

**НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ УКРАЇНИ
«КИЇВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ»**

Хіміко-технологічний факультет

Кафедра технології неорганічних речовин та загальної хімічної технології

«На правах рукопису»
УДК _____

«До захисту допущено»

В.о. завідувача кафедри
_____ Н.М. Толстопалова
(підпис) (ініціали, прізвище)

“ ____ ” червня 2015 р.

Магістерська дисертація

на здобуття ступеня магістра

зі спеціальності 8 .05130101 Хімічні технології неорганічних речовин

на тему: Флотоекстракційне вилучення барвників зі стічних вод _____

Виконала: студентка 2 курсу, групи ХН-32 м

Кулеша Ольга Юріївна _____ (підпис)
(прізвище, ім'я, по батькові)

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

Консультант Охорона праці та безпека в надзвичайних ситуаціях

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

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

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

Студент _____ (підпис)

Київ – 2015 року

**Національний технічний університет України
«Київський політехнічний інститут»**

Факультет хіміко-технологічний
(повна назва)

Кафедра технології неорганічних речовин та загальної хімічної технології
(повна назва)

Рівень вищої освіти – другий (магістерський)

Спеціальність 8.05130101 Хімічні технології неорганічних речовин
(код і назва)

ЗАТВЕРДЖУЮ

В.о. завідувача кафедри

_____ Н.М. Толстопалова
(підпис) (ініціали, прізвище)

«___» червня 2015 р.

**ЗАВДАННЯ
на магістерську дисертацію студенту**

Кулеші Ользі Юріївні
(прізвище, ім'я, по батькові)

1. Тема дисертації Флотоекстракційне вилучення барвників зі стічних вод _____
науковий керівник дисертації Обушенко Тетяна Іванівна,
(прізвище, ім'я, по батькові, науковий ступінь, вчене звання)
затверджені наказом по університету від «09» квітня 2015 р. № 858-с _____
2. Термін подання студентом дисертації 15 червня 2015 _____
3. Об'єкт дослідження модельні зразки стічних вод, забруднених барвником, характерним для текстильної та хімічної промисловості. _____
4. Предмет дослідження механізм і закономірності флотоекстракційного очищення стічних вод, забруднених барвником аніонного типу.
5. Перелік завдань, які потрібно розробити теоретичне обґрунтування вибору методу очищення стічних вод від барвників, експериментальне дослідження закономірностей флотоекстракційного процесу (визначення впливу на ступінь вилучення ключових факторів процесу), побудова композиційного плану експерименту, встановлення вигляду експериментально-статистичної моделі

процесу, визначення оптимальних умов перебігу, визначення кінетичних і термодинамічних характеристик, встановлення складу сублату.

6. Орієнтовний перелік ілюстративного матеріалу презентація: мета, завдання, предмет і об'єкт дослідження, основні методики, результати експерименту та їх математична обробка, висновки.

7. Орієнтовний перелік публікацій: три статті і чотири тези доповідей на міжнародних конференціях

8. Консультанти розділів дисертації*

Розділ	Прізвище, ініціали та посада консультанта	Підпис, дата	
		завдання видав	завдання прийняв
Охорона праці та безпека в надзвичайних ситуаціях	Полукаров Ю.О., доцент		

9. Дата видачі завдання 01 лютого 2015 р.

Календарний план

№ з/п	Назва етапів виконання магістерської дисертації	Термін виконання етапів магістерської дисертації	Примітка
1	Літературний пошук	02.02.2015 – 16.02.2015	Виконано
2	Підбір реагентів і планування експерименту	17.02.2015 – 02.03.2015	Виконано
3	Експериментальні дослідження	03.03.2015 – 20.04.2015	Виконано
4	Дослідження ІЧ-спектрів	21.04.2015 – 15.05.2015	Виконано
5	Опрацювання результатів	16.05.2015 – 25.05.2015	Виконано
6	Оформлення пояснювальної записки і презентації	26.05.2015 – 15.06.2015	Виконано

Студент

_____ (підпис)

О.Ю. Кулеша

(ініціали, прізвище)

Науковий керівник дисертації

_____ (підпис)

Т.І. Обушенко

(ініціали, прізвище)

* Консультантом не може бути зазначено наукового керівника магістерської дисертації.

РЕФЕРАТ

Пояснювальна записка: 120 с., 28 рис.; 28 табл.; 3 додатки; 69 посилань.

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

Мета дослідження: виявити закономірності та механізм процесу флотоекстракції кислотних барвників на прикладі бромфенолового синього та визначити оптимальні умови проведення процесу.

Для її реалізації необхідно виконати наступні завдання: 1) експериментально дослідити характер впливу на ступінь вилучення основних параметрів процесу; 2) побудувати композиційний план експерименту, визначити вигляд моделі залежності ступеню вилучення полютанту від трьох факторів: температури, мольного співвідношення ПАР-Барвник та тривалості перебігу процесу очищення; 3) встановити оптимальні умови перебігу процесу; 4) дослідити склад сублату; 5) провести розрахунки кінетичних і термодинамічних характеристик.

Об'єкт дослідження – модельні зразки стічних вод, забруднених барвником, характерним для текстильної та хімічної промисловості.

Предмет дослідження – механізм та закономірності флотоекстракційного очищення стічних вод, забруднених кислотним барвником.

Метод дослідження – експериментальний, включає абсорбційну спектрофотометрію у видимій і ультрафіолетовій областях.

Наукова новизна: в ході комплексного дослідження вперше встановлено механізм утворення сублату, що обґрунтовано дослідженням електронних спектрів поглинання в УФ- і видимій областях та термодинамічними розрахунками. Визначено вигляд кінетичного рівняння процесу та встановлено область його перебігу.

БАРВНИК, СТІЧНІ ВОДИ, ФЛОТОЕКСТРАКЦІЯ, ГЕКСАДЕЦИЛПРИДИНІЙ ХЛОРИД, ЕФЕКТИВНІСТЬ, ЕКСТРАГЕНТ, СУБЛАТ, СПЕКТРОФОТОМЕТРІЯ

ABSTRACT

Explanatory note: 120 pages; 24 figures; 24 tables; 3 appendixes; 69 references.

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

The objective of this research was to investigate the main principles and mechanism of acid dyes remediation from water by solvent sublation technique, using Bromphenol blue as an example.

To rich this goal the following tasks had to be completed: 1) to study the influence of the key parameters on the solvent sublation process; 2) to generate central composite orthogonal design of the experiment and to derive a mathematical model that could adequately describe the dependence of process efficiency on the following factors: temperature, HPC:BB molar ratio and the treatment duration; 3) to determine optimum conditions which could assure attaining satisfactory results; 4) to investigate the sublata composition; 5) to make thermodynamic and kinetic calculations.

Simulated effluents contaminated with dyestuff typical for textile and chemical industries are the object of this research.

The subject of the study: the main principles and mechanism of acid dye elimination from water by solvent sublation.

Throughout this research experimental method was used, including absorptive spectrophotometry in ultraviolet and visible band.

Scientific newness of this research lies in the fact that the mechanism of sublata formation process within solvent sublation of acid dye was determined for the first time. The occurrence of the complex is proved by the analysis of the electronic spectrum in UV and visible ranges and by thermodynamic parameters calculations. Kinetic equation was derived and the limiting stage was determined.

DYES, EFFLUENTS, SOLVENT SUBLATION, HEXADECYL-PYRIDIUM CHLORIDE, EFFICIENCY, SOLVENT, SUBLATA, SPECTROPHOTOMENRY

РЕФЕРАТ

Пояснительная записка 120 с., 24 рис.; 24 табл.; 3 прилож.; 69 ссыл.

Актуальность темы. Несовершенство существующих технологий очистки сточных вод, загрязненных красителями, вызывает необходимость поиска альтернативных методов. Одним из перспективных методов является технология флотоекстракции.

Цель исследования: выявить закономерности и механизм процесса флотоекстракции кислотных красителей на примере бромфенолового синего и определить оптимальные условия проведения процесса.

Для ее реализации необходимо выполнить следующие задачи: 1) экспериментально исследовать характер влияния на степень извлечения основных параметров процесса; 2) построить композиционный план эксперимента, определить вид модели зависимости степени извлечения загрязнителей от трех факторов: температуры, мольного соотношения ПАВ-Краситель и длительности течения процесса очистки; 3) установить оптимальные условия протекания процесса; 4) исследовать состав сублата; 5) провести расчеты кинетических и термодинамических характеристик.

Объект исследования – модельные образцы сточных вод, загрязненных красителем, характерным для текстильной и химической промышленности.

Предмет исследования - механизм и закономерности флотоэкстракционной очистки сточных вод, загрязненных кислотным красителем.

Метод исследования – экспериментальный, включая абсорбционную спектрофотометрию в видимой и ультрафиолетовой областях.

Научная новизна: установлен механизм образования сублата, что обоснованно исследованием электронных спектров поглощения в УФ- и видимой областях и расчетами основных термодинамических характеристик.

КРАСИТЕЛИ, СТОЧНЫЕ ВОДЫ, ФЛОТОЭКСТРАКЦИЯ, ЭФФЕКТИВНОСТЬ, ГЕКСАДЕЦИЛ ПИРИДИНИЙ ХЛОРИД, ЭКСТРАГЕНТ, СУБЛАТ, СПЕКТРОФОТОМЕТРИЯ

ЗМІСТ

	Стор.
Перелік скорочень.....	10
Вступ.....	11
1 Критичний аналіз літературних джерел та вибір напрямку досліджень ...	14
1.1 Основні джерела утворення забарвлених стічних вод	14
1.2 Існуючі методи очищення стічних вод від барвників.....	14
1.2.1 Хімічні методи.....	15
2 Об'єкт, методи та методики дослідження	40
2.1 Об'єкт дослідження	40
2.2 Методи дослідження.....	41
2.2.1 Спектрофотометричний метод аналізу.....	41
2.2.2 Потенціометричний метод	46
2.2.3 Метод термометрії	48
2.3 Методика проведення експериментальних досліджень.....	49
3 Побудова плану експерименту та розробка базової моделі процесу	51
4 Результати експериментальних досліджень та їх аналіз	55
4.1 Залежність ступеню видалення барвника від тривалості флотоекстрагування	55
4.2 Підбір ПАР. Залежність ступеню вилучення барвника від молярного співвідношення ПАР:Барвник	55
4.3 Вплив природи органічного екстрагенту на ступінь вилучення барвника	57
4.4 Вплив розміру пухирців на ступінь вилучення барвника.....	59

4.5 Залежність процесу флотоекстракції бромфенолового синього від рН водної фази	61
4.6 Вплив об'єму екстрагенту на ступінь вилучення барвника	62
4.7 Залежність ефективності очищення від вихідної концентрації барвника	63
4.8 Вплив додавання до системи негідрофобної органічної речовини	65
4.9 Вплив введення до системи хлориду калію	66
4.10 Залежність ступеню вилучення від температури	67
4.11 Визначення залишкової концентрації ГПХ водної фази	68
4.12 Механізм процесу флотоекстракційного видалення барвника	69
5 Термодинамічні розрахунки	73
5.1 Застосування методу Караша	73
5.2 Розрахунки в середовищі програми HyperCube HyperChem Professional v8.0.6	78
6 Кінетичні розрахунки	80
6.1 Розрахунок кінетичних параметрів за першим методом	80
6.2 Використання другого підходу до проведення кінетичних розрахунків	87
7 Охорона праці та безпека в надзвичайних ситуаціях	92
7.1 Охорона праці	92
7.1.1 Виявлення та аналіз шкідливих і небезпечних виробничих факторів в умовах виконання експериментальної частини науково – дослідної роботи. Заходи з охорони праці	92
7.1.1.1 Повітря робочої зони	92
7.1.1.2. Виробниче освітлення	94
7.1.1.3. Виробничий шум	95

	9
7.1.1.4. Електробезпека.....	95
7.2. Безпека в надзвичайних ситуаціях	98
7.2.1 Атестація робочого місця.....	98
7.2.2. Безпека проведення експериментальної частини науково-дослідної роботи.....	99
7.2.3. Пожежна безпека.....	100
7.2.4. Аналіз небезпеки об'єкту	102
Висновки	105
Список використаної літератури	109
Додаток А Визначення залишкової концентрації гексадецилпіридинію хлориду.....	116
Додаток Б Результати обчислень у середовищі програми HyperCube HyperChem Professional v8.0.6.....	117
Додаток В Розрахунки кінетичних параметрів окремо для кожної умови .	118

ПЕРЕЛІК СКОРОЧЕНЬ

БС	бромфеноловий синій;
ГПХ	гексадецилпіридиній хлорид;
ПАР	поверхнево-активна речовина;
УФ-випромінювання	Ультрафіолетове випромінювання.

ВСТУП

І досі точно не відомий світовий обсяг виготовлення барвників. За деякими оцінками масштаби виробництва сягають 10000 тон/рік. Точні кількісні дані щодо викиду барвників у навколишнє середовище також не доступні [1].

На жаль, Україна також не знаходиться осторонь водноекологічної проблеми, а навпаки переживає стадію її загострення. В цілому, усі наші великі річки за міжнародними стандартами належать до забруднених та дуже забруднених, те саме стосується і більшої частини їх головних приток [2]. При цьому барвники є чи не ключовими забруднювачами.

Основними джерелами забруднення барвниками є підприємства легкої, хімічної, целюлозно-паперової та фармацевтичної промисловостей. За певними оцінками припускається, що втрата барвників в ході їх виробництва становить близько 1 – 2%, а для активних барвників – 4% від обсягу виготовлених [1]. Ймовірно, дані втрати є наслідком розчинення барвників у воді, що використовувалась для їх синтезу, питома витрата за якою не деяких підприємствах сягає 225 м³ води на виробництво, в середньому, 1 т барвника. В текстильній же промисловості питома витрата води досягає 400 м³ на тонну виготовленої продукції, відповідно, об'єм стічних вод зростає до 50...400 м³. В залежності від класу барвника, виду текстильного матеріалу, що підлягає фарбуванню, до стічних вод переходить від 5 до 50% вихідної кількості барвника [3, 4].

Тому і не дивно, що при скиданні відпрацьованих вод до водойм без предочищення концентрація даних політантів значно перевищує гранично допустимі норми (0,05 – 0,25 мг/дм³) [5].

Барвники утворюють багаточисельний клас органічних сполук, для яких характерною є наявність ненасичених зв'язків (хромофори), таких, як —C=C— , —N=N— і $\text{—C}\equiv\text{N—}$, що відповідають за забарвлення, а також функціональних груп, що відповідають за їх фіксацію на матерії —NH , —OH , —COOH і $\text{—SO}_3\text{H}$. Світове виробництво текстильних матеріалів використовує активні барвники з високими

колористичними характеристиками й стійкістю до фізико-хімічних і фізико-механічних показників. Тому, потрапляючи у довкілля, барвники легко забарвлюють воду і оточуюче середовище, тим самим, створюючи несприятливе естетичне сприйняття, погіршуючи органолептичні властивості води. Крім того, барвники можуть також істотно впливати на здатність до фотосинтезу у мешканців водойм, зменшуючи інтенсивність проникання світла і можуть також бути токсичними для деяких водних видів флори і фауни за рахунок ароматичних кілець та хлорних замісників [6]. Це може призвести до масової загибелі представників водного світу, порушення процесів самоочищення, санітарного стану водойми, важкого отруєння людини.

Оскільки декілька тисяч різних синтетичних барвників, що використовуються, показують різну біологічну активність, зрозуміло, що наявні знання стосовно їх поведінки відносно довкілля та ризику для здоров'я при їх використанні є далеко не повними [1].

Існують відомості, за якими фарбувальні речовини не завжди є токсичними сполуками. Так, деякі водорозчинні та сірковмісні аміносполуки не володіють канцерогенною активністю, але синтезовані на їх основі барвники й напівпродукти мають кумулятивні властивості.

Хоча очищення промислових стічних вод відбувається на локальних або централізованих очисних спорудах, вони не можуть впоратись із задачею очищення води від даного виду поллютантів, оскільки барвники характеризуються складною хімічною будовою і тому не підлягають біохімічній деструкції у водних системах.

У зв'язку з цим пошук шляхів ефективного вилучення барвників зі стічної води є наразі дійсно актуальним.

Виділяють три категорії найбільш широко розповсюджених методів вилучення барвників із водної фази: хімічні, фізичні і біологічне очищення [7].

Проте недосконалість існуючих технологій зумовлює необхідність пошуку альтернативних методів, які б забезпечували не лише необхідний ступінь вилучення барвника, а і його концентрування з можливістю подальшої регенерації

цінних компонентів системи. При такому підході одним з перспективних методів очищення стічних вод від барвників є метод флотоекстракції.

Флотоекстракція – технологія, що вперше була представлена як удосконалений метод йонної флотації, який виключає можливість піноутворення. Даний метод забезпечує одночасне розділення і концентрування і є ефективним при очищенні стічних вод від органічних та неорганічних поллютантів. Флотоекстракція має наступні переваги: 1) висока ефективність розділення; 2) високий концентраційний коефіцієнт; 3) низька доза органічного розчинника; 4) м'якість процесу сепарації; 5) простота обладнання.

Метою даної роботи є дослідження закономірностей та механізму утворення сублату в процесі флотоекстракції барвників аніонного типу на прикладі бромфенолового синього та визначення оптимальних умов проведення процесу.

Отже, беручи до уваги згубний вплив барвників на флору і фауну та недосконалість існуючих технологій з їх вилучення, запропоновано метод флотоекстракції, як ефективну альтернативу. Незважаючи на минулі напрацювання вчених при вивченні даної технології, і досі залишається чимало нерозглянутих аспектів, що стосуються флотоекстракційного вилучення барвників, тому є доцільним подальше дослідження даної тематики.

1 КРИТИЧНИЙ АНАЛІЗ ЛІТЕРАТУРНИХ ДЖЕРЕЛ ТА ВИБІР НАПРЯМКУ ДОСЛІДЖЕНЬ

1.1 Основні джерела утворення забарвлених стічних вод

Велика кількість стічних вод містить різноманітні барвники, які є токсичними та небезпечними для оточуючого середовища. До них слід віднести стічні води (СВ) заводів, на яких ці барвники виготовляють, а також фарбувальних цехів різних промислових підприємств.

Області застосування органічних барвників дуже численні і різноманітні. Їх застосовують для фарбування пряжі і тканин різноманітних видів: бавовняних, лляних, вовняних, шовкових, зі штучних і синтетичних волокон. Органічними барвниками забарвлюють шкіру, хутро, папір, дерево, різні види пластмас, гуму, харчові продукти тощо. Органічні барвники застосовуються для виготовлення лакофарбових матеріалів, художніх фарб, кольорових олівців, чорнила і друкарських фарб. При цьому потрібно врахувати, що для фарбування різних матеріалів необхідні різні за хімічними властивостями барвники [8].

Основними підприємствами-виробниками барвників на території України є: завод ТОС «Барва» (Івано-Франківська обл. с. Ямниця); АТ «Барвник» (м. Рубіжне, Луганська обл.), ПП «ХІМДЕКОР» (м. Вінниця), ТОВ «Дніпропетровський лако-фарбовий завод» (м. Дніпропетровськ), ДП «Запорізький титаново-магнієвий комбінат» (м. Запоріжжя), ПАТ «Лакма» (м. Київ), ТОВ «Океан» (м. Одеса), ПАТ «Шосткінський завод хімічних реактивів» (м. Шостка, Сумська обл.).

Що ж до текстильних підприємств, то їх кількість в кожній області вимірюється десятками.

1.2 Існуючі методи очищення стічних вод від барвників

Оскільки СВ, забруднені синтетичними барвниками, не можуть бути ефективно освітлені на міських очисних спорудах біохімічного очищення, було розроблено велику різноманітність методів для очищення стічних вод від

барвників, що передбачають їх вилучення чи деструкцію, і відрізняються між собою за ефективністю, економічністю та екологічністю.

Виділяють три категорії найбільш широко розповсюджених методів вилучення барвників із водної фази: хімічні (коагуляція, окисні: процеси з посиленням окисненням AOPs, озонування, фотохімічні реакції; електрохімічна деструкція; електрохімічна коагуляція), фізичні (адсорбція, мембранне розділення, йонний обмін, радіаційне опромінення) і біологічне очищення [7].

1.2.1 Хімічні методи

Традиційним методом для дестабілізації стійкої колоїдної системи стічних вод, забруднених барвниками, є коагуляція-флокуляція, що супроводжується седиментацією. В ході коагуляції відбувається злипання частинок з утворенням більш крупних агрегатів, що відбувається за умови зниження агрегативної стійкості частинок настільки, що їх співударяння призводить до злипання. При цьому енергія співудару повинна перевищувати значення $k \cdot T$ (k - стала Больцмана). При флокуляції ж відбувається укрупнення пластівців для прискорення процесів пластівцеутворення. При цьому зростає швидкість осадження пластівців і покращується якість очищуваної води [9]. Оскільки коагулянтами є агенти, що підвищують агрегацію колоїдних частинок дестабілізацією рівноваги електростатичних сил, бажано, щоб вони мали йонну природу. Найчастіше в якості коагулянтів застосовують солі металів – алюмінію і феруму (алюмінію сульфат, феруму (II,III) сульфат і хлорид та алюмінію хлоргідрати), які утворюють внаслідок гідролізу малорозчинні гідроксида. Також використовуються полімеризовані форми солей феруму та алюмінію. Найширше використовуються такі основні солі алюмінію, як: поліоксихлориди (ПОХА) – $Al_2(OH)_aCl_b$, де $a+b=6$, поліоксисульфати (ПОСА) – $Al_2(OH)_{2n}(SO_4)_{3-n}$ і поліхлорсульфати (ПХСФ) – $Al_2Cl_{2n}(SO_4)_{3-n}$, де $n = 0,1 \div 2$, з діапазоном основності від 26 до 89% [10, 11]. Як флокулянти використовують полімерні сполуки з високою молекулярною масою: поліакрилонітрил, поліакрилат натрію,

лігносульфанати, сополімери вінілу і піридину ВА-2, ВА-102, поліакриламід та інші [9].

Головною перевагою технології коагуляція-флокуляція є знебарвлення водних потоків за рахунок видалення з них молекул барвника, а не завдяки їх частковому розкладанню, яке може навіть спричиняти появу ще більш токсичних і потенційно шкідливих ароматичних сполук.

У роботі [12] проводилось дослідження видалення барвників активного чорного 5 та чорного кислотного азобарвника з використанням неорганічних коагулянтів $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$, $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ та промислового катіонного флокулянту Colfloc RD – Ciba. Згідно з отриманими результатами, застосування даної технології (при концентрації флокулянту $2,5 \text{ см}^3/\text{дм}^3$) забезпечує 98% видалення досліджуваних барвників, зниження загального органічного вуглецю на 50%, ХСК на 45% і БСК на 50% [12].

Недоліками даного методу є необхідність емпіричного підбору реагентів, труднощі при їх дозуванні, утворення значної кількості осадів, що викликає необхідність їх знешкодження, поховання або складування.

Для розкладання барвників часто використовуються окисні процеси, що пояснюється переважною простотою їх реалізації, високою ефективністю і технологічністю, компактністю обладнання, простотою автоматизації і керування. До того ж, в більшості випадків при їх реалізації не утворюються осади [10].

Одним із найбільш розповсюджених деструктивних методів є озонування. Використання озону здатне руйнувати барвники, хлоровані вуглеводні, феноли, пестициди і ароматичні вуглеводні. Доза озону, що використовується для забруднених барвниками СВ, залежить від кольоровості та величини залишкового хімічного споживання кисню (ХСК). При озонуванні не утворюються шлами чи токсині метаболіти, в результаті розчин знебарвлюється і характеризується низьким ХСК, придатним для спуску до природних водойм [7].

Озонування забезпечує досить ефективне освітлення води, так, при дії озону у дозах $0,3 \text{ мг } \text{O}_3/\text{мг}$ барвника на активний червоний 120 досягалося зниження кольоровості на 95,8 %, а при зростанні дози озону вдвічі спостерігалось

практично повне знебарвлення води, що підлягала очищенню. З іншого боку, при зростанні дози O_3 з 0,3 мг O_3 /мг барвника до 7,2 мг O_3 /мг барвника концентрація ХСК зменшувалась поступово з 81 до 17,2 мг O_2 /дм³, тоді як суттєве зниження ХСК (~42 мг O_2 /дм³) спостерігалось при дії озону у кількості 3,6 мг O_3 /мг з подальшим біохімічним очищенням. Більш інтенсивне зменшення ХСК при високих дозах O_3 при деструкції активного червоного 120 вказує на те, що озонування є також ефективним для повного окиснення органічних сполук, що містять зв'язки $N=N$ та ароматичні подвійні зв'язки [13].

Недоліком даного методу є короткий період напіврозпаду, зазвичай 20 хв. Цей час може в подальшому бути скорочений, якщо барвники стабілізовані солями, рН чи температурним режимом. В лужних умовах розкладання O_3 пришвидшується і тому необхідний ретельний моніторинг рН [7]. До того ж, застосування озонування раціональне лише при комбінуванні його з іншими методами очищення, як перед стадією озонування, так і після неї [10]. Слід також додати, що генерування озону є досить коштовним процесом за рахунок його значної енергоємності.

Часто головним окисним агентом виступає пероксид водню (H_2O_2), який потребує активації, наприклад УФ-променями. В ході окисних процесів барвник вилучається з водної фази окисненням, результатом якого є розщеплення ароматичного кільця молекули барвника, яке зумовлене продукуванням у великій кількості гідроксильних радикалів, які в подальшому взаємодіють з молекулами поліюганта.

УФ-промені є активаторами H_2O_2 , а швидкість розкладу барвника залежить від інтенсивності випромінювання, рН, структури і складу барвника.

Метод є достатньо ефективним, не передбачає утворення шлаків, ймовірність появи поганих запахів також зведена до мінімуму. Авторами роботи [14] встановлено, що при видаленні барвника червоного Cl-5B за допомогою технології УФ/ H_2O_2 при вихідній концентрації поліюганту 100 мг/дм³ протягом 30 хвилин перебігу процесу при вмісту H_2O_2 0,02 моль/дм³ й потужності УФ-випромінювання 30...180 Вт досягається повне знебарвлення зразків, тоді як

у випадку більш концентрованих розчинів – 300 та 500 мг/дм³ при тій же дозі окисника ефективність вилучення спадає до 77 і 37% відповідно. Причому, у всіх випадках дія УФ-випромінювання чинила суттєвий вплив на ефективність процесу, підвищуючи ступінь очищення на 20 %, у порівнянні із ефектом самого H₂O₂ [7, 14].

Проте однією з основних вад даної технології є те, що в залежності від виду поллютантів на вході та ступеню процесу деградації, можуть утворюватись побічні продукти: органічні і неорганічні кислоти, альдегіди [7]. При використанні H₂O₂ для окиснення органічних сполук у водних розчинах, слід також визначити і ретельно дотримуватись оптимальних умов проведення процесу [10].

Нещодавно поширення набула практика використання процесів з посиленням окисненням (AOPs-технологій) при освітленні води. Дані процеси характеризуються підвищеною ефективністю і включають широкую групу технологій: пряме озонування з H₂O₂ та УФ-випромінюванням; напівпровідникові каталізатори + УФ-випромінювання; система Фентона; система Раффа; мокре окиснення повітрям (1–20 МПа, 200–300°C) та багато інших. Попередньо розглянуту технологію, що ґрунтується на комбінації H₂O₂ та УФ-випромінювання, також відносять до даного виду процесів. AOPs-процеси базуються на використанні високореакційноздатних радикалів. Дані технології, характеризуються високою швидкістю реакцій та неселективним окиснення, що дає змогу обробляти багато забруднювачів одночасно. Різні співвідношення складових AOPs-процесів дає змогу досягати необхідної глибини очищення [9].

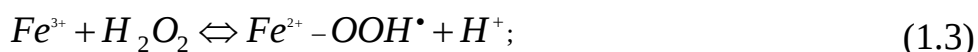
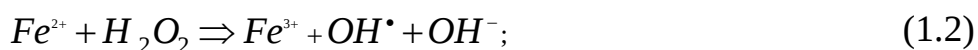
Ефективне вилучення органічних поллютантів забезпечує пероксон-процес (O₃/H₂O₂), в ході якого при додаванні пероксиду водню до озону ініціюється руйнування зв'язків між атомами в молекулі O₃, наслідком чого є поява OH[•] радикалів [15]. Сумарне рівняння процесу показує, що дві молекули озону генерують два OH[•] радикали:



Спільне використання озону і пероксиду покращує масоперенесення O_3 із газової у рідку фазу. Встановлено, що H_2O_2 посилює ефективність озонування на 10 %. Проте процес є дуже чутливим до наявності супутніх домішок, при підвищенні їх концентрації знижується ступінь деструкції цільової сполуки, що спостерігається і при високих дозах пероксиду. Оптимальний діапазон співвідношення доз H_2O_2 /озон становить 0,5...0,7 моль/моль [9, 14]. Як свідчать результати досліджень у роботі [14], при тривалості процесу 60 хв і дозах озону 75...450 мг досягалось 90% видалення барвника червоного CI-5B з водних розчинів при його вихідній концентрації 100 мг/дм³. Однак збільшення початкової концентрації поллютанту до 300 і 500 мг/дм³ значно зменшувало ефективність очищення до 70 і 45% відповідно, при тій же дозі пероксиду водню (0,02 моль/дм³) та тривалості піддавання дії озону [14].

