

УДК 544.77:622.765.061

О. О. Стрельцова¹, О. О. Хромишева²

¹Одеський національний університет імені І. І. Мечникова,
кафедра фізичної та колоїдної хімії,
вул. Дворянська, 2, Одеса, 65082, Україна

²Мелітопольський державний педагогічний університет,
кафедра неорганічної хімії та методики викладання хімії,
вул. Леніна, 2, м. Мелітополь, 72312, Україна

ВИЛУЧЕННЯ ІОНОГЕННИХ ПАР ІЗ ВОДНИХ РОЗЧИНІВ МЕТОДОМ ОСАДЖУВАЛЬНОЇ ТА СОРБЦІЙНОЇ МІКРОФЛОТАЦІЇ

Встановлені колоїдно-хімічні закономірності вилучення іоногенних ПАР із водних розчинів методами осаджувальної та сорбційної мікрофлотації в порівнянні з методом пінного фракціонування та розроблені ефективні способи очищення техногенних розчинів, що містять ПАР. Експериментально підтверджена можливість інтенсифікації процесу флотаційного вилучення ПАР (хлориди алкіламонію та алкілпіридинію, ГПХ-3а, цетазол, піназолін, ДДСН і сульфонол НП-3) шляхом введення в їхні розчини неорганічних осаджувачів (калій гексаціаноферат(III, II) або сорбентів (калій-манган гексаціаноферат(II), н-октадекан, силіцій оксид, ферум(III) гідроксид та алюміній гідроксид). Термодинамічно обґрунтовано використання алкілсульфатів натрію в якості ефективних осаджувачів та одночасно флотаційних збирачів досліджуваних катіонних ПАР. Встановлено закономірності адсорбції іоногенних ПАР на межі розділу фаз розчин ПАР – тверде тіло.

Ключові слова: мікрофлотація, адсорбція, поверхнево-активна речовина (ПАР), осаджувач, сублат, сорбент, очищення стічних вод.

Викиди промислових стічних вод, забруднених поверхнево-активними речовинами (ПАР), які складають значну частину токсичних витоків, призвели до критичного стану поверхневих джерел води в Україні, що формувався протягом тривалого періоду через нехтування об'єктивними законами розвитку і відтворення природно-ресурсного комплексу України [1, 2]. Потрапляючи у водойми, найбільш розповсюджені ПАР перешкоджають процесам біологічного окиснення і запобігають їхньому самоочищенню [3, 4]. В результаті погіршуються санітарно-хімічні показники якості води: збільшується сухий залишок, зростає споживання кисню. Крім того, вода набуває неприємного присмаку та запаху, якщо в ній присутні ПАР. Так, достатньо 0,3–0,4 мг/дм³ ПАР, щоб у річній воді відчувався гіркий присмак [2, 5, 6]. Останнім часом спостерігається тенденція до появи нових синтетичних ПАР, а також сумішей на їхній основі, які використовуються в промисловості. За існуючими міжнародними нормами багато з них віднесено до третього та четвертого класів небезпеки і тому вміст ПАР у відкритих водоймах та стічних водах, які надходять на біологічне очищення, регламентується [1, 5]. Виникає необхідність в удосконаленні існуючих та розробці нових методів очищення стічних вод від ПАР [7–9]. Особливої уваги заслуговують флотаційні методи, які відрізняються простотою, економічністю, великою продуктивністю і можуть бути використані в комплексі з іншими фізико-хімічними методами очищення: або вилучати основну масу ПАР з подальшим доочищенням, або

вирішувати зворотну задачу – використовувати флотацію для доочищення стічних вод від ПАР. Незважаючи на те, що останнім часом багато досліджень було присвячено флотаційним методам очищення стічних вод і техногенних розчинів від ПАР актуальною залишається проблема вибору найефективнішого методу в конкретних умовах виробництва [7–10].

Аналіз колоїдно-хімічних та фізико-хімічних закономірностей флотаційного вилучення ПАР, проведений за даними, які є в науковій та технічній літературі, дозволив авторам зробити припущення, що концентрування іоногенних ПАР в пінному продукті може бути збільшено при переході від пінного фракціонування до осаджувальної або сорбційної мікрофлотації [11–13].

Метою роботи було визначення колоїдно-хімічних закономірностей вилучення іоногенних ПАР із водних розчинів методами осаджувальної та сорбційної мікрофлотації в порівнянні з методом пінного фракціонування та розробка, на базі одержаних даних, ефективних способів очищення техногенних розчинів, що містять ПАР.

Матеріали і методика експерименту

В якості іоногенних ПАР використовували водні розчини: хлориди алкілпіридинію (ХАП), хлориди алкіламонію (ХАА), які містять у своєму складі від 8 до 18 атомів Карбону, а також ГПХ-3а – суміш хлоридів моноалкіламонію загальною формулою $[C_nH_{2n+1}NH_3]Cl$, де $n = 12–18$; цетазол – бромід N-алкілпіридинію, загальною формулою $[C_nH_{2n+1}NC_3H_3]Br$, де $n = 16–20$, піназолін – суміш імідозалінів з домішками аміноамідів з алкільним радикалом $n = 17–20$, загальною формулою $C_nH_{2n+1}CN(CH_2)_2NR$, де $R=H$ або $(C_2H_5NH)_x C_2H_5NH_2$, $x = 1–4$, додецилсульфат натрію $C_{12}H_{25}OSO_3Na$; сульфонол НП-3 загальною формулою $C_nH_{2n+1}C_6H_4OSO_3Na$, де $n = 10–14$. Частина досліджень проводилася на стічних водах Мелітопольського заводу тракторних гідроагрегатів (МЗТГ), Мелітопольського олійноекстракційного заводу (МОЕЗ) та Мелітопольського заводу лаків і фарб.

Для осадження ПАР використовували алкілсульфати натрію (АСН), які містять у своєму складі від 8 до 16 атомів Карбону. В якості сорбентів (флотаційних носіїв) ПАР застосовували калій-манган гексаціаноферат(II), *n*-октадекан, силіцій оксид, ферум(III) гідроксид та алюміній гідроксид.

Флотаційну обробку розчинів ПАР здійснювали на установці, основним елементом якої була скляна колона висотою 0,140 м і діаметром 0,045 м. Дном колони і водночас диспергатором повітря, слугувала скляна пориста пластинка. Повітря в колону подавали зі швидкістю $(2,5–5,8) \cdot 10^{-7} \text{ м}^3/\text{с}$. Об'єм розчину ПАР, який заливали у колону, дорівнював $3 \cdot 10^{-2} \text{ дм}^3$.

Ефективність процесу флотаційного вилучення ПАР оцінювали за ступенем їхнього вилучення з розчину (α) та ступенем переходу розчину (β) у піну

$$\alpha = \left[(c_p^0 - c_p) / c_p^0 \right] \cdot 100\%, \quad (1)$$

$$\beta = \left[(V_p^0 - V_p) / V_p^0 \right] \cdot 100\%, \quad (2)$$

де c_p^0 і c_p – концентрація ПАР в розчині, відповідно до та після флотації, а V_p^0 і V_p – об'єм розчину в колонці, відповідно до та після флотації.

Спінювання розчинів ПАР і знаходження швидкості синерезису піни здійснювали в скляному циліндрі висотою 0,220 м і діаметром 0,0285 м при температурі 20°C та часу піноутворення (струшування розчину) 180 с.

Досліди з адсорбції ПАР на межі розділу фаз розчин ПАР – тверде тіло проводили у скляній колбі ємністю 0,1 дм³, яка містила 5·10⁻² дм³ водного розчину ПАР, до якого додавали дану кількість сорбенту. Вміст колби струшували протягом часу, необхідного для встановлення адсорбційної рівноваги, центрифугували на лабораторній центрифугі типу ЦЛС-3. Розчин після центрифугування відокремлювали від осаду і аналізували на вміст ПАР. Величину адсорбції ПАР обчислювали за зміною концентрації її в розчині до і після адсорбції.

Розчинність важкорозчинних продуктів взаємодії катіонних ПАР з алкілсульфатами натрію (сублатів) визначали турбідиметричним методом [13].

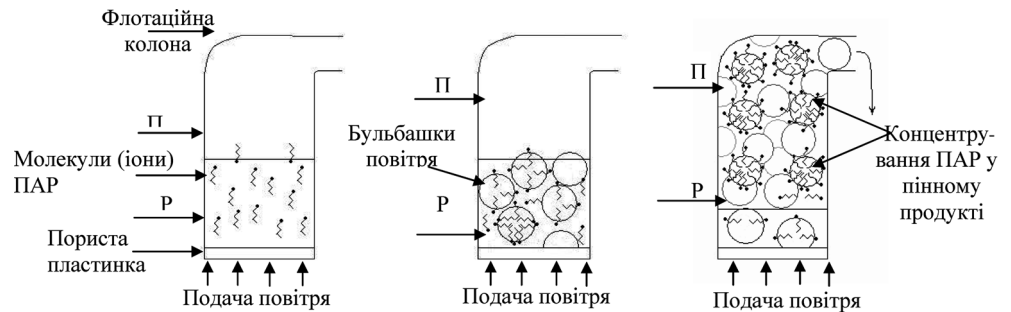
Величину рН розчинів ПАР контролювали за допомогою універсального іономіру АНІОН 4101 зі скляним електродом і змінювали додаванням розчинів HCl та NaOH з концентрацією 0,1 моль/дм³.

Результати досліджень та їх аналіз

Пінне фракціонування іоногенних поверхнево-активних речовин

Найбільш розповсюдженим у практиці є пінний спосіб вилучення ПАР, який отримав назву пінне фракціонування (рис. 1). Суть цього методу полягає у тому, що, продуваючи розчин ПАР повітрям і безперервно віддаляючи утворену піну, можна досягнути практично повного вилучення ПАР з розчину. Суттєвою особливістю пінного фракціонування є те, що воно засновано на використанні, найбільш дешевого, не потребуючого регенерації, який має практично постійний склад, сорбенту – повітря. Однак, цей метод не дозволяє досягнути високого ступеня концентрування ПАР із-за великого виносу рідкої фази. Більш перспективними процесами вилучення ПАР із розбавлених водних розчинів є процеси мікрофлотації ПАР, в складі малорозчинних сполук колоїдного та суспензійного ступеня дисперсності. Процеси вилучення ПАР у вигляді осадів колоїдного та суспензійного ступеня дисперсності включають переведення іонів або молекул ПАР у форму малорозчинних сполук в результаті реакцій хімічного осаджування (рис. 2), комплексоутворення (рис. 3) або адсорбції на твердій фазі (сорбенті – носії) (рис. 4), та послідовну флотацію дисперсних частинок. Методи осаджувальної та сорбційної мікрофлотації дозволяють інтенсифікувати процес вилучення ПАР, скоротити об'єм розчину, що переходить до піни і час перебігання процесу. Однак є суттєві недоліки: осаджувачі, які використовуються, як правило, є лабораторними реактивами і внаслідок цього, не можуть бути використані у широких масштабах; відсутність збирача-осаджувача, і внаслідок, стійкого шару піни на поверхні розчину, призводить до редисперсії частинок осаду назад до об'єму розчину. Сорбент – носій повинен вводитися до розчину у кількості достатньої для повної адсорбції ПАР і не повинен перевищувати ту кількість, яка необхідна для його повної гідрофобізації, що викликає певні труднощі при здійснюванні процесу.

Ефективність процесу флотаційного вилучення досліджуваних ПАР визначається їхньою природою і концентрацією, а також умовами проведення флотації: значенням рН середовища, тривалістю флотації, температурою, наявністю домішок [7–9, 11, 14].



Переваги методу:

- використання повітря в якості сорбенту PAR;
- високий ступінь вилучення PAR при мінімальних виробничих витратах і т. д.

Недоліки методу:

- завеликий об'єм пінного продукту, що утворюється;
- тривалість процесу флотації;
- необхідність утилізації пінного продукту і т. д.

Рис. 1. Схема процесу вилучення іоногенних PAR із водних розчинів методом пінного фракціонування



Переваги методу:

- високий ступінь вилучення іоногенних PAR;
- невеликий об'єм розчину, що перейшов до піни і т. д.

Недоліки методу:

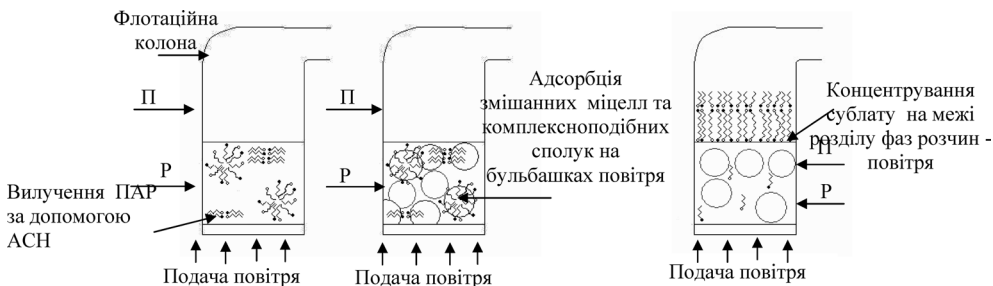
- трудність розрахунків витрат осаджувачів;
- невеликий вибір осаджувачів і т. д.

Рис. 2. Схема процесу вилучення іоногенних PAR із водних розчинів методом осаджувальної мікрофлотації з використанням неорганічних осаджувачів — гексаціанофератів(II, III калію)

PAR катіонного типу доцільно вилучати з розчинів методом пінного фракціонування в області концентрацій 5–30 мг/дм³, а аніонного — 5–150 мг/дм³. Встановлено, що при більш високих концентраціях у розчині спостерігається різке підвищення об'єму розчину, який переходить до піни і тому використання пінного фракціонування стає недоцільним [15, 16].

Область значень рН, оптимальних для пінного фракціонування досліджуваних PAR, що забезпечує їхнє максимальне вилучення, співпадає з областю, де

знижується поверхневий натяг розчинів та підвищується швидкість синерезису піни. Найбільш ефективно ПАР вилучаються з розчинів цим методом в кислих та лужних середовищах [16, 17].



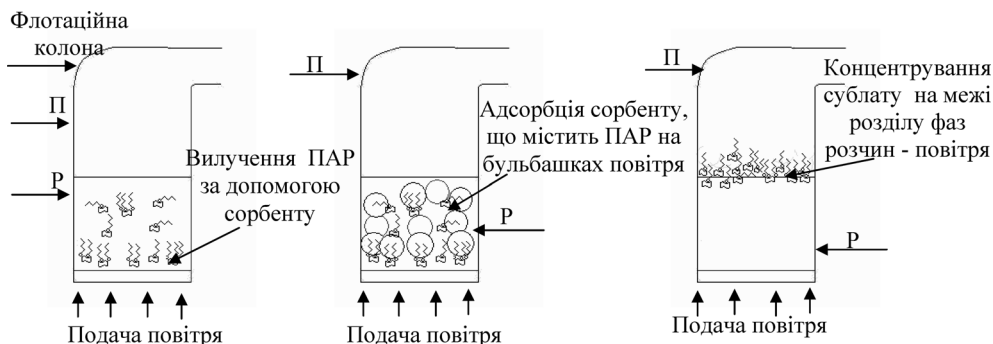
Переваги методу:

- високий ступінь вилучення іоногенних ПАР;
- невеликий об'єм розчину, що перейшов до піни і т. д.

Недоліки методу:

- трудність розрахунків витрат осаджувачів;
- невеликий вибір осаджувачів і т. д.

Рис. 3. Схема процесу вилучення іоногенних ПАР із водних розчинів методом осаджувальної мікрофлотації з використанням органічних осаджувачів — алкілсульфатів натрію



Переваги методу:

- високий ступінь вилучення іоногенних ПАР;
- невеликий об'єм розчину, що перейшов до піни і т. д.

Недоліки методу:

- трудність розрахунків витрат сорбенту;
- необхідність регенерації сорбенту.

Рис. 4. Схема процесу вилучення іоногенних ПАР із водних розчинів методом сорбційної мікрофлотації

При виборі оптимальних технологічних параметрів проведення пінного фракціонування необхідно враховувати також кінетику процесу [7, 16–18].

При незначній зміні поверхнього натягу кінетика процесу пінного фракціонування досліджуваних ПАР описується рівнянням, подібним до рівняння хімічної реакції першого порядку [15, 17]

$$\ln(a - \alpha) = \ln a - Kt, \quad (3)$$

де a – максимальна (за даних умов досліду) кількість ПАР, що переходить до піни, α – кількість ПАР, що вилучається за допомогою флотації за час t , K – константа швидкості процесу.

Константи швидкості пінного фракціонування ПАР достатньо великі (константа швидкості пінного фракціонування ГПХ-3а дорівнює $4,7 \cdot 10^{-1}$, цетазолу – $4,1 \cdot 10^{-1}$, піназоліну – $1,7 \cdot 10^{-1}$, ДДСН – $1,25 \cdot 10^{-1}$ і сульфону НП-3 – $1,17 \cdot 10^{-1}$ хв.⁻¹). Швидкість вилучення ПАР катіонного типу більша, ніж швидкість вилучення ПАР аніонного типу. Різниця існує і в швидкостях пінного фракціонування ПАР одного типу (як катіонного, так і аніонного), яка залежить від їхньої хімічної будови. Час флотаційної обробки, необхідний для повного вилучення ГПХ-3а (97,0%) і цетазолу (87,0%), складає 10 хв., піназоліну (92%) – 15 хв., ДДСН (87,0%) – 35 хв., сульфону НП-3 (60,0%) – 40 хв. при швидкості подачі повітря $1,0 \cdot 10^{-6}$ м³/с [15–17].

Підвищення температури від 20 до 50°С збільшує ступінь вилучення ПАР α і ступінь переходу розчину β в піну. Це є наслідком тому, що зі зростанням температури поверхневий натяг на межі розділу фаз розчин – газ зменшується [19], швидкість синерезису піни зростає [20, 21]. Суттєву роль відіграє і підвищення рухомості розчинених ПАР, що прискорює їхню адсорбцію на поверхні бульбашок повітря.

Міцність поверхневих шарів піни, а отже і ефективність процесу флотаційного вилучення ПАР, була підвищена введенням у розчини ПАР електролітів. Введення в розчини катіонних ПАР солей KCl, K₂SO₄, K₃PO₄, K₃[Fe(CN)₆] та K₄[Fe(CN)₆] з концентрацією $5 \cdot 10^{-3}$ – $5 \cdot 10^{-2}$ моль/дм³ підвищує ступінь вилучення ПАР на 5–20%, а в розчини аніонних ПАР солей KCl, NaCl, MgCl₂, CaCl₂ з концентрацією $1 \cdot 10^{-4}$ – $1 \cdot 10^{-2}$ моль/дм³ підвищує ступінь вилучення ПАР на 5–30%. Зі зростанням в розчинах ПАР концентрації електролітів ступінь їх флотаційного вилучення підвищується [15–18].

Встановлені закономірності було використано при проведенні дослідів з вилучення іоногенних ПАР з модельних розчинів, які містять суміш електролітів NaCl і Na₂SO₄ з концентрацією від 50 до 1000 мг/дм³ (такі кількості електролітів знаходяться у стічних водах текстильних, шкіряних та інших підприємств). З хлоридно-сульфатних розчинів можна вилучати до 98% ГПХ-3а, до 95% цетазолу, до 90% піназоліну та до 85% ДДСН і сульфону НП-3 при тривалості флотаційної обробки не більше 10 хв.

Хоча пінне фракціонування (безреагентна флотація) істотно знижує вміст ПАР у розчині, але не забезпечує необхідних показників якості очищеної води та ще й об'єм розчину, що переходить до піни, завеликий.

Режим роботи флотаційних установок, що використовують для очищення стічних вод промислових підприємств, забруднених ПАР, безпосередньо пов'язано з процесом зневоднення (синерезису) пін та досі є мало вивченим із-за відсутності даних про швидкість синерезису пін розчинів ПАР, які використовуються у промисловості [22, 23]. Досліди показали, що величина $\tau_{1/2}$ – час витікання з піни половини рідини, яка характеризує швидкість синерезису піни, не перевищує 30 с і залежить від природи ПАР та концентрації розчину [20, 21]. Стійкість піни, яка утворюється розчинами аніонних ПАР, більше стійкості піни катіонних ПАР. Збільшення концентрації розчинів як катіонних, так і аніонних ПАР, а також зниження температури розчину супроводжується зменшенням швидкості синерезису утвореної піни. Зіставлення закономірностей синерези-

су піни досліджуваних катіонних і аніонних ПАР (50–500 мг/дм³) показало, що максимальна швидкість синерезису піни катіонних ПАР спостерігається у кислому середовищі при рН 2 та лужному – при рН 10, а для розчинів аніонних ПАР – в кислому середовищі при рН 2. Введення в розчин неорганічних речовин (калій-манган гексаціаноферат(II), ферум(III) гідроксид) суттєво збільшує швидкість синерезису піни. Швидкість синерезису пін розчинів катіонних ПАР зростає у 2 рази, аніонних – 1,5 разів [20, 21].

Осаджувальна мікрофлотація поверхнево-активних речовин

Одним з можливих шляхів підвищення ефективності флотації іоногенних ПАР є використання методу осаджувальної мікрофлотації, коли ПАР за допомогою спеціально підібраних осаджувачів переходять до складу важкорозчинних гідрофобних сполук – осадів, та флотуються [24, 25].

Введення неорганічних осаджувачів ($K_3[Fe(CN)_6]$ і $K_4[Fe(CN)_6]$) до розчинів ГПХ-3а, цетазолу і піназоліну інтенсифікує процес флотаційного вилучення катіонних ПАР, суттєво зменшує об'єм пінного концентрату, що не перевищує 5–7% об'єму розчину, який флотують [16–18]. Це зв'язано з тим, що адсорбційна ємність бульбашок повітря по відношенню до частинок осаду, що містить ПАР, значно більша, чим до молекул ПАР [24]. Переведення ПАР до складу важкорозчинної сполуки (сублату), що добре флотується, та її подальша флотація спрощує процес вилучення невеликої кількості ПАР (концентрація ПАР до критичної концентрації міцелоутворення (ККМ)) з великих об'ємів водних розчинів. Перевагами такого способу вилучення ПАР є відносно низька вартість неорганічних осаджувачів, їхня широка доступність та легкість підбору. Так, при флотації катіонних ПАР в якості неорганічних осаджувачів слід використовувати електроліти, які дисоціюють з утворенням високозаряджених аніонів, а при флотації аніонних – з утворенням високозаряджених катіонів [26].

В роботі проаналізовано процес флотаційного вилучення хлориду гексадецилпіридинію та цетазолу попередньо осаджених органічними осаджувачами (алкілсульфати натрію). Вибір АСН у якості осаджувачів було обумовлено їхньою доступністю, біологічною м'якістю, і як показали попередні дослідження, доброю флотуємістю [24]. Експериментально доведено, що розчинність (S) продуктів взаємодії ХГДП, цетазолу з АСН (сублатів) залежить від температури розчину, присутності у розчині електролітів та довжини вуглеводневого радикалу АСН. Розчинність сублатів мала, значно менша розчинності сполук, які утворюються при осадженні йонів алкілпіридинію неорганічними осаджувачами [27, 28].

При збільшенні температури від 20 до 40°C розчинність незначно знижується, далі, при підвищенні до 60°C, практично не змінюється. При всіх температурах з розчинів за допомогою флотації може бути вилучена та частина ПАР, яка при введенні в розчин осаджувача переходить у склад дисперсної фази утвореного колоїдного розчину.

Значення вільної енергії Гіббса розчинення ($\Delta G_{\text{розч}}^0$), розраховані за рівнянням $\Delta G_{\text{розч}}^0 = RT \ln DP$, знаходяться в межах 48,3–67,5 кДж/моль і збільшуються з підвищенням температури та довжиною вуглеводневого радикалу АСН; ентальпії ($\Delta H_{\text{розч}}^0$) – $\ln S = \Delta H_{\text{розч}}^0 / (RT) + \text{const}$, в межах – (2,1–16,6) кДж/моль; ентропії ($\Delta S_{\text{розч}}^0$) – $\Delta S_{\text{розч}}^0 = (\Delta H_{\text{розч}}^0 + \Delta G_{\text{розч}}^0) / T$, в межах – (140,2–165,3) Дж/моль·К і зменшуються при збільшенні температури. Значення величин термодинамічних

функцій викликає великий практичний інтерес тому, що величина ($\Delta G_{\text{розч}}^0$) може слугувати як надійний критерій ефективного використання осаджувача (АСН) для флотаційного вилучення катіонних ПАР.

Повнота осаджування, отож і вилучення ПАР, визначається розчинністю утворених сполук, яка залежить і від присутності електролітів у розчині [27–29]. Введення в розчини ПАР невеликих $((10-35) \cdot 10^{-4}$ моль/дм³) кількостей NaCl, Na₂SO₄, Na₃PO₄, знижує розчинність сублатів, яка залежить як від природи електроліту, так і від концентрації протиіонів (іонів Na⁺).

Залежність розчинності сублату від числа атомів n Карбону в вуглеводневому радикалі АСН описується рівнянням

$$\ln S = A - (16 + n)B \quad (4)$$

Чисельні значення коефіцієнтів A і B визначені експериментально і розраховані теоретично $A = (\Delta G_p^{0'} + \Delta G_p^{0''}) / (2RT)$, $-B = \Delta G_{\text{CH}_2}^0 / (2RT)$, (де $\Delta G_p^{0'}$, $\Delta G_p^{0''}$, внесок у вільну енергію Гіббса утворення сублату груп атомів, які утворюють полярні групи; внесок у вільну енергію утворення сублату метиленової групи), добре узгоджуються і дорівнюють, відповідно –1,84 та 0,32.

Зазначене вище дозволило припустити, що АСН можна використовувати в якості осаджувачів та одночасно флотаційних збирачів досліджуваних катіонних ПАР.

Для всіх членів гомологічного ряду АСН $|\Delta G_{\text{утв.субл}}^0| > |\Delta G_{\text{утв.збир}}^0|$, тому вони здатні до взаємодії з поверхнево-активними катіонами з утворенням сублатів, а $|\Delta G_{\text{утв.субл}}^0| > |\Delta G_{\text{адс}}^0|$ — внаслідок цього їхнє флотаційне вилучення перебігає в режимі піночної флотації.

Точка перетину прямих (рис. 5), які описують залежність вільної енергії Гіббса утворення АСН ($\Delta G_{\text{утв.збир}}^0$) і вільної енергії Гіббса адсорбції ($\Delta G_{\text{адс}}^0$) АСН від довжини вуглеводневого радикалу, яка відповідає тетрадецилсульфату натрію (n=14), співпадає з точкою максимуму на кривій залежності ступеня флотаційного вилучення ХГДП від довжини вуглеводневого радикалу АСН. Це можна пояснити, виходячи з уявлень про адсорбційно-міцелярне енергетичне співвідношення (АМЕС) ПАР ($\text{АМЕС} = \Delta G_{\text{адс}}^0 / \Delta G_{\text{міц}}^0$), відповідно якому ефективність збираючої дії АСН максимальна при АМЕС = 1. Використання методу, запропонованого в [9, 30], підтверджено проведеними нами дослідженнями.

Важливою перевагою АСН як осаджувачів та флотаційних збирачів іонів гексадецилпіридинію є те, що їх застосування дозволяє не тільки істотно збільшити ступінь вилучення іонів, але й значно розширити діапазон значень рН, які сприяють їхньому флотаційному вилученню.

Сорбційна мікрофлотація поверхнево-активних речовин

Суть процесу флотаційного вилучення ПАР методом сорбційної мікрофлотації складається з попереднього їхнього зв'язування частинками сорбенту шляхом адсорбції та наступної флотації сорбенту. Згідно нашим дослідженням вимоги, котрі пред'являються до твердих сорбентів іоногенних ПАР задовольняють калій-манган гексаціаноферат (II), n-октадекан, силіцій оксид, ферум(III) гідроксид, алюміній гідроксид. Вони швидко і повністю адсорбують досліджені ПАР з водних розчинів, добре флотуються і при флотації виносять невелику кількість розчину [24, 31].

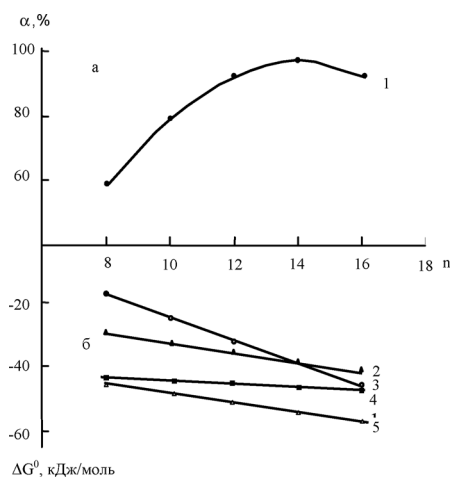


Рис. 5. Вплив числа атомів Карбону (n) в вуглеводневому радикалі АСН на: а – ступінь флотаційного вилучення (α) ХГДП (1) та б – вільну енергію Гіббса адсорбції АСН на межі розділу фаз розчин – повітря $\Delta G_{\text{адс}}^0$ (2), вільну енергію Гіббса утворення АСН $\Delta G_{\text{утв. збир}}^0$ (3), вільну енергію Гіббса адсорбції сублату на межі розділу фаз розчин – повітря $\Delta G_{\text{адс. суб}}^0$ (4) та вільну енергію Гіббса утворення сублату $\Delta G_{\text{утв. суб}}^0$ (5)

Незважаючи на велику кількість робіт [32–34], данні по адсорбції ПАР твердими та газоподібними сорбентами суперечні. Не багаточисленні й дані про термодинамічні характеристики процесу адсорбції – практично відсутні дані про вільну енергію Гіббса, як критерію адсорбційної взаємодії [35, 36].

З метою одержання основних характеристик адсорбційної взаємодії була зроблена спроба формального використання, до експериментально одержаних ізотерм адсорбції, деяких теорій адсорбції, розроблених для межі розділу фаз тверде тіло – газ. Перевірена можливість використання теорії адсорбції Ленгмюра, Хілла – де Бура, а також рівняння Фрейндліха [37, 38].

Рівняння Ленгмюра

$$c_p/A = 1/(\beta A_\infty) + c_p/A_\infty, \quad (5)$$

де A – адсорбція, яка відповідає рівноважній залишковій концентрації c_p ; A_∞ – максимальна адсорбція; β – константа, яка пов'язана з константою адсорбційної рівноваги $K = \gamma\beta S_p/S_a$ (γ – число молей розчинника в 1 кг його маси; S_a і S_p площі, які займають на поверхні сорбенту відповідно молекули речовини, адсорбованої з розчину і молекули розчинника), рівняння Фрейндліха

$$\ln A = \ln k + 1/n \ln C_p, \quad (6)$$

де k і n постійні, описують ізотерми на початкових ділянках, які відповідають мономолекулярній адсорбції (в області концентрацій $(0,2-1,4) \cdot 10^{-4}$ моль/дм³).

Рівняння Хілла – де Бура

$$\Theta/(1 - \Theta) + [\ln \Theta - \ln(1 - \Theta)] - \ln C_p = \ln K_1 - K_2 \Theta, \quad (7)$$

де $\Theta = A/A_\infty$, – ступінь заповнення поверхні сорбенту сорбатом; K_1 і K_2 – константи, що характеризують взаємодію адсорбованих іонів і молекул із поверхнею сорбенту та між собою відповідно;

описує ділянку експериментальних ізотерм, яка відповідає незначному заповненню поверхні сорбенту сорбатом ($\Theta = 0,4-0,6$).

Результати розрахунків параметрів, які характеризують адсорбцію ПАР, показали, що досліджувані системи належать до систем з підвищеною вибірковістю адсорбції ($K = (812-1665) \cdot 10^3 \text{дм}^3/\text{моль}$) (рівняння Ленгмюра) [38]. Значення n (рівняння Фрейндліха), яке характеризує ступінь асоціації молекул ПАР в адсорбційному шарі, більше за одиницю, тобто, можливо припустити, що в процесі адсорбції ПАР гідроксидами феруму (III) і алюмінію поряд з іонами та молекулами беруть участь і міцели. Величини вільної енергії Гіббса адсорбції ($\Delta G_{\text{адс}}^0$), котрі є надійним критерієм ефективності використання даного сорбенту в ролі носія ПАР, які флотуються, достатньо великі та змінюються в межах від $-33,7$ до $-35,5$ кДж/моль.

Для обґрунтування ефективності використання газоподібних сорбентів (флотація) було вивчено адсорбцію на межі розділу фаз розчин ПАР – повітря. Формування адсорбційного шару ДДСН і сульфону НП-3 на межі розділу фаз розчин ПАР – повітря супроводжується меншою зміною $\Delta G_{\text{адс}}^0$ ($-27,0-27,6$ кДж/моль), ніж на межі розділу фаз розчин ПАР – тверде тіло. Однак, доступність та дешевизна повітря сприяє проведенню адсорбційних процесів у флотаційних апаратах.

Введення сорбенту (носія) – калій-манган гексаціаноферату(II) в розчини досліджуваних катіонних ПАР (рис. 6) не тільки помітно (на 10%) підвищує ступінь їхнього вилучення α із розчинів, але й значно (на 40%) зменшує об'єм розчину, який переходить до пінної фракції. Це зумовлено тим, що введення до розчинів ПАР носія істотно збільшує швидкість синерезису піни і тим самим створює умови для переходу пінної флотації до піночної, яка є більш ефективною [9, 37].

Аналіз експериментальних досліджень показує, що у ряді випадків зі зростанням довжини вуглеводневого радикалу ПАР їх адсорбція на поверхні сорбенту спочатку збільшується, а потім зменшується [8, 24]. Причини такого впливу довжини вуглеводневого радикалу ПАР на їх адсорбцію до кінця не зрозумілі [33].

На наш погляд, сприяти поясненню спостережуваного можуть уявлення про АМЕС ПАР [39], яке є відношення вільної енергії адсорбції ($\Delta G_{\text{адс}}^0$) ПАР на поверхні твердого тіла до вільної енергії міцелоутворення ($\Delta G_{\text{міц}}^0$) ПАР у розчині. Співставлення $\Delta G_{\text{адс}}^0$ та $\Delta G_{\text{міц}}^0$ можливо, так як ці величини визначаються в однакових стандартних станах. В якості стандартного стану при розрахунках $\Delta G_{\text{адс}}^0$ було вибрано мале заповнення адсорбційного шару при малій концентрації рівноважного розчину, а при розрахунках $\Delta G_{\text{міц}}^0$ – розбавлений розчин ПАР [38].

Нами показано, що критерієм адсорбційної здатності ПАР на межі розділу фаз розчин ПАР – тверде тіло може слугувати величина АМЕС [37]. В гомологічному ряду ХАА максимальна адсорбція на поверхні твердого сорбенту спостерігається у того члена гомологічного ряду ХАА, АМЕС якого близько чи дорівнює одиниці (хлорид гексадециламонію) (рис. 7). При АМЕС < 1 (у випадку вищих гомологів ПАР) процес міцелоутворення ПАР в об'ємі розчину термодинамічно більш вигідний. Це узгоджується з результатами дослідів з флотаційного вилучення ХАА за допомогою сорбенту (носія) – тонкодиспергованого н-октадекану. Встановлено, що в гомологічному ряду ХАА краще за допомогою сорбенту флотується хлорид гексадециламонію. Зміна значення рН розчину впливає на величину їхньої адсорбції, та відповідно і на величину АМЕС ПАР.

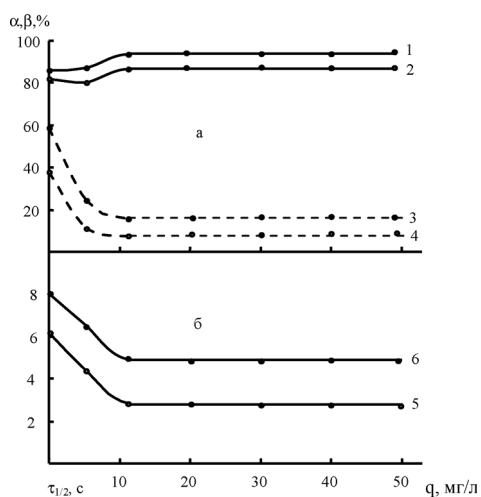


Рис. 6. Вплив домішок (q) калій-манган гексаціаноферату (II) на: а — ступінь флотаційного вилучення (α) ГПХ-3а (1), цетазолу (2) та ступінь переходу розчину до піни (β) ГПХ-3а (3), цетазолу (4); б — швидкість синерезису піни ($\tau_{1/2}$) ГПХ-3а (5), цетазолу (6)

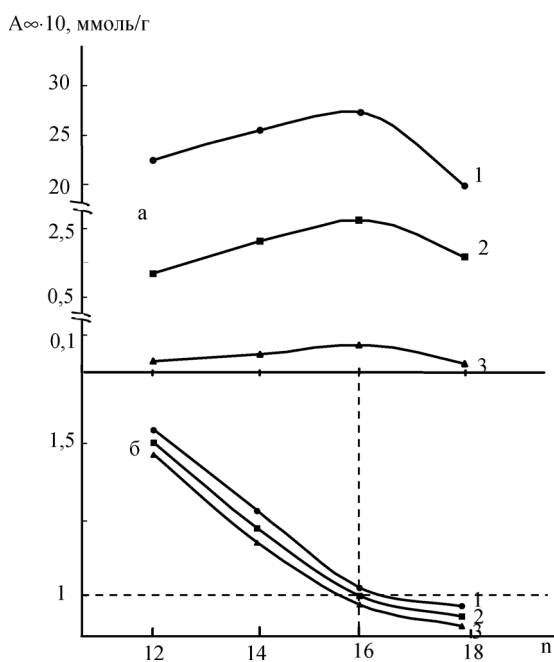


Рис. 7. Вплив числа атомів Карбону (n) в молекулі ХАА на: а — величину їхньої максимальної адсорбції (A_{∞}) на калій-манган гексаціанофераті (II) (1), n -октадекані (2), силіцій оксиді (3) і б — величину АМЕС

