

ВИЛУЧЕННЯ ІОНОГЕННИХ ПОВЕРХНЕВО-АКТИВНИХ РЕЧОВИН З ВОДНИХ РОЗЧИНІВ МІКРОФЛОТАЦІЙНИМ МЕТОДОМ

В роботі представлені колоїдно-хімічні закономірності вилучення іоногенних поверхнево-активних речовин з водних розчинів мікрофлотаційним методом.

The manuscript is devoted to the establishment of colloid-chemical regularities of the ionogenic surfactants and microflotation methods.

Ключові слова: мікрофлотація, поверхнево-активна речовина (ПАР), очищення стічних вод.

Вступ

Викиди промислових стічних вод, забруднених поверхнево-активними речовинами (ПАР), призвели до критичного стану поверхневих джерел води в Україні, що формувався протягом тривалого періоду через нехтування об'єктивними законами розвитку і відтворення природно-ресурсного комплексу України [1, 2]. Потрапляючи у водойми, найбільш розповсюджені ПАР перешкоджають процесам біологічного окиснення і запобігають їхньому самоочищенню [1]. В результаті погіршуються санітарно-хімічні показники якості води: збільшується сухий залишок, зростає споживання кисню. Крім того, вода набуває неприємного присмаку та запаху, якщо в ній присутні ПАР. Так, достатньо 0,3-0,4 мг/дм³ ПАР, щоб у річній воді відчувався гіркий присмак [3]. Останнім часом спостерігається тенденція до появи нових синтетичних ПАР, а також сумішей на їхній основі, які використовуються в промисловості. За існуючими міжнародними нормами багато з них віднесено до третього та четвертого класів небезпеки і тому вміст ПАР у відкритих водоймах та стічних водах, які надходять на біологічне очищення, регламентується [1]. Виникає необхідність в удосконаленні існуючих та розробці нових методів очищення стічних вод від ПАР. Особливої уваги заслуговують флотаційні методи (а саме мікрофлотація), які відрізняються простотою, економічністю, великою продуктивністю і можуть бути використані в комплексі з іншими фізико-хімічними методами очищення: або вилучати основну масу ПАР з подальшим доочищенням, або вирішувати зворотну задачу – використовувати мікрофлотацію для доочищення стічних вод від ПАР. Незважаючи на те, що останнім часом багато досліджень було присвячено флотаційним методам очищення стічних вод і техногенних розчинів від ПАР актуальною залишається проблема вибору найефективнішого методу в конкретних умовах виробництва [1-3].

Таким чином, розвиток уявлень про закономірності мікрофлотаційного вилучення із водних розчинів іоногенних ПАР є актуальним як з наукової, так і з практичної точки зору, і дозволяє розширити фундаментальні знання та укріпити наукову основу для удосконалення технології очищення техногенних розчинів та стічних вод.

Аналіз колоїдно-хімічних та фізико-хімічних закономірностей мікрофлотаційного вилучення ПАР, проведений за даними, які є в науковій та технічній літературі, дозволив авторам зробити припущення, що концентрування іоногенних ПАР в пінному продукті може бути збільшено при використанні реагентів [2-4].

Постановка завдання

Метою роботи було визначення колоїдно-хімічних закономірностей вилучення іоногенних ПАР із водних розчинів мікрофлотаційним методом та розробка, на базі одержаних даних, ефективних способів очищення техногенних розчинів, що містять ПАР.

Об'єкти та методи дослідження

В якості іоногенних ПАР використовували водні розчини: хлориди алкілпіридинію (ХАП), хлориди алкіламонію (ХАА), які містять у своєму складі від 8 до 18 атомів Карбону, а також ГПХ-3а – суміш хлоридів моноалкіламонію загальною формулою $[C_nH_{2n+1}NH_3]Cl$, де $n=12-18$; цетазол – бромід N-алкілпіридинію, загальною формулою $[C_nH_{2n+1}NC_5H_5]Br$, де $n=16-20$, піназолін – суміш імідозалінів з домішками аміноамідів з алкілним радикалом $n=17-20$, загальною формулою $C_nH_{2n+1}CN(CH_2)_2NR$, де $R=H$ або $(C_2H_5NH)_x C_2H_5NH_2$, $x=1-4$, додецилсульфат натрію $C_{12}H_{25}OSO_3Na$ (ДДСН); сульфонол НП-3 загальною формулою $C_nH_{2n+1}C_6H_4OSO_3Na$, де $n=10-14$. Частина досліджень проводилася на стічних водах Мелітопольського заводу тракторних гідроагрегатів (ОАО «Гідросила» МЗТГ), Мелітопольського олійно-екстракційного заводу (МОЕЗ).

Для осадження ПАР використовували алкілсульфати натрію (АСН), які містять у своєму складі від 8 до 16 атомів Карбону. В якості реагентів (флотаційних носіїв) застосовували калій-манган гексаціаноферат (II), ферум (III) гідроксид.

Флотаційну обробку розчинів ПАР здійснювали на установці, основним елементом якої була скляна колона висотою 0,140 м і діаметром 0,045 м. Дном колони і водночас диспергатором повітря, слугувала скляна пориста пластинка. Повітря в колону подавали зі швидкістю $(2,5-5,8) \cdot 10^{-7} \text{ м}^3/\text{с}$. Об'єм розчину ПАР, який заливали у колону, дорівнював $3 \cdot 10^{-2} \text{ дм}^3$.

Ефективність процесу флотаційного вилучення ПАР оцінювали за ступенем їхнього вилучення з розчину (α) та ступенем переходу розчину (β) у піну

$$a = [(c_p^0 - c_p) / c_p^0] \cdot 100\%, \quad (1)$$

$$b = [(V_p^0 - V_p) / V_p^0] \cdot 100\%, \quad (2)$$

де c_p^0 і c_p – концентрація ПАР в розчині, відповідно до та після флотації, а V_p^0 і V_p – об'єм розчину в колонці, відповідно до та після флотації.

Спінювання розчинів ПАР і знаходження швидкості синерезису піни здійснювали в скляному циліндрі висотою 0,220 м і діаметром 0,0285 м при температурі 20°C та часу піноутворення (струшування розчину) \square 180 с.

Результати дослідження

Найбільш розповсюдженим у практиці є пінний спосіб вилучення ПАР, який отримав назву пінне фракціонування [3]. Суть цього методу полягає у тому, що, продуваючи розчин ПАР повітрям і безперервно віддаючи утворену піну, можна досягнути практично повного вилучення ПАР з розчину. Суттєвою особливістю пінного фракціонування є те, що воно засновано на використанні, найбільш дешевого, не потребуючого регенерації сорбенту – повітря. Однак, цей метод не дозволяє досягнути високого ступеня концентрування ПАР із-за великого виносу рідкої фази. Більш перспективними процесами вилучення ПАР із розбавлених водних розчинів є процеси мікрофлотації ПАР, в складі малорозчинних сполук колоїдного та суспензійного ступеня дисперсності. Процеси вилучення ПАР у вигляді осадів колоїдного та суспензійного ступеня дисперсності включають переведення іонів або молекул ПАР у форму малорозчинних сполук в результаті реакцій хімічного осаджування, комплексоутворення або адсорбції на твердій фазі (сорбентності), та послідовно флотацію дисперсних частинок. Використання флотаційних реагентів інтенсифікувати процес вилучення ПАР, скоротити об'єм розчину, що переходить до піни і час перебігання процесу. Однак є суттєві недоліки: осаджувачі, які використовуються, як правило, є лабораторними реагентами і внаслідок цього, не можуть бути використані у широких масштабах; відсутність збирача, і внаслідок, стійкого шару піни на поверхні розчину, призводить до редисперсії частинок осаду назад до об'єму розчину. Сорбентності повинен вводитися до розчину у кількості достатньої для повної адсорбції ПАР і не повинен перевищувати ту кількість, яка необхідна для його повної гідрофобізації, що викликає певні труднощі при здійснюванні процесу.

Ефективність процесу мікрофлотаційного вилучення досліджуваних ПАР визначається їхньою природою і концентрацією, а також умовами проведення флотації: значенням рН середовища, тривалістю флотації, температурою, наявністю домішок [1-3].

ПАР катіонного типу доцільно вилучати з розчинів методом пінного фракціонування в області концентрацій $5 \square 30$ мг/дм³, а аніонного – 5-150 мг/дм³. Встановлено, що при більш високих концентраціях у розчині спостерігається різке підвищення об'єму розчину, який переходить до піни і тому використання пінного фракціонування стає недоцільним.

Область значень рН, оптимальних для пінного фракціонування досліджуваних ПАР, що забезпечує їхнє максимальне вилучення, співпадає з областю, де знижується поверхневий натяг розчинів та підвищується швидкість синерезису піни. Найбільш ефективно ПАР вилучаються з розчинів цим методом в кислих та лужних середовищах.

При виборі оптимальних технологічних параметрів проведення пінного фракціонування необхідно враховувати також кінетику процесу [1, 2].

При незначній зміні поверхневого натягу кінетика процесу пінного фракціонування досліджуваних ПАР описується рівнянням, подібним до рівняння хімічної реакції першого порядку

$$\ln(a - a) = \ln a - Kt, \quad (3)$$

де a – максимальна (за даних умов досліду) кількість ПАР, що переходить до піни, a – кількість ПАР, що вилучається за допомогою флотації за час t , K – константа швидкості процесу.

Константи швидкості пінного фракціонування ПАР достатньо великі (константа швидкості пінного фракціонування ГПХ-3а дорівнює $4,7 \cdot 10^{-1}$, цетазолу – $4,1 \cdot 10^{-1}$, піназоліну – $1,7 \cdot 10^{-1}$, ДДСН – $1,25 \cdot 10^{-1}$ і сульфонолу НП-3 – $1,17 \cdot 10^{-1}$ хв⁻¹). Швидкість вилучення ПАР катіонного типу більша, ніж швидкість вилучення ПАР аніонного типу. Різниця існує і в швидкостях пінного фракціонування ПАР одного типу (як катіонного, так і аніонного), яка залежить від їхньої хімічної будови. Час флотаційної обробки, необхідний для повного вилучення ГПХ-3а (97,0 %) і цетазолу (87,0 %), складає 10 хв, піназоліну (92 %) – 15 хв, ДДСН (87,0 %) – 35 хв, сульфонолу НП-3 (60,0 %) – 40 хв при швидкості подачі повітря $1,0 \cdot 10^{-6}$ м³/с.

Підвищення температури від 20 до 50°C збільшує ступінь вилучення ПАР α і ступінь переходу розчину β в піну. Це є наслідком тому, що зі зростанням температури поверхневий натяг на межі розділу фаз розчин – газ зменшується, швидкість синерезису піни зростає. Суттєву роль відіграє і підвищення рухомості частинок розчинених ПАР, що прискорює їхню адсорбцію на поверхні бульбашок повітря.

Міцність поверхневих шарів піни, а отже і ефективність процесу флотаційного вилучення ПАР була підвищена введенням у розчини ПАР електролітів (табл. 1). Введення в розчини катіонних ПАР солей КСІ, К₂SO₄, К₃PO₄, К₃[Fe(CN)₆] та К₄[Fe(CN)₆] з концентрацією $5 \cdot 10^{-3}$ – $5 \cdot 10^{-2}$ моль/дм³ підвищує ступінь вилучення ПАР на $5 \square 20$ %, а в розчини аніонних ПАР солей КСІ, NaCl, MgCl₂, CaCl₂ з концентрацією $1 \cdot 10^{-4}$ – $1 \cdot 10^{-2}$ моль/дм³ підвищує ступінь вилучення ПАР на 5-30 %. Зі зростанням в розчинах ПАР концентрації електролітів ступінь їх флотаційного вилучення підвищується [2].

Вплив електролітів на ступінь флотаційного вилучення (а) катіонних ПАР

час флотації 5 хв

| Електроліт ($C=2 \cdot 10^2$, моль/дм ³) | α, % | | |
|--|--------|---------|-----------|
| | ГПХ-3а | цетазол | піназолін |
| KCl | 97 | 89 | 97 |
| K ₂ SO ₄ | 98 | 91 | 96 |
| K ₃ PO ₄ | 97 | 89 | 97 |
| K ₃ [Fe(CN) ₆] | 100 | 100 | 98 |
| K ₄ [Fe(CN) ₆] | 100 | 98 | 98 |

Встановлені закономірності було використано при проведенні дослідів з вилучення іоногенних ПАР з модельних розчинів, які містять суміш електролітів NaCl і Na₂SO₄ з концентрацією від 50 до 1000 мг/дм³ (такі кількості електролітів знаходяться у стічних водах текстильних, шкіряних та інших підприємств). З хлоридно-сульфатних розчинів можна вилучати до 98 % ГПХ-3а, до 95 % цетазолу, до 90 % піназоліну та до 85 % ДДСН і сульфонолу НП-3 при тривалості флотаційної обробки не більше 10 хв.

Хоча пінне фракціонування (безреагентна флотація) істотно знижує вміст ПАР у розчині, але не забезпечує необхідних показників якості очищеної води та ще й об'єм розчину, що переходить до піни, завеликий.

Режим роботи флотаційних установок, що використовують для очищення стічних вод промислових підприємств, забруднених ПАР, безпосередньо пов'язано з процесом зневоднення (синерезису) пін та досі є маловивченим із-за відсутності даних про швидкість синерезису пін розчинів ПАР, які використовуються у промисловості [2]. Швидкість синерезису піни є одним з основних факторів, який впливає на ефективність флотаційного вилучення ПАР. Досліди показали, що величина $t_{1/2}$ – час витікання з піни половини рідини, яка характеризує швидкість синерезису піни, не перевищує 30 с і залежить від природи ПАР та концентрації розчину. Стійкість піни, яка утворюється розчинами аніонних ПАР, більше стійкості піни, яка утворюється розчинами катіонних ПАР. Збільшення концентрації розчинів як катіонних, так і аніонних ПАР, а також зниження температури розчину супроводжується зменшенням швидкості синерезису утвореної піни.

Суттєвий вплив на величину $\tau_{1/2}$ оказує концентрація іонів водню, характер цього впливу залежить від природи ПАР. Зіставлення закономірностей синерезису піни досліджуваних катіонних і аніонних ПАР (50–500 мг/дм³) показало, що максимальна швидкість синерезису піни катіонних ПАР спостерігається у кислому середовищі при рН 2 та лужному – при рН 10, а для розчинів аніонних ПАР – в кислому середовищі при рН 2. Введення в розчин неорганічних речовин (калій-манган гексаціаноферат (II), ферум (III) гідроксид) суттєво збільшує швидкість синерезису піни. Швидкість синерезису пін розчинів катіонних ПАР зростає у 2 рази, аніонних – 1,5 разів.

Експериментально доведено, що введення неорганічних речовин (калій-манган гексаціаноферату (II), ферум (III) гідроксиду) підвищує на 10–20% ступінь вилучення ПАР з розчинів, на 40 % зменшує об'єм розчину, який перейшов до пінної фракції та підвищує у 2–4 рази швидкість флотаційного вилучення ПАР з водних розчинів.

Висновки

Отримані в результаті досліджень закономірності дозволили перейти до науково обґрунтованих методів вилучення ПАР з техногенних розчинів і стічних вод, а також визначити і встановити такі способи проведення флотації, які забезпечують найбільшу ефективність процесу очищення. При вирішуваних конкретних технологічних задачах, пов'язаних з вилученням іоногенних ПАР з модельних розчинів, що містять велику кількість електролітів (100–500 мг/дм³), з техногенних розчинів Мелітопольського заводу тракторних гідроагрегатів і Мелітопольського олійно-екстракційного заводу, перспективною є мікрофлотація, ефективність проведення якої, підвищується при введенні спеціально підібраних реагентів.

Література

1. Стрельцова Е.А. Флотационная очистка сточных вод машиностроительных предприятий / Е.А. Стрельцова, Е.А. Хромьшева // Вопросы химии и хим. технологии. – 2002. – № 5. – С. 271–274.
2. Стрельцова Е.А. Применение флотации для очистки сточных вод маслоэкстракционных предприятий / Е.А. Стрельцова, Е.А. Хромьшева // Вісн. Одес. нац. ун-ту. Серія «Хімія». – 2004. – Т. 9. – Вип. 3. – С. 83–88.
3. Свиридов В.В. Физико-химические основы процессов микрофлотации / Свиридов В.В., Свиридов А.В., Никифоров А.Ф. – Екатеринбург: ГОУ ВПО УГЛТУ: ГОУ ВПО УГТУ – УПИ, 2006. – 578 с.
4. Фізико-хімічні основи технології очищення стічних вод / [Запольский А.К., Мішкова-Клименко Н.А., Астерлін І.М. та ін.]. – К. : Лібра, 2000. – 552 с.

Надійшла 15.6.2012 р.

Рецензент: д.п.н. Максимов О.С.