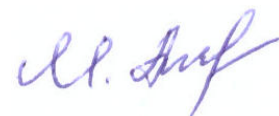


НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ
ІНСТИТУТ БІОКОЛОЇДНОЇ ХІМІЇ ім. Ф. Д. ОВЧАРЕНКА



МАЗУРИК АЛІНА ОЛЕКСАНДРІВНА

УДК 544.723.77.052.5:543.395(043.3)

**ВИЛУЧЕННЯ ПОВЕРХНЕВО-АКТИВНИХ РЕЧОВИН РІЗНОЇ ПРИРОДИ
ІЗ БАГАТОКОМПОНЕНТНИХ ВОДНИХ РОЗЧИНІВ
МЕТОДАМИ АДСОРБЦІЇ І ФЛОТАЦІЇ**

Спеціальність: 02.00.11 – колоїдна хімія

АВТОРЕФЕРАТ

дисертації на здобуття наукового ступеня
кандидата хімічних наук

Київ – 2021

Дисертацією є рукопис

Робота виконана на кафедрі фізичної та колоїдної хімії Одеського національного університету імені І. І. Мечникова МОН України

Науковий керівник: доктор хімічних наук, професор
Стрельцова Олена Олексіївна,
Одеський національний університет
імені І. І. Мечникова МОН України,
завідувач кафедри фізичної та колоїдної хімії.

Офіційні опоненти: доктор хімічних наук, професор
Ковзун Ігор Григорович,
Інститут біоколоїдної хімії
ім. Ф. Д. Овчаренка НАН України,
провідний науковий співробітник
відділу фізико-хімічної геомеханіки;

доктор хімічних наук
Дзязько Юлія Сергіївна,
Інститут загальної та неорганічної хімії
ім. В. І. Вернадського НАН України,
старший науковий співробітник.

Захист відбудеться “__” _____ 2021 р. о __ годині на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 26.209.01 в Інституті біоколоїдної хімії ім. Ф. Д. Овчаренка НАН України за адресою: 03142, Київ, бульв. Академіка Вернадського, 42, к. 132.

З дисертацією можна ознайомитись у бібліотеці Інституту біоколоїдної хімії ім. Ф. Д. Овчаренка НАН України за адресою: 03142, Київ, бульв. Академіка Вернадського, 42, к. 409.

Автореферат розіслано “__” _____ 2021 р.

Учений секретар
спеціалізованої вченої ради Д 26.209.01,
к. х. н.



В. О. Олійник

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність теми. Вивчення адсорбції поверхнево-активних речовин (ПАР) із водних розчинів на міжфазних поверхнях розчин – тверде тіло та розчин – повітря має велике значення як для подальшого розвитку одного з основних розділів колоїдної хімії – теорії адсорбції з розчинів, так і для її успішного використання при вирішенні різних прикладних завдань. Інтерес до досліджень поведінки та властивостей сумішей ПАР пов'язаний з широким і багатоплановим застосуванням змішаних систем ПАР завдяки їх здатності більше, порівняно з індивідуальними ПАР, знижувати поверхневий натяг, викликати емульгування, піноутворення, диспергування та стабілізацію в дисперсних системах, сприяти процесам змочування й модифікації твердих тіл.

Отже, дослідження колоїдно-хімічних закономірностей адсорбції та флотації як індивідуальних ПАР, так і їх бінарних різнотипних сумішей на межі поділу фаз розчин – тверде тіло та розчин – повітря мають вагоме загальнонаукове значення, оскільки дають змогу розглянути можливі механізми формування змішаних шарів ПАР на різних міжфазних поверхнях, запропонувати орієнтацію асоціатів ПАР, встановити наявність міжчастинкової взаємодії у таких системах, що важливо для свідомого регулювання властивостей дисперсних систем, де застосовуються суміші ПАР. До того ж встановлення оптимальних умов процесів вилучення ПАР методами адсорбції та флотації є важливим завданням у сфері екології, розв'язання якого спрямоване на захист водних об'єктів навколишнього середовища. У теперішній час питання запобігання забрудненню джерел водопостачання в Україні ПАР залишається відкритим і потребує наукового опрацювання, зокрема обґрунтування та розробки нових, ефективніших методів вилучення ПАР із водних розчинів.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Робота виконувалася на кафедрі фізичної та колоїдної хімії Одеського національного університету імені І. І. Мечникова в рамках таких держбюджетних тем: “Розробка теоретичних основ та оптимізація колоїдно-хімічних методів концентрування токсичних та цінних компонентів розчинів” (державний реєстраційний номер 0112U004414, 2012–2016 рр.), “Розробка принципів керування процесами вилучення цінних компонентів та екотоксикантів з розчину” (державний реєстраційний номер 0117U003787, 2017–2021 рр.).