Підходящими для видалення як розчинних, так і нерозчинних барвників є системи Фентона і Раффа. Це гомогенно-каталітичні системи H_2O_2 з йонами Fe^{2+} чи Fe^0/Fe^{3+} .

При використанні реактиву Фентона гідроксильні радикали утворюються за наступним механізмом:



Далі новоутворені йони Fe^{2+} знову реагують з пероксидом водню за реакцією 1.2. В цілому, як видно з представленого механізму, пероксид водню каталітично розкладається йонами Fe^{3+} , зумовлюючи появу нових радикалів. Тому вважається, що найбільш деструктивною є система Fe^{3+}/H_2O_2 , і реактив Фентона з надлишком пероксиду водню, по суті, є реактивом Раффа. Тому йон Fe^{2+} може бути замінений на Fe^{3+} [15]. Як зазначається у роботі [16], для реалізації системи Раффа замість солей Fe (III) можна використовувати залізні ошурки Fe^0 як джерело каталітичного феруму. Це практикують для уникнення навантаження на

водну систему, що чинять протийони, а також для зменшення концентрацій Fe^{2+} і Fe^{3+} йонів, які при використанні залізних ошурків є набагато меншими, ніж при залученні солей феруму. У кислому середовищі тоді відбуватиметься наступна реакція:



Хоча загальна схема утворення радикалів для обох процесів однакова, але початкова швидкість розпаду H_2O_2 в присутності $Fe(III)$ набагато менша, ніж у випадку з $Fe(II)$.

Система Фентона реалізується в слабкокислому середовищі при $pH > 2$ і при умові, що співвідношення H_2O_2 / Fe^{2+} в межах 0,5...200. При збільшенні даного співвідношення (>200) пероксид водню розкладається з виділенням молекулярного O_2 .

У роботі [17] вивчалась деструкція барвника прямого блакитного 71 за допомогою системи Фентона. При pH 3, тривалості процесу – 20 хв, вихідному вмісті поллютанту 100 мг/дм³, концентрації Fe^{2+} , рівній 3 мг/дм³, та H_2O_2 у кількості 125 мг/дм³ досягається максимальний ступінь знебарвлення, що становить 94%, при ефективності зниження ХСК – 50,7%. Дещо краще очищення за допомогою даної технології спостерігається у випадку деструкції барвника триактивного блакитного, що досліджувалась авторами у роботі [18]. Так, результати показують, що застосування системи Фентона для деструкції даного поллютанту забезпечує 98% ступінь знебарвлення води та зменшення ХСК більше ніж на 82% при підтримуванні pH 3 водної фази, співвідношенні Fe^{2+} / H_2O_2 0,18 та співвідношенні $H_2O_2 / ХСК = 2$.

Система Раффа реалізується більш ефективно при вищих pH (~3) і при значному надлишку H_2O_2 над Fe^{3+} [9].

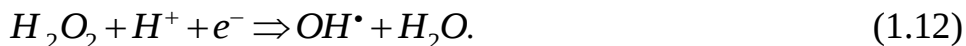
Встановлено, що використання системи Раффа забезпечує 95% розкладання барвника червоного Amaranth ($C_{вих} = 5 \cdot 10^{-5}$ моль/дм³) при pH 2,6 і вмісті $FeCl_3$ $3,75 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³ протягом 6 хв [19].

Головним недоліком використання реактивів Фентона і Раффа є утворення шламу за рахунок флокуляції реагентів і молекул барвника. Даний шлам містить підвищену концентрацію поллютанту і викликає складнощі при утилізації. Крім того, необхідний ретельний рН контроль, оскільки при $\text{pH} > 4$ Fe^{2+} окиснюється й утворює комплексні сполуки. Також перебіг процесів суттєво залежить від кінцевого утворення флокул і характеру седиментації, а катіонні барвники при цьому не коагулюють взагалі. Кислотні, прямі, кубові, протравні та активні барвники піддаються коагуляції, але в ході процесу утворюються неякісні флокули, які не осідають належним чином, не забезпечуючи, таким чином, ефективного очищення [7].

Останнім часом з'являються все нові підходи до використання УФ-випромінювання, яке інтенсифікує процеси окиснення. Так, для освітлення СВ також використовують фотохімічне очищення, яке дає змогу розкласти барвники на CO_2 та H_2O . Деструкція зумовлена продукуванням у великій кількості гідроксильних радикалів внаслідок активації окисника УФ-променями [7, 10]:



Для прискорення фоторозкладу як каталізатор використовують оксид титану (IV). Гетерогенний фотокаталіз є процесом, при якому в результаті опромінення напівпровідника TiO_2 (анатазна форма), ZnO чи інших, в оксиді індукуються електрони і утворюються електронні вакансії (дірки), які здатні переміщуватись по його поверхні і брати участь в реакціях, що є частиною каталітичного циклу (рівняння 1.7). Вакансії володіють надзвичайно високим окисним потенціалом і тому здатні окиснювати практично всі хімічні сполуки. У водній фазі з їх участю при опроміненні перебігає утворення гідроксильних радикалів (рівняння 1.8, 1.9). При цьому, молекули O_2 , що наявні у системі, виступають акцепторами електронів [9, 15, 20]. Механізм утворення $\text{OH}^\bullet$ -радикалів при фотокаталізі має наступний вигляд:



Як показано на рисунку 1.1., при приєднанні молекулою кисню електрону (рівняння 1.10), вона перетворюється в супероксидний радикал $\text{O}_2^{\bullet-}$, який в подальшому або отримує один електрон і протонується (рівняння 1.11), або реагує з гідроксильним радикалом $\text{OH}^\bullet$, внаслідок чого утворюється пероксид водню.

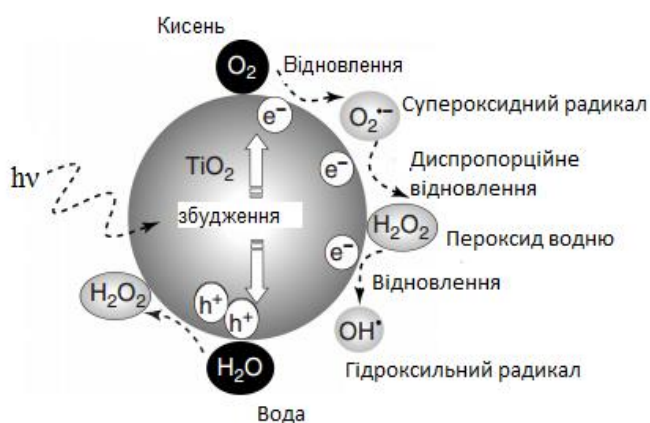


Рисунок 1.1 –Механізми утворення радикалів при фотокаталізі в присутності TiO_2 .

Остання реакція є рН залежною, оскільки кількість $\text{OH}^\bullet$ радикалів ($\text{pK}_a = 4,8$) суттєво змінюється при нейтральному рН. При додаванні електрона до H_2O_2 (рівняння 1.12) утворюються гідроксильні радикали $\text{OH}^\bullet$ [20, 21].

Таким чином, в ході фотокаталітичних процесів більшість органічних сполук можуть бути повністю мінералізовані. Дані процеси характеризуються достатньо високою швидкістю, але за умови, що забезпечено велику площу розділу фаз (тому TiO_2 використовують у нанодисперсному вигляді). Проте, як було встановлено, на швидкість процесу значний вплив чинить також і структура

барвника [9]. До того ж визначено, що структура барвника разом з рН є ключовими факторами впливу на механізм окиснення при фотокаталітичних процесах [1].

У роботі [22] запропоновано обертовий трубний фотокаталітичний реактор, в основі якого лежить концепція тонкої плівки. Всередині закріплені обертові циліндричні поверхні, покриті TiO_2 , які частково занурені у потік стічної води, що надходить безперервно. Вивчалось очищення стічних вод як від індивідуальних барвників: активного чорного В5 (АЧ5), активного червоного (АЧ), активного блакитного 4 (АБ4), активного оранжевого-16 (АО16) і кислотного жовтого (КЖ), так і від їх сумішей. Встановлено, що швидкість деструкції барвників зменшувалась у наступній послідовності: АЧ > АЧ5 > АО16 > АБ4 > КЖ, що пояснюється складністю структури кожної сполуки. Результати моделювань показали, що після 270... 330 хв в залежності від типу барвника та його концентрації досягався ступінь освітлення 99,99%, а ефективність видалення загального органічного вуглецю становила 60-75% [22].

Фотокаталітичні процеси є досить кошковими, чимало механізмів деструкції поллютантів є не вивченими, оскільки структура сполуки суттєво впливає на механізм. Для них властиві також необхідність ретельного підтримування оптимальних умов та ймовірність утворення побічних продуктів, токсичність яких ще потребує оцінки [1, 15].

В останні роки значна увага почала приділятися ще одній доволі новій технології освітлення СВ – посиленій електрохімічній деструкції (ПЕД). Даний метод не передбачає використання реагентів, оскільки $\text{OH}^\bullet$ -радикали утворюються безпосередньо в ході окиснення води. Хоча інколи все ж використовують хімічні реагенти, проте в дуже невеликих кількостях. Також не спостерігається утворення вологовмісних осадів. Продукти розкладу, в цілому, є не шкідливими, тому спуск очищеної води до природних водойм є безпечним. Посилене електрохімічне розкладання є ресурсозберігаючим і характеризується високою ефективністю знебарвлення і розкладу стійких поллютантів [7, 23, 24].

Гідроксильні радикали формуються на поверхні аноду за реакцією:



Для реалізації даної технології найбільш звичними матеріалами електродів є легований SnO_2 , PbO_2 звичайний та легований, алмаз легований бором та легований TiO_2 у кількості, нижчій від стехіометричної. Загальною особливістю даних електродів є обов'язковість високої перенапруги задля сприяння електрохімічному продукуванню O_2 , що дозволяє реакції 1.10 передувати утворенню пар між атомами кисню. Вважається, що $OH^\bullet$ -радикали мають дуже слабку взаємодію з поверхнею електроду, що дозволяє їм бути доступними для окиснення субстрату біля і на поверхні аноду. Оскільки вода не окислюється на електродах посиленої електрохімічної деструкції до 2 В проти стандартного водневого електроду, має місце велике вікно електродних потенціалів, доступне для реакцій прямого електронного переміщення (ПЕП). Було показано, що такі реакції складають додатковий механізм окиснення сполуки, при якому електрон переміщується прямо від забруднювача R до аноду:



ПЕП-шлях, як було показано, є критичним лімітуючим процесом при окисненні стійких органічних речовин, які не піддаються дії $OH^\bullet$. Практикується і комбінація ПЕП із дією $OH^\bullet$ -радикалів [23].

У роботі [25] зосередились на вилученні барвника активного чорного 5 за допомогою ПЕД-технології. Встановлено, що при тривалості перебігу процесу 90 хв досягалось 95,3 та 94,3% освітлення зразків із вихідними концентраціями забруднювача 5 і 20% відповідно при початковому вмісті у системі H_2O_2 4,5 см³/дм³ і $CuSO_4$ 7 см³/дм³. До того ж, як зазначають автори, більш коротка тривалість електролізу – 30 чи 60 хв також призводить до досягнення суттєвого освітлення води.

Проте високі об'ємні продуктивності по стічній воді зумовлюють пряме зниження ступеню вилучення барвника, до того ж метод вимагає досить високого

споживання електроенергії, ціна якої співставна з вартістю хімічних реагентів. Хоча наразі вчені вивчають можливість збирання водню, що виділяється при реакціях на катоді в ході одночасного окиснення органічних сполук на аноді [7, 24].

Доволі прийнятний з економічної точки зору є такий спосіб видалення барвника, як електрокінетична коагуляція. Метод включає використання в якості реагентів FeSO_4 та FeCl_3 і дає змогу отримати високі ступені вилучення барвників прямої дії зі стічних вод.

Авторами роботи [26] здійснювалось електрокоагуляційне очищення води від азо- (активного блакитного-19) та антрахінонового (кислотний червоний-266 та дисперсний жовтий-218) типів барвників. Використовувались коагулянти на основі алюмінію та феруму. Ступінь освітлення досягав більше 98%.

Проте, на жаль, як засвідчують дослідження вчених, у випадку з кислотними барвниками ефективність очищення часто значно менша, крім того, вищевказані реагенти не є дешевими, до того ж метод передбачає утворення великої кількості шлам, що тягне за собою затрати на його відведення [7], складування, що є небажаним в екологічному аспекті. Також в ході електрокінетичної коагуляції виникає необхідність експериментального підбору матеріалу електродів, що ускладнює обробку сумісних стоків, склад яких часто змінюється.

Також для видалення барвників можна використовувати флотацію. Проте недоліками її є: не достатньо високий ступінь очищення; громіздкість обладнання; велика кількість флотошлам, необхідність його зневоднення, і складування або захоронення.

Досить широкого застосування набули і фізичні (сепаративні) методи.

Останнім часом все більшою прихильністю науковців користуються адсорбційні технології, що пояснюється їх високою ефективністю при вилученні органічних забруднювачів. В основі процесу очищення лежать два механізми: знебарвлення і йонного обміну. Процес зазнає впливу численних фізико-хімічних факторів: взаємодії молекул барвника з сорбентом, площі поверхні сорбенту,

розміру частинок, рН і часу контакту. Специфікою адсорбції органічних речовин із водних розчинів на вуглецевій поверхні є те, що глибоке очищення води від органічних поллютантів можливе лише, якщо енергія Ван-дер-Вальсової взаємодії молекул органіки з атомами вуглецю суттєво перевищує енергію взаємодії органічних молекул з молекулами води. Адсорбцію проводять на таких сорбентах, як: активоване вугілля, торф, силікагель, природні смоли, відходи деревообробної промисловості та інші [7, 9].

Промисловим адсорбентом є активоване вугілля, за рахунок високої адсорбуючої здатності та сильнорозвинутої внутрішньої поверхні, проте його використання дуже коштовне, тому вчені працюють над розробкою сорбентів із відходів виробництва. Одним із таких досліджень є праця [27], у якій автори вивчали ефективність використання відходу виробництва сульфату алюмінію та сульфатної кислоти при видаленні азобарвників. В ході хімічного аналізу будови даного відходу було встановлено, що він не містить шкідливих чи канцерогенних речовин, а, відтак, може використовуватись як освітлюючий агент. Відповідно до отриманих результатів, при дозі адсорбенту у кількості 19 г/дм^3 в перші 30 годин видалялось 77,4% поллютанту (вихідна концентрація барвника $15 \dots 256 \text{ мг/дм}^3$) при діапазоні рН 3...4, а при рН 7...9 ступінь вилучення зростав до 90%.

Ще одним кроком у напрямку здешевлення даної технології є вивчення можливості використання в якості сорбентів біовідходів. Так, у роботі [28] досліджується адсорбція конго червоного на активованому вугіллі зі шкаралупи арахісового горіха (GNC) та плавучої рослини ейхорнії (EC). Встановлено, що при 45°C адсорбційна ємність GNC становить 117,6, а EC – 56,8 мг/г. Відповідно до результатів, максимальний ступінь вилучення барвника при застосуванні GNC становив 83%, EC – 60%.

Проте все ж промислова реалізація адсорбційного вилучення барвників і досі залишається високозатратною. Крім того, характерною для даної технології є складність в апаратурному оформленні.

Практикують також вилучення барвників за допомогою мембранного розділення. Для мембранної технології характерними є здатність освітлювати,

концентрувати і, що найголовніше, безупинно відділяти барвник від водної фази. Мембранне відділення барвників від водної фази найчастіше реалізують у вигляді баромембранних процесів: зворотного осмосу та нанофільтрації. Інколи використовують ультрафільтрацію. Рушійною силою баромембранних процесів є різниця тисків з обох сторін мембрани.

Нанофільтрація – це баромембранний метод розділення речовин (при робочих тисках 1...2 МПа) з молекулярними масами до 300...500 дальтон. У процесі нанофільтрування органічні сполуки (спирти, барвники, цукри, пестициди) затримуються практично повністю (98...99,9%) [7, 29].

Зворотний осмос – процес фільтрування розчинів під тиском крізь напівпроникні мембрани, які пропускають воду і повністю або частково затримують молекули чи йони розчинених речовин.

Вважалося, що пори в мембранах зворотного осмосу та нанофільтрації або відсутні, або характеризуються мінімальним розміром в межах 0,1...1,5 нм та 1...3 нм відповідно. Однак з допомогою електронного скануючого мікроскопу остаточно було встановлено, що мембрани зворотного осмосу та нанофільтрації не мають пористої структури в звичайному сенсі цього слова.

Пермеат після зворотноосмотичних мембран характеризується практично повною відсутністю розчинених йонів домішок та органічних молекул: при одноступеневій системі мембрана затримує 92..99% всіх йонів, а при двоступеневій – 99,9% домішок [29].

У роботі [30] досліджувалось видалення барвників кислотного червоного (КЧ), активного чорного (АЧ) та активного блакитного (АБ) за допомогою зворотного осмосу (ЗО) та нанофільтрації (НФ). Результати свідчать, що при використанні ЗО-мембрани досягається 97,2%, 99,58% і 99,9% ступені вилучення КЧ, АЧ та АБ відповідно, при вихідній концентрації барвників 65 мг/дм³, тиску 0,8 МПа та температурою подачі 39°C. При НФ ефективність вилучення становила 93.77%, 95.67% і 97% КЧ, АЧ та АБ відповідно. Присутність солі, особливо NaCl, у розчині барвника сприяла кращому освітленню зразків при зменшенні потоку пермеату.

Інколи для освітлення води практикують також використання ультрафільтрації. Як відомо, ультрафільтрацію (УФ) використовують для розділення систем, в яких молекулярна маса розчинених компонентів набагато більша за молекулярну масу води (зависі та колоїди). Середній діаметр пор УФ-мембран знаходиться в межах 1...100 нм. За рахунок малих осмотичних тисків високомолекулярних сполук і відносно низького гідравлічного опору мембранних модулів ультрафільтрацію здійснюють при порівняно невисоких надлишкових тисках – 0,1...0,5 МПа [29, 31]. Для освітлення води практикують використання так званої посиленої міцелярної ультрафільтрації (ПМУ), що досліджувалась у праці [32], в рамках якої проводилось видалення кислотного барвника еозину з водних розчинів. В якості ПАР використовували гексадецилпіридиній хлорид. Відповідно до отриманих результатів, при відсутності ПАР у системі ефективність вилучення барвника становила 10% (вихідна концентрація 10 мг/дм³). Тоді як при введенні міцел ПАР при тому ж робочому тиску (276 кПа) затримування на поверхні мембрани зростало до 73,4%. Максимальне затримування еозину спостерігалось при співвідношенні ПАР/барвник = 2000. В подальшому незв'язані молекули ПАР вилучались з пермеату шляхом двостадійної обробки з ефективністю 81% [32].

До переваг мембранних методів належать: відсутність фазових перетворень при розділенні розчинів; простота конструкції установок та отримання необхідного ступеню очищення води.

Проте, все ж баромембранним методам властивий ряд недоліків: явище концентраційної поляризації; можливість біофоулінгу мембран; рідкі відходи; у випадку зворотного осмосу підтримування робочих тисків, що можуть сягати 10...25 МПа, що ускладнює апаратурне оформлення очисних модулів і підвищує затрати, та ускладнений підбір очисних мембран [29].

До того ж, використання мембран потребує ретельної попередньої водопідготовки: вода не повинна містити активного хлору, а очищення є ефективним при невисокій вихідній концентрації барвника.

Вилучення барвників також можна здійснювати за допомогою йонного обміну, проте наразі він не набув широкого використання у даній сфері, в основному, через припущення, що йонні смоли не можуть реагувати з різноманітними барвниками. Загалом йонний обмін – адсорбція, що супроводжується хімічними реакціями. Суть методу полягає в тому, що стічна вода проходить крізь йонообмінну смолу і йони поллютантів обмінюються з йонами, закріпленими на поверхні іоніту. Обмін цей строго еквівалентний і описується стехіометричними рівняннями реакцій. Йонний обмін дає змогу вилучати і катіони, і аніони зі стічної води. За знаком йонів, що обмінюються, розрізняють катіоніти (обмінний йон – катіон) та аніоніти (протийон – аніон) [7, 33].

Як показано у роботі [34], при використанні сильноосновного аніоніту S 6328a (четвертинний амін, функціональні групи – триметиламінові) ступінь видалення барвника активного червоного-198 (АЧ198) досягав 88% при вихідній концентрації поллютанту 200 мг/дм³, швидкості проходження 247 см³/год і масі вологої смоли 10 г. Досліджувалось також вилучення активного чорного-5 (АЧ5) з водних розчинів за допомогою слабоосновного аніоніту MP62 (з функціональними третинними аміногрупами) при тій же вихідній концентрації поллютанту, масі вологого сорбенту 25,8 г і швидкості фільтрування 263 см³/год. Максимальний ступінь вилучення АЧ5 становив 83%.

Автори ж праці [35] зосередились на підборі йонообмінника для ефективного вилучення барвника кислотного блакитного-249 (CuPc). Досліджувались дві йонообмінні смоли, в основі яких полістиренова дивинілбензенова матриця: макропористий сильно основний аніоніт Purolite A 500PS та сильнозшитий Macronet MN 200, які раніше проявили себе як підходящі адсорбенти при видаленні даного поллютанту. В ході аналізу було встановлено два механізми: йонний обмін за участю протонованих четвертинних аміногруп Purolite A 500PS та електростатична взаємодія за участю фенольних груп Macronet MN 200. Сорбція CuPc на Purolite A 500PS лімітується дифузією

всередині макро- та мезопор, тоді як у випадку з Macronet MN 200, дифузією всередині макро-, мезо- та мікропор.

Переваги технології йонного обміну: мінімальні енергозатрати, відсутність втрат іонообмінного матеріалу при регенерації, низькі об'єми відходів, відсутність вимоги ретельної попередньої водопідготовки. Одними з ключових недоліків методу є: висока витрата реагентів, більшість з яких є агресивними, не достатньо високі ступені видалення органічних поллютантів, зокрема барвників, за рахунок ефекту відштовхування їх молекул від аніонообмінної матриці, необхідність утилізації відпрацьованих іонітів та утворення великих об'ємів відпрацьованих вод після зрихлення, регенерації та відмивання іоніту [7, 33, 35].

Досить специфічним методом освітлення води є залучення радіоактивного випромінювання до руйнування органічних поллютантів з використанням розчиненого кисню, якого потребуються суттєво великі кількості. Розчинений кисень споживається дуже швидко і тому технологія вимагає постійного його постачання у необхідних кількостях. Це підвищує коштовність методу. До того ж метод не є безпечним і тому потребує екрануючих кожухів для обладнання. Дане очищення можна забезпечити лише на лабораторному рівні для деструкції деяких барвників та молекул фенолу чи його похідних [7].

Дослідження вчених показали, що частина потоків стічних вод добре обробляється за допомогою біологічних технологій з використанням білих гнильних грибів, змішаних видів анаеробних бактерій, адсорбцією живою/мертвою мікробною біомасою та іншими.

У роботі [36] досліджувалась деструкція таких поширених у промисловості барвників, як активний оранжевий M2R, активний блакитний MR, активний жовтий M4G та активний чорний-B, за допомогою трьох видів бактерій: *Bacillus* sp., *Escherichia coli* та *Pseudomonas fluorescens*. Дія *Pseudomonas fluorescens* на поллютант була більш ефективною при супроводі *Bacillus* sp. та *Escherichia coli*. Виявлено, що усі дані ізольовані бактерії були ефективними знебарвлювачами зразків, забруднених M2R. Після 16 днів контакту з бактеріями *Pseudomonas fluorescens*, *Bacillus* sp. та *Escherichia coli* ступені розкладу барвника

складали 59, 77 та 79 % відповідно. M4G виявився більш невіддатливим до деструкції. Так, ефективності освітлення за допомогою вказаних бактерій (у тій же послідовності) становила 43, 15 та 90 % відповідно.

Авторами ж праці [37] вивчався розклад текстильних активних азобарвників: активного червоного 3В-А, активного чорного-5 та активного жовтого 3G-P за допомогою *Clostridium biofermentans*. Досягався ступінь розкладу більше 90% протягом 36-годинної обробки.

Досить перспективною є деструкція багатьох азобарвників при анаеробних умовах, в ході якого за допомогою аеро- та анаеробних мікроорганізмів руйнуються азозв'язки барвника. Перевагою анаеробних систем є продукування біогазу. Хоча при біологічному очищенні часто мова йде насамперед про потоки стічних вод, в яких містяться нерозчинені барвники, анаеробні системи здатні вилучати і розчинені барвники. Проте вчені встановили, що при використанні мікробних культур утворюються ензими, що зумовлюють синтез безбарвних амінів, які можуть виявляти токсичність, мутагенність та канцерогенну дію по відношенню до людини та представників фауни [7, 36].

Недосконалість існуючих технологій очищення стічних вод, забруднених барвниками зумовлює актуальність пошуку нових альтернативних методів. Одним з перспективних методів очищення стічних вод від барвників є метод флотоекстракції.

Флотоекстракція – технологія поверхневого фізико-хімічного розділення, що виключає можливість піноутворення. Вперше була представлена як удосконалений метод йонної флотації. В цілому, суть методу полягає в тому, що розчинені у воді гідрофобні сполуки транспортуються дрібними пухирцями газу до вершини водного стовпця, де вони затримуються чи розчиняються у незмішуваному з водою шарі нелеткої органічної сполуки.

Даний метод забезпечує одночасне розділення і концентрування і є ефективним при очищенні стічних вод від органічних та неорганічних поллютантів [38, 39]. Крім того, ступінь леткості поллютантів не є принциповим при флотоекстракції, адже леткі сполуки транспортуються до органічного розчинника

всередині газового пухирця, а нелеткі – на його поверхні. Надалі, коли пухирці досягають органічного шару, сполука, що переноситься, або розчиниться в ньому, або ж закріплюється на границі поділу розчинник-повітря в ході руйнування пухирця при проходженні його через органічний шар [40].

Грунтуючись на попередніх звітах вчених та недавніх дослідженнях, можна виділити наступні головні переваги флотоекстракції:

1) висока ефективність розділення: при флотоекстракції не досягається стан рівноваги в основній частині системи, а лише на границі розділу водної й органічної фаз, оскільки процес масоперенесення сильно підсилюється пухирцевим масопереносом. Відтак, процес флотоекстракції не лімітується константою рівноваги, в результаті ефективність вилучення слідових кількостей поліутантів може врешті теоретично досягати 100%;

2) високий концентраційний коефіцієнт. За рахунок здатності перебігу процесу у великих об'ємах водних зразків, концентраційний коефіцієнт флотоекстракції може легко перевищувати співвідношення 100:1 і навіть сягати 200:1, тому впровадження технології має великий потенціал для аналізу залишкових концентрацій поліутантів у природних та стічних водах [38, 41];

3) потреба в низькій дозі органічного розчинника є ще однією перевагою високого коефіцієнту концентрування, оскільки це тягне за собою мінімальне залучення органіки до процесу флотоекстракції. Тому даний метод є екологічним та економним, до того ж більш безпечним при роботі у лабораторії;

4) процес м'якої сепарації. Як покращений метод екстракції у системі рідина-рідина флотоекстракція характеризується тим, що коефіцієнт масопередачі є дуже посиленим за рахунок однонапрявленого масопереносу пухирця. Зазвичай газовий потік при флотоекстракції є досить м'яким і сублат може розчинятися у верхньому органічному шарі без кардинальних змішувань водної фази та екстрагенту. Отже, можна максимально уникнути небажаних емульсій, особливо при вилученні поверхнево-активних видів;

5) легкість контролю та простота апаратурного оформлення. Обладнання, що використовується для флотоекстракції дуже просте у виконанні, відсутні рухомі деталі, немає жорстких режимів температур чи тисків [38].

Традиційно до основних недоліків цього методу відносять нижчу, у порівнянні із флотацією, продуктивність за рахунок невеликої витрати газу, що не руйнує верхнього шару органічної рідини в розподільному апараті. Однак збільшення продуктивності відбувається за рахунок генерації більш дрібних газових пухирців, що може бути досягнуто, шляхом зменшення діаметру отворів диспергаційного елемента, використанням пристроїв спеціальної конструкції, наприклад, розріджуючого вентиля, та принципу напірної флотації [42].

Флотоекстракція може вважатись видозміною екстракції, яка надзвичайно посилена ефектом пухирцевого концентрування, який підвищує концентрацію сублату при масопереносі через границю розділу фаз [38]. До того ж флотоекстракція володіє рядом переваг, у порівнянні з традиційною екстракцією. По-перше, флотоекстракція в основній масі розчину (крім границі розділу водної й органічної фаз) є не рівноважним процесом, а тому теоретично можна досягати практично повного вилучення полютанту, тоді як екстракція лімітується константою рівноваги. По-друге, на відміну від екстракції, кількість органічного розчинника при флотоекстракції визначається не об'ємом маточного розчину, а поперечним перерізом реактора і ємністю органічного шару у відношенні до сублат-солі. По-третє, флотоекстракція не потребує диспергування органічної фази, як наслідок – спрощення конструкції обладнання. При екстракції однією з найсерйозніших проблем є можливість утворення емульсій, в ході ж перебігу флотоекстракції не спостерігається емульгування органічного розчинника у водному розчині [43, 44].

В цілому, процес сепарації при флотоекстракції складається з двох індивідуальних етапів: процесу масопереносу пухирця і крапель води та дифузійного транспорту між водною фазою та екстрагентом, рушійною силою якого є градієнт концентрацій [38].

