

CHEMICAL SCIENCES

REMOVAL OF ANILINE DYES FROM AQUEOUS SOLUTIONS

Tereshchenko M.

student,

*Department of Inorganic Substances, Water Purification and General Chemical Technology
National Technical University of Ukraine «Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute» Kyiv,*

Kostenko E.

student,

*Department of Inorganic Substances, Water Purification and General Chemical Technology
National Technical University of Ukraine «Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute» Kyiv,*

Obushenko T.

Senior Lecturer

*Department of Inorganic Substances, Water Purification and General Chemical Technology
National Technical University of Ukraine «Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute» Kyiv,*

Tolstopalova N.

PhD, Associate Professor

*Department of Inorganic Substances, Water Purification and General Chemical Technology
National Technical University of Ukraine «Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute» Kyiv,*

Sanginova O.

PhD, Associate Professor

*Department of Inorganic Substances, Water Purification and General Chemical Technology
National Technical University of Ukraine «Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute» Kyiv,*

ВИДАЛЕННЯ АНІЛІНОВИХ БАРВНИКІВ З ВОДНИХ РОЗЧИНІВ

Терещенко М.

студентка,

*Кафедра технології неорганічних речовин, водоочищення
та загальної хімічної технології,*

Національний технічний університет України

«Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського» м. Київ,

Костенко Є.

студент,

Національний технічний університет України

«Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського» м. Київ,

Обушенко Т.

старший викладач,

*Кафедра технології неорганічних речовин, водоочищення
та загальної хімічної технології,*

Національний технічний університет України

«Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського» м. Київ,

Толстопалова Н.

кандидат технічних наук, доцент,

*Кафедра технології неорганічних речовин, водоочищення
та загальної хімічної технології,*

Національний технічний університет України

«Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського» м. Київ,

Сангінова О.

кандидат технічних наук, доцент,

*Кафедра технології неорганічних речовин, водоочищення
та загальної хімічної технології,*

Національний технічний університет України

«Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського» м. Київ,

<https://doi.org/10.5281/zenodo.14235997>

Abstract

The current state of the problem of wastewater pollution by dyes has been analyzed. Due to the wide variety of dyes, their extraction from wastewater does not have a universal technology, and for some types of dyes such technologies have not been developed at all. Existing methods of extraction and destruction of dyes have been considered. Flotation extraction technology has been proposed, which allows for simultaneous removal and concentration of the pollutant.

The extraction of aniline dyes methyl violet and malachite green has been studied using the example of model aqueous solutions with concentrations of 5-100 mg/dm³, which corresponds to the content of dyes in wastewater.

Rational technological recommendations have been determined, which are advisable to use in the flotation extraction process: collector - sodium dodecyl sulfate (DSN); molar ratio (DSN:D) = (1:1); correction of the pH of the medium is not required (pH 4-5); process duration - 15 minutes.

Анотація

Проведено аналіз сучасного стану проблеми забруднення стічних вод барвниками. Через велике різноманіття барвників, вилучення їх зі стічних вод не має універсальної технології, а для деяких типів барвників такі технології взагалі не розроблялися. Розглянуто існуючі методи вилучення і деструкції барвників. Запропоновано технологію флотоекстракції, що дає змогу забезпечити одночасне видалення і концентрування забрудника.

Досліджено вилучення анілінових барвників метилового фіолетового та малахітового зеленого на прикладі модельних водних розчинів з концентраціями 5-100 мг/дм³, що відповідає вмісту барвників у стічних водах.

Визначено раціональні технологічні рекомендації, які доцільно використовувати в процесі флотоекстракції: збирач – натрію додецилсульфат (ДСН); молярне співвідношення (ДСН:Б) = (1:1); корекція рН середовища не потрібна (рН 4-5); тривалість процесу – 15 хвилин.

Keywords: solvent sublation, dyes, surfactant, extractant, degree of removal.

Ключові слова: флотоекстракція, барвники, ПАВ, екстрагент, ступінь видалення.