Мета та завдання дослідження. *Мета* дисертаційної роботи – встановити колоїдно-хімічні закономірності адсорбційного та флотаційного вилучення деяких найбільш розповсюджених аніонних, катіонних і неіоногенних ПАР із їх індивідуальних і бінарних розчинів, вивчити їх адсорбційну здатність на межі поділу фаз розчин – тверде тіло і розчин – повітря, що необхідно для визначення оптимальних умов проведення та свідомого регулювання процесів адсорбції та флотації.

Для досягнення вказаної мети необхідно вирішити такі *завдання*:

- 1) з'ясувати основні колоїдно-хімічні властивості індивідуальних та бінарних розчинів ПАР різної природи (Твіні, додецилсульфат натрію (ДДСН), хлорид додециламонію (ХДДА), хлорид додецилпіридинію (ХДДП));

- 2) вивчити адсорбцію Твінів, ДДСН, ХДДА, ХДДП із індивідуальних та бінарних водних розчинів (неіоногенна – аніонна (катіонна) ПАР) на поверхні тонкодиспергованого парафіну в рівноважних умовах та проаналізувати отримані експериментальні ізотерми адсорбції шляхом моделювання рівняннями адсорбції Фрейндліха, Ленгмюра, Хілла – де Бура, Гільдебранда, Темкіна, БЕТ;
- 3) запропонувати механізм процесу адсорбції сумішей Твін – ДДСН та Твін – ХДДП із водних розчинів на поверхні парафіну;
- 4) визначити склад змішаних адсорбційних шарів, параметри взаємодії молекул ПАР та вплив природи ПАР на їх сумісну адсорбцію на межі поділу фаз розчин – тверде тіло (парафін) і розчин – повітря, використовуючи модель Рубіна – Розена;
- 5) провести обробку експериментально одержаних ізотерм поверхневого натягу індивідуальних ПАР та їх сумішей, визначити адсорбційні параметри за відсутності та присутності в розчині низькомолекулярних спиртів з використанням моделі Файнермана – Міллера;
- 6) визначити умови (рН середовища, витрата реагенту, час флоатації та ін.), за яких забезпечується максимальна ефективність процесу вилучення ПАР та їх сумішей залежно від складу розчинів і обраного варіанта проведення процесу флоатації та встановити взаємозв'язок цих умов з колоїдно-хімічними властивостями системи;
- 7) виконати порівняльну характеристику адсорбційного та флоатаційного вилучення досліджуваних ПАР та їх сумішей з використанням парафіну як адсорбенту та флоатаційного носія.

Об'єкт дослідження: процеси адсорбційного та флоатаційного вилучення індивідуальних ПАР і їх сумішей із водних розчинів.

Предмет дослідження: колоїдно-хімічні закономірності адсорбційного вилучення ПАР (за допомогою парафіну) та флоатаційного вилучення ПАР із індивідуальних і багатокомпонентних водних розчинів.

Методи дослідження. Експериментальні: адсорбційний – для одержання ізотерм адсорбції ПАР парафіном у рівноважних умовах; флоатаційний – для встановлення закономірностей вилучення ПАР із багатокомпонентних водних розчинів; ультразвукове диспергування – для отримання суспензій парафіну; фотоелектроколориметрія – для визначення концентрації ПАР до та після адсорбції і флоатації; тензіометрія з використанням методу Вільгельмі – при вимірюванні поверхневого натягу водних розчинів ПАР на межі поділу фаз розчин – повітря; мікроелектрофорез – для визначення електрокінетичного потенціалу частинок суспензій парафіну; оптична мікроскопія – для визначення розміру частинок суспензій парафіну; іонометрія – для вимірювання рН водних розчинів ПАР. Теоретичні: термодинамічний – для розрахунку термодинамічних параметрів адсорбції ПАР на межі поділу фаз розчин – парафін та розчин – повітря; кінетичний – для розрахунку констант швидкості адсорбції ПАР парафіном.