Вперше флотоекстракція була представлена Себба у 1961 році. З цього часу над дослідженням даної технології працювали групи вчених на чолі з Себба, Каргером, Валсарай, Вілсоном, Донгом та Бі. Останні запропонували механізм процесів масопереносу при флотоекстракції і вивели теоретичну модель флотоекстракції. Проте отримане ними рівняння є не практичним у використанні, оскільки містить надзвичайно велику кількість параметрів, що до того ж робить неможливою перевірку адекватності моделі при стандартному лабораторному забезпеченні. Важливим кроком даних вчених є проведення кінетичних розрахунків. За їх результатами процес флотоекстракції описується рівнянням кінетики першого порядку [38]. До таких же висновків дійшли науковці Лу, Ванг та Жу у роботі [45] в ході досліджень кінетичних та термодинамічних характеристик збирача при флотоекстракції. Підкорення процесу флотоекстракції рівнянню кінетики першого порядку надалі буде перевірено у даній дисертації.

На термодинамічних же аспектах процесів масопереносу при флотоекстракції зосередились у роботі [46], яка присвячена дослідженню адсорбції гідрофобних сполук на міжфазній поверхні пухирець-вода. Автори вивели рівняння енергії Гіббса переходу гідрофобної молекули з основної маси водного розчину до границі поділу повітря-вода та запропонували використовувати рівняння Джіріфалко-Гуда для обчислення міжфазної енергії. Крім того, вченими було виведено вираз для знаходження кількості полютанту, що сорбується на поверхні пухирців та проведено серію експериментів з його використанням. В результаті було встановлено, що пухирці розміром 100 мкм і більші є неефективними для видалення негідрофобних органічних речовин. Зниження діаметру пухирців до 10 мкм підвищує адсорбовану кількість полютанту, що суттєво збільшує ефективність флотоекстракції.

Позитивний вплив більш дрібних пухирців на ступінь вилучення при флотоекстракції підтверджують і вчені Тома та Бовен. Тому у своїй роботі [42], автори розробили напівперіодичну експериментальну установку з генерації мікропухирців розміром, менше 100 мкм, одним із ключових елементів якої є вентиль спеціальної конструкції.

Проте при визначенні раціонального розміру пухирців вчені зосереджувались на вивченні адсорбції пестицидів, спиртів, неполярних органічних сполук на границі повітря-вода, не беручи до уваги більш складних великих за розмірами молекул, які властиві для барвників. Тому у випадку з видаленням барвників і надалі залишається потреба у дослідженні підходящих розмірів пухирців.

Також важливим є дослідження механізмів основних стадій флотоекстракції: утворення сублату та процесів його масоперенесення. До вивчення процесів масопередачі при флотоекстракції звернулася група вчених, на чолі з Вальсарай, які у роботі [40] виділяють три можливих транспортних механізми:

- 1) ненапрямлений транспорт політанта газувими пухирцями;
- 2) масоперенесення шляхом молекулярної дифузії, викликане виключно градієнтом активностей розчиненої речовини між фазами;
- 3) транспорт, що стосується крапель води, які переносяться до органічного розчинника газувими пухирцями.

Перший механізм є залежним від площі питомої поверхні пухирців, швидкості руху газувого потоку та рівноваги політанта біля границі поділу вода-газ між пухирцями газу та водною фазою. Другий механізм є конкуруючим відносно першого і базується на основному транспортному шляху, характерному для традиційної екстракції. Він залежить від градієнту активностей розчиненої речовини між фазами, коефіцієнту масопередачі розчиненої речовини з водної до фази органічного розчинника та площі контакту між органічною та водною фазами (площа перерізу колонки). Це процес, в основі якого лежить молекулярна дифузія, і, у порівнянні з першим механізмом він є більш повільним. Третій механізм включає транспортування розчиненої речовини з краплями води, що занесені до органічного розчинника пухирцями газу. Вода, що транспортується таким чином, повертається у вигляді крапель звільнених від політанта. Кількість води, що транспортується, настільки мізерна, що даним механізмом транспорту розчиненої речовини нехтують, у порівнянні з двома іншими. Рівновага

традиційної екстракції між водою та органічним розчинником існує лише у випадку третього механізму [40].

Більш конкретний механізм масопереносу при флотоекстракції запропонований у роботі [38]. Як зазначають автори, при додаванні ПАР до барвника утворюється комплекс (йонний асоціат) – сублат, який прикріплюється до поверхні пухирця, що піднімається до границі розділу водної та органічної фаз (рисунок 1.2).

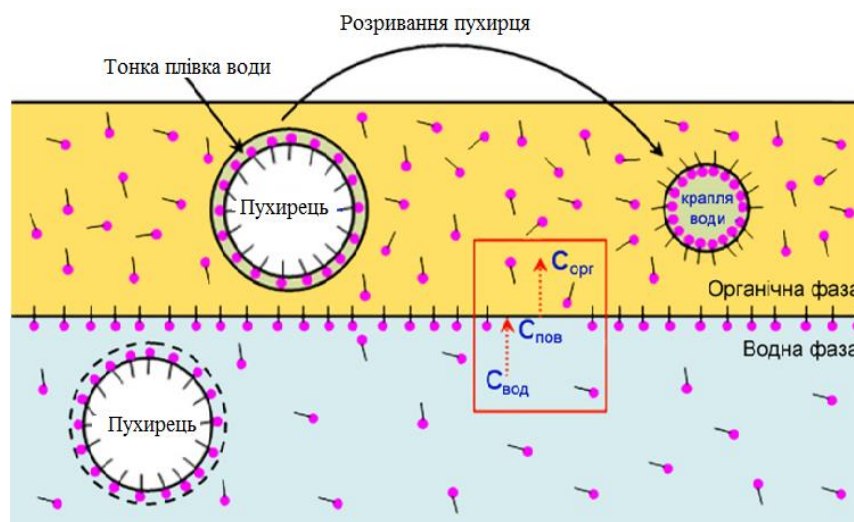


Рисунок 1.2 – Процеси масопередачі при флотоекстракції.

Проте сублат на поверхні пухирця не може миттєво розчинитися в органічній фазі. Він продовжує знаходитись на міжфазній поверхні крапель води. Це пояснюється наступним: надто дрібні пухирці не можуть відразу перетнути границю розділу вода-органічний розчинник і задля подолання поверхневого натягу повинні коалесцювати у більші за розмірами.

Надалі після досягнення пухирцями відповідного розміру, сублат дифундує крізь границю поділу фаз і переходить до органічного шару, рушійною силою при цьому є градієнт концентрацій, оскільки концентрація сублату на поверхні пухирця є вищою, ніж на міжфазній поверхні вода-органічний розчинник. Більше того, після розриву пухирця поверхня його перетворюється на границю розділу між водною краплею та органічною фазою і загальна площа міжфазної поверхні різко зменшується. Однак кількість сублату на поверхні не зменшується. Таким

чином концентрація сублату на границі розділу водної й органічної фаз суттєво зростає і баланс відділення вагомо зсувається в сторону органічної фази.

На жаль, у наукових джерелах відсутнє представлення механізму утворення комплексу ПАР-барвник (сублату) при флотоекстракції, тому і досі залишається необхідність дослідження даного питання.

Вальсарай, Портер та Лільєнфельдт досліджували флотоекстракцію як у прямотоковому, так і у протитоковому режимі. Вчені зазначають, що при протитоковому режимі дана технологія також продемонстрували певний успіх. В цілому, отримані авторами результати значною мірою показують достатню перспективу методу флотоекстракції для досліджень у пілотно-заводському масштабі в якості третинного процесу очищення стічної води від низькорозчинних гідрофобних речовин і, для використання при модифікації існуючого апарату дифузійної пухирцевої аерації і нерухомих аераційних резервуарів [47]. Проте все ж даними науковцями головний акцент робився на видаленні неполярних і слабополярних речовин, тому у цьому ракурсі видалення барвників все ще потребує розгляду, адже і досі їх флотоекстракція обмежується лише лабораторним масштабом. Відтак, у даній дисертації буде здійснюватись визначення оптимального часу флотоекстрагування аніонних барвників, що є основою розрахунків габаритів флотоекстракційної установки, і це є першим кроком назустріч конструюванню флотоекстракторів напівпромислового та промислового типів для видалення даного виду поліютантів.

В ході дослідження, представленого у роботі [48] вивчалось флотоекстракційне очищення води від суміші барвників метилового оранжевого (МО) та родаміну В (РВ) у кількості 10^{-5} моль/дм³ кожен за допомогою гексадецилпіридинію хлориду цієї ж концентрації. Вчені прийшли до висновку, що обидва процеси вилучення повинні перебігати за різними механізмами при співвідношенні ПАР/барвник 1:0,5, оскільки в ході флотоекстракції не спостерігалось конкуренції між МО та РВ. Було встановлено, що відділення МО від РВ даним методом є суттєво вищим на перших хвилинах. В цьому полягає

потенціал флотоекстракції, адже час може бути ефективним параметром для селективного очищення.

У даній дисертації в якості моделі барвника аніонного типу використовувався бромфеноловий синій. Дана сполука належить до кислотних барвників трифенілметанового ряду, які широко використовуються для надання забарвлення текстилю, косметичі, медикаментам, друкувальним чорнилам та як лабораторний індикатор. У звітах науковців оголошувалось, що певні представники ряду трифенілметанових барвників виявились генотоксичними. Після проведення генетичного токсикологічного аналізу було встановлено, що в сенсі мутагенності даний барвник є неактивним і може вважатися не генотоксичним. Проте виявлено генетичну активність деяких структурно споріднених до бромфенолового синього сполук [49]. Тому можливість мутагенності даного барвника все ж залишається предметом дискусій і подальших досліджень.

До того ж, хоча відсутні повні дослідження токсикологічних властивостей бромфенолового синього, встановлено, що даний барвник є шкідливим для організму, викликає подразнення шкіри і слизових оболонок, очей.

На флотоекстракції саме бромфенолового синього зосередились у роботі [50] науковці Лу і Жу. Хоча вони також досліджували закономірності даного процесу, все ж чимало отриманих ними результатів є суперечливими і викликають ряд запитань, що особливо стосується характеру залежності ступеню вилучення полютанту від об'єму екстрагента, рН і додавання етанолу, а також впливу температури на процес. Крім того, вчені, як і їх попередники, стверджують, що кінетичне рівняння процесу має перший порядок, що, як було зазначено вище, потребує перевірки. Хоча в тексті статті згадувалось про використання в ході дослідження ІЧ-спектроскопії, жодних результатів із дослідження сублату у роботі не було наведено. Не досліджувався ними і залишковий вміст ПАР у водній фазі після проведення флотоекстракції.

Таким чином, незважаючи на різноманіття існуючих методів очищення стічних вод від барвників, і досі залишається потреба у застосуванні ефективної,

економічної та ресурсозберігаючої технології, і при такому підході досить перспективною є технологія флотоекстракції. Даний метод вивчався при численних дослідженнях, проте чимало аспектів залишилося без належної уваги науковців і тому потребують подальшої розробки.

Тому ціллю даної дисертації є дослідження закономірностей та механізму утворення сублату в процесі флотоекстракції кислотних барвників на прикладі бромфенолового синього та визначення оптимальних умов проведення процесу.

Для її досягнення необхідно виконати наступні завдання:

- 1) експериментально дослідити характер впливу на ступінь вилучення таких параметрів, як рН середовища, мольне співвідношення ПАР:Барвник, природа та об'єм екстрагенту, розмір пухирців, вихідна концентрація барвника, додавання неорганічної солі (KCl) та негідрофобної органічної речовини (C_2H_5OH);
- 2) побудувати композиційний план експерименту, визначити вигляд експериментально-статистичної моделі залежності ступеню вилучення політантау від трьох факторів: температури, мольного співвідношення ПАР-Барвник та тривалості перебігу процесу очищення;
- 3) встановити оптимальні умови перебігу процесу;
- 4) дослідити склад сублату;
- 5) провести розрахунки кінетичних і термодинамічних характеристик.

2 ОБ'ЄКТ, МЕТОДИ ТА МЕТОДИКИ ДОСЛІДЖЕННЯ

2.1 Об'єкт дослідження

В якості об'єктів дослідження використовувались модельні розчини стічної води текстильних і хімічних підприємств України, які містили до 35 мг/дм³ барвника бромфенолового синього (БС), який належить до кислотних барвників трифенілметанової групи. Будова БС та забарвлення його розчинів залежать від величини рН як показано на рисунку 2.1.



Рисунок 2.1 – Структурні формули барвника бромфенолового синього в залежності від величини рН.

Як показано на рисунку 2.1, при переході від кислих середовищ до лужних забарвлення розчину БС змінюється з жовтого на синє. Спостерігається батохромний зсув максимумів світлопоглинання від 430 до 588 нм. Батохромний зсув зумовлений появою вільних неподілених пар електронів у дисоційованих груп і збільшенням загального ланцюга спряження, тому вказані довжини хвиль вибрані в якості характеристичних для одно- і двозарядних форм даного барвника. При дисоціації сульфогруп переважно на центральних атомах трифенілметанової системи локалізовані позитивні заряди, які сприяють дисоціації гідроксильних груп з утворенням хіноїдних структур ароматичних кілець (рисунок 2.1). Така зміна структури сполуки супроводжується батохромним зсувом в її електронному спектрі поглинання. Оскільки сульфогрупа володіє ізольованою π -електронною системою, то її дисоціація не викликає змін в її спектрах. Таким чином, лише дисоціація фенольних гідроксилів забезпечує зміну забарвлення даної сполуки [51].

2.2 Методи дослідження

2.2.1 Спектрофотометричний метод аналізу

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

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

де m - маса фотона на стадії руху;

c – швидкість світла;

h – стала Планка;

ν – частота [52, 53].

Групу атомів, яка надає молекулі здатність поглинати ближню УФ чи видиму частини спектра, називають хромофорами. До найпоширеніших хромофор відносять групи, що містять π -зв'язки, атоми з неподіленою парою електронів, систему спряжених подвійних зв'язків: $>C=O$; $-N=O$; $>S=O$; $-N=N$; $=\text{C}_6\text{H}_5=$; $>C=C-$ $C=C<$.

В молекулах речовин присутні також атоми чи групи атомів, котрі не беруть участі у переходах, але впливають на поглинання хромофора, їх називають ауксохромами (наприклад, галогеніди, гідроксиди). Вплив ауксохромів полягає у зсуванні смуги поглинання хромофору чи зміни її інтенсивності. Зсув у більш короткохвильову область називається гіпсохромним, а у більш довгохвильову – батохромним [53].

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

Енергія фотонів в цих областях спектру достатня для переходів електронів в молекулі з одного енергетичного рівня на інший. При цьому молекули речовини переходять з основного до енергетично збудженого стану, тобто зі стану з мінімальною енергією E_0 у стан з більш високою енергією E_1 . У збудженому стані молекули знаходяться, як правило, недовго (10^{-9} ... 10^{-8} с); надалі електрони самочинно переходять на більш низький енергетичний рівень чи на рівень основного енергетичного стану [54, 55].

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

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

де h – постійна Планка ($h = 6,625 \cdot 10^{-34}$ Дж·с);

ν – частота випромінювання, що поглинається, с^{-1} або Гц.

Основний внесок у зміну енергії молекули вносить електронний перехід, але у молекули чисто електронний перехід неможливий – він супроводжується зміною коливальної і обертальної енергій. Тому молекулярний спектр поглинання складається з безлічі спектральних ліній. Лінії з близькою енергією зливаються в одну смугу поглинання. Повертаючись у вихідний стан, молекула частіше втрачає поглинену енергію у вигляді теплоти, рідше – у вигляді випромінювання. Оскільки збуджених молекул, у порівнянні з їх загальним числом, мало, теплота,

що виділилася, не впливає на стан досліджуваної системи. Кількісно поглинання описується законами Бугера-Ламберта-Бера і адитивності [54, 55].

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

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

де I_0 - інтенсивність потоку монохроматичного випромінювання на вході;

I - інтенсивність вихідного потоку монохроматичного випромінювання;

a - коефіцієнт поглинання;

c - концентрація частинок в розчині, що поглинають випромінювання;

l - товщина розчину.

В експоненціальній формі рівняння (2.3) матиме вигляд:

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

В кількісному аналізі зазвичай виражають концентрацію в моль/дм³, а товщину шару в сантиметрах, тоді a називають молярним коефіцієнтом поглинання і позначають ε . Дана величина відображає здатність речовини поглинати світло, не є безмежною і визначається будовою молекули [54].

Величину $\lg \frac{I_0}{I}$ називають оптичною густиною і позначають A . Тому вираз (2.3) можна записати наступним чином:

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

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

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

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

Оптичні густини розчинів бромфенолового синього визначались у кюветі товщиною 10 мм при довжинах хвиль 430 та 588 нм за допомогою однопроменевого скануючого спектрофотометра Portlab 501, технічні характеристики якого зазначені у таблиці 2.1 [56].

Таблиця 2.1 – Технічні характеристики приладу Portlab 501

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

Концентрації хлориду гексадецилпіридинію визначались у діапазоні довжин хвиль 200...300 нм у кюветі товщиною 1 та 10 мм за допомогою двопробеневого спектрофотометра Specord M40 технічний опис якого наведений у таблиці 2.2.

Таблиця 2.2 – Технічні характеристики Specord M40 [57, 58]

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

2.2.2 Потенціометричний метод

pH водних розчинів вимірювався за допомогою pH-метра pH-150МИ, в основу роботи якого покладений потенціометричний метод вимірювання pH розчину, що контролюється. При вимірюванні pH розчинів утворюється первинний вимірювальний перетворювач - електродна система, що складається із вимірювального електроду та електроду порівняння. У приладі ці електроди об'єднані в одному корпусі, утворюючи комбінований електрод. Використовується хлор-срібний електрод, що належить до електродів II роду: метал, покритий шаром своєї малорозчинної сполуки і занурений у розчин, що містить йони, необхідні для утворення цієї малорозчинної сполуки (рисунок 2.2).



Рисунок 2.2 – Схема хлор-срібного електроду.

Рівняння електродної реакції має вигляд:



За рівнянням Нернста рівноважний електродний потенціал розраховується наступним чином:

$$E = E^0 + \frac{b_0}{1} \cdot \lg \frac{1}{a_{Cl^{-}}} = 0,222 - b_0 \cdot \lg a_{Cl^{-}}, \quad (2.8)$$

де E^0 - стандартний електродний потенціал, табличне значення якого для хлор-срібного електроду становить +0,222 В [59];

$$b_0 - \text{стала, що дорівнює відношенню } \frac{RT \cdot 2,3}{F} = \frac{8,31 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}} \cdot T \cdot 2,3}{96500 \frac{\text{Кл}}{\text{моль} - \text{екв.}}};$$

$a_{Cl^{-}}$ - активність хлорид-йонів.

Електродна система, занурена в аналізований розчин, розвиває електрорушійну силу (ЕРС), пропорційну показнику активності йонів водню (рН) чи співвідношенню концентрацій окисненої і відновленої форм редокс-системи.

ЕРС електродної системи також залежить від температури розчину, що аналізується. Для вимірювання температури і врахування її впливу на електродну систему (термокомпенсації) використовується первинний перетворювач – датчик температури (термодатчик), побудований на основі терморезистора.

Для електродних систем, що використовуються для визначення рН розчинів існує точка (значення рН), у якій ЕРС не залежить від температури. Дана точка носить назву ізопотенціальної, а відповідні їй значення “ pX_i ” та “ E_i ” називають координатами ізопотенціальної точки. На основі вимірної величини ЕРС вторинний перетворювач здійснює розрахунок значення рН за наступною формулою:

$$pH = pX_i - \frac{(E - E_i)}{K_s} \cdot (54,1 + 0,198 \cdot t), \quad (2.9)$$

де E - виміряна ЕРС електродної системи, мВ;

pX_i - координата ізопотенціальної точки електродної системи;

E_i - координата ізопотенціальної точки електродної системи, мВ;

K_s - частка, яку складає реальна крутизна електродної характеристики від теоретичного значення, рівного $(54,1 + 0,198 \cdot t)$;

t - температура розчину, виміряна з допомогою термодатчика, чи введена вручну °С.

Значення рН виводяться на дисплей перетворювача. Крім цього, на дисплей можуть виводитися результати зміни ЕРС електродної пари і температури середовища у мВ та °С відповідно [60]. Технічні характеристики рН-150МИ наведені у таблиці 2.3.

Таблиця 2.3 – Технічні характеристики приладу рН-150МИ [61]

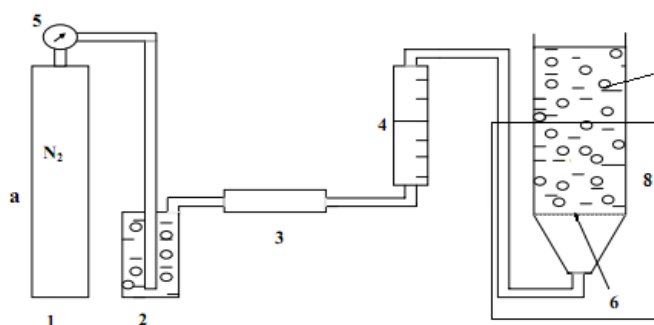
Параметр	Характеристики
Діапазон вимірювань рН	-1,00...14,00
Дискретність виміру рН	0,01
Похибка перетворювача	$\pm 0,02$
Точність вимірювання рН	$\pm 0,05$
Діапазон вимірювань Eh (ЕРС)	-1999...1999 мВ
Дискретність виміру Eh	1 мВ
Точність вимірювання Eh	± 3 мВ
Діапазон вимірювань Т	-10...100°C
Дискретність виміру Т	1°C
Похибка перетворювача	$\pm 2^\circ\text{C}$
Точність вимірювання Т	$\pm 2^\circ\text{C}$
Температурна компенсація: ручна і автоматична	-10...100°C
Живлення	мереживне 220В, 50 Гц / автономне 6В (1,5В x 4 елемента А316)
Споживання не більше	10 мА
Маса	0,3 кг
Габаритні розміри	190 x 95 x 55 мм

2.2.3 Метод термометрії

Для вимірювання температури у термостаті використовувався метод контактної термометрії, що базується на передачі тепла визначаючому приладу шляхом безпосереднього контакту. Даним приладом слугував ртутний лабораторний термометр ТЛ2, що виготовлявся згідно ТУ25-2021.003-88, технічні дані для якого наступні: основна шкала -30...+70°C, ціна поділки 1°C, клас точності 2 (межа допустимої похибки ± 2) [62, 63].

2.3 Методика проведення експериментальних досліджень

Концентрація модельних робочих розчинів становила 10 мг/дм^3 . Для їх приготування вихідний модельний розчин барвника з концентрацією 100 мг/дм^3 у необхідній кількості (100 см^3) переносили до мірної колби об'ємом 1 дм^3 і готували робочий розчин. З цього розчину відбиралася аліквота 250 см^3 , яку переносили до конічної колби на 300 см^3 , вносили розраховану кількість $0,0015 \text{ ммоль/см}^3$ розчину ПАР для досягнення необхідного співвідношення ПАР:Барвник (значення підбиралось в залежності від цілі дослідження). Здійснювали корегування pH: 1) до значення 1,1 концентрованим розчином H_2SO_4 об'ємом 1 см^3 ; 2) до pH 8 розчином NaOH ($0,1 \text{ M}$) в об'ємі $0,1 \text{ см}^3$; а для досягнення pH 12,1 – розчином NaOH (1 M) в об'ємі 1 см^3 . pH вимірювався за допомогою приладу pH-150МИ. Розчин кількісно переносили до флотоекстракційної колонки 7, виконаній у вигляді циліндра (об'єм 250 см^3 , $d_{\text{вн.}} = 34 \text{ мм}$, $H = 375 \text{ мм}$), дном якого слугував фільтр Шота 6 (рисунк 2.3) і додавали органічний розчинник (переважно ізопентанол) в необхідному об'ємі.



1- балон з газом; 2 – зволожувач; 3 – фільтр; 4 - ротаметр;

5 – манометр; 6 – фільтр Шота; 7–флотоекстракційна колонка; 8 – термостат

Рисунок 2.3 – Схема експериментальної установки.

Вмикали подачу газу (азоту), який надходив через пористу перегородку з під тиском з балону 1, і барботували газ через розчин протягом 15 хвилин. Витрату газу, яку підтримували на однаковому рівні, на вході до колонки

контролювали за допомогою ротаметра 4. Окремо з верхнього отвору колонки відбирали піпеткою необхідні об'єми водного розчину та сублату для аналізу.

Аналіз залишкової концентрації барвника проводили методом молекулярної абсорбційної спектрофотометрії у видимій області, залишкової концентрації ПАР – методом молекулярної абсорбційної спектрофотометрії в УФ-області. Склад сублату встановлювався цим же методом в УФ- та видимій областях.

3 ПОБУДОВА ПЛАНУ ЕКСПЕРИМЕНТУ ТА РОЗРОБКА БАЗОВОЇ МОДЕЛІ ПРОЦЕСУ

При побудові композиційного плану другого порядку ортогонального трифакторного експерименту загальна кількість дослідів становить:

$$N = 2^n + 2 \cdot n + N_0 = 2^3 + 2 \cdot 3 + 1 = 15, \quad (3.1)$$

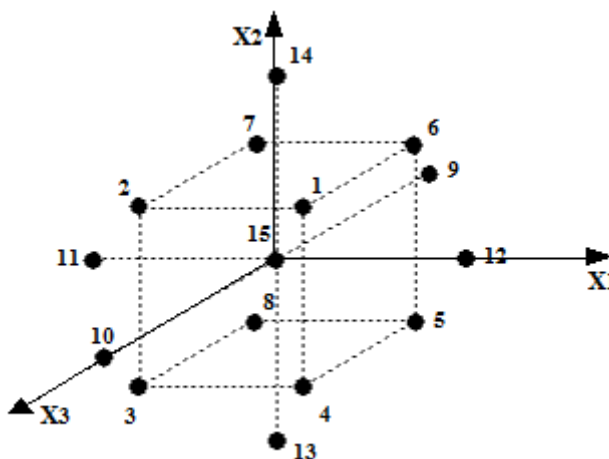
де n - кількість факторів;

2^n - число дослідів у повному факторному експерименті (ПФЕ);

$2 \cdot n$ - число дослідів у “зоряних” точках;

N_0 - число дослідів у центрі плану – нульовій точці [64].

Координати дослідних точок наведені на рисунку 3.1.



1 – 8 – дослідів у ПФЕ; 9 – 14 – дослідів у “зоряних” точках; 15 – центральна (нульова) точка

Рисунок 3.1 – Геометрична інтерпретація композиційного плану ($n=3$).

Натуральні значення факторів: Z_1 – фактор температури; Z_2 – фактор надлишку ПАР; Z_3 – фактор тривалості процесу.

Таблиця 3.1 – Матриця планування та результати експерименту

№ досліду	Кодовані значення			Натуральні значення			Ступінь очищення
	X ₁	X ₂	X ₃	Z ₁ , °C	Z ₂	Z ₃ , хв.	Y, %
1	-1	-1	-1	10	1	15	98,5
2	1	-1	-1	30	1	15	90,0
3	-1	1	-1	10	3	15	98,5
4	1	1	-1	30	3	15	85,0
5	-1	-1	1	10	1	25	98,5
6	1	-1	1	30	1	25	90,0
7	-1	1	1	10	3	25	98,5
8	1	1	1	30	3	25	90,0
9	-1,215	0	0	7,85	2	20	98,0
10	1,215	0	0	32,15	2	20	98,5
11	0	-1,215	0	20	0,785	20	98,0
12	0	1,215	0	20	3,215	20	99,0
13	0	0	-1,215	20	2	13,925	98,5
14	0	0	1,215	20	2	26,075	99,0
15	0	0	0	20	2	20	98,0

На основі результатів ортогонального планування з використанням функції LINEST (ЛИНЕЙН), в основі якої лежить метод найменших квадратів, було розраховано коефіцієнти рівняння регресії, значення яких наведено у таблиці 3.2.

Таблиця 3.2 – Розрахункові значення коефіцієнтів регресії

Коефіцієнти регресії	Значення	Коефіцієнти регресії	Значення
a ₀	66,2222	a ₁₃	0,0125
a ₁	0,4344	a ₂₃	0,1250
a ₂	6,7944	a ₁₁	-0,0236
a ₃	2,5878	a ₂₂	-2,1111
a ₁₂	-0,0625	a ₃₃	-0,0744

Експериментально-статистична модель досліджуваного процесу має вигляд:

$$Y = 66,2222 + 0,4344 \cdot Z_1 + 6,7944 \cdot Z_2 + 2,5878 \cdot Z_3 - 0,0625 \cdot Z_1 \cdot Z_2 + \quad (3.2) \\ + 0,0125 \cdot Z_1 \cdot Z_3 + 0,1250 \cdot Z_2 \cdot Z_3 - 0,0236 \cdot Z_1^2 - 2,1111 \cdot Z_1^2 - 0,0744 \cdot Z_3^2.$$

В ході перевірки значимості коефіцієнтів регресії було встановлено, що не значимими можна вважати коефіцієнти $a_{12} = - 0,0625$, $a_{13} = 0,0125$ $a_{11} = - 0,0236$ та $a_{33} = - 0,0744$, оскільки для них не виконувалась умова $t_{ip} > t_T$ (t_T - табличне значення критерію Стюдента, t_{ip} – розрахункове). Проте в ході подальших розрахунків вони не виключались з рівняння регресії для запобігання суттєвого зростання відносної похибки.