Вода становить більшу частину Землі, хоча лише 0,3% придатне для використання людьми та тваринами. Величезні океани, крижані шапки та інші непитні водні ресурси становлять 99,7%. Якість води погіршилася за останні десятиліття через забруднення внаслідок зростання населення, промисловості, незапланованої урбанізації та неадекватного управління водними ресурсами. Забруднення води багато в чому визначається двома основними проблемами: відсутністю безпечної питної води та небезпечним впливом різних хімічних речовин та патогенів, виявлених у забрудненій воді та харчовому ланцюгу [1]. Забруднення води характеризується надлишком шкідливих речовин у водоймах, що виникає як у результаті природних явищ, так і в результаті діяльності людини [2]. Текстильна промисловість відома тим, що виробляє стічні води, які містять значну кількість барвників та хімікатів, які дуже шкідливі для водного середовища та життя в ньому [3]. Повідомлялося, що з обробки 1 кг текстильного виробу необхідно близько 100–200 дм³ води, залежно від типу процесу [4]. Неадекватне очищення та подальший викид цієї великої кількості води, насиченої небезпечними хімічними речовинами, можуть призвести до серйозного забруднення водного середовища, що впливає на водні екосистеми і, отже, на здоров'я людини [5]. Тому ефективне очищення стічних вод текстильної промисловості є пріоритетним завданням для спеціалістів з водних ресурсів та екологів, щоб забезпечити стійку роботу текстильної промисловості та уникнути загрози для природи.

В останні роки забруднення природних вод органічними та неорганічними поллютантами стало проблемою для багатьох країн. Стічні води текстильної промисловості містять безліч шкідливих ксенобіотиків, які є у великих кількостях і небезпечні для довкілля та здоров'я населення. Оскільки текстильні фабрики по всьому світу регулярно викидають мільйони тон забруднених стічних вод, стічні води, що містять токсичні барвники, є серйозною проблемою. Забарвлені стоки, поєднуючись з природними джерелами води, покривають верхній

поверхневий шар водойм, що знижує інтенсивність проникнення світла у воду, що безпосередньо впливає на біомеханізм гідробіонтів [6].

Існує кілька визнаних та нових методів очищення стічних вод, що містять барвники. Фізичні та хімічні методи, як правило, ефективні при очищенні стічних вод, що містять барвники. Широко використовують фізичні методи, такі як мембранна фільтрація, опромінення, іонний обмін та адсорбційні методи. Основним недоліком мембранних процесів є те, що вони мають короткий термін служби до початку забруднення мембрани, тому при будь-якому дослідженні економічної доцільності необхідно враховувати витрати на періодичну заміну. Процедури хімічного окислення включають окислювачі (озон), фотохімічні методи, коагуляцію або флокуляцію та використання хімічних реагентів. Ці хімічні процедури іноді є дорогими, і хоча барвники видаляються, накопичення концентрованого осаду викликає проблеми з утилізацією. Існує також небезпека вторинного забруднення внаслідок надмірного використання хімікатів. Однак ці методи спричиняють дорогі експлуатаційні витрати та небажані наслідки. У порівнянні з фізичними та хімічними підходами очищення стічних вод, що містять барвники, біологічний підхід є більш економічним, екологічно безпечним та загальноприйнятим. Зокрема, фіторе mediaція менш затратна, проста у реалізації та має довгострокове рішення [7].

Нанотехнології в даний час є найбільш ефективною і перспективною стратегією деградації барвників. Поєднання фізичних та біологічних методів з нанотехнологіями на сьогоднішній день є найбільш ефективним підходом. Фотокаталітична деградація та адсорбція з використанням зелених синтезованих наночастинок є екологічно чистими та високоефективними [7].

Необхідні подальші дослідження для розробки безвідходного методу та зниження ризиків для довкілля та здоров'я населення під час переходу від лабораторії до пілотного масштабу. На додаток до цього, дуже небагато досліджень вивчали вартість

очищення, і визначення найкращої доступної технології без надмірних витрат. У майбутньому дослідники повинні зосередитись на аналізі вартості процедур очищення.

Недосконалість існуючих технологій очищення стічних вод, забруднених барвниками, зумовлює необхідність пошуку альтернативних методів. Перспективним варіантом є технологія флотоекстракції [8], яка володіє наступними перевагами:

- можливість роботи з великими об'ємами водних об'єктів, концентрування яких може легко перевищити співвідношення 100:1;
- активна речовина виноситься бульбашками газу і надходить у верхній шар гідрофобної рідини без змішування фаз.
- процес флотоекстракції не є рівноважним процесом і не лімітується константою розподілу. В наслідок цього, вилучення незначних кількостей елементів може теоретично досягати 100 %;
- через відсутність змішування фаз, можливість утворення емульсій в процесі флотоекстракції зводиться нанівець;

- ступінь вилучення в процесі флотоекстракції не залежить від відношення об'ємів водної та органічної фаз.

Мета статті – дослідити флотоекстракційний процес та обрати умови для ефективного вилучення анілінових барвників (на прикладі метиленового фіолетового та малахітового зеленого).

Метиловий фіолетовий або основний фіолетовий ($C_{24}H_{28}N_3Cl$) відноситься до класу анілінових барвників. Він є кислотно-основним індикатором, і саме тому найчастіше використовується в аналітичній хімії. Крім того його використовують і в мікробіології – для забарвлення патогенних організмів і їх виявлення. В промисловості використовується для забарвлення стрічок пишучих машинок, як складова чорнил, та обмежено – для окрашення тканин та шерсті. Метилфіолет є мутагенною і мітотичною отрутою, а також кластогеном, тому він представляє велику небезпеку для екології.

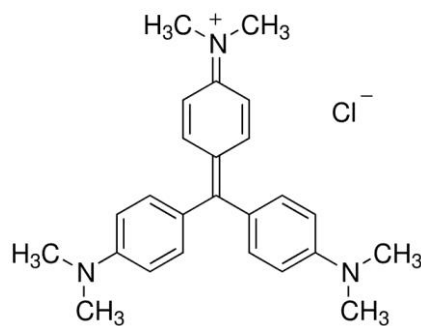


Рисунок 1. Структурна формула барвника метиленового фіолетового

Сполуки, що містять у одного атому вуглецю три фенольних кільця, представляють собою широку групу трифенілметанових барвників. Їх отримують конденсацією ароматичних альдегідів з ароматичними амінами. До цієї групи відносяться такі барвники як малахітовий зелений, фуксин, кристалічний фіолетовий. В їх структурах можна виділити хіноїдний фрагмент і є можливість для делокалізації заряду.

Малахітовий зелений (тетраетил-4,4'-діаміно-трифенілметан, $[C_{28}H_{34}N_4]Cl$) – це синтетичний барвник. Це темно-зелені кристали з металічним блиском, що добре розчиняються у воді та етанолі. Малахітовий зелений є кислотно-основним індикатором: у водних розчинах у сильно кислотному середовищі він має жовтий колір, а при рН

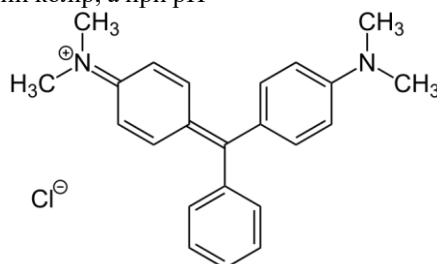


Рисунок 2. Структурна формула малахітового зеленого

вище 11,6 знебарвлюється через приєднання гідроксилу з утворенням трифенілкабінолу.

Малахітовий зелений має різноманітне використання, хоча традиційно використовується як барвник. З цією метою щорічно виробляються мільйони кілограмів малахітового зеленого та пов'язаних триарилметанових барвників. У мікроскопії його використовують для забарвлення клітинних ядер, еритроцитів, яєць аскарид. Також він використовується як лікарський засіб у ветеринарії – наприклад при лікуванні акваріумних риб від інфекційних захворювань. Крім того малахітовий зелений можна використовувати як реагент для фотометричного визначення Титану(IV), визначення Фосфору, Вольфраму, сульфідів.

Методика проведення дослідження флотоекстракційного очищення неодноразово описана в

наших попередніх роботах [9-11]. Тому тут ми наведемо тільки результати вилучення анілінових

барвників (на прикладі метиленового фіолетового та малахітового зеленого).

Оскільки анілінові барвники (Б) є катіонними сполуками, то ПАР було підібрано аніонні. Як ПАР використовували додецил (лаурил) сульфат натрію, каприлат натрію та лаурат натрію з концентрацією 0,05 моль/дм³.

ПАР разом з барвником утворює гідрофобний комплекс, що в свою чергу вступає в поверхневу

взаємодію з бульбашками газу (повітря) і підіймається до межі розподілу фаз «вода-органічна сполука» де відбувається поглинання органічною фазою. На рисунку 3 наведено результати вибору збирача для флотоекстракційного видалення. Процес проводили за наступних умов: рН 5, вихідна концентрація барвника 10 мг/дм³, тривалість процесу 20 хв. Найкраща ефективність при використанні додецил (лаурил) сульфат натрію (ДСН)

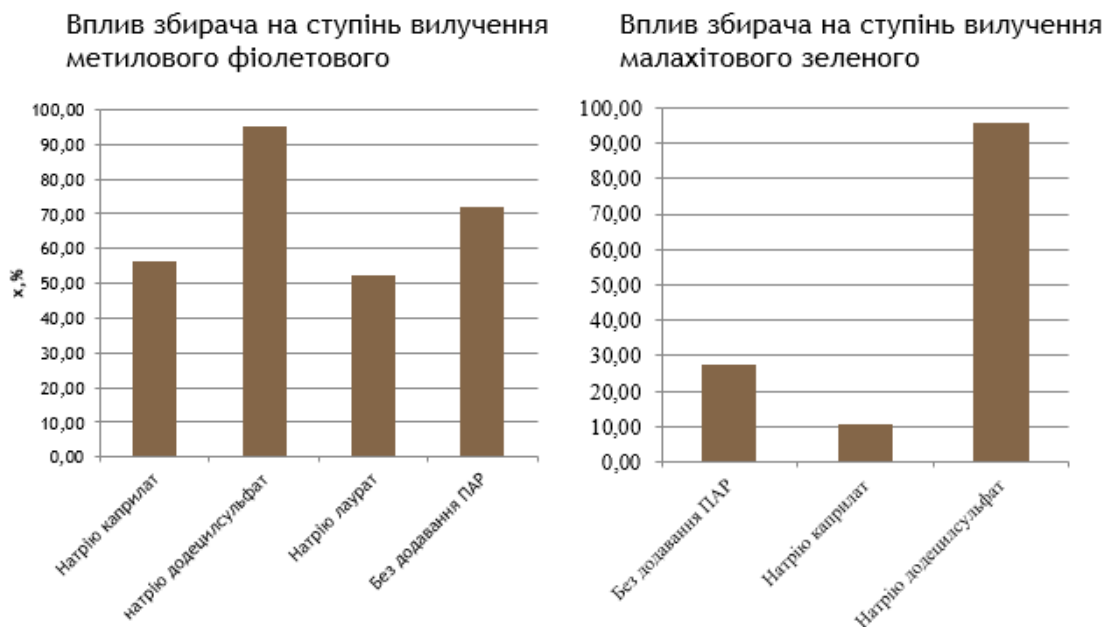


Рисунок 3. Вибір збирача для видалення барвників

Досліджували ефективність флотоекстракції в залежності від природи екстрагентів, які відрізнялись між собою за довжиною карбонового ланцюга та його структурою – нормальною чи розгалуженою, в присутності ПАР або без них. В якості екстрагентів використовувались наступні спирти: н-аміловий спирт, ізоаміловий спирт, октанол, ізооктанол, бутанол, ізобутанол, бутилацетат, гексанол, гептанол, ундеканол. Час експерименту складав 20 хв., ПАР - натрій додецил (лаурил) сульфат з концентрацією 0,05 моль/дм³ що подається у розчин за молярним співвідношенням 1:1.

Отримані експериментальні результати представлено на рисунку 4 та вони свідчать, що оптимальним екстрагентом є н-аміловий спирт (1-пентанол). Це можна пояснити тим, що дана сполука є

найбільш спорідненою до утвореного сублату. Крім того розчинність н-амілового спирту невисока ($S_{\text{н-аміл.}} = 3 \text{ г/100 см}^3 \text{ H}_2\text{O}$). Можна припустити, що бутанол та ізобутанол не є задовільними 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 достатньо сильної поляризації їхніх молекул, зумовленої наявністю ОН-групи. Це робить їх не придатними для використання в якості екстрагентів при очищенні стічних вод.

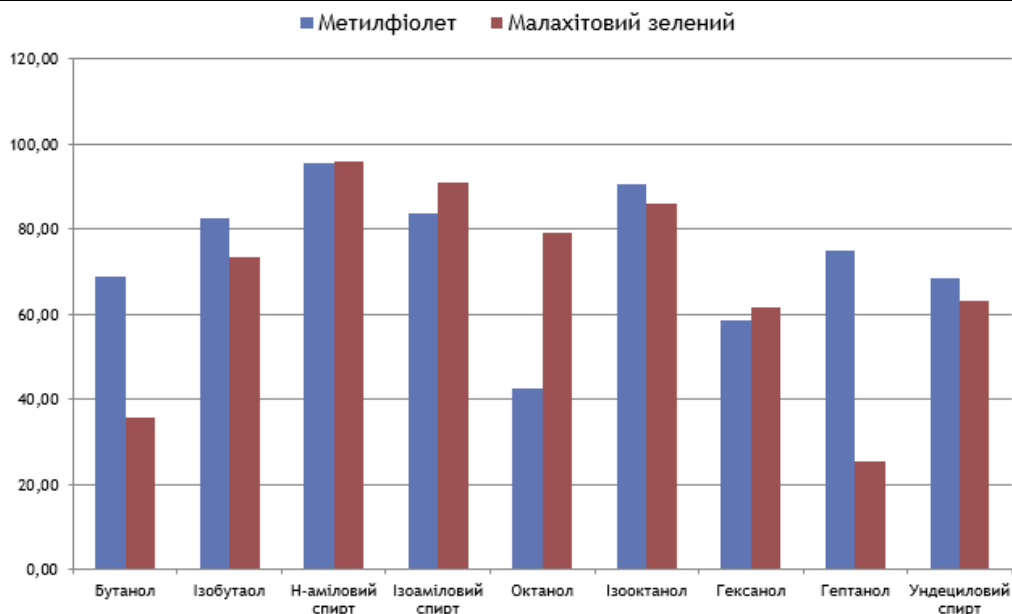


Рисунок 4. Вибір збирача екстрагенту для видалення барвників

При зростанні довжини карбонового ланцюга вплив гідроксильної групи послаблюється і розчинність вищих спиртів у воді різко знижується ($S_{\text{гекс.}} = 5,9 \text{ г/дм}^3$; $S_{\text{окт.}} = 0,46 \text{ г/дм}^3$), причому настільки, що, наприклад, ундеканол можна вважати практично нерозчинними у воді. Проте водночас, як показують отримані результати, такі спирти як ундеканол, гексанол, гептанол гірше розчиняють комплекс ДСН:Б. Це можна пояснити тим, що сублат є йонною сполукою, а вона є практично не розчинною у слабополярних екстрагентах. До того ж при використанні ундецилового спирту спостерігалось інтенсивне піноутворення, оскільки він володіє 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 екстрагований раніше сублат [8].

Таким чином, найбільш доцільним екстрагентом йонного асоціату ДСН:Б є н-аміловий спирт.

Досліджено залежність ступеня вилучення барвників від рН середовища. Умови проведення експерименту: вихідна концентрація барвників 10 мг/дм^3 , тривалість процесу 20 хв., співвідношення Б:ДСН 1:1, органічна фаза н-аміловий спирт.

Як видно з графіку залежності (рисунок 5) в сильнокислому середовищі ступені видалення помітно менший у порівнянні із стандартними умовами ($\text{pH}=6$). В діапазоні рН 6-9 процес перебігає значно краще, однак особливого впливу на процес зміна рН не має.

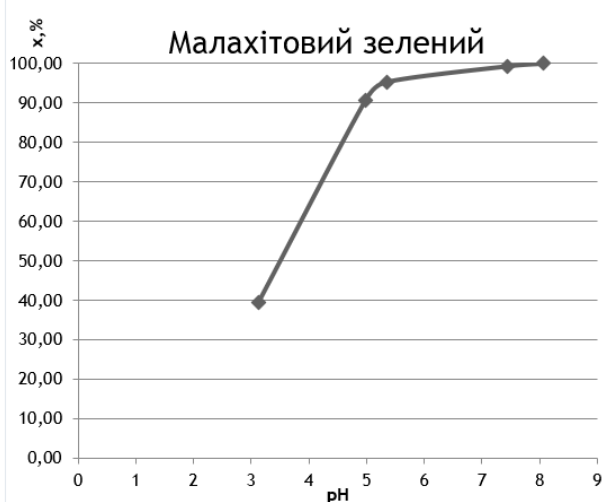
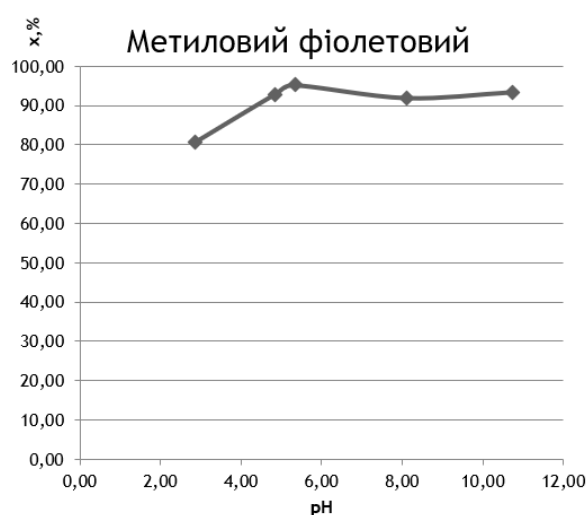


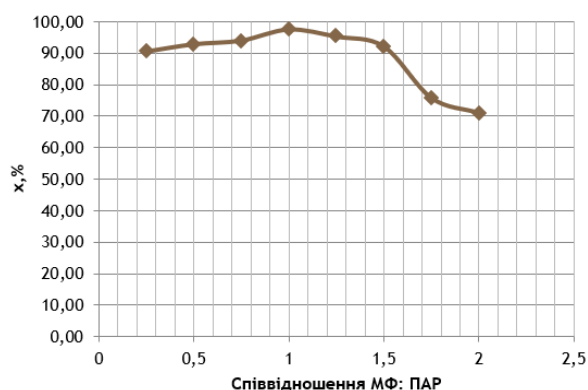
Рисунок 5. Вплив рН середовища на ступінь видалення барвників

На рисунку 6 надано залежність ступеня вилучення барвників від молярного співвідношення Б:ДСН. Метою цієї серії дослідів було визначення оптимального співвідношення Б:ПАР. Для обох

барвників ступені вилучення зменшуються після співвідношення 1:1.25. Найефективнішим співвідношенням обрано 1:1.

Згідно рисунка 6 в діапазоні молярних співвідношень (Б:ПАР) від 0,25:1 до 0,75:1 ступінь вилучення фактично однаково високий. Значення вільної поверхневої енергії і поверхневого натягу при даних співвідношеннях мінімальні, що відповідає максимальному насиченню молекулами

Метиловий фіолетовий



Малахітовий зелений

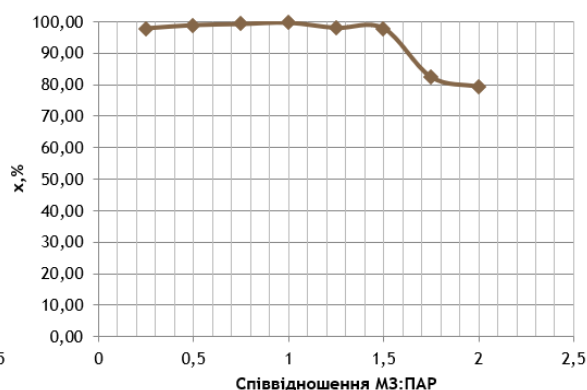


Рисунок 6. Залежність ступеня вилучення барвників від молярного співвідношення Б:ДСН

Досліджено залежність ступеня вилучення від вихідної концентрації розчину барвника (рисунок 7). При зменшенні вихідної концентрації ступінь вилучення, зазвичай, зменшується, оскільки чим

менша кількість забруднювача, тим важче він видаляється. Отримані результати знаходяться в межах похибки дослідів.

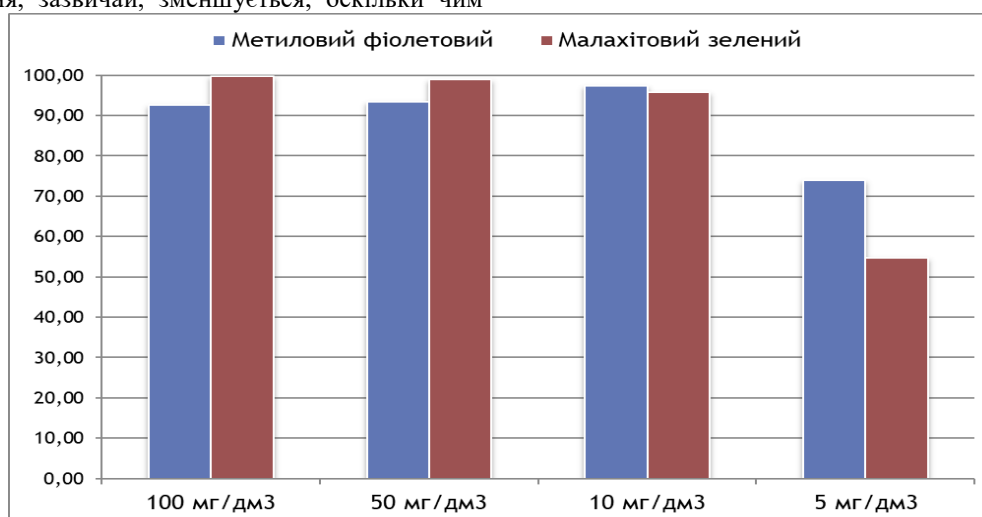


Рисунок 6 – Вплив вихідної концентрації розчину на ступінь вилучення барвників

Результати дослідів вказують на те, що при зменшенні концентрації вихідного розчину спостерігається зменшення ступеня вилучення барвника. Так, при концентрації 5 мг/дм³ досягнуто найменший ступінь вилучення, адже чим менша вихідна концентрація забрудника, тим складніше його видалення. При більших концентраціях помітний вплив на ступінь вилучення не спостерігається.

Висновки. Проведено аналіз сучасного стану проблеми забруднення стічних вод барвниками. Через велике різноманіття барвників, вилучення їх зі стічних вод не має універсальної технології, а для деяких типів барвників такі технології взагалі не розроблялися. Розглянуто існуючі методи вилучення і деструкції барвників. Запропоновано технологію флотоекстракції, що дає змогу забезпечити одночасне видалення і концентрування забрудника.

Досліджено вилучення анілінових барвників метилового фіолетового та малахітового зеленого на прикладі модельних водних розчинів з концентраціями 5-100 мг/дм³, що відповідає вмісту барвників у стічних водах.

Визначено раціональні технологічні рекомендації, які доцільно використовувати в процесі флотоекстракції: збирач – натрію додецилсульфат (ДСН); молярне співвідношення (ДСН:Б) = (1:1); корекція рН середовища не потрібна (рН 4-5); тривалість процесу – 15 хвилин.

Список літератури:

1. Periyasamy, A.P. Recent Advances in the Remediation of Textile-Dye-Containing Wastewater: Prioritizing Human Health and Sustainable Wastewater Treatment. *Sustainability* **2024**, *16*, 495. <https://doi.org/10.3390/su16020495>

2. Aminu, I., Gumel, S.M., Ahmad, W.A. and Idris, A.A. (2020) Adsorption Isotherms and Kinetic Studies of Congo-Red Removal from Waste Water Using Activated Carbon Prepared from Jujube Seed. *American Journal of Analytical Chemistry*, 11, 47-59. <https://doi.org/10.4236/ajac.2020.111004>
3. Roy, M., & Saha, R. (2021). Dyes and their removal technologies from wastewater: A critical review. *Intelligent Environmental Data Monitoring for Pollution Management*, 127–160. doi:10.1016/b978-0-12-819671-7.00006-3
4. Periyasamy, A.P. Recent Advances in the Remediation of Textile-Dye-Containing Wastewater: Prioritizing Human Health and Sustainable Wastewater Treatment. *Sustainability* **2024**, 16, 495. <https://doi.org/10.3390/su16020495>
5. Zhou, Y., Lu, J., Zhou, Y., & Liu, Y. (2019). Recent advances for dyes removal using novel adsorbents: A review. *Environmental Pollution*. doi:10.1016/j.envpol.2019.05.072
6. Jahan, N.; Tahmid, M.; Shoronika, A.Z.; Fariha, A.; Roy, H.; Pervez, M.N.; Cai, Y.; Naddeo, V.; Islam, M.S. A Comprehensive Review on the Sustainable Treatment of Textile Wastewater: Zero Liquid Discharge and Resource Recovery Perspectives. *Sustainability* 2022, 14, 15398. <https://doi.org/10.3390/su142215398>
7. C. Valli Nachiyar, A.D. Rakshi, S. Sandhya, N. Britlin Deva Jebasta, Jayshree Nellore, Developments in treatment technologies of dye-containing effluent: A review, *Case Studies in Chemical and Environmental Engineering*, Volume 7, 2023, 100339, ISSN 2666-0164, <https://doi.org/10.1016/j.cscee.2023.100339>.
8. Bi P., Dong H., Dong J. The recent progress of solvent sublation // *Journal of Chromatography A*. 2010. Vol. 1217, Issue 16. P. 2716–2725. doi: <http://doi.org/10.1016/j.chroma.2009.11.020>
9. Обушенко Т., Толстопалова Н., Сангінова О., Загурська Д., Грушевський О. Флотоекстракція бромфенолового синього з модельних водних розчинів // *Polish journal of science*, 2024.– 74.–С.3-9. <https://zenodo.org/records/11195202>
10. Obushenko, T., Tolstopalova, N., Sanginova, O., Yuzupkina, Y. (2022). Determination of the influence of basic parameters on the solvent sublation of anionic dye. *Technology Audit and Production Reserves*, 2 (3 (64)), 17–24. doi: <http://doi.org/10.15587/2706-5448.2022.256750>
11. Obushenko T.; Tolstopalova N.; Sanginova O.; Kytaieva V. (2022) Solvent sublation of dyes from aqueous solutions. *The scientific heritage* (103), 11-15 <https://doi.org/10.5281/zenodo.7467503>