Наукова новизна отриманих результатів. Дослідження, проведені на основі колоїдно-термодинамічних принципів адсорбції на межі поділу фаз розчин – тверде тіло і розчин – повітря, дозволили *вперше:*

- всебічно проаналізувати колоїдно-хімічні закономірності адсорбції неіоногенних, аніонної, катіонної ПАР із індивідуальних та бінарних водних розчинів різного складу на поверхні парафіну і показати, що основні рівняння ізотерм адсорбції можна використовувати для описання адсорбції досліджуваних ПАР; визначити параметри та концентраційні межі застосування використаних рівнянь, що дозволило зробити висновок щодо механізму адсорбції, а також спрогнозувати ефективність проведення адсорбційного вилучення ПАР різного типу із водних розчинів з використанням парафіну;
- розрахувати склад змішаних адсорбційних шарів та термодинамічних параметрів адсорбції сумішей Твін – ДДСН і Твін – ХДДП на межі поділу фаз розчин – тверде тіло й розчин – повітря і виявити в розчинах сумішей ПАР синергетичний, а в деяких сумішах – антагоністичний ефект у процесі адсорбції;
- здійснити експериментально-модельний аналіз ізотерм поверхневого натягу розчинів сумішей ПАР за відсутності та присутності в розчині низькомолекулярних спиртів, результати якого уможливили визначення адсорбційних параметрів для як двокомпонентних систем (ПАР + спирт), так і трикомпонентних (ПАР1 + ПАР2 + спирт); встановити кореляцію між ступенем флотаційного вилучення ПАР, ступенем переходу розчину в піну і поверхневим натягом змішаних водних розчинів різного складу Твін – ДДСН за присутності спиртів;
- визначити оптимальні умови флотаційного вилучення досліджуваних ПАР із багатокомпонентних водних розчинів (вплив природи та кількості введених реагентів, співвідношення компонентів суміші, значення рН середовища) для досягнення залишкової концентрації ПАР, нижчої за відповідне значення гранично допустимої концентрації (ГДК) у воді централізованих систем питного водопостачання;
- показати, що застосування адсорбційного (адсорбент – парафін) та флотаційного (адсорбент – повітря) методів вилучення приводить до глибокого видалення ПАР зі змішаних розбавлених розчинів (ступінь вилучення ПАР сягає 78–99%);
- на основі детального аналізу експериментально отриманих даних та результатів термодинамічних розрахунків з'ясувати, що флотаційний метод вилучення досліджуваних ПАР та їх сумішей дещо менш ефективний (на 5–12%) порівняно з адсорбційним методом очистки води (при використанні парафіну як адсорбенту / флотаційного носія), однак має багато інших переваг, що підтверджує перспективність його застосування в процесах очистки технологічних розчинів, побутових і промислових стічних вод.

Практичне значення отриманих результатів. Результати досліджень доповнюють існуючі наукові знання про процеси адсорбції ПАР та їх сумішей різної природи на межі поділу фаз розчин – тверде тіло і розчин – повітря, дозволяють науково обґрунтувати та спрогнозувати ефективність адсорбційного та флотаційного вилучення ПАР із багатокомпонентних водних розчинів, зокрема технологічних і стічних вод.

Запропонований у роботі комплексний підхід до поєднання адсорбційного, флотаційного та флокуляційного методів є перспективним для забезпечення необхідної глибини очистки води від ПАР та їх сумішей у широкому діапазоні мольних співвідношень компонентів.

Одержані результати представляють практичний інтерес для розробки методик регулювання фізико-хімічних властивостей та поведінки в бінарних сумішах ПАР – ПАР та сумішах ПАР (зокрема Твінів) з високомолекулярними реагентами або низькомолекулярними спиртами.

Пріоритет і новизна запропонованих технічних рішень щодо способів вилучення аніонних, катіонних, неіоногенних ПАР та їх сумішей із багатокомпонентних водних розчинів підтверджені трьома патентами України на винахід та одним патентом України на корисну модель.

Результати роботи використовуються на кафедрі фізичної та колоїдної хімії ОНУ імені І. І. Мечникова в наукових дослідженнях та навчальному процесі (впроваджено лабораторну роботу до загального курсу “Колоїдна хімія”); деякі розділи дисертації включені в програму спецкурсу “Структура води, водних розчинів електролітів та поверхнево-активних речовин”.

Особистий внесок здобувача полягає в пошуку й аналізі літературних джерел за темою дослідження, виконанні експериментальної частини роботи, математичній обробці, попередній інтерпретації та узагальненні отриманих даних. Вибір теми дисертаційної роботи, обґрунтування мети та завдань дослідження, опрацювання експериментального матеріалу та формулювання висновків роботи проведені разом з науковим керівником, доктором хімічних наук, професором О. О. Стрельцовою.