Таблиця 3.3 – Отримані результати

№	$Y_{\text{експ}}, \%$	$Y_{\text{розн}}, \%$	$\delta, \%$	№	$Y_{\text{експ}}, \%$	$Y_{\text{розн}}, \%$	$\delta, \%$
1	98,5	98,1	0,426	9	98,0	99,6	3,651
2	90,0	90,4	0,423	10	98,5	93,9	4,693
3	98,5	97,3	1,238	11	98,0	98,4	0,385
4	85,0	87,1	2,448	12	99,0	97,6	1,437
5	98,5	96,7	1,847	13	98,5	97,7	0,835
6	90,0	91,5	1,645	14	99,0	98,8	0,224
7	98,5	98,4	0,121	15	98,0	100,0	2,132
8	90,0	90,7	0,756				

Як видно з таблиці 3.3, експериментально-статистична модель є адекватною (тобто розсіювання експериментальних даних $Y_{\text{експ}}$ відносно розрахункових $Y_{\text{розн}}$ того ж порядку, що і розсіювання, викликане випадковими змінами в об'єкті досліджень (похибка досліду) [64], найбільше відносне відхилення – 4,69%), тому модель придатна для використання при подальших розрахунках та може бути застосована в інших флотоекстракційних експериментах з бромфеноловим синім.

Надалі здійснювався пошук оптимуму функції з врахуванням обмежень на фактори.

Таблиця 3.4 – Обмеження на фактори згідно умов 3-х факторного експерименту (фактори в натуральному вигляді)

	$Z_1, ^\circ\text{C}$	Z_2	$Z_3, \text{хв}$
Max	30	3	25
Min	10	1	15

За допомогою функції в MS Excel “Пошук рішення” визначили оптимальні значення для кожної змінної 3-х факторного експерименту (таблиця 3.5).

Таблиця 3.5 – Оптимальні значення факторів у натуральному вигляді

$Z_1, ^\circ\text{C}$	Z_2	$Z_3, \text{хв}$	$Y_{\text{опт.}}, \%$
10,03	1,95	15,27	100

Таким чином, визначено наступні оптимальні умови процесу флотоекстракції барвника бромфенолового синього: $T = 10^\circ\text{C}$, мольне співвідношення ПАР:Барвник = 1,95:1, тривалість процесу – 15,3 хв.

4 РЕЗУЛЬТАТИ ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНИХ ДОСЛІДЖЕНЬ ТА ЇХ АНАЛІЗ

4.1 Залежність ступеню видалення барвника від тривалості флотоекстрагування

В ході експерименту визначали характер зміни ступеню вилучення бромфенолового синього в часі (рисунок 4.1). Досліди проводили в інтервалі від 5 до 30 хв.

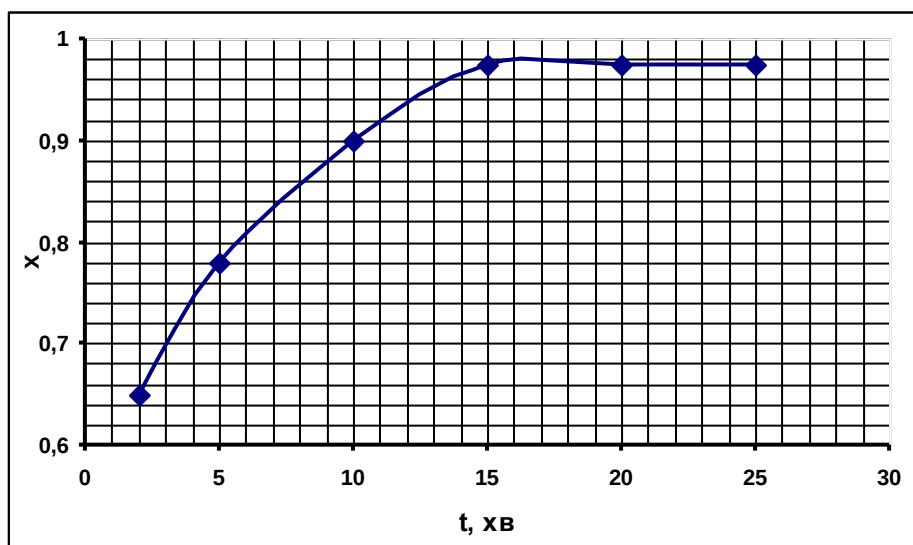


Рисунок 4.1 – Зміна ефективності вилучення БС в часі.

Як видно з наведеної залежності (рисунок 3.1), раціональна тривалість флотоекстрагування даного барвника становить 15 хв, що дає змогу вилучити 97,5% полютанту. Зі збільшенням тривалості процесу від 5 до 15 хв різко збільшується ступінь вилучення барвника. При подальшому проведенні процесу ефективність вилучення припиняє зростати.

4.2 Підбір ПАР. Залежність ступеню вилучення барвника від молярного співвідношення ПАР:Барвник

Як відомо, БС належить до кислотних барвників і у водних розчинах перебуває переважно в аніонній формі. Для зв'язування даної сполуки у йонний асоціат необхідний протилежно заряджений збирач. Тому у роботі досліджувався вплив на ефективність вилучення даного полютанту таких катіонних ПАР як

гексадецилпіридиній хлорид (ГПХ) та гексадецилтриметиламоній бромід (ГТМАБ).

ПАР разом з барвником утворює гідрофобний комплекс, який взаємодіє з пухирцями газу (азоту), підіймається до границі розподілу фаз «вода-органічна сполука» і розчиняється в органічній фазі.

Результати досліджень представлені на рисунку 4.2.

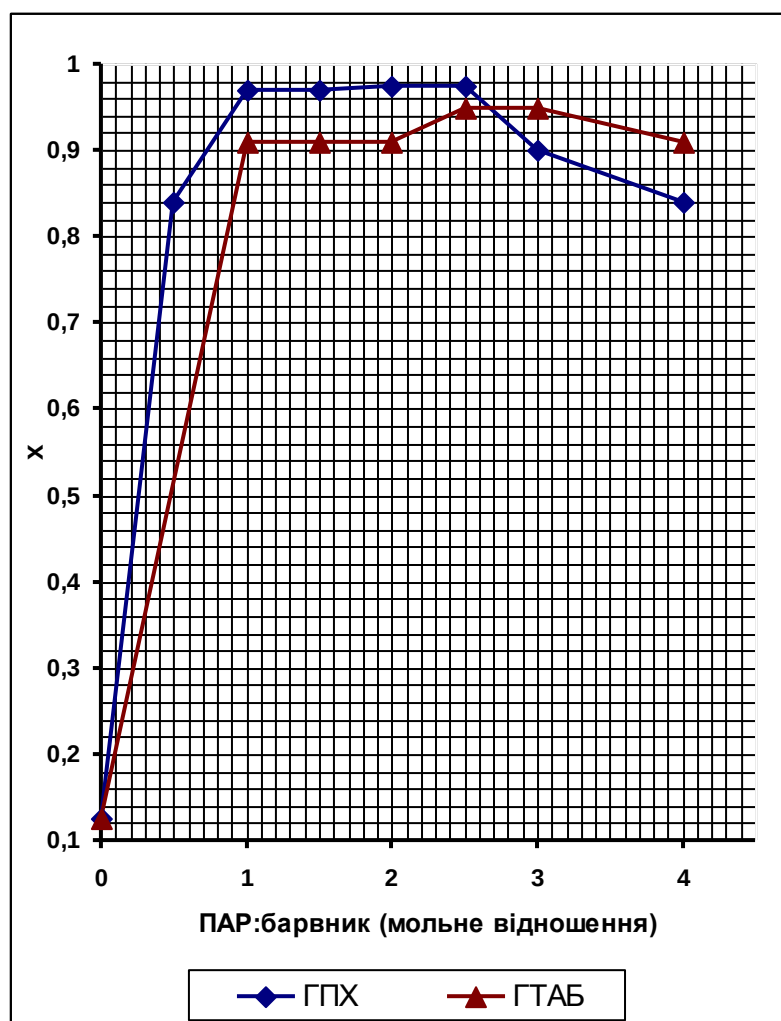


Рисунок 4.2 – Залежність ступеню видалення бромфенолового синього від співвідношення ПАВ:Барвник в залежності від ПАВ. рН 1,1, $d_{\text{пор}} = 16$ мкм.

Як видно з рисунку 4.2 більш ефективною є дія ГПХ, оскільки при співвідношеннях з барвником 1:1 та 1,5:1 він забезпечує на 6% вищі ступені видалення поллютанту (97% проти 91%), а при співвідношеннях 2:1 та 2,5:1 ступені видалення перевищують відповідні при використанні ГТАБ на 2,5% (97,5% проти 95%). Це пояснюється більшою спорідненістю ГПХ до

бромфенолового синього, у порівнянні з ГТАБ, за рахунок наявності в його структурі піридинового кільця.

Встановлено, що при використанні ГПХ оптимальним є двократний надлишок ПАР у відношенні до БС, що забезпечує максимальний ступінь вилучення БС – 97,5%, а, отже, мінімальний залишковий вміст барвника. В діапазоні нижчих молярних співвідношень ГПХ:Барвник від 1:1 до 1,5:1 ступінь вилучення бромфенолового синього не досягає максимуму, ймовірно, за рахунок неповного формування йонного комплексу ПАР-Барвник. Однак, при співвідношенні вищому, ніж 2,5:1 ефективність вилучення також зменшується, що можна пояснити конкуруванням надлишку ПАР з комплексом ПАР-Барвник за місце на поверхні пухирця. У роботі [65] проведено так званий “холостий” дослід, в ході якого встановлено, що ГПХ при відсутності БС флотоекстрагується з ефективністю 98%, що свідчить про здатність ПАР конкурувати за адсорбційні центри на газовому пухирці. Надлишок ПАР також може призводити до емульгування ізопентанолу, за рахунок чого комплекс ПАР-барвник в органічній фазі поступово повертається назад у водну фазу, повторно забруднюючи її [50].

При використанні в якості збирача ГТАБ оптимальним є співвідношення ГТАБ:БС 2,5:1, ступінь вилучення при цьому становить 95%. Тенденції до спаду ефективності вилучення при співвідношеннях ГТАБ:БС 1:1...2:1 та 4:1 пояснюються так само, як і у випадку з ГПХ.

4.3 Вплив природи органічного екстрагенту на ступінь вилучення барвника

В даній роботі досліджувалась ефективність флотоекстракції в залежності від природи екстрагентів, які відрізнялись між собою за довжиною карбонового ланцюга, його структурою – нормальною чи розгалуженою, та полярністю. В якості екстрагентів використовувались наступні спирти: н-бутанол, бутанол, н-пентанол, ізопентанол, 1-гексанол, н-октанол, 2-октанол, 1-деканол та ундеканол. Отримані результати представлені на рисунку 4.3.

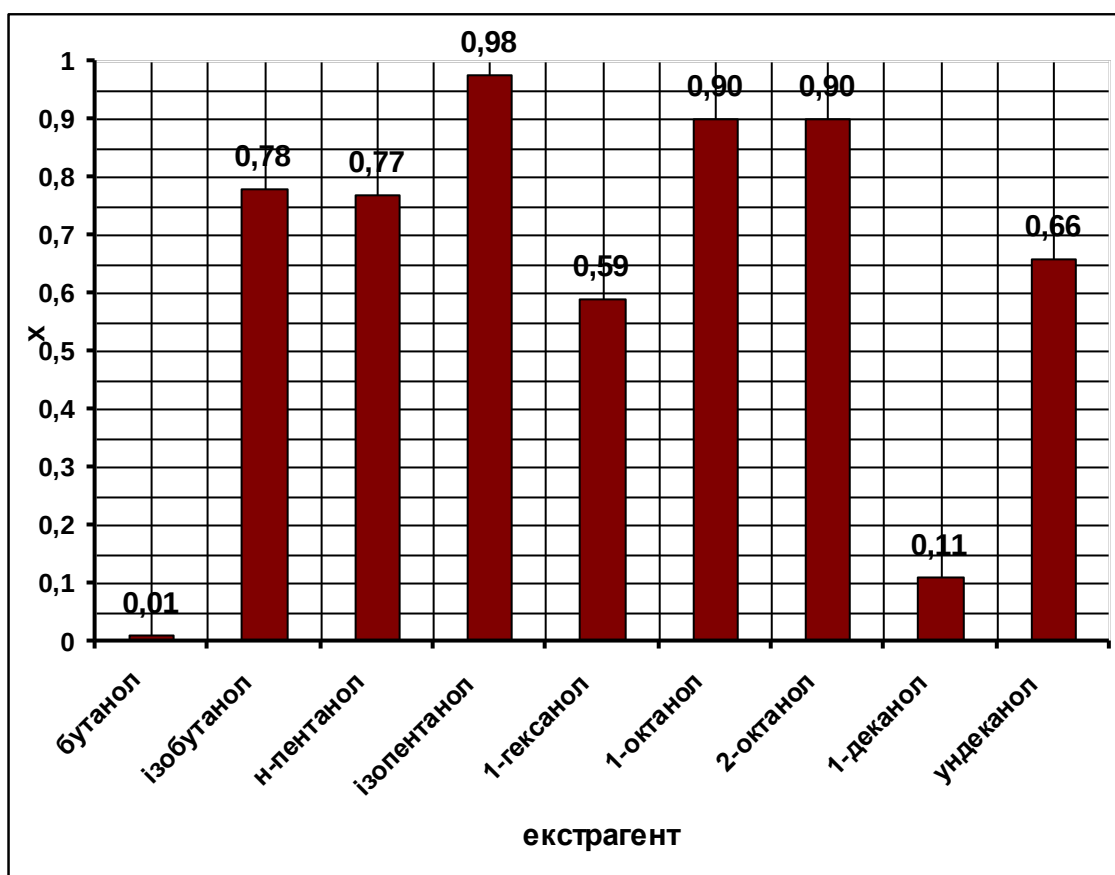


Рисунок 4.3 – Вплив природи органічного екстрагенту на ступінь видалення бромфенолового синього. Співвідношення ГПХ:БС 2:1; pH 1,1; $d_{\text{пор}} = 16$ мкм.

Отримані залежності свідчать, що оптимальним екстрагентом є ізопентанол. Це можна пояснити тим, що дана сполука є найбільш спорідненою до утвореного сублату. В цілому, отримані результати є суперпозицією двох ключових факторів: ліпофільності/ліпофобності йонного асоціату у відношенні до органічної сполуки (при зростанні ліпофільності сублату зростає його ступінь вилучення) та розчинність його у екстрагенті. Схоже, даний комплекс ГП-БС є найбільш ліпофільним до органічного шару і розчинним в ньому саме у випадку ізопентанолу.

Простежується тенденція, відповідно до якої спирти нормальної будови значно гірше розчиняють комплекс ГПХ:БС, ніж відповідні ізосполуки, що, швидше за все, є наслідком просторових ефектів, за рахунок яких порівняно великий за розміром сублат важко утримується нерозгалуженою структурою.

Лише у випадку ізомерів 1-октанолу та 2-октанолу розгалуженість карбонового скелету не впливає на ступінь вилучення барвника.

Можна припустити, що бутанол та ізобутанол є не досить підходящими для екстрагування сублату за рахунок короткої структури карбонового ланцюга, що зумовлює важче утримання ними порівняно великої молекули йонного асоціату. До того ж, дані спирти досить добре розчиняються у воді ($S_{\text{бут.}} = 7,9 \text{ г/100 см}^3 \text{ H}_2\text{O}$; $S_{\text{ізобут.}} = 8,5 \text{ г/100 см}^3 \text{ H}_2\text{O}$) за рахунок достатньої сильної поляризованості їх молекул, зумовленої ОН-групою, що робить їх не придатними для використання в якості екстрагентів при очищенні води.

При зростанні довжини карбонового ланцюга вплив гідроксильної групи послаблюється і розчинність вищих спиртів у воді різко знижується ($S_{\text{1гекс.}} = 0,59 \text{ г/100 см}^3 \text{ H}_2\text{O}$; $S_{\text{окт.}} = 0,46 \text{ г/дм}^3 \text{ H}_2\text{O}$; $S_{\text{окт.2}} = 0,079 \text{ г/100 см}^3 \text{ H}_2\text{O}$), причому настільки, що вже деканол-1 та ундеканол вважаються практично нерозчинними у воді. Проте водночас, як видно з отриманих результатів, усі дані спирти гірше розчиняють комплекс ГПХ:БС. Причина полягає в тому, що даний сублат – йонна сполука, і вона є практично не розчинною у слабополярних екстрагентах. До того ж при використанні деканолу-1 та ундецилового спирту спостерігалось дуже інтенсивне піноутворення, оскільки вони володіють властивостями поверхнево-активних речовин. При флотоекстракції утворення піни не є бажаним процесом, оскільки через свою нестійкість піна поступово руйнується, при цьому вода стінок пухирців утворює дрібні краплі, які коалесціюють і під дією сили тяжіння спускається через органічний шар до водної фази, повертаючи назад флотоекстрагований раніше сублат [43].

Таким чином, найбільш підходящим екстрагентом йонного асоціату ГП-БС є ізопентанол.

4.4 Вплив розміру пухирців на ступінь вилучення барвника

Попередні дослідження вчених [50] вказують на те, що радіус пухирців є ключовим параметром в процесі флотоекстракції. В роботі досліджувався вплив на ефективність вилучення БС параметрів колонки та розмірів пор фритованого

скла (фільтра Шота), що слугувало диспергатором газового потоку у денній частині флотоекстракційної колонки.

Результати дослідів наведені на рисунку 4.4.

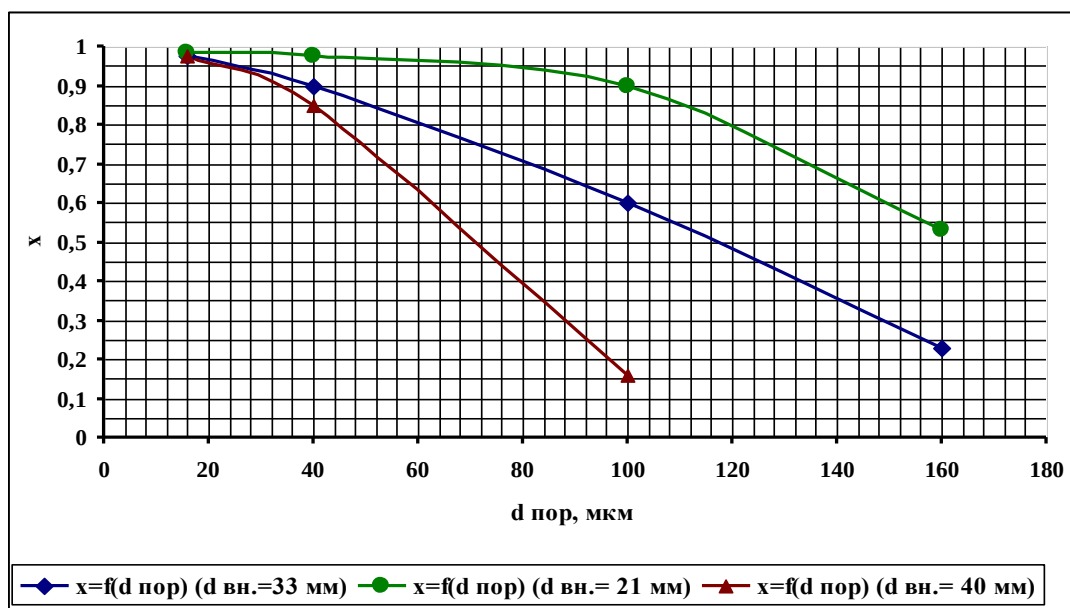


Рисунок 4.4 – Вплив розміру пухирців та параметрів колонки на ступінь видалення бромфенолового синього. ПАР – ГПХ, ГПХ:БС 2:1, рН 1,1.

Отримані залежності свідчать, що для всіх колонок зі зменшенням діаметру пор фільтра Шота, а, отже, і радіусу сформованих пухирців, відбувається підвищення ефективності вилучення барвника. Так, найвищі ступені очищення для колонок діаметрами 21, 33 та 44 мм з діаметром пор 16 мкм сягають значень 97,5%, 98,5% і 97,5% відповідно. Це пояснюється наступним: зі зменшенням розміру згенерованого пухирця, збільшується площа міжфазної поверхні на одиницю об'єму повітря ($3/r$). Водночас подовжується час перебування пухирців у водній фазі, оскільки менші пухирці мають відповідно нижчу швидкість підняття. Як наслідок, інтенсифікується масоперенесення та збільшується ефективність вилучення забруднювача.

Також, як видно із отриманих результатів, найефективніше процес перебігає у колонці найменшого діаметру – 21 мм. Спочатку вважалось, що причиною є збільшення висоти водного стовпа, що також зумовлює зростання шляху проходження пухирця крізь водну фазу.

Проте наступний експеримент спростував дану гіпотезу. Порівнювались ступені вилучення БС при використанні колонок однакового діаметру (33 мм) з різними висотами – 42,2 та 84,4 см. Виявлено, що в ході 15-хвилинної флотоекстракції при діаметрі пор диспергатора 16 мкм ступінь вилучення БС в обох випадках становив 97,5%. Проте водночас знебарвлення розчину досягалось раніше, ніж через 15 хв, оскільки при більшій висоті водного стовпа можна підвищити швидкість подачі газу, що позитивно впливає на константу швидкості процесу.

Тому у випадку з використанням колонки діаметром 21 мм найбільш ймовірною причиною підвищення ефективності вилучення полютанту є досягнення раціональної величини площі дзеркала водної та органічної фаз.

4.5 Залежність процесу флотоекстракції бромфенолового синього від рН водної фази

Вивчався вплив рН водної фази на ступінь вилучення БС. Результати наведені на рисунку 4.5.

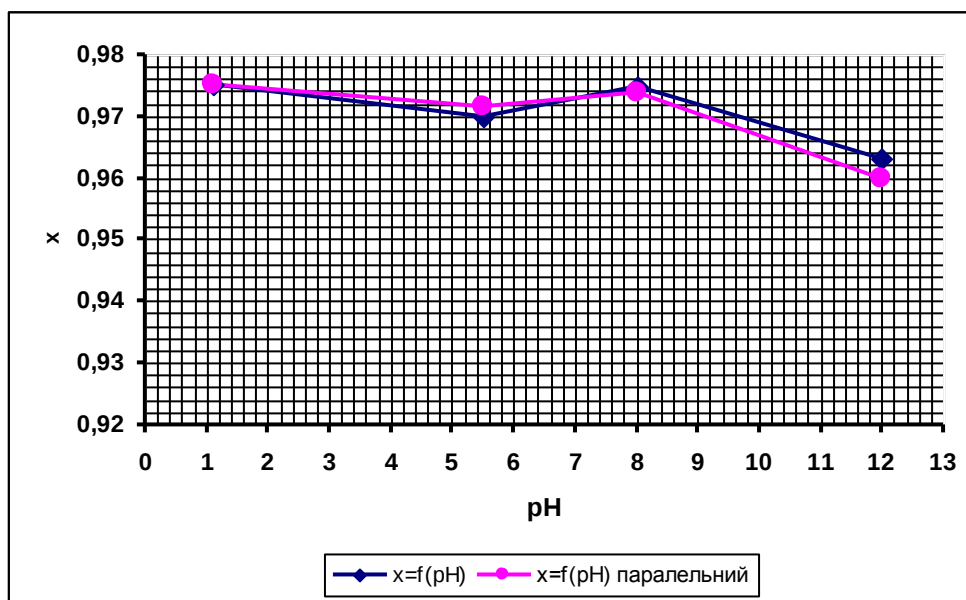


Рисунок 4.5 – Вплив рН на ступінь видалення бромфенолового синього.

ПАР–ГПХ, співвідношення ПАР:барвник 2:1, тривалість 15 хв.

Встановлено, що рН водної фази слабо впливає на ступінь вилучення бромфенолового синього, на противагу літературним даним [50].

Як видно з рисунку 4.5, найвищий ступінь видалення забруднювача спостерігається при рН 1,1 – 97,5%. Зростання рН водної фази все ж дещо зменшує ефективність процесу флотоекстракції і при рН 12 спостерігається мінімальний з-поміж усіх отриманих для даної серії дослідів ступінь вилучення – $x = 96\%$. Ймовірно, це є наслідком того, що у лужному середовищі катіонні ПАР перебувають у молекулярному вигляді та є менш розчинними. До того ж ОН-йони у певній мірі є конкурентами аніону барвника утвореного комплексу, що також дещо погіршує ефективність процесу.

4.6 Вплив об'єму екстрагенту на ступінь вилучення барвника

За висновками Себба, флотоекстрагування комплексів ПАР:барвник не залежить від об'єму органічного розчинника [43]. Кабаллеро та ін. [66] дійшли до висновку, що ефективність флотоекстракції є незалежною від об'єму екстрагенту до тих пір, поки органічна фаза не насититься субстратом.

Для експериментального вивчення даного аспекту проведено ряд дослідів, результати яких представлено на рисунку 4.6.

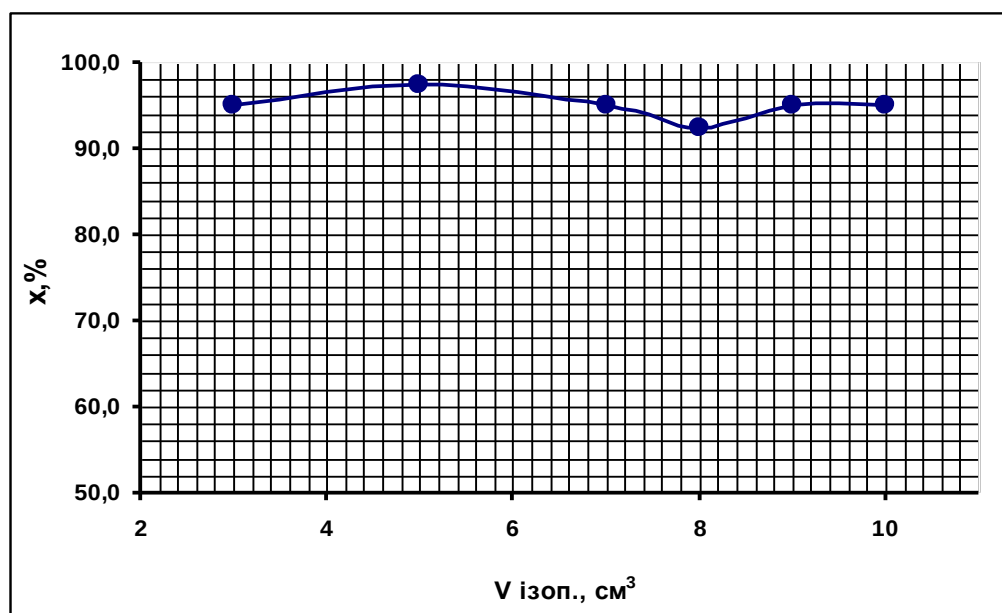


Рисунок 4.6 – Вплив об'єму екстрагенту на ступінь вилучення бромфенолового синього. ГПХ:БС 2:1, тривалість 15 хв, рН 1,1.

Отримані результати свідчать, що ефективність процесу флотоекстракції БС досить слабо залежить від об'єму екстрагенту – ступінь вилучення змінюється в діапазоні 92,5...97,5%. Найефективніше очищення досягнуто при використанні 5 см³ ізопентанолу – 97,5%, а найгірший результат спостерігається при об'ємі ізопентанолу 8 см³ – 92,5%.

Дана залежність є доказом того, що флотоекстракція, в цілому, – нерівноважний процес, і, як наслідок, кількість сублату, що накопичується органічним розчинником практично не залежить від об'єму екстрагенту, за винятком випадку досягнення його насичення. Рівновага встановлюється лише на границі поділу водної та органічної фаз, а не в цілій системі. Процес масоперенесення сублату до органічного шару в першу чергу керується газовим потоком, а вже потім градієнтом концентрацій, тому кількість флотоекстрагованого сублату, в основному, залежить від витрати газу, і лише в незначній мірі від об'єму органічного розчинника [38, 50].

4.7 Залежність ефективності очищення від вихідної концентрації барвника

Як відомо, у стічній воді текстильних виробництв концентрація кислотних барвників сягає 10 мг/дм³ [10]. Проте для більш повного вивчення даного процесу також слід розглянути закономірності флотоекстракційного очищення СВ і при інших вихідних концентраціях бромфенолового синього. Результати експерименту наведено на рисунку 4.7.

Як видно з представленої залежності, при використанні екстрагента у об'ємі 5 см³ в діапазоні нижчих вихідних концентрацій БС – 1...12 мг/дм³ простежується тенденція до зниження ступеню вилучення зі зменшенням початкової кількості полютанту. Це може бути пояснене тим, що чим нижча кількість забруднюючої речовини, тим важче вона видаляється.

Проте при вищих вихідних концентраціях – на проміжку 16...35 мг/дм³ простежується протилежна закономірність. Ймовірно, причиною є недостатня сумарна площа пухирців для сорбції збільшеної кількості комплексу при тій же

витраті газу або неспроможність органічного шару повністю вилучити полютант у випадку більш концентрованих його розчинів.

