

## ОКИСЛЕННЯ ПОВЕРХНЕВО-АКТИВНИХ РЕЧОВИН НА КОМПОЗИЦІЙНОМУ ВУГІЛЬНОМУ СОРБЕНТІ

*Олександр Хохотва*

Національний технічний університет України "Київський політехнічний інститут  
імені Ігоря Сікорського"  
37, пр. Перемоги, м. Київ, Україна, 03056  
канд. техн. наук, доцент, [khokhotva@bigmir.net](mailto:khokhotva@bigmir.net), <https://orcid.org/0000-0002-2607-9242>  
h-index 2 (Scopus), h-index 5 (Google Scholar),  
<https://www.scopus.com/authid/detail.uri?authorId=35091271200>

**Анотація.** Присутність поверхнево-активних речовин створює проблеми при очищенні промислових стічних вод і пригнічує процеси самоочищення при потраплянні у природні поверхневі водойми. Сорбційні методи відносно дешеві у застосуванні і дозволяють знизити вміст політантів до низьких концентрацій. У даній роботі для вилучення ПАР запропоновано використати сорбент з окислювальними властивостями. Отримано композиційний сорбент на основі активованого вугілля Filtrasorb 300, у порах якого осаджено кристали  $MnO_2$  обробкою вугілля розчином перманганату калію. Для приготування модельних розчинів як ПАР використано сульфенол НП-3, який широко використовується як змочуюча, миюча та емульгуюча речовина. Проведено дослідження впливу концентрації розчину перманганату, тривалості обробки, а також тривалості контакту отриманого сорбенту з модельними розчинами ПАР на ступінь зниження концентрації сульфенолу. Отримано ізотерми сорбції сульфенолу НП-3 на вихідному вугіллі та отриманому композиційному сорбенті. Для порівняння наведено результати досліджень по вилученню сульфенолу НП-3 з використанням суспензії  $MnO_2$ . Внаслідок більшої поверхні контакту, використання композиційного сорбенту дозволяє швидше знижувати вміст Сульфенолу і досягати нижчих концентрацій. Метод придатний для доочистки промислових стічних вод перед їх поверненням у оборотний цикл або перед скиданням у природні водойми.

**Ключові слова:** композиційний сорбент; диоксид мангану; поверхнево-активні речовини; окислення; сорбція; ізотерма.

### ПОСТАНОВКА ПРОБЛЕМИ

Значну частину антропогенного навантаження, що припадає на поверхневі водні об'єкти, складають стічні води, що містять синтетичні ПАР, які входять до складу більшості промислових стічних вод. Стійкість ПАР до біохімічного окислення є причиною накопичення їх у водних об'єктах, що, в свою чергу, призводить до зниження самоочищення природних вод і створює небезпеку вторинного забруднення водойм і водотоків. Саме

з цієї причини ПАР входять до групи найбільш поширених в поверхневих водах забруднюючих речовин і проблеми, пов'язані з охороною від них водних об'єктів, придбали за останній час особливої гостроти та актуальності.

Фізико-хімічні методи очищення стічних вод від ПАР ґрунтуються на використанні їх поверхневої активності (адсорбція), поведінки як електролітів (іонний обмін). Також для очищення стічних вод від ПАР застосовують методи флокуляції, коагуляції і зворотного осмосу, фло-

тації, ультрафільтрації, електрохімічні, біохімічні методи. [1-4].

### АНАЛІЗ ПОПЕРЕДНІХ ДОСЛІДЖЕНЬ

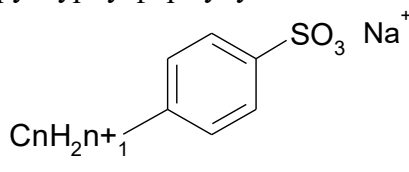
Для видалення з води спектру різних забруднювачів широко використовується сорбція. Як правило, для цього використовують активоване вугілля, оскільки воно має дуже розвинену поверхню. З іншого боку, після насичення вугілля постає проблема його регенерації.

Використання окислювальних методів, зокрема, суспензії  $MnO_2$ , також має свої недоліки: часточки діоксиду марганцю мають схильність до злипання і такий окисник не можна використовувати як фільтруюче завантаження, оскільки буде виникати великий гідравлічний опір внаслідок того, що часточки  $MnO_2$  дуже дрібнодисперсні. Тому була проведена спроба поєднання переваг сорбційного та окислювального методів очистки води. В літературі описано кілька способів осадження плівки  $MnO_2$  на твердому носії [5-7], серед яких на особливу увагу заслуговує метод окислення-відновлення. Окисником є  $KMnO_4$ , а відновником – вугілля.

**Метою роботи** є оцінка ефективності вилучення ПАР з водних розчинів композиційним вуглецевим сорбентом з активною окислювальною поверхнею.

### ВИКЛАД ОСНОВНОГО МАТЕРІАЛУ

Для дослідів використовували сульфонол НП-3 (додецилбензолсульфонат натрію) – аніоноактивну поверхнево-активну речовину, яка має наступну структурну формулу.



де  $n = 12 \div 18$ .

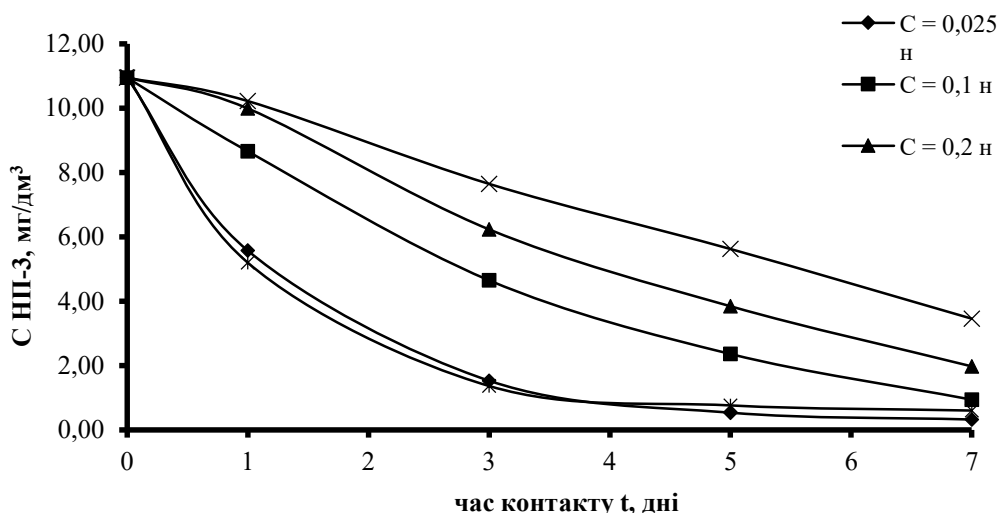
Застосовується як змочуюча, миюча та емульгуюча речовина. У текстильній

промисловості – в процесах підготовки і переробки волокон, у фарбуванні, в процесах обробки тканин. Як компонент побутової хімії – в суміші з активними добавками використовується для видалення забруднень з різних поверхонь, є основним компонентом більшості пральних порошків для ручного прання.

Досліджуючи вплив умов отримання композиційного сорбенту на ефективність видалення ПАР сульфонолу НП-3, наважки вугілля Filtrasorb 300 (F300) 1 г поміщали у склянки на  $100 \text{ cm}^3$  і заливали розчинами  $KMnO_4$  різної концентрації  $0,025-0,5$  моль-екв/дм<sup>3</sup>. Час контакту складав 10 хв при неперервному перемішуванні. Отриманий сорбент позначений F300- $MnO_2$ . Після модифікації вугілля, його відмивали від непрореагованого перманганату і поміщали у розчини сульфонолу НП-3  $12 \text{ mg/dm}^3$ . Для порівняння ефективності роботи модифікованого вугілля, проводили сорбцію необробленим вугіллям в аналогічних умовах. Періодично відбирали проби і визначали концентрацію ПАР.

Для дослідження впливу часу модифікації вугілля на ступінь очистки води від ПАР при однаковій концентрації розчину перманганату наважки вугілля F300 1 г контактували протягом 5–90 хв з розчинами  $KMnO_4$  з концентрацією  $0,025$  моль-екв/дм<sup>3</sup>. Далі вугілля відмивали від непрореагованого перманганату і проводили експеримент, як описано вище.

Сорбційні методи широко використовують для видалення з води сполук такого класу. Розмір молекули  $1,8 \text{ nm}$ , тобто, вона здатна проникати у мікропори. На рис. 1 зображено залежність ефективності видалення сульфонолу НП-3 з розчину від концентрації перманганату калію, використаному для модифікації активованого вугілля. При вищій концентрації модифікуючого розчину пори вугілля значною мірою заповнені зернами  $MnO_2$ , тому сорбція протікає повільно.



**Рис. 1.** Залежність ефективності видалення сульфанола НП-3 з розчину від часу та від концентрації  $\text{KMnO}_4$ , використаного для модифікації активованого вугілля

**Fig. 1.** Dependence of the efficiency of removal of sulfanilamide NP-3 from the solution from time and on the concentration of  $\text{KMnO}_4$  used for the modification of activated carbon

З іншого боку, у склянках з таким вугіллям концентрація сульфанола НП-3 знижується рівномірно протягом часу. При окисленні сорбованих органічних сполук буде спостерігатися поступове розчинення  $\text{MnO}_2$  і у розчин буде вивільнятися  $\text{Mn}^{2+}$ .

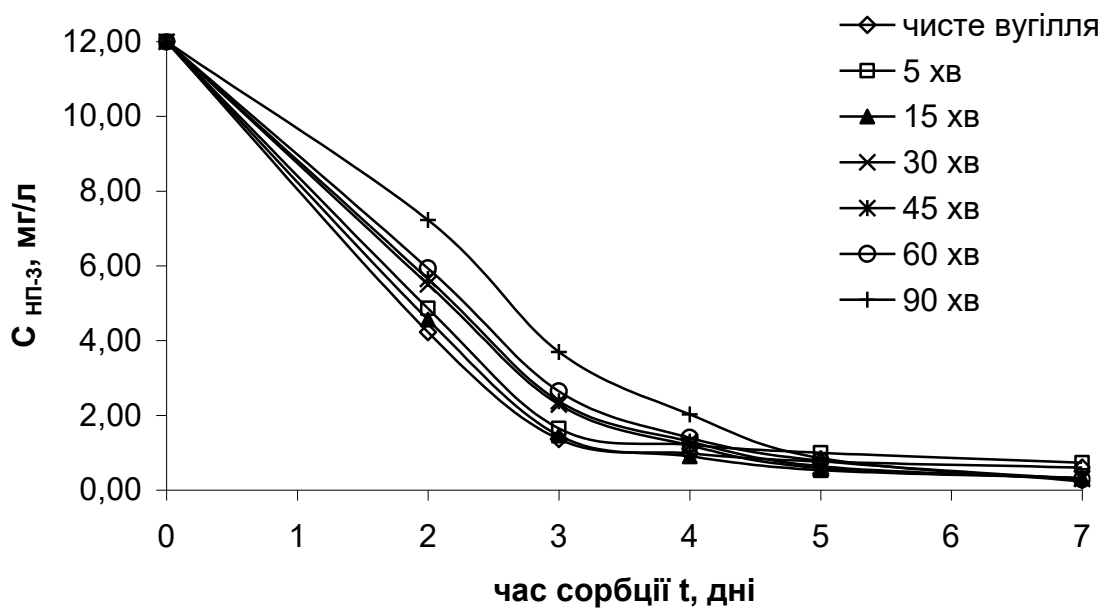
Із зростанням концентрації  $\text{KMnO}_4$  частка  $\text{MnO}_2$  на вугіллі буде вища, тому таке вугілля матиме більший запас окислювальної здатності і працюватиме без регенерації довше. З іншого боку, надто велика частка  $\text{MnO}_2$  суттєво знижує площу контакту адсорбенту з розчином, тому швидкість окислення сповільнюється. Модифікація розчином  $\text{KMnO}_4$  з концентрацією 0,025 моль-екв/дм<sup>3</sup> дала найкращий ефект очистки від сульфанола НП-3.

Чисте вугілля протягом кількох діб швидко знижує концентрацію сульфанола НП-3 у розчині, але потім досягається стан рівноваги і далі концентрація ПАР знижується мало. У той же час, як видно з рис. 2, не дивлячись на повільний «старт», модифіковане вугілля стабільно знижує концентрацію сульфанола, оскільки  $\text{MnO}_2$  у порах і на стінках вугілля окислює вже сорбовану речовину, тобто,

поверхня вугілля поступово очищується і сорбент здатен частково відновлювати свою ємність. Причому, окислювальна здатність зростає із зростанням тривалості модифікації.

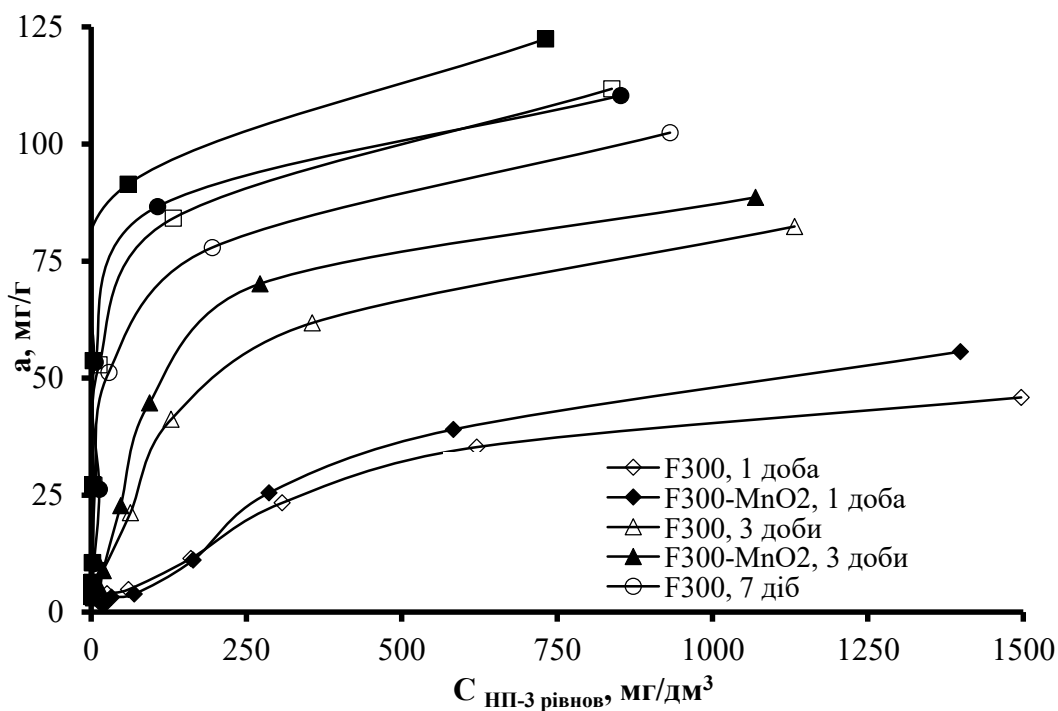
Були отримані ізотерми сорбції сульфанола НП-3 на чистому вугіллі F300 та вугіллі, модифікованому розчином  $\text{KMnO}_4$  з концентрацією 0,025 моль-екв/дм<sup>3</sup> протягом 15 хв. Рівноважні концентрації визначали через 1, 3, 7 і 10 діб. Отримані криві наведені на рис. 3.

Порівняльні дослідження вилучення сульфанола НП-3 модифікованим і не модифікованим вугіллям показали, що на початковій стадії чисте вугілля швидше знижує вміст ПАР у воді, оскільки модифікація вугілля призводить до деякого зменшення діаметру пор і, таким чином, до зниження площі контакту. В той же час, при тривалішому контакті модифіковане вугілля дає глибшу очистку, оскільки поверхня вугілля, вкритого  $\text{MnO}_2$ , самовідновлюється внаслідок окислення раніше сорбованої речовини. Було також досліджено можливість окислення сульфанола НП-3 суспензією  $\text{MnO}_2$ .



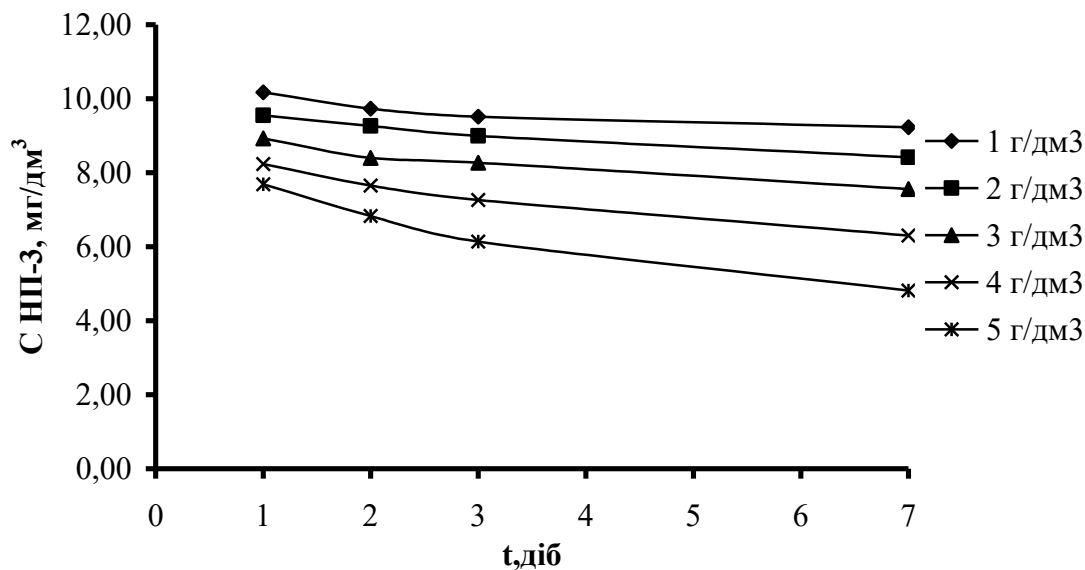
**Рис. 2.** Залежність концентрації сульфону НП-3 від часу контакту сорбенту з розчином та від часу модифікації вугілля

**Fig. 2.** Dependence of the concentration of sulfonol NP-3 from the time of contact of the sorbent with the solution and from the time of modification of coal



**Рис. 3.** Ізотерми сорбції сульфону НП-3 на модифікованому та немодифікованому вугіллі марки Filtrasorb 300 при різних тривалості сорбції

**Fig. 3.** Isotherms of sorption of sulfonol NP-3 on modified and unmodified vials of the brand Filtrasorb 300 at different sorption duration



**Рис. 4.** Зниження концентрації сульфонолу НП-3 в залежності від дози внесеної суспензії  $MnO_2$  і часу контакту

**Fig. 4.** Reduction of the concentration of sulfonol NP-3 depending on the dose of the introduced  $MnO_2$  suspension and contact time

Як видно з рис. 4, підвищення кількості внесеного  $MnO_2$  не призводить до пропорційного зменшення залишкової концентрації ПАР і, у будь-якому разі, ефект очистки значно нижчий, ніж отриманий при видаленні сульфонолу на  $MnO_2$ , осадженому на вугіллі.

Причини тому є наступні. По-перше, при синтезі  $MnO_2$  шляхом змішування розчинів сульфату марганцю і перманганату калію утворюється кристалічна модифікація бірнессіт [8] з площею поверхні зерен  $MnO_2$  близько  $260 \text{ м}^2/\text{г}$  [9], що у 2-3 рази нижче, ніж площа поверхні модифікованого вугілля [10]. Інші способи отримання суспензії  $MnO_2$  дають продукт з іншою кристалічною модифікацією і ще меншою площею поверхні – від 5 до  $200 \text{ м}^2/\text{г}$  [11, 12]. По-друге, при концентраціях  $MnO_2$  кілька грамів на  $\text{дм}^3$  спостерігається злипання зерен оксиду, тому реальна площа контакту оксидника з розчином становить близько 10% від номінальної поверхні [11].

## ВИСНОВКИ

Використання композиційного сорбенту, на поверхні яких осаджений оксид

$MnO_2$ , можна досягти глибшого ступеня очистки, ніж при використанні немодифікованого сорбенту, і збільшити міжрегенераційний період роботи фільтруючого завантаження. Подальші дослідження будуть спрямовані на визначення впливу температури на процес вилучення ПАР з метою прискорення очищення води.

## ЛІТЕРАТУРА

1. **Волкова Г.А.** Методы очистки сточных вод, содержащих синтетические поверхностно-активные вещества / Г.А. Волкова, Н.Ю. Сторожук // Вестник Брестского государственного технического университета. Сер. Водохозяйственное строительство, теплоэнергетика и геоэкология. 2012. № 2. С. 38-41.
2. **Субботкин Л. Д.** Очистка сточных вод от поверхностно-активных веществ методом электрофлотации / Л. Д. Субботкин, Н. Ю. Вербицкая // Строительство и техногенная безопасность. Сб. науч. трудов. Симферополь: НАПКС, 2011. Вып. 38. С. 96-106.
3. **Очистка сточных вод от поверхностно-активных веществ методами электроокисления и электрофлотации. Роль природы поверхностно-активного вещества** / Кузнецов

- В.В., Ефремова Е.Н., Колесников А.В., Ачкасов М.Г. // Гальванотехника и обработка поверхности. 2016. Т. 24, № 4. С. 48-55.
4. **Куренкова О. В.** Методы очистки воды от поверхностно-активных веществ // Научный вестник Воронежского государственного архитектурно-строительного университета. Серия: Физико-химические проблемы и высокие технологии строительного материаловедения. 2011. № 3-4. С. 66-79.
  5. **Effect** of substrate on the characteristics of manganese(IV) oxide thin films prepared by atomic layer deposition / O. Nilsen, S. Foss, H. Fjellvag, A. Kjekshus // *Thin Solid Films*. 2004. № 468. P. 65 – 74.
  6. **Synthesis** of MnO<sub>2</sub> Nanoparticles Confined in Ordered Mesoporous Carbon Using a Sonochemical Method / S. Zhu, H. Zhou, M. Hibino, I. Honma, M. Ichihara // *Advanced Functional Materials*. 2005. № 15. P. 381–386.
  7. **Redox** deposition of manganese oxide on graphite for supercapacitors / M. Wu, A. G. Snook, G. Z. Chen, D. J. Fray // *Electrochemistry Communications*. 2004. № 6. P. 499 – 504.
  8. **A review** of porous manganese oxide materials / S.L. Brock, N. Duan, Z. R. Tian, O. Giraldo, Z. Hua, S.L. Suib // *Chemical Materials*, 1998, Vol.10, P.2619-2628.
  9. **Laha S.** Oxidation of aniline and other primary aromatic amines by manganese dioxide / S. Laha, R.G. Luthy // *Environmental Science and Technology*, 1990, Vol.24, P.363-373.
  10. **A structure** of MnO<sub>2</sub> embedded in CMK-3 framework developed by a redox method / X. Dong, W. Shen, J. Gu, L. Xiong, Y. Zhu, H. Li, J. Shi // *Microporous and Mesoporous Materials*. 2006. № 91. P. 120 – 127.
  11. **Stone A.T.** Reductive Dissolution of manganese (III/IV) oxides by substituted phenols // *Environmental Science and Technology*, 1987, Vol.21, P.979-988.
  12. **Reductive** dissolution of manganese (III,IV) hydroxides by oxalate: the effect of pH and light / A.G. Xyla, B. Sulzberger, G.W. Luther, J.G. Hering, P. van Cappellen, W. Stumm // *Langmuir*, 1992, Vol.8, P.95-103.
- REFERENCES**
1. **Volkova G.A., Storozhuk, N. Ju. (2012).** Metody ochistki stochnyh vod, sodержashchih sinteticheskie poverhnostno-aktivnye veshhestva. *Vestnik Brestskogo gosudarstvennogo tehnikeskogo universiteta. Ser. Vodohozhajstvennoe stroitel'stvo, teploenergetika i geojekologija*, 2,38-41. [in Russian].
  2. **Subbotkin, L. D., Verbickaja, N. Ju. (2011).** Ochistka stochnyh vod ot poverhnostno-aktivnyh veshhestv metodom elektroflotokoaguljacii. *Stroitel'stvo i tehnogennaja bezopasnost'. Sb. nauch. trudov*, 38, 96-106. [in Russian].
  3. **Kuznecov, V.V., Efremova, E.N., Kolesnikov, A.V., Achkasov, M.G. (2016).** Ochistka stochnyh vod ot poverhnostno-aktivnyh veshhestv metodami elektrookislenija i elektroflotacii. Rol' prirody poverhnostno-aktivnogo veshhestva. *Gal'vanotekhnika i obrabotka poverhnosti*, 24(4), 48-55. [in Russian].
  4. **Kurenkova, O. V. (2011).** Metody ochistki vody ot poverhnostno-aktivnyh veshhestv *Nauchnyj vestnik Voronezhskogo gosudarstvennogo arhitekturno-stroitel'nogo universiteta. Serija: Fiziko-himicheskie problemy i vysokie tehnologii stroitel'nogo materialovedenija*, 3-4, 66-79. [in Russian].
  5. **Nilsen O., Foss S., Fjellvag H., Kjekshus A. (2004).** Effect of substrate on the characteristics of manganese (IV) oxide thin films prepared by atomic layer deposition. *Thin Solid Films*, 468(1-2), 65-74. doi: 10.1016/j.tsf.2004.04.055
  6. **Zhu S., Zhou H., Hibino M., Honma I., Ichihara M. (2005).** Synthesis of MnO<sub>2</sub> Nanoparticles Confined in Ordered Mesoporous Carbon Using a Sonochemical Method. *Advanced Functional Materials*, 15, 381. doi: 10.1002/adfm.2004002227.
  7. **Wu M., Snook G. A., Chen G. Z., Fray D. J. (2004).** Redox deposition of manganese oxide on graphite for supercapacitors. *Electrochemistry Communications*, 6, 499-504. doi: 10.1016/j.elecom.2004.03.011
  8. **Brock S.L., Duan N., Zheng Rong Tian, Giraldo O., Hua Zhou, Suib S.L.(1998).** A review of porous manganese oxide materials. *Chemical Materials*, 10, 2619-2628. doi: 10.1021/cm980227h
  9. **Laha S., Luthy R.G. (1990).** Oxidation of aniline and other primary aromatic amines by manganese dioxide. *Environmental Science and Technology*, 24, 363-373. doi: 10.1021/es00073a012
  10. **Dong, X., Shen W., Gu J., Xiong L., Zhu Y., Li H., Shi J. (2006).** A structure of MnO<sub>2</sub> embedded in CMK-3 framework developed by

a redox method. *Microporous and Mesoporous Materials*, 91, 120-127.

doi: 10.1016/j.micromeso.2005.11.019

11. **Stone A.T. (1987)**. Reductive Dissolution of Manganese (III/IV) Oxides by Substituted Phenols. *Environmental Science and Technology*, 21, 979-988. doi: 10.1021/es50001a011

12. **Xyla A.G., Sulzberger B., Luther G.W., Hering J.G., van Cappellen P., Stumm W. (1992)**. Reductive dissolution of manganese (III, IV) (hydr)oxides by oxalate: the effect of pH and light. *Langmuir*, 8, 95-103. doi: 10.1021/la00037a019

## Oxidation of surfactants on composite carbon sorbent

*Oleksandr Khokhotva*

**Abstract.** The presence of surfactants creates problems in the purification of industrial wastewater and suppresses the processes of self-purification when they enter the natural surface water bodies. Sorption methods are relatively inexpensive in use and allow the content of pollutants to be reduced to low concentrations. In this paper, for the removal of surfactants it is suggested to use a sorbent with oxidizing properties. The composite sorbent based on activated charcoal Filtrasorb 300 was obtained, in which the MnO<sub>2</sub> crystals were precipitated by the treatment of coal with a potassium permanganate solution. Sulfonol NP-3, which is widely used as a damping, washing and emulsifying agent, was used for preparation of model solutions. The study of the influence of the concentration of the permanganate solution, the duration of the treatment, as well as the duration of contact of the obtained sorbent with the model solutions of surfactant on the degree of reduction of the concentration of sulphonol has been carried out. Sorption isotherms of sulfonol NP-3 on the initial coal and obtained composite sorbent were obtained. For comparison, the results of research on the oxidation of sulfonol NP-3 using a suspension of MnO<sub>2</sub> are given. Due to the larger contact surface, the use of composite sorbent allows faster reduction of the content of sulfonol and reaching lower concentrations. The method is suitable for post-treatment of industrial waste water before returning to a recycling cycle or before dumping in natural reservoirs.

**Key words:** composite sorbent; manganese dioxide; surface-active substances; oxidation; sorption; isotherm.

*Стаття надійшла до редакції 21.05.2018*