Апробація матеріалів дисертації. Матеріали основних розділів дисертації представлені на таких наукових конференціях: V Всеукраїнська наукова конференція студентів та аспірантів “Хімічні Каразінські читання – 2013” (Харків, 2013); XIX International conference of chemical thermodynamics in Russia (Moscow, Russia, 2013); 34th International Conference on Vacuum Microbalance and Thermoanalytical Techniques “Modern problems of surface chemistry” (Kyiv, 2014); III Ukrainian-Polish scientific conference “Membrane and Sorption Processes and technologie” (Kyiv, 2017); 72-га та 74-та Наукові конференції професорсько-викладацького складу і наукових працівників (Одеса, 2017, 2019); Ukrainian Conference with International participation “Chemistry, physics and technology of surface” (Kyiv, 2018); XVII наукова конференція “Львівські хімічні читання – 2019” (Львів, 2019).

Публікації. За матеріалами дисертаційної роботи опубліковано 40 наукових робіт: 12 наукових статей, з яких 4 – у виданнях, що індексуються у наукометричних базах даних Scopus і Web of Science, 3 патенти України на винахід та 1 патент на корисну модель, 24 тези доповідей на українських та міжнародних конференціях.

Структура дисертації. Дисертаційна робота викладена на 232 сторінці друкованого тексту, з яких повністю зайнято рисунками та таблицями 11 сторінок. Обсяг основного тексту становить 189 сторінок. Дисертація складається зі вступу, 5 розділів, висновків, списку використаних джерел (306 найменувань) та двох додатків, містить 51 рисунок і 31 таблицю.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У **вступі** обґрунтовано актуальність теми дисертації, сформульовано мету та завдання дослідження, визначено предмет і об'єкт дослідження, охарактеризовано методи дослідження, відображено новизну та практичну цінність отриманих результатів, інформацію щодо їх апробації та публікації.

У першому розділі **“Вплив поверхнево-активних речовин на водні ресурси. Методи їх вилучення”** розглянуто вплив ПАР на якість водних ресурсів, наведено стислий огляд основних методів очистки води від ПАР. Значна увага приділена критичному аналізу адсорбції індивідуальних поверхнево-активних речовин та їх сумішей на межі поділу фаз розчин – тверде тіло та розчин – повітря. На підставі узагальнення наукових досліджень розглянуті основні адсорбційні моделі, підходи та рівняння, які застосовують для описання ізотерм адсорбції, визначення механізму та основних параметрів взаємодії ПАР у поверхневих шарах. Наведені критерії оцінки піноутворюючої здатності, а отже, і флотаційної активності ПАР, яка об'єднує їх об'ємні та поверхневі властивості; коротко описано основні різновиди флотаційного вилучення ПАР. Виявлено, що, незважаючи на масив наявних даних щодо адсорбції ПАР, практично відсутні систематичні дослідження процесів адсорбційного вилучення ПАР із багатокомпонентних розчинів, недостатньо вивчені колоїдно-хімічні закономірності флотаційного, флотосорбційного та флотофлокуляційного вилучення ПАР із бінарних розчинів. На основі проведеного аналізу літературних джерел сформульовано наукові завдання, вирішення яких дає змогу досягти головної мети роботи.

У другому розділі **“Матеріали і методи дослідження”** наведено характеристики використаних у роботі матеріалів: індивідуальні неіоногенні ПАР (НПАР) – Твін-20, Твін-21, Твін-40, Твін-60, Твін-80 і технічні НПАР – ОП-7 та ОС-20; аніонна ПАР (АПАР) – ДДСН; катіонні ПАР (КПАР) – ХДДП та ХДДА (препарати фірми Acros Organic марки “ч.д.а.”). Висвітлено методи та методики проведення експериментів. Мольну частку (n) Твінів у змішаних водних розчинах змінювали від 0,1 до 0,8. Як адсорбент та флотаційний носій застосовували парафін. Флотаційні реагенти: поліетиленгліколь-1500 (ПЕГ), полівініловий спирт (ПВС), поліакриламід (ПАА); низькомолекулярні спирти – етиловий та ізопропіловий; флокулянти – агар-агар і желатин; осаджувачі – гексаціаноферати (II, III) калію. Усі дослідження адсорбційних і флотаційних процесів виконували за кімнатної температури та початковому значенні рН водних розчинів ПАР (5,5–6,0).