Використання сорбційної мікрофлотації для вилучення іоногенних ПАР із техногенних розчинів

Техногенні розчини промислових (машинобудівних, маслоекстракційних) підприємств мають непостійний кількісний та якісний склад. Вони містять органічні (жири, масла, вуглеводи, ПАР та ін.) та неорганічні (солі феруму, хрому та ін.) сполуки, які знаходяться у розчинному, колоїдному, зваженому стані [40–43]. Під впливом температури, тиску, кисню та реагентів забруднювачі можуть підлягати хімічним або фізичним змінам, можливо перебігання біологічних процесів в наслідок дії мікроорганізмів [44, 45]. При викиді в поверхневі водойми без достатнього очищення ці стічні води покривають поверхню води тонким шаром жиру, який утруднює приток свіжого повітря до води, і тим самим затримують процеси самоочищення у водоймах [46, 47].

Очищення таких техногенних розчинів є складною задачею і містить підбір реагентів, які сприяють руйнуванню стабільності систем, та пошук ефективних методів їхнього очищення [36, 40]. Простим та надійним методом очищення є флотаційний, який можна проводити як у відсутності (безреагентна флотація), так і в присутності спеціально підібраних флотореагентів (реагентна флотація) [48, 49].

Спираючись на виконані нами дослідження було запропоновано технологічну схему очищення стічних вод підприємств м. Мелітополя.

Проведені дослідження показали, що флотаційна обробка техногенних розчинів заводу тракторних гідроагрегатів і олійно-екстракційного заводу у відсутності реагентів (пінне фракціонування) дозволяє знизити вміст забруднювачів у воді, але не забезпечує необхідного очищення для скидання їх у міську каналізацію (табл. 1) [50, 51]. Тому для інтенсифікації процесу очищення були використані спеціально підібрані флотаційні реагенти (тобто, проведення процесу в режимі сорбційної мікрофлотації), одночасне введення яких дозволило знизити вміст забруднювачів і показників якості води до вимог, які висуваються в більшості міст України до стічних вод, котрі надходять на біологічне очищення (табл. 2) [52].

Використання флотореагентів (0,5 г CaCO₃ і 0,002 г ВПК-101 на 1 дм³ води, яка очищувалася) дозволяє не тільки досягти найбільшого ступеня очищення техногенних розчинів за всіма контрольованими показниками, скоротити об'єм води, що переходить у пінний продукт (до 1–2% загального об'єму очищеної води), але й підвищити швидкість флотації.

Таблиця 1

Склад стічної води МЗТГ

Показники	ПАР, мг/дм ³	ХСК, мг/дм ³	БСК, мг/дм ³	Cl ⁻ , мг/дм ³	SO ₄ ²⁻ , мг/дм ³	Cr ⁶⁺ , мг/дм ³	Fe ³⁺ , мг/дм ³	Жири, мг/дм ³	Завислі речовини, мг/дм ³
До безреагентної флотації	1,1	251,7	193,8	302,8	402,1	0,13	27,3	12,20	411,5
Після безреагентної флотації	0,8	121,5	40,0	245,4	350,8	0,05	15,0	6,0	210,0

Таблиця 2

Склад стічної води МЗТГ після реагентної флотації

Флото-Реагент	ПАР, мг/дм ³	ХСК, мг/дм ³	БСК, мг/дм ³	Cl ⁻ , мг/дм ³	SO ₄ ²⁻ , мг/дм ³	Cr ⁶⁺ , мг/дм ³	Fe ³⁺ , мг/дм ³	Жири, мг/дм ³	Завислі речовини, мг/дм ³
CaCO ₃ , 1000 мг/дм ³	0,5	102,3	48,0	215,3	329,5	0,05	5,0	3,0	160,0
ВПК-101, 5 мг/дм ³	0,45	120,4	59,0	204,0	285,0	0,04	1,5	2,5	140,0
CaCO ₃ , 500 мг/дм ³ і ВПК-101, 2 мг/дм ³	0,10	101,4	51,0	184,2	214,7	0,02	0,2	2,0	126,0

Таким чином, з'ясування колоїдно-хімічних закономірностей процесу вилучення досліджуваних ПАР показало, що їх доцільно вилучати із водних розчинів методом пінного фракціонування в кислому (катіонні і аніонні ПАР) та лужному (катіонні ПАР) середовищі при концентрації розчинів, яка не перевищує 150 мг/дм³ і при наявності електролітів (KCl, K₂SO₄, K₃PO₄, NaCl, CaCl₂, MgCl₂). Введення у розчини ПАР калій гексаціанофератів (III, II), які утворюють важкорозчинні сполуки з ПАР, інтенсифікує процес їхнього вилучення методом осаджувальної мікрофлотації (ступінь флотаційного вилучення підвищується до 90%, об'єм піни, яка переходить до розчину, зменшується до 1–5% від загального об'єму розчину, скорочується час флотації для катіонних ПАР до ~5 хв., для аніонних до ~10 хв., діапазон значень рН, сприятливих для флотаційного вилучення, розширюється).

Керуючись уперше одержаними значеннями розчинності продуктів взаємодії хлориду гексадецилпіридинію з алкілсульфатами натрію без та при наявності електролітів у розчині, дійшли висновку, що процес флотаційного вилучення катіонних ПАР із водних розчинів за допомогою органічних осаджувачів (алкілсульфати натрію) є ефективним — ступінь флотаційного вилучення хлориду гексадецилпіридинію максимальний при введенні в розчин тетрадецилсульфату натрію, АМЕС якого дорівнює одиниці.

Експериментально доведено, що введення сорбенту (калій-манган гексаціаноферату(II), ферум(III) гідроксиду, алюмінію гідроксиду) підвищує на 10–20% ступінь вилучення ПАР із розчинів, на 40% зменшує об'єм розчину, який перейшов до пінної фракції та підвищує у 2–4 рази швидкість флотаційного вилучення ПАР із водних розчинів методом сорбційної мікрофлотації.

Оцінка адсорбційної здатності ПАР на межі розділу фаз розчин ПАР – тверде тіло (флотаційний сорбент) і розчин – газ (бульбашки повітря) показала, що формування адсорбційного шару ПАР на межі розділу фаз розчин ПАР – повітря супроводжується меншими змінами вільної енергії Гіббса адсорбції ($\Delta G_{\text{адс}}^0$), ніж на межі розділу фаз розчин ПАР – флотаційний сорбент, проте це не зменшує переваги використання повітря в якості сорбенту [31].

В ході експерименту було вдосконалено флотаційний метод вилучення іоногенних ПАР з водних розчинів шляхом переходу від пінного фракціонування до осаджувальної або сорбційної мікрофлотації.

Науково обгрунтовані методи вилучення ПАВ із техногенних розчинів і стічних вод та вирішені конкретні технологічні завдання зв'язані з вилученням іоногенних ПАВ із модельних розчинів, що містять велику кількість електролітів (100–500 мг/дм³), із техногенних розчинів Мелітопольського заводу тракторних гідроагрегатів і Мелітопольського олійноекстракційного заводу [50, 51].

Література

1. ДСТУ 3812-98. Охорона довкілля та раціональне поводження з ресурсами. Контроль оперативних стічних вод очисних споруд міст і промислових підприємств: Загальні положення. – Введ. 1999.07.01. – Офіц. вид. – К.: Держстандарт України, 1999. – 6 с.
2. Державні санітарні правила і норми. “Вода питна. Гігієнічні вимоги до якості води централізованого господарсько-питного водопостачання”. – МОЗ України від 23.12.96 р. – № 333.
3. Аналитический контроль за содержанием ПАВ и сырья для них в различных объектах окружающей среды / Под ред. П.А. Петрова. – Белгород: ВНИИПАВ, 1991. – 80 с.
4. Справочное руководство по компонентному составу водостоков и сточных вод различных производств / Л. М. Климовицкая, Ю. С. Котов, Ю. Н. Почкин, Ю. М. Дедков, В. З. Лапытова. – Казань: Изд-во Казанского ун-та, 1992. – 82 с.
5. Обобщенный перечень предельно-допустимых концентраций (ПДК) и ориентировочно безопасных уровней воздействия (ОБУВ) вредных веществ для воды рыбохозяйственных водоемов / С. Н. Анисимова, Л. А. Лесников, Т. В. Минева, С. Ф. Ляшенко. – М.: ВНИРО, 1990. – 46 с.
6. Збірник офіційних текстів кодексів України. Водний кодекс України. - Львів: Інтелект-Захід, 2004. – С. 805–842.
7. Когановский А. М., Клименко Н. А. Физико-химические основы извлечения поверхностно-активных веществ из водных растворов и сточных вод. – К.: Наукова думка, 1978. – 176 с.
8. Пушкарев В. В., Трофимов Д. И. Физико-химические особенности очистки сточных вод от ПАВ. – М.: Химия, 1975. – 144 с.
9. Стрельцова О. О. Фізико-хімічні основи процесу флотажного виділення іоногенних поверхнево-активних речовин із водних розчинів та стічних вод / Одес. держ. ун-т. – Одеса: Астропринт, 1997. – 140 с.
10. Дерягин Б. В., Духин С. С., Рулев Н. Н. Микрофлотация: Водоочистка, обогащение. – М.: Химия, 1986. – 112 с.
11. Свиридов В. В. Физико-химические основы процессов микрофлотации / В. В. Свиридов, А. В. Свиридов, А. Ф. Никифоров. – Екатеринбург: ГОУ ВПО УГЛТУ: ГОУ ВПО УГТУ – УПИ, 2006. – 578 с.
12. Коагуляция, флокуляция, флотация и фильтрование в технологии водоподготовки / В. В. Гончарук, И. И. Дешко, Н. Г. Герасименко, А. А. Баран, И. М. Соломенцева, Т. З. Сотскова, Н. В. Ярошевская // Химия и технол. воды. – 1998. – Т. 20, № 1. – С. 19–32.
13. Скрылев Л. Д., Стрельцова Е. А., Скрылева Т. Л. Флотационное выделение катионных ПАВ алкилкарбоксилатами калия // Химия и технол. воды, 1998. – Т. 20, № 3. – С. 311–316.
14. Солдаткина Л. М. Коллоидно-химические основы флотационного выделения ионогенных ПАВ. Дис... канд. хим. наук.: 11.00.11. – Одесса, 1993. – 150 с.
15. Стрельцова Е. А., Хромешева Е. А. Флотационное выделение пеназолина из водных растворов и сточных вод // Вопр. химии и хим технол. – 2000. – № 1. – С. 233–235.
16. Стрельцова Е. А., Хромешева Е. А. Флотационное выделение катионных ПАВ // Химия и технол. воды. – 2000. – Т. 22, № 3. – С. 259–267.
17. Стрельцова Е. А., Хромешева Е. А. Закономерности пенного фракционирования некоторых технических ПАВ // Вісн. Одес. націон. ун-ту. Серія «Хімія». – 2001. – Т. 6, вип. 5. – С. 123–127.
18. Стрельцова Е. А., Хромешева Е. А. Флотационное выделение анионных ПАВ // Материалы международной научно-технической конференции «Современные проблемы химической технологии неорганических веществ». – Одесский госуд. политех. универ., 2001. – С. 222–225.
19. Абрамзон А. А. Поверхностно-активные вещества. Свойства и применение. – Л.: Химия, 1981. – 304 с.
20. Стрельцова Е. А., Хромешева Е. А. Синерезис пен, стабилизированных некоторыми техническими ПАВ // Труды Одес. политех. ун-та. – 2002. – вып. 1(17). – С. 194–196.

21. Стрельцова Е. А., Хромышева Е. А. Синерезис пен растворов поверхностно-активных веществ // Изв. вузов. Горный журнал, Екатеринбург. – 2002. – № 6. – С. 94–97.
22. Хаскова Т. Н., Кругляков П. М. Исследование уноса жидкости с пеной в процессах поверхностного концентрирования ПАВ и очистки сточных вод // Коллоид. ж. – 1989. – Т. 51, № 2. – С. 325–332.
23. Старостина О. И., Александрович Х. М., Коршун Э. Ф. О пенообразующей способности первичных алкилсульфатов натрия // Вес-ці АН БССР. Сер. хім. н. – 1983. – № 1. – С. 36–39.
24. Стрельцова Е. А. Фізико-хімічні основи флотаційного виділення іоногенних ПАВ: Дис... д-ра хім. наук.: 02.00.23 / Фізико-хім. ін-т. захисту навк. серед. і людини Мін-ва. освіти та НАН України. – Одеса, 1997. – 434 с.
25. Воловач О. В. Коллоидно-хімічні закономірності вилучення солей гексадецилпіридинію із водних розчинів: Дис... канд. хім. наук.: 02.00.11. – Одеса, 2006. – 135 с.
26. Скрылев Л. Д., Свиридов В. В. К вопросу об эффективности флотационного метода выделения ПАВ // Журн. прикл. химии. – 1974. – Т. 47, № 1. – С. 102–106.
27. Стрельцова Е. А., Хромышева Е. А. Влияние электролитов на растворимость алкилсульфатов гексадецилпиридиния // Труды Одес. политех. ун-та. – 2004. – вып. 2(22). – С. 265–269.
28. Флотационное выделение катионных ПАВ, предварительно осажденных ферри- и ферроцианидом калия / Л. Д. Скрылев, Е. А. Стрельцова, Т. Л. Скрылева, Л. М. Солдаткина // Изв. вузов. Химия и хім. технол. – 1996. – Т. 39, № 1–2. – С. 68–70.
29. Свиридов В. В. Физико-химические закономерности процесса флотационного выделения поверхностно-активных веществ. Дис... канд. хім. наук.: 02.00.11. – Свердловск, 1974. – 171 с.
30. Скрылев Л. Д., Сазонова В. Ф. Коллоидно-химические основы защиты окружающей среды от ионов тяжелых металлов. Ионная флотация. – К.: УМК ВО, 1992. – 215 с.
31. The Influence of the Alkylammonium Chlorides Hydrocarbon Radical Length of their Adsorption by Flotation Carriers // E. A. Streltsova, L. D. Skrylev, A. F. Tymchuk, E. A. Hromisheva // Abstract of IV Ukrainian – Polish Symposium «Theoretical and Experimental Studies of Interfacial Phenomena and Their Technological Applications». – Odessa, 2000. – P. 203–204.
32. Смолин С. К., Клименко Н. А., Тимошенко М. Н. Равновесная адсорбция ПАВ активными углями различной пористостой структуры // Химия и технол. воды. – 1991. – Т. 13, № 6. – С. 495–499.
33. Парфит Г., Рочестер К. Адсорбция из растворов на поверхности твердых тел / Пер. с англ. Б. Н. Тарасевич под ред. Парфит Г. – М.: Мир, 1986. – 488 с.
34. Федорова А. Ф., Абрамзон А. А. Уравнения адсорбции ПАВ из растворов на твердых поверхностях // Ж. прикл. химии. – 1993. – Т. 66, № 8. – С. 1776–1786.
35. Когановский А. М., Левченко Т. М., Кириченко В. А. Адсорбция растворенных веществ. – К.: Наукова думка, 1977. – 222 с.
36. Очистка и использование сточных вод в промышленном водоснабжении / А. М. Когановский, Н. А. Клименко, Т. М. Левченко и др. – М.: Химия, 1983. – 286 с.
37. Influence of the Hydrocarbon Chain Length of Alkylammonium Chlorides of their Adsorption by Flotation Carriers / E. A. Streltsova, L. D. Skrylev, A. F. Tymchuk, E. A. Hromisheva // Adsorption Science and Technology. – 2000. – Vol. 18, N 10. – P. 865–872.
38. Streltsova E. A., Hromisheva E. A., Tymchuk A. F. The Adsorption of anionic surfactants by Iron (III) and Aluminium Hydroxides // Adsorption Science and Technology. – 2002. – Vol. 20, № 8. – P. 757–765.
39. Скрылев Л. Д., Стрельцова Е. А., Скрылева Т. Л. Адсорбционно-мицеллярное энергетическое соотношение ПАВ, как критерий их пенообразующей способности // Изв. вузов. Химия и хім. технол. – 1985. – Т. 28, № 4. – С. 62–66.
40. Фізико-хімічні основи технології очищення стічних вод / А. К. Запольский, Н. А. Мішкова-Клименко, І. М. Астерлін, М. Т. Брик, П. І. Гвоздяк, Т. В. Князькова – К.: Лібра, 2000. – 552 с.
41. Фрог Б. Н., Левченко А. П. Водоподготовка: Учебн. пособие для вузов. – М.: Изд-во МГУ, 1996. – 680 с.
42. Клименко Н. А., Тимошенко М. Н. Физико-химические методы очистки промышленных сточных вод от синтетических поверхностно-активных веществ // Химия и технол. воды. – 1993. – Т. 15, № 7–8. – С. 534–566.
43. Справочное руководство по компонентному составу водосточков и сточных вод различных производств / Л. М. Климовицкая, Ю. С. Котов, Ю. Н. Почкин, Ю. М. Дедков, В. З. Лапытова. – Казань: Изд-во Казанского ун-та, 1992. – 82 с.
44. Бочаров В. В., Переуедин Ю. Ф. О взаимосвязи коллоидно-химических и гигиенических характеристик ПАВ, загрязняющих водоемы // Коллоид. ж. – 1988. – Т. 50, № 5. – С. 985–988.

45. *Возная Н. Ф.* Химия воды и микробиология: Учеб. пособие для вузов. – 2-е изд., перераб. и доп. – М.: Высш. школа, 1979. – 340 с.
46. *Матов Б. М.* Флотация в пищевой промышленности. – М.: Пищевая промышленность. – 1976. – 167 с.
47. *Березуцкий В. В., Терновська О. І., Одарюк П. В.* Дослідження очищення стічних вод від жирових забруднень // Хім. пром-вість України. – 1999. – № 3. – С. 4
48. *Кульский Л. А., Накорчевская В. Ф.* Химия воды: Физико-химические процессы обработки природных и сточных вод. – К.: Вища школа. Головное изд-во, 1983. – 240 с.
49. *Запольский А. К., Баран А. А.* Коагулянты и флокулянты в процессах очистки воды. Свойства. Получение. Применение. – Л.: Химия, Ленингр. Отд-ние, 1987. – 203 с.
50. *Стрельцова Е. А., Хромешева Е. А.* Применение флотации для очистки сточных вод маслоэкстракционных предприятий // Вісн. Одес. націон. ун-ту. Серія «Хімія». – 2004. – Т. 9, вип. 3. – С. 83–88.
51. *Стрельцова Е. А., Хромешева Е. А.* Флотационная очистка сточных вод машиностроительных предприятий // Вопросы химии и хим. технологии. – 2002. – № 5. – С. 271–274.
52. *Правила приймання стічних вод підприємств, установ і організацій в систему каналізації м. Одеси.* – Одеса, 1998. – 121 с.

Е. А. Стрельцова¹, Е. А. Хромешева²

¹Одесский национальный университет имени И. И. Мечникова, кафедра физической и коллоидной химии, ул. Дворянская, 2, Одесса, 65082, Украина,

²Мелитопольский государственный педагогический университет, кафедра неорганической химии и методики преподавания химии, 72312, Украина, г. Мелитополь, ул. Ленина, 20

ИЗВЛЕЧЕНИЕ ИОНОГЕННЫХ ПАВ ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ МЕТОДОМ ОСАДИТЕЛЬНОЙ И СОРБЦИОННОЙ МИКРОФЛОТАЦИИ

Резюме

Установлены коллоидно-химические закономерности извлечения ионогенных ПАВ из водных растворов методами осадительной и сорбционной микрофлотации в сравнении с методом пенного фракционирования и разработаны эффективные способы очистки техногенных растворов, содержащих ПАВ. Экспериментально подтверждена возможность интенсификации процесса флотационного извлечения ПАВ (хлориды алкиламмония и алкилпиридиния, ГИПХ-3а, цетазол, пеназол, ДДСН и сульфонол НП-3) путем введения в их растворы неорганических осадителей (калий гексацианоферрат(III, II)) или сорбентов (калий-манганец гексацианоферрат(II), *n*-октадекан, оксид кремния, гидроксид железа(III) и гидроксид алюминия). Термодинамически обосновано использование алкилсульфатов натрия в качестве эффективных осадителей и одновременно флотационных собирателей исследуемых ПАВ. Установлены закономерности адсорбции ионогенных ПАВ на границе раздела фаз раствор ПАВ – твердое тело

Ключевые слова: микрофлотация, адсорбция, поверхностно-активное вещество (ПАВ), осадитель, сублат, сорбент, очистка сточных вод.

E. A. Streltsova¹, E. A. Chromysheva²

¹Odessa National University of I. I. Mechnikov,
Department of Physical and Colloidal Chemistry,
2, Dvoryanskaya St, Odessa, 65082, Ukraine

²Melitopol State Pedagogical University,
Department of Inorganical Chemistry and Method Teaching of Chemistry
20, Lenin St, Melitopol, 71312, Ukraine

THE ISOLATION OF IONOGENIC SURFACTANTS FROM AQUEOUS SOLUTIONS BY PRECIPITATING AND SORPTION MICROFLotation METHODS

Summary

The manuscript is devoted to the establishment of colloid-chemical regularities of the ionogenic surfactants and flotation isolation process by precipitating and sorption microflotation methods in comparison with foam fractionating method and to the working out of the effective methods of their isolation from aqueous and technogenical solutions and sewage. The possibility of the surfactants (chlorides alkylammonium and alkylpyridinium, GIPH-3a, cetazole, pinazolyne, dodecylsulfate, sulfonole NP-3) flotation isolation process intensification by introducing inorganic precipitants (potassium hexacyanoferrates(III, II)), or sorbent (potassium-manganese hexacyanoferrate(II), *n*-octadecane, silicon oxide, iron(III) hydroxide and aluminum hydroxide) to their solutions experimentally confirmed allows to recommend them for the improvement. The use of sodium alkylsulfates as effective precipitants and at the same time as flotation collectors of the cationic surfactants studied has been thermodynamically proved. The regularities of ionogenic surfactants adsorption on the surfactant solution – solid interface boundary have been stated.

Keywords: microflotation, adsorption, surfactant, precipitant, sublimate, sorbent, purifying sewage.