

УДК 544.77.052.5+543.395

О. О. Стрельцова, О. В. Волювач, А. Ф. Тимчук, В. В. МенчукОдеський національний університет імені І. І. Мечникова,
кафедра фізичної та колоїдної хімії, вул. Дворянська, 2, Одеса, 65082,
e-mail: elen_streltsova@onu.edu.ua

ВПЛИВ ПОЛІВІНІЛОВОГО СПИРТУ НА ПОВЕРХНЕВІ ВЛАСТИВОСТІ СУМІШЕЙ ІОНОГЕННА ПАР – ТВІН

Використано колоїдно-хімічний підхід до опису процесу поверхневого концентрування Tw-60, Tw-80, ДДСН, ХДДА із багатокомпонентних водних розчинів. Підтверджена можливість збільшення ступеня флотаційного вилучення ДДСН і ХДДА при їх спільному знаходженні в розчині з Твінами у присутності полівінілового спирту. Відповідно до моделі Розена розраховано склад змішаних адсорбційних шарів на межі поділу фаз розчин – повітря, а також параметри міжмолекулярної взаємодії ПАР в адсорбційних шарах. Показана доцільність використання параметра міжмолекулярної взаємодії поверхнево-активних речовин в змішаних адсорбційних шарах для прогнозування їх поверхневого концентрування при вилученні із багатокомпонентних водних розчинів і стічних вод.

Ключові слова: поверхневий натяг, адсорбція, флотація, поверхнево-активна речовина, полівініловий спирт

Серед численних забруднювачів води, що використовуються в промисловості та побуті, особливе місце займають поверхнево-активні речовини (ПАР), які характеризуються гігієнічною шкідливістю, що зв'язана з погіршенням органолептичної якості води, несприятливим впливом на процеси самоочищення водойм [1–4]. Одна з відмінних рис впливу ПАР на навколишнє середовище полягає в тому, що вони здатні посилювати впливи інших забруднюючих речовин. Даний негативний ефект виходить за рахунок поліпшення інфільтрації забруднюючих речовин із ґрунту в водоймища, в яких міститься надмірна кількість ПАР. Також ПАР здатні змивати з поверхні забруднювачі, що закріпилися і руйнувати баланс забруднюючих речовин у навколишньому середовищі, гальмуючи процес їх природної деструкції. Тому необхідність очищення стічних вод від ПАР очевидна [2].

Завдяки природним властивостям ПАР, для їх ефективного вилучення з водних розчинів вельми доречним виявляється використання флотаційного методу очищення води, що полягає в адсорбції ПАР на межі поділу фаз розчин – повітря та в безперервному збиранні шару піни [5, 6]. Його широке впровадження в практику затримується як відсутністю експериментальних робіт, присвячених вилученню ПАР зі змішаних водних розчинів, так і відсутністю науково обґрунтованих критеріїв їх поверхневого концентрування при вилученні ПАР з розбавлених водних розчинів. На наш погляд, можна застосовувати декілька критеріїв, що характеризують об'ємні властивості розчинів сумішей ПАР – це величина стандартної вільної енергії Гіббса міцелоутворення і параметр міжчастинкової взаємодії компонентів у змішаних агрегатах, та їхні поверхневі властивості – це величина стандартної вільної енергії Гіббса адсорбції ПАР на межі поділу фаз розчин – повітря і параметр міжчастинкової взаємодії компонентів у змішаних адсорбційних

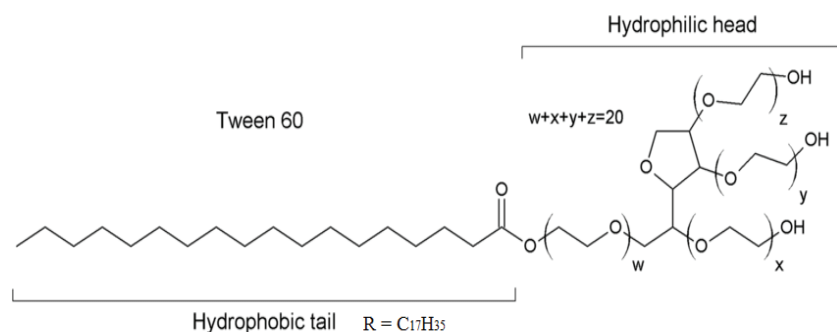
шарах; гідрофільно-олеофільне енергетичне співвідношення (ГОЕС) [7]; коефіцієнт флотаційного розподілу (К) [8]. Величина адсорбційно-міцелярного енергетичного співвідношення (АМЕС) ПАР є універсальним критерієм, інтегруючим як поверхневі, так і об'ємні властивості ПАР, що залежать від критичної концентрації змішаного міцелоутворення і адсорбційної здатності нових асоціативних структур ПАР – ПАР [8–10].

Дана робота здійснена з метою проведення в рамках теорії регулярних розчинів аналізу міжмолекулярної взаємодії ПАР різного типу в адсорбційних шарах, що дає змогу зробити висновок про можливість використання цього параметра, як критерію поверхневого концентрування при вилученні ПАР з багатокомпонентних розбавлених розчинів та стічних вод.

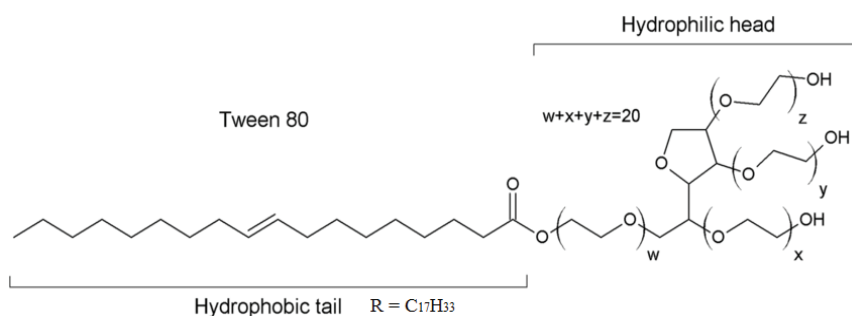
МАТЕРІАЛИ ТА МЕТОДИКА ЕКСПЕРИМЕНТУ

Об'єктами дослідження слугували:

- аніонна ПАР (АПАР) – попередньо одноразово перекристалізований додецилсульфат натрію (ДДСН) фірми “Рійка” марки “ч.”;
- катіонна ПАР (КПАР) – хлорид додециламонію (ХДДА) фірми “Acros Organic” марки “ч.д.а.”;
- неіоногенні ПАР (НПАР) – Твіни (естери поліоксіетиленсорбітану і жирних кислот): Твін-60 і Твін-80 фірми “Acros Organic” марки “ч.д.а.”



Твін-60: оксиетильований естер сорбітану і стеаринової кислоти; поліоксіетилен 20 сорбітанмоностеарат; оксиетильний моностеарат сорбітану ($R=C_{17}H_{35}$).



Твін-80: оксиетильований естер сорбітану і олеїнової кислоти; поліоксіетилен 20 сорбітанмоноолеат; оксиетильний моноолеат сорбітану ($R=C_{17}H_{33}$).

Вибір в якості НПАР Твінів із середнім числом оксиетильних груп 20 був обумовлений їх широким використанням у багатьох галузях промисловості та малою токсичністю; АПАР ДДСН – його поширеністю, і як наслідок, присутністю в побутових водах (як основна складова частина); КПАР ХДДА – його токсичністю.

Реагентом слугував синтетичний низькомолекулярний водорозчинний полімер – полівініловий спирт (ПВС) з $M_r = 1,0 \cdot 10^4$ г/моль (ГОСТ 10–09–481:87).

Бінарні розчини ДДСН, ХДДА і Твінів готували змішуванням індивідуальних розчинів ПАР без додаткового очищення на дистильованій воді, і подальшим їх розведенням. Мольну частку T_w (n) у змішаних водних розчинах з іоногенними ПАР змінювали від 0,1 до 0,8. Величину рН розчинів ПАР контролювали за допомогою універсального іономеру АНІОН 4101 з скляним електродом і змінювали додаванням розчинів НСІ і NaOH (0,1 моль/дм³). Флотаційну обробку розчинів індивідуальних ДДСН, ХДДА ($C_0 = 50$ мг/дм³) та їх бінарних розчинів з Твіном (Tw-60, Tw-80) проводили на установці, докладно описаної в [9]. При коефіцієнті надійності 0,95 похибка результатів вимірювання ступеня флотаційного вилучення ПАР не перевищувала 3–5%. Об'єм розчину ПАР, що заливали в колонку, дорівнював 50 см³. Час флотаційної обробки розчинів, необхідний для максимального можливого вилучення індивідуальних ПАР складав 25–30 хв. Тривалість флотації бінарних розчинів різного складу скорочувалася до 15 хв. Об'єм пінного продукту незалежно від складу бінарного розчину ПАР знижувався з 8–10% до 3–5%. Залишковий вміст ДДСН, ХДДА і Твінів у відпрацьованих розчинах, що містили два різні види ПАР, розділяли за допомогою екстракції з додаванням гексану, далі аналіз кожної ПАР проводили фотоколориметричним методом за відповідними стандартними методиками [11, 12].

Ефективність процесу флотації оцінювали за ступенем вилучення (α) ПАР із розчину та ступенем переходу розчину (β) в піну:

$$\alpha = \frac{C_0 - C}{C_0} \cdot 100\%, \quad \beta = \frac{V_0 - V}{V_0} \cdot 100\%,$$

де C_0 і C – концентрація ПАР у розчині відповідно до та після флотації, V_0 і V – об'єм розчину у колонці відповідно до та після флотації.

Поверхневий натяг водних розчинів індивідуальних ПАР та їх бінарних розчинів визначали при кімнатній температурі по методу Вільгельмі (пластинка, яка втягується) з точністю $\pm 0,5$ мДж/м² [13]. Перед кожним вимірюванням поверхневого натягу досліджувані системи досягали стану рівноваги за 2,5 години.

РЕЗУЛЬТАТИ ДОСЛІДЖЕНЬ ТА ЇХ АНАЛІЗ

Проведені досліджування показали, що ефективність поверхневого концентрування ПАР з індивідуальних і багатокомпонентних розчинів визначається складом розчинів, що флотуються, довжиною вуглеводневого радикалу в молекулі ПАР, їх концентрацією, присутністю неорганічних, органічних або високомолекулярних сполук і т.д. [8, 14–18].

Експериментально встановлено (рис. 1, 2), що іоногенні (ДДСН, ХДДА) і неіоногенні (Твіни (Tw-60, Tw-80)) ПАР краще вилучаються зі змішаних водних роз-

чинів, ніж з індивідуальних водних розчинів. Ступінь вилучення ПАР підвищується в середньому на 15–20%, винесення рідини в піну знижується (в 2–3 рази).

В піну фракцію повніше переходять Tw-60 і Tw-80, які мають більшу поверхневу активність ніж ДДСН. Ступінь вилучення ДДСН і Tw-80 корелює з залежністю поверхневої активності сумішей ПАР від їх складу (рис.1). Поверхнева активність, розрахована за методом Ребіндера [19] індивідуальних ДДСН, Tw-60 і Tw-80 складає: 0,095; 1,93 і 0,80 Дж·м/моль відповідно, з чого виходить, що зі всіх досліджуваних ПАР найбільш поверхнево-активним є Tw-60. У випадку сумішей ПАР максимальне значення поверхневої активності припадає на еквімолярну суміш ДДСН – Tw-80.