Досліди з адсорбції ПАР на межі поділу фаз розчин ПАР – тверде тіло проводили у скляній колбі ємністю 50 см³, що містила 25 см³ водного розчину ПАР ($C = (1,5-5,0) \cdot 10^{-5}$ моль/дм³), до якого додавали 0,5 см³ 1% водної суспензії парафіну. Вміст колби струшували протягом часу, необхідного для встановлення адсорбційної рівноваги (20–60 хв), центрифугували на лабораторній центрифугі *Eppendorf 5702*. Розчин після центрифугування відокремлювали від осаду й аналізували на вміст ПАР.

Величину адсорбції ПАР (A) знаходили за зміною їх концентрації у розчині до та після адсорбції: $A = (C_0 - C_p) \cdot V / m$, де C_0 – початкова концентрація ПАР у розчині; C_p – рівноважна концентрація ПАР; m – маса адсорбенту; V – об'єм проби.

Поверхневий натяг водних розчинів індивідуальних ПАР та їх бінарних сумішей визначали за методом Вільгельмі з точністю $\pm 0,5$ мДж/м². Перед кожним вимірюванням поверхневого натягу досліджувані системи досягали стану рівноваги протягом 2,5 годин.

Флотаційну обробку розчинів ПАР ($C_0 = 50$ мг/дм³) здійснювали на установці, основний елемент якої – скляна колона висотою 0,14 м і діаметром 0,045 м. Дном колони і водночас диспергатором повітря слугувала скляна пориста пластинка. Як газову фазу використовували повітря, яке подавали через пластинку знизу під певним тиском, вимірюваним манометром, зі швидкістю $(3,3-4,3) \cdot 10^{-7}$ м³/с. Об'єм розчину ПАР, який заливали у колонку, дорівнював 25 см³, тривалість флотації (за винятком спеціально оговорених випадків) складала 15 хв.

Ефективність процесу флотації оцінювали за ступенем вилучення (α) ПАР із розчину та ступенем переходу (β) розчину в піну: $\alpha = (C_0 - C) \cdot 100 / C_0$, %; $\beta = (V_0 - V) \cdot 100 / V_0$, %, де C – концентрація ПАР у розчині після флотації, V_0 і V – об'єм розчину у колонці, відповідно, до та після флотації.

Після проведення процесів адсорбції та флотації вміст ПАР в індивідуальних розчинах аналізували фотоелектроколориметричним методом за стандартними методиками. Для визначення залишкової концентрації ПАР у бінарному розчині пробу, яка містить два різновиди ПАР (НПАР і АПАР (КПАР)), розділяли шляхом екстракції з додаванням гексану й далі аналіз кожної ПАР проводили окремо за стандартними методиками.

З метою забезпечення достовірності отриманих експериментальних результатів кожен дослід повторювали 3–5 разів. При коефіцієнті надійності 0,95 похибка результатів вимірювань не перевищувала 2–5%.

Третій розділ “**Адсорбція Твінів, додецилсульфату натрію, хлориду додециламонію та хлориду додецилпіридинію із індивідуальних та бінарних водних розчинів на поверхні парафіну**” присвячено дослідженню колоїдно-хімічних закономірностей адсорбції НПАР, АПАР і КПАР із індивідуальних та бінарних водних розчинів різного складу на поверхні парафіну, визначенню взаємного впливу Твінів та іоногенних ПАР при їх сумісній адсорбції, з'ясуванню можливості використання основних рівнянь адсорбції на підставі проведеного аналізу експериментально одержаних ізотерм адсорбції, вивченню механізму процесу.

Адсорбція Твінів, додецилсульфату натрію, хлориду додециламонію із індивідуальних водних розчинів на поверхні парафіну

Адсорбція досліджуваних ПАР підпорядковується кінетичному рівнянню, аналогічному рівнянню реакції першого порядку. Найменший час встановлення адсорбційної рівноваги та найбільше значення константи швидкості та коефіцієнта зовнішнього масопереносу спостерігається при адсорбції на поверхні парафіну катіонної речовини – ХДДА.

Ізотерми адсорбції Твінів, ДДСН і ХДДА із індивідуальних розчинів на парафіні мають форму, близьку до форми ізотерм L2-типу за класифікацією Джайлса (рис. 1). На початковій ділянці ізотерми величина адсорбції лінійно зростає зі збільшенням концентрації ПАР.