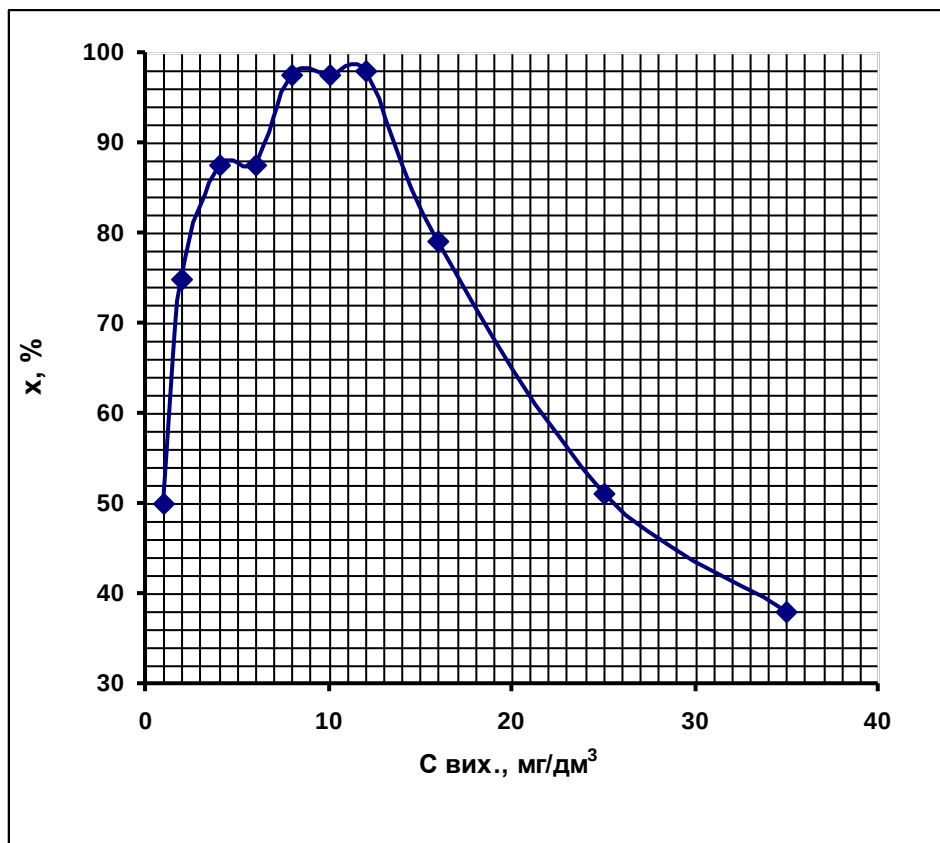


Рисунок 4.7 – Залежність ступеню вилучення від вихідної концентрації бромфенолового синього. ГПХ:БС 2:1, тривалість 15 хв, рН 1,1.

Проте, як було встановлено, підвищення витрати газу до $55 \text{ см}^3/\text{хв}$ і більше зумовлювало руйнування шару екстрагенту і повторне забруднення водної фази. Що ж до об'єму органічного розчинника, то у попередньому пункті показано, що його збільшення не покращує ступенів вилучення барвника при флотоекстракції, а інколи навпаки зменшує їх. Таким чином, єдиним дієвим варіантом збільшення ефективності перебігу очищення при концентраціях барвника $1 \dots 6$ та $16 \dots 35 \text{ мг/дм}^3$ є застосування багатоступеневої флотоекстракції.

4.8 Вплив додавання до системи негідрофобної органічної речовини

Для більш повного вивчення процесу флотоекстрагування кислотних барвників на прикладі етилового спирту досліджувався вплив введення у систему негідрофобної органічної сполуки. Результати дослідів показані на рисунку 4.8.

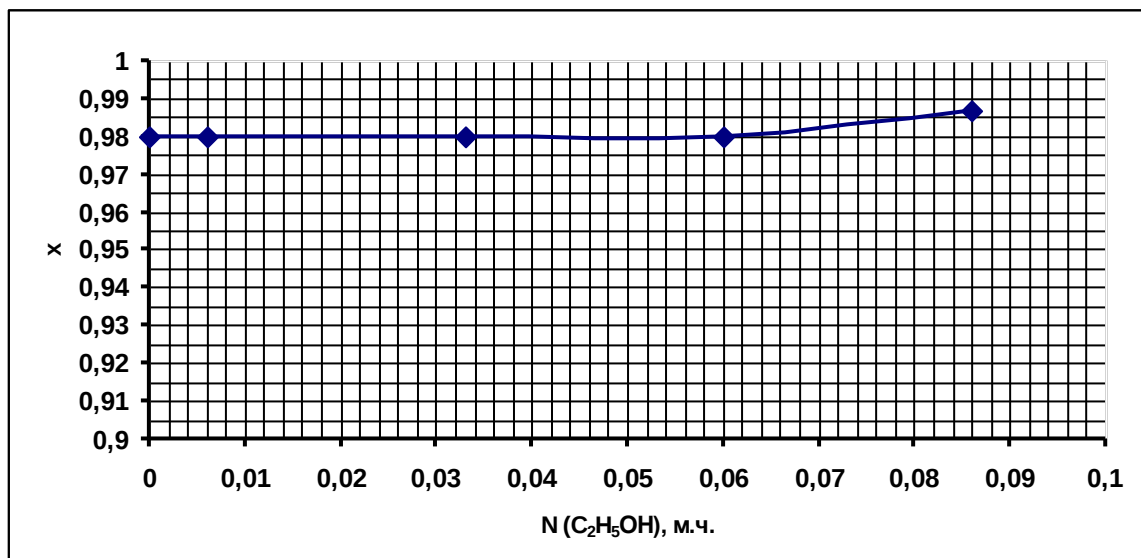


Рисунок 4.8 – Залежність ступеню вилучення бромфенолового синього від кількості доданого етанолу. ГПХ:БС 2:1, тривалість 15 хв, рН 1,1.

Як видно з графіка, в цілому, додавання етилового спирту не чинить суттєвого впливу на флотоекстракцію, лише при введенні його у кількості 5 см^3 , що відповідає мольній частці 0,086, спостерігається деяке підвищення ефективності очищення – 98,7% (проти 98% у всіх інших випадках).

Підвищення ступеню вилучення барвника може бути пояснене тим, що введення у систему етанолу значно змінює властивості пухирців, і при додаванні його спостерігається більша кількість дрібніших пухирців, ніж у разі його відсутності. За рахунок того, що етанол є слабкою поверхнево-активною речовиною, він частково знижує поверхневий натяг води, перешкоджаючи зростанню пухирців до більших розмірів згідно з рівнянням, що лежить в основі методу Ребіндера:

$$r = \frac{2 \cdot \sigma}{P}, \quad (4.1)$$

де r – радіус капіляра, що тотожний радіусу газового пухирця;

P – тиск, необхідний для витискування пухирців газу з капіляра у рідину, Па;

σ – поверхневий натяг рідини, Дж/м².

Більш дрібні пухирці забезпечують більшу площу поверхні на одиницю об'єму повітря, що інтенсифікує масоперенесення сублату від рідкої фази до пухирця. В той же час, як було зазначено раніше, менші пухирці володіють нижчими швидкостями підняття, що також позитивно впливає на процес очищення.

4.9 Вплив введення до системи хлориду калію

Для кращого дослідження механізму процесу і підтвердження процесу утворення сублату слід ввести у систему електроліт з досить великим і активним катіоном. Найбільш підходящим для даної цілі є KCl. Отримані результати представлені на рисунку 4.9.

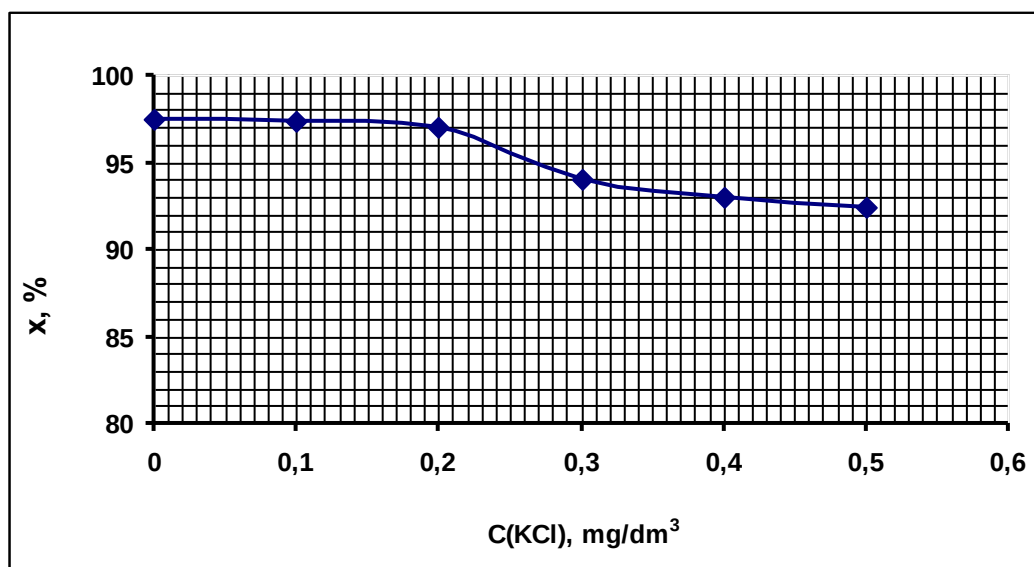


Рисунок 4.9 – Залежність ступеню вилучення БС від концентрації електроліту у розчині. ГПХ:БС 2:1, тривалість 15 хв, рН 1,1.

Графік показує, що зростання концентрації KCl призводить до поступового зниження ступеню вилучення бромфенолового синього, що корелює із результатами попередніх досліджень [50]. Причина полягає у тому, що йон K^+ конкурує з катіоном цетилпірилінію і призводить до руйнування сублату, що описується за рівнянням:



де HP^+B^- - комплекс ГП-БС.

Таким чином, згідно принципу Ле Шательє, зростання концентрації KCl зсуває рівновагу в бік зменшення кількості молей комплексу ГП-БС водної фази за рахунок його розкладання, що і погіршує ефективність очищення.

4.10 Залежність ступеню вилучення від температури

Температура належить до визначальних факторів процесу флотоекстракції. Тому важливим є дослідження впливу даного параметру на ефективність флотоекстрагування сублату. Результати експерименту наведені на рисунку 4.10.

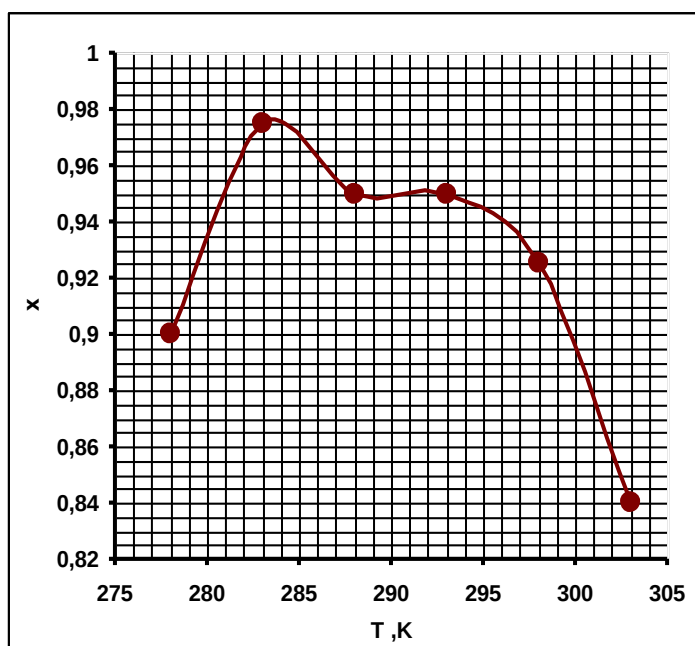


Рисунок 4.10 – Залежність ступеню вилучення БС від температури.

ГПХ:БС 2:1, тривалість 15 хв, рН 1,1.

Графік показує, що оптимальною температурою процесу флотоекстракції даного барвника є 283K (10°C), при цьому ступінь вилучення становить 97,5 %.

Отриманий характер залежності свідчить, що зростанні температури до 288K (15°C) і вище зумовлює значене погіршення процесу очищення. Ймовірно, причиною зменшення ступеню вилучення є нестійкість досить великої за розмірами молекули сублату до дії вищих від 283K температур. До того ж, однією з ключових стадій флотоекстракції є адсорбція утвореного комплексу ПАР:барвник на поверхні пухирця, що є екзотермічним процесом, тому підвищення температури несприятливо впливає на даний процес і навпаки сприяє десорбції.

В свою чергу, погіршення ефективності вилучення БС при нижчих температурах – 278 K (5°C) можна пояснити двома чинниками. Першим є зростанням поверхневого натягу водної та органічної фаз. При збільшенні поверхневого натягу води на дні колонки генеруються пухирці більшого розміру (рівняння 4.1), що, як було показано вище, негативно впливає на процес очищення барвника. Зростання ж поверхневого натягу органічного шару ускладнює процес перетину границі поділу фаз пухирцями, що погіршує масоперенесення сублату.

Другим фактором є зниження розчинності реагентів при зменшенні температури, внаслідок чого відбувається неповне утворення комплексу ГП-БС, що погіршує ефективність очищення.

4.11 Визначення залишкової концентрації ГПХ водної фази

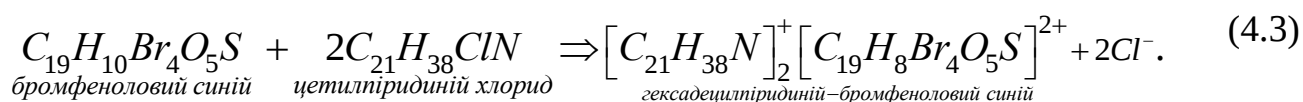
Оскільки ГПХ має катіонну природу і характеризується підвищеною небезпекою (чинить сильну дестабілізуючу дію на мембрани клітин та спричиняє генні мутації), його ГДК у СВ строго лімітується і становить 0,012 мг/дм³. Для того, щоб перевірити чи залишкова концентрація ГПХ водної фази після флотоекстракції не перевищує встановлених норм, було приготовано серію калібрувальних розчинів та знято їх спектри в УФ-діапазоні (Додаток А).

Розрахунки показали, що у вихідній пробі води концентрація ГПХ при вихідній концентрації БС 0,0149 ммоль/дм³ (10 мг/дм³) становила $3 \cdot 10^{-5}$ моль/дм³.

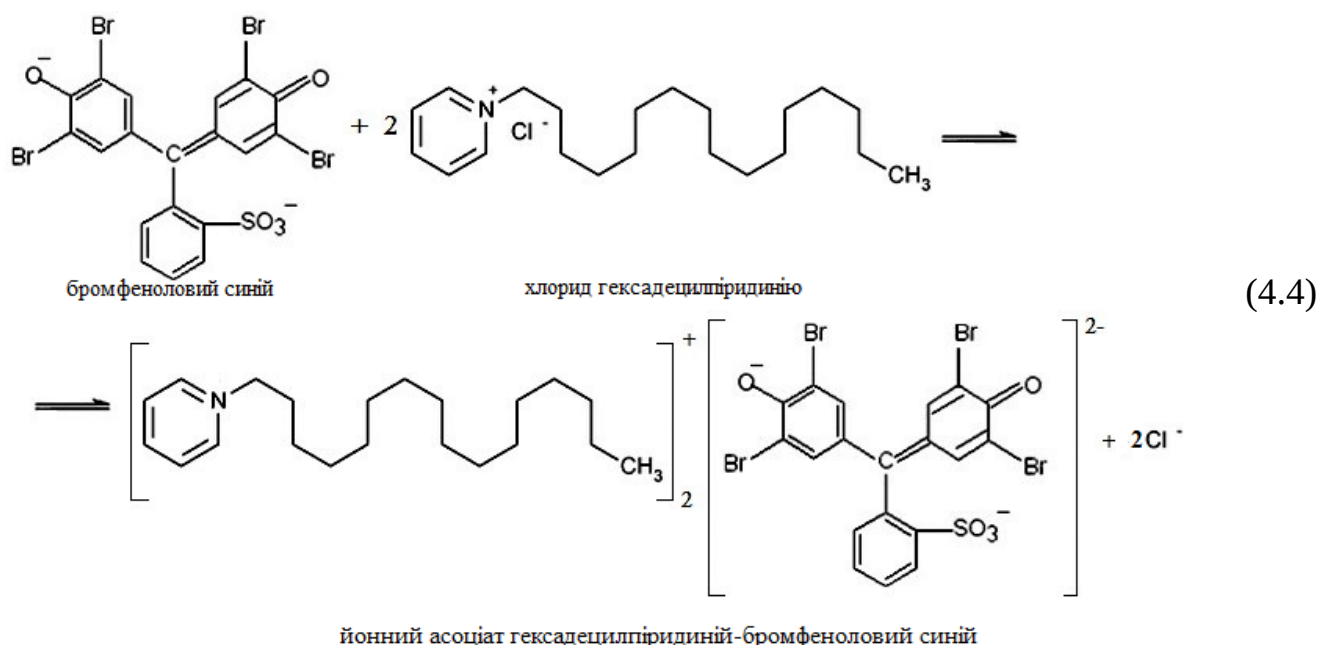
Після проведення флотоекстракції за оптимальних умов при рН 1,1 було знято спектр очищеної водної фази та за інтенсивністю піків встановлено, що залишкова концентрація ГПХ водного зразку дорівнювала $1,75 \cdot 10^{-5}$ моль/дм³ або 0,0063 мг/дм³, що майже вдвічі менше від ГДК.

4.12 Механізм процесу флотоекстракційного видалення барвника

Таким чином, ґрунтуючись на отриманих результатах, можна запропонувати наступний механізм процесу утворення йонного асоціату гексадецилпіридиній-бромфеноловий синій:



У структурному вигляді механізм матиме вигляд:



Підтвердженням визначеного механізму флотоекстракційного очищення води від даного барвника є результати аналізу електронних спектрів поглинання в УФ- та видимій областях розчинів БС, ГПХ, суміші ГПХ+БС у водній фазі до очищення та органічного шару після флотоекстракції ГП-БС (рН 1.1) (рисунок 4.11 – 4.14).

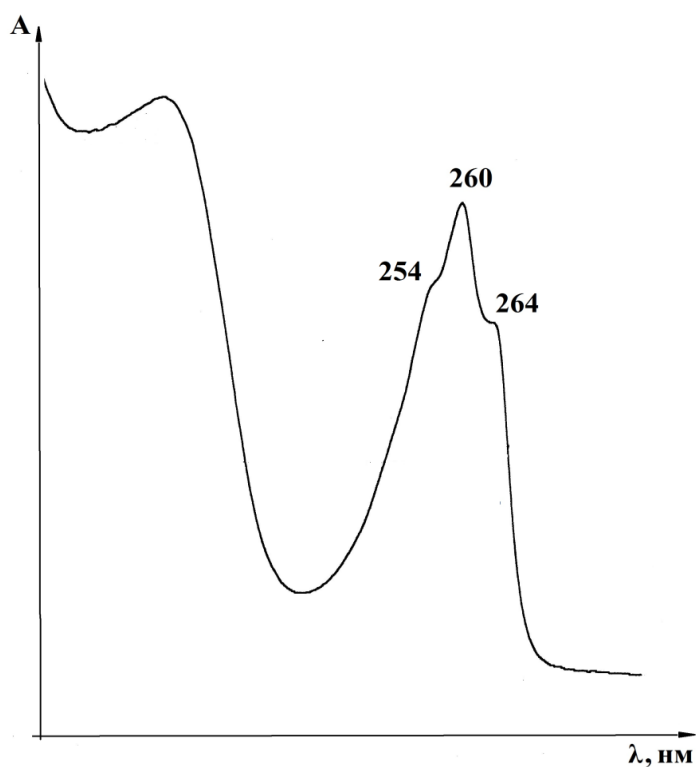
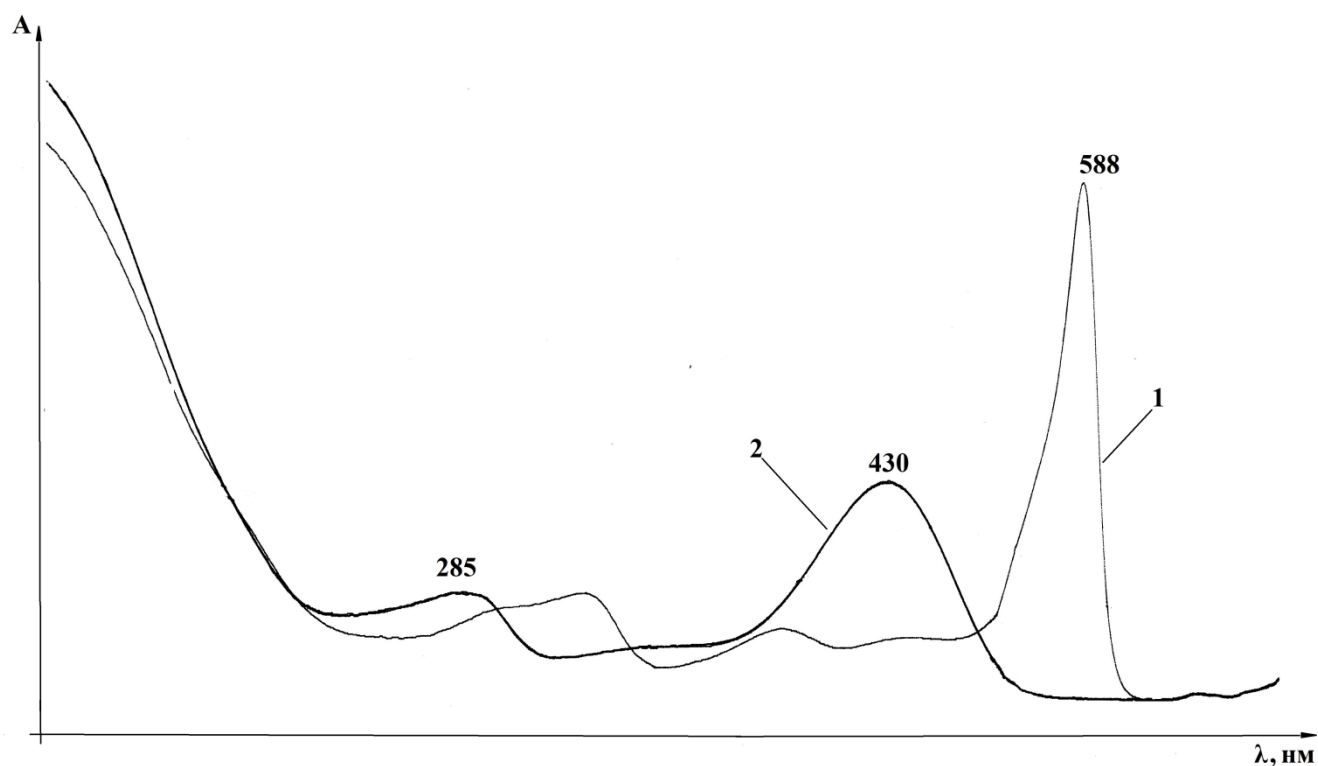


Рисунок 4.11 – Спектр поглинання розчину ГПХ в УФ-області (діапазон 200...300 нм, $l = 0,1$ см).



1 – БС без корегування рН (синя форма); 2 – БС при рН 1,1 (жовта форма)

Рисунок 4.12 – Спектри поглинання досліджуваних розчинів в УФ- та видимій областях ($l = 1$ см).

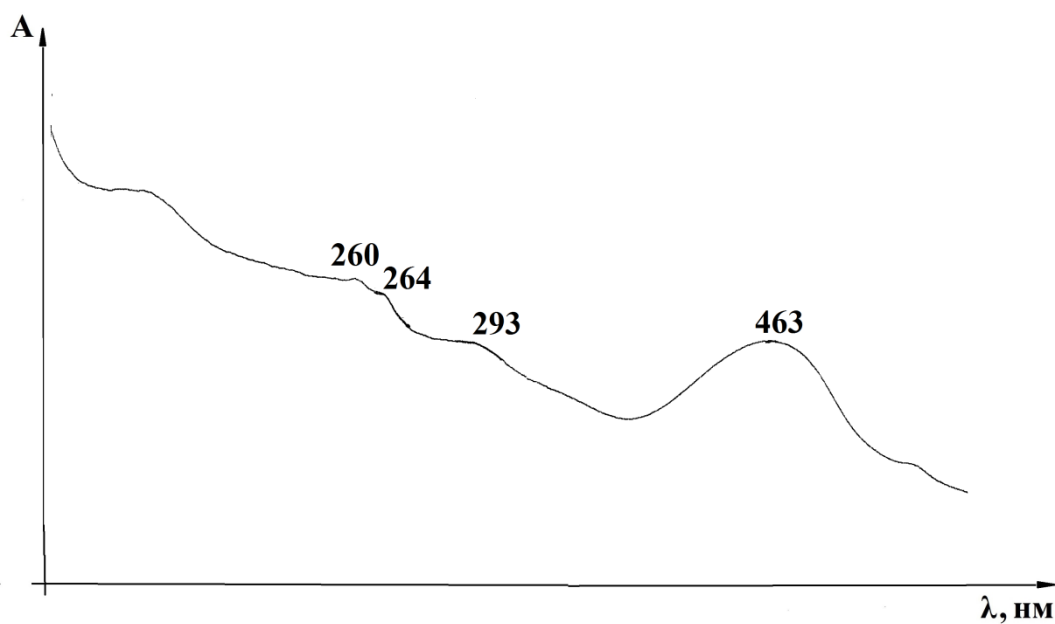


Рисунок 4.13 – Спектр поглинання суміші ГПХ+БС у водній фазі до флотоекстракції в УФ- та видимій областях, рН 1,1 ($l = 1$ см).

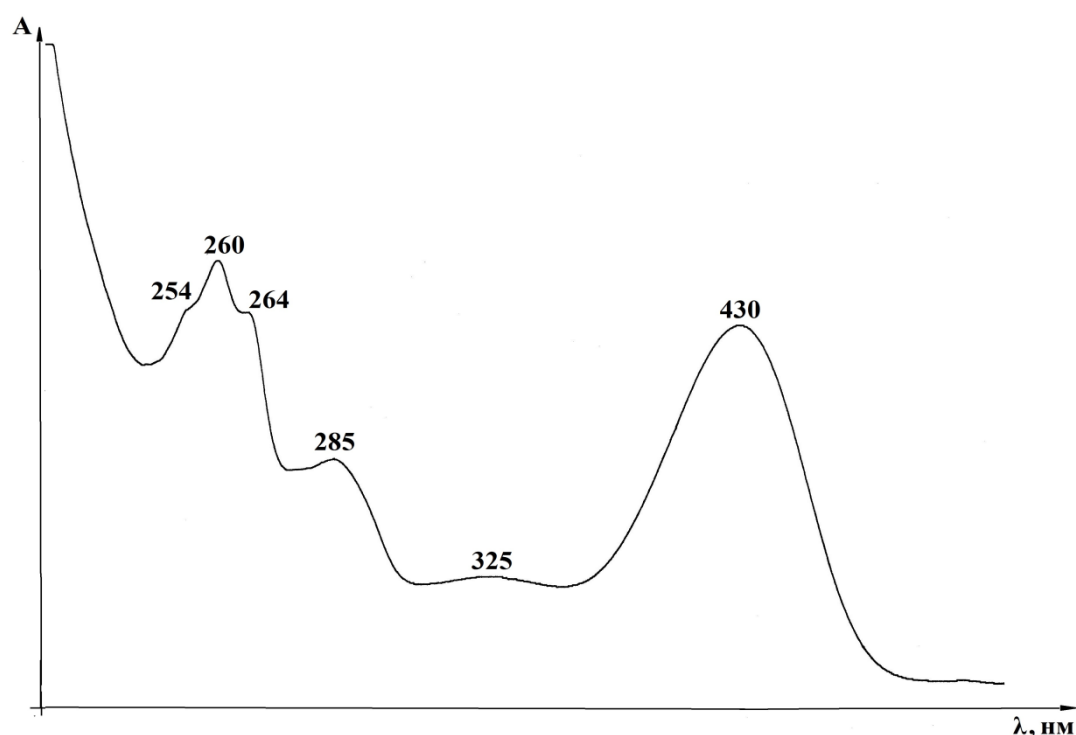


Рисунок 4.14 – Спектр поглинання органічної фази після флотоекстракції в УФ- та видимій областях ($l = 0,1$ см).

Як видно з отриманих залежностей, чистий ГПХ характеризується максимальним світлопоглинанням при 254, 260 та 264 нм (рисунок 4.11). Для

барвника в кислому середовищі характерні максимуми при 285 та 430 нм (крива 2, рисунок 4.12). Спектр поглинання суміші ГПХ+БС у водній фазі при рН 1,1 (рисунок 4.13) характеризується появою нового екстремуму при 463 нм, що свідчить про утворення комплексу гексадецилпіридиній-бромфеноловий синій.

Характер та положення піків на рисунку 4.14 показує, що даний йонний асоціат ГП-БС, перетинаючи границю розділу фаз вода-екстрагент, в шарі ізопентанолу розпадається на йони: катіони гексадецилпіридинію (піки при 254, 260, 264 нм) та аніон бромфенолового синього (285 та 430 нм). Ймовірною причиною розкладу комплексу в органічному шарі є нездатність зв'язків порівняно великої за розмірами молекули сублату витримати тиск схлопування пухирця, на поверхні якого він перебуває.

Відтак, перспективною є можливість вилучення частинок гексадецилпіридинію з органічної фази шляхом переведення його у молекулярну форму за рахунок підвищення рН середовища, оскільки при цьому значно зменшується його розчинність.

5 ТЕРМОДИНАМІЧНІ РОЗРАХУНКИ

Значення вільної енергії є критерієм можливості мимовільного перебігу процесу при ізобарно-ізотермічних умовах. Тому для додаткового підтвердження ймовірності самочинного утворення йонного асоціату гексадецилпіридиній-бромфеноловий синій (ГП-БС) було здійснено розрахунки основних термодинамічних характеристик компонентів системи та обчислено величину зміни стандартної енергії Гіббса процесу за допомогою методу Караша та програмного пакету HyperCube HyperChem Professional v8.0.6.

5.1 Застосування методу Караша

Оскільки відсутні будь-які експериментальні дані з вивчення термодинамічних характеристик досліджуваних речовин, вибір впав саме на метод Караша, хоча він є доволі наближеним. Метод використовується для обчислення стандартних теплот згоряння органічних сполук у рідкому стані при 25°C. Основою методу є твердження про те, що кожен органічний сполук можна розглядати як вуглеводень, в якому певне число атомів водню замінено різними атомами та групами. Крім того, теплота згоряння ΔH_{298}^{320P} вважається функцією числа електронів, які при згорянні переміщуються до атомів кисню [67].

За формулою Караша, теплота згоряння сполуки має наступний вигляд:

$$\Delta H_{cn.}^{32.} = 109 \cdot \rho + \sum \Delta_i \cdot k, \quad (5.1)$$

де ρ – число електронів, міцно зв'язаних з атомами, які заміщують в органічній сполуці атоми водню, $\rho = C_4 \cdot 4 + C_3 \cdot 3 + C_2 \cdot 2 + C_1 \cdot 1 + H \cdot 1$ (C_4, C_3, C_2, C_1 - кількість атомів карбону, від яких при даній реакції переміщуються відповідно 4, 3, 2 і 1 електрон; H - кількість атомів водню, від яких переміщується по 1 електрону);

Δ_i – теплова поправка, що відповідає даному заміснику;

k – кількість однакових замісників.

Теплові поправки для замісників у досліджуваних сполуках наведені у таблиці 5.1 [68].

Таблиця 5.1 – Теплові поправки для замісників

Характер замісника, угруповання, зв'язку	Теплова поправка, Δ_i , кДж/моль	Замісник, угруповання	Теплова поправка, Δ_i , кДж/моль
SO ₃ H	-97,9	R _{ар.} -R _{ал.} ¹	-14,6
ОН	14,6	NO ₂	54,4
Br	54,4	Кетонна група	27,2
Cl	54,4		

Слід зазначити, що обчислення, за формулою 6.1 базуються на ряді припущень:

- 1) при згорянні органічної сполуки валентні електрони переміщуються від атомів органічної сполуки до атомів кисню;
- 2) від атома кожного вуглецю переходять чотири електрони, а від кожного атома водню – один електрон;
- 3) якщо водень у сполуці заміщений іншим атомом або групою атомів, то змінюється електронна структура молекули, і теплота сполуки збільшується або зменшується на величину структурної поправки Δ_i , при цьому число переміщених до кисню електронів зменшується на величину ρ , яка дорівнює числу електронів, міцно зв'язаних з атомами, які заміщають в органічній сполуці атоми водню.

Частково заміщувати в молекулі сполуки атоми водню можуть тільки атоми сильних окисників (кисень, галогени), причому кількість таких частково заміщених електронів зазвичай відповідає валентності атома окисника в даній молекулі [10, 67].

Надалі, розрахувавши теплоти згоряння, можна визначити теплоту утворення сполуки (кДж/(кг/моль)) за формулою, що є наслідком закону Гесса:

¹ Рал. – аліфатичний радикал;
Рар. – ароматичний радикал

$$\Delta H_{\text{сн.}}^{\text{утв.}} = \sum n \cdot \Delta H_{\text{ел.}}^{32.} - \Delta H_{\text{сн.}}^{32.}, \quad (5.2)$$

де n – кількість одноіменних атомів у молекулі;

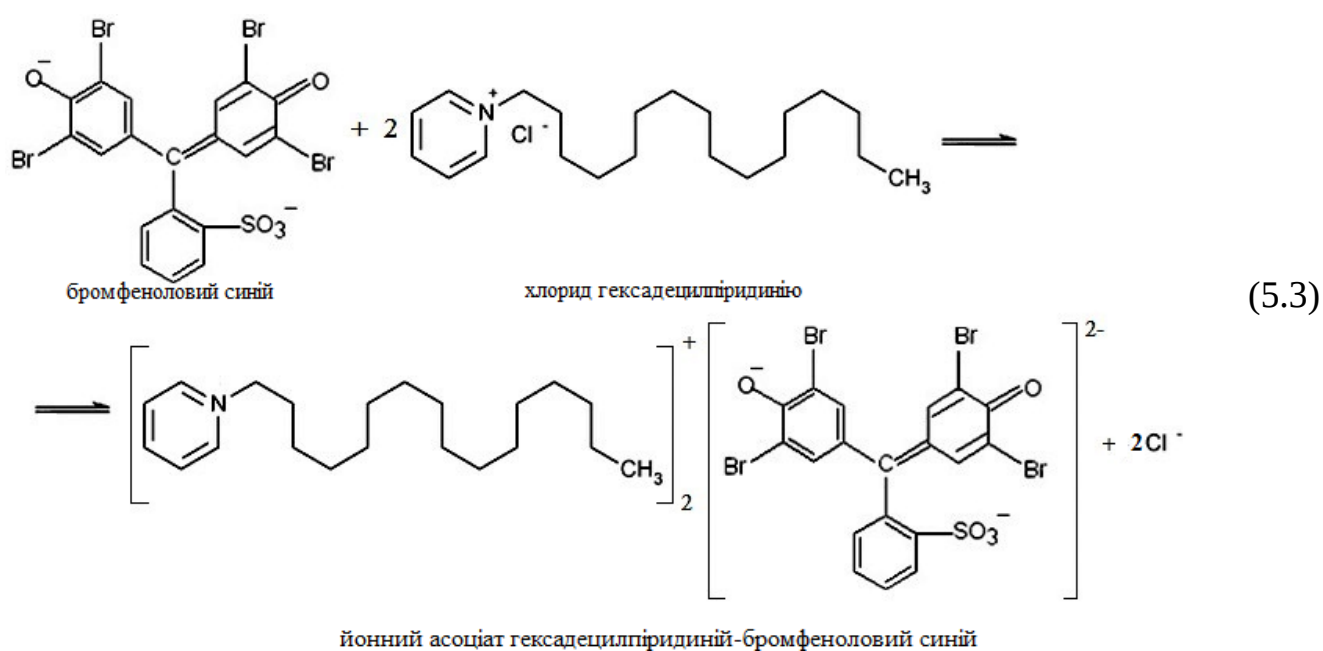
$\Delta H_{\text{ел.}}^{32.}$ – теплота згорання 1кг/атом елемента, кДж (Таблиця 6.1);

$\Delta H_{\text{сн.}}^{32.}$ – теплота згорання сполуки, кДж/(кг/моль).

Таблиця 5.2 – Теплоти згорання 1кг/атом елементів дослідних сполук [68]

Елемент	$\Delta H_{\text{ел.}}^{32.}$, кДж	Елемент	$\Delta H_{\text{ел.}}^{32.}$, кДж
Вуглець	394,9	Азот, кисень	0
Водень	143,0	Сірка	289,9

Як встановлено, утворення йонного асоціату ГП-БС перебігає за реакцією:



За законом Гесса, тепловий ефект процесу залежить лише від початкового та кінцевого станів системи, а не від шляху перебігу процесу. Звідси випливає, що тепловий ефект реакції дорівнює різниці між сумою теплот утворення продуктів реакції та сумою теплот утворення вихідних речовин [69]. Відтак, для представленої реакції:

$$\Delta H_{x.p.}^0 = \sum n_i \cdot \Delta H_{i(прод.)}^{0 \text{ утв.}} - \sum n_i \cdot \Delta H_{i(вих.p.)}^{0 \text{ утв.}} = \left(\Delta H_{(ГП-БС)}^{0 \text{ утв.}} + 2 \cdot \Delta H_{(Cl^-)}^{0 \text{ утв.}} \right) - \left(2 \cdot \Delta H_{(ГПХ)}^{0 \text{ утв.}} + \Delta H_{(БС)}^{0 \text{ утв.}} \right), \quad (5.4)$$

де n_i – кількість речовини i -го компоненту.

Знайшовши тепловий ефект, можна визначити зміну енергії Гіббса в процесі утворення комплексу ГП-БС за стандартних умов:

$$\Delta G_{x.p.}^0 = \Delta H_{x.p.}^0 - T \cdot \Delta S_{x.p.}^0, \quad (5.5)$$

де T - температура перебігу процесу, К;

$\Delta S_{x.p.}^0$ - зміна стандартної ентропії в ході процесу, кДж/моль·К.

Величина енергії Гіббса і покаже, чи перебігає самочинно процес утворення йонного асоціату. Відповідно до рівняння 5.1, знаходимо теплоти згоряння досліджуваних сполук:

$$\Delta H_{сп.(БС)}^{32.} = 109 \cdot \rho + \sum \Delta_i \cdot k = 109 \cdot 71 + (-97,9 + 14,6 + 27,2 + 4 \cdot 54,4) = 7900,5 \frac{\text{кДж}}{\text{г} \cdot \text{моль}};$$

$$\Delta H_{сп.(ГПХ)}^{32.} = 109 \cdot \rho + \sum \Delta_i \cdot k = 109 \cdot 91 + (54,4 - 14,6 + 54,4) = 10013,2 \frac{\text{кДж}}{\text{г} \cdot \text{моль}};$$

$$\begin{aligned} \Delta H_{сп.(ГП-БС)}^{32.} &= 109 \cdot \rho + \sum \Delta_i \cdot k = 109 \cdot 253 + (27,2 + 14,6 + \\ &+ 4 \cdot 54,4 - 97,9 + 2 \cdot (54,4 - 14,6)) = 27818,1 \frac{\text{кДж}}{\text{г} \cdot \text{моль}}. \end{aligned}$$

Надалі визначаємо суми теплот згорання 1 кг/атом елементів, що входять до складу кожної досліджуваної сполуки:

$$\sum \Delta H_{ел.(БС)}^{32.} = 394,9 \cdot 19 + 143,03 \cdot 8 + 289,9 = 8937,24 \text{ кДж};$$

$$\sum \Delta H_{ел.(ГПХ)}^{32.} = 394,9 \cdot 21 + 143,03 \cdot 38 = 13728,04 \text{ кДж};$$

$$\sum \Delta H_{ел.(ГП-БС)}^{32.} = 394,9 \cdot (19 + 21 \cdot 2) + 143,03 \cdot (8 + 38 \cdot 2) + 289,9 = 36393,32 \text{ кДж}.$$

За рівнянням 5.2 обчислюємо теплоти утворення сполук, що вивчаються:

$$\Delta H_{\text{сп.}(BC)}^{0\text{ утв.}} = \sum n \cdot \Delta H_{\text{ел.}}^{32.} - \Delta H_{\text{сп.}}^{32.} = 8937,24 - 7900,5 = 1036,74 \frac{\text{кДж}}{\text{кг}};$$

$\frac{\text{моль}}{\text{моль}}$

$$\Delta H_{\text{сп.}(ГПХ)}^{0\text{ утв.}} = \sum n \cdot \Delta H_{\text{ел.}}^{32.} - \Delta H_{\text{сп.}}^{32.} = 13728,04 - 10013,2 = 3714,84 \frac{\text{кДж}}{\text{кг}};$$

$\frac{\text{моль}}{\text{моль}}$

$$\Delta H_{\text{сп.}(ГП-BC)}^{0\text{ утв.}} = \sum n \cdot \Delta H_{\text{ел.}}^{32.} - \Delta H_{\text{сп.}}^{32.} = 36393,32 - 27818,1 = 8575,22 \frac{\text{кДж}}{\text{кг}}.$$

$\frac{\text{моль}}{\text{моль}}$

За довідковими даними [59] знаходимо стандартну теплоту утворення хлорид-йонів у водному розчині: $\Delta H_{\text{Cl}^-}^{0\text{ утв.}} = -167,07 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}.$

Відповідно до рівняння 6.4 визначаємо тепловий ефект хімічної реакції 5.3:

$$\Delta H_{\text{х.р.}}^0 = \left(\Delta H_{\text{(ГП-BC)}}^{0\text{ утв.}} + 2 \cdot \Delta H_{\text{(Cl}^-)}^{0\text{ утв.}} \right) - \left(2 \cdot \Delta H_{\text{(ГПХ)}}^{0\text{ утв.}} + \Delta H_{\text{(BC)}}^{0\text{ утв.}} \right) =$$

$$= (8575,22 - 2 \cdot 167,07) - (2 \cdot 3714,84 + 1036,74) = -225,34 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}.$$

Стандартні ентропії утворення досліджуваних сполук є також невідомими. Тому для знаходження їх значень у першому наближенні використано програмне середовище HyperCube HyperChem Professional v8.0.6, що дає змогу розрахувати термодинамічні характеристики речовин у твердому фазовому стані. Обчислення проводились з використанням напівемпіричного методу AM1 (таблиця 5.3).

Таблиця 5.3 – Розраховані ентропії утворення сполук, що розглядаються

Сполука	Значення стандартної ентропії утворення, $S_i^{0\text{ утв.}}$, кДж/(моль·К)
BC	0,7824
ГПХ	0,8368
BC-ГПХ	2,025

За довідковими даними [59] знаходимо стандартну ентропію утворення хлорид-йонів у водному розчині: $S_{Cl^-}^{o.утв.} = 0,05674 \frac{кДж}{моль \cdot K}$.

Обчислюємо зміну ентропії в процесі:

$$\Delta S_{x.p.}^0 = \sum (n_i \cdot S_i^0)_{prod.} - \sum (n_i \cdot S_i^0)_{вих.p.} = (2,025 + 2 \cdot 0,05674) - (2 \cdot 0,8368 + 0,7824) = -0,3175 \frac{кДж}{моль \cdot K}.$$

Значення стандартного ізобарного потенціалу процесу становить (рівняння 5.5):

$$\Delta G_{x.p.}^0 = \Delta H_{x.p.}^0 - T \cdot \Delta S_{x.p.}^0 = -225,34 - 298 \cdot (-0,3175) = -130,73 \frac{кДж}{моль}.$$

Отже, як видно з отриманого значення стандартної зміни вільної енергії Гіббса, процес перебігає самочинно в напрямку утворення комплексу гексадецилпіридиній-броменоловий синій.

5.2 Розрахунки в середовищі програми HyperCube HyperChem Professional v8.0.6

HyperCube HyperChem Professional v8.0.6 – комплексний програмний продукт, призначений для вирішення задач молекулярного моделювання, що реалізує методи молекулярної механіки, квантової хімії і молекулярної динаміки і дає змогу здійснити квантово-хімічні та термодинамічні розрахунки.

В середовищі HyperCube HyperChem Professional v8.0.6 (Додаток Б) при використанні методу молекулярної механіки Amber було розраховано термодинамічні характеристики реагентів при 298 К: бромфенолового синього (БС) та гексадецилпіридинію хлориду (ГПХ) і продукту реакції – йонного асоціату – гексадецилпіридиній-бромфеноловий синій (ГП-БС) у твердому фазовому стані (таблиця 5.4).

Таблиця 5.4 – Термодинамічні характеристики досліджуваних речовин

Сполука	БС	ГПХ	ГП-БС
Загальна енергія, кДж/моль	1340,22	2846,28	6776,62
Ентропія, Дж/моль·К	665,3	677,4	1395,4
Вільна енергія, кДж/моль	1142,11	2644,46	6360,81
Теплоємність, Дж/моль·К	308,78	276,56	816,72

За довідковими даними [59] знаходимо стандартну зміну енергії Гіббса утворення хлорид-йонів у водному розчині: $\Delta G_{Cl^-}^{o_{утв.}} = -131,29 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$.

За отриманими даними обчислюємо зміну вільної енергії процесу:

$$\Delta G_{x.p.}^0 = \sum (n_i \cdot \Delta G_i^0)_{\text{прод.}} - \sum (n_i \cdot \Delta G_i^0)_{\text{вих.р.}} = (6360,81 - 2 \cdot 131,29) - \\ -(2 \cdot 2644,46 + 1142,11) = -332,804 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}.$$

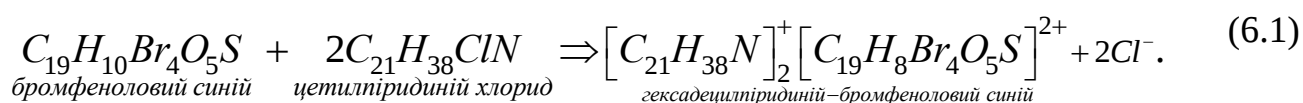
Отже, як і при розрахунку за методом Караша, отримане значення стандартного ізобарно-ізотермічного потенціалу є свідченням мимовільності перебігу процесу у напрямку утворення йонного асоціату гексадецилпіридиній-броменоловий синій.

6 КІНЕТИЧНІ РОЗРАХУНКИ

Для більш повного вивчення процесу флотоекстракції важливим є проведення кінетичних розрахунків. У даній роботі використовувались два підходи до визначення основних кінетичних параметрів процесу.

6.1 Розрахунок кінетичних параметрів за першим методом

Взаємодія між ГПХ та БС перебігає за необоротною реакцією:



За законом діючих мас, кінетичне рівняння для реакції 6.1 матиме вигляд:

$$W = -\frac{dC_{BC}}{d\tau} = k \cdot C_{BC}^{n_{BC}} \cdot C_{ГПХ}^{n_{ГПХ}}, \quad (6.2)$$

де k – константа швидкості;

C_{BC} – концентрація бромфенолового синього, ммоль/дм³;

$C_{ГПХ}$ – концентрація хлориду гексадецилпіридинію, ммоль/дм³;

n_{BC} – порядок реакції за БС;

$n_{ГПХ}$ – порядок реакції за ГПХ.

Після ряду перетворень [64] отримується рівняння кінетики процесу, що має вигляд:

$$W = \frac{C_{BC} dx}{d\tau} = k \cdot [C_{BC_0} (1-x)]^{n_{BC}} \cdot [C_{BC_0} (b-x)]^{n_{ГПХ}}. \quad (6.3)$$

де b – концентраційний параметр, $b = \frac{C_{ГПХ_0}}{C_{BC_0}} \cdot \frac{n_{BC}}{n_{ГПХ}} = \frac{C_{ГПХ}}{C_{BC}} \cdot \frac{1}{2}$ (n_{BC} та $n_{ГПХ}$ –

кількості речовин реактантів).

Для знаходження константи швидкості реакції та порядків за кожною з вихідних речовин необхідно лінеаризувати рівняння 6.3, що здійснюється шляхом його логарифмування:

$$\ln W \cdot C_{BC_0} = \ln k + n_{BC} \cdot \ln(C_{BC_0} \cdot (1-x)) + n_{ГПХ} \cdot \ln(C_{BC_0} \cdot (b-x)). \quad (6.4)$$

При врахуванні за законом Арреніуса впливу температури на швидкість хімічної реакції рівняння 6.3 набуває наступного вигляду [64]:

$$W = \frac{C_{BC} dx}{d\tau} = k_0 \cdot e^{\frac{-E_a}{RT}} \cdot [C_{BC_0} (1-x)]^{n_{BC}} \cdot [C_{BC_0} (b-x)]^{n_{ГПХ}}, \quad (6.5)$$

де k_0 – предекспоненціальний множник, що дорівнює константі швидкості за умови нескінченно великої температури;

E_a – енергія активації процесу, Дж/моль;

R – універсальна газова стала, що становить 8,31 Дж/(моль·К).

Рівняння 6.5 після логарифмування має наступний вид:

$$\ln W \cdot C_{BC_0} = \ln k_0 + \frac{-E_a}{R} \cdot \frac{1}{T} + n_{BC} \cdot \ln(C_{BC_0} \cdot (1-x)) + n_{ГПХ} \cdot \ln(C_{BC_0} \cdot (b-x)). \quad (6.6)$$

Розрахунки здійснювались за методикою, розробленою на кафедрі технології неорганічних речовин та загальної хімічної технології НТУУ «КПІ» [64].

Для визначення кінетичних параметрів досліджуваної системи проведено експериментальні вивчення залежності ступеню вилучення БС у часі при різних вихідних концентраціях реактантів та температурах.

Результати експериментів наведено у таблиці 6.1.

Таблиця 6.1 – Зміна ступеню вилучення поллютанту у часі при різних умовах

T= 283K (10°C)					
$C_{BC_0}=0,01343$ ммоль/дм ³ (9 мг/дм ³), $C_{ПХ_0} = 0,02687$ ммоль/дм ³ , b=1			$C_{BC_0}=0,01493$ ммоль/дм ³ (10 мг/дм ³), $C_{ПХ_0} = 0,02985$ ммоль/дм ³ , b=1		
t, хв	$C_{BC_{зал.}}$, ммоль/дм ³	x	t, хв	$C_{BC_{зал.}}$, ммоль/дм ³	x
3	0,00970	0,28	4	0,01328	0,11
4	0,00761	0,43	5	0,00806	0,46
5	0,00440	0,67	6	0,00537	0,64
6	0,00336	0,75	7	0,00493	0,67
7	0,00284	0,79	8	0,00284	0,81
8	0,00239	0,82			
9	0,00179	0,87			
T= 286K (13°C)					
$C_{BC_0}=0,01343$ ммоль/дм ³ (9 мг/дм ³), $C_{ПХ_0} = 0,02687$ ммоль/дм ³ , b=1			$C_{BC_0}=0,01493$ ммоль/дм ³ (10 мг/дм ³), $C_{ПХ_0} = 0,02985$ ммоль/дм ³ , b=1		
t, хв	$C_{BC_{зал.}}$, ммоль/дм ³	x	t, хв	$C_{BC_{зал.}}$, ммоль/дм ³	x
3	0,00806	0,40	4	0,01485	0,01
4	0,00440	0,67	5	0,01388	0,07
5	0,00336	0,75	5,5	0,01037	0,31
6	0,00284	0,79	6	0,00761	0,49
7	0,00239	0,80	7	0,00433	0,71

За отриманими даними побудовано графіки залежностей зміни ефективності вилучення бромфенолового синього в часі залежно від вихідної концентрації поллютанту та температури (рисунк 6.1, 6,2).

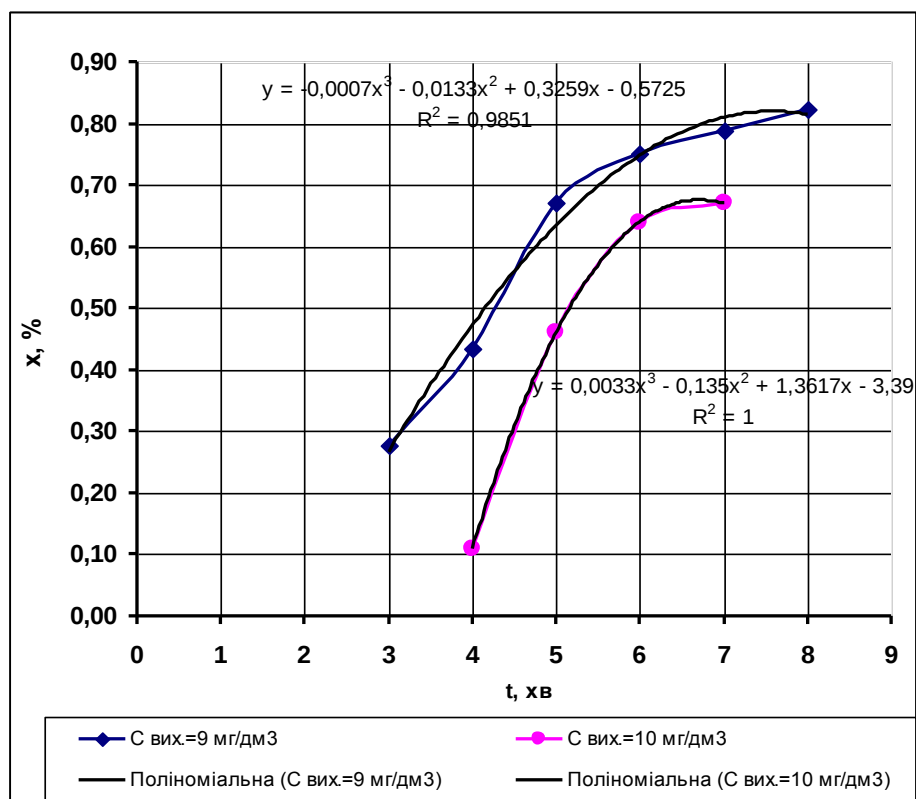


Рисунок 6.1 – Зміни ступеню вилучення бромфенолового синього з часом в залежності від його вихідної концентрації при $T=283 \text{ K}$.

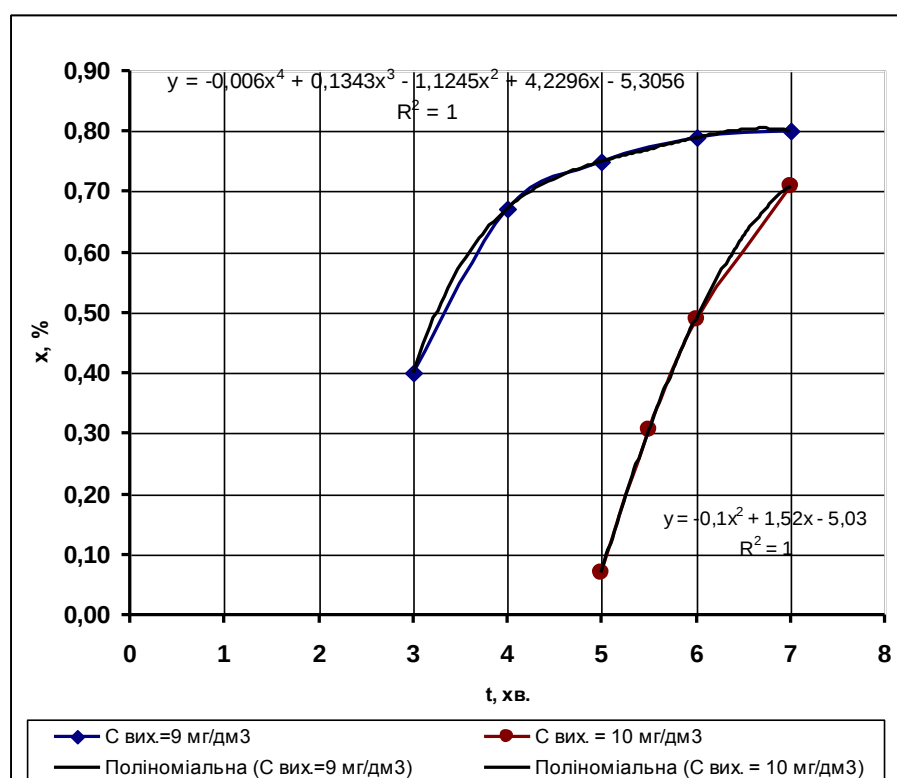


Рисунок 6.2 – Зміни ступеню вилучення бромфенолового синього з часом в залежності від його вихідної концентрації при $T=286 \text{ K}$.

За отриманими рівняннями, що описують апроксимуючі криві (рисунк 6.1, 6.2), обчислено експериментальні значення швидкостей хімічної реакції при відповідних тривалостях перебігу процесу (таблиця 6.2).

Таблиця 6.2 – Експериментальні значення швидкостей хімічної реакції

T= 283K (10°C)					
$C_{BC_0} = 0,01343 \text{ ммоль/дм}^3 \text{ (9 мг/дм}^3\text{)};$ $C_{ГПХ_0} = 0,02687 \text{ ммоль/дм}^3; b=1$			$C_{BC_0} = 0,01493 \text{ ммоль/дм}^3 \text{ (10 мг/дм}^3\text{)};$ $C_{ГПХ_0} = 0,02985 \text{ ммоль/дм}^3; b=1$		
t, хв	x	$W_{експ.}, \frac{\text{ммоль}}{\text{дм}^3 \cdot \text{с}}$	t, хв	x	$W_{експ.}, \frac{\text{ммоль}}{\text{дм}^3 \cdot \text{с}}$
3	0,28	0,227	4	0,11	0,440
4	0,43	0,186	5	0,46	0,259
5	0,67	0,140	6	0,64	0,098
6	0,75	0,091			
7	0,79	0,037			
T= 286K (13°C)					
$C_{BC_0} = 0,01343 \text{ ммоль/дм}^3 \text{ (9 мг/дм}^3\text{)};$ $C_{ГПХ_0} = 0,02687 \text{ ммоль/дм}^3; b=1$			$C_{BC_0} = 0,01493 \text{ ммоль/дм}^3 \text{ (10 мг/дм}^3\text{)};$ $C_{ГПХ_0} = 0,02985 \text{ ммоль/дм}^3; b=1$		
t, хв	x	$W_{експ.}, \frac{\text{ммоль}}{\text{дм}^3 \cdot \text{с}}$	t, хв	x	$W_{експ.}, \frac{\text{ммоль}}{\text{дм}^3 \cdot \text{с}}$
3	0,40	0,461	4	0,01	0,720
4	0,67	0,144	5	0,07	0,520
5	0,75	0,057	5,5	0,305	0,420
6	0,789	0,056	6	0,49	0,320
			7	0,71	0,120

Надалі для розрахунку кінетичних параметрів за рівнянням 6.6 складено відповідну матрицю значень і за допомогою функції LINEST/ЛИНЕЙН, яка базується на методі найменших квадратів, отримано наступні результати: порядок за барвником $n_{BC} = 1,517$; порядок за ПАР $n_{ГПХ} = 0$; енергія активації

$E_a = 63451,2 \text{ Дж/моль}$; предекспонента $k_0 = 2,492 \cdot 10^{12}$. За одержаними результатами за допомогою рівняння Арреніуса в експоненціальній формі визначено константи швидкості реакції при двох температурах:

$$k_{T=283K} = k_0 \cdot e^{\frac{-E_a}{R \cdot T}} = 2,492 \cdot 10^{12} \cdot e^{\frac{-63451,2}{8,31 \cdot 283}} = 4,774 \left(\frac{\text{ммоль}}{\text{дм}^3}^{-0,517}, \text{с}^{-1} \right);$$

$$k_{T=286K} = k_0 \cdot e^{\frac{-E_a}{R \cdot T}} = 2,492 \cdot 10^{12} \cdot e^{\frac{-63451,2}{8,31 \cdot 286}} = 6,336 \left(\frac{\text{ммоль}}{\text{дм}^3}^{-0,517}, \text{с}^{-1} \right).$$

Отримане кінетичне рівняння має вигляд:

$$W = k \cdot C_{BC_0}^{n-1} \cdot (1-x)^{n_{BC}} \cdot (b-x)^{n_{ГПХ}} = k_T \cdot C_{BC_0}^{0,517} \cdot (1-x)^{1,517} \cdot (1-x)^0. \quad (6.7)$$

За одержаними рівняннями знаходимо розрахункові значення швидкостей хімічної реакції та відносні відхилення експериментальних значень швидкостей відносно розрахункових (таблиця 6.3, 6.4).

Таблиця 6.3 – Розрахункові значення швидкостей хімічної реакції та відносні відхилення при $T = 283K (10^\circ C)$

$C_{BC_0} = 0,01343 \text{ ммоль/дм}^3 (9 \text{ мг/дм}^3);$ $C_{ГПХ_0} = 0,02687 \text{ ммоль/дм}^3; b=1$			$C_{BC_0} = 0,01493 \text{ ммоль/дм}^3 (10 \text{ мг/дм}^3);$ $C_{ГПХ_0} = 0,02985 \text{ ммоль/дм}^3; b=1$		
$W_{\text{експ.}}, \frac{\text{ммоль}}{\text{дм}^3 \cdot \text{с}}$	$W_{\text{розра.}}, \frac{\text{ммоль}}{\text{дм}^3 \cdot \text{с}}$	$\delta, \%$	$W_{\text{експ.}}, \frac{\text{ммоль}}{\text{дм}^3 \cdot \text{с}}$	$W_{\text{розра.}}, \frac{\text{ммоль}}{\text{дм}^3 \cdot \text{с}}$	$\delta, \%$
0,227	0,314	38,24	0,440	0,455	3,46
0,186	0,217	16,94	0,259	0,213	17,68
0,140	0,095	32,51	0,098	0,115	17,59
0,091	0,063	30,73			
0,037	0,049	32,11			

Таблиця 6.4 – Розрахункові значення швидкостей хімічної реакції та відносні відхилення при $T = 286\text{K}$ (13°C)

$C_{BC_0} = 0,01343 \text{ ммоль/дм}^3 \text{ (9 мг/дм}^3\text{)};$ $C_{ГПХ_0} = 0,02687 \text{ ммоль/дм}^3; b=1$			$C_{BC_0} = 0,01493 \text{ ммоль/дм}^3 \text{ (10 мг/дм}^3\text{)};$ $C_{ГПХ_0} = 0,02985 \text{ ммоль/дм}^3; b=1$		
$W_{\text{експ.}}, \frac{\text{ммоль}}{\text{дм}^3 \cdot \text{с}}$	$W_{\text{розн.}}, \frac{\text{ммоль}}{\text{дм}^3 \cdot \text{с}}$	$\delta, \%$	$W_{\text{експ.}}, \frac{\text{ммоль}}{\text{дм}^3 \cdot \text{с}}$	$W_{\text{розн.}}, \frac{\text{ммоль}}{\text{дм}^3 \cdot \text{с}}$	$\delta, \%$
0,461	0,315	31,70	0,720	0,716	0,61
0,144	0,126	12,67	0,520	0,646	24,22
0,057	0,083	46,03	0,420	0,415	1,13
0,056	0,065	15,22	0,320	0,260	18,86
			0,120	0,110	8,10

Величини енергії активації ($E_a = 63,451 \text{ кДж/моль}$) та порядку ($n_{BC} = 1,517 > 1$) даного гетерогенного процесу свідчать, що його лімітуючою стадією є реакція утворення йонного асоціату гексадецилпіридиній-бромфеноловий синій (реакція 6.1). Таким чином, як видно з отриманих результатів, досліджуваний процес флотоекстракції бромфенолового синього перебігає в кінетичній області та підлягає законам кінетики.

Розрахунки кінетичних параметрів процесу окремо для кожної вихідної концентрації барвника та температури наведені у додатку В.

Проте максимальна відносна похибка становить 46,03%, що практично втричі перевищує найбільше допустиме в кінетиці відхилення (15%) [64]. Відтак, отримане кінетичне рівняння не досить точно описує даний процес флотоекстракції барвника бромфенолового синього. Тому надалі використано другий метод пошуку кінетичних параметрів з метою виведення адекватного рівняння кінетики.

6.2 Використання другого підходу до проведення кінетичних розрахунків

В основі даного методу лежить рівняння формальної кінетики, що виражається у вигляді:

$$W = k \cdot C_{BC_0}^{(n-1)} (1-x)^n, \quad (6.8)$$

де k – константа швидкості процесу;

C_{BC_0} – вихідна концентрація бромфенолового синього;

n – загальний порядок реакції;

x – ступінь вилучення полютанту.

У лінеаризованій формі та з врахуванням впливу температури на швидкість реакції рівняння 6.8 матиме вигляд:

$$\ln W = \ln k^* - \frac{E_a}{R} \cdot \frac{1}{T} + n \cdot \ln(1-x), \quad (6.9)$$

де $k^* = k_0 \cdot C_{BC_0}^{(n-1)}$ за умови, що $C_{BC_0} = \text{const}$ для всіх серій експериментів при використанні даного методу.

Для розрахунку кінетичних параметрів досліджуваної системи проведено дві серії експериментів, які відрізнялись лише температурами перебігу процесу флотоекстракції (таблиця 6.5).

Таблиця 6.5 – Результати експериментів

T= 283K (10°C)			T= 288K (15°C)		
$C_{BC_0} = 0,01493 \text{ ммоль/дм}^3 (10 \text{ мг/дм}^3),$			$C_{BC_0} = 0,01493 \text{ ммоль/дм}^3 (10 \text{ мг/дм}^3),$		
t, хв	$C_{BC_{\text{зал.}}}, \text{ ммоль/дм}^3$	x	t, хв	$C_{BC_{\text{зал.}}}, \text{ ммоль/дм}^3$	x
1	2	3	1	2	3
4	0,01328	0,11	3	0,01343	0,10
5	0,00806	0,46	4	0,00858	0,43

Продовження таблиці 6.5

1	2	3	1	2	3
6	0,00537	0,64	5	0,00567	0,62
7	0,00373	0,75	6	0,00388	0,74
8	0,00299	0,8	7	0,00284	0,81

За отриманими даними побудовано графіки залежностей зміни ступеню вилучення бромфенолового синього від тривалості перебігу процесу при різних температурах (рисунок 6.3).

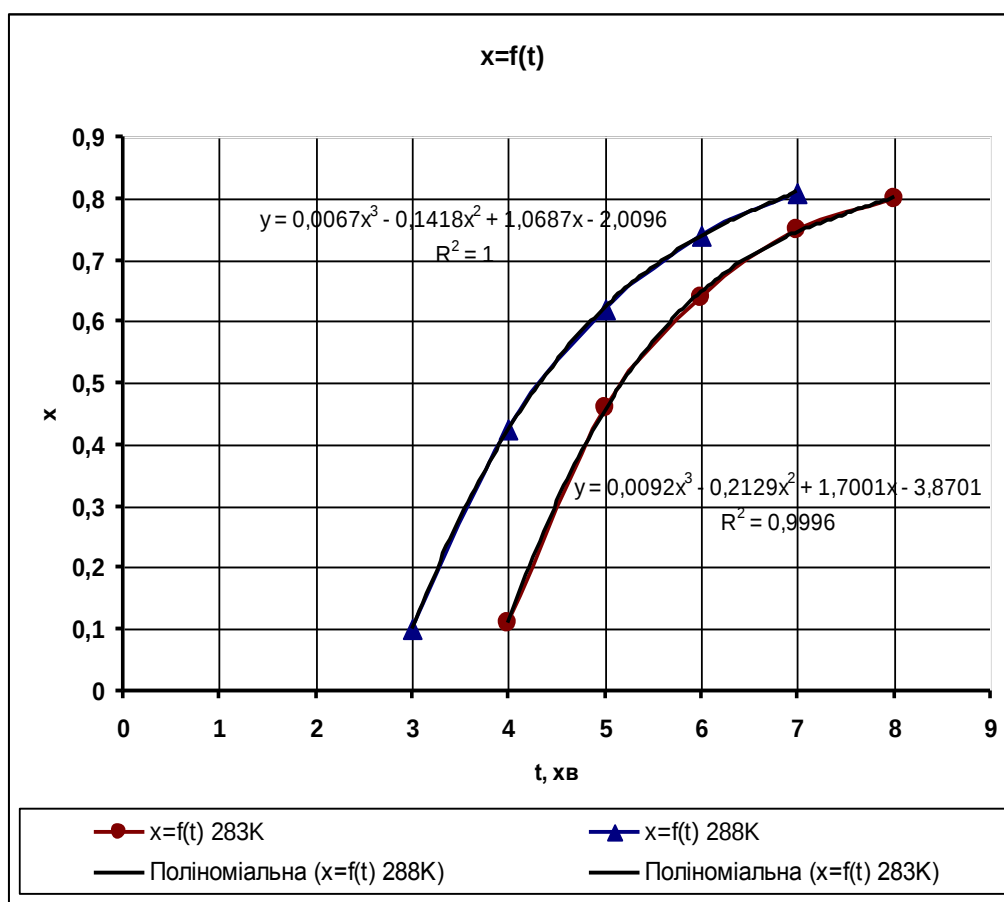


Рисунок 6.3 – Залежність зміни ступеню вилучення бромфенолового синього у часі при різних температурах.

За отриманими рівняннями, що описують апроксимуючі криві (рисунок 6.3), обчислено експериментальні значення швидкостей хімічної реакції при відповідних тривалостях перебігу процесу (таблиця 6.6).

Таблиця 6.6 – Експериментальні значення швидкостей хімічної реакції

T= 283K (10°C)			T= 288K (15°C)		
t, хв	x	W _{експ.} , ммоль/(дм ³ ·с)	t, хв	x	W _{експ.} , ммоль/(дм ³ ·с)
4	0,11	0,439	3	0,10	0,399
5	0,46	0,261	4	0,43	0,256
6	0,64	0,139	5	0,62	0,153
7	0,75	0,072	6	0,74	0,091
8	0,8	0,060	7	0,81	0,068

Надалі для розрахунку кінетичних параметрів за рівнянням 6.9 складено відповідну матрицю значень і за допомогою функції LINEST/ЛИНЕЙН, яка базується на методі найменших квадратів, отримано наступні результати: порядок реакції $n=1,28$; енергія активації $E_a=5315,2$ Дж/моль; предекспонента $k_0=15,421$ ($k^*=4,754$). За одержаними результатами за допомогою рівняння Арреніуса в експоненціальній формі визначено константи швидкості реакції при двох температурах:

$$k_{T=283K} = k_0 \cdot e^{\frac{-E_a}{RT}} = 15,421 \cdot e^{\frac{-5315,2}{8,31 \cdot 283}} = 1,609 \left(\left(\text{ммоль} / \text{дм}^3 \right)^{-0,28}, \text{с}^{-1} \right);$$

$$k_{T=288K} = k_0 \cdot e^{\frac{-E_a}{RT}} = 15,421 \cdot e^{\frac{-5315,2}{8,31 \cdot 288}} = 1,673 \left(\left(\text{ммоль} / \text{дм}^3 \right)^{-0,28}, \text{с}^{-1} \right).$$

Отримане кінетичне рівняння має вигляд:

$$W = k \cdot C_{BC_0}^{(n-1)} (1-x)^n = k \cdot 0,01493^{0,28} (1-x)^{1,28}. \quad (6.7)$$

За одержаним рівнянням знаходимо розрахункові значення швидкостей хімічної реакції та відносні відхилення експериментальних значень швидкостей відносно розрахункових (таблиця 6.7).

Таблиця 6.7 – Розрахункові значення швидкостей та відносні відхилення

T= 283K (10°C)			T= 288K (15°C)		
$W_{\text{експ.}}, \frac{\text{ммоль}}{\text{дм}^3 \cdot \text{с}}$	$W_{\text{розра.}}, \frac{\text{ммоль}}{\text{дм}^3 \cdot \text{с}}$	$\delta, \%$	$W_{\text{експ.}}, \frac{\text{ммоль}}{\text{дм}^3 \cdot \text{с}}$	$W_{\text{розра.}}, \frac{\text{ммоль}}{\text{дм}^3 \cdot \text{с}}$	$\delta, \%$
0,439	0,427	2,56	0,399	0,451	13,03
0,261	0,225	13,67	0,256	0,254	0,72
0,139	0,134	3,42	0,153	0,150	2,40
0,072	0,084	17,00	0,091	0,092	1,43
0,060	0,063	5,20	0,068	0,062	9,98

Як видно з отриманих результатів, максимальне відносне відхилення становить 17%, отже, отримане кінетичне рівняння досить точно описує процес флотоекстракції барвника бромфенолового синього.

Близькість порядку даного процесу до першого достатньо чітко простежується завдяки графічному представленню процесу в координатах лінеаризованої форми рівняння Колмогорова-Єрофєєва в інтегральному вигляді: $\ln(1-x) = -k \cdot \tau$ (рисунок 6.4).

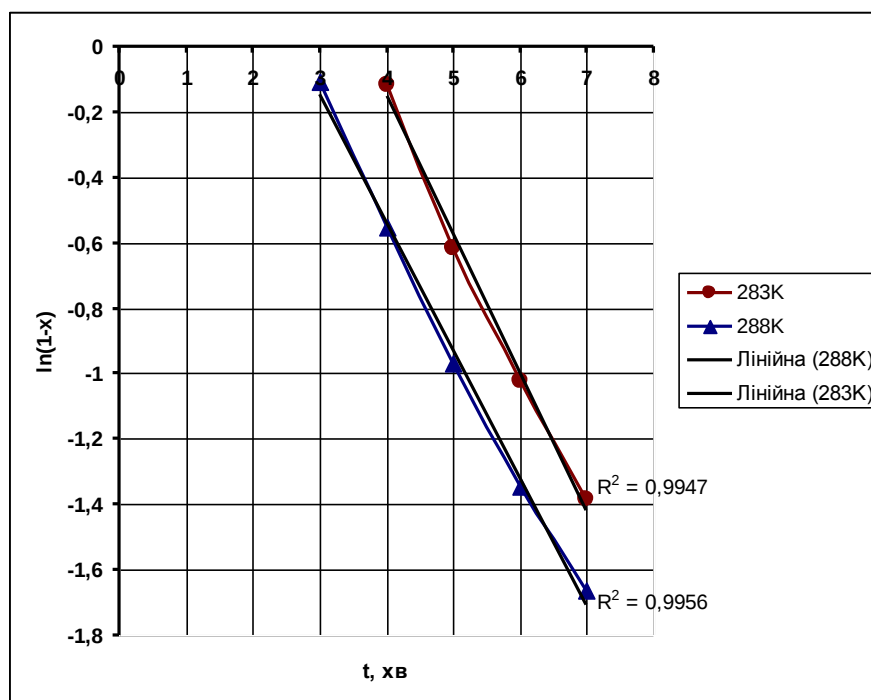


Рисунок 6.4 – Залежності $\ln(1-x)$ від часу для досліджуваного процесу при різних температурах.

До того ж, величина енергії активації $E_a = 5315,2 \text{ Дж/моль}$ даного гетерогенного процесу свідчить, що його лімітуючою стадією є одна з транспортних стадій. Найбільш ймовірно, це стадія підведення утвореного йонного асоціату до поверхні поділу фаз вода-повітря (поверхня пухирця).

Таким чином, опираючись на отримані результати, можна зробити висновок, що досліджуваний процес флотоекстракції бромфенолового синього перебігає у дифузійній області.

7 ОХОРОНА ПРАЦІ ТА БЕЗПЕКА В НАДЗВИЧАЙНИХ СИТУАЦІЯХ

З методики виконання магістерської роботи видно, що експериментальна частина науково-дослідної роботи була виконана з використанням матеріалів і речовин, що можуть бути джерелами шкідливих і небезпечних факторів.

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

В даному розділі на основі аналізу небезпечних та шкідливих виробничих факторів розроблено засоби і заходи, які направлені на вдосконалення безпечних умов праці, пожежної профілактики та безпеки в надзвичайних ситуаціях.

7.1 Охорона праці

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

7.1.1.1 Повітря робочої зони

Згідно ДСН 3.3.6.042-99 роботи в лабораторії відносяться до категорії Іб – роботи легкої важкості. У таблиці 7.1 наведено оптимальні значення параметрів мікроклімату, а також їх фактичні значення.

Таблиця 7.1 - 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	60	0,2	0,1
Теплий	22-24	20	40-60	60	0,2	0,2

Згідно з нормативами температура поверхні приладів повинна складати не більше ($t_{opt} + 2$) °С, тобто не більше 26 °С.

З таблиці 7.1 можна зробити висновок, що температура повітря в приміщенні лабораторії не відповідає нормам в холодний період року (згідно 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. Коротка санітарна характеристика лабораторії наведена в таблиці 7.2. У якості місцевої вентиляції використовують витяжні зонти та витяжні шафи з забезпеченням п'ятикратного повітрообміну за годину та загально обмінна припливна механічна система вентиляції (забір повітря знизу, видалення повітря з верхньої частини будівлі).

Контроль температури в лабораторії проводиться з допомогою спиртового термометра, відносна вологість вимірюється з допомогою крильчатого анемометра. Вимірювання параметрів мікроклімату здійснюється 1 раз протягом робочого дня. У таблиці 7.2 представлена коротка санітарна характеристика лабораторії.

Таблиця 7.2 - Коротка санітарна характеристика лабораторії №100 кафедри

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

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

Для нормалізації цих параметрів, рекомендовані наступні заходи: збільшити температуру теплоносія в системі опалення, збільшивши підігрів повітря в міських теплових мережах.

7.1.1.2. Виробниче освітлення

Згідно ДБН В.2.5-28-2009 роботи, що виконуються в даній лабораторії, відносяться до розряду зорової діяльності IVa, тобто робіт середньої точності. Значення норм освітлення приміщення для розряду IVa представлені в таблиці 7.3. В лабораторії передбачено бокове природне освітлення (3 вікна розміром 2х2), штучне освітлення, а також суміщене. Норми освітлення і фактичні значення приведені в таблиці 7.3.

Таблиця 7.3 – Характеристика освітлення

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

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

В лабораторії для створення сприятливих умов праці передбачено природне і штучне освітлення, за функціональним призначенням передбачено робоче, аварійне, ремонтне, евакуаційне освітлення.

В якості джерел світла при загальному штучному освітленні використовують 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 один раз на півріччя та після кожного ремонту системи освітлення за допомогою люксметра Ю-116 (ГОСТ 14841-69).

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

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

7.1.1.3. Виробничий шум

В лабораторії на робочому місці джерелом шуму є спектрофотометр Portlab, Specord M80, шейкер, магнітна мішалка та дистилятор. Допустимий рівень шуму становить 60 ДБА згідно з ДСН 3.3.6.037-99. Фактичний рівень шуму в лабораторії становить 55 ДБА, що відповідає вимогам нормативу. Отже, потреби в додаткових заходах немає.

Для визначення рівня шуму та вібрації, в даній лабораторії, використовують шумоміри та частотні аналізатори. За допомогою яких вимірюються рівень звукового тиску (шумоміром ВШВ-003) та частотний склад (спектр) шуму (частотним аналізатором).

7.1.1.4. Електробезпека

Згідно ПУЕ приміщення лабораторії за небезпекою ураження людей електричним струмом відноситься до I категорії (приміщень без підвищеної небезпеки). Електрообладнання лабораторії живиться від трифазної трьохпровідної електромережі постійного струму з напругою 380/220В з частотою 50 Гц з глухозаземленою нейтраллю. Споживачами електричної енергії є

аналітичні ваги, спектрофотометр, дистилятор, сушильна шафа, шейкер, магнітна мішалка.

Можливими травмонебезпечними місцями ураження людей електричним струмом є: 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 небезпечне ураження електричним струмом можливо при одночасному дотику до металевих корпусів електрообладнання і до заземлених газових та водопровідних комунікацій. Найчастіше бувають два випадки замикання ланцюга струму через тіло людини: коли він торкається одночасно до двох провідників (двофазне), і коли він торкається тільки до одного провідника (однофазне).

Перший випадок небезпечний, так як до тіла людини прикладається лінійна напруга.

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

$$I_{\text{л}} = \frac{U_{\text{л}}}{R_{\text{л}}} \cdot 10^3 \quad (7.1)$$

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

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

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

При цьому напруга доторкання дорівнює: $U_{\text{д}} = I_{\text{л}} \cdot R_{\text{л}} = 0,38 \cdot 1000 = 380\text{В}$.

Однофазний дотик зустрічається частіше, ніж двофазний. Такий дотик менш небезпечний, тому що до тіла людини прикладається фазна напруга.

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

$$I_l = \frac{U_\phi}{R_l + R_o} \cdot 10^3, \quad (7.2)$$

де $U_\phi = 220$ - фазна напруга, В;

$R_l = 2000$ – опір тіла людини, Ом;

$R_o = 4$ - опір нейтралі заземлення, Ом.

При цьому напруга дотику дорівнює:

$$U_d = I_l \cdot R_l = 0,1098 \cdot 2000 = 219,6В \quad (7.3)$$

Порівнюючи розрахункові значення струмів з допустимими згідно ГОСТ 12.1.038-82, можна зробити висновок, що при порушенні правил ПУЕ в лабораторії можливі електротравми з важкими 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 науково – дослідної роботи виконувалися наступні умови:

- перевірялась цілісність з'єднувальних проводів та ізоляції при підключенні приладів;
- використовувалися прилади заводського виготовлення з використанням малих напруг;
- для колективного захисту від ураження електричним струмом в аварійних випадках в лабораторії використовуються занулення корпусів електроустаткування, гумові килимки, ізолюючі підставки, спецодяг.

Для захисту людей від ураження електричним струмом передбачені наступні заходи: занулення корпусів електрообладнання, захисне вимикання, малі напруги, наявність засобів індивідуального захисту (гумові діелектричні рукавиці), подвійна ізоляція електроустаткування, електричний поділ мережі.

Як організаційні заходи проводяться: інструктаж і перевірка знань правил безпеки, інструкцій, правил надання долікарняної допомоги.

7.2. Безпека в надзвичайних ситуаціях

7.2.1 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 7.4).

Карта умов праці на робочому місці

Підприємство: Національний технічний університет України «КПІ»

Лабораторія: № 100, 4 корпус

Відповідальний за заповнення карти: Кулеша Ольга Юріївна

Дата заповнення: 11.04.2015

Таблиця 7.4 – Карта умов праці на робочому місці експериментатора в лабораторії №100 кафедри ТНР та ЗХТ. НТУУ”КПІ”

№П /п	Фактори виробничого середовища	Норми ГДР; ГДК	Фактичне значення	Ступінь шкідливості фактору X, балів	Тривалість за зміну, Т	Шкі-дли-вість фак-чна ($X_{\text{фак}}$), балів
1	2	3	4	5	6	7
1	Шкідливі хімічні речовини, мг/м ³ : Спирти: IV клас небезпечності: Октанол	20	Експрес оцінка	1	0,5	0,5
2	Шум, дБА	75	85	1	0,2	0,2

Продовження таблиці 7.4

1	2	3	4	5	6	7
2	Мікроклімат у приміщенні:					
	-температура повітря, °C	20-22	20	-	1	-
	-швидкість руху повітря, м/с	0,1-0,2	0,1	-	0,2	-
	-відносна вологість повітря, %	40-60	60	-	0,5	-
3	Напруженість праці: - увага(% часу зміни)	51-75	50	-	1	-
4	Освітленість в приміщенні, лк	300	300	-	0,25	-

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

Розмір доплати за умови праці 8 %.

Згідно з даними таблиці карти умов праці робоче місце підлягає раціоналізації. У відповідних параграфах розділу викладені заходи з охорони праці та пропозиції щодо раціоналізації робочого місця дослідника.

7.2.2. Безпека проведення експериментальної частини науково-дослідної роботи

До самостійної роботи в лабораторії № 100 кафедри ТНР 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 розбитими частинами посуду, забрудненими хімічними реактивами, оскільки в таких випадках токсичні речовини можуть потрапляти безпосередньо в кров.

Важкі травми (потребують тривалого лікування), що можуть призвести до інвалідності, можуть бути викликані потраплянням скла в очі.

З метою забезпечення безпеки експерименту передбачені наступні дії:

- перед початком роботи перевіряють наявність руху повітря у витяжній шафі; всі роботи з їдкими, токсичними, горючими речовинами проводять в витяжній шафі при 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, причому один з них старший.

З метою попередження травм та отруєнь хімічними речовинами:

- 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 ємкостях.

Верхній одяг зберігається в спеціальному шкафу. Під час обіду їжа приймається в спеціально відведеному приміщенні.

7.2.3. 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 ймовірністю пожежі, 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 захищені в труби;
- для запобігання перевантаження системи використовують плавкі запобіжники;
- в приміщенні лабораторії на випадок пожежі встановлені два ручних вуглекислотних вогнегасники типу ВВ-8 та ящик з піском об'ємом 1 м³;
- лабораторія забезпечена автоматичною електричною пожежною сигналізацією з тепловими оповісниками та згідно з ГОСТ 12.1.004 – 85, внутрішнім пожежним краном;
- легкогорючі та горючі рідини зберігаються в товстостінних пляшках з притертими пробками в спеціальному підсобному приміщенні в металічному ящику;
- витяжна шафа на 90 % виконана із негорючих матеріалів;
- для забезпечення блискавкозахисту на будівлі згідно з СН 305-17, 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 7.5 – 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 ПУЕ	Категорія об'єкта і тип зони захисна і влаштування блискавкозахисту згідно з СН 305-77
				Температура спалаху	Температура займання	Температура самозаймання	категорія	група				
Лабораторія №100 каф. ТНР та ЗХТ	Гума	Тв.	Г	-	220		Т3	ІА	ОУ-5	В	І	ІІІ
	Папір	Тв.	Г	170	230	100	Т6	ІА	Вода, ВП-1			
	Деревина	Тв.	Г	270	300	330-350	Т3	ІА	ВПП-4, ВП-1			

7.2.4. Аналіз небезпеки об'єкту

Згідно плану локалізації і ліквідації аварійних ситуацій (ПЛАС) дана лабораторія належить до категорії Б (при виникненні аварії вона переходить за межі структурного підрозділу і розвивається в межах підприємства).

До потенційних видів небезпеки на нашому об'єкті (категорія Д пожежонебезпеки) 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 ос.

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

- до сх. № 1: $l = 400$ м (біля корпусу №1 НТУУ «КП»).

3. Визначаємо час на рух людей до захисних споруд:

- до сх. № 1 $t_{рух\text{КБ}} = \frac{400}{80} = 5$ 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

1. В ході роботи проаналізовано сучасний стан проблеми забруднення стічних вод барвниками, розглянуто існуючі методи вилучення і деструкції барвників. За рахунок високої ефективності та економічності в якості альтернативної запропонована технологія флотоекстракції, яка дає змогу забезпечити одночасне відділення і концентрування поллютанту.

2. Розглянуто механізм процесів масоперенесення при флотоекстракції.

3. З метою якісної постановки експерименту побудовано композиційний план другого порядку для трьох факторів: температури (Z_1), мольного співвідношення ГПХ:БС (Z_2) та тривалості флотоекстракції (Z_3). На основі результатів ортогонального планування було розраховано коефіцієнти рівняння регресії. В результаті отримано наступну експериментально-статистичну модель досліджуваного процесу (фактори в натуральному вигляді):

$$Y = 66,2222 + 0,4344 \cdot Z_1 + 6,7944 \cdot Z_2 + 2,5878 \cdot Z_3 - 0,0625 \cdot Z_1 \cdot Z_2 + 0,0125 \cdot Z_1 \cdot Z_3 + 0,1250 \cdot Z_2 \cdot Z_3 - 0,0236 \cdot Z_1^2 - 2,1111 \cdot Z_1^2 - 0,0744 \cdot Z_3^2.$$

Встановлено, що модель адекватно описує процес (найбільше відносне відхилення – 4,69%) і тому придатна для використання в подальших розрахунках.

За її допомогою визначено наступні оптимальні умови процесу флотоекстракції барвника бромфенолового синього: $T = 10^\circ\text{C}$, мольне співвідношення ПАР:Барвник = 2:1, тривалість процесу – 15 хв.

4. Досліджено основні закономірності процесу флотоекстракційного вилучення з водних розчинів кислотних барвників на прикладі бромфенолового синього в залежності від часу флотоекстрагування, природи збирача і мольного співвідношення ПАР:барвник, типу і кількості органічного екстрагенту, вихідної концентрації поллютанту, розміру пухирців та параметрів колонки, рН, додавання негідрофобної органічної сполуки та введення неорганічної солі.

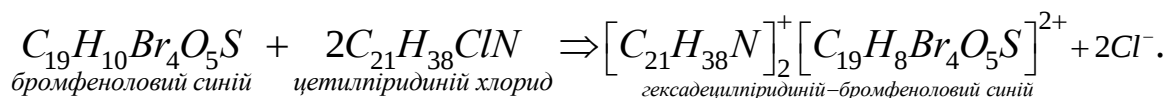
Встановлено, що процес слід проводити при наступних умовах: 1) поверхнево-активна речовина – гексадецилпіридиній хлорид; 2) екстрагент – ізопентанол в кількості 5 см³ (для колонки діаметру 33 мм та об'єму вихідного розчину 250 см³); 3) рН 1,1; 4) розмір пор фільтру Шота – 16 мкм.

Додавання хлориду калію погіршує ефективність очищення, тоді як при введенні етанолу у кількості 0,086 мольних часток спостерігається протилежне.

При оптимальних умовах і вихідній концентрації бромфенолового синього 10 мг/дм³ в ході експерименту досягались ступені вилучення барвника 97,5%...98,5%, що відповідає його залишковим концентраціям 0,25...0,15 мг/дм³, які не перевищують ГДК (0,25 мг/дм³). Якщо вихідна концентрація барвника сягає 16...35 мг/дм³ необхідно застосовувати багатоступеневе флотоекстрагування.

Залишкова концентрація збирача у водній фазі становить 0,0063 мг/дм³, що майже вдвічі менше від його ГДК (0,012 мг/дм³).

5. В результаті встановлених закономірностей було визначено наступний механізм процесу утворення йонного асоціату гексадецилпіридиній-бромфеноловий синій:



Підтвердження достовірності даного механізму здійснювалось шляхом аналізу електронних спектрів поглинання в УФ- та видимій областях досліджуваних розчинів. Встановлено, що для даного комплексу характерною є смуга поглинання при 463 нм. Спектр органічної фази після флотоекстракції свідчить про розпад сублату в шарі екстрагенту на окремі йони гексадецилпіридинію та бромфенолового синього. Відтак, перспективною є можливість вилучення ГПХ з органічної фази після переведення його шляхом підвищення рН у молекулярну форму, яка зумовлює його слабку розчинність.

6. Для додаткового підтвердження встановленого механізму за методом Караша та в програмному середовищі HyperCube HyperChem Professional v8.0.6.

здійснено розрахунок термодинамічних параметрів процесу утворення сублату. Розраховане значення зміни стандартної вільної енергії Гіббса процесу за методом Караша сягає $\Delta G_{x.p.}^0 = -130,73 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$, а при використанні програмного пакету HyperChem – $\Delta G_{x.p.}^0 = -332,804 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$. Отримані значення стандартного ізобарно-ізотермічного потенціалу підтверджують самочинність перебігу процесу утворення комплексу гексадецилпіридиній-бромфеноловий синій.

7. Для більш повного вивчення процесу флотоекстракції було проведено кінетичні розрахунки. Встановлено, що порядок реакції $n = 1,28$; енергія активації $E_a = 5315,2 \text{ Дж/моль}$; константи швидкості реакції при двох температурах $k_{T=283\text{K}} = 1,609 \left((\text{ммоль/дм}^3)^{-0,28}, \text{с}^{-1} \right)$, $k_{T=288\text{K}} = 1,673 \left((\text{ммоль/дм}^3)^{-0,28}, \text{с}^{-1} \right)$.

Отримане кінетичне рівняння має вигляд:

$$W = k \cdot C_{BC_0}^{(n-1)} (1-x)^n = k \cdot 0,01493^{0,28} (1-x)^{1,28}.$$

Максимальне відносне відхилення розрахункових значень швидкостей відносно експериментальних становить 17%, отже, отримане кінетичне рівняння досить точно описує процес флотоекстракції барвника бромфенолового синього.

Лінійний характер залежності $\ln(1-x) = f(\tau)$ при $T=283$ та 288K свідчить про близькість порядку реакції утворення сублату до першого, що разом з величиною енергії активації $E_a = 5315,2 \text{ Дж/моль}$ даного гетерогенного процесу вказують на те, що його лімітуючою стадією є одна з транспортних стадій. Найбільш ймовірно, це стадія підведення утвореного йонного асоціату до поверхні поділу фаз вода-повітря (поверхня пухирця).

Таким чином, опираючись на отримані результати, можна зробити висновок, що досліджуваний процес флотоекстракції бромфенолового синього перебігає у дифузійній області.

8. Науково-дослідна робота виконана з дотриманням вимог охорони праці та пожежної безпеки. Розроблено заходи і засоби для поліпшення умов праці, здійснено аналіз небезпеки об'єкту.

9. В подальшому слід зацентувати увагу на комплексному вивченні флотоекстракційного очищення модельних розчинів, що містили б суміш барвників та поверхнево-активних речовин. До того ж, і досі залишається відкритим питання розширення масштабів дослідження до напівпромислових.

СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Forgacs E. Removal of synthetic dyes from wastewaters: a review / E. Forgacs, T. Cserha, G. Oros. // *Environment International*. – 2004. – №30. – С. 953– 971.
2. Екологічний стан водойм України [Електронний ресурс] – Режим доступу до ресурсу: http://childflora.org.ua/?page_id=149.
3. Parvathi C. Adsorptive removal of Megenta MB cold brand reactive dye by modified activated carbons derived from agricultural waste / C. Parvathi, T. Maruthavanan. // *Indian Journal of Science and Technology*. – 2010. – №3. – С. 408 – 410.
4. Нестерова Л. А. Эффективность использования оборотных систем водопотребления на текстильных предприятиях / Л. А. Нестерова, Г. С. Сарибеков. // *Восточно-Европейский журнал передовых технологий*. – 2010. – №4. – С. 25–28.
5. Правила приймання стічних вод підприємств у комунальні та відомчі системи каналізації населених пунктів України [Електронний ресурс] // Державний комітет будівництва, архітектури та житлової політики України. – 2002. – Режим доступу до ресурсу: <http://zakon4.rada.gov.ua/laws/show/z0403-02>.
6. Singh L. Biodegradation of Textile Dyes, Bromophenol Blue and Congored by Fungus *Aspergillus Flavus* / L. Singh, V. Singh. // *Environ. We Int. J. Sci. Tech.* – 2010. – №5. – С. 235 – 242.
7. Remediation of dyes in textile effluent: a critical review on current treatment technologies with a proposed alternative / T.Robinson, G. McMullan, R. Marchant, R. Nigam. // *Bioresource Technology*. – 2001. – №77. – С. 247 – 255.
8. Чекалин М. А. Технология органических красителей и промежуточных продуктов: Учебное пособие для техникумов / М. А. Чекалин, Б. В. Пассет, Б. А. Иоффе. – Л.: Химия, 1980. – 472 с. – (2-е изд., перераб.).
9. Мешкова-Клименко Н. А. Хімія, технологія і обладнання очистки стічних вод неорганічних виробництв. Конспект лекцій [Електронний ресурс] / Н. А. Мешкова-Клименко, Н. М. Толстопалова. – 2015. – Режим доступу до ресурсу: <http://campus.kpi.ua/student/index.php?mode=mob&show&irid=77526>.

10. Косогіна І. В. Маловідходна технологія водоочищення коагуляційним методом : дис. канд. техн. наук : 05.17.21 / Косогіна Ірина Володимирівна – Київ, 2009. – 154 с.
11. Dovletoglou O. Coagulation for treatment of paint industry wastewater / O. Dovletoglou, C. Philippopoulos, H. Grigoropoulou. // Journal of Environmental Science and Health, Part A: Toxic/Hazardous Substances and Environmental Engineering. – 2002. – №37. – С. 1361–1377.
12. Golob V. Efficiency of the coagulation/flocculation method for the treatment of dyebath effluents / V. Golob, A. Vinderb, M. Simonič. // Dyes and Pigments. – 2005. – №67. – С. 93–97.
13. Fahmi. Multi-stage Ozonation and Biological Treatment for Removal of Azo Dye Industrial Effluent / Fahmi, C. Z. Abidin, N. R. Rahmat. // International Journal of Environmental Science and Development. – 2010. – №1. – С. 193 – 198.
14. Advanced Oxidative Decolorization of Red Cl-5B: Effects of Dye Concentration, Process Optimization and Reaction Kinetics / H.Khan, N. Ahmad, A. Yasar, R. Shahid. // Polish J. of Environ. Stud.. – 2010. – №19. – С. 83–92.
15. Munter R. Advanced oxidation processes - current status and prospects / Rein Munter// Proc. Estonian Acad. Sci. Chem.. – 2001. – №50. – С. 59 – 80.
16. Fenton type processes for minimization of organic content in coloured wastewaters. Part II: Combination with zeolites / H.Kus'ic', A. L. Bozic', N. Koprivanac, S. Papic. // Dyes and Pigments. – 2007. – №74. – С. 388 – 395.
17. Ertugay N. Removal of COD and color from Direct Blue 71 azo dye wastewater by Fenton's oxidation: Kinetic study / N. Ertugay, F. N. Acar. // Arabian Journal of Chemistry. – 2013. – С. 1–6.
18. Ghaly M. Y. Catalytic Oxidation of Triactive Blue Dye (TAB) by Using Fenton's Reagent / M. Y. Ghaly, S. Hawash. – 2010. – С. 1–15.
19. Abou-Gamra Z. M. Kinetic and Thermodynamic Study for Fenton-Like Oxidation of Amaranth Red Dye / Z. M. Abou-Gamra. // Advances in Chemical Engineering and Science. – 2014. – №4. – С. 285–291.

20. Mondal K. Photocatalytic Oxidation of Pollutant Dyes in Wastewater by TiO_2 and ZnO nano-materials – A Mini-review / K. Mondal, A. Sharma // *Nanoscience & Technology for Mankind* 2014 / K. Mondal, A. Sharma. – Kanpur: The National Academy of Sciences India (NASI), 2014. – C. 36–72.
21. Lu M. Photocatalysis and Water Purification: From Fundamentals to Recent Applications / M. Lu, P. Pichat., 2013. – 438 c.
22. Damodar R. A. Degradation of Synthetic Dyes in a Novel Immobilized Rotating Tube Photocatalytic Reactor (IRTPR) / R. A. Damodar, T. Swaminathan, S. You. // *J. Environ. Eng. Manage.* – 2009. – №19. – C. 107–112.
23. Morsi M. S. Electrochemical degradation of some organic dyes by electrochemical oxidation on a Pb/PbO_2 electrode / M. S. Morsi, A. A. Al-Sarawy, W. A. Shehab El-Dein. // *Desalination and Water Treatment.* – 2011. – №26. – C. 301 – 308.
24. Chaplin B. P. Critical review of electrochemical advanced oxidation processes for water treatment applications / Brian P. Chaplin. // *Environ. Sci.: Processes Impacts.* – 2014. – №16. – C. 1182–1203.
25. Esteves M. D. C.I. Reactive Black 5 degradation by advanced electrochemical oxidation process, AEOP / M. D. Esteves, E. Sousa. // *Autex Textile Conference.* – 2007. – №7. – C. 1–6.
26. Yang C. Electrochemical coagulation for textile effluent decolorization / C. Yang, J. McGarrah. // *Journal of Hazardous Materials.* – 2005. – C. 40–47.
27. Habte H. Removal of azo dye from water by adsorption using waste residue from alum manufacturing processes / H. Habte, F. Zewge. // *African Journal of Environmental Science and Technology.* – 2014. – №8. – C. 482–490.
28. Kaur S. Adsorption Kinetics for the Removal of Hazardous Dye Congo Red by Biowaste Materials as Adsorbents / S. Kaur, S. Rani, R. Mahajan. // *Journal of Chemistry.* – 2013. – №2013. – C. 1–12.
29. Запольский А. К. Фізико-хімічні основи технології очищення стічних вод: Підручник / А. К. Запольский, Н. А. Мішкова-Клименко, І. М. Астрелін. – Київ: Лібра, 2000. – 552 с.

30. Abid M. F. Experimental study of dye removal from industrial wastewater by membrane technologies of reverse osmosis and nanofiltration / M. F. Abid, M. A. Zabloud, A. Abid-Alameer. // Iranian J Environ Health Sci Eng. – 2012. – №9. – С. 1–9.
31. Технологии мембранного разделения в промышленной водоподготовке / А. А.Пантелеев, Б. Е. Рябчиков, О. В. Хоружий, С. Л. Громов. – Москва: ДеЛи Плюс, 2012. – 429 с.
32. Purkait M. K. Removal of dye from wastewater using micellar-enhanced ultrafiltration and recovery of surfactant / M. K. Purkait, S. DasGupta, S. De. // Separation and Purification Technology. – 2004. – №37. – С. 81–92.
33. Толстопалова Н. М. «Теоретичні основи хімії та технології води» Конспект лекцій [Електронний ресурс] / Н. М. Толстопалова. – 2014. – Режим доступу до ресурсу: <http://campus.kpi.ua/student/index.php?mode=mob&show&irid=69751>.
34. Karcher S. Anion exchange resins for removal of reactive dyes from textile wastewaters / S. Karcher, A. Kornmüller, M. Jekel. // Water Research. – 2002. – №36. – С. 4717–4724.
35. Kaušpėdienė D. Removal of the phthalocyanine dye from acidic solutions using resins with the polystyrene divinylbenzene matrix / D. Kaušpėdienė, E. Kazlauskienė, R. Česūnienė. // Chemija. – 2013. – №24. – С. 171–181.
36. Sriram N. Biological Degradation of Reactive Dyes byUsing Bacteria Isolated from Dye Effluent Contaminated Soil / N. Sriram, D. Reetha, P. Saranraj. // Middle-East Journal of Scientific Research. – 2013. – №17. – С. 1695–1700.
37. Lim S. Decolorization of reactive dyes by Clostridium bifermentans SL186 isolated from contaminated soil / S. Lim, M. Joe, D. Kim. // World Journal of Microbiology and Biotechnology. – 2008. – №24. – С. 2221–2226.
38. Bi P. The recent progress of solvent sublation. Review / P. Bi, H. Dong, J. Dong. // Journal of Chromatography A. – 2010. – №1217. – С. 2716 – 2725.
39. Ososkov V. Emission of Volatile Organic-Compounds to the Atmosphere in the Solvent Sublation Process .1. Toluene / V. Ososkov, B. Kebbekus, M. Chen. // Separation Science and Technology. – 1996. – №31. – С. 213–227.

40. Valsaraj K. T. Removal of Organics from Water by Non-foaming Flotation / K.T. Valsaraj – NY: Marcel-Dekker, 1995. – (Flotation-Science and Engineering). – C. 365–383.
41. Dong H. Determination of Pyrethroid Pesticide Residues in Vegetables by Solvent Sublation Followed by High-Performance Liquid Chromatography / H. Dong, P. Bi, Y. Xi. // Journal of Chromatographic Science. – 2008. – №46. – C. 623–626.
42. Thoma G. J. Dissolved air precipitation/solvent sublation for oil-field produced water treatment / G. J. Thoma, M. L. Bowen, D. Hollensworth. // Separation and Purification Technology. – 1999. – №16. – C. 101–107.
43. Себба Ф. Ионная флотация / Ф. Себба. – Москва: Металлургия, 1965. – 170 с.
44. Chemistry for the Protection of the Environment 2 / L. Pawłowski, W. Lacy, C. Uchrin, C. Dudzińska. – Gdansk: Springer, 1996. – (Environmental Science Research).
45. The kinetics and thermodynamics of surfactants in solvent sublation / Y.Lu, Y. Wang, Y. Xiong, H. Zhu. // Fresenius J Anal Chem. – 2001. – №370. – C. 1071–1076.
46. Valsaraj K. T. Hydrophobic compounds in the environment: adsorption equilibrium at the air-water interface / K. T. Valsaraj. // Wat. Res. – 1994. – №4. – C. 819 – 830.
47. Valsaraj K. T. Solvent sublation for the removal of hydrophobic chlorinated compounds from aqueous solutions / K. T. Valsaraj, J. L. Porter, E. K. Liljenfeldt. // Wat. Res. – 1986. – №9. – C. 1161 – 1175.
48. Caragay A. B. Use of Rate Phenomena in Solvent Sublation. Separation of Methyl Orange and Rhodamine B / A. B. Caragay, B. L. Karger. // Anal. Chem.– 1966. – №38. – C. 652 – 654.
49. Lin G. Mutagenicity Studies on Two Triphenylmethane Dyes, Bromophenol Blue and Tetrabromophenol Blue / G. Lin, D. Brusick. // Journal of applied technology. – 1992. – №12. – C. 267 – 274.

50. Lu Y. The Removal of Bromphenol Blue from Water by Solvent Sublation / Y. Lu, Y. Wang, X. Zhu. // Separation Science and Technology. – 2001. – №36. – С. 3763 – 3776.
51. Адамова Е. М. Оптические и цветометрические характеристики бромфенолового синего и бромтимолового синего / Е. М. Адамова. // Материалы Всерос. науч. школы по аналитической химии. – 2011. – С. 154–166.
52. Горбатюк В. А. Фізика 2. Електромагнетизм. Оптика. Квантова оптика. Атомна та ядерна фізика. Фізика твердого тіла. Конспект лекцій [Електронний ресурс] / В. А. Горбатюк. – 2010. – Режим доступу до ресурсу: <http://campus.kpi.ua/student/index.php?mode=mob&sd=10196&cm=13711>.
53. Сизова Л. С. Аналитическая химия. Оптические методы анализа. / Л. С. Сизова., 2006. – 180 с.
54. Обушенко Т. І. Прецизійні методи аналізу неорганічних речовин. Конспект лекцій [Електронний ресурс] / Т. І. Обушенко. – 2013. – Режим доступу до ресурсу: <http://campus.kpi.ua/student/index.php?mode=mob&sd=10196>.
55. Пилипенко А. Т. Аналитическая химия: В двух книгах: кн.1 / А. Т. Пилипенко, И. В. Пятницкий. – М: Химия, 1990. – 480 с.
56. 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>.
57. 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.
58. Оборудование. Спектрофотометр SPECORD M40 [Електронний ресурс] – Режим доступу до ресурсу: <http://gsu.by/pages/optica/nil-fotonica/index.php>.
59. Равдель А. А. Краткий справочник физико-химических величин. Издание десятое, испр, и дополн. / А. А. Равдель, А. М. Пономарева, Н. М. Барон. – Санкт-Петербург: Иван Федоров, 2003. – 240 с.

60. рН-МЕТР. рН-150МИ. Руководство по эксплуатации ГРБА2.840.858 РЭ [Электронный ресурс] // Измерительная техника – Режим доступа до ресурсу: <http://chemtest.com.ua/previews/ph150mi.pdf>.
61. Портативные рН-метры, иономеры. РН-метр "рН-150МИ" [Электронный ресурс] – Режим доступа до ресурсу: <http://www.tehno.com/product.phtml?uid=B00120043745>.
62. Термометры лабораторные ТЛ-2 [Электронный ресурс] – Режим доступа до ресурсу: http://www.thermopribor.com/?p=catalog&f=item&type=ptn_terms&id=7.
63. ГОСТ 28498-90. Термометры жидкостные стеклянные [Электронный ресурс] – Режим доступа до ресурсу: http://www.rosteplo.ru/Npb_files/npb_shablon.php?id=308.
64. Концевой А. Л. Алгоритмізація і програмування науково-технічних та технологічних розрахунків. Навчальний посібник / А. Л. Концевой, С. А. Концевой. – Київ: НТУУ "КПІ", 2013. – 286 с.
65. Lu Y. J. Study on the Kinetics and Thermodynamics of Hexadecylpyridiumchloride in Solvent Sublation / Y. J. Lu, X. H. Zhu. // Acta Chem. Phys. – 2000. – №13. – С. 700–705.
66. Caballero M. Analytical Applications of Some Flotation Techniques—A Review / M. Caballero, R. Cela, J. A. Perez-Bustamante. // Talanta. – 1990. – №37. – С. 275 – 300.
67. Казанская А. С. Расчеты химических равновесий. Сборник примеров и задач. Под ред. Г.М. Панченкова. Учеб. пособие для вузов / А. С. Казанская, В. А. Скобло. – Москва: Высшая школа, 1974. – 288 с.
68. Косогіна І. В. Методичні рекомендації до виконання розрахункової роботи з дисципліни «Інформаційне забезпечення наукових досліджень [Електронний ресурс] / І. В. Косогіна, Г. В. Крimeць // НТУУ «КПІ». – 2013. – Режим доступа до ресурсу: <http://campus.kpi.ua/student/index.php?mode=mob&show&irid=46027>.
69. Карапетьянц М. Х. Примеры и задачи по химической термодинамике. Изд. 4-е, испр. / М. Х. Карапетьянц. – Москва: Химия, 1974.

Додаток А Визначення залишкової концентрації гексадецилпіридинію
хлориду

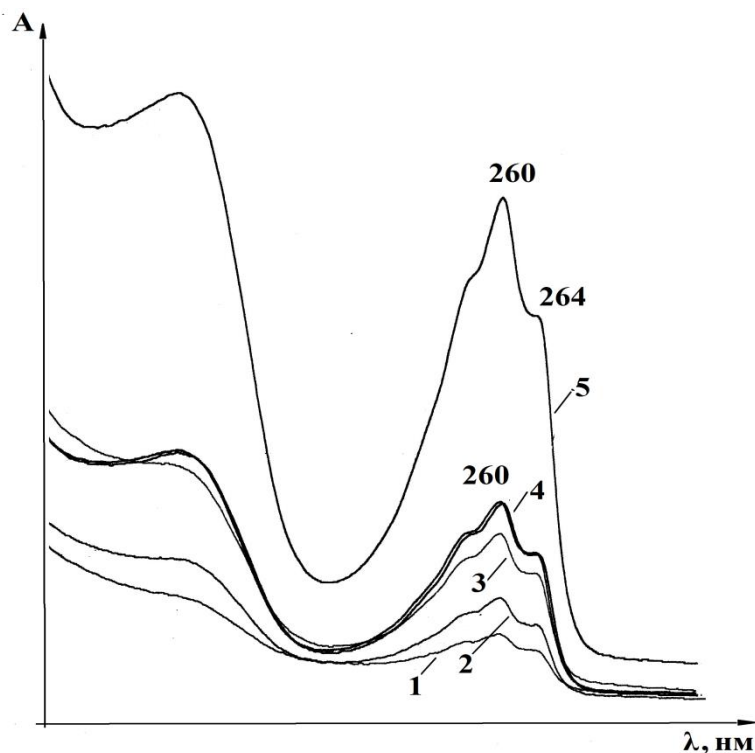


Рисунок А.1– Спектри поглинання в УФ-області розчинів ГПХ при різних концентраціях.

На рисунку А.1 зображено електронні спектри поглинання розчинів ПАР наступних концентрацій при $l = 1$ см: крива 1 – $c = 1,5 \cdot 10^{-5}$ моль/дм³; крива 2 – $c = 3 \cdot 10^{-5}$ моль/дм³; крива 3 – $c = 4,5 \cdot 10^{-5}$ моль/дм³; крива 4 – $c = 6 \cdot 10^{-5}$ моль/дм³; при $l = 0,1$ см: крива 5 – $c = 1,5 \cdot 10^{-3}$ моль/дм³.

Додаток Б Результати обчислень у середовищі програми HyperChem HyperChem Professional v8.0.6.



Рисунок Б.1 – Розрахунок термодинамічних характеристик в середовищі
HyperChem.

Додаток В Розрахунки кінетичних параметрів окремо для кожної умови

Після знаходження експериментальних значень швидкостей (таблиця 6.2) здійснено розрахунок кінетичних параметрів за рівнянням:

$$\ln W \cdot C_{BC_0} = \ln k_0 + \frac{-E_a}{R} \cdot \frac{1}{T} + n_{BC} \cdot \ln(C_{BC_0} \cdot (1-x)) + n_{ПНХ} \cdot \ln(C_{BC_0} \cdot (b-x)). \quad (B.1)$$

Складено 4 матриці значень для розрахунку кінетичних параметрів за рівнянням В.1 (таблиця В.1).

Таблиця В.1 Матриці значень для розрахунку кінетичних параметрів

Умови	$\ln(C_{BC_0} \cdot (1-x_i))$	$\ln(C_{BC_0} \cdot (b-x_i))$	$\ln W \cdot C_{BC_0}$
Т=283К (10°C) $C_{BC_0}=0,01343$ ммоль/дм ³ (9 мг/дм ³)	-4,6354	-4,6354	-5,7919
	-4,8780	-4,8780	-5,9926
	-5,4254	-5,4254	-6,2733
	-5,6963	-5,6963	-6,7102
	-5,8654	-5,8654	-7,6123
Т=283К (10°C) $C_{BC_0}=0,01493$ ммоль/дм ³ (10 мг/дм ³)	-4,3212	-4,3212	-5,0254
	-4,8208	-4,8208	-5,5548
	-5,2263	-5,2263	-6,5264
Т=286К (13°C) $C_{BC_0}=0,01343$ ммоль/дм ³ (9 мг/дм ³)	-4,8208	-4,8208	-5,0850
	-5,4254	-5,4254	-6,2480
	-5,6963	-5,6963	-7,1730
	-5,8654	-5,8654	-7,1924
Т=286К (13°C) $C_{BC_0}=0,01493$ ммоль/дм ³ (10 мг/дм ³)	-4,2772	-4,2772	-4,8586
	-4,5685	-4,5685	-5,0721
	-4,8780	-4,8780	-5,3441
	-5,4425	-5,4425	-6,3249

Надалі за допомогою функції LINEST/ЛИНЕЙН, яка базується на методі найменших квадратів, отримано наступні результати (таблиця В.2).

Таблиця В.2 – Отримані результати

Умови	Порядок за БС	Порядок за ГПХ	k
T=283K (10°C) $C_{BC_0} = 0,01343$ ммоль/дм ³ (9 мг/дм ³)	1,230	0	1,046
T=283K (10°C) $C_{BC_0} = 0,01493$ ммоль/дм ³ (10 мг/дм ³)	1,636	0	8,423
T=286K (13°C) $C_{BC_0} = 0,01343$ ммоль/дм ³ (9 мг/дм ³)	2,145	0	194,122
T=286K (13°C) $C_{BC_0} = 0,01493$ ммоль/дм ³ (10 мг/дм ³)	1,273	0	2,011

За отриманими кінетичними рівняннями знайдено наступні розрахункові значення швидкостей та відносні відхилення (Таблиця В.3).

Таблиця В.3 – Розрахункові значення швидкостей хімічної реакції та відносні відхилення при T= 283K (10°C)

$C_{BC_0} = 0,01343$ ммоль/дм ³ (9 мг/дм ³); $C_{ГПХ_0} = 0,02687$ ммоль/дм ³ ; b=1			$C_{BC_0} = 0,01493$ ммоль/дм ³ (10 мг/дм ³); $C_{ГПХ_0} = 0,02985$ ммоль/дм ³ ; b=1		
$W_{експ.}, \frac{ммоль}{дм^3 \cdot c}$	$W_{розн.}, \frac{ммоль}{дм^3 \cdot c}$	$\delta, \%$	$W_{експ.}, \frac{ммоль}{дм^3 \cdot c}$	$W_{розн.}, \frac{ммоль}{дм^3 \cdot c}$	$\delta, \%$
0,227	0,260	14,31	0,440	0,481	9,31
0,186	0,193	3,65	0,259	0,212	18,02
0,140	0,098	30,02	0,098	0,109	11,60
0,091	0,070	22,38			
0,037	0,057	55,38			

Таблиця В.4 – Розрахункові значення швидкостей хімічної реакції та відносні відхилення при $T = 286\text{K}$ (13°C)

$C_{BC_0} = 0,01343 \text{ ммоль/дм}^3 \text{ (9 мг/дм}^3\text{)};$ $C_{ГПХ_0} = 0,02687 \text{ ммоль/дм}^3; b=1$			$C_{BC_0} = 0,01493 \text{ ммоль/дм}^3 \text{ (10 мг/дм}^3\text{)};$ $C_{ГПХ_0} = 0,02985 \text{ ммоль/дм}^3; b=1$		
$W_{\text{експ.}}, \frac{\text{ммоль}}{\text{дм}^3 \cdot \text{с}}$	$W_{\text{розн.}}, \frac{\text{ммоль}}{\text{дм}^3 \cdot \text{с}}$	$\delta, \%$	$W_{\text{експ.}}, \frac{\text{ммоль}}{\text{дм}^3 \cdot \text{с}}$	$W_{\text{розн.}}, \frac{\text{ммоль}}{\text{дм}^3 \cdot \text{с}}$	$\delta, \%$
0,461	0,467	1,42	0,720	0,635	11,85
0,144	0,128	11,28	0,520	0,582	11,99
0,057	0,071	25,15	0,420	0,402	4,29
0,056	0,050	11,20	0,320	0,271	15,28
			0,120	0,132	10,13