

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
НАЦІОНАЛЬНИЙ АВІАЦІЙНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
Факультет екологічної безпеки, інженерії та технологій
Кафедра хімії і хімічної технології

ДОПУСТИТИ ДО ЗАХИСТУ
Завідувач випускової кафедри
_____ А. Д. Кустовська
« ____ » _____ 2022р.

**КВАЛІФІКАЦІЙНА РОБОТА
(ПОЯСНЮВАЛЬНА ЗАПИСКА)**

ВИПУСКНИКА ОСВІТНЬОГО СТУПЕНЯ «БАКАЛАВР»

за спеціальністю: 161 «Хімічні технології та інженерія»
освітньо-професійної програми «Хімічні технології палива та вуглецевих
матеріалів»

**Тема: «Видалення вугільними сорбентами поверхнево-активних речовин із
стічних вод, забруднених нафтопродуктами»**

Виконавець: Хоменко Руслана Олегівна, група ХП 405 Б _____

Керівник: Максимюк М.Р., доцент, к.х.н. _____

Нормоконтролер: Максимюк М.Р., доцент, к.х.н. _____

Київ 2022

НАЦІОНАЛЬНИЙ АВІАЦІЙНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
Факультет екологічної безпеки, інженерії та технологій
Кафедра хімії і хімічної технології
Спеціальність: 161 «Хімічні технології та інженерія»
ОПП «Хімічні технології палива та вуглецевих матеріалів»

ЗАТВЕРДЖУЮ

Завідувач кафедри

_____ А. Д.Кустовська

«___» _____ 2022 р.

ЗАВДАННЯ

на виконання дипломної роботи

1. Тема дипломної роботи: «Видалення вугільними сорбентами поверхнево-активних речовин із стічних вод, забруднених нафтопродуктами», затверджена наказом ректора від “20” квітня 2022р. № 417/ст.
2. Термін виконання роботи: з 23.05.22 по 19.06.22.
3. Вихідні дані до роботи: модельна стічна вода, що містить нафтопродукти, стабілізована аніонною поверхнево-активною речовиною (ПАР) – додецилсульфатом натрію; активоване вугілля марки БАУ-А. Дослідження адсорбційного процесу ПАР з водного розчину на границі поділу фаз розчин ПАР – повітря, а також на вугільних сорбентах.
4. Зміст пояснювальної записки: розділ 1. Методи очищення стічних вод, стабілізованих поверхнево-активними речовинами, що містять нафтопродукти; розділ 2. Об'єкти та методи дослідження; розділ 3. Видалення додецилсульфату натрію з стічної води, що містить нафтопродукти, активованим вугіллям марки БАУ-А. Висновки. Список бібліографічних посилань використаних джерел.
5. Перелік обов'язкового графічного (ілюстративного) матеріалу: рисунки, на яких представлені концентраційні ізотерми адсорбції ПАР на границях поділу

фаз водний розчин ПАР – повітря та водний розчин ПАР – тверде тіло, таблиці з експериментальними даними та результатами досліджень.

6. Календарний план – графік

№ п/п.	Завдання	Термін виконання	Відмітка про виконання
1.	Провести аналіз наукової літератури з даної теми	23.05.22- 25.05.22	
2.	Підібрати об'єкти досліджень та опрацювати методи, які використовувались у процесі дипломної роботи	25.05.22	
3.	Провести експериментальні дослідження процесу адсорбції додецилсульфату натрію з водного розчину на границі поділу фаз розчин ПАР – повітря.	26.05.22- 27.05.22	
4.	Провести експериментальні дослідження процесу адсорбції додецилсульфату натрію з водного розчину вугільним сорбентом.	30.05.22- 31.05.22	
5.	Провести обробку експериментальних даних з використанням програми EXCEL	01.06.22- 03.06.22	
6.	Узагальнити матеріал, оформити дипломну роботу відповідно до "Положення про дипломні роботи випускників НАУ" та підготувати доповідь	06.06.22- 07.06.22	
7.	Захист дипломної роботи	15.06.22	

8. Дата видачі завдання: "23" травня 2022 р.

Керівник дипломної роботи _____ Максимюк М.Р.

Завдання прийняла до виконання _____ Хоменко Р.О.

РЕФЕРАТ

Пояснювальна записка до дипломної роботи «Видалення вугільними сорбентами поверхнево-активних речовин із стічних вод, забруднених нафтопродуктами» 43 с., 9 рис., 6 табл., 24 літературних джерел.

ПОВЕРХНЕВО-АКТИВНА РЕЧОВИНА, ГРАНИЦЯ ПОДІЛУ ФАЗ, ПОВЕРХНЕВИЙ НАТЯГ, АДСОРБЦІЯ, ГРАНИЧНА АДСОРБЦІЯ, КОНСТАНТА АДСОРБЦІЙНОЇ РІВНОВАГИ, КОНСТАНТА ВЗАЄМОДІЇ МІЖ МОЛЕКУЛАМИ, ВУГІЛЬНІ СОРБЕНТИ.

Об'єкт дослідження – процес адсорбційного очищення вугільними сорбентами стічних вод, стабілізованих поверхнево-активними речовинами, що містять нафтопродукти.

Предмет дослідження – досягнення високого ступеня вилучення ПАР із стічних вод, забруднених нафтопродуктами.

Мета дипломної роботи – дослідження процесу очищення вугільними сорбентами, стабілізованих аніонною ПАР, стічних вод, що містять нафтопродукти.

Методи дослідження: 1. Дослідження адсорбції на границі поділу фаз водний розчин ПАР - повітря для визначення характеристик адсорбційного процесу.

2. Дослідження процесу адсорбції ПАР з стічної води, забрудненої нафтопродуктами, вугільним сорбентом марки БАУ-А.

3. Метод підрахунку крапель для визначення поверхневого натягу на границі поділу фаз водний розчин ПАР - повітря.

Використовуючи характеристики, які описують адсорбційний процес ПАР на границі поділу фаз рідина - газ, визначили ступінь вилучення ПАР з стічної води, забрудненої нафтопродуктами, вугільним сорбентом марки БАУ-А.

ЗМІСТ

ВСТУП	7
РОЗДІЛ 1. ВИДАЛЕННЯ ПОВЕРХНЕВО-АКТИВНИХ РЕЧОВИН АДСОРБЦІЙНИМИ МЕТОДАМИ ІЗ СТІЧНИХ ВОД, ЗАБРУДНЕНИХ НАФТОПРОДУКТАМИ	10
1.1 Характеристика стічних вод.....	10
1.2 Поверхнево-активні речовини.....	11
1.2.1 Поверхнево-активні речовини у стічних водах, забруднених нафтопродуктами.....	15
1.3 Адсорбційні методи в очищенні стічних вод, що містять нафтопродукти.....	17
1.3.1 Вугільні сорбенти.....	18
1.4 Висновок до 1 розділу.....	21
РОЗДІЛ 2. ОБ'ЄКТИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ	22
2.1 Об'єкти дослідження.....	22
2.2 Методи дослідження.....	24
2.2.1 Визначення адсорбції на межі поділу фаз розчин ПАР – повітря.....	24
2.2.2 Визначення поверхневого натягу методом підрахунку крапель (сталагмометричний)	29
2.2.3 Визначення адсорбції поверхнево-активних речовин на межі поділу фаз тверде тіло – розчин	30
2.2.4 Методика визначення адсорбції аніонної ПАР – натрій додецилсульфату з водного розчину вугільним сорбентом марки БАУ-А.....	31
2.2.5 Методика приготування модельної стічної води.....	32
2.2.6 Висновок до розділу 2.....	32
РОЗДІЛ 3. ВИДАЛЕННЯ ДОДЕЦИЛСУЛЬФАТУ НАТРІЮ З СТІЧНОЇ ВОДИ, ЩО МІСТИТЬ НАФТОПРОДУКТИ, АКТИВОВАНИМ ВУГІЛЛЯМ МАРКИ БАУ-А	33

3.1 Адсорбція на межі поділу фаз водний розчин натрій додецилсульфату – повітря.....	33
3.1.1 Вплив концентрації іоногенних ПАР на зміну поверхневого натягу.....	33
3.1.2 Розрахунок адсорбції та параметрів адсорбційного процесу на межі поділу фаз водний розчин натрій додецилсульфату – повітря.....	35
3.1.3 Визначення граничної адсорбції та характеристик адсорбційного процесу на міжфазній поверхні розчин натрій додецилсульфату – повітря.....	36
3.1.4 Адсорбція додецилсульфату натрію із водних розчинів вугільним сорбентом.....	38
3.1.5 Висновок до 3 розділу	39
ВИСНОВКИ.....	41
СПИСОК БІБЛІОГРАФІЧНИХ ПОСИЛАНЬ ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ....	42

ВСТУП

Актуальність теми. Так як на сьогоднішній день об'єм забруднених нафтопродуктами стічних вод значно зростає, то і разом з цим набуває особливого значення проблема їх очищення.

Існує чимало різних типів стічних вод, забруднених нафтопродуктами. Це – стічні води, що містять як високодисперсні тверді частинки, емульговані дисперсні забруднення так і стабілізовані дисперсії. Очищення такого типу стічних вод потребують колоїдно-хімічних підходів для їх вирішення. Тому однією із важливих задач очищення стабілізованих стічних вод, що містять нафтопродукти в емульгованому стані є необхідність правильно підібрати технологічну схему та методи їх очищення.

Мета і завдання дипломної роботи. Метою дипломної роботи є дослідження процесу очищення вугільними сорбентами, стабілізованих аніонною ПАВ, стічних вод, що містять нафтопродукти.

Для досягнення мети необхідно вирішити такі задачі:

1. Підготувати об'єкти досліджень
2. Підібрати та опрацювати методи досліджень, що використовуються в роботі.
3. Провести експериментальні дослідження процесу адсорбції додецилсульфату натрію з водного розчину на границі поділу фаз розчин ПАВ – повітря, на основі яких розрахувати характеристики адсорбційного процесу.
4. Провести експериментальні дослідження процесу адсорбції додецилсульфату натрію з водного розчину активованим вугіллям марки БАУ-А.
5. Проаналізувати отримані експериментальні дані та зробити відповідні висновки.

Об'єкт дослідження – процес адсорбційного очищення вугільними сорбентами стічних вод, стабілізованих поверхнево-активними речовинами, що містять нафтопродукти.

Предмет дослідження – досягнення високого ступеня вилучення ПАР із стічних вод, забруднених нафтопродуктами.

Методи дослідження:

1. Дослідження адсорбції на границі поділу фаз водний розчин ПАР - повітря для визначення характеристик адсорбційного процесу.
2. Дослідження процесу адсорбції ПАР з стічної води, забрудненої нафтопродуктами, вугільним сорбентом марки БАУ-А.
3. Метод підрахунку крапель для визначення поверхневого натягу на границі поділу фаз водний розчин ПАР - повітря.

Наукова новизна отриманих результатів. Проведені дослідження з адсорбційного очищення стічних вод, що містять нафтопродуктами, від ПАР показали ефективність використання вугільних сорбентів.

Експериментально підтверджено, що 1 г активованого вугілля марки БАУ-А може адсорбувати своєю поверхнею 48 г аніонної ПАР – NaDDS з водного розчину або 28 г цієї ж речовини з стічної води, що містить нафтопродукти.

Практичне значення отриманих результатів. Аналіз отриманих результатів роботи показав, що очищення стічних вод, забруднених нафтопродуктами, від ПАР адсорбцією на вугільних сорбентах є доцільним. Такий метод очищення слід використовувати після видалення грубодисперсних та емульгованих забруднень. Методом адсорбційного очищення видаляють розчинені в стічній воді речовини, в тому числі й ПАР. З метою скидання очищеної води в природні водойми, додержуючись при цьому нормативних вимог, адсорбція з використанням сорбенту проводиться в кінці технологічної схеми або перед етапом біологічного очищення тому, що ПАР є токсичними речовинами для мікроорганізмів,.

Так як активоване вугілля марки БАУ-А добре сорбує з стічної води аніонну ПАР, то доцільно рекомендувати його для видалення розчинених ПАР такого типу із стічних вод, забруднених нафтопродуктами..

Особистий внесок випускника. Випускник самостійно підібрав та проаналізував наукову літературу з даної теми. Спільно з керівником освоїв методи та методики, що використовуються в даній роботі, й самостійно провів

експериментальні дослідження з адсорбційного очищення стічних вод, забруднених нафтопродуктами, від стабілізатора – аніонної ПАВ, використовуючи вугільний сорбент, виконав розрахунки та побудував графічні залежності за допомогою програми Excel.

Обговорення та інтерпретація одержаних результатів проводилась випускником спільно з науковим керівником.

РОЗДІЛ 1

ВИДАЛЕННЯ ПОВЕРХНЕВО-АКТИВНИХ РЕЧОВИН АДСОРБЦІЙНИМИ МЕТОДАМИ ІЗ СТІЧНИХ ВОД, ЗАБРУДНЕНИХ НАФТОПРОДУКТАМИ

1.1. Характеристика стічних вод

Одним з побічних продуктів нафтопереробного процесу є стічна вода, що містить залишки нафти та нафтопродуктів.

Стічна вода – гетерогенна система, що складається з води та забруднюючих речовин (органічного або/та мінерального походження)[1].

До стічних вод відносяться: природні води, вода атмосферних опадів, побутові та промислові стічні води.

Природні та атмосферні стічні води знаходяться в природі у вигляді водойм або стічних вод, що випали на землю у вигляді дощу і можуть містити малу кількість домішок. В основному це розчинні гази (кисень, вуглекислий газ, азот та інші), солі, мікроорганізми і т.д. Вміст забруднюючих речовин і ступінь забруднення дощових вод буде залежати від географічного розташування, масштабу населеного пункту та санітарних норм.

Промислові стічні води в порівнянні з природними мають більш різноматнітний вміст забруднюючих речовин, що пояснюється особливостями та характером виробництва. Залежно від складу забруднень і специфічності дії на водні об'єкти, стічні води можуть бути розділені на наступні групи:

1. Стічні води, що містять неорганічні домішки із специфічними токсичними властивостями, які утворилися внаслідок діяльності підприємств металургії та гальванічних цехів, що можуть викликати зміну рН середовищ.

2. Стічні води, що містять органічні речовини зі специфічними токсичними властивостями, які є результатом діяльності підприємств органічного синтезу, нафтопереробних та нафтохімічних заводів.

3. Стічні води рудозбагачувальних фабрик, цементних заводів, що містять неорганічні домішки, які перебувають у завислому стані, але не є токсичними.

4. Стічні води з нетоксичними органічними забруднювачами, які утворилися внаслідок діяльності харчової промисловості. При їх потраплянні у водойму знижується концентрація розчиненого кисню, що має негативний вплив на водне середовище в цілому.

В результаті діяльності людства утворюються *побутові стічні води*. Основна частина забруднюючих органічних компонентів представлена у вигляді вуглеводів та жирів. Азотовмісні органічні сполуки представлені білками та продуктами їхнього гідролізу.

Забруднюючі речовини можуть перебувати в стічних водах як у рідкому так і у твердому агрегатному стані.

Емульговані стічні води – це гетерогенні дисперсні системи, що складаються з двох нерозчинних або малорозчинних одна в одній рідин. Як правило, одна з них знаходиться в подрібненому стані. Такі системи можуть утворюватись унаслідок діяльності нафтопереробних заводів та містити масляні, паливні й нафтові емульсії I-го роду[2].

1.2. Поверхнево-активні речовини

Поверхнево-активні речовини (ПАР) – це хімічні сполуки, що концентруються на поверхні поділу фаз і здатні знижувати поверхневий натяг.

Будь-яка речовина, що існує у вигляді рідкого розчину або компонента газу (пари), може за відповідних умов проявляти поверхневу активність, тобто адсорбуватись на поверхні під дією міжмолекулярних сил, зменшуючи тим самим свою вільну енергію. Поверхнево-активними називають лише ті речовини, адсорбція яких з розчинів вже за досить малих концентрацій призводить до різкого зниження поверхневого натягу[3].

Відносно до водних розчинів, поверхнево-активними речовинами можуть бути: високомолекулярні спирти, жирні кислоти та їх солі, аміни і інші речовини з дифільною будовою.

Якщо подовжується вуглеводневий ланцюг до 8-10 атомів вуглецю, то молекули ПАР можуть об'єднуватися в агрегати, які містять десятки молекул і називаються міцелами. За низьких концентрацій ці поверхнево-активні речовини утворюють молекулярні розчини. Коли концентрація розчину зростає до такого значення, що починають утворюватися асоціати, то така концентрація називається критичною концентрацією міцелоутворення, і утворюються міцели, що існують у розчині разом з молекулами ПАР, тобто з'являється нова фаза. Такі системи мають дві властивості: високу дисперсність і гетерогенність, тобто властивості колоїдного розчину[4].

Молекулу ПАР зображають так як показано на рис. 1.1

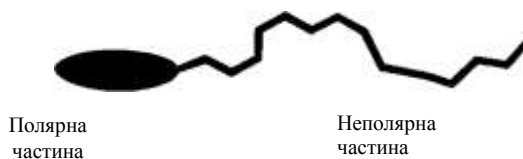


Рис. 1.1. Схематична будова молекули поверхнево-активної речовини.

ПАР прийнято класифікувати на:

- неіонні (нейоногенні);
- іонні (йоногенні).

Іонні поверхнево-активні речовини в свою чергу поділяються на:

- аніонні ПАР;
- катіонні ПАР;
- амфотерні (амфолітні).

Неіонні ПАР – це речовини, що існують у молекулярному стані, як правило є продуктами приєднання окису етилену до речовин з розгалуженими вуглеводневими радикалами. Структури неіонних ПАР наведені на рис. 1.2.

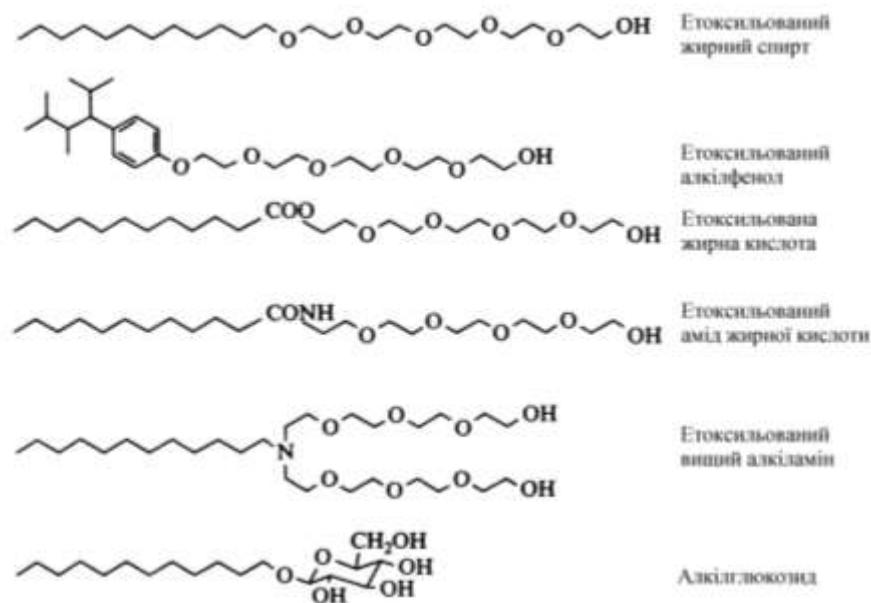


Рис. 1.2. Структури неіонних ПАР

Неіонні поверхнево-активні речовини містять поліефірні або полігідрокси фрагменти. Оксигетильовані групи присутні в більшості неіонних поверхнево-активних речовин. Найбільш поширені поверхнево-активні речовини з 5-10 оксигетильованими ланками в полярному ланцюзі.

Поліоксиетиленові ефіри алкілфенолів є найбільш численною і широко поширеною групою неіонних поверхнево-активних речовин.

У молекулі неіонної ПАР може міститися від 6 до 18 атомів вуглецю. Неіонні поверхнево-активні речовини – це суміші гомологів з різною довжиною поліоксиетиленового ланцюга. Поліоксиетиленові ланцюги визначають гідрофільність неіонних поверхнево-активних речовин.

Аніонні ПАР – це речовини, які у водному розчині диссоціюють з утворенням негативно зарядженого поверхнево-активного іона та позитивно зарядженого катіону.

До аніонних ПАР відносяться солі високомолекулярних карбонових кислот загальною формулою $RCOOMe$, де R – радикал, що містить від 8 до 20 атомів вуглецю, а Me – катіон металу (Na^+ , K^+ , NH_4^+). На рис. 1.3 представлені структури молекул найбільш поширених ПАР цього класу.

А також можна віднести алкіларилсульфонати (загальна формула – $RarSO_3Me$), алкілсульфати ($ROSO_3Me$) і алкілсульфонати (RSO_3Me), в молекулах яких присутня сульфатна кислота (H_2SO_4), яка забезпечує дисоціацію і миючу дію ПАР як в кислому, так і в лужному середовищі. Такі ПАР добувають шляхом алкілювання бензолу хлоралканами та застосовуються в більшості миючих засобах.

Завдяки солі з багатовалентними катіонами та солі з одновалентними катіонами сульфо кислоти є сильними кислотами й добре розчиняються в воді й утворюють водні розчини з усіма характерними властивостями «мильних» розчинів. Саме це дозволяє використовувати сульфомила у твердій воді та навіть у кислому середовищі.

Алкіларилсульфонати, головним чином моно- і диалкілбензолсульфонати, а також моно- і диалкілнафталінсульфонати складають велику синтетичних аніонактивних ПАР.

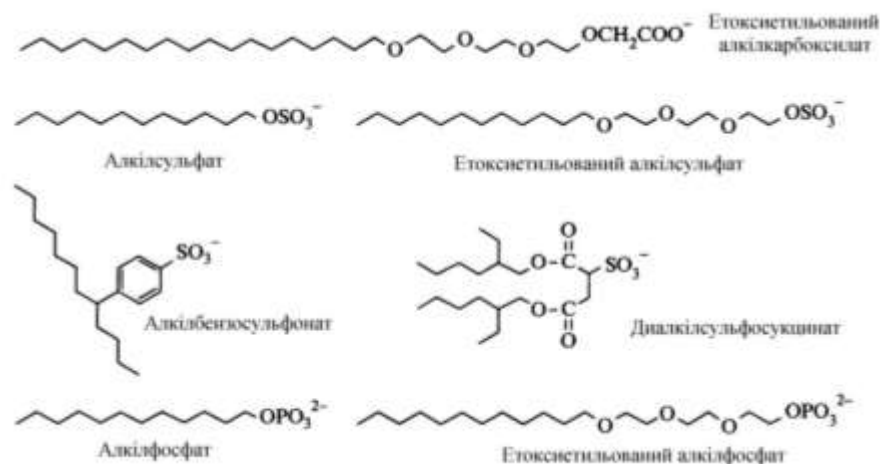


Рис. 1.3. Структури деяких аніонних ПАР

Катіонні ПАР – це речовини, які у розчині дисоціюють на позитивно заряджений поверхнево-активний іон та негативно заряджений кислотний залишок. Більшість катіонних ПАР містять атом азоту, який несе позитивний заряд, тобто відносяться до амінів або четвертинних амонієвих сполук.

Катіонні ПАР поділяються на наступні групи: первинні, вторинні та третинні аліфатичні і ароматичні аміни та їх солі, сполуки піридину і чотирьох заміщені амонієві основи (рис. 1.4).

Аліфатичні та ароматичні аміни ПАР катіонного типу добувають з алкілгалогенідів, в результаті реакції з жирними кислотами, аміаком.

За взаємодії піридину з алкілгалогенідами отримують солі піридинових основ, а також вони розчинні як в кислому, так і в лужному середовищі.

Солі четвертинних амонієвих основ одержують шляхом взаємодії вищих амінів аліфатичного ряду з алкілгалогенідами.

Катіонні поверхнево-активні речовини можуть використовувати як інгібітори корозії, флотореагенти, бактерицидні та дизенфікуючі засоби.

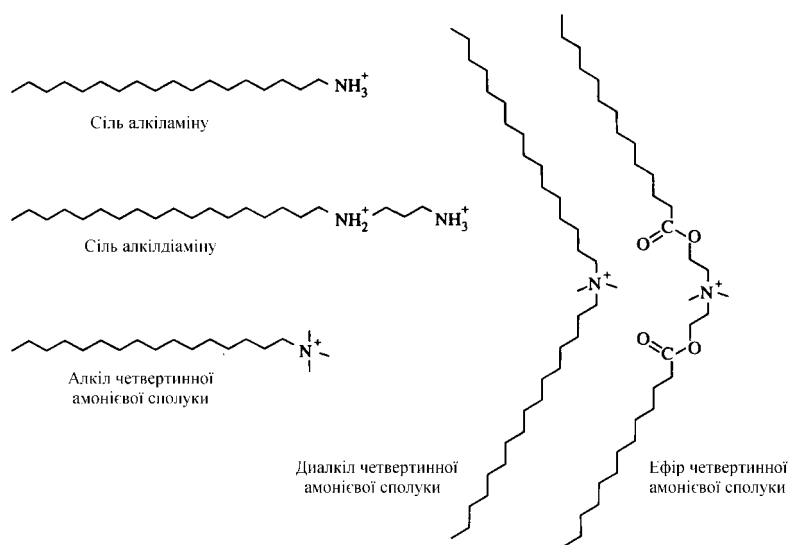


Рис. 1.4. Схеми катіонних ПАР

Амфотерні ПАР – це сполуки, що містять у складі молекули два типи груп: кислотну і основну різних ступенів заміщення. В залежності від рН такі ПАР проявляють себе як катіонні за $\text{pH} < 4$ (тобто не дисоціюють на іони) або аніонні – за $\text{pH} = 9 - 12$. До цього типу ПАР відносяться білки та синтетичні аналоги алкіламінокислоти і природні амінокислоти[5, 6].

1.2.1. Поверхнево-активні речовини у стічних водах, забруднених нафтопродуктами

Промислове застосування ПАР постійно розвивається, їх різноманітність збільшується, а роль ПАР у технологічних процесах неможливо недооцінити. На

промисловий ринок ПАР припадає близько 25% загального споживання ПАР, що є найскладнішою частиною його використання. У багатьох галузях промисловості потрібні поверхнево-активні речовини з особливими властивостями [7].

ПАР використовують для вирішування різних задач: як мийні засоби, для стабілізації дисперсійних систем - емульсій, пін, суспензій, для зниження міцності деяких матеріалів, для поверхневих покриттів, для запобігання випаровуванню, для флотації тощо. [8].

У порівнянні з хімічними речовинами, рекомендованими для виробництва нафти, ПАР широко використовуються в нафтовій промисловості. ПАР використовують в процесах видобутку нафти, для зниження гідравлічного опору під час транспортування високов'язкої нафти та емульсій II роду (вода в нафті), а також для підтримки пластових властивостей у видобувних зонах під час технічного обслуговування та капітального ремонту свердловин.

ПАР використовують у промисловості як гідрофобізатори, інгібітори корозії, деемульгатори, миючі засоби.

Забруднення ПАР негативно впливає на якість підземних питних вод та на самостійне очищення водойм. Коли ПАР потрапляє в водойму підвищується концентрація нафтопродуктів, знижується кількість кисню в водоймі та утворюється багато стійкої піни. Тим самим кисень не поступає в товщу природних вод та погіршує процес самоочищення.

Під час попадання у водойму ПАР надає воді неприємний запах та смак, а наявність у воді невеликої кількості хлору посилює його.

Забруднені ПАР стічні води спричиняють їх стабілізацію, що значно затруднює процес очищення. На територіях нафтобаз і НПЗ розчини ПАР використовують як миючі засоби для обладнання, в якому зберігають або транспортують нафту чи нафтопродукти, і це приводить до появи в них додаткових забруднень, що потребує ефективних методів очищення таких стічних вод.

ПАР дуже легко потрапляє через ґрунт і швидко забруднює ґрунтові води відстаню до 3 км. При цьому, адсорбуючись на дисперсних частинках, ПАР захоплюють, переводячи в розчинений стан, рідкі і тверді забруднення, які містяться

в стічних водах. ПАР, завдяки високій проникаючій здатності, можуть пройти через очисну споруду трубопроводів, потрапити в питну воду і проявляти негативний вплив на живий організм.

Для очищення такого типу стічних вод вибирають найефективнішу схему очищення, виходячи зі складу й природи забруднень та джерела ПАР.

1.3. Адсорбційні методи в очищенні стічних вод, що містять нафтопродукти.

Процес адсорбції розчинених органічних речовин лежить в основі багатьох технологічних процесів. Використання сорбційних процесів в технології очищення стічних вод від органічних забруднювачів є актуальним [9].

Після проходження процесу очищення у стічній воді можуть бути залишки ПАР та нафтопродуктів у розчиненому виді, тому слід використовувати для більш високого рівня очищення стічних вод сорбенти.

Для того, щоб очищення було ефективним підбирають сорбенти певного типу. Це можуть бути як універсального так і селективного призначення сорбенти. Під час адсорбційного очищення слід враховувати коцентрацією ПАР у стічній воді, склад і природу інших присутніх забруднень, а такожі їх зваємний вплив як один на іншого так і на процес очищення.

Під *сорбцією* розуміють процес поглинання одних речовин з будь-якого середовища іншими речовинами, які називають *поглиначами* або *сорбентами*. *Сорбенти* – це речовини, які здатні поглинати розчинені та емульговані забруднення незалежно від їх агрегатного стану і ступеня дисперсності. Для адсорбції з розчинів використовують тверді матеріали, які мають високу питому поверхню[10]. Прикладом є тверді сорбенти – активоване вугілля, силікагель; рідкий сорбент – емульсії; газоподібний сорбент - бульбашки піни.

Щоб очистити стічні води використовують матеріали, в яких енергія взаємозв'язку з молекулами води найменша. З цієї точки зору гідрофільні неорганічні адсорбенти (силікагель, алюмосилікати), на поверхні яких є

гідроксильні групи, практично непридатні для адсорбції більшості органічних речовин із водних розчинів. До складу ПАР, в основному, входять довгі вуглеводневі радикали, які мають велику енергію Ван - Дер - Ваальсової взаємодії і тому можуть адсорбуватися на гідрофільних матеріалах.

У практиці очищення стічних вод від ПАР широко використовуються процеси сорбції на різних неорганічних сорбентах. За особливостями будови, хімічного складу, фізико-хімічних властивостей їх можна розділити на три категорії природних адсорбентів: дисперсний кремнезем, шаруватий стрічковий силікат, каркасний силікат (цеоліт). Крім того, у практиці водопідготовки можуть використовуватися перліт, азбест, боксити, магнезит, доломіт тощо, які не належать до трьох вищевказаних видів сорбентів. [11].

Для очищення стічних вод від неіоногенних ПАР використовують глини різноманітних родовищ, наприклад можуть слугувати бурі і червоні глини, які використовуються для виготовлення будівельної цегли, торф, бентоніт глини [12]. Особливо ефективною, в порівнянні з іншими глинистими мінералами є бентонітова глина, яка також може використовуватися для адсорбції катіонних ПАР із стічних вод [9]. Для очищення стічних вод від аніонних ПАР можна використовувати природний доломіт, і різноманітні виробничі відходи.

Вуглецеві матеріали набули найбільшого поширення як адсорбенти, тому їх використовують для видалення органічних речовин з водних розчинів, оскільки вони є найбільш ефективними для даного процесу [13].

1.3.1. Вугільні сорбенти

Вважається, що з вуглецевих матеріалів за їх властивістю найбільш ефективним є активоване вугілля. З розвитком промислового виробництва активованого вугілля використання цього продукту продовжує зростати. Сьогодні активоване вугілля використовується в багатьох процесах в хімічній промисловості та інших галузях промисловості.

У порівнянні з іншими адсорбуючими матеріалами (силікагель, цеоліт, алюмінієвий гель, іонообмінники тощо) активоване вугілля є унікальним адсорбентом завдяки своїй гідрофобності. Активоване вугілля є також екологічно чистим сорбентом, яке використовується для адсорбції ряду хімічних речовин з різних об'єктів, в тому числі й з стічних вод.

Активоване вугілля - це пористий вугільний адсорбент з розвиненою внутрішньою й зовнішньою поверхнею. Він має досить жорстку пористу структуру, механічну міцність, високу хімічну і термостійкість. Неоднорідна маса вугілля, що складається з графіту та аморфних кристалів вуглецю, визначає його незвичайну структуру [14].

Активоване вугілля є досить ефективним адсорбентом органічних речовин, розчинених у воді. Пориста структура адсорбенту значною мірою визначає питому витрату адсорбованої розчиненої речовини, що впливає на ефективність адсорбційної технології. Пористість вугільних сорбентів складає 60 – 75 %, а питома поверхня 400 – 900 тис. м²/кг. Пори за своїм розміром підрозділяються на три види: макропори (0,1 – 2 мкм), перехідні пори (0,004 – 0,1 мкм), мікропори (менше 0,004 мкм). Пориста структура всіх видів активованого вугілля утворена сполученням майже однакових об'ємів мікро- та макропор [15].

Для більшості поширених марок активованого вугілля (АГ-2, БАУ, АР-3, КАД, СКТ і ін.) ємність мікропор знаходиться в межах 0,12—0,51 см³/г [16]. Пориста структура адсорбенту визначає його питому поверхню за адсорбцією розчинених речовин і впливає на економічність адсорбційної технології.

Для очищення стічних вод, забрудненими нафтопродуктами, від ПАР рекомендовано використовувати крупнопористе активоване вугілля, внутрішня поверхня яких доступна для більшості іонів та іонних дисоціатів. Для очищення стічних вод промисловість випускає ряд сортів гранульованого і подрібненого активованого вугілля, а саме: (АГН, СКТ, КАД, АР-3, БАУ-А, АГ-3 і АГ-5). На сьогоднішній день на хімічних підприємствах для очищення стічних вод почали використовувати антрацит, який активується хімічним способом.

Щоб успішно застосовувати активоване вугілля необхідно підбирати умови адсорбційного процесу і розробляти оптимальні режими регенерації відпрацьованого вугілля [17].

Під час регенерації активованого вугілля застосовують наступні методи регенерації активованого вугілля:

1. Деструктивні методи (окиснення адсорбованих речовин на вугіллі за високої температури (700-1000°C) або окисненням киснем повітря адсорбованих речовин на вологому вугіллі під тиском та за низької температури. Такий метод регенерації адсорбентів слід застосовувати, коли неможливо повторно використати ПАР, видалені з стічних вод.

2. Десорбційні методи регенерації активованого вугілля (відгонка з водяною парою, азеотропна відгонка та випаровування адсорбованих речовин в потік інертного газу-теплоносія).

3. Екстракція ПАР органічними розчинниками, зазвичай низькокиплячими: метанолом і іншими низькомолекулярними спиртами, ацетоном, діоксаном, хлороформом, чотирьоххлористим вуглецем. За умови видалення адсорбованої речовини у чистому вигляді ця екстракція поверхнево-активних речовин органічними розчинниками є найбільш економічно вигідною. Іони катіоноактивних ПАР можуть бути видалені розчином кислот, аніоноактивними розчинами лугів. Активоване вугілля насичене алкілбензолсульфонатом, також можна повністю відрегенерувати розбавленою сірчаною кислотою. Іони ПАР можуть бути вимиті із пор вугілля гарячою водою.

4. Термічну регенерацію здійснюють розчином продуктів горіння газу з водяною парою за 700 – 800 °C у відсутності кисню протягом 10 – 40 хв. Регенерація адсорбенту в киплячому шарі проходить набагато швидше. Для регенерації порошкоподібного вугілля застосовують метод каталітичного окиснення адсорбованих ПАР під час барботажу кисню через суспензію активованого вугілля в водному розчині сульфату міді [18,19].

1.4. Висновок до розділу1

Проведений аналіз наукової літератури показав, що адсорбційне очищення стічних вод від ПАР широко використовується і вугільні сорбенти є ефективними. Тому в даній роботі зроблена спроба використання вугільних сорбентів для очищення стічних вод, що містять паливні забруднення, від аніонних ПАР.

РОЗДІЛ 2. ОБ'ЄКТИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ

2.1. Об'єкти дослідження

Об'єктами дослідження в даній роботі були: модельна стічна вода, яка містить дизельне паливо у вигляді крапель як паливне забруднення, стабілізоване аніонною ПАР – *натрію додецилсульфатом*.

Додецилсульфат (або *лаурилсульфат*) *натрію* (*NaDDS*) – $C_{12}H_{25}SO_4Na$ (структурна формула на рис. 2.1.) – це поверхнево-активна речовина порошкоподібної форми, яка добре розчиняється у воді, метанолі, н-бутанолі, хлороформі і не розчиняється у діетиловому спирті, бензолі, діоксані. Водний розчин NaDDS при змішуванні з рідиною піниться. Додецилсульфат натрію – речовина з молярною масою 288,42 г/моль



Рис. 2.1. Структурна будова молекули додецилсульфату натрію.

Аніонна ПАР – NaDDS знаходиться в стічній воді у розчиненому вигляді. Попадаючи в стічні води ця ПАР може стабілізувати забруднення стічної води. Використання додецилсульфату натрію регламентується ГОСТ Р 51021-97. Цей стандарт поширюється на товари побутової хімії (чистящі засоби, засоби, які призначені для миття посуду) і надає методику визначення змивності з посуду аніонних ПАР у перерахунку на додецилсульфат натрію або неіонні ПАР такі як Б-12 чи неонол АФ 9-12.

Для проведення досліджень використовувався хімічно чистий препарат виробництва «Синтез ПАР», який містить, відповідно до паспортних даних, $98,5 \pm 1,0$ % основної речовини [20].

Наступним об'єктом дослідження використовували *активоване вугілля марки БАУ-А*, яке виготовляється з екологічно чистої сировини (деревина берези) дією

водяної пари за температури 800-950 °С з наступним подрібненням. Цей сорбент має пористу будову. Має сильно розвинуту загальну пористість, широкий діапазон пор і значну величину питомої поглинаючої поверхні. За допомогою таких характеристик сорбент БАУ-А ефективно використовується для очищення рідкого середовища від широкого спектру домішок (від дрібних, співрозмірних з молекулами йоду, до молекул жирів, олив, нафтопродуктів, хлорорганічних сполук та ін.). Також вдало використовують БАУ-А для очищення питної води та харчових продуктів, у якості завантаження малогабаритних фільтрів і фільтрів доочищення, очищення алкогольних напоїв, парового конденсату та стічних вод.

Активоване вугілля БАУ-А виготовляється відповідно до ГОСТ 6217-74. Технічні характеристики вугілля марки БАУ-А наведені в табл. 2.1.

Таблиця 2.1

Технічні характеристики вугілля БАУ-А

Найменування показника	Норма показника
Зовнішній вигляд	Зерна чорного кольору без механічних включень
Адсорбційна активність за йодом, мг/г	750
Сумарний об'єм пор по воді, см ³ /г	1,6
Насипна густина, г/дм ³	240
Фракційний склад	
>3,6 мм, %	2,5
3,6 – 1,0 мм, %	95,5
<1,0 мм, %	2,0
Масова частка золи, %	6
Масова частка вологи, %	10
Питома поверхня [51], м ² /г	740-840

Вугільний сорбент марки БАУ-А відноситься до третього класу небезпеки. Якщо пересипати подрібнене активоване вугілля з однієї ємності в іншу при цьому виділяється вугільний пил, який не токсичний, але при потраплянні у великих кількостях в легені людини може викликати захворювання. Гранично допустима концентрація вугільного пилу в повітрі робочих приміщень становить 10 мг/м^3 .

Активоване деревинне вугілля БАУ-А – горюча речовина з температурою тління в шарі вугілля менше $240 \text{ }^\circ\text{C}$.

Пил вугілля з повітрям утворює вибухонебезпечні суміші: нижня концентраційна межа спалаху $(106 \pm 7) \text{ г/м}^3$, температура самого спалаху суміші – не менше $520 \text{ }^\circ\text{C}$, максимальний тиск вибуху – $(650 \pm 60) \text{ кПа}$, мінімальний вибухонебезпечний вміст кисню – не більше 14% об [21].

Третім об'єктом використовували *дизельне (солярне) паливо* – це рідина, яка являється головним видом пального для дизельних двигунів. Це паливо, яке виходить з газово-газойлевих фракцій прямої перегонки нафти. Основний показник дизельного палива – цетанове число (Л-45). Воно характеризує здатність пального до займання в камері згоряння і дорівнює об'ємному вмісту цетану в суміші з α -метилнафталіном, що за стандартних умов ASTM D613 має однакову займистість у порівнянні з дослідженим паливом. Температура перегонки для дизельного пального не має бути нижчою за 200 і вищою $350 \text{ }^\circ\text{C}$. Альтернативою для дизельного палива є саме дизельне паливо, яке складається з 20% дизельного палива, води і 1% емульгатора. Цю суміш використовують в звичайних дизелях без їх переробки. Залишки дизельного пального у вигляді крапель можуть потрапляти в стічні води й забруднювати їх. Тому потрібно використовувати певні технології очищення таких стічних вод[22].

2.2. Методи дослідження

2.2.1. Визначення адсорбції на межі поділу фаз розчин ПАР – повітря

Довільна зміна концентрації одного із компонентів в поверхневому шарі, у порівнянні з об'ємною фазою, називається *адсорбцією*.

Кількісною мірою адсорбції є величина надлишкового компонента на одиниці поверхні [23]:

$$\Gamma_i = \frac{n_i}{S}, \text{ моль/м}^2 \quad (2.1)$$

Поверхневим шаром називають шар рідини, який прилягає до газової поверхні товщиною, що дорівнює радіусу сфери молекулярної взаємодії. Молекули рідини в поверхневому шарі знаходяться під дією сил притягання сусідніх молекул. Ці сили притягання спрямовані у глиб рідини, а їх переміщення в поверхневий шар вимагає витратної роботи, щоб подолати сили притягання.

Робота, що витрачається для збільшення одиниці поверхні, називається поверхневим натягом. Поверхневий натяг можна розглядати також як силу, яка діє на одиницю довжини контуру, який обмежує поверхню та намагається її скоротити по дотичній до поверхні. Вимірюється поверхневий натяг Дж/м² або Н/м.

Максимальна робота утворення нової поверхні, яка здійснюється системою в умовах ізотермічного та оборотного процесу, відбувається за рахунок зміни ізохорно-термічного потенціалу [23]:

$$- A_{\max} = \Delta F \quad (2.2)$$

Для одиниці поверхні, S :

$$-\frac{A_{\max}}{S} = \frac{\Delta F}{S} = \sigma \quad (2.3)$$

Виходячи з цього, поверхневий натяг – це вільна енергія одиниці поверхні.

Запас вільної поверхневої енергії гетерогенної системи з міжфазною поверхнею поділу S дорівнює:

$$F = \sigma \cdot S \quad (2.4)$$

Самочинне прагнення до зменшення вільної поверхневої енергії гетерогенної систему F може бути досягнуто зниженням міжфазної поверхні (наприклад, під час

коагуляції) або зниженням поверхневого натягу розчину. Якщо розчинена речовина може понизити поверхневий натяг розчину, вона буде локалізуватися (адсорбуватися) у поверхневому шарі і такі речовини називаються поверхнево-активними (ПАР) [4].

Зв'язок між адсорбцією та поверхневим натягом виражається рівнянням Гіббса [10] :

$$\Gamma = -\frac{C \cdot d\sigma}{RT \cdot dC}, \quad (2.5)$$

де Γ - питома адсорбція розчиненої речовини в моль/м², тобто надлишкова концентрація розчиненої речовини в поверхневому шарі розчину порівняно з його об'ємною концентрацією C ;

σ - поверхневий натяг розчину, Дж/м²;

R - універсальна газова стала; T - температура, К.

Похідна $d\sigma/dc$ (зміна поверхневого натягу з концентрацією) називається поверхневою активністю розчиненої речовини. Якщо зі збільшенням концентрації розчиненої речовини поверхневий натяг зменшується, то в такому випадку адсорбція позитивна ($\Gamma > 0$), а якщо розчинена речовина збільшує поверхневий натяг, то адсорбція негативна ($\Gamma < 0$). Такі речовини називаються поверхнево-інактивними (ПІАР).

До поверхнево-активних речовин відносять органічні речовини, молекули яких складаються з неполярного вуглеводневого радикала та полярної групи (-ОН, -COOH, -SO₃H).

У гомологічному ряду зі збільшенням довжини вуглеводневого радикала збільшуються гідрофобні властивості ПАР і одночасно з цим знижується розчинність, і, відповідно, здатність до адсорбції зростає. В розведених водних розчинах ПАР встановлено, що із збільшенням вуглеводневого ланцюга на одну метиленову групу їх поверхнева активність і здатність до адсорбції збільшується у 3-3,5 разів. Така закономірність називається правилом *Дюкло-Траубе*.

Зміна поверхневого натягу розчину у порівнянні з поверхневим натягом розчинника σ_0 описується емпіричним рівнянням Шишковського [10]:

$$\sigma_0 - \sigma = \Delta\sigma = B \ln(1 + AC) < 0, \quad (2.6)$$

де A і B - емпіричні константи; C - концентрація ПАР.

Продиференціювавши рівняння (2.6) та підставивши значення $d\sigma/dC$ в рівнянні Гіббса (2.5), отримаємо

$$-\frac{d\sigma}{dC} = B \cdot \frac{A}{1+Ac} \quad \text{та} \quad \Gamma = \frac{B}{RT} \cdot \frac{AC}{AC+1} \quad (2.7)$$

При збільшенні концентрації розчину:

$$\Gamma \rightarrow \Gamma_\infty = B/RT \quad (2.8)$$

Γ_∞ - питома адсорбція за максимального заповнення поверхні (гранична питома адсорбція), яка розраховується за рівнянням:

$$\Gamma_\infty = 1/tg\alpha = 1/a \quad (2.9)$$

де a – коефіцієнт з рівняння прямої, що описує лінійну залежність питомої адсорбції, розрахованої за рівнянням Гіббса.

Емпіричну константу B у рівнянні Шишковського розраховували за формулою:

$$B = \Gamma_\infty \cdot RT \quad (2.10)$$

Відповідно, рівняння Ленгмюра має вид [4]:

$$\Gamma = \Gamma_\infty \cdot \frac{AC}{AC+1} \quad (2.11)$$

Тоді значення поверхневого надлишку адсорбції (Γ) практично збігається з абсолютною кількістю адсорбованої речовини a в поверхневому шарі, бо

концентрація адсорбата в газовій фазі дуже мала порівняно з концентрацією в адсорбційному шарі.

Константа K в рівнянні Ленгмюра (2.11) має такий самий зміст, що й константа A в рівнянні Шишковського (2.6) і характеризує енергію адсорбованої речовини на межі поділу фаз [23]:

$$K(A) = 1/(b \Gamma_{\infty}), \quad (2.12)$$

де b – коефіцієнт b у рівнянні прямої, що описує лінійну залежність питомої адсорбції, розрахованої за рівнянням Гіббса.

Використовуючи рівняння Ленгмюра, можна розрахувати граничне значення адсорбції $\Gamma_{\infty} = a_{\infty}$ на межі поділу фаз розчин ПАР – повітря.

З теорії Ленгмюра випливає, що за досягнення граничної адсорбції на поверхні розчину утворюється насичений мономолекулярний шар з молекул ПАР. Це дозволяє розрахувати розміри молекул ПАР за величиною $\Gamma_{\infty} = a_{\infty}$ (кмоль/м²).

Площа S_0 , (м²), яку займає одна молекула в адсорбційному шарі, розраховується за формулою [10]:

$$S_0 = \frac{1}{a_{\infty} \cdot N} \quad (2.13)$$

Довжина молекули l (або товщина адсорбційного шару δ , м²) обчислюється за формулою [23]:

$$l = \frac{V_0}{S_0} = \frac{M}{\rho \cdot N} \cdot a_{\infty} \cdot N = \frac{a_{\infty} \cdot M}{\rho}, \quad (2.14)$$

де V_0 - об'єм однієї молекули ПАР; M та ρ – молярна маса, (кг/кмоль) та густина (кг/м³), відповідно; N – число Авогадро ($6,023 \cdot 10^{26}$ кмоль⁻¹) [45].

2.2.2. Визначення поверхневого натягу методом підрахунку крапель (сталагмометричний)

Існує багато методів визначення поверхневого натягу, а саме: метод капілярного підняття, метод максимального тиску в газовій бульбашці, метод відриву кільця, сталагмометричний метод. В даній роботі використовувався сталагмометричний метод (метод підрахунку крапель) для визначення поверхневого натягу.

У цьому методі застосовують прилад, який називається сталагмометром (рис. 2.2). Сталагмометр – це піпетка, яка закінчується капіляром та має дві риски, що обмежують нижню кульку сталагмометра. Для визначення поверхневого натягу досліджувану рідину затагують у прилад вище верхньої мітки (1) і дозволяють вільно витікати до нижньої мітки (2).

Підрахунок крапель рідини, що витікає, ведуть від верхньої мітки до нижньої мітки за нижнім меніском.

Чим більший об'єм краплі, тим менше число крапель n і, відповідно, більший поверхневий натяг рідини σ та менша густина ρ .

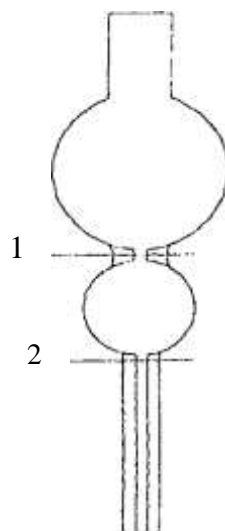


Рис. 2.2. Схематичне зображення сталагмометра

За допомогою сталагмометра найчастіше проводять порівняльне визначення поверхневого натягу, тобто визначають σ досліджуваної рідини за відомим

поверхневим натягом стандартної рідини σ_0 , у якості якої застосовують, як правило, воду. Значення σ_0 за різних температур наведені в табл. 2.5.

Таблиця 2.5.

Значення поверхневого натягу води за різних температур в Дж/м²

$t, ^\circ\text{C}$	16	18	19	20	21	22	23
$\sigma_0 \cdot 10^3$	73,7	73,1	72,9	72,7	72,6	72,4	72,3

Після того як визначили число крапель для води n_0 та для досліджуваної рідини n , знаючи густину рідин та поверхневий натяг води σ_0 , розраховують поверхневий натяг досліджуваної рідини за формулою[24]:

$$\sigma = \sigma_0 \cdot \frac{\rho_0 n_0}{\rho n} \quad (2.15)$$

За одержаними значеннями поверхневого натягу будемо залежність $\sigma = f(C)$.

2.2.3. Визначення адсорбції поверхнево-активних речовин на межі поділу фаз тверде тіло – розчин

Для визначення адсорбції ПАР на поверхні вугільного сорбенту використовують методику, що базується на визначенні різниці в концентраціях ПАР до адсорбції на поверхні вугільного сорбенту й після адсорбції. Концентрацію ПАР, що залишилася в розчині після адсорбції розраховують з рівняння Шишковського (2.6) за формулою:

$$C = \frac{\exp\left(\frac{\sigma_0 - \sigma}{B}\right) - 1}{A} \quad (2.16)$$

де σ_0 – поверхневий натяг води; σ – поверхневий натяг фільтрату після адсорбції ПАР сорбентом – активованим вугіллям.

Відповідно, адсорбцію ПАР розраховуємо за формулою:

$$a_{\text{експ}} = \frac{x}{m} = \frac{(C_0 - C)V}{m} \quad (2.17)$$

де C_0 – вихідна концентрація розчину; C – концентрація фільтрату після адсорбції сорбентом; m – маса сорбенту; V – об’єм розчину.

Будують залежність $C/a = f(C)$, знаходять граничне значення питомої адсорбції як котангенс кута нахилу прямої до осі абсцис та згідно з рівнянням (2.5) розраховують питому поверхню адсорбенту [24].

2.2.4. Методика визначення адсорбції аніонної ПАР – натрій додецилсульфату з водного розчину вугільним сорбентом марки БАУ-А

Для того щоб провести дослід, потрібно підготувати добре вимиті та пронумеровані колби об’ємом 250-300 мл (кількість колб залежить від кількості розчинів ПАР різних концентрацій), в яких готують розчини ПАР вихідних концентрацій.

Потім зважують на технічних терезах з точністю до 0,01 г певну кількість активованого вугілля і поміщають у колби. Кількість наважок дорівнює кількості розчинів ПАР, з яких відбувається адсорбція поверхнею сорбенту. В колби наливають по 25 см³ розчину ПАР вихідних концентрацій. Щоб ефективно відбувалася адсорбція розчини ПАР з вугіллям струшують періодично протягом 30-60 хв. Після адсорбції ПАР поверхнею активованого вугілля, дають колбам постояти 10 хв. , для того, щоб встановилась адсорбційна рівновага. Розчини фільтрують через паперові фільтри з білою або жовтою смужкою. Перші порції фільтрату виливають приблизно 5 -7 см³, тому що в них концентрація ПАР менша внаслідок адсорбції речовини фільтрувальним папером.

Визначають поверхневий натяг фільтратів сталагмометричним методом, описаним вище. Спочатку визначаємо число крапель для дистильованої води, а потім – для фільтратів в порядку збільшення їх концентрації.

Поверхневий натяг фільтратів розраховуємо за формулою (2.15) і отримані величини підставляємо у формулу (2.16) для визначення рівноважної концентрації розчинів ПАР після адсорбції.

2.2.5. Методика приготування модельної стічної води

Для приготування водно-паливної емульсії в хімічний стакан наливаємо 300 мл води та додаємо 0,5 мл дизельного палива марки Л. Проводимо диспергування протягом 3 хв. за допомогою електричного міксера і отримуємо низькоконцентровану водно-паливну емульсію I роду. Після цього розливаємо дану емульсію в циліндри об'ємом по 100 мл. Додаємо аніонну ПАР – натрію додецилсульфат з певною концентрацією. Таким чином одержуємо емульговану стічну воду, стабілізовану ПАР, що містить нафтопродукти. В одну пробу не додаємо ПАР, залишаємо лише з паливними забрудненнями відстоюватися з метою подальшого оцінювання на предмет адсорбції палива (без ПАР) активованим вугіллям.

2.2.6. Висновок до розділу 2

Підібрані та описані в даному розділі об'єкти й методи дослідження дають можливість провести експериментальні дослідження, результати яких будуть описані в наступному розділі.

РОЗДІЛ 3. ВИДАЛЕННЯ ДОДЕЦИЛСУЛЬФАТУ НАТРІЮ З СТІЧНОЇ ВОДИ, ЩО МІСТИТЬ НАФТОПРОДУКТИ, АКТИВОВАНИМ ВУГІЛЛЯМ МАРКИ БАУ-А

3.1 Адсорбція на межі поділу фаз водний розчин натрій додецилсульфату – повітря

Дослідження адсорбції ПАР на межі поділу фаз водний розчин ПАР – повітря проводилися на прикладі водних розчинів додецилсульфату натрію.

3.1.1 Вплив концентрації іонних ПАР на зміну поверхневого натягу

Були приготовлені розчини аніонної ПАР натрій додецилсульфату з концентраціями (C_0), які наведені в таблиці 3.1. Використовуючи метод підрахунку крапель (сталагмометричний), описаний в пункті 2.2.2. вимірювали кількість крапель і розраховували за формулою 2.15 поверхневий натяг водних розчинів натрій додецилсульфату.

Значення поверхневого натягу записуємо в табл. 3.1.

Таблиця 3.1

Розраховані значення поверхневого натягу

№ проби	$C_0 \cdot 10^4$, кмоль/м ³	$n_{сер}$	$\sigma \cdot 10^3$, Дж/м ²
1	0	74	72,70
2	0,21	75,2	71,93
3	0,35	75,5	71,64
4	0,76	76,3	70,89
5	1,39	77,5	69,79
6	2,78	80,5	67,19
7	4,20	83,5	64,78

8	5,56	86,5	62,53
9	8,33	92	58,79
10	11,10	97	55,76
11	12,80	99,7	54,25
12	13,90	101	53,55
13	16,70	103	52,51
14	20,80	104	52,01

За даними табл. 3.1 будемо графік залежності $\sigma_{експ} = f(C_0)$.

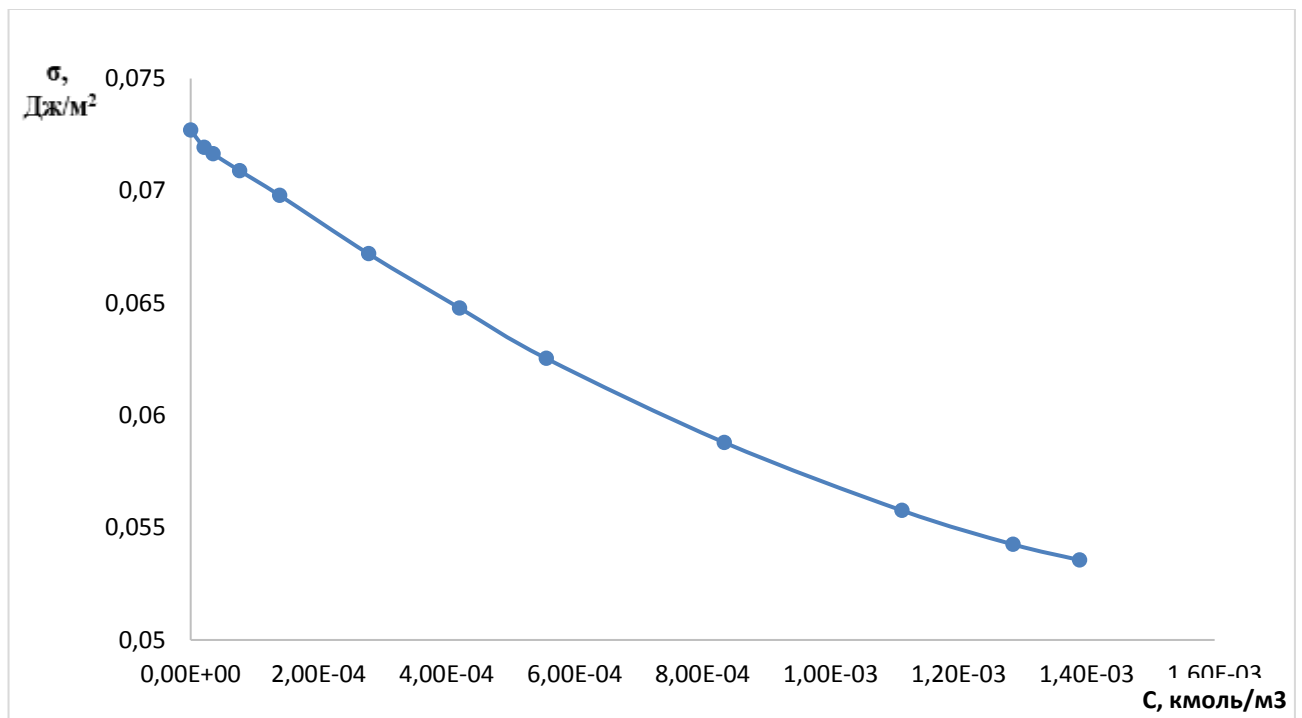


Рис. 3.1. Концентраційна залежність поверхневого натягу натрій додецилсульфату на межі поділу фаз розчин ПАР-повітря

Як бачимо, із збільшенням концентрації NaDDS поверхневий натяг зменшується, а це значить, що ПАР адсорбується на міжфазній поверхні. Далі розраховуємо адсорбцію за рівнянням Гіббса (2.5) й параметри адсорбційного процесу, зокрема, емпіричні сталі рівняння Шишковського.

3.1.2 Розрахунок адсорбції та параметрів адсорбційного процесу на межі поділу фаз водний розчин натрій додецилсульфату – повітря

За рівнянням Гіббса (2.5) розраховуємо величину адсорбції натрій додецилсульфату на границі поділу фаз розчин ПАР – повітря. Попередньо розраховано в програмі EXCEL і отримані результати наводимо в табл. 3.2.

Таблиця 3.2

Розраховані значення для побудови ізотерми адсорбції аніонної ПАР на межі поділу фаз водний розчин ПАР – повітря

№ проби	$C_0 \cdot 10^4$, кмоль/м ³	$C_{сер} \cdot 10^4$, кмоль/м ³	$1/C \cdot 10^{-3}$, м ³ /кмоль	$\Delta\sigma/\Delta C$	$\Gamma \cdot 10^9$, кмоль/м ²	$1/\Gamma \cdot 10^{-9}$, м ² /кмоль
1	0	0,104	-	-36,8	0,158	6,31
2	0,21	0,278	48,0	-20,6	0,236	4,23
3	0,34	0,556	28,8	-18,0	0,414	1,28
4	0,76	1,076	13,1	-17,6	0,782	62,00
5	1,39	2,083	7,20	-18,7	1,610	40,90
6	2,78	3,489	3,60	-17,0	2,450	29,90
7	4,2	4,878	2,38	-16,6	3,350	25,90
8	5,56	6,944	1,80	-13,5	3,870	22,80
9	8,33	9,722	1,20	-10,9	4,390	23,21
10	11,10	11,979	0,90	-8,7	4,310	27,01
11	12,80	13,368	0,78	-6,7	3,710	42,31
12	13,90	15,277	0,72	-3,7	2,370	1,06
13	16,70	18,750	0,60	-1,2	0,940	0,00
14	20,8		0,48			

За даними в таблиці 3.2 будуємо графік залежності адсорбції від концентрації аніонної ПАР – NaDDS (рис. 3.3).

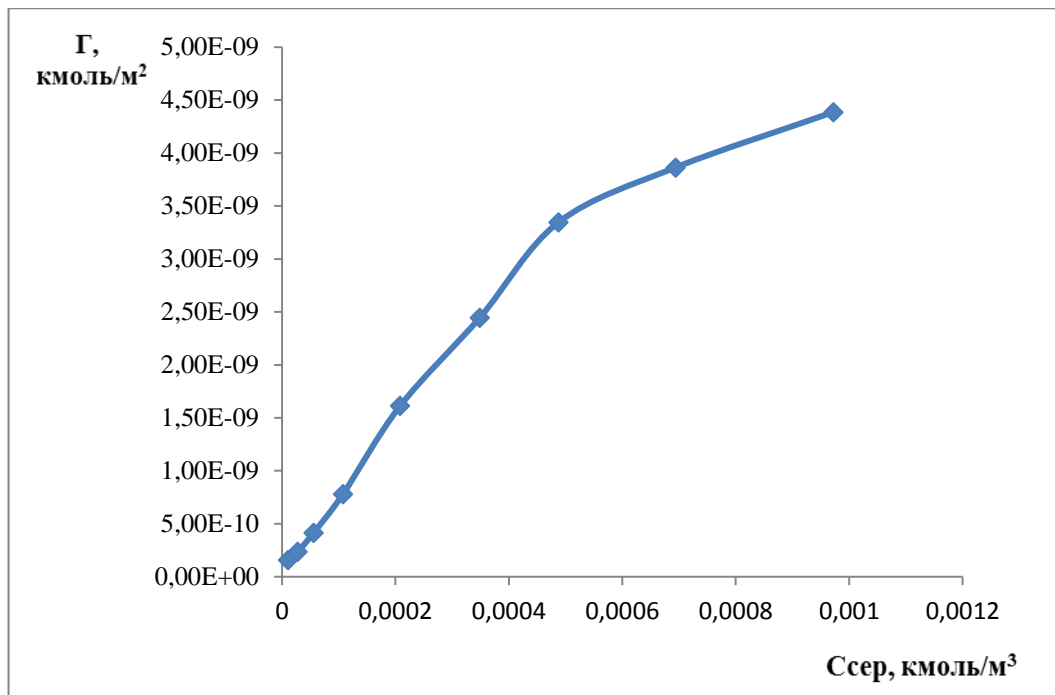


Рис. 3.3. Концентраційна залежність адсорбції натрій додецилсульфату з водного розчину на межі поділу фаз розчин ПАР – повітря

Як бачимо, адсорбційна крива, наведена на рис. 3.3, плавно зростає.

3.1.3 Визначення граничної адсорбції та характеристик адсорбційного процесу на міжфазній поверхні розчин натрій додецилсульфату – повітря

Для визначення граничної адсорбції необхідно побудувати лінійну залежність ізотерми адсорбції Ленгмюра (2.11), куди підставляємо розраховану адсорбцію Гіббса.

Перехід до лінійного виду рівняння Ленгмюра наводимо далі:

1. У рівняння Ленгмюра підставляємо розраховану адсорбцію Гіббса.

$$\Gamma = \Gamma_{\infty} \cdot \frac{KC}{1 + KC} \quad (2.18)$$

2. Ділимо одиницю, 1, на ліву й на праву частину рівняння (2.18) та одержуємо:

$$1/\Gamma = \frac{1 + KC}{\Gamma_{\infty} KC} = \frac{1}{\Gamma_{\infty} KC} + \frac{1}{\Gamma_{\infty}} = \frac{1}{\Gamma_{\infty} \cdot K} \cdot \frac{1}{C} + \frac{1}{\Gamma_{\infty}} \quad (2.19)$$

В результаті таких математичних перетворень одержали лінійне рівняння, де

$\frac{1}{\Gamma_{\infty} K}$ – коефіцієнт a у рівнянні прямої, а $\frac{1}{\Gamma_{\infty}}$ – коефіцієнт b . $1/\Gamma$ і $1/C$ – змінні

величини, відповідно, функція та аргумент.

Для одержання лінійної залежності будуємо графік $1/\Gamma = f(1/C)$ (рис. 3.3), для чого використовуємо значення $1/\Gamma$ і $1/C$ з табл. 3.2.

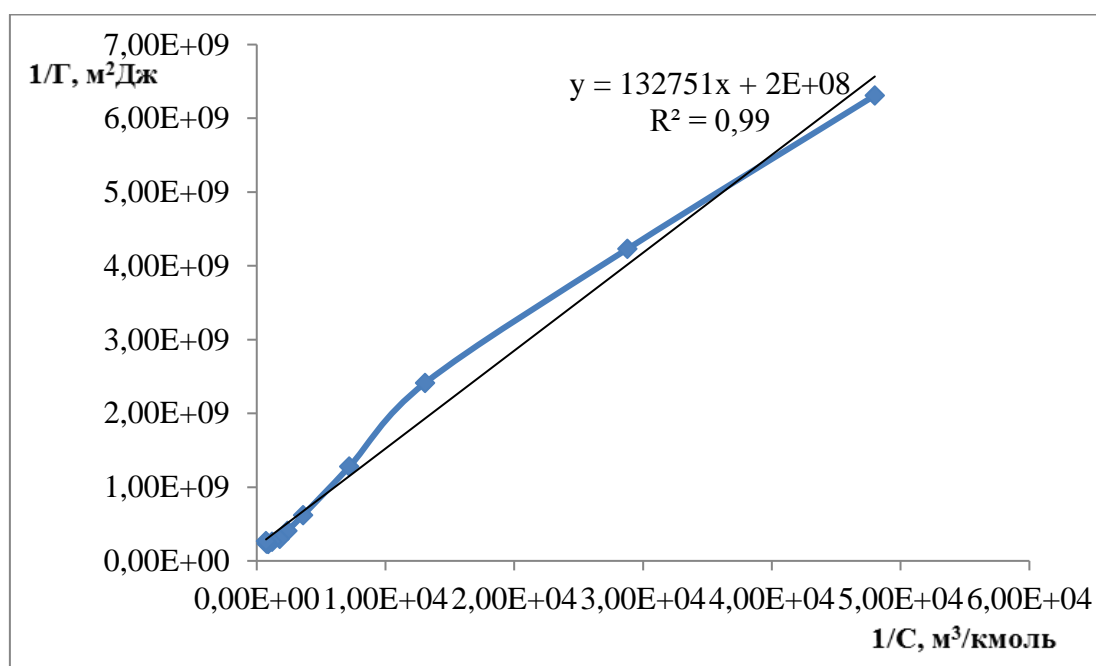


Рис. 3.3. Лінійна залежність ізотерми адсорбції ПАР на межі поділу фаз розчин аніонної ПАР (NaDDS) – повітря

За тангенсом кута нахилу лінійної залежності до осі абсцис визначаємо граничну адсорбцію як $1/tg\alpha$, а за відрізком на осі ординат визначаємо константу адсорбційної рівноваги K у рівнянні Ленгмюра (2.11), що має той же фізичний зміст, що і емпірична константа A у рівнянні Шишковського.

$$\Gamma_{\infty}^{NaDDS} = \frac{1}{a} = \frac{1}{2 * 10^8} = 5 * 10^{-9} \left(\frac{\text{кмоль}}{\text{м}^2} \right),$$

$$K_{NaDDS} = \frac{1}{\Gamma_{\infty} * b} = \frac{1}{5 * 10^{-9} * 132751} = 1506,579988 (\text{м}^2 / \text{кмоль}),$$

$$B_{NaDDS} = \Gamma_{\infty} * R * T = 5 * 10^{-9} * 8310 * 291 = 0,01209105 (\text{Дж/м}^2)$$

Усі одержані результати розрахунків зводимо в табл. 3.3.

Таблиця 3.3

Параметри процесу адсорбції аніонної ПАР на межі поділу фаз водний розчин NaDDS - повітря

Назва ПАР	Параметри адсорб. процесу	Γ_{∞} , кмоль/м ²	A, м ² /кмоль	B, Дж/м ²
Додецилсульфат натрію		$5 \cdot 10^{-9}$	1506,579988	0,01209105

3.1.4 Адсорбція додецилсульфату натрію із водних розчинів вугільним сорбентом

Для проведення досліду використовували активоване вугілля марки БАУ-А. Наважка сорбенту визначалась питомою поверхнею та дисперсністю на основі літературних даних.

Процес адсорбції проводили за методикою описаною в пункті 2.2.3. Для активованого вугілля марки БАУ-А маса наважки становить 0,25 г. Щоб відбувся процес адсорбції з водним розчином ПАР та сорбентом струшували 30 хв. Після того, як ПАР адсорбувалась на поверхні активованого вугілля, дану систему відсоювали протягом 5 хв. Проводимо фільтрування.

Після процесу фільтрування сталагмометричним методом визначаємо поверхневий натяг фільтратів (методика описана в пункті 2.2.2). Спочатку визначають кількість крапель для дистильованої води, а потім для відфільтрованих розчинів поверхнево-активних речовин різних концентрацій. Поверхневий натяг розраховуємо за формулою 2.15.

Знаючи величини емпіричних сталих A і B рівняння Шишковського (2.16), які розраховані вище, поверхневий натяг дистильованої води за температури досліду σ_0 та розчинів після адсорбції σ , рівноважні концентрації NaDDS розраховуємо з рівняння Шишковського (2.16).

На основі результатів досліджень обчислюємо масу натрій додецилсульфату, яку адсорбує 1г вугільного сорбенту.

Маса додецилсульфату натрію, яку адсорбує 1г активованого вугілля марки БАУ-А з об'єму 25 мл стічної води, що містить забруднення дизельного палива є наступною:

$0,25 \cdot 10^{-3}$ кг сорбенту поглинає з стічної води – $2,4096 \cdot 10^{-5}$ кмоль/м² NaDDS,

а $1 \cdot 10^{-3}$ кг сорбенту буде поглинати, відповідно:

$$x = \frac{2,4096 \cdot 10^{-5} \cdot 1 \cdot 10^{-3}}{0,25 \cdot 10^{-3}} = 9,64 \cdot 10^{-5} \text{ (кмоль / м}^2\text{)}, \text{ і в грамах – це становить:}$$

$$9,64 \cdot 10^{-5} \cdot 288 = 2886,32 \cdot \frac{10^{-5} \text{ кг}}{\text{м}^3} = 28 \text{ (г / л)}.$$

Тобто, 1 г активованого вугілля марки БАУ-А з 1 л стічної води можна видалити 28 г аніонної ПАР – NaDDS.

Для порівняння таким шляхом була розрахована адсорбція цієї ж ПАР, видаленої з водного розчину. Значення наведені в табл. 3.4.

Таблиця.3.4

Експериментальні дані та розрахункові величини процесу адсорбції натрій додецилсульфату з водного розчину на вугільному сорбенті марки БАУ-А

№ проби	Маса активованого вугілля марки БАУ-А, г	Маса аніонної ПАР – NaDDS, видаленої з об'єму, що = 1л:	
		водного розчину, г	стічної води, забрудненої нафтопродуктами, г
1	1	48	28

3.1.5 Висновок до розділу 3

У роботі розглядався процес видалення аніонної ПАР з водного розчину та стічної води, забрудненої нафтопродуктами, вугільним сорбентом марки БАУ-А.

Дослідження показали, що аніонні ПАР, які перебувають у розчинному стані, можна видаляти як з водних розчинів, так і з стічних вод, забруднених нафтопродуктами, вугільними сорбентами. 1 г сорбенту може адсорбувати з 1 л

водного розчину близько 48 г аніонної ПАВ – NADDS, та 28 г цієї ж речовини – з стічної води, що містить нафтопродукти.

ВИСНОВКИ

За результатами виконаної роботи, можна зробити наступні висновки.

1. В роботі досліджувався процес видалення аніонної ПАР – *NADDS* з водних розчинів та з стічних вод, забруднених нафтопродуктами, вугільними сорбентами.

2. Експериментально підтверджено, що активоване вугілля є ефективним сорбентом з видалення аніонної ПАР – *NADDS*, що знаходиться у розчиненому виді, як з водних розчинів так із стічних вод, що містять нафтопродукти.

3. На основі обчислень в роботі показано, що вугільний сорбент марки БАУ-А є економічно вигідним у застосуванні, так як 1 г цього сорбенту може адсорбувати з 1 л водного розчину близько 48 г аніонної ПАР, та 28 г цієї ж речовини – з стічної води, що містить нафтопродукти.

4. Для проведення таких досліджень паралельно була виконана робота з визначення емпіричних сталих рівняння Шишковського, для чого проводились дослідження адсорбції на межі поділу фаз розчин *NADDS* –повітря. Визначені константи були використані під час розрахунку адсорбції цієї ж ПАР вугільним сорбентом.

5. В процесі роботи зроблений аналіз наукової літератури з питань адсорбції на міжфазних поверхнях та використання даного процесу в очищенні стічних вод, забруднених нафтопродуктами.

6. Все вищесказане дає можливість рекомендувати активоване вугілля марки БАУ-А як ефективний сорбент для використання його в процесах очищення стічних вод, що містять нафтопродукти, та водних розчинів від аніонних ПАР.

СПИСОК БІБЛЮГРАФІЧНИХ ПОСИЛАНЬ ВИКОРИСТАНИХ

ДЖЕРЕЛ

1. Стахов Е.А. Очистка нефтесодержащих сточных вод предприятий хранения и транспорта нефтепродуктов. – Л.: Недра, 1983. – 263 с.
2. Долина Л.Ф. Современная технология и сооружения для очистки нефтесодержащих сточных вод: Монография. – Днепропетровск: Континент, 2005. – 296 с.
3. Поверхностно-активные вещества. Справочник, под ред. А. А. Абрамзона и Г. М. Гаевого, Л., 1979. – 452 с.
4. Гельфман. М.И. Ковалевич О.В., Юстратов В.П. Коллоидная химия. – СПб.: Изд. “Лань”, 2003. – 336 с.
5. Поверхностно-активные вещества: синтез, свойства, анализ, применение / К.Р. Ланге; под науч. ред. Л.П. Зайченко. – СПб.: Профессия. 2004. – 240 с.
6. Воюцкий С.В. Курс коллоидной химии. – М.:Химия, 1964. – 574 с.
7. Коллоидные поверхностно-активные вещества, пер. с англ. под ред. А. Б. Таубмана, З. Н. Маркиной, М., 1966. – 244 с.
8. Абрамзон А.А. Поверхностно – активные вещества: Свойства и применение. – 2-е изд., перераб. и доп. – Л.: Химия, 1981. – 304 с.
9. Акимбаева А.М., Ергожин Е.Е. Оценка структурных и сорбционных характеристик активированного бентонита // Коллоидный журнал. –2007. – т. 69. – №4. – С.437–443.
10. Чумак В.Л. Колоїдна хімія: підручник / В.Л. Чумак, С.В. Іванов, М.Р. Максимюк. – К.: НАУ, 2015. – 456 с.
11. Тарасевич Ю. И. Природные сорбенты в процессах очистки воды. – К.: Наукова думка, 1981. – 208 с.
12. Когановский А. М., Клименко Н. А. Физико-химические основы извлечения поверхностно-активных веществ из водных растворов и сточных вод. – К.: «Наук. думка», 1978. – 176 с.

13. Очистка и использование сточных вод в промышленном водоснабжении. М., Клименко Н. А., Левченко Т. М., Марутовский Р. М., И. Г. Когановский А. – М.: Химия, 1983. – 88 с.
14. Обзор рынка активированного угля в СНГ // Research group. – М.: 2006. – 10 с.
15. Адсорбция органических веществ из воды /А. М. Когановский, Н. А. Клименко, Т. М. Левченко, И. Г. Рода. – Л.: Химия, 1990. – 256 с.
16. Пушкарев В.В. Физико - химические особенности очистки сточных вод от СПАВ. - М.: Химия, 1975. – 146 с.
17. Коллоидные поверхностно-активные вещества, пер. с англ. под ред. А. Б. Таубмана, З. Н. Маркиной, М., 1966. – 244 с.
18. Адсорбция и ионный обмен в процессах водоподготовки и очистки сточных вод / Когановский А. М. – Киев: Наук. думка, 1983. – 240 с.
19. Сироткина Е.Е., Новоселова Л.Ю. Материалы для адсорбционной очистки воды от нефти и нефтепродуктов. // Химия в интересах устойчивого развития. – 2005. - №13. – С. 359 - 377.
20. "Химическая энциклопедия" т.1 М.: Советская энциклопедия, 1988. – С. 93
21. ГОСТ 6217-74 Вугілля активоване БАУ-А.
22. Антипенко А.М., Сорокін С.П., Поляков С.О. Властивості та якість паливо-мастильних матеріалів – Харків: ЧП Червяк, 2006. – 213 с.
23. Поверхневі явища та дисперсні системи: лабораторний практикум / С.В. Іванов, М.Р. Максимюк, В.Л. Чумак та ін. – К.: НАУ, 2021. – 64 с.
24. Поверхневі явища та дисперсні системи: лабораторний практикум / С. В. Іванов, М. Р.Максимюк, В. Л.Чумак. – К.: Вид-во Нац. авіац. ун-ту «НАУ-друк», 2009. – 64 с.