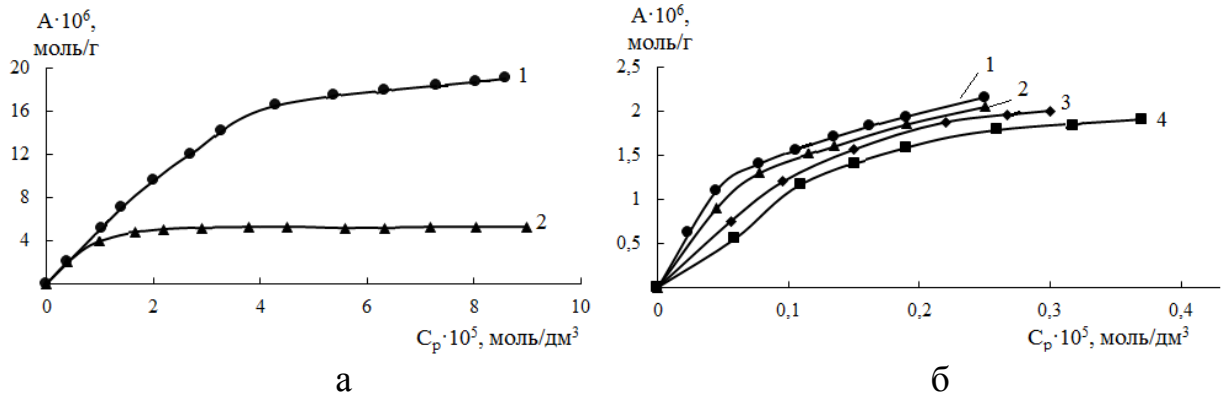


Рис. 1. Ізотерми адсорбції із індивідуальних водних розчинів на поверхні парафіну: а) ХДДА (1) і ДДСН (2); б) Твін-20 (1), Твін-40 (2), Твін-60 (3), Твін-80 (4) (значення рН розчину б).

Для опису адсорбції досліджуваних ПАР на поверхні парафіну і з'ясування її механізму вибрано такі рівняння ізотерм адсорбції: Темкіна $\theta = (1/\alpha_{Te}) \cdot \ln K + (1/\alpha_{Te}) \cdot \ln C_p$, Фрейндліха $\ln A = \ln K_F + (1/n) \cdot \ln C_p$, Ленгмюра $C_p/A = (1/(A_\infty \cdot \beta_L)) + C_p/A_\infty$, Хілла – де Бура $(\theta/(1-\theta)) + \ln \theta(1-\theta) - \ln C_p = \ln K_1 - K_2 \theta$, Гільдебранда $A = (k \cdot C_p^\alpha)/(RT - BC)$, БЕТ $a = (a_m \cdot K_{БЕТ} \cdot C_p \cdot C_0)/(C_0 - C_p) \cdot [C_0 + (K_{БЕТ} - 1) \cdot C_0]$, де θ – ступінь заповнення поверхні; α_{Te} – константа рівняння Темкіна; A – адсорбція ПАР, що відповідає рівноважній концентрації C_p ; K_F і n – константи адсорбції рівняння Фрейндліха; A_∞ – максимальна (гранична) адсорбція; β_L – константа, пов'язана з константою адсорбційної рівноваги K_L рівняння Ленгмюра виразом $K_L = \gamma \cdot \beta_L \cdot (S_p/S_a)$ (де γ – число молей розчинника в 1 кг його маси; S_p і S_a – площі, які займають на поверхні адсорбенту відповідно молекули речовини, адсорбованої з розчину, і молекули води); K_1 і K_2 – константи, які характеризують взаємодію адсорбованих молекул (іонів) ПАР з поверхнею адсорбенту і між собою відповідно; $k = \alpha \cdot a$ (a – постійна величина, α – коефіцієнт впорядкованості); B – питома потенціальна енергія парних взаємодій адсорбат – адсорбат, адсорбат – розчинник (вода), розчинник – розчинник в адсорбційній системі; C_0 – гранична концентрація ПАР у розчині (розчинність ПАР); K_S – константа рівняння БЕТ.

Знайдено концентраційні межі використання рівнянь для адсорбції досліджуваних ПАР (табл. 1). Рівняння Ленгмюра практично повністю описує експериментально отримані ізотерми адсорбції ДДСН, ХДДА і Твінів на поверхні парафіну. В області невеликих концентрацій як іоногенні, так і неіоногенні ПАР адсорбуються на поверхні парафіну у вигляді індивідуальних іонів і молекул, вуглеводневі радикали яких орієнтовані під деяким кутом до поверхні. Тут адсорбція ДДСН, ХДДА і Твінів на низькоенергетичній твердій поверхні парафіну обумовлена дією дисперсійних сил, про що свідчать значення параметрів рівняння Темкіна ($\alpha_{Te} = 2,2$ і не залежить від природи ПАР), Фрейндліха (для ДДСН і ХДДА $n > 1$), По мірі заповнення адсорбційного шару (коли $\theta \rightarrow 1$) істотну роль починають відігравати гідрофобні взаємодії, що призводить до утворення асоціатів ПАР на твердій поверхні (рівняння Ленгмюра $A_\infty = (2,0-21,3) \cdot 10^{-6}$ моль/г, рівняння Хілла – де Бура ($K_2 = 4,5-$

13,7)). Агрегація молекул Твінів характерна навіть при малих заповненнях поверхні ($\theta = 0,3$), (рівняння Фрейндліха $n < 1$).

Таблиця 1

Параметри адсорбційних рівнянь Ленгмюра та Хілла – де Бура; значення вільної енергії Гіббса адсорбції

ПАР	$C_p \cdot 10^5$, моль/дм ³	$A_\infty \cdot 10^6$, моль/г	$K_L \cdot 10^6$, дм ³ /моль	$-\Delta G_{adc}^0$ кДж/моль	$\ln K_1$	K_2
ДДСН	(0 – 9,0)	6,2	9	33,5	6,7	13,7
ХДДА	(0 – 8,5)	21,3	12	34,1	9,2	4,5
Твін-20	(0 – 0,23)	3,0	47	37,8	11,9	8,0
Твін-40	(0 – 0,25)	2,9	44	37,1	11,4	8,6
Твін-60	(0 – 0,3)	2,2	36	36,8	11,0	9,6
Твін-80	(0 – 0,3)	2,0	26	36,0	9,0	10,7

Адсорбція Твінів, додецилсульфату натрію, хлориду додецилпіридинію із бінарних водних розчинів на поверхні парафіну

Ізотерми адсорбції неіоногенних (Твінів) та іоногенних (ДДСН, ХДДП) ПАР із змішаних водних розчинів на поверхні парафіну належать до ізотерм L2-, L3-типу за класифікацією Джайлса (рис. 2).

При адсорбції сумішей Твін – ДДСН спостерігається ефект синергізму при утворенні змішаного адсорбційного шару на твердій поверхні парафіну в усьому досліджуваному інтервалі співвідношень ПАР. У випадку адсорбції Твінів і ХДДП зі змішаних розчинів спостерігаються як синергетичні, так і антагоністичні ефекти, що пов'язано з конкурентним характером процесу адсорбції ПАР із суміші. Останнє підтверджується зіставленням експериментальних і розрахованих (для ідеального стану системи) значень: 1) загальної адсорбції неіоногенних і іоногенних ПАР (у припущенні адитивності); 2) концентрацій, необхідних для досягнення максимальної адсорбції ПАР на парафіні.

Параметри міжмолекулярної взаємодії (β^T) неіоногенних та іоногенних ПАР і складу змішаного адсорбційного шару (χ^T) розраховані згідно з рівняннями Рубіна – Розена:

$$\frac{(\chi^T)^2}{(1-\chi^T)^2} \frac{\ln \frac{n \cdot C_{1,2}}{C_1 \cdot \chi^T}}{\ln \frac{(1-n) \cdot C_{1,2}}{C_2 \cdot (1-\chi^T)}} = 1, \quad (1)$$

$$\beta^T = \frac{\ln \frac{n \cdot C_{1,2}}{C_1 \cdot \chi^T}}{(1-\chi^T)^2}, \quad (2)$$

де n і χ^T – мольна частка Твіну в об'ємі розчину і в адсорбційному шарі відповідно; β^T – параметр взаємодії між адсорбованими молекулами; C_1 , C_2 і $C_{1,2}$ – значення концентрацій, визначених за експериментальними ізотермами адсорбції ПАР із їх індивідуальних і бінарних розчинів відповідно.

Обчислені параметри вказують на сильну асоціацію ПАР в адсорбційному шарі на поверхні парафіну, яка більше проявляється у випадку сумішей АПАР – НПАР. Склад змішаного адсорбційного шару, розрахований за моделлю Рубіна – Розена для обох типів сумішей при всіх мольних співвідношеннях компонентів, збагачений Твінами й узгоджується з розрахованими значеннями за експериментальними

ізотермами адсорбції, але тільки в діапазоні значень мольної частки (n) Твінів 0,2–0,5 у розчині. Від’ємні значення параметра β^T свідчать про суттєве взаємне притягання молекул, іонів ПАР різної природи у змішаному адсорбційному шарі.

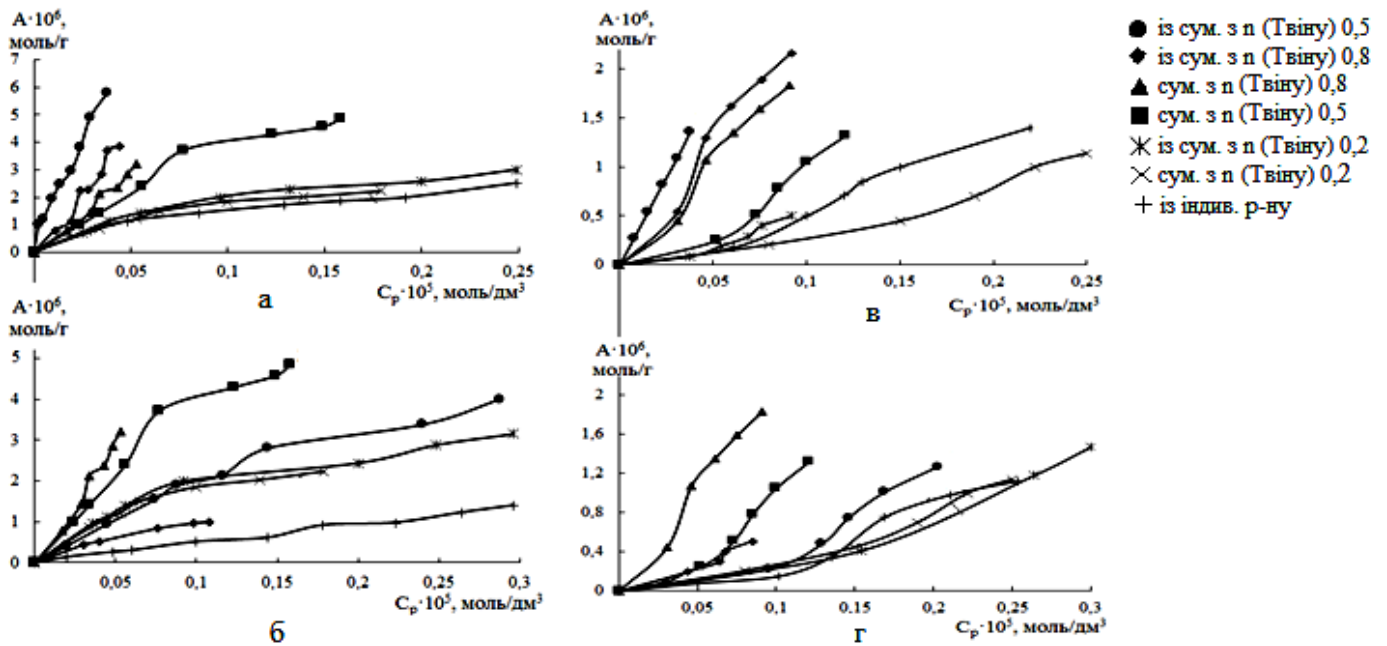


Рис. 2. Ізотерми адсорбції індивідуальних ПАР та їх бінарних сумішей Твін-20 (а) – ДДСН (б); Твін-60 (в) – ХДДП (г) на поверхні парафіну (значення рН розчину б).

Описання ізотерм адсорбції Твінів, додецилсульфату натрію, хлориду додецилпіридинію із бінарних водних розчинів на поверхні парафіну за допомогою основних рівнянь ізотерм адсорбції

Результати детальних розрахунків відповідно до обраних адсорбційних рівнянь показали, що через енергетичну однорідність поверхні парафіну експериментальні ізотерми загальної адсорбції усіх досліджуваних змішаних систем ПАР у широкому інтервалі рівноважних концентрацій описуються рівнянням Ленгмюра. Інші рівняння описують менш протяжні ділянки ізотерм адсорбції сумішей Твіни – ДДСН (ХДДП). Використання рівняння Гільдебранда має свої обмеження у випадку обох типів сумішей, рівняння Ленгмюра та Хілла – де Бура придатні лише для опису адсорбції сумішей Твіни – ДДСН з невеликим вмістом НПАР ($n=0,2$), а рівняння БЕТ для адсорбції обох типів сумішей описує ізотерми адсорбції в області значних концентрацій ПАР.

Бінарні суміші Твіни – ДДСН при всