

УДК 541:183

Е. А. Стрельцова, А. А. Гросул, О. В. Волювач

Одесский национальный университет имени И. И. Мечникова,
кафедра физической и коллоидной химии,
ул. Дворянская, 2, Одесса, 65082, Украина, E-mail: A.Grosul-11@yandex.ua

ИНТЕНСИФИКАЦИЯ ФЛОТАЦИОННОГО ИЗВЛЕЧЕНИЯ НЕИОНОГЕННЫХ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ

Изучены закономерности флотационного извлечения неионогенных ПАВ (НПАВ) с помощью добавок полиэтиленгликоля (ПЭГ) и неорганических солей. Определены параметры мицеллообразования и адсорбции на границе раздела фаз раствор–воздух Твина-21, ПЭГ и их смеси. Предложен механизм взаимодействия и образования адсорбционных слоев в системе Твин-21 – ПЭГ. Определены оптимальные условия проведения процесса флотационного извлечения НПАВ (природа НПАВ, состав раствора, значение рН среды).

Ключевые слова: флотация, поверхностно-активное вещество, полиэтиленгликоль, гексацианоферрат (III) калия, гексацианоферрат (II) калия.

Рост производства и расширение областей применения поверхностно-активных веществ, относящихся к классу НПАВ [1] приводит к увеличению их содержания в сточных водах [2]. Актуальность создания экологически и экономически приемлемых технологий очистки воды от НПАВ обусловлена их низкой биологической разлагаемостью с образованием веществ, токсичных для окружающей среды [3]. К одним из наиболее эффективных методов извлечения ПАВ относятся флотационные методы [4], способные обеспечить необходимую степень очистки воды.

Данная работа посвящена выяснению возможности интенсификации флотационного извлечения НПАВ с помощью применения реагентов различной природы.

Объектами исследования служили НПАВ: Твин-21 (монолаурат полиоксиэтиленсорбитана со средним числом оксиэтильных групп (ОЭ) – 4, $\bar{M}_r = 552,0$ г/моль), ОП-7 (моноалкилфениловый эфир полиэтиленгликоля, $\bar{M}_r = 506$ г/моль) и ОС-20 (смесь моноалкиловых эфиров полиэтиленгликоля на основе первичных жирных спиртов, $\bar{M}_r = 1122$ г/моль). Растворы НПАВ готовили без дополнительной очистки из препаратов фирмы Acros Organics марки ч.д.а. на бидистиллированной воде.

Выбор в качестве реагента ПЭГ был обусловлен использованием последнего при получении ряда НПАВ и нахождением одновременно с ними в технологичных растворах [5], а гексацианоферратов (III, II) калия ($K_3[Fe(CN)_6]$, $K_4[Fe(CN)_6]$) – относительной доступностью и хорошей флотируемостью образующихся осадков [6].

Флотационную обработку растворов проводили на установке, подробно описанной в работе [7]. Анализ растворов НПАВ выполняли по стандартной методике [8]. Об эффективности процесса флотационного извлечения НПАВ судили по степени (α) извлечения их из раствора и степени (β) перехода раствора в пену:

$$\alpha = \frac{C_0 - C}{C_0} \cdot 100\%, \quad (1)$$

$$\beta = \frac{V_0 - V}{V_0} \cdot 100\%, \quad (2)$$

где C_0 и C – концентрация ПАВ в растворе, а V_0 и V – объем раствора в колонке, соответственно до и после флотации.

Для получения статистически достоверных результатов каждое измерение повторяли 5-6 раз. Погрешность измерений степени флотационного извлечения НПАВ (α) при коэффициенте надежности 0,95 не превышала 5%.

Поверхностное натяжение водных растворов Твина-21, а также растворов, содержащих ПЭГ, $K_3[Fe(CN)_6]$ и $K_4[Fe(CN)_6]$, определяли при комнатной температуре по методу Вильгельми [9].

Проведенные исследования показали, что введение ПЭГ в растворы Твина-21, ОП-7 и ОС-20 увеличивает степень их флотационного извлечения на 15-25 % (рис. 1). При изменении количества введенного ПЭГ степень флотационного извлечения исследуемых НПАВ сначала уменьшается, затем увеличивается, достигая максимума при расходе 1 мг ПЭГ на 1 мг НПАВ, после чего вновь уменьшается. Увеличение содержания ПЭГ в растворе НПАВ приводит к структурным изменениям образующихся ассоциатов, способных адсорбироваться пузырьками воздуха и выноситься ими на поверхность раствора. Уменьшение степени флотационного извлечения НПАВ при добавлении большого количества ПЭГ связано, очевидно, с одной стороны с конкуренцией за поверхность раздела фаз жидкость – газ между НПАВ и ПЭГ, а с другой – укрупнением, гидрофобизацией и резким снижением поверхностной активности образующихся ассоциатов.

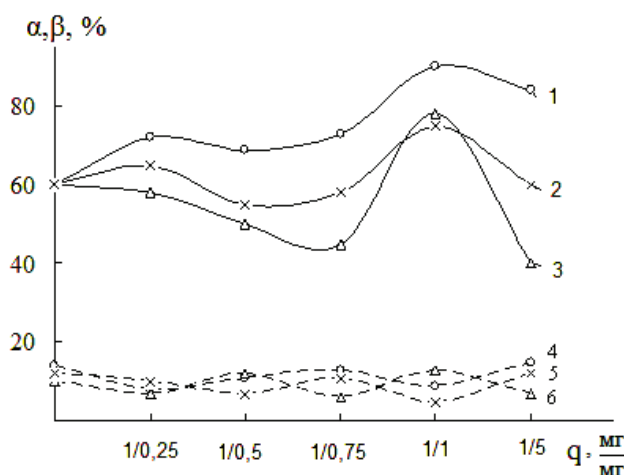


Рис. 1. Влияние добавок ($q, \frac{\text{мг ПАВ}}{\text{мг ПЭГ}}$) ПЭГ на степень (α) флотационного извлечения (сплошные кривые) Твина-21 (1), ОС-20 (2), ОП-7 (3) и степень (β) перехода (пунктирные кривые) раствора Твина-21 (4), ОС-20 (5), ОП-7 (6) в пену.

Полученная информация при анализе изотерм поверхностного натяжения индивидуальных растворов Твина-21, ПЭГ и их смеси (рис. 2) указывает на увеличение числа адсорбирующихся на межфазной поверхности молекул Твина-21 по сравнению с раствором чистого ПАВ и образование смешанных адсорбционных слоев на границе раздела фаз раствор ПАВ – воздух (рис.3).

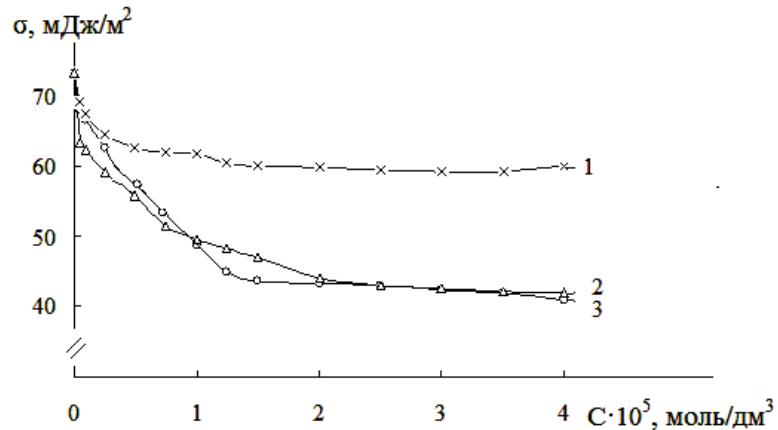


Рис. 2. Изотермы поверхностного натяжения растворов ПЭГ (1), Твина-21 (3), Твина-21 в присутствии ПЭГ при мольном соотношении (n) Твин-21:ПЭГ, равном 3:1 (2).

Поверхностная активность, определенная по формуле:

$$g = - (d\sigma/dC)_{C \rightarrow 0} \quad (3)$$

увеличивается на 8 %, возрастает и величина адсорбции, рассчитанная по уравнению Гиббса:

$$\Gamma = - \frac{C}{RT} \cdot \frac{d\sigma}{dC}, \quad (4)$$

где Γ – адсорбция ПАВ; C – концентрация ПАВ в объеме раствора; σ – поверхностное натяжение исследуемых водных растворов; R – универсальная газовая постоянная; T – абсолютная температура.

Одновременно происходит снижение значения площади, приходящейся на частицу в адсорбционном слое:

$$S_{\min} = 1/(N_A \cdot \Gamma_{\rightarrow \infty}), \quad (5)$$

где N_A – число Авогадро; $\Gamma_{\rightarrow \infty}$ – величина адсорбции при концентрации, достаточно близкой к насыщению (табл. 1).

Полученные значения площади, приходящейся на частицу в поверхностном слое, позволили схематически изобразить ориентацию частиц на границе раздела фаз (рис.3).

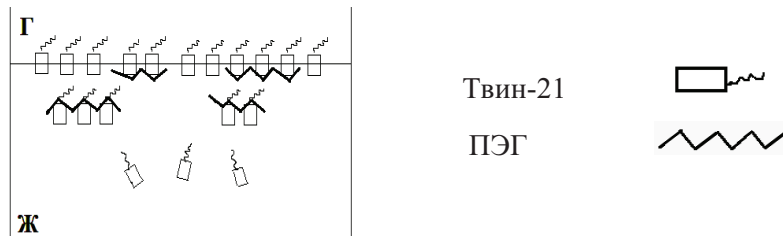


Рис. 3. Схематическое изображение взаимодействия между Твином-21 и ПЭГ в объеме раствора и на поверхности (Твин-21: ПЭГ 2-3:1).

Наиболее вероятный механизм взаимодействия Твина-21 и ПЭГ заключается в равномерном распределении молекул Твина-21 по цепи ПЭГ. Другими словами ПЭГ можно рассматривать как «адсорбент» без выраженной межфазной границы, который связывает либо индивидуальные молекулы ПАВ, либо их мицеллы за счет водородных связей и гидрофобных взаимодействий [10].

Изменение свободной энергии Гиббса адсорбции Твина-21 из растворов, содержащих ПЭГ на границе раздела фаз раствор – воздух (ΔG_{ads}^0), рассчитанное по уравнению Лэнгмюра, характеризующего выигрыш энергии от перехода молекул ПАВ из объема раствора на его поверхность

$$\Delta G_{ads} = -RT \ln \frac{\Gamma}{\delta \cdot c}, \quad (6)$$

где δ – толщина поверхностного слоя ПАВ, равная в первом приближении $1 \cdot 10^{-9}$ м [9], достаточно велико (табл. 1). При расчетах по уравнению (6) за стандартное принимали такое состояние, при котором активность (концентрация) ПАВ, как в объеме раствора, так и в поверхностном слое равнялась 1 моль/дм³. Полученные значения (ΔG_{ads}) экстраполировали к нулевой концентрации ПАВ, т.е. к идеальному раствору.

Таблица 1

Параметры мицеллообразования и адсорбции на границе раздела фаз раствор–воздух Твина-21, ПЭГ и их смеси

$n,$ $\frac{\text{Твин-21}}{\text{ПЭГ}}$	$g,$ $\frac{\text{Дж} \cdot \text{м}}{\text{моль}}$	$S_{\min}, \text{Å}^2$	$-\Delta G_{ads}^0, \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$	$-\Delta G_{mic}^0, \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$	$\text{ККМ} \cdot 10^4,$ $\frac{\text{моль}}{\text{дм}^3}$
1:0	28,9	31	33,9	22,4	1,0
3:1	31,3	28	36,6	26,8	0,16
0:1	19,2	72	31,0	22,9	0,8

Введение в растворы ПЭГ заметно сказывается и на поведении Твина-21 в объеме раствора. Величина критической концентрации мицеллообразования (ККМ) Твина-21 снижается в ~10 раз, что указывает на «облегчение» процесса мицеллообразования в присутствии ПЭГ.

Сравнение величин стандартной свободной энергии Гиббса мицеллообразования ($\Delta G_{миц}^0$), рассчитанных по уравнению [11]

$$\Delta G_{миц}^0 = RT \ln KKM. \quad (7)$$

и адсорбции на границе раздела фаз раствор ПАВ – воздух ($\Delta G_{адс}^0$) для системы Твина-21 – ПЭГ показало, что адсорбция является более термодинамически выгодным процессом, а упаковка частиц в мицелле менее плотная, по сравнению с упаковкой в смешанном адсорбционном слое.

Экспериментальные исследования влияния pH раствора на флотационное извлечение показывают, что при добавлении в растворы ОП-7 ПЭГ расширяется область оптимальных значений pH от 4 до 10. Это связано с образованием менее гидратированных, хорошо флотирующихся поверхностно-активных ассоциатов при взаимодействии ПЭГ с полиоксониевыми соединениями, входящими в состав ОП-7 (рис. 4). Введение ПЭГ в растворы Твина-21 увеличивает степень извлечения последнего, но существенно не изменяет область оптимальных значений pH.

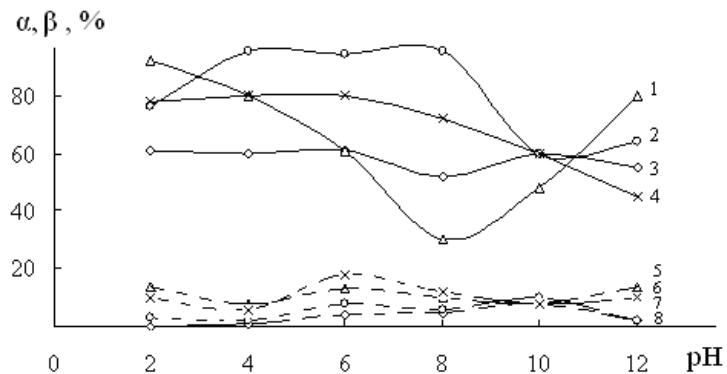


Рис. 4. Влияние концентрации ионов водорода (pH) на степень (α) флотационного извлечения Твина-21 и ОП-7 из растворов содержащих (2 и 4 соответственно), и не содержащих ПЭГ (3 и 1), и на степень (β) перехода растворов Твина-21 и ОП-7 содержащих (7 и 6), и не содержащих ПЭГ (5 и 8) в пену.

Исследования, посвященные флотационному извлечению катионных ПАВ (КПАВ) [6] позволили предвидеть возможность использования гексацианоферратов (II, III) калия, которые находятся в сточных водах предприятий текстильной и химической промышленности [12], в качестве неорганических осадителей НПАВ.

Проведенные исследования показали, что растворимость (ККМ) продуктов взаимодействия Твина-21 с гексацианоферратами (II, III) калия не зависит от заряда аниона и в 20 раз меньше растворимости Твина-21 (табл. 2).

Добавки гексацианоферратов (II, III) калия повышают степень флотационного извлечения как индивидуального Твина-21, так и технических ПАВ – ОС-20 и ОП-7 (табл. 3). Объем пенного продукта не превышает 3-5 % объема раствора, подвергаемого флотационной обработке. Степень флотационного извлечения НПАВ достигает своего максимального значения (92-94 %) при расходе гексацианоферрата калия (II) в количестве 0,5 мг на 1 мг технического НПАВ (ОП-7, ОС-20) и в количестве 0,65 мг на 1 мг индивидуального НПАВ (Твина-21).

Таблиця 2

Связь растворимости (ККМ) продуктов взаимодействия Твина-21 с гексацианоферратами (II, III) калия и степенью (α) их флотационного извлечения

	ККМ, моль/дм ³	α , % эксп.	γ , % расч.
Твин-21	$1 \cdot 10^{-4}$	60	-
Твин-21+K ₃ [Fe(CN) ₆]	$0,5 \cdot 10^{-5}$	96	92
Твин-21+K ₄ [Fe(CN) ₆]	$0,5 \cdot 10^{-5}$	92	89

При использовании в качестве реагента гексацианоферрата калия (III) его оптимальный расход, при котором достигается наибольшее извлечение исследуемых как индивидуальных, так и технических НПАВ составляет 0,65 мг на 1 мг НПАВ. При степени флотационного извлечения НПАВ $\alpha = 90-96\%$ их остаточная концентрация в отработанных растворах соответствует нормам их сбрасывания в городскую канализацию ($ПДК_{\text{вода}} = 0,1 \text{ мг/дм}^3$).

Таблиця 3

Влияние расхода K₃[Fe(CN)₆] и K₄[Fe(CN)₆] на степень флотационного извлечения НПАВ

		Исходная концентрация НПАВ – 100 мг/дм ³											
		Значения pH раствора – 5,6											
		q K ₃ [Fe(CN) ₆] мг на 1 мг НПАВ						q K ₄ [Fe(CN) ₆] мг на 1 мг НПАВ					
		0	0,1	0,5	0,65	1	6,5	0	0,1	0,5	0,65	1	6,5
степень извлече- ния α , %	Твин-21	60	88	91	96	96	92	60	85	88	94	92	90
	ОП-7	60	77	86	93	92	89	60	79	92	86	93	90
	ОС-20	60	74	84	90	76	88	60	70	92	80	87	77

Кривые, показывающие влияние расхода осадителя на степень флотационного извлечения Твина-21 коррелируют с кривыми зависимости поверхностного натяжения от концентрации раствора (рис. 5).

Значения α , найденные экспериментально и рассчитанные теоретически по уравнению [13]

$$\gamma = 1 - \frac{nS}{C_0} \cdot 100\% , \quad (8)$$

где S – растворимость (ККМ); C_0 – исходная концентрация Твина-21 ($1,87 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³); n – коэффициент, равный 3 при использовании гексацианоферрата калия (III) или 4 при использовании гексацианоферрата калия (II), велики и достаточно близки (табл. 2).

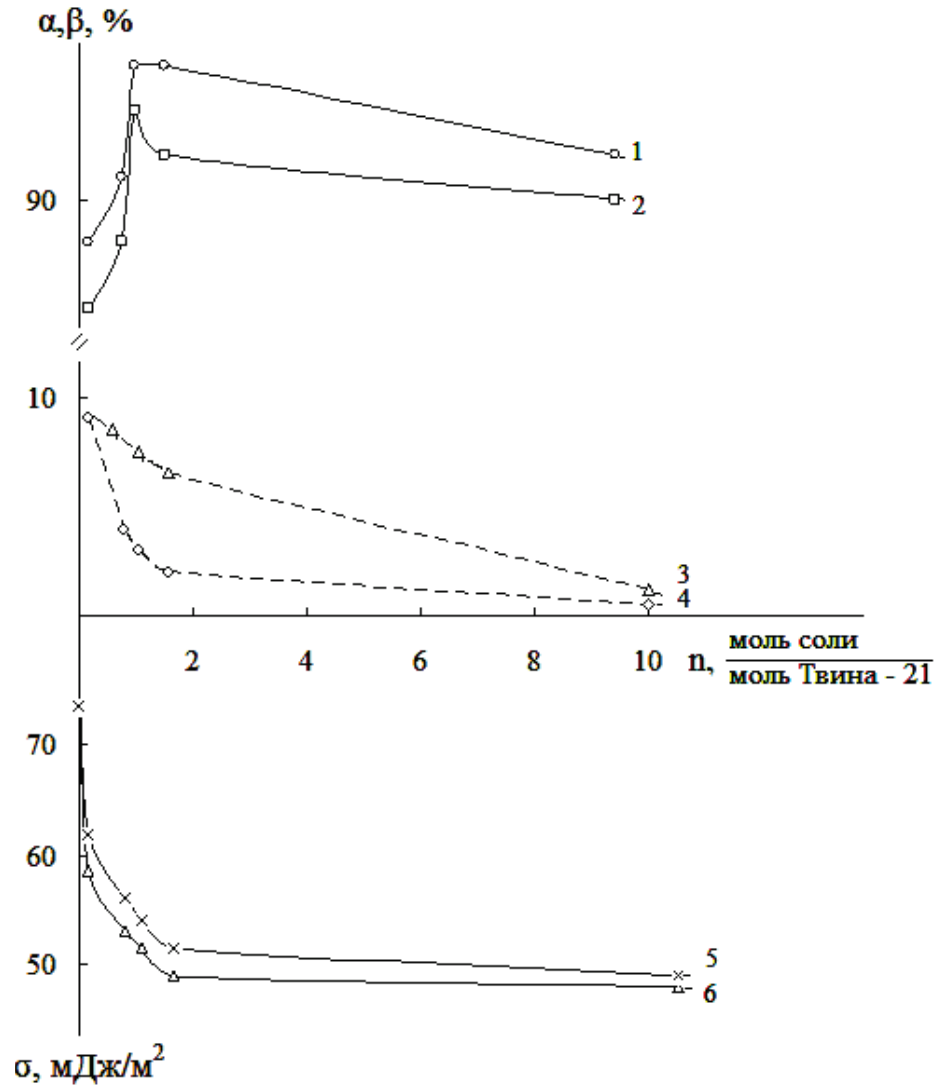


Рис. 5. Влияние расхода (п) $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ и $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ на: а – степень (α) флотационного извлечения Твина-21 (1,2) и степень (β) перехода раствора в пену (3,4); б – поверхностное натяжение (σ) раствора (5,6), соответственно.

Таким образом, установлено, что введение в водные растворы НП АВ небольших количеств ПЭГ и гексацианоферратов (II, III) калия (0,5–1 мг реагента на 1 мг ПАВ) интенсифицирует процесс их флотационного извлечения. Отображено влияние ПЭГ на коллоидно-химические свойства НП АВ, а именно на ККМ, поверхностную активность и структуру адсорбционных слоев Твина-21, формирующихся в разбавленных водных растворах, что позволяет предсказывать и

контролировать флотационную активность в системах НП АВ- высокомолекулярное ПАВ и имеет значение для технологий, связанных с очисткой технологичных многокомпонентных растворов.

Литература

1. Когановский А.М., Клименко Н.А. Физико-химические основы извлечения ПАВ из водных растворов и сточных вод. – К.: Наук. думка, 1978. – 176 с.
2. Болдин А.А. Химическое загрязнение природных вод // Мир химии. 2004. – № 9. – С. 23.
3. Клименко Н.А., Стародуб Н.Ф., Невинная Л.В. Влияние продуктов деструкции неионогенных ПАВ на токсичность их водных растворов и эффективность биофильтрации на активном угле // Химия и технология воды – 2007. – Т. 29, № 3. – С. 207 – 225.
4. Стрельцова О.О. Фізико-хімічні основи флотаційного виділення іоногенних поверхнево-активних речовин із водних розчинів і стічних вод. – Одеса: Астропринт, 1997. – 140 с.
5. Шенфельд Н. Поверхностно-активные вещества на основе оксида этилена. / Под ред. Н.Н. Лебедева. Изд. 2-е. – М.: Химия, 1982. – 752 с.
6. Флотационное выделение катионных ПАВ, предварительно осажденных ферри- и ферроцианидом калия / Скрылев Л.Д., Стрельцова Е.А., Скрылева Т.Л., Солдаткина Л.М. // Химия и технология воды. – 1995. – Т. 17, № 4. – С. 347–352.
7. Скрылев Л.Д., Стрельцова Е.А., Тымчук А.Ф. / Изв. вузов. химия и хим.технология. – 1993. – Т. 36, вып.7. – С.40–46.
8. Штыков С.Н., Сумина Е.Г., Чернова Р.К., Лемешкина Н.В. Новый экспрессный метод раздельного определения неиононных и анионных поверхностно-активных веществ в сточных водах // Журн. аналит. химии – 1985 – Т.11, № 5. – С. 907- 910.
9. Абрамзон А.А., Зайченко Л.П., Файнгольд С.И. Поверхностно-активные вещества. Синтез, анализ, свойства, применение: Учеб. пособие для вузов. – Л.: Химия, 1988. – 200 с.
10. Задымова М.Н., Ямпольская Г.П., Филатова Л.Ю. Взаимодействие бычьего сывороточного альбумина с неионогенным Твин-80 в водных растворах: комплексообразование и ассоциация // Коллоидн. журн. – 2006. –Т. 68, № 2. – С. 187–197.
11. Шинода К., Накагава Т., Тамамуси Б., Исемура Т. Коллоидные поверхностно-активные вещества. – М.: Мир, 1966. – 319 с.
12. Химия ферроцианидов / Под ред. И.В. Тананаева, Г.Б. Сейфера, Ю.Я. Харитоновна и др. – М.: Наука, 1971. – 320 с.
13. Стрельцова О.О., Воловач О.В. Вилучення броміду цетилпіридинію методом осаджувальної флотації // Укр. хім. журн. – 2001. –Т. 67, № 8. – С. 89–93.

Стаття надійшла до редакції 03.09.12