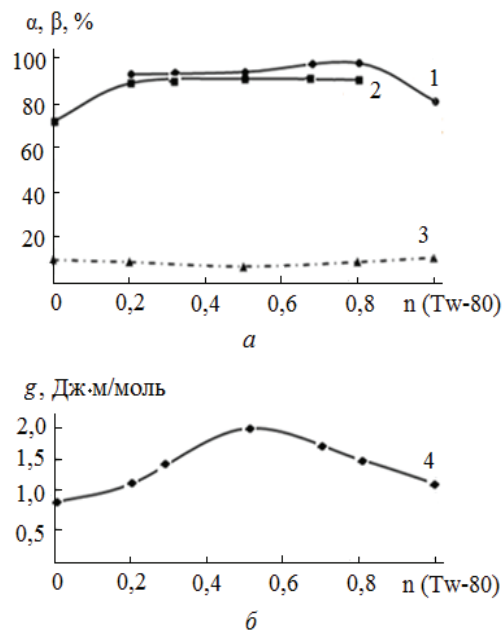


Рис. 1. Вплив складу змішаного розчину на: *a* – ступінь (α) флотаційного вилучення Tw-80 (1), ДДСН (2) і ступінь переходу розчину (β) в піну (3); *b* – поверхневу активність (g) бінарних сумішей ПАР (4). $T=293$ К, pH 5,8.

Fig. 1. Influence of the composition of the mixed solution on: *a* – the degree (α) of flotation isolation of Tw-80 (1), SDDS (2) and the degree of transition of the solution (β) into foam (3); *b* – surface activity (g) of binary mixtures of surfactants (4). $T=293$ K, pH 5,8.

Спостережуване зниження значення поверхневого натягу водних розчинів сумішей ХДДА і Tw-80 (рис. 2 – крива 4) зв'язано з тим, що молекули Tw-80 при вбудовуванні в адсорбційний шар знижують електростатичне відштовхування між іонами ХДДА, що сприяє їх поверхнево концентруванню в процесі флотації.

Максимум поверхневого концентрування ПАР спостерігається при тому співвідношенні, при якому виявлено їх синергетичну дію в процесі адсорбції на

межі з повітрям: при еквімолярному співвідношенні компонентів, а також при $n(\text{Tw-80}) = 0,8$ в змішаному розчині з ДДСН, і $n(\text{Tw-80}) = 0,2$ в змішаному розчині з ХДДА.

На підставі тензіометричних досліджень було проведено кількісний аналіз складу адсорбційних шарів для систем Твіні – ДДСН і Твіні – ХДДА за підходом Рубіна-Розена за рівняннями [20]:

$$\frac{(\chi^\sigma)^2 \ln(nC_{\text{сум}}^\sigma / \chi^\sigma C_1^\sigma)}{(1 - \chi^\sigma)^2 \ln[(1 - n)C_{\text{сум}}^\sigma / (1 - \chi^\sigma)C_2^\sigma]} = 1,$$

$$\beta^\sigma = \frac{\ln(nC_{\text{сум}}^\sigma / \chi^\sigma C_1^\sigma)}{(1 - \chi^\sigma)^2},$$

де χ^σ – мольна частка Твіну в змішаному адсорбційному шарі на межі поділу фаз бінарний розчин ПАР – повітря; C_1^σ , C_2^σ , $C_{\text{сум}}^\sigma$, – молярні концентрації індивідуальних розчинів Твінів, ДДСН або ХДДА та їх бінарних сумішей відповідно, необхідні для досягнення певного значення поверхневого натягу при фіксованій мольній частці (n) Твіну в розчині; β^σ - параметр міжмолекулярної взаємодії ПАР в адсорбційному шарі.

Відповідно до проведених розрахунків (таблиця) можна зробити деякі припущення та висновки. По-перше, для всіх сумішей ПАР при будь-якому співвідношенні компонентів утворюються змішані адсорбційні шари, більша частина яких збагачена більш поверхнево-активними Tw-60 і Tw-80. Тільки для суміші ДДСН – Tw-60 при невеликому вмісті Tw-60 ($n(\text{Tw-60}) = 0,3$) в суміші при значеннях поверхневого натягу 55 і 58 мДж/м² утворюються поверхневі шари декілька збагачені ДДСН. Обрані для розрахунку значення поверхневого натягу обумовлено виконанням додаткових умов синергізму: 1) $\beta^\sigma < 0$; 2) $|\ln C_1^\sigma / C_2^\sigma| < |\beta^\sigma|$. Спостерігаємий факт пояснюється різною поверхневою активністю утворених змішаних асоціатів. Можна визначити, що при складі суміші ДДСН – Tw-60 $n(\text{ДДСН})$: $n(\text{Tw-60}) = 0,7:0,3$ практично утворюються еквімолярні адсорбційні шари.

По-друге, при незначній різниці поверхневого натягу (3 мДж/м²) склад змішаних адсорбційних шарів, утворених в системах ХДДА – Tw-60 і ХДДА – Tw-80 практично не змінюється. В той самий час для систем ДДСН – Tw-60 і ДДСН – Tw-80 при збільшенні поверхневого натягу утворюються шари збагачені Твінами. При різних мольних співвідношеннях ПАР у змішаних системах в розчині мольна частка Tw-60 в адсорбційних шарах сумішей ХДДА – Tw-60 більша, ніж для сумішей ДДСН – Tw-60. Для сумішей ХДДА – Tw-80 і ДДСН – Tw-80 спостерігається зворотна картина, що є результатом стеричних перешкоджень при вбудовуванні ПАР в змішаний адсорбційний шар.

По-третє, негативні значення параметру міжмолекулярної взаємодії $\beta^\sigma < 0$ для досліджуваних сумішей вказують на надлишкове притягання між компонентами в змішаних адсорбційних шарах порівняно із притяганням частинок одного типу ПАР в індивідуальних шарах на межі поділу фаз розчин – повітря. Величина β^σ залежить від типу і складу суміші, природи ПАР. Найбільше цей ефект виражений

при високому вмісті (n (Твіну) = 0,7) в розчині (тут спостерігаються максимальні значення (за абсолютною величиною) параметра міжмолекулярної взаємодії). Для систем ДДСН – Твін та ХДДА – Твін абсолютні значення β^σ практично не відрізняються і здебільшого залежать від природи Твіну (будова Tw-60 відрізняється від будови Tw-80, молекула якого має подвійний С=С зв'язок). Значні зміни параметра від мольної частки ПАР у розчині свідчать про різні можливі варіанти взаємодії як ДДСН, так і ХДДА з Твінами. При збільшенні вмісту Tw-60 в об'ємі розчину для сумішей ХДДА – Tw-60 і ДДСН – Tw-60 при обраних значеннях поверхневого натягу β^σ збільшується. Для сумішей ДДСН – Tw-80 максимальне за абсолютним значенням β^σ спостерігається при стехіометричному складі бінарного розчину. Для сумішей ХДДА – Tw-80 при зниженні поверхневого натягу абсолютні значення параметра β^σ збільшуються (таблиця).

Таблиця

Значення мольної доли (χ^σ) Твіну, параметру міжмолекулярної взаємодії компонентів (β^σ) в змішаних адсорбційних шарах і концентрації сумішей ($C_{\text{сум}}^\sigma$) ДДСН і ХДДА

Table

The value of the mole fraction (χ^σ) of Tween, the parameter of the intermolecular interaction of the components (β^σ) in mixed adsorption layers and the concentration of mixtures (C_{mix}^σ) of SDDS and HDDA

n (Tw)	АПАР (КПАР) – НПАР							
	χ^σ	$-\beta^\sigma$	$C_{\text{сум}}^\sigma \cdot 10^5$, моль/дм ³	$ \ln C_1^\sigma / C_2^\sigma $	χ^σ	$-\beta^\sigma$	$C_{\text{сум}}^\sigma \cdot 10^5$, моль/дм ³	$ \ln C_1^\sigma / C_2^\sigma $
	ХДДА – Твін-60				ДДСН – Твін-60			
	$\sigma = 55$ мДж/м ²							
0,3	0,70	4,1	3,5	2,8	0,45	4,5	1,0	3,4
0,5	0,71	7,4	1,0	1,9	0,53	5,1	0,35	4,6
0,7	0,73	8,9	0,1	1,5	0,54	9,3	0,3	3,7
	$\sigma = 58$ мДж/м ²							
0,3	0,66	5,9	2,6	3,0	0,48	5,5	0,4	3,7
0,5	0,72	6,9	0,57	2,2	0,64	6,5	0,25	4,8
0,7	0,75	9,2	0,08	1,3	0,65	8,4	0,2	3,9
	ХДДА – Твін-80				ДДСН – Твін-80			
	$\sigma = 48$ мДж/м ²							
0,3	0,66	9,9	0,7	5,6	0,75	6,9	3,9	4,8
0,5	0,67	10,9	0,2	4,7	0,66	12,2	3,9	3,9
0,7	0,73	11,0	0,4	3,9	0,71	11,5	1,0	3,1

Продовження таблиці

	$\sigma = 51 \text{ мДж/м}^2$							
0,3	0,68	8,5	0,5	5,1	0,76	7,1	2,2	5,4
0,5	0,67	10,0	0,2	4,3	0,74	10,9	1,1	4,5
0,7	0,72	10,3	0,18	3,5	0,85	10,6	0,4	3,9

Характер зміни параметра міжмолекулярної взаємодії при зміні поверхневого натягу зв'язано з різною будовою адсорбційних шарів внаслідок відносного вмісту Тw-60 і Тw-80, їх упакування в шарах на межі поділу фаз розчин – повітря [21, 22].

Отже високі абсолютні значення β^σ свідчать про складний характер взаємодії компонентів (ХДДА, ДДСН, Твінів) при утворенні адсорбційних шарів на межі поділу фаз розчин – повітря. Аналізуючи одержані результати дослідження можна стверджувати, що при взаємодії ДДСН з Твінами відбувається асоціація Твінами протиіонів ДДСН (іонів натрію), тобто оксиетильні ланцюги Твінів огортають катіони і перетворюються в “катіонні асоційовані ПАР” здатні взаємодіяти з ДДСН завдяки електростатичній, гідрофобній взаємодії, сил Ван-дер-Ваальса і утворенню водневих зв'язків [9, 22–24]. Для сумішей ХДДА з Твінами у першу чергу відбувається електростатична та гідрофобна взаємодія.

При флотаційній обробці бінарних розчинів іоногенних (ХДДА, ДДСН) і неіоногенних (Тw-60, Тw-80) ПАР різного складу в пінну фракцію переходять як Твіни, так і ХДДА або ДДСН, ступінь флотаційного вилучення при мольних співвідношеннях $n(\text{ДДСН})$: $n(\text{Твін})$ – 0,3; 0,5; 0,8 в середньому підвищується на 10–25% якщо порівнювати з їх вилученням із індивідуальних розчинів [25]. Слід зазначити, що це підвищення було спрогнозовано і науково обґрунтовано на підставі проведених нами тензіометричних і фотометричних досліджень бінарних розчинів аніон – неіоногенних ПАР різного складу, в результаті яких було виявлено синергетичний ефект в процесі міцелоутворення [21] і адсорбції на межі поділу фаз рідина – повітря [26]. Виніс рідини в пінну фракцію (за винятком суміші Тw-80 – ДДСН) (рис. 2, крива 3) позитивно впливає на процес поверхневого концентрування останніх, і знижується в 3–8 разів.

Ступінь флотаційного вилучення Твінів із бінарних розчинів з іоногенними ПАР, вже при невеликій кількості останніх (n (іоногенних ПАР) = 0,2), збільшується на 10–12%, незважаючи на високу ефективність їх вилучення з індивідуальних водних розчинів (рис. 1 і рис. 2, крива 1). При збільшенні вмісту Твінів в бінарному розчині (n (Твінів) = 0,8) ступінь вилучення ДДСН не змінюється, а ступінь вилучення ХДДА дещо зменшується (рис. 1 і рис. 2, крива 2). Отже при низькій концентрації в розчині Твіни сприяють вилученню ХДДА із змішаних розчинів.

У досить широкому діапазоні мольної частки Твіну (n (Твіну) = 0,2–0,8) ступінь вилучення Твінів, ДДСН і ХДДА із бінарних розчинів змінюється (90–97%; 89–90%; 62–82% відповідно). Це пояснюється утворенням як змішаних міцел та і змішаних адсорбційних шарів (значення χ^σ , β^σ – таблиця) і відповідає найбільшо-

му прояву синергетичного ефекту в процесі міцело утворення, адсорбції на межі поділу фаз бінарний розчин ПАР – повітря і найвищим (за абсолютним) значенням параметра міжмолекулярної взаємодії (β^{σ}) (таблиця).

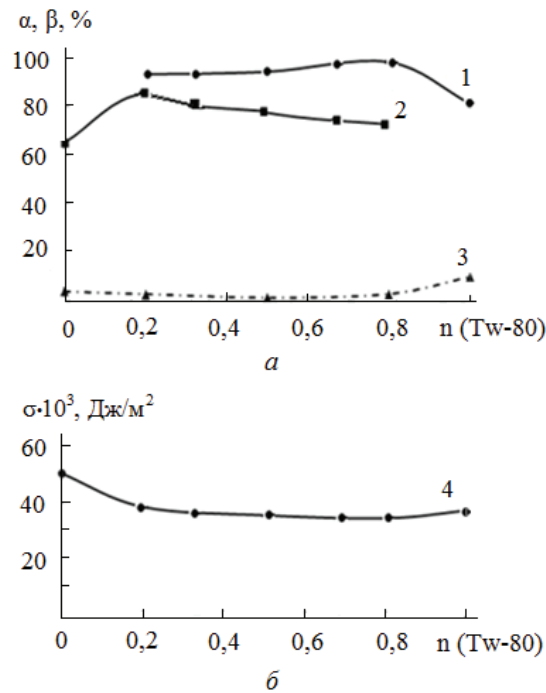


Рис. 2. Вплив складу змішаного розчину на: *a* – ступінь (α) флотаційного вилучення Tw-80 (1), ХДДА (2) і ступінь переходу розчину (β) в піну (3); *b* – поверхневий натяг (σ) бінарних сумішей ПАР (4). $T=293$ К, pH 6,0.

Fig. 2. Influence of the composition of the mixed solution on: *a* – the degree (α) of flotation isolation of Tw-80 (1), HDDA (2) and the degree of transition of the solution (β) into foam (3); *b* – surface tension (σ) of binary mixtures of surfactants (4). $T=293$ K, pH 6,0.

Внаслідок зростаючої тенденції використання змішаних систем ПАР/ПАР/високомолекулярна сполука (ВМС) в багатьох виробничих процесах на сьогоднішній час відкритим залишається питання щодо впливу кількості ВМС на поверхневі властивості ПАР та їх сумішей різного складу, що є необхідним для прогнозування поверхневого концентрування досліджуваних ПАР із багатокомпонентних розбавлених водних розчинів.

Додавання полівінілового спирту (ПВС), що використовується в якості високомолекулярного реагенту, у вигляді 0,15–1,0% водного розчину в кількості 0,5–2,0 см³ на 25–50 см³ змішаного розчину ПАР (рис. 3), призводить до незначних структурних змін утворених асоціатів, що, в свою чергу, зумовлює незначні зміни колоїдно-хімічних властивостей останніх. Це істотно не впливає на вилучення

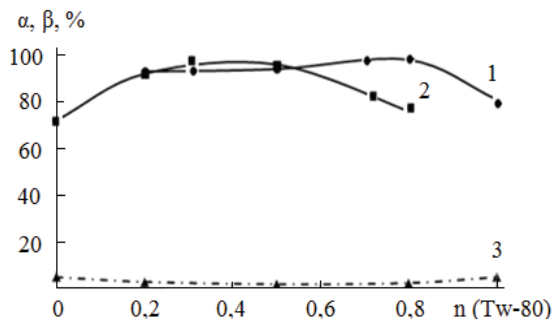


Рис. 3. Вплив складу змішаного розчину Tw-80 – ДДСН, який містить ПВС (2 мг на 1 мг ПАР), на: ступінь (α) флотаційного вилучення Tw-80 (1), ДДСН (2); ступінь переходу розчину (β) в піну (3). $T=293$ К, pH 5,8.

Fig. 3. Influence of the composition of the mixed solution of Tw-80 – SDDS, which contains PVA (2 mg per 1 mg of surfactants), on: degree (α) of flotation isolation of Tw-80(1), SDDS (2); degree of transition of solution (β) into foam (3). $T=293$ K, pH 5,8.

Твінів зі змішаних водних розчинів, хоча ступінь вилучення ДДСН зі змішаних водних розчинів дещо збільшується, досягаючи 98–99%.

Спостерігається сумісність компонентів при всіх мольних співвідношеннях ПАР в розчині, про що свідчить характер залежності ступеня флотаційного вилучення ПАР від складу змішаних розчинів Твін – ДДСН в присутності ПВС (рис. 3). Тому, можна стверджувати, що в таких розчинах утворюються змішані агрегати (міцели) постійного складу, співвідношення ПАР у яких відрізняється від складу розчину [21]. Виняток становлять суміші з великим вмістом НПАР в розчині (n (Tw-80) = 0,8).

ВИСНОВКИ

Таким чином, отримало подальший розвиток уявлення про параметр міжмолекулярної взаємодії, як про один з універсальних критеріїв поверхневого концентрування при флотації ПАР зі складних розчинів (системи АПАР – НПАР – ВМС і КПАР – НПАР – ВМС).

Використаний колоїдно-хімічний підхід до опису процесу поверхневого концентрування Tw-60, Tw-80, ДДСН, ХДДА із бінарних водних розчинів дозволяє зробити висновок, що поліпшення поверхневих властивостей іоногенних – неіоногенних сумішей ПАР та утворення змішаних агрегатів і змішаних адсорбційних шарів сприяє підвищенню ефективності процесу флотації; встановлено кореляцію між ступенем вилучення Tw-60, Tw-80, ДДСН, ХДДА, поверхневою активністю утворених змішаних асоціатів, параметром міжмолекулярної взаємодії та складом бінарного розчину при всіх їх мольних співвідношеннях в розчині. Підтверджена можливість збільшення ступеня флотаційного вилучення ДДСН і ХДДА при їх спільному знаходженні в розчині з Твінами у присутності полівінілового спирту.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. *Abe M. Scamehorn J.* Mixed surfactant systems. 2nd Edn, Revised and Expanded (Surf. Sci. Ser. V. 124). New York: Marcel Dekker, 2005.– 831 p.
2. *Ahmer A.S., Muhammad R.S., Muhammad R.S., Aaron L., Nurul E. R.* A review on recent developments in the adsorption of surfactants from wastewater // *J. Environ. Managem.*– 2020. – Vol. 254. – An 109797, <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2019.109797>
3. *Aloni F., Kchaou S., Sayadi S.* Physicochemical treatments of anionic surfactants wastewater: Effect on aerobic biodegradability // *J. Hazard. Mater.*– 2009. – Vol. 164. – P. 353–359, <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.08.009>
4. *Мудрый И.В., Голенкова Л.Г., Раецкая Е.В.* Определение реальной нагрузки поверхностно-активных веществ на организм и ее гигиеническое значение // *Гигиена окруж. среды.* – Киев: КНИИОКГ, 1989. – С. 87–88.
5. *Zouboulis A.I., Matis K.A., Stalidis G. A.* Flotation Techniques in Waste Water Treatment // *J. Innov. Flotat. Techn.*– 1992. – Vol. 208. – P. 475–497.
6. *Ксенофонтов Б. С.* Интенсификация процессов очистки воды флотацией. Флотационные способы и аппараты очистки воды. – Saarbrücken: LAP LAMBERT, 2012.– 108 с.
7. *Ибадуллаев Ф. Ю.* Пенная сепарация ПАВ из сточных вод // *Хим. и технол. воды.*– 2004. – Т. 26, № 1. – С. 50–59.
8. *Стрельцова О. О.* Фізико-хімічні основи процесу флотаційного виділення іоногенних поверхнево-активних речовин із водних розчинів та стічних вод. Одеса: Астропринт, 1997.– 140 с.
9. *Streltsova E.A., Mazuruk A. A.* Possibilities of Using the Surface Concentration of Surfactants Mixtures for Wastewater Treatment // *J. Water Chem. Technol.*– 2018. – Vol. 40, №6. – P. 348–353.
10. *Стрельцова Е.А., Воловач О. В., Пузырева И. В., Егорцева В. А.* Критерии распределения и поверхностного концентрирования смесей ПАВ разного типа // *Хим. и технол. воды.*– 2018. – Т. 40, № 6. – С. 644–654.
11. *Лурье Ю. Ю.* Унифицированные методы анализа вод. М.: Химия, 1973.– 376 с.
12. *Штыков С.Н., Сумина Е.Г., Чернова Р.К., Лемешикина Н.В.* Новый экспрессный метод раздельного определения неионных и анионных поверхностно-активных веществ в сточных водах // *Журн. аналит. хим.* 1985. – Т. 11, № 5. – С. 909–915.
13. *Абрамзон А.А., Зайченко Л.П., Файнгольд С. И.* Поверхностно-активные вещества. Синтез, анализ, свойства, применение. Ленинград, 1988.– 200 с.
14. *Мазурик А.А., Стрельцова Е. А., Менчук В. В.* Закономерности извлечения ионогенных и неионогенных (Твини) ПАВ из их бинарных водных растворов // *Вісник ОНУ. Хімія.*– 2017. – Т. 22, № 3 (63). – С. 32–41.
15. *Воловач О. В.* Колоїдно-хімічні закономірності вилучення солей гексадецилпіридинію із водних розчинів // Автореф. дис. ... канд. хім. наук. Київ, 2006.– 135 с.
16. *Панасенко А.В., Кондратюк Е. В., Комарова Л. Ф.* Альтернативные решения проблем очистки производственных и ливневых сточных вод от нефтепродуктов и поверхностно-активных веществ // *Ползуновский вестник.*– 2010.– № 3. – С. 287–289.
17. *Boonyasuwata S., Chavadeja S, Malakula P, Scamehorn J. F.* Anionic and cationic surfactant recovery from water using a multistage foam fractionator // *Chem. Eng. J.*– 2003. – Vol. 93, N3. – P. 241–252. [https://doi.org/10.1016/s1385-8947\(03\)00043-3](https://doi.org/10.1016/s1385-8947(03)00043-3)
18. *Рудев Н. Н.* Новые направления в развитии технологии очистки природной воды от тонкодисперсных лиофильных примесей флокуляцией и флотацией // *Хим. и технол. воды.*– 2008. – Т. 30, № 4. – С. 401–417.
19. *Мчедлов-Петросян М.О., Лебідь В. І., Глазкова О.М., Єльцов С. В., Дубина О. М., Панченко В. Г.* Колоїдна хімія: підручник. Харків: Фоліо, 2005.– 304 с.
20. *Rosen M. J.* Surfactants and interfacial phenomena. 3rd ed. New York: John Wiley & Sons. Inc., 2004.– 444 p.
21. *Стрельцова Е.А., Мунтян О. Г., Воловач О. В.* Мицеллообразование в водных растворах бинарных смесей ПАВ // *Укр. хім. журн.*– 2002. – Т. 68, № 4. – С. 91–94.
22. *Szumczyk K., Jańczuk B.* The properties of a binary mixture of nonionic surfactants in water at the water/air interface // *Langmuir.*– 2007. – Vol. 23, N9. – P. 4972–4981.
23. *Плетнев М. Ю.* Мицеллообразование и специфические взаимодействия в водных растворах смесей ПАВ // *Успехи колл. химии.* – СПб.: Химия, 1991. – С. 60–82.
24. *Трифопова М.Ю., Бондаренко С.В., Тарасевич Ю.И.* Исследование бинарных смесей поверхностно-активных веществ различной природы // *Укр. хім. журн.*– 2009. – Т. 75, № 1. – С. 28–32.
25. *Стрельцова Е.А., Гросул А. А., Воловач О. В.* Интенсификация флотационного извлечения неионогенных поверхностно-активных веществ // *Вісник ОНУ. Хімія.*– 2012. – Т. 17, № 4. – С. 34–42.
26. *Стрельцова О.О., Мазурик А. О.* Адсорбція сумішей Твінів з додецилсульфатом натрію на межі поділу фаз розчин – повітря // *Вісник ОНУ. Хімія.*– 2019. – Т. 24, № 1. – С. 61–73.

Стаття надійшла до редакції 21.02.2023

E. A. Streltsova, O. V. Voliuvach, A. F. Tymchuk, V. V. Menchuk

I. I. Mechnikov Odessa National University, Department of Physical and Colloidal Chemistry, 2, Dvoryanskaya St., Odessa, 65082. Ukraine
E-mail: elen_streltsova@onu.edu.ua

INFLUENCE OF POLYVINYL ALCOHOL ON THE SURFACE PROPERTIES OF IONOGENIC SURFACTANT – TWEEN MIXTURES

A colloid-chemical approach was used to describe the process of surface concentration of Tweens (Tw-60, Tw-80), sodium dodecylsulfate (SDDS), chloride dodecylammonium (HDDA) from multicomponent aqueous solutions. The possibility of increasing the degree of flotation isolation of SDDS and HDDA when they are together in a solution with Tweens in the presence of polyvinyl alcohol (PVA) has been confirmed. During the flotation treatment of binary solutions of ionic (HDDA, SDDS) and nonionic (Tw-60, Tw-80) surfactants of different composition, the degree of flotation isolation increases by 10–25% on average when compared with their isolation from individual solutions. The addition of PVA, which is used as high molecular weight reagent, in the form of a 0.15–1.0% aqueous solution in the amount of 0.5–2.0 cm³ per 25–50 cm³ of a mixed surfactants solution lead to increase the degree of isolation of Tweens and SDDS.

According to Rosen's model, the composition of mixed adsorption layers at the boundary between the solution and air phases was calculated, as well as the parameters of intermolecular interaction in adsorption layers. For all mixtures of surfactants at any ratio of components, adsorption layers are formed, most of which are enriched with more surface-active Tw-60 and Tw-80. With the composition of the mixture of SDDS-Tw-60 $n(\text{SDDS}) : n(\text{Tw-60}) = 0.7 : 0.3$, almost equimolar adsorption layers are formed. At different mole ratios of surfactants in mixed systems in solution, the molar fraction of Tw-60 in the adsorption layers of the HDDA-Tw-60 mixtures is greater than that of the SDDS-Tw-60 mixtures. The value β^v depends on the type and composition of the mixture, the nature of the surfactant. This effect is most pronounced at a high content $n(\text{Tween}) = 0.7$ in the solution (here the maximum values (by absolute value) of the intermolecular interaction parameter are observed). The expediency of using the parameter of surfactants in mixed adsorption layers to predict their surface concentration during isolation from multicomponent aqueous solutions and wastewater is shown.

Key words: flotation isolation, surfactant, polyvinyl alcohol

REFERENCES

1. Abe M., Scamehorn J. *Mixed surfactant systems. 2nd Edn, Revised and Expanded* (Surf. Sci. Ser. V. 124). New York, Marcel Dekker, 2005, 831 p.
2. Ahmer A.S., Muhammad R.S., Muhammad R.S., Aaron L., Nurul E.R. *A review on recent developments in the adsorption of surfactants from wastewater*. J. Environ. Managem, 2020, vol. 254, an 109797. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2019.109797>
3. Aloni F., Kchaou S., Sayadi S. *Physicochemical treatments of anionic surfactants wastewater: Effect on aerobic biodegradability*. J. Hazard. Mater., 2009, vol. 164, pp. 353–359. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.08.009>
4. Mudryy I.V., Golenkova L.G., Rayetskaya Ye.V. *Opredele niye real'noy nagruzki poverkhnostno-aktivnykh veshchestv na organizm i yeye gigiyenicheskoye znachen iye* [Determination of the real load of surfactants on the body and its hygienic significance]. Gigiyena okruzhayushchey sredy. Kiyev, KNIIOKG, 1989, pp. 87–88. (in Russian)
5. Zouboulis A.I., Matis K.A., Stalidis G.A. *Flotation Techniques in Waste Water Treatment*. J. Innov. Flot. Techn., 1992, vol. 208, pp. 475–497.

6. Ksenofontov B.S. *Intensifikatsiya protsessov ochistki vody flotatsiyey. Flotatsionnyye sposoby i apparaty ochistki vody* [Intensification of water purification processes by flotation]. Saarbrücken, LAP LAMBERT, 2012, 108 p.
7. Ibadullaev F. Yu. *Pennaya separatsiya poverkhnostno-aktivni veshchestv is stochnuh vod*. J. Water Chem. Techn., 2004, vol. 26, no 1, pp. 50–59. (in Ukraine)
8. Streltsova E.A. *Fizyko-khimichni osnovy protsesu flotatsiyonoho vydilennya ionohennykh poverkhnostno-aktivnykh rechovykh iz vodnykh rozchyniv ta stichnykh vod* [Physico-chemical basics of the process of flotation separation of ionogenic surface-active substances from aqueous solutions and wastewater]. Odesa, Astroprint, 1997, 140 p. (in Ukraine)
9. Streltsova E.A., Mazuryk A.A. *Possibilities of Using the Surface Concentration of Surfactants Mixtures for Wastewater Treatment*. J. Water Chem. Techn., 2018, T. 40, no 6, pp. 348–353. (in Ukraine)
10. Streltsova Ye.A., Volyuvach O.V., Puzyreva I.V., Yegortseva V.A. *Kriterii raspredeleniya i poverkhnostnogo kontsentrivaniya smesey PAV raznogo tipa*. J. Water Chem. Techn., 2018, vol. 40, no 6, pp. 644–654. (in Ukraine)
11. Lur'ye Yu. Yu. *Unifitsirovannyye metody analiza vod*. [Unified methods of water analysis]. M., Khimiya, 1973, 376 p. (in Russian)
12. Shtykov S.N., Sumina Ye.G., Chernova R.K., Lemeskina N.V. *Novyy ekspressnyy metod razdel'nogo opredeleniya neionnykh i anionnykh poverkhnostno-aktivnykh veshchestv v stochnykh vodakh*. Zhurn. analit. khimii. 1985, vol. 11, no 5, pp. 909–915 (in Russian)
13. Abramzon A.A., Zaichenko L.P., Fayngold S.I. *Poverkhnostno-aktivni veshchestva: sintez, analiz, svoystva, primeneniya* [Surfactants: synthesis, analysis, properties, application]. Leningrad, Khimiya, 1988, 200 p. (in Russian)
14. Mazurik A.A., Streltsova Ye.A., Menchuk V.V. *Zakonomernosti izvlecheniya ionogennykh i neionogennykh (Tvinny) PAV iz ikh binarnykh vodnykh rastvorov*. Visn. Odes. nac. univ., Him., 2017, vol. 22, no 3 (63), pp. 32–41. (in Ukraine)
15. Volyuvach O.V. *Koloyidno-khimichni zakonomirnosti vyluchennya soley heksadetsylpirydyniu iz vodnykh rozchyniv*. [Colloidal-chemical patterns of extraction of hexadecylpyridinium salts from aqueous solutions]. Aftoreferat dys. ... kand. khim. nauk, Kyiv, 2006, 135 p. (in Ukraine)
16. Panasenko A. V., Kondratyuk Ye. V., Komarova L. F. *Al'ternativnyye resheniya problem ochistki proizvodstvennykh i livnyykh stochnykh vod ot nefteproduktov i poverkhnostno-aktivnykh veshchestv*. Polzunovskiy vestnik, 2010, no 3, pp. 287–289. (in Russian)
17. Boonyasuwata S., Chavadeja S., Malakula P., Scamehorn J.F. *Anionic and cationic surfactant recovery from water using a multistage foam fractionator*. Chem. Eng. J., 2003, vol. 93, no 3, pp. 241–252. [https://doi.org/10.1016/s1385-8947\(03\)00043-3](https://doi.org/10.1016/s1385-8947(03)00043-3)
18. Rulev N.N. *Novyye napravleniya v razvitti tekhnologii ochistki prirodnoy vody ot tonkodispersnykh liofil'nykh primesey flokulyatsiyey i flotatsiyey*. J. Water Chem. Techn., 2008, vol. 30, no 4, pp. 401–417. (in Ukraine)
19. Mchedlov-Petrosyan M.O., Lebid' V.I., Hlazkova O.M., Yel'tsov S.V., Dubyna O.M., Panchenko V.H. *Koloyidna khimiya, pidruchnyk* [Colloid chemistry, a textbook]. Kharkiv, Folio, 2005, 304 p. (in Ukraine)
20. Rosen M.J. *Surfactants and interfacial phenomena*. 3rd ed. New York, John Wiley & Sons. Inc., 2004, 444 p.
21. Streltsova Ye.A., Muntyan O.G., Volyuvach O.V. *Mitselloobrazovaniye v vodnykh rastvorakh binarnykh smesey PAV*. Ukr. khim. zhurn., 2002, vol. 68, no 4, pp. 91–94. (in Ukraine)
22. Szymczyk K., Jańczuk B. *The properties of a binary mixture of nonionic surfactants in water at the water/air interface*. Langmuir, 2007, vol. 23, no 9, pp. 4972–4981.
23. Pletnev M. Yu. *Mitselloobrazovaniye i spetsificheskiye vzaimodeystviya v vodnykh rastvorakh smesey PAV* [Micellization and specific interactions in aqueous solutions of surfactant mixtures]. Uspekhi kolloidnoy khimii, SPb., Khimiya, 1991, pp. 60–82. (in Russian)
24. Triafonova M. Yu., Bondarenko S.V., Tarasevich Yu.I. *Issledovaniye binarnykh smesey poverkhnostno-aktivnykh veshchestv razlichnoy prirody*. Ukr. khim. zhurn., 2009, vol. 75, no 1, pp. 28–32. (in Ukraine)
25. Streltsova Ye.A., Grosul A.A., Volyuvach O.V. *Intensifikatsiya flotatsionnogo izvlecheniya neionogennykh poverkhnostno-aktivnykh veshchestv*. Visn. Odes. nac. univ., Him., 2012, vol. 17, no 4, pp. 34–42. (in Ukraine)
26. Streltsova O.O., Mazuryk A.O. *Adsorbtsiya sumishey Tviniv z dodetsylsul'fatom natriyu na mezhi podilu faz rozchyn – povitrya*. Visn. Odes. nac. univ., Him., 2019, vol. 24, no 1, pp. 61–73. (in Ukraine)