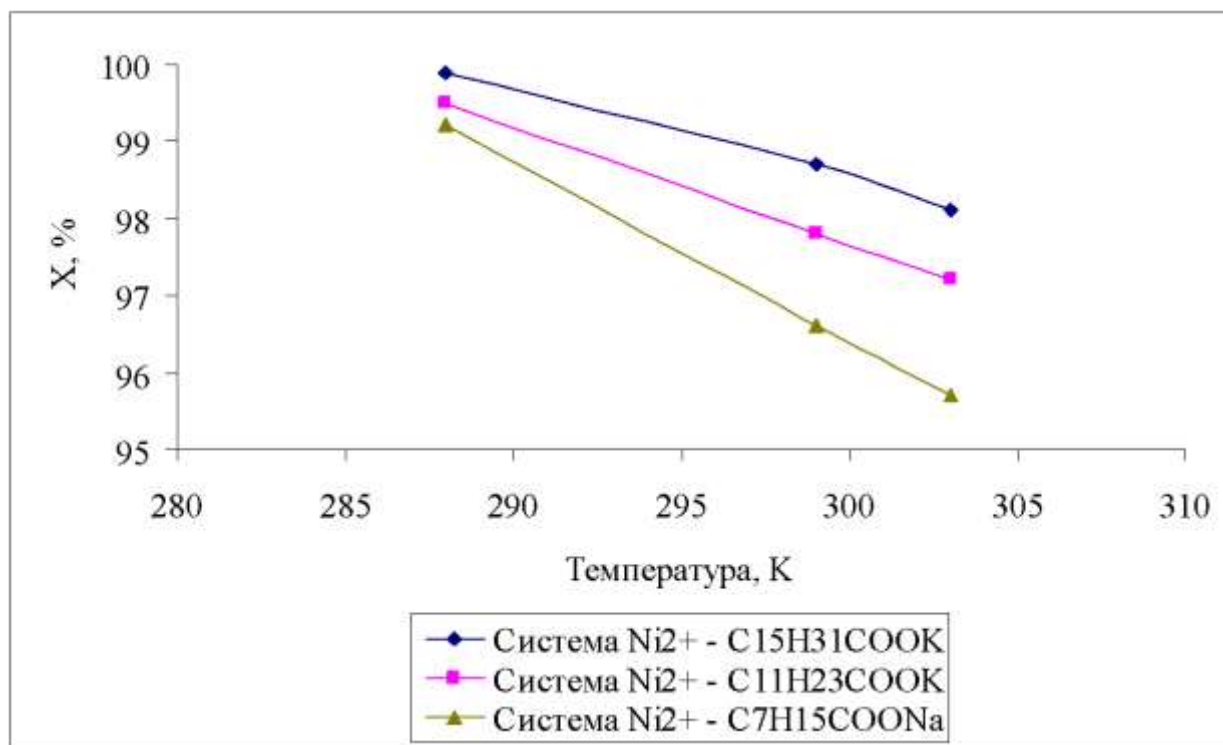


Рисунок 3.7 – Залежність ступеня вилучення нікелю від температури (органічна фаза – ізоаміловий спирт, рН 9, молярне співвідношення ПАР :  $\text{Ni}^{2+}$  = 2 : 1, швидкість подачі газу – 40 см<sup>3</sup>/хв, об'єм органічної фази 5 см<sup>3</sup>).

Порівняння значень ступенів вилучення  $\text{Ni}^{2+}$  в системах  $\text{Ni}^{2+}$  -  $\text{C}_7\text{H}_{15}\text{COONa}$  (99,2 %),  $\text{Ni}^{2+}$  -  $\text{C}_{11}\text{H}_{23}\text{COOK}$  (99,5 %),  $\text{Ni}^{2+}$  -  $\text{C}_{15}\text{H}_{31}\text{COOK}$  (99,9 %) при інших рівних умовах дає змогу зробити висновок, що видалення іонів нікелю (II) найефективніше відбувається в системі  $\text{Ni}^{2+}$  -  $\text{C}_{15}\text{H}_{31}\text{COOK}$  (99,9 %) (рисунок 3.7).

### 3.3 Закономірності вилучення $\text{Cu}^{2+}$ з водних розчинів

Видалення міді з модельних розчинів з концентрацією 20 мг/дм<sup>3</sup> досліджувалось на прикладі систем  $\text{Cu}^{2+}$  -  $\text{C}_7\text{H}_{15}\text{COONa}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  -  $\text{C}_{11}\text{H}_{23}\text{COOK}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  -  $\text{C}_{15}\text{H}_{31}\text{COOK}$ .

#### 3.3.1 Залежність ступеня вилучення $\text{Cu}^{2+}$ від pH розчину

В сильно кислому середовищі (pH 2 – 4) мідь існує в розчині переважно у вигляді іонів  $\text{Cu}^{2+}$ , які не можуть безпосередньо вилучатися в органічну фазу (рисунок 2.8). Зважаючи на незначний ступінь вилучення міді (II) в кислому середовищі, можна зробити висновок, що  $\text{Cu}^{2+}$  видаляється в органічну фазу у вигляді середніх солей, утворення яких протікає у водній фазі згідно реакцій (наприклад, в системі  $\text{Cu}^{2+}$  -  $\text{C}_{11}\text{H}_{23}\text{COOK}$ ):





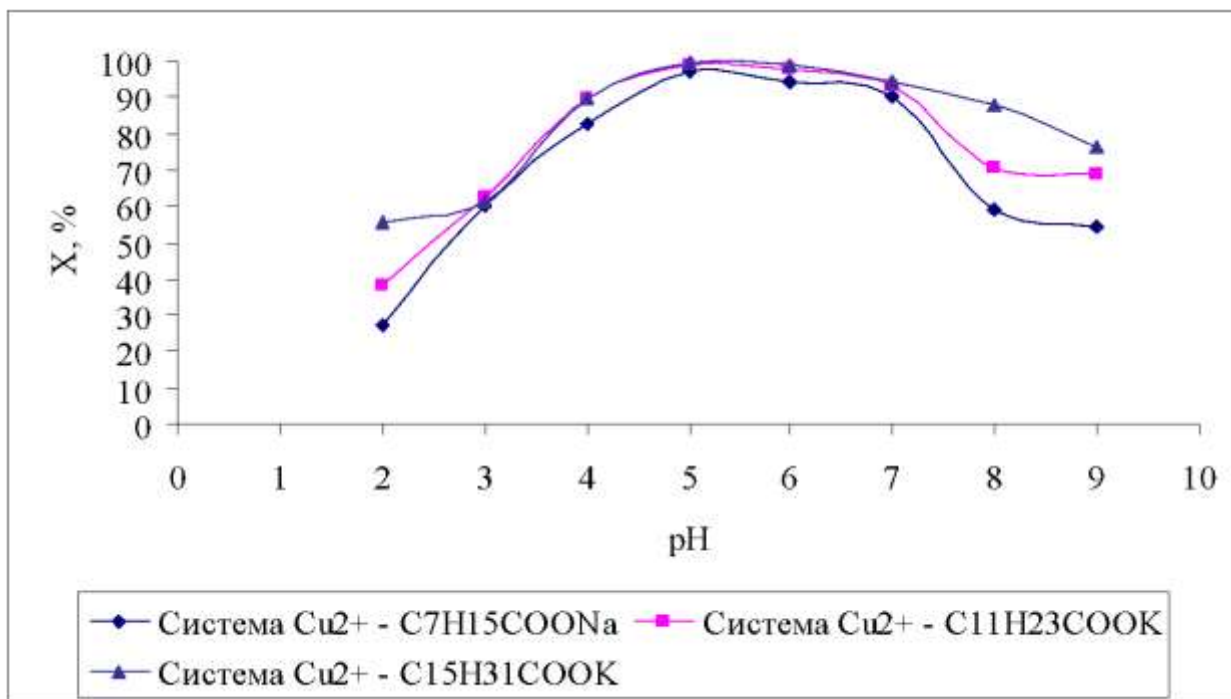


Рисунок 3.8 – Залежність ступеня вилучення міді від рН розчину (органічна фаза – ізоаміловий спирт, тривалість процесу – 15 хв, молярне співвідношення ПАР :  $\text{Cu}^{2+}$  = 1,5 : 1).

Утворення солі за реакцією (3.5) ускладнене просторовими перешкодами, що виникають внаслідок взаємної орієнтації аніонів ПАР і катіонів  $\text{Cu}^{2+}$ . Це знижує ймовірність утворення середньої солі за реакцією (3.5).

Максимальний ступінь вилучення міді (II) при рН 5 (в системі  $\text{Cu}^{2+}$  -  $\text{C}_{15}\text{H}_{31}\text{COOK}$  -  $X_{\text{Cu}} = 99,6\%$ ) можна пояснити утворенням у водному розчині іона  $\text{CuOH}^+$ , що підтверджується потенціометричним титруванням. Катіон  $\text{CuOH}^+$  приєднує адсорбовані на поверхні бульбашок газу аніони ПАР з утворенням основної солі за реакцією (наприклад, в системі  $\text{Cu}^{2+}$  -  $\text{C}_7\text{H}_{15}\text{COONa}$ ):



Просторові перешкоди, що виникають при утворенні основної солі за реакцією (3.6), є незначними, оскільки катіон та аніон реагують у співвідношенні 1:1; тому при рН від 5 ступінь вилучення іонів  $\text{Cu}^{2+}$  є максимальним.

При рН 8, згідно з результатами потенціометричного титрування, у водній фазі утворюються молекули  $\text{Cu}(\text{OH})_2$ . При цьому сила іонного зв'язку між  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  і аніоном продисоційованої ПАР зменшується до нуля, в результаті чого молекулам  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  набагато важче прилипнути до поверхні бульбашки.

Узагальнюючи, можна зробити висновок, що вилучення  $\text{Cu}^{2+}$  слід проводити в слабкокислому середовищі (рН 5), коли сублат міді вилучається в органічну фазу у вигляді молекул складу  $\text{Cu}(\text{OH})\text{C}_{15}\text{H}_{31}\text{COO}$ ,  $\text{Cu}(\text{OH})\text{C}_{11}\text{H}_{23}\text{COO}$ ,  $\text{Cu}(\text{OH})\text{C}_7\text{H}_{15}\text{COO}$ .

### 3.3.2 Залежність ступеня видалення $\text{Cu}^{2+}$ від молярного співвідношення ПАР : $\text{Cu}^{2+}$

Оскільки при рН 5 мідь вилучається в органічну фазу у вигляді молекул складу  $\text{Cu}(\text{OH})\text{C}_{15}\text{H}_{31}\text{COO}$ ,  $\text{Cu}(\text{OH})\text{C}_{11}\text{H}_{23}\text{COO}$ ,  $\text{Cu}(\text{OH})\text{C}_7\text{H}_{15}\text{COO}$  (що підтверджено даними ІЧ-спектроскопії), то, на відміну від нікелю, молекули ПАР беруть безпосередню участь в утворенні сублату (рисунок 3.9). Вони також впливають на ступінь вилучення міді, зменшуючи значення вільної поверхневої енергії на границі розділу фаз вода – органіка та стабілізуючи поверхні бульбашок. Важливу роль при флотоекстракції міді відіграє поверхнева активність ПАР. Вона є вищою у ПАР, що мають довший алкільний фрагмент. При інших рівних умовах вилучення міді найкраще відбувається в системі  $\text{Cu}^{2+}$  -  $\text{C}_{15}\text{H}_{31}\text{COOK}$  (при молярному співвідношенні  $\text{Cu}^{2+}:\text{C}_{15}\text{H}_{31}\text{COOK} = 1 : 1,5$  ступінь вилучення міді складає  $X_{\text{Cu}^{2+}}=99,6 \%$ ), оскільки пальмітат калію ( $\text{C}_{15}\text{H}_{31}\text{COOK}$ ) має найдовший алкільний ланцюг у порівнянні з каприлатом натрію ( $\text{C}_7\text{H}_{15}\text{COONa}$ ) і лауратом калію ( $\text{C}_{11}\text{H}_{23}\text{COOK}$ ), а тому і найвище значення поверхневої активності. При використанні в якості збирача пальмітату калію, поверхневий натяг на границі розділу фаз вода – органіка має найменше значення [31]. В цьому випадку сублат найлегше переходить з водної фази в органічну.

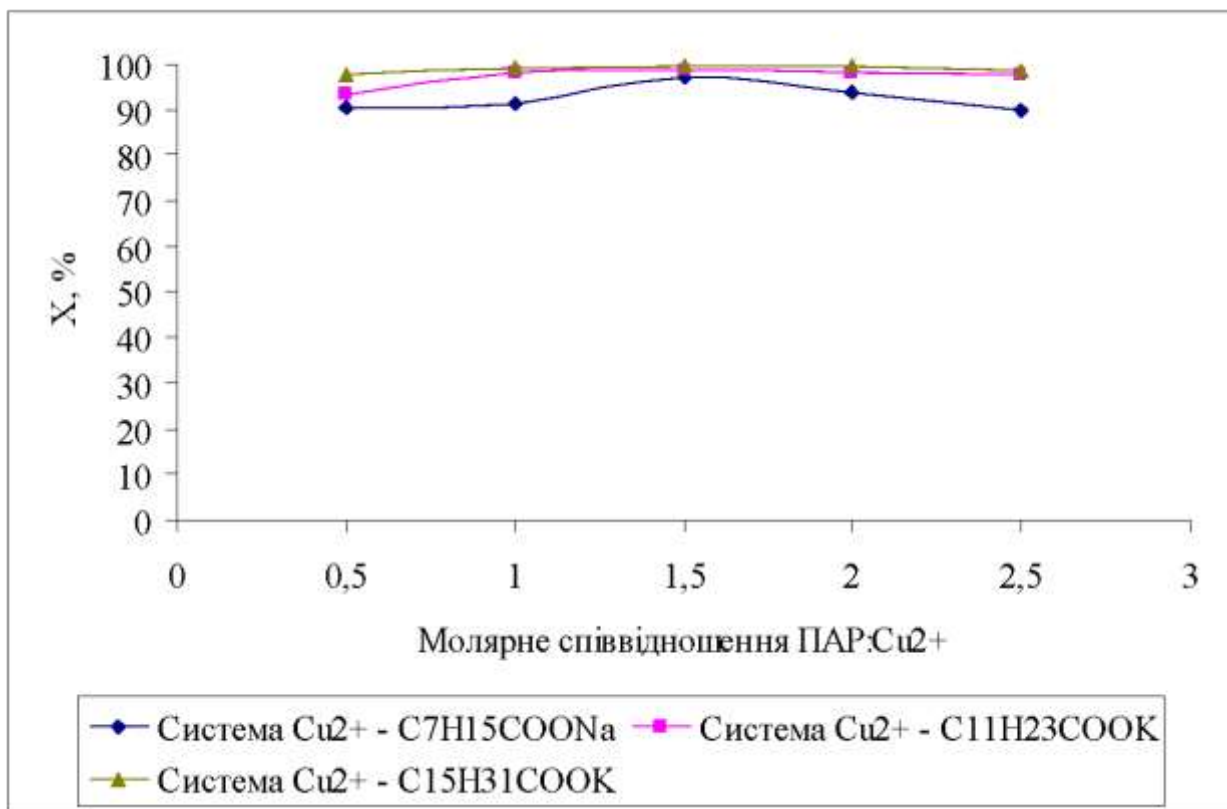


Рисунок 3.9 – Залежність ступеня вилучення міді від молярного співвідношення ПАР : Cu<sup>2+</sup> (органічна фаза – ізоаміловий спирт, тривалість процесу – 15 хв, pH 5).

Згідно з рисунком 3.9, в діапазоні молярних співвідношень Cu<sup>2+</sup>: ПАР від 1 : 0,5 до 1 : 1, ступінь вилучення міді не досягає максимуму, і, наприклад, в системі Cu<sup>2+</sup> - C<sub>7</sub>H<sub>15</sub>COONa зростає відповідно від 42,4 % до 61,2 %. Це можна пояснити нестачею ПАР для повного зв'язування міді в сублат. Значення вільної поверхневої енергії і поверхневого натягу досягають мінімумів при мольному співвідношенні Cu<sup>2+</sup>: ПАР = 1 : 1,5, що відповідає максимальній кількості утворення сублату та насиченню молекулами ПАР границі розділу фаз вода – органіка і максимальному ступеню вилучення міді (в системі Cu<sup>2+</sup> - C<sub>15</sub>H<sub>31</sub>COOK – X<sub>Cu<sup>2+</sup></sub>=99,6 %). Подальше зростання кількості ПАР в розчині (Cu<sup>2+</sup>: ПАР = 1 : 2 і т.д.) призводить до того, що у водній фазі з'являється надлишкова кількість аніонів ПАР з загальною формулою Alk – COO<sup>-</sup>. Речовини в іонізованому вигляді не можуть переходити з водної фази в органічну. Вони можуть лише накопичуватися на поверхні розділу фаз вода –

органіка. Враховуючи максимальне насичення границі розділу фаз вода – органіка аніонами ПАР при молярному співвідношенні  $\text{Cu}^{2+} : \text{ПАР} = 1 : 1,5$ , можна стверджувати, що надлишкові молекули ПАР накопичуватимуться у водному шарі, провокуючи появу каламуті, і визначення залишкової кількості міді фотометричними методами стає неможливим.

### 3.3.3 Залежність ступеня вилучення $\text{Cu}^{2+}$ від тривалості процесу

Тривалість процесу флотоекстракції варіювалась від 5 до 30 хв (рисунок 3.10).

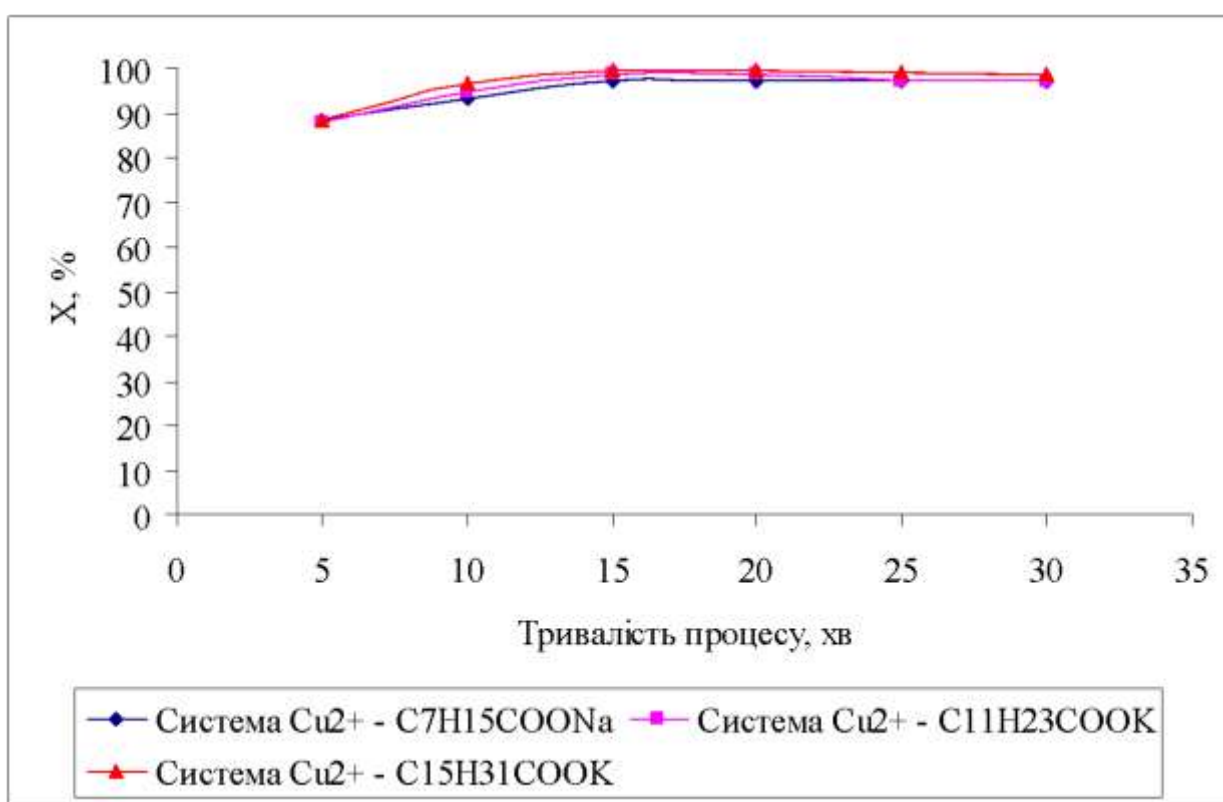


Рисунок 3.10 – Залежність ступеня вилучення міді від тривалості процесу флотоекстракції (органічна фаза – ізоаміловий спирт, рН 5, молярне співвідношення ПАР :  $\text{Cu}^{2+} = 1,5 : 1$ ).

При проведенні процесу напротязі 5 – 10 хв максимальний ступінь вилучення не досягався, тобто сублат не встигав у повній мірі перейти з водної фази в

органічну. Максимальний перехід сублата в органічну фазу спостерігався при тривалості флотоекстракції 15 хв, і ступінь вилучення міді в системі  $\text{Cu}^{2+}$  -  $\text{C}_{15}\text{H}_{31}\text{COOK}$  становив 99,6 %, в системі  $\text{Cu}^{2+}$  -  $\text{C}_{11}\text{H}_{23}\text{COOK}$  становив 98,4 %, в системі  $\text{Cu}^{2+}$  -  $\text{C}_7\text{H}_{15}\text{COONa}$  становив 97,3 %. При зростанні тривалості процесу до 20 – 30 хв ступінь вилучення міді зменшується за рахунок процесу зворотного переходу сублату з водної фази в органічну.

### 3.3.4 Залежність ступеня видалення $\text{Cu}^{2+}$ від об'єму органічної фази

При об'ємі органічної фази 1 – 3  $\text{cm}^3$  спостерігається її розрив, що є недопустимим для процесу флотоекстракції, тому що частина сфлотованого сублату міді при розриві органічного шару переходить назад у водний розчин. Це пояснює низький ступінь вилучення (рисунок 3.11).

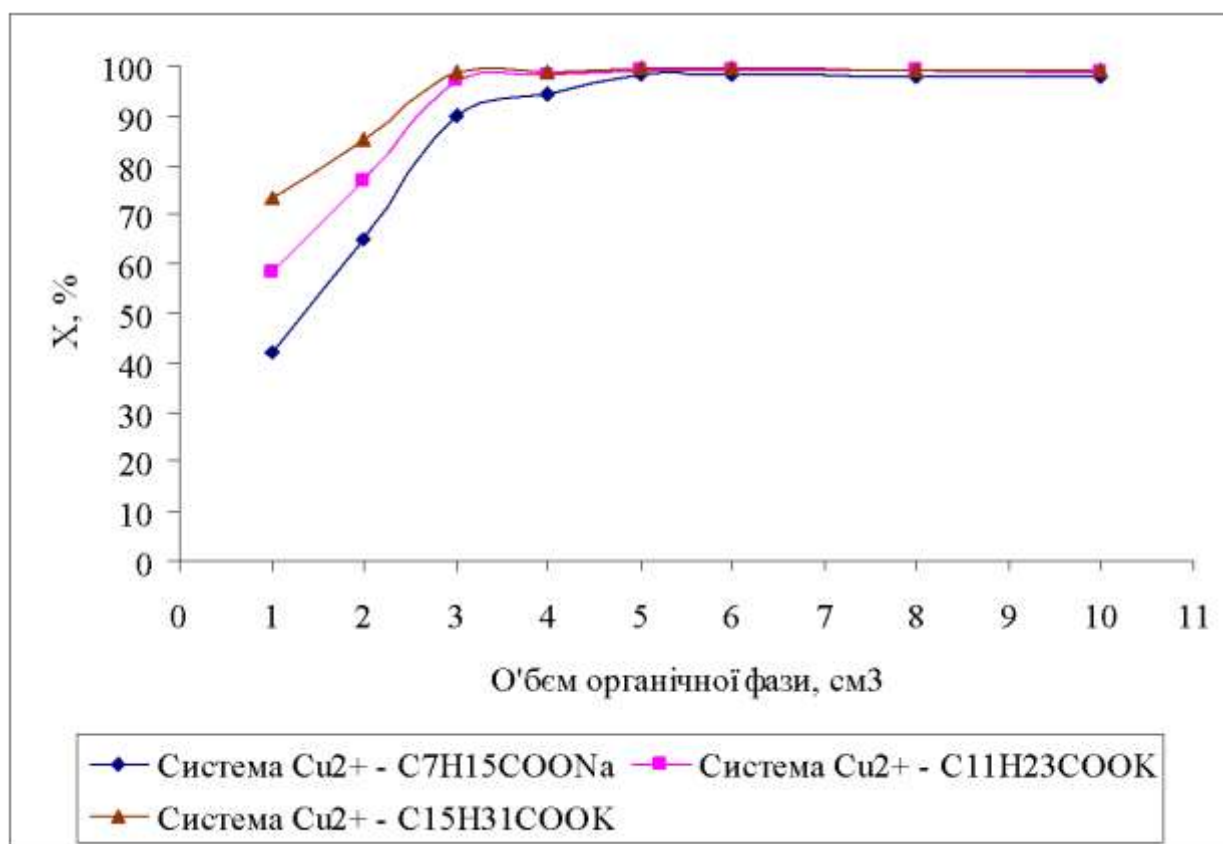


Рисунок 3.11 – Залежність ступеня вилучення міді від об'єму органічної фази (органічна фаза – ізоаміловий спирт, pH 5, молярне співвідношення

ПАР :  $\text{Cu}^{2+} = 1,5 : 1$ ).

При об'ємі органічного екстрагенту 4 см<sup>3</sup> не порушується цілісність органічної фази, але цього об'єму недостатньо для утримання всього утвореного сублату.

При об'ємі органічного розчинника 5 см<sup>3</sup> і вище створюються умови для повного переходу і утримання утвореного сублату міді. При подальшому зростанні об'єму органічної фази ступінь вилучення від нього не залежить.

### 3.3.5 Залежність ступеня видалення $\text{Cu}^{2+}$ від швидкості подачі газу

Для ефективного вилучення сублату міді в органічну фазу необхідно забезпечити таку стабільну швидкість подачі газу, при якій сублат буде переходити в органічну фазу, не розриваючи її. Це можливо в умовах ламінарного режиму.

При швидкості подачі газу 10 – 30 см<sup>3</sup>/хв зберігається ламінарний режим, але утворений сублат переходить в органічну фазу занадто повільно, що не забезпечує повного переходу сублату в органічну фазу (рисунок 3.12).

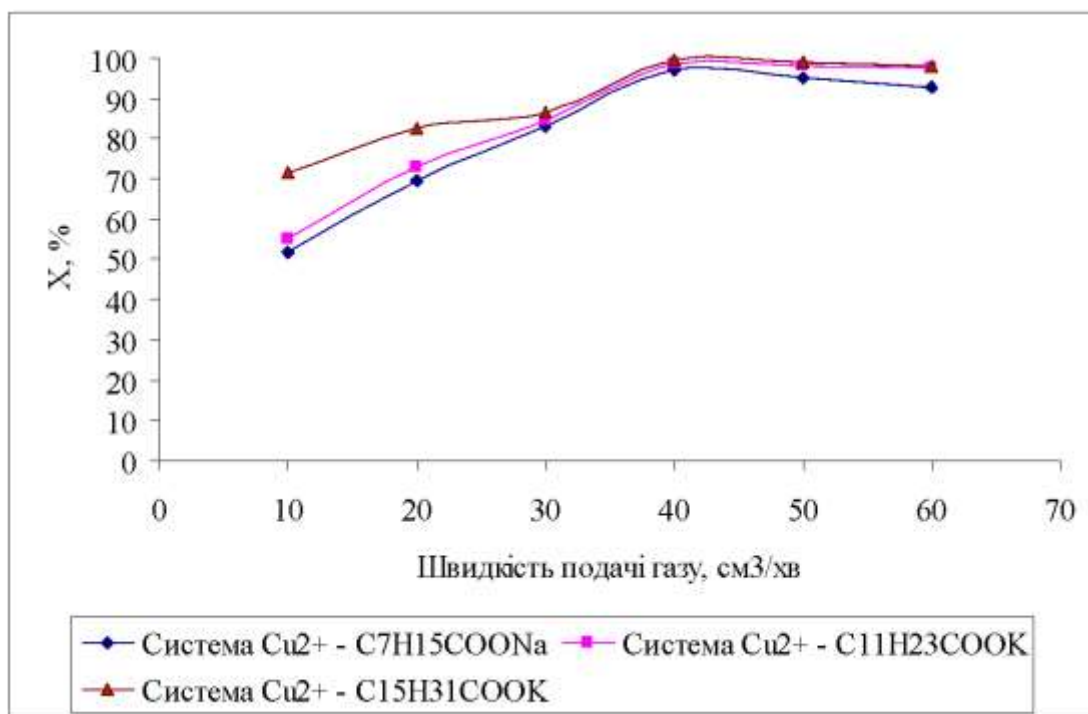


Рисунок 3.12 – Залежність ступеня вилучення міді від швидкості подачі газу (органічна фаза – ізоаміловий спирт, рН 5, молярне

співвідношення

$$\text{ПАР} : \text{Cu}^{2+} = 1,5 : 1).$$

Коли швидкість подачі газу досягає 40 см<sup>3</sup>/хв, відбувається повний перехід сублату в органічний розчинник в умовах ламінарного режиму.

При зростанні швидкості подачі газу до 50 см<sup>3</sup>/хв і вище режим його потоку турбулізується, відбувається розрив органічного шару і частина сфлотованого сублату переходить назад у водну фазу. Це пояснює зниження ступеня вилучення міді при подачі газу зі швидкістю понад 40 см<sup>3</sup>/хв.

### 3.3.6 Залежність ступеня видалення $\text{Cu}^{2+}$ від температури реакційного середовища

Зі зростанням температури ступінь вилучення міді зростає (рисунк 3.13), що можна пояснити зменшенням значення зміни енергії Гіббса реакції утворення сублату міді від 108 кДж/моль до 106,8 кДж/моль (це підтверджується термодинамічними розрахунками, розділ 4). Рівновага реакції частково зміщується в бік утворення молекул  $\text{Cu}(\text{OH})\text{C}_{15}\text{H}_{31}\text{COO}$ ,  $\text{Cu}(\text{OH})\text{C}_{11}\text{H}_{23}\text{COO}$ ,  $\text{Cu}(\text{OH})\text{C}_7\text{H}_{15}\text{COO}$ , які, очевидно, мають гідрофобні властивості, а тому ефективно видаляються в органічну фазу. Додатне значення зміни енергії Гіббса свідчить про відведення продуктів реакції з реакційного середовища.

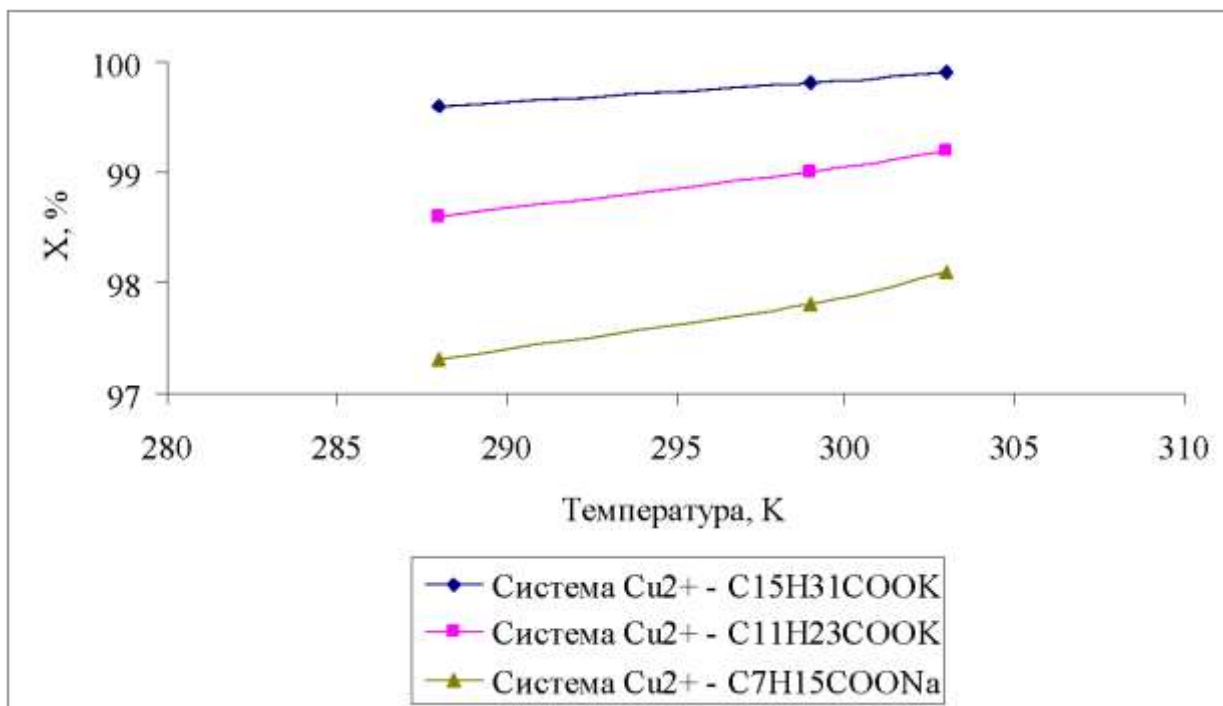


Рисунок 3.13 – Залежність ступеня вилучення міді від температури (органічна фаза – ізоаміловий спирт, рН 5, молярне співвідношення ПАР :  $\text{Cu}^{2+}$  = 1,5:1, швидкість подачі газу – 40 см<sup>3</sup>/хв, об’єм органічної фази 5 см<sup>3</sup>).

Порівняння значень ступенів вилучення  $\text{Cu}^{2+}$  в системах  $\text{Cu}^{2+}$  -  $\text{C}_7\text{H}_{15}\text{COONa}$  (97,3 %),  $\text{Cu}^{2+}$  -  $\text{C}_{11}\text{H}_{23}\text{COOK}$  (98,4 %),  $\text{Cu}^{2+}$  -  $\text{C}_{15}\text{H}_{31}\text{COOK}$  (99,6 %) при інших рівних умовах дає змогу зробити висновок, що видалення іонів міді (II) найефективніше відбувається в системі  $\text{Cu}^{2+}$  -  $\text{C}_{15}\text{H}_{31}\text{COOK}$  (99,6 %). З-поміж трьох досліджених ПАР пальмітат калію має найдовший алкільний ланцюг, а тому і найбільше значення поверхневої активності і найбільшу схильність до утворення іонних асоціатів (коли флотоекстракція міді відбувається при рН 2 – 7). На ступінь вилучення міді (II) впливає також і довжина алкільного ланцюга молекули ПАР (як розглянуто в попередніх випадках).



### 3.4 Залежність ступеня вилучення нікелю (II) і міді (II) від їх вихідних концентрацій

Дослідження залежностей ступеня вилучення досліджуваних металів від їх вихідних концентрацій проводились у діапазоні концентрацій: для міді і нікелю – 20 – 250 мг/дм<sup>3</sup>.

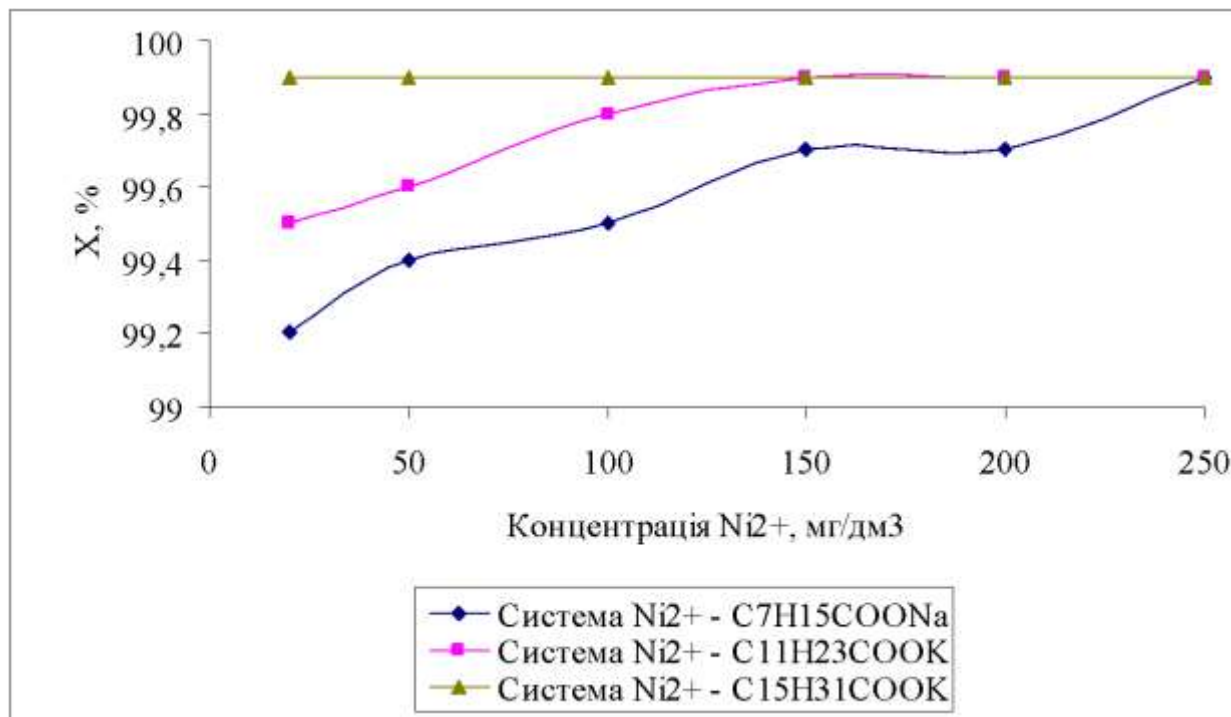


Рисунок 3.14 – Залежність ступеня вилучення нікелю від концентрації вихідного модельного розчину (рН 9, об'єм органічної фази – 5 см<sup>3</sup>, тривалість процесу – 20 хв, молярне співвідношення ПАВ :  $Ni^{2+}$  = 2 : 1).

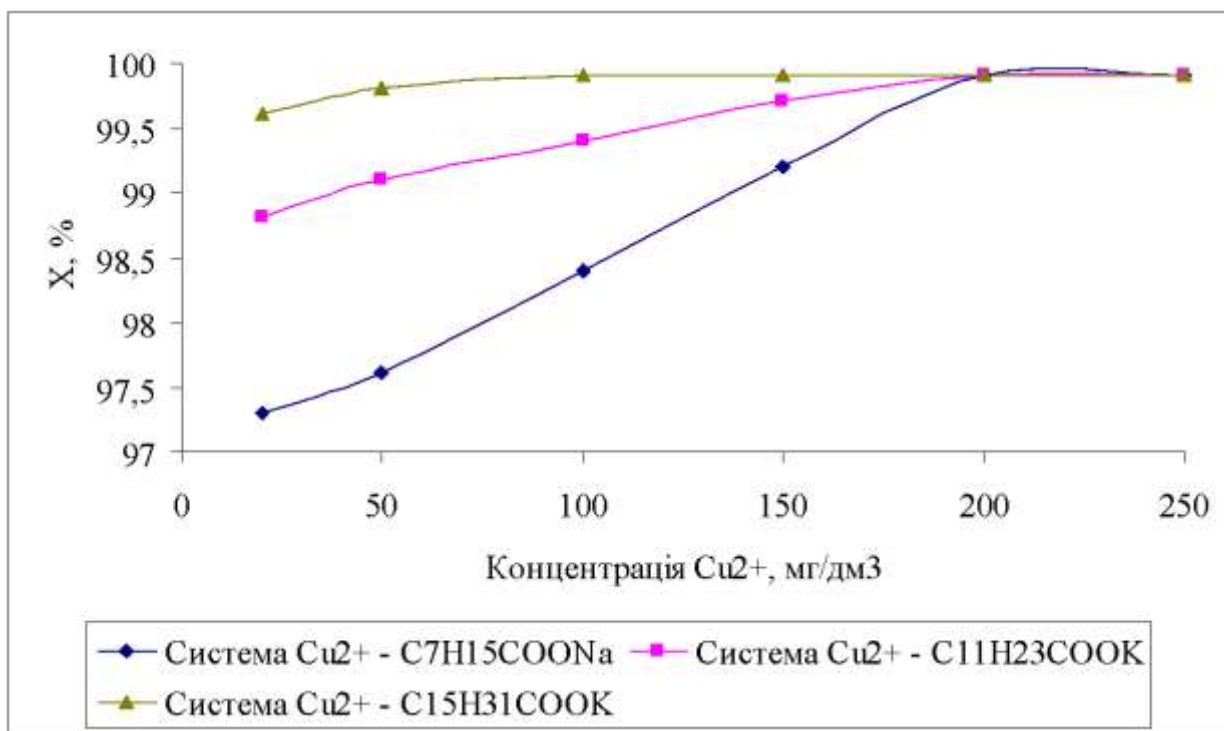


Рисунок 3.15 – Залежність ступеня вилучення міді від концентрації вихідного модельного розчину (рН 5, об'єм органічної фази – 5 см<sup>3</sup>, тривалість процесу – 15 хв, молярне співвідношення ПАР :  $\text{Cu}^{2+}$  = 1,5 : 1).

При внесенні каприлату натрію, лаурату калію або пальмітату калію в низькоконцентровані розчини ( $\text{C}_{\text{Cu}^{2+}, \text{Ni}^{2+}} = 20, 50$  мг/дм<sup>3</sup>), що містять іони міді або нікелю, з'являються важкорозчинні часточки, які утворюють агрегативно стійку колоїдну систему, що спричиняє незначне зниження ступеня вилучення. При збільшенні вихідної концентрації розчинів (до 100 мг/дм<sup>3</sup> і вище), в системі відбувається процес коагуляції. Укрупнення часток призводить до утворення пластівців, які містять у своєму складі значну кількість нікелю, міді або заліза.

Зростання концентрації досліджуваних металів у розчині призводить до збільшення кількості пластівців скоагульованого сублату. Враховуючи незалежність ступеню вилучення від коефіцієнту розподілу, а також стабільність швидкості подачі газу (40 см<sup>3</sup>/хв) і рівномірність розподілу бульбашок по всьому корисному об'єму колонки, можна стверджувати, що імовірність захоплення

бульбашками гідрофобних скоагульованих часток при зростанні концентрації металів буде зростати.

## 4 РОЗРАХУНОК ТЕРМОДИНАМІЧНИХ ПАРАМЕТРІВ ПРОЦЕСУ

Термодинамічний аналіз дає змогу апіорі (без проведення експериментів) визначити принципову можливість проходження того чи іншого процесу, тобто вказати його напрям [33, 34].

### 4.1 Напрямок хімічної реакції та енергія Гіббса

У промислових умовах реакції в газовій фазі найпростіше проводити при сталих тиску і температурі. В конденсованій фазі  $\Delta G = \Delta F$ . Тому надалі для аналізу хімічної взаємодії використовуватимемо лише енергію Гіббса.

Продиференціювавши вираз  $G = H - TS$  ( $dG = dH - TdS - SdT$ ) і підставивши в нього значення диференціалу ентальпії  $dH = TdS + VdP$ , дістанемо:

$$dG = -SdT + VdP. \quad (4.1)$$

З рівняння (5.1) виходить, що в разі перебігу хімічної реакції за умов  $T = \text{const}$ ,  $P = \text{const}$  енергія Гіббса може змінитися за рахунок зміни кількості молів компонентів реакційної суміші, оскільки енергія Гіббса є екстенсивною функцією. Тому в рівняння типу (5.1) вводять величину, що називається хімічним потенціалом, яку розглядають як енергію Гіббса, що припадає на 1 моль  $i$ -го компонента реакційної суміші:

$$dG = -SdT + VdP + \sum \mu_i dn_i. \quad (4.2)$$

Для чистого компонента величина  $\mu_i$  дорівнює питомій енергії Гіббса:

$$\mu_i = (\delta G / \delta n_i)_{T,P}. \quad (4.3)$$

Значення хімічного потенціалу чистого компонента при стандартних значеннях  $T$  і  $P$  називають стандартним хімічним потенціалом і позначають  $\mu^0$ . Якщо при проходженні реакції склад реакційної суміші змінюється, величина хімічного потенціалу стає змінною величиною за рахунок зміни ентропії змішування компонентів. В результаті хімічний потенціал компонентів суміші подають виразом:

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln p_i. \quad (4.4)$$

Зміну енергії Гіббса системи, у якій відбувається хімічна реакція  $aA + bB \leftrightarrow rR + sS$ , можна записати, використовуючи вираз (4.2), так:

$$dG = -SdT + VdP + \mu_R dn_R + \mu_S dn_S + \mu_A dn_A + \mu_B dn_B, \quad (4.5)$$

-  $SdT$  та  $VdP$  вказують на зміну  $G$  за рахунок зміни температури і загального тиску в системі, а решта — на її зміну за рахунок заміни кількості молів і хімічного потенціалу реакційної суміші [34].

За умови, що  $T = \text{const}$ ,  $P = \text{const}$ , і з урахуванням (4.4), рівняння (4.5) можна подати у вигляді:

$$(\delta G)_{T,P} = \sum (\mu_i^0 + RT \ln P_i) dn_i. \quad (4.6)$$

Зміна кількості компонентів у ході хімічної реакції залежить від ступеня її проходження і визначається величиною, що називається ступенем повноти реакції  $\xi$ , суть якої розкривається виразом:

$$d\xi = dn_A/a = dn_B/b = dn_R/r = \dots = dn_i/\nu_i. \quad (4.7)$$

або для  $i$ -го компонента реакційної суміші:

$$dn_i = \nu_i d\xi. \quad (4.8)$$

З урахуванням (4.8) рівняння (4.6) перетворюють до вигляду:

$$(\delta G)_{T,P} = \sum v_i (\mu_i^0 + RT \ln P_i) d\xi \quad (4.9)$$

або

$$(\delta G/d\xi)_{T,P} = \sum v_i (\mu_i^0 + RT \ln P_i). \quad (4.10)$$

Відповідно до мінімуму енергії Гіббса при рівновазі, похідна  $(\delta G/d\xi)_{T,P} = 0$ , а умову рівноваги при  $T = \text{const}$ ,  $P = \text{const}$  у системі, де проходить хімічна реакція, можна записати так:

$$\sum v_i (\mu_i^0 + RT \ln P_{i,p}) = 0, \quad (4.11)$$

де  $P_{i,p}$  - парціальні тиски компонентів системи в стані рівноваги. Перетворюючи рівняння (5.11), дістанемо:

$$-\frac{\sum v_i \mu_i^0}{RT} = \sum v_i \ln p_{i,p} = \ln \frac{P_R^r P_S^s}{P_A^a P_B^b} = \ln K_p^0 \quad (4.12)$$

де  $K_p^0$  — константа рівноваги за стандартних умов.

Оскільки прийнято, що одиниця стандартного тиску для  $\mu_i^0$  дорівнює  $1,013 \cdot 10^5$  Па, то така сама одиниця  $p^0$  буде і для  $K_p^0$ , обчисленої за табличними даними  $\Delta G_{\text{утв}}^0$ .

## 4.2 Методи розрахунку константи рівноваги хімічної реакції

З рівняння (4.12) виходить, що величину  $K_p^0$  можна обчислити за термохімічними даними, оскільки величина  $\sum v_i \mu_i^0$  тотожна енергії Гіббса хімічної

реакції. Для розрахунку енергії Гіббса хімічної реакції використовують довідкові дані питомих  $\Delta G^0_{\text{утв}}$  вихідних речовин і продуктів реакції з простих речовин:

$$\Delta G_p = (\sum v_i \Delta G^0_{\text{утв}})_{\text{прод}} - (\sum v_i \Delta G^0_{\text{утв}})_{\text{вих}}. \quad (4.13)$$

За величиною і знаком  $\Delta G_p$  роблять висновок про напрямок і глибину проходження хімічного процесу. Якщо значення  $\Delta G_p$  від'ємне, на підставі рівняння (4.12) можна зробити висновок про високу ймовірність термодинамічної здійсненності реакції, оскільки константа рівноваги в цьому випадку більша за одиницю. Додатне значення  $\Delta G_p$  свідчить про те, що константа рівноваги реакції менша за одиницю. Оскільки за рівнянням (5.13) розраховують  $\Delta G_p$  стехіометричної суміші вихідних речовин і продуктів реакції, то додатне значення  $\Delta G_p$  свідчить, що реакція проходитиме у бік розкладання продуктів реакції, які є у вихідній стехіометричній суміші. Якщо в початковій реакційній суміші використані лише вихідні речовини, то може спостерігатися утворення продуктів за рахунок переходу системи в стан рівноваги в разі додатних значень  $\Delta G_p$ . Реакцію з додатним значенням  $\Delta G_p$  можна провести і до кінця, постійно видаляючи із зони реакції продукти, що утворюються.

Рівняння Гьомкіна — Шварцмана:

$$\ln K_p = \frac{1}{R} \left( \frac{-\Delta H^0_{298}}{T} + \Delta S^0_{298} + \Delta a M_0 + \Delta b M_1 + \Delta c M_2 + \Delta c' M_2 \right), \quad (4.14)$$

де  $\Delta a$ ,  $\Delta b$ ,  $\Delta c$ ,  $\Delta c'$  — сума коефіцієнтів температурного ряду теплоємностей продуктів реакції і вихідних речовин ( $\Delta a = (\sum v_i a_i)_{\text{прод}} - (\sum v_i a_i)_{\text{вих}}$  і т.д.);  $M_0$ ,  $M_1$ ,  $M_2$ ,  $M_3$  - інтеграли, що залежать лише від температури і не залежать від властивостей речовин.

У першому наближенні нехтують залежністю теплоємності від температури. Тоді рівняння (4.14) можна подати у вигляді:

$$\ln K_p = \frac{1}{R} \left( \frac{-\Delta H^0_{298}}{T} + \Delta S^0_{298} \right) \quad (4.15)$$

Рівняння (4.15) використовують для розрахунків у тому випадку, коли невідомі теплоємності вихідних речовин і продуктів реакції.

Розрахунок  $K_p$  за допомогою високотемпературних складових ентальпії й ентропії реакції виконують за рівнянням:

$$R \ln K_p = - \left( \Delta \frac{G^0 - H^0}{T} + \frac{\Delta H^0}{T} \right) \quad (4.16)$$

Рівняння (4.16) зручно використати для розрахунку константи рівноваги хімічної реакції за довідковими даними  $\Delta H^0_T - \Delta H^0_{298}$  та  $S^0_T - S^0_{298}$  [27,28].

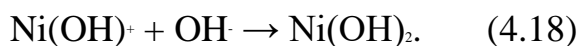
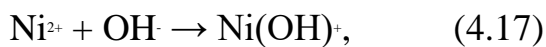
### 4.3 Термодинамічні розрахунки

Термодинамічні розрахунки процесів утворення сублатів повинні ґрунтуватися на механізмах їх утворення, які є різними для кожного металу.

При утворенні сублату міді (II) вирішальну роль відіграє механізм утворення основних солей карбонових кислот. Згідно з цим механізмом, утворення сублату відбувається ще до моменту здійснення процесу флотоекстракції. Оскільки поверхнево-активні речовини (ПАР), що використовуються в даному дослідженні, являють собою солі жирних кислот і лужних металів, то, потрапляючи в водний розчин, молекули ПАР частково дисоціюють з відщепленням іона лужного металу. Утворений аніон, що складається з неполярного алкільного «хвоста» і полярної «голови» у вигляді карбоксильної групи, адсорбується на поверхні газових бульбашок, які підіймаються в напрямку органічної фази. Катіони міді, утворюючи іонні зв'язки з аніонами ПАР, утворюють, залежно від рН середовища, середні або основні солі (при оптимальному рН 5 утворюються основні солі).



На відміну від  $\text{Cu}^{2+}$ , флотоекстракційне вилучення нікелю відбувається в лужному середовищі (рН 9). При значному надлишку в розчині гідроксид-аніонів, спочатку утворюється катіон  $\text{Ni}(\text{OH})^+$ , а на другій стадії -  $\text{Ni}(\text{OH})_2$ .



Для побудови залежності зміни енергії Гіббса при утворенні сублатів міді (II) та нікелю (II) від температури можна скористатися методом Ван-Кревелена та графічним інтерфейсом середовища HyperChem 7.01 (тестова версія). Згідно з методом Ван-Кревелена будь-яку органічну сполуку можна представити у вигляді суми окремих складових: функціональних груп, алкільних фрагментів і т.д., кожна з яких має власне значення теплоти утворення та ентропії. Знайшовши суму теплот утворення і ентропій окремих складових при стандартних умовах ( $T = 298,15 \text{ K}$ ) і врахувавши, що при першому наближенні теплосмність органічної речовини не залежить від температури, необхідно записати вираз залежності зміни енергії Гіббса при утворенні сполуки від температури у вигляді лінійної функції загального вигляду:

$$\Delta G_{\text{утв}T}^0 = A + B \cdot T, \quad (4.19)$$

де  $A$  – сума поправок на теплоти утворення компонентів органічної речовини, кДж/моль,  $B$  – сума поправок на ентропії компонентів сполуки, кДж/моль·К,  $T$  – температура, К.

Якщо  $\Delta G_{\text{утв}T}^0 < 0$ , то при даній температурі реакція протікає переважно в прямому напрямку.

У випадку, коли  $\Delta G_{\text{утв}T}^0 > 0$ , то реакція протікає переважно в зворотному напрямку.

При  $\Delta G_{\text{утв}T}^0 = 0$  процес є рівноважним.

Метод Ван-Кревелена застосовується у випадках, коли необхідно здійснити термодинамічний розрахунок складних сполук, що містять у своїй структурі різні

за властивостями іони та функціональні групи. Метод дає найбільше відхилення з точністю до 12,5 – 20,9 кДж/моль при розрахунку  $\Delta G^0_{\text{утвT}}$  неуглецевих сполук і з точністю до 4,2 кДж/моль для вуглеводнів [15].

При аналізі залежностей зміни енергії Гіббса при утворенні сублатів від температури можна робити висновки про підвищення або зниження температури для підвищення можливості самочинного протікання реакцій їх утворення.

Для розрахунку термодинамічних показників сублатів використовувалась програма HyperChem 7.01 (тестова версія), яка дозволяє оптимізувати структуру молекули і знайти теплоту її утворення.

#### 4.3.1 Термодинаміка утворення сублатів міді (II)

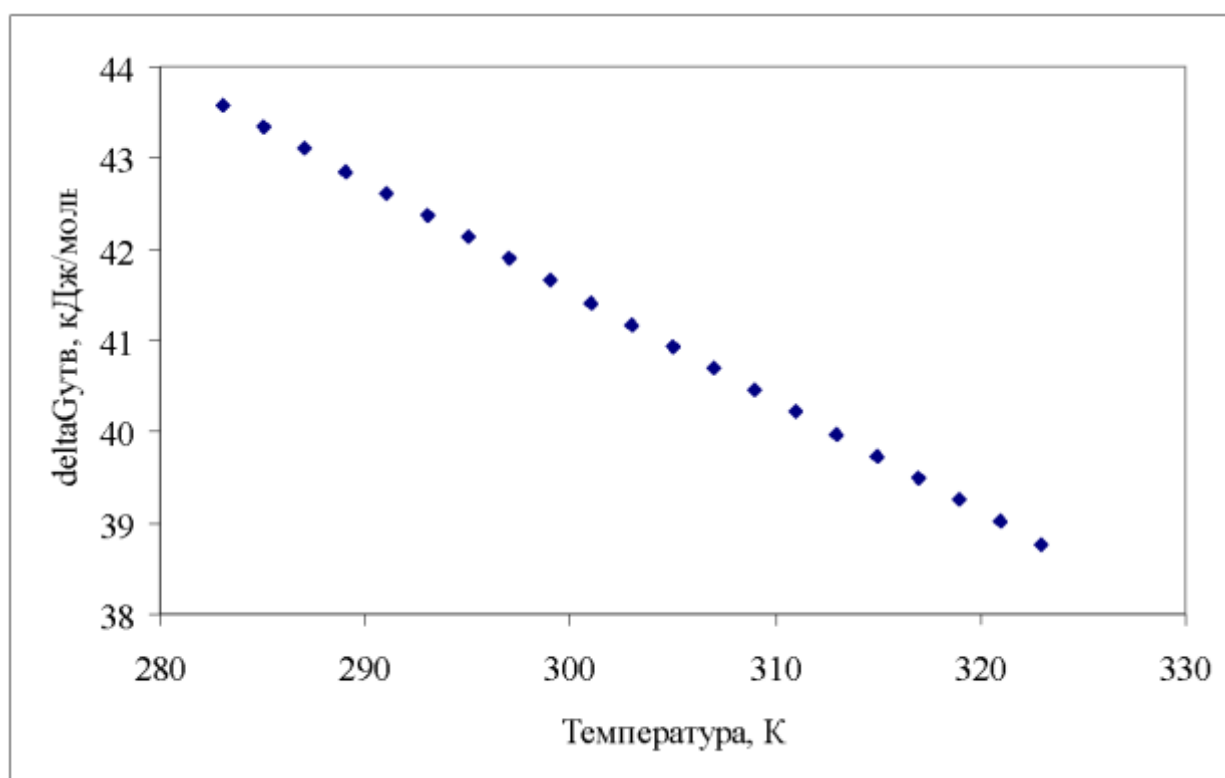


Рисунок 4.1 – Залежність зміни енергії Гіббса від температури при утворенні сполуки  $\text{Cu}(\text{OH})\text{C}_{15}\text{H}_{31}\text{COO}$ .

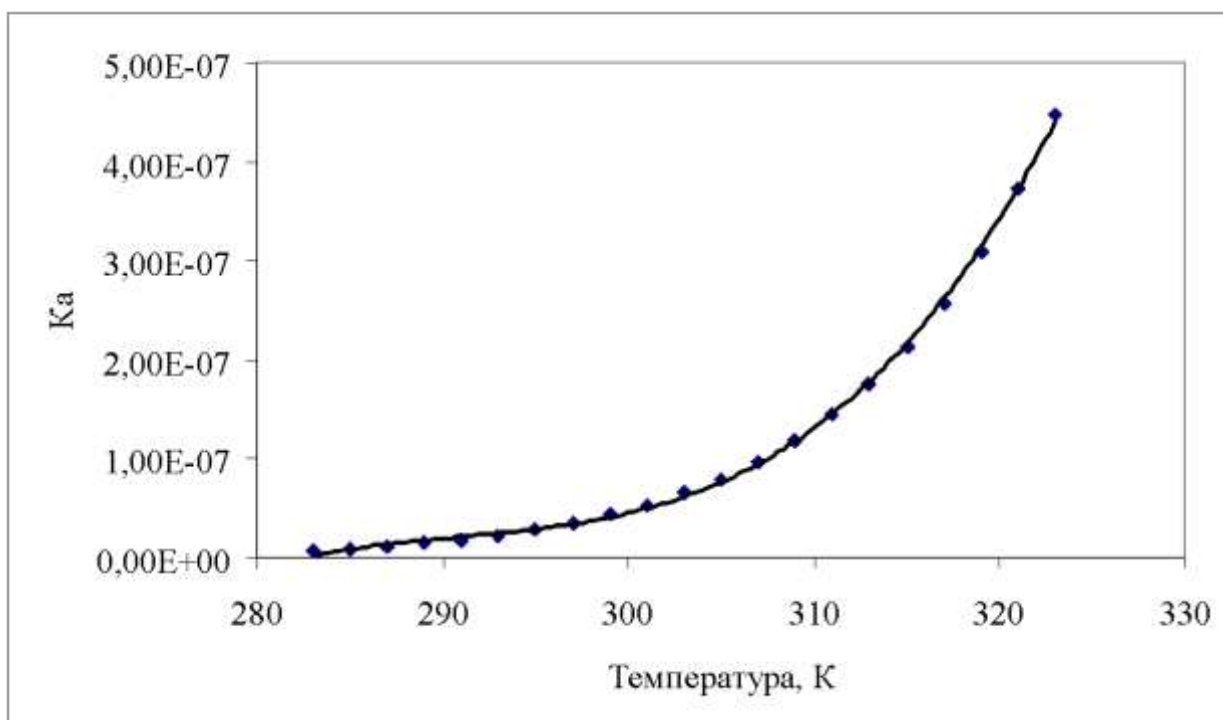


Рисунок 4.2 – Залежність константи рівноваги від температури при утворенні сполуки  $\text{Cu}(\text{OH})\text{C}_{15}\text{H}_{31}\text{COO}$ .

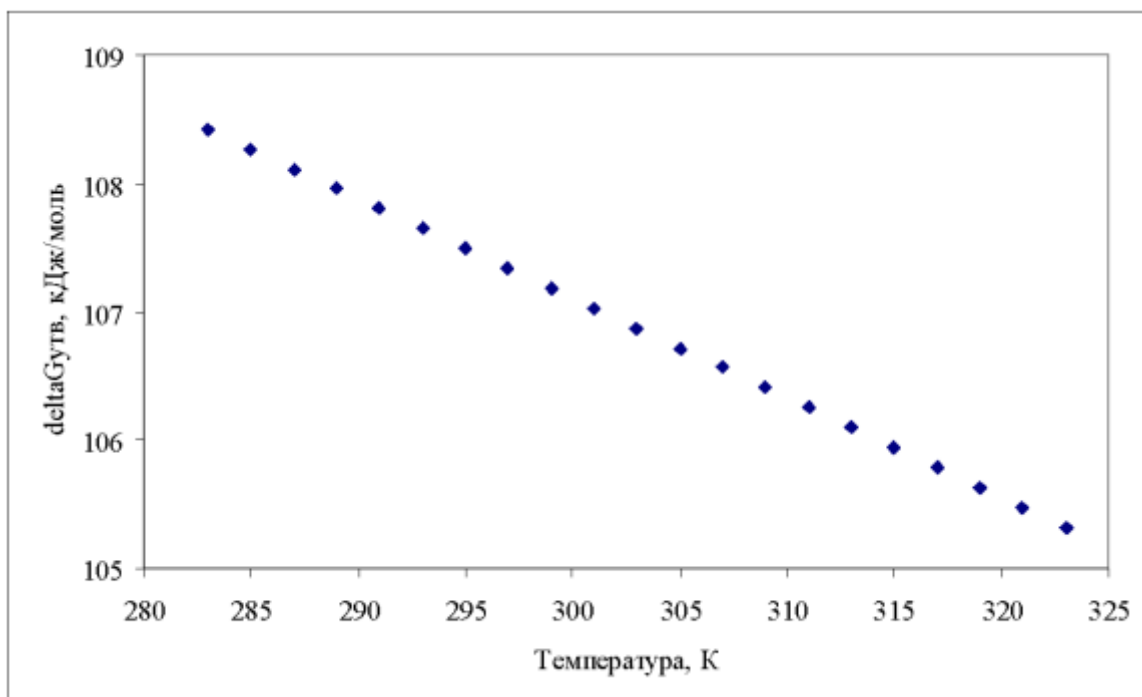


Рисунок 4.3 – Залежність зміни енергії Гіббса від температури при утворенні сполуки  $\text{Cu}(\text{OH})\text{C}_{11}\text{H}_{23}\text{COO}$ .

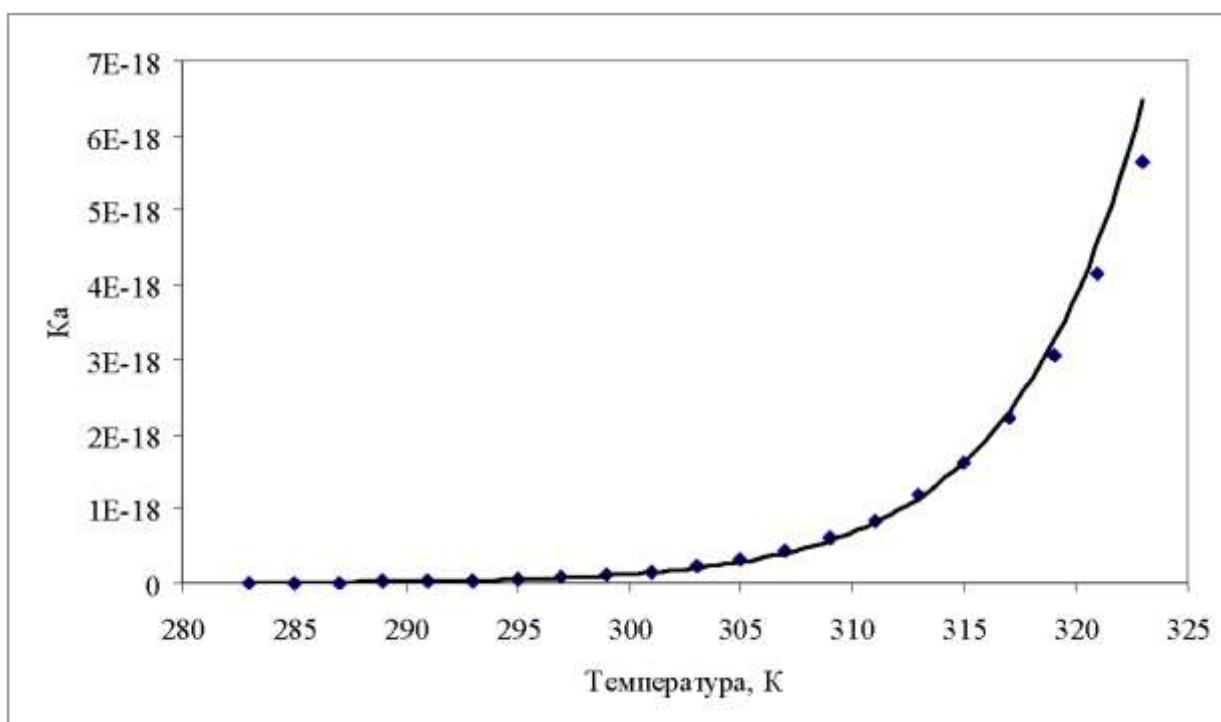


Рисунок 4.4 – Залежність константи рівноваги від температури при утворенні сполуки  $\text{Cu}(\text{OH})\text{C}_{11}\text{H}_{23}\text{COO}$ .

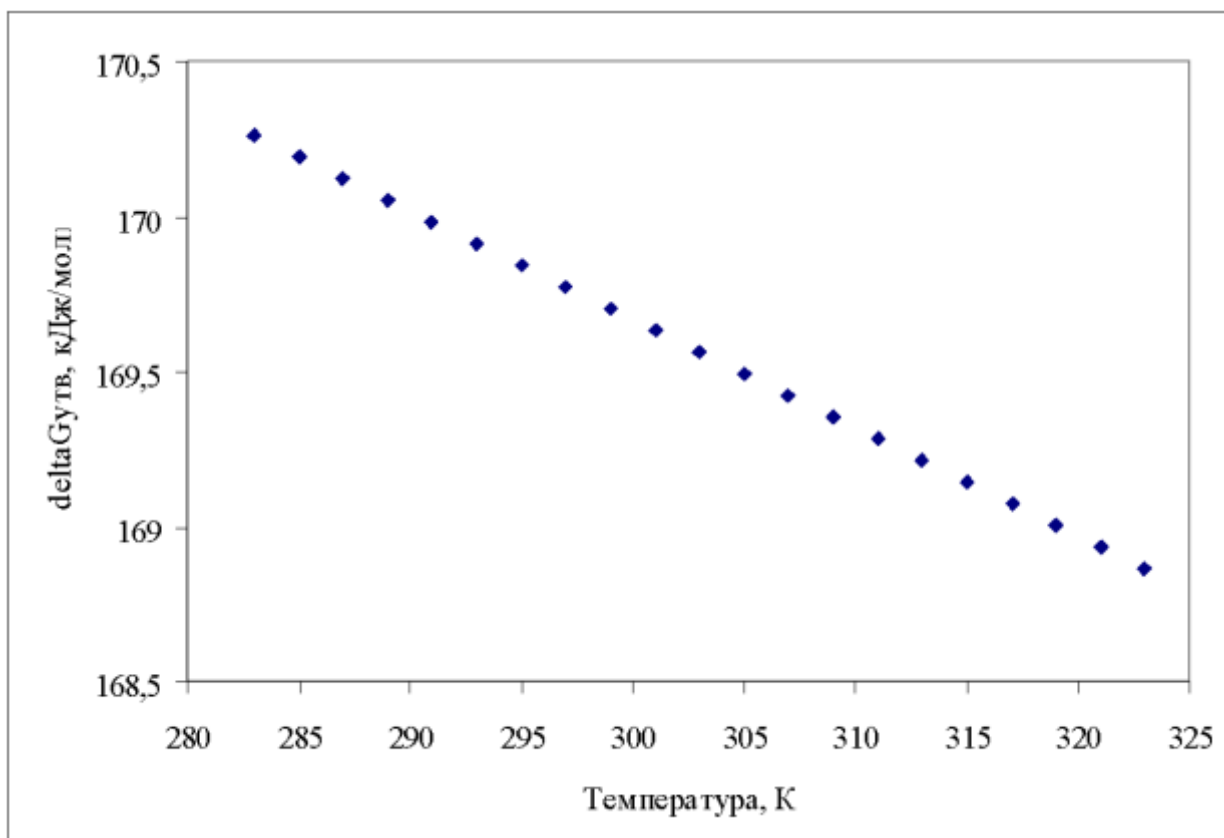


Рисунок 4.5 – Залежність зміни енергії Гіббса від температури при утворенні сполуки  $\text{Cu}(\text{OH})\text{C}_7\text{H}_{15}\text{COO}$ .

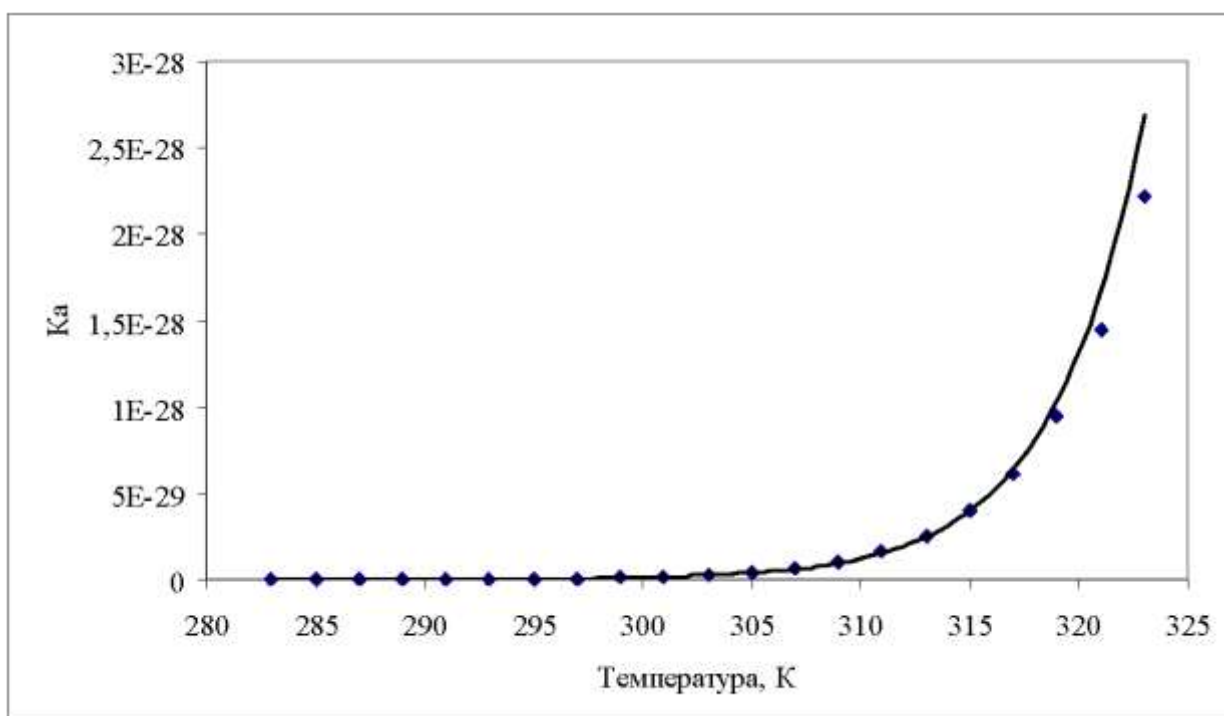


Рисунок 4.6– Залежність константи рівноваги від температури при утворенні сполуки  $\text{Cu}(\text{OH})\text{C}_7\text{H}_{15}\text{COO}$ .

В межах діапазону досліджених температур (283 – 323 К)  $\Delta G^0_{\text{утвТ}} > 0$ . Отже, реакція утворення сублатів міді протікає не самочинно (рисунки 4.3, 4.5, 4.7), а продукт реакції – основна сіль виноситься з реакційного середовища. При зменшенні довжини алкільного ланцюга від  $C_{15}$  (пальмітат калію) до  $C_7$  (каприлат натрію), значення  $\Delta G^0_{\text{утвТ}}$  зростає, що свідчить про зниження можливості самочинного протікання реакції. Згідно з експериментальними даними (рисунки 4.3, 4.5, 4.7), при зростанні температури від 283 К до 323 К значення зміни енергії Гіббса буде знижуватися. Отже, для підвищення ступеня вилучення міді з розчину реакційну суміш необхідно нагрівати до температури, яка не повинна бути вищою, ніж температура кипіння води.

Зі зростанням температури від 283 К до 323 К значення константи рівноваги реакції утворення сублату міді зростає, що свідчить про зростання ймовірності проходження прямої реакції (рисунки 4.4, 4.6, 4.8). Константа рівноваги змінюється залежно від температури згідно зі співвідношеннями:

- система  $\text{Cu}^{2+}$  -  $\text{C}_{15}\text{H}_{31}\text{COOK}$  (точність  $R^2 = 0,9994$ ):

$$K_a = 10^{-11} \cdot T^3 - 10^{-8} \cdot T^2 + 3 \cdot 10^{-6} \cdot T - 0.0003 ; \quad (4.20)$$

- система  $\text{Cu}^{2+}$  -  $\text{C}_{11}\text{H}_{23}\text{COOK}$  (точність  $R^2 = 0,9987$ ):

$$K_a = 3 \cdot 10^{-42} \cdot e^{0,1735 \cdot T} ; \quad (4.21)$$

- система  $\text{Cu}^{2+}$  -  $\text{C}_7\text{H}_{15}\text{COONa}$  (точність  $R^2 = 0,9987$ ):

$$K_a = 6 \cdot 10^{-62} \cdot e^{0,2397 \cdot T} . \quad (4.22)$$

## 4.3.2 Термодинаміка утворення сублатів нікелю (II)

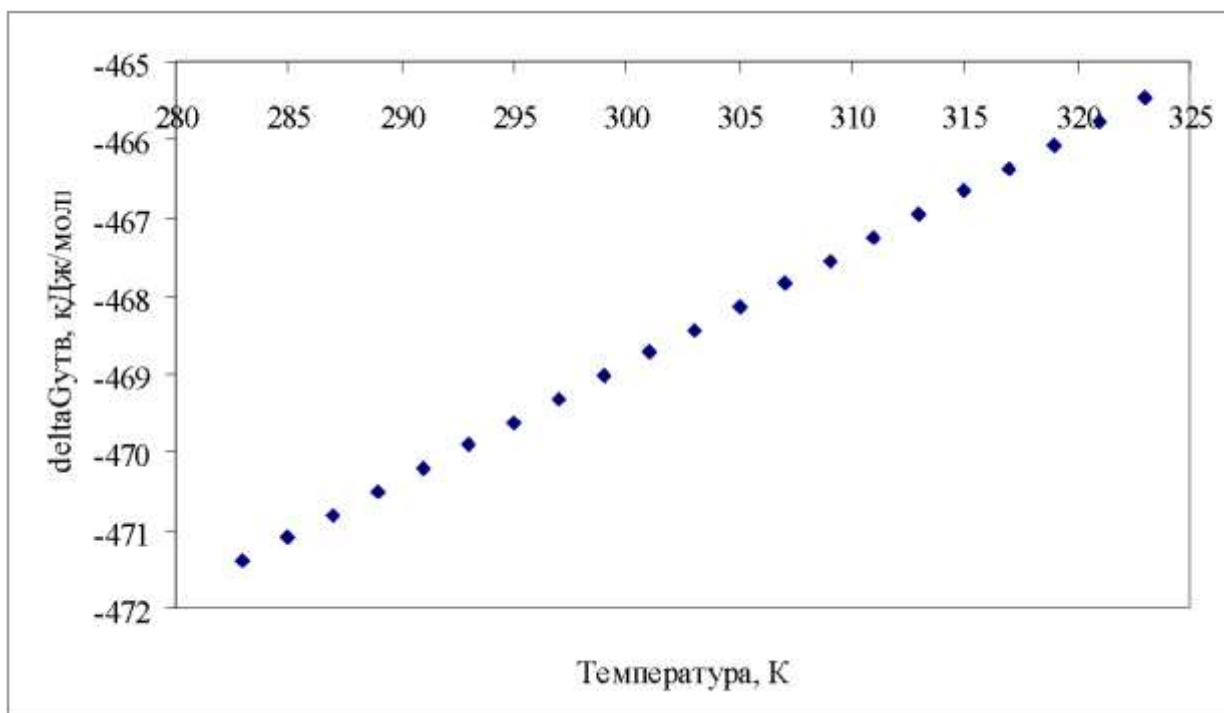


Рисунок 4.7 – Залежність зміни енергії Гіббса від температури при утворенні сполуки  $\text{Ni}(\text{OH})_2$ .

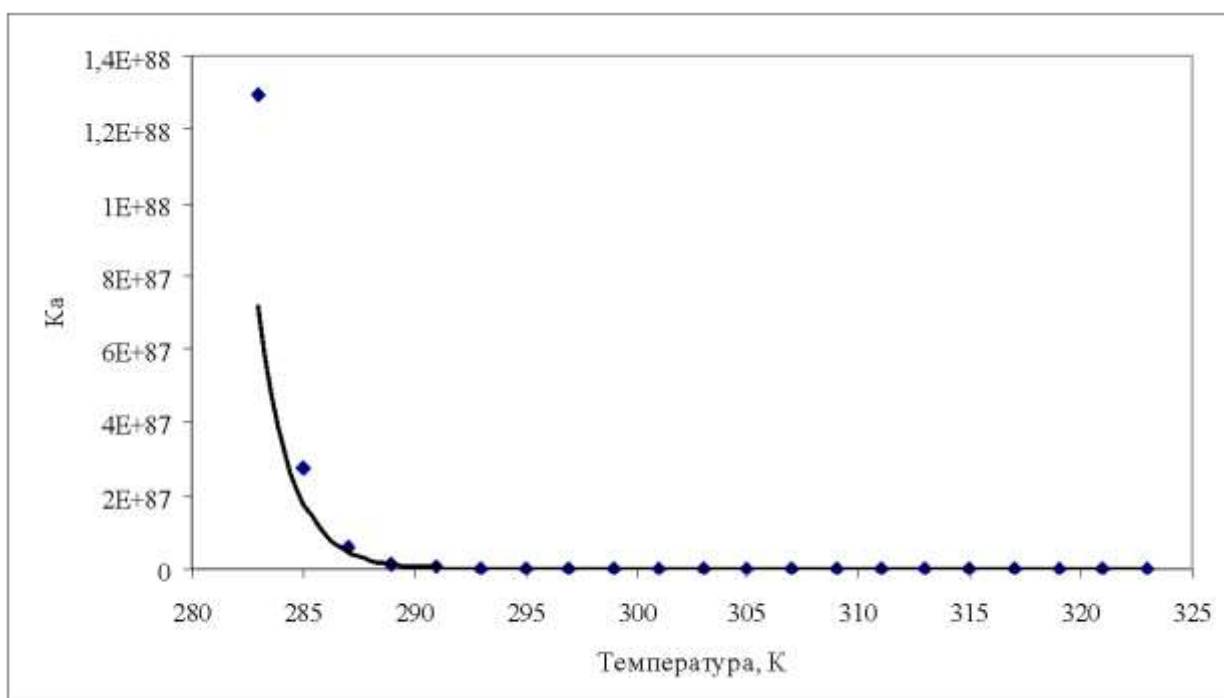


Рисунок 4.8 – Залежність константи рівноваги від температури при утворенні сполуки  $\text{Ni}(\text{OH})_2$ .

Оскільки для процесу флотоекстракції нікелю оптимальним є рН 9, то утворений сублат матиме формулу  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  незалежно від типу використаного збирача.

В діапазоні температур 283 – 323 К, значення  $\Delta G^0_{\text{утв}} < 0$ . Можна зробити висновок, що реакція утворення  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  протікає самочинно (рисунки 4.7).

Зі зростанням температури від 283 К до 323 К значення константи рівноваги реакції утворення сублату міді зменшується, що свідчить про зростання ймовірності проходження зворотної реакції (рисунки 4.8). Константа рівноваги змінюється залежно від температури згідно зі співвідношенням (точність  $R^2 = 0,9987$ ):

$$K_a = 6 \cdot 10^{171} \cdot e^{-0,6828 \cdot T} \quad (4.23)$$

## 5 ПРИНЦИПОВА ТЕХНОЛОГІЧНА СХЕМА ОЧИЩЕННЯ СТИЧНИХ ВОД ВІД ІОНІВ ВАЖКИХ МЕТАЛІВ

Схему очищення стічних вод від важких металів методом флотоекстракції надано на рисунку 5.1

Стична вода поступає у бак-усереднювач 1, звідки насосом 2 подається у реактор 3. Далі вода подається у бак з мішалкою 4. Після попереднього приготування в апарат 4 дозатором 8 подається розчин кислоти або лугу для корегування рН. Найбільше значення ступеню вилучення важких металів флотоекстракцією досягається при рН – 7 – 9. Дозатором 9 розчин ПАР поступає в бак 4, де відбувається інтенсивне перемішування забрудненої води з реагентами.



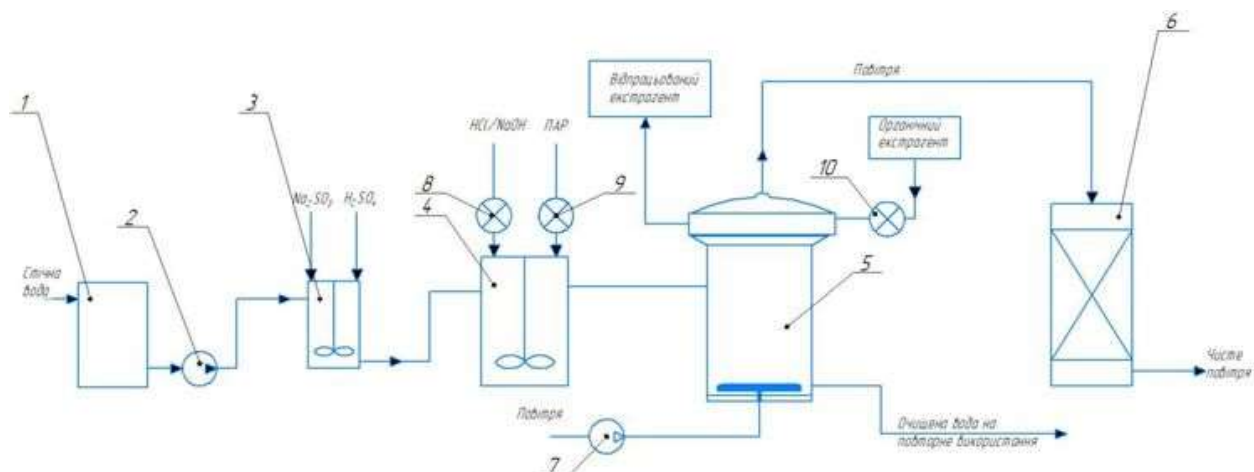


Рисунок 5.1 1 – бак-усереднювач; 2 – насос; 3 – реактор-відновлювач; 4 – бак-змішувач; 5 – флотоекстракційна колона; 6 – адсорбційний фільтр; 7 – компресор; 8, 9, 10 – дозатори.

В якості ПАР можна використати пальмітат натрію для більш повного видалення іонів важких металів. Витрати та співвідношення реагентів керуються і підтримуються автоматичними датчиками. Далі вода подається у флотоекстракційну колону 5, де з води видаляються іони  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ . Сюди ж у верхню частину апарата додається екстрагент з дозатора 10. Компресором 7 у нижню частину флотоекстракційної колони подається повітря. Газ піднімається у вигляді бульбашок, які захоплюють гідрофобні сублати і виносять їх в органічну фазу. Тривалість флотоекстракції становить 20 хв.

Після процесу флотоекстракції відпрацьований екстрагент, в якому сконцентровано сублат, відганяється та направляється на регенерацію. Регенований розчинник повертається на повторне використання для очищення води. Повітря з домішками ізоамілового спирту поступає в адсорбційний фільтр 6, де повітря очищується від парів органічної речовини.

Очищену воду спрямовують на повторне використання в технологічний цикл.

## 6 ЕКОЛОГІЗАЦІЯ ПРОЦЕСУ

У результаті очиснення води від іонів важких металів утворюється екстракт, який можна використовувати, як екстрагент у подальшому процесі флотоекстракції у виробництві.

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 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.

Для того, щоб уникнути поптряплення шкідливих парів екстрагенту у повітря можна встановлювати над опаратом захисний зонд.

## 7 ЕКОНОМІЧНІ РОЗРАХУНКИ – РОЗРОБКА СТАРТАП ПРОЕКТУ

### 7.1 Загальна характеристика розробки

Бізнес-ідея: спосіб очищення стічних вод від іонів важких металів.

На сучасному етапі розроблено і впроваджено технології очищення стічних вод від іонів важких металів, які передбачають їх деструкцію або вилучення: коагуляція і флокуляція, флотація, окиснення тощо. Вони відрізняються між собою апаратурним оформленням, економічністю, екологічністю та ефективністю. При правильному комбінуванні даних методів можна досягати високих ступенів очищення стічних вод. Однак у деяких випадках ці технології є незадовільними при вирішенні певних специфічних промислових проблем для окремих виробництв. Очищені вище згаданими 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, оскільки має ряд переваг: простота апаратурного оформлення та легкість контролю, висока ефективність розділення, використання реагентів (екстрагент, ПАР) в малих кількостях, можливість проведення аналізу органічної фази та вилучення з неї цінних компонентів тощо. 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 поллютанту в екстрагенті. Флотоекстракція – це перспективний спосіб очищення стоків, які містять іони важких металів

Для проведення процесу розроблено лабораторну установку: використано скляну циліндричну колонку. Параметри колонки: об'єм – 300 см<sup>3</sup>, 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, яка б задовольнила потребу очищення стічних вод, які містять іони важких металів, що утворюються на гальванічних підприємствах, текстильних, целюлозно-паперових, харчових виробництвах та інших підприємствах з метою одержання очищеної технічної води для економії витрат.

Суб'єкт замовлення – наукова лабораторія кафедри технології неорганічних речовин, водоочищення та загальної хімічної технології НТУУ «КПІ імені Ігоря Сікорського».

Об'єкт дослідження – порівняльний аналіз методів очищення стічних вод від важких металів.

Місце розробки у інноваційному ланцюжку цінності – ідея на стадії дослідження.

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 важкі метали: фарбувально-оздоблювальні, текстильні, харчові, целюлозно-паперові підприємства.

Ринком збуту є українські державні та приватні підприємства; в перспективі – вихід на міжнародний ринок. У гальванічній галузі функціоную велика кількість підприємств. Майже всі вони є приватизованими, а ті що є у державній властності, становлять близько 10%.

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.

## 7.2 Аналіз зовнішнього та внутрішнього середовища стартапу

Результати аналізу зовнішнього та внутрішнього середовища використання методу флотоекстракції зведено до таблиці 7.1.

Таблиця 7.1 – Загрози і можливості зовнішнього та внутрішнього середовища

Внутрішнє середовище	
Можливості	Загрози
1	2
Споживачі	
В середньому витрачається близько 100-225 дм <sup>3</sup> води на промивку 1 деталі. Враховуючи щорічне виробництво 40 млн одиниць, викид стічних вод, що витрачаються, може скласти 4-8 млрд м <sup>3</sup> /рік. Впровадження методу флотоекстракції дозволяє підібрати найкращі параметри для вилучення різних форм іонів важких металів. Ставка податку за скид шкідливих речовин, зокрема важких металів у водні об'єкти становить 644,6 грн за 1 м <sup>3</sup> .	В процесі виробництва можуть утворюватися комплексні сполуки, які неможливо буде вилучати селективно, наприклад жиророзчинні/спирторозчинні, аніонні/катіонні,

## Продовження таблиці 7.1

1	2
Конкуренти	
Метод флотоекстракції є методом доочищення та концентрування забруднень, він добре працює для очищення стічних вод від іонів важких металів, концентрація яких від 5 до 200 мг/дм <sup>3</sup> .	Альтернативні методи, такі як метод пінної флотації та вакуумної флотації розраховані на концентрації забрудників 2-5тис. мг/дм <sup>3</sup> та 250-300 мг/дм <sup>3</sup> відповідно.
Посередники	
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 <sup>3</sup> ).	Застарілі закони і стандарти на якість води, 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 промислових виробництв, що призведе до відповідного збільшення виробництва, що в свою чергу збільшить об'єми та різноманітність поллютантів у стічних водах (ГДК = 0,05-0,5 мг/дм <sup>3</sup> ).	Відсутність зацікавленості вітчизняним продуктом призведе до сповільнення розвитку і зменшення об'ємів виробництва гальванічних підприємств

Закінчення таблиці 7.1

1	2
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.
Географія	
У великих містах зосереджуються різні промисловості, стічні води яких потребують ретельного очищення, оскільки в межах міста легше відслідкувати забруднення важкими металами	Якщо промислові 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 важких металів, які не піддаються традиційним методам очищення	Відкриття нових методів очищення стічних вод важких металів, або винайдення нових сполук, які неможливо буде вилучити даним способом може зробити флотоекстракцію неактуальним методом для потреб підприємств.

Таблиця 7.2 – 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
Економічність	0,1	5	4	4
Простота конструкції	0,2	5	4	3
Можливість вилучення цінних компонентів	0,1	5	4	4

Таблиця 7.3 – 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	$5 \cdot 0,1 = 0,5$	$5 \cdot 0,1 = 0,5$	$4 \cdot 0,1 = 0,4$
Економічність	0,1	$5 \cdot 0,1 = 0,5$	$4 \cdot 0,1 = 0,4$	$4 \cdot 0,1 = 0,4$
Простота конструкції	0,2	$5 \cdot 0,2 = 1$	$4 \cdot 0,2 = 0,8$	$3 \cdot 0,2 = 0,6$
Можливість вилучення цінних компонентів	0,1	$5 \cdot 0,1 = 0,5$	$4 \cdot 0,1 = 0,4$	$4 \cdot 0,1 = 0,4$



За даними таблиці 7.3 будемо графік для визначення характеристик, які є ключовими для успішної реалізації бізнес-ідеї (рисунок 7.1).

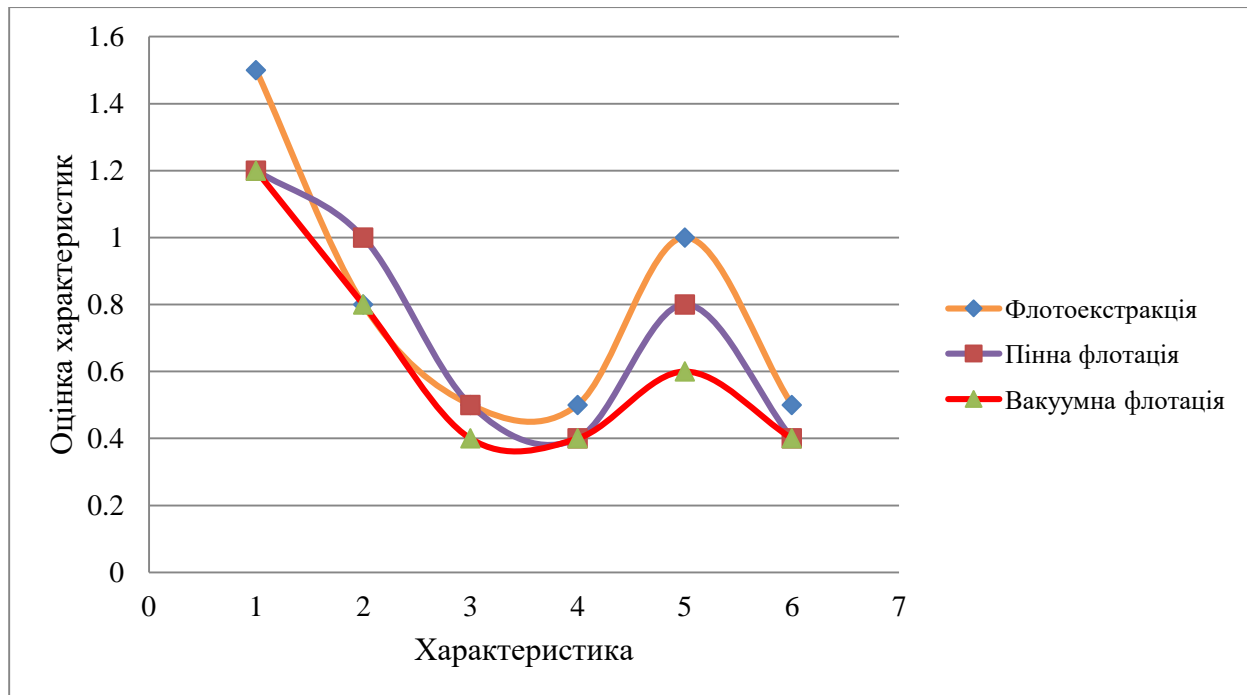


Рисунок 7.1 – Графік порівняння конкурентних переваг нашого методу з конкурентами.

Згідно з отриманими результатами ключовими факторами успіху даного проекту є простота конструкції, економічність, можливість вилучення цінних компонентів та ефективність очищення стоків – ступінь видалення проаналізованих важких металів 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.

Отже, флотоекстракційний метод немає конкурентів за простотою конструкції, економічністю, можливістю вилучення цінних компонентів та ефективністю і потребує уваги за кількістю реагентів і вдосконалення методу.

### 7.3 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 7.4).

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

Таблиця 7.4 – Формування питань для перевірки потреб споживачів

Категорія клієнтів	Питання для перевірки потреб
Гальванічні, фармацевтичні, фарбувально- оздоблювальні підприємства	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. Які об'єми стічних вод утворюються на Вашому виробництві?</li> <li>2. Які вимоги до стічних вод Вашого підприємства?</li> <li>3. До якого ступеня очищення стічних вод Ви прагнете?</li> <li>4. Яку суму податку за скид стічних вод Ви сплачуєте щороку?</li> <li>5. Чи прагнете Ви повертати стічні води в цикл?</li> <li>6. Чи хотіли б Ви бути впевненими, що Ваші стічні води відповідають вимогам ДСанПіН?</li> </ol>

За отриманими матеріалами опитування розроблено паспорт клієнта, який наведено в таблиці 7.5.

Таблиця 7.5 – Паспорт клієнта

Форма власності	Державне, приватне
КВЕД	C13 Виробництво гальванічних елементів (електричних акумуляторів і первинних елементів)
За потужністю	Великі, середні
За масштабом виробництва	Серійні, масові
За рівнем спеціалізації	Багатопрофільні
За ресурсами, що споживаються	Працемісткі, капіталомісткі
За чисельністю персоналу	Середні, великі
За сферою діяльності	Виробничі
За приналежністю капіталу і контролю	Національні
За географічним розташуванням	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 або зі складними виробничими циклами
За роботою протягом року	Позасезонні

#### 7.4 Обчислення собівартості виконання НДР

Під час розрахунку вартості матеріалів та реактивів було враховано їх кількість та прейскурантну ціну. Результати обчислень наведено у таблиці 7.6.

Таблиця 7.6 – 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
Каприлат Натрію ( $C_{15}H_{31}COONa$ )	ТУ 17804-49-8	кг	0,01	400	4
Лаурат калію ( $C_{11}H_{23}COOK$ )	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 <sup>3</sup>	10	21,756	217,6
Азот (газ)	ГОСТ 9293-74	дм <sup>3</sup>	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 7.7.

Таблиця 7.7 – Розрахунок собівартості електроенергії

Найменування струмоприймача	Час роботи, год	Потужність, кВт	Вартість, грн/(кВт·год)	Сума, грн/4 місяці
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

*Розрахунок адміністративно-управлінських витрат.* Адміністративно-управлінські витрати (АУВ) – витрати на утримання апарату управління та його обслуговування. Враховано в цьому пункті:

- заробітна плата охорони:  $4 \cdot 5000 = 20000$  грн./місяць;
- заробітна плата адміністративно-управлінського персоналу – 20000 грн./місяць;
- витрати та на утримання й поточний ремонт будівель – 1000 грн./місяць;
- інші витрати – 3000 грн./місяць.

Враховуючи сумарні витрати за один місяць:

$$АУВ_{\text{міс}} = 20000 + 20000 + 1000 + 3000 = 44000 \text{ грн./місяць.}$$

Оскільки у корпусі працює 15 робочих відділів, розділимо порівну отриману суму на кожний відділ. АУВ за один місяць на один відділ будуть становити:

$$АУВ_{\text{міс}} = \frac{44000}{15} = 2933,4 \frac{\text{грн}}{\text{місяць}}.$$

Адміністративно-управлінські витрати за 1 день виконання НДР:

$$АУВ_{\text{ден}} = \frac{2933,4}{30 \cdot \frac{6}{7}} = 114,2 \frac{\text{грн}}{\text{день}}.$$

Щогодинні адміністративно-управлінські витрати:

$$АУВ_{\text{год}} = \frac{114,2}{8} = 14,3 \frac{\text{грн}}{\text{год}}.$$

Тривалість періоду проведення НДР – 520 робочих годин. Отже, за цей час, адміністративно-управлінські витрати складуть:

$$АУВ_{\text{заг}} = 14,3 \cdot 520 = 7436 \text{ грн.}$$

*Заробітна плата виконавців НДР.* НДР проводила група кваліфікованих спеціалістів (таблиця 7.8).

Таблиця 7.8 – 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, аналізи результатів, оформлення звіту
Лаборант	Придбання матеріалів та реактивів, підготовка установок і приладів до роботи, проведення дослідів
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 7.9.

Таблиця 7.9 – 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	4	5	3	–	–	12
Експериментальний	3	10	14	–	–	27
Заключний	4	4	–	2	1	11
Всього	11	19	17	2	1	50

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

Таблиця 7.10 – Розрахунок фонду заробітної плати виконавців НДР

Виконавець	Місячний оклад, грн	Кількість відпрацьованих днів	Сума, грн
Старший науковий співробітник	12000	11	6000
Інженер	7000	19	6045,5
Лаборант	6000	17	4640
Консультант з економічної частини	12000	2	1090,9
Консультант з охорони праці	12000	1	545,5
Всього			18321,9
ФОП			22352,7

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 7.11.

Таблиця 7.11 – 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	50000	50000	15	7500
pH-метр	pH-150 МИ	1	10000	10000	15	1500
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 <sup>3</sup>	1-25-2	5	20	100	100	100
100 см <sup>3</sup>	2А-100-2	10	30	300		300
200 см <sup>3</sup>	2А-200-2	3	43	129		129
500 см <sup>3</sup>	2А-500-2	4	55	220		220
1000 см <sup>3</sup>	2А-1000-2	4	90	360		360
Лійки	1504/60	5	25	125	100	125
Груша	А-3	3	27	81	100	81
Піпетки:						
1 см <sup>3</sup>	1-1-2-1	3	23,9	71,7	100	71,7
2 см <sup>3</sup>	1-1-2-2	3	23,9	71,7		71,7
5 см <sup>3</sup>	1-1-2-5	5	28,4	142		142
10 см <sup>3</sup>	1-1-2-10	5	30	150		150
25 см <sup>3</sup>	2-2-25	4	46	184		184

Закінчення таблиці 7.11

1	2	3	4	5	6	7
Стакани:						
100 см <sup>3</sup>	В-1-100 ТХС	5	28,3	141,5	100	141,5
250 см <sup>3</sup>	В-1-250 ТХС	5	35	175		175
Циліндри:						
50 см <sup>3</sup>	Ц-1-50-2	2	33,8	67,6	100	67,6
100 см <sup>3</sup>	Ц-1-100-2	2	35	70		70
250 см <sup>3</sup>	Ц-2-250-2	2	55	110		110
Промивалки:						
250 см <sup>3</sup>	250-60-140	1	30	30	100	30
500 см <sup>3</sup>	500-75-180	1	45	45		45
Шпатель	25-Ш-2	2	22	44	100	44
Маркер	Permanent 2,5мм CENTROPEN	1	25	25	100	25
Підсумкова вартість				136142,5		21167,5
Неврахо ване обладна ння 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 7.12.

Таблиця 7.12 – Зведений кошторис вартості НДР

Елементи	Сума, грн/4 місяці
АУВ	7436
Матеріали та реактиви	715,4
ЗП з нарахуванням	22352,7
Електроенергія	152,4
Обладнання та прилади	8417,26
Разом	39073,8

### 7.5 Розрахунок ціни інноваційної пропозиції на ринку

Ціноутворення – це процес обґрунтування, затвердження та перегляду цін і тарифів, визначення їх рівня, співвідношення та структури.

Ціна, яку було встановлено для нашого методу становить 85000 грн.

Порівняємо ціну за різними методами ціноутворення на ринку.

Витратний метод.

$$Ц = С + П, \quad (7.1)$$

де Ц – ціна одиниці товару, грн; С – собівартість одиниці товару, грн; П – величина прибутку, яку хоче підприємство отримати від реалізації одиниці товару, грн.

Річна собівартість:

$$С = \text{ОБЗ} + А + \text{АУВ} = 22352,7 + 715,4 + 152,4 + 8417,26 + 7436 = 39073,8 \text{ грн.}$$

Очікуваний прибуток з одиниці продукції становить 40250 грн.

Отже, за витратним методом прогнозована ціна продукту становитиме:

$$Ц = С + П = 39073,8 + 40250 = 79323,8 \text{ грн/од.}$$

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.

$$\Pi = \Pi - C; \quad (7.2)$$

$$\Pi = C, \Pi = 0.$$

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

$$\Pi = \Pi_{\text{од}} \cdot B - (A + \text{ФОП} + \text{ОбФ}) \quad (7.3)$$

ОбФ = 867,8 грн/рік; ФОП = 22352,7 грн/рік; А = 8417,26 грн/рік.

Нехай  $\Pi = x$ , тоді:

$$x - (8417,26 + 24399,3 + 867,8) = 0$$

$$x = 31637,8 \text{ грн/од.}$$

Отже, для того, щоб  $\Pi = 0$ , необхідно понизити ціну до 31637,8 грн/од.

Параметричний метод. Для встановлення ціни за параметричним методом, що враховує вагомість якісних параметрів товару і оцінку цих параметрів споживачем, використаємо бальну оцінку, яка розрахована раніше в методі Шонфільда (таблиця 8.3).

$$\Pi_1 = \Pi_2 \cdot (B_1/B_2), \quad (7.4)$$

де  $\Pi_1$  – ціна нашого продукту, грн;  $\Pi_2$  – ціна пінна флотація, грн;  $B_1$  – балова оцінка нашого методу;  $B_2$  – балова оцінка методу пінної флотації.

$$\Pi_1 = 75\,000 \cdot (4,8/4,3) = 83720,9 \text{ грн.}$$

Отже, виходячи з розрахунків усіх методів формування ціни на ринку, можна зробити висновок, що ціна, яку ми встановили (85 000 грн) є обґрунтованою, що дозволить бути конкурентоспроможним на ринку.

## 8 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.

### 8.1 Охорона праці

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

#### 8.1.1.1 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 8.1 – Санітарні норми параметрів мікроклімату в лабораторії

Період року	Температура, °С		Відносна вологість, %		Швидкість руху повітря, м/с	
	Оптимальна	Фактична	Оптимальна	Фактична	Оптимальна	Фактична
Холодний	21-23	18	40-60	50	0,2	0,1
Теплий	22-24	24	40-60	50	0,2	0,2

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

З таблиці 8.1 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 8.2 – Коротка санітарна характеристика лабораторії №100 кафедри ТНР

Назва лабораторії	Шкідливі речовини, що виділяються, причини їх виникнення	Група шкідливої речовини, характеристика шкідливого впливу	ГДК шкідливих речовин у повітрі робочої зони,	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 СН 2.09.04.87
-------------------	--	--	---	---------------------------------------	--	------------------------------	---	---------------------------------------	--

Хіміко-технологічний факультет, кафедра ТНР, В та ЗХТ, лабораторія №100	Ізоаміловий спирт, октанол	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.

#### 8.1.1.2 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 8.3. В лабораторії передбачено бокове природне освітлення (3 вікна розміром 2х2), штучне освітлення та суміщене. Норми освітлення і фактичні значення приведені в таблиці 8.3.

Таблиця 8.3 – Характеристика освітлення

Найменування			Освітленість при штучному освітленні	КПО при	КПО при
--------------	--	--	--------------------------------------	---------	---------

приміщення	Характер зорової праці	Розряд зорової роботи	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.

#### 8.1.1.3 Виробничий шум

В приміщенні наявні наступні джерела шуму: спектрофотометр Portlab, Specord 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).

#### 8.1.1.4 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:

$$I_l = \frac{U_l}{R_l} \cdot 10^3, \text{мА} \quad (8.1)$$

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

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

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

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:

$$I_l = \frac{U_\phi}{R_l + R_o} \cdot 10^3, \text{мА} \quad (8.2)$$

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

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

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

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

При цьому напруга дотику дорівнює:

$$U_d = I_l \cdot R_l = 0,1098 \cdot 2000 = 219,6 \text{В} \quad (8.3)$$

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 застосовуються 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.

## 8.2 Безпека в надзвичайних ситуаціях

### 8.2.1 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 8.4).

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: Казначесв Олександр Сергійович

Дата заповнення: 28.11.2020 р.

Таблиця 8.4 – 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 <sup>3</sup> : Спирти: IV клас небезпеки: 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 -швидкість руху повітря , м/с -відносна вологість повітря ,%	20-22  0,1-0,2  40-60	20  0,1  60	—  —  —	1  0,2  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 8.4 робочі умови вважаються шкідливими. У відповідних параграфах розділу викладені заходи з охорони праці та пропозиції щодо раціоналізації робочого місця дослідника.

### 8.2.2 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 завідуючого 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.

### 8.2.3 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 захищено 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 м<sup>3</sup>;
- 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-вимірювальні 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 8.5 – 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		T3	ПА	ОУ-5	В	І	ІІІ
	Папір	Тв.	Г	170	230	100	T6	ПА	Вода, ВП-1			
	Дере-вина	Тв.	Г	270	300	330-350	T3	ПА	ВПП-4, ВП-1			

#### 8.2.4 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 вогненебезпечними 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  $t_3 = 2$  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 КПП 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,

$$t_{укр} = t_{зуп} + t_{руху} + t_3 ;$$

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

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

Досліджено закономірності вилучення іонів  $\text{Ni}^{2+}$  та  $\text{Cu}^{2+}$  в інтервалі концентрацій від 20-250 мг/дм<sup>3</sup> у водних розчинах методом флотоекстракції та виявлено наступні закономірності: в системах  $\text{Ni}^{2+}$  -  $\text{C}_7\text{H}_{15}\text{COONa}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  -  $\text{C}_{11}\text{H}_{23}\text{COOK}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  -  $\text{C}_{15}\text{H}_{31}\text{COOK}$  слід проводити процес при молярному співвідношенні  $\text{Ni}^{2+}$ : ПАР = 1 : 2, рН 9, швидкість подачі газу – 40 см<sup>3</sup>/хв, тривалість процесу – 20 хвилин; в системах  $\text{Cu}^{2+}$  -  $\text{C}_7\text{H}_{15}\text{COONa}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  -  $\text{C}_{11}\text{H}_{23}\text{COOK}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  -  $\text{C}_{15}\text{H}_{31}\text{COOK}$  процес необхідно проводити при молярному співвідношенні  $\text{Cu}^{2+}$ : ПАР = 1 : 1,5, рН 5, швидкість подачі газу – 40 см<sup>3</sup>/хв, тривалість процесу – 15 хвилин.

Об'єм органічної фази для флотоекстракційної колонки внутрішнім діаметром 25 мм – 5 см<sup>3</sup>.

Проведені термодинамічні розрахунки процесів утворення сублатів міді та нікелю. Розраховано значення змін енергій Гіббса ( $\Delta G_{\text{утв}}$ ) і констант рівноваги ( $k_{\text{рівн}}$ ) від температури. У випадку сублатів міді, в інтервалі температур 283 К – 323 К  $\Delta G_{\text{утв}} > 0$ ,  $k_{\text{рівн}} \rightarrow 0$ . Це свідчить про те, що сублати міді, відразу після утворення, виносяться з реакційного середовища. У випадку сублатів нікелю, в інтервалі температур 283 К – 323 К  $\Delta G_{\text{утв}} < 0$ ,  $k_{\text{рівн}} \rightarrow \infty$ . Можна зробити висновок, що реакція утворення сублату нікелю є необоротною і в водному розчині сублати нікелю являють собою молекули  $\text{Ni}(\text{OH})_2$ .

Розроблено стартап проект, де було розглянуто бізнес-ідею – розробка технології очищення стічних вод від важких металів для гальванічних, фармацевтичних, фарбувально-оздоблювальних, целюлозно-паперових

підприємств. 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. Левина Э.Н. Общая токсикология металлов. – Л.: Медицина, 1972. – 184 с.
2. Запольский, А.К. Основы екології: Підручник / А.К. Запольский, А.І. Салюк// за ред. К.М.Ситника. – К.: Вища школа, 2001. – 358с.
3. Фельдштейн Г.Н. Современные технологии очистки промышленных сточных вод от ионов тяжелых металлов / Г.Н. Фельдштейн, Е.Н. Анопольский, К.Л. Прокопьев, С.Е. Олиферук, А.П. Романенко // Сантехника. Отопление. Кондиционирование. 2006. - No 12. — С. 20-21.
4. Kozlowski C. Separation of zinc and cadmium ions from aqueous chloride solutions by ion flotation and liquid membranes / Kozlowski C., Ulewicz M., Walkowiak W. //Physicochem. Probl. Miner. Process. – 2000. – Vol. 34 – С. 141–151. –Бібліогр.: с. 151
5. Хабарова, Е.И. Экология в таблицах. Справочное пособие. / Е.И. Хабарова, С.А. Панова // М., Дрофа, 1999.
6. Себба, Ф. Ионная флотация / Ф. Себба. – М.: Metallurgia, 1965. – 170с.
7. Гольман, А.М. Ионная флотация / А.М. Гольман. – М.: Недра, 1982. – 144с.
8. Воронин, Н.Н. Пенная флотоэкстракция тяжелых металлов из растворов / Н.Н. Воронин, В.Д. Демидов, А.Е. Черкасов, И.П. Антонова. // Журнал прикладной химии. – 1992. – Т. 65, №9. – С.2005 – 2012.
9. Воронин, Н.Н. Применение процесса пенной флотоэкстракции для извлечения меди из растворов / Н.Н. Воронин, В.Д. Демидов, А.Е. Черкасов. // Цветные металлы. – 1990. – №8. – С.100 – 105.
10. Воронин, Н.Н. Комбинированная флотационно-экстракционная технология переработки растоворов / Н.Н. Воронин, В.Д. Демидов, А.Е. Черкасов. // Цветные металлы. – 1995. – №10. – С. 64–67.
11. Clake, A.N. Foam Flotation, Theory and Applications / A.N. Clake, D.J. Wilson // Dekker, New York, 1983 (Chapter 6).

12. Womack, J.A. Removal of Safranin from Aqueous Solution by Using Adsorptive Bubble Separation Techniques / J.A. Womack, J.C. Lichter, D.J. Wilson // Sep. Sci. Technol. 17, 1982, p. 897.
13. Kim Y-S. Determination of zinc and lead in water samples by solvent sublation using ion pairing of metal-naphthoate complexes and tetra-n-butylammonium ion / Kim Y-S., Choi Y-S., Lee W., Lee Y-I. // Bulletin of the Korean Chemical Society . – 2001– C. 821-826.
14. Jurkiewicz K. The removal of zinc from solutions by foam separation. I. Foam separation of complex zinc anions / Jurkiewicz K. // Int. J. Miner. Process. – 1990. –Vol. 28 – C. 173–187. – Бібліогр.: с. 186-187
15. Концевой, А.Л. Методология научных исследований: Метод. вказівки до проведения компьютерных і практичних занять з дисципліни/ Уклад.: А.Л.Концевой, І.М.Астрелін, С.А.Концевой. // К.:НТУУ «КПІ», 2006.- 80с.
16. Синькова, Л.А. Флотационное разделение ионов железа и цинка / Л. А. Синькова, Ю. Ф. Синьков // Вісник ОНУ, 2004, ТОМ 9, № 2-3, с.75
17. Karger, K.L. Adsorptive Bubble Separation Techniques, / K.L. Karger // in: R. Lemlich (Ed.), Academic Press, New York, 1972, p. 142.
18. Лобачева О. Л. Флотоэкстракция в водно-солевых системах, содержащих поверхностно-активное вещество / Лобачева О. Л., Шигапова К. А. // III Научная сессия УНЦХ СПбГУ. – 2004. – С. 181
19. Берлинский И. В. Свойства гидроксосоединений редкоземельных металлов в разбавленных водных растворах / Берлинский И. В. // «Проблемы науки» // European research. No3 – 2015. – С. 6-8.
20. Kim Y-S. The removal of zinc from solutions by foam separation. I. Foam separation of complex zinc anions / Kim Y-S., Shin J-H., Choi Y-S., Lee W. // Bulletin of the Korean Chemical Society . – 2002. – Vol. 24 – C. 1775–1780.
21. Kim Y-S. Determination of zinc and lead in water samples by solvent sublation using ion pairing of metal-naphthoate complexes and tetra-n-butylammonium ion / Kim Y-S., Choi Y-S., Lee W., Lee Y-I. // Bulletin of the Korean Chemical Society . – 2001.

– С. 821-826.

- 22.18. Jurkiewicz K. The removal of zinc from solutions by foam separation. I. Foamseparation of complex zinc anions / Jurkiewicz K. // Int. J. Miner. Process. – 1990. – Vol. 28 – С. 173–187. – Бібліогр.: с. 186-187
- 23.19. Cheng Q. Solvent sublation using dithizone as a ligand for determination of trace elements in water samples / Cheng Q., Dong H. // Microchimica Acta. – 2005. – Vol. 150 – С. 59–65. – Бібліогр.: с. 65.
24. Перлова, О.В. 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. Том1."Сучасні проблеми хімічної технології неорганічних речовин": Міжнародна науково-технічна конференція. – Одеса: Астропринт –2001. – С.119–122.
25. Воронин, Н.Н. Некоторые закономерности флотации гидроксидов тяжелых металлов //Цветные металлы / Н.Н. Воронин, Л.А. Ворончихина. – 1991. – №7. – С.61– 62.
26. Скрылев, Л.Д. Флотационная очистка сточных вод гальванических производств //Химия и технология воды. / Л.Д. Скрылев, Т.Л. Скрылева, Г.Н. Колтыкова. – 1997. – Т.19. – №5. – С. 516–523.
27. Зубарев, М.П. Технология очистки сточных вод гальванического производства от ионов тяжелых металлов / М.П. Зубарев, Г.И. Зубарева, Л.И. Торопов, Л.П. Костин // Известия вузов. Цветная металлургия. – 1999. – №6. – С. 13–15.
28. Радушев, А.В. Комбинированный (осаждение-флотация) метод очистки промышленных сточных вод от ионов тяжелых металлов / А.В. Радушев, Г.В. Чернова //Химическая промышленность. – 2000. – №3. – С.182–184.

29. Glenn Bryson, B. Solvent sublation for waste minimization in a process water stream – a pilot scale study / B. Glenn Bryson, K. T. Valsaraj //Journal of Hazardous Materials. – 2001. – Vol.82. – P. 65–75.
30. Обушенко Т.І. Флотоекстракція іонів нікеля і міді из сточных вод [Текст] / Т.І.Обушенко, І.М. Астрелін, Н.М. Толстопалова, О.Г. Зеленская, Т.Н. Соколовская //IV Укр. н.-т. конф. з технол. неорг. реч. «Сучасні проблеми технологіїнеорганічних речовин» з міжнародною участю Київ, НТУУ «КПІ», 2008 р. – К.:НТУУ «КПІ», 2008. Бібліогр.: в кінці тез. – С. 286.
31. Обушенко, Т.І. Дослідження флотоекстракційного вилучення міді зі стічних вод / Т.І. Обушенко, І.М. Астрелін, Н.М. Толстопалова, Ю.М. Феденко, М.А. Ворожцов // Вісник національного технічного університету «Харківський політехнічний інститут». Збірник наукових праць. Тематичний випуск «Хімія, хімічна технологія та екологія». – Харків: НТУУ «ХПІ». – 2010. – №11. – 180 с. с 84 – 94.
32. 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>.
33. 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](http://www.iopan.gda.pl/~kaczmar/bdo/spec_40.htm).
34. Оборудование. Спектрофотометр SPECORD M40 [Електронний ресурс] – Режим доступу до ресурсу: <http://gsu.by/pages/optica/nil-fotonica/index.php>.
35. 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.
36. Підлісна, О. А. Економічна частина магістерської дисертації: розроблення стартап-проекту : [Електронний ресурс] : навчальний посібник для студентів спеціальності 151 «Автоматизація та комп'ютерно-інтегровані технології» та спеціальності 161 «Хімічні технології та інженерія» / О. А. Підлісна, Ю. В.



Тюленєва ; Київ : КПІ ім. Ігоря Сікорського, 2019. – 32 с. –  
<https://ela.kpi.ua/handle/123456789/28629>.

## Додаток А

## Лаурат натрію

Лаурат натрію – аніоноактивна поверхнево-активна речовина, сіль жирної лауринової кислоти з хімічною формулою  $C_{11}H_{23}COONa$ . Біла тверда порошкоподібна речовина. ГДК водних об'єктів, рибо-господарських об'єктів складає 0,5 мг/дм<sup>3</sup>.

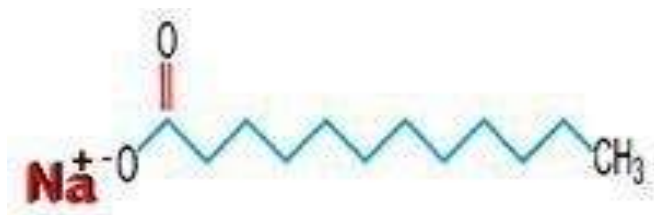


Рисунок А.1 – Лаурат натрію

Таблиця А.1 – Властивості лаурата натрію

Молярна маса	222 г/ <a href="#">моль</a>
Густина при 20 °С	1,102 г/см <sup>3</sup>
Т <sub>плав</sub>	206 °С

## Додаток Б

## Каприлат натрію

Каприлат натрію (натрій октаноат)  $C_7H_{15}COONa$  – аніоноактивна поверхнево-активна речовина, натрієва сіль жирної каприлової кислоти, білий кристалічний порошок. ГДК водних об'єктів рибо-господарських об'єктів складає  $0,5 \text{ мг/дм}^3$ .

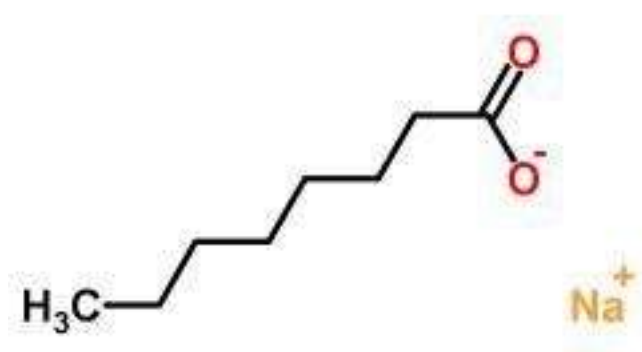


Рисунок Б.1 – Каприлат натрію

Таблиця Б.1 – Властивості додецилсульфату натрію.

Молярна маса	166,2 г/ <a href="#">моль</a>
Густина при 20 °C	1,14 г/см <sup>3</sup>
T <sub>плав</sub>	225 °C

## Додаток В

## Ізоаміловий спирт

Ізоаміловий спирт (3-метил-бутанол-1; Isoamylalcohol) — одноатомний спирт з хімічною формулою  $(\text{CH}_3)_2\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$ . В'язка прозора рідина з різким неприємним запахом. Температура кипіння  $132,1^\circ\text{C}$ , густина –  $0,814 \text{ г/см}^3$  при  $20^\circ\text{C}$ . Властивості спирту представлено в таблиці А.1.

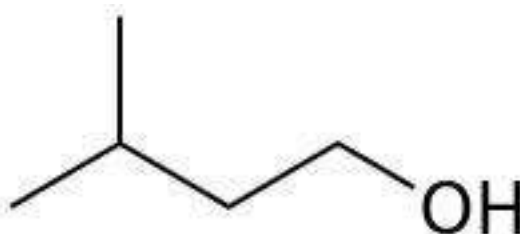


Рисунок В.1 – Ізоаміловий спирт

Таблиця В.1 – Властивості ізоамілового спирту

<a href="#">Молекулярна формула</a>	$\text{C}_5\text{H}_{12}\text{O}$
<a href="#">Молярна маса</a>	88,148 г/моль
Зовнішній вигляд	прозора, безбарвна рідина
<a href="#">Густина</a>	$0,814 \text{ г/см}^3$ при $20^\circ\text{C}$
$T_{\text{плав}}$	$-117,2^\circ\text{C}$
$T_{\text{кип}}$	$131,1^\circ\text{C}$
<a href="#">Розчинність(вода)</a>	28 г/л
<a href="#">Розчинність</a>	добре розчина в <a href="#">ацетоні</a> , <a href="#">диетиловому ефірі</a> , <a href="#">етанолі</a>
<a href="#">В'язкість</a>	$3,692 \text{ мПа}\cdot\text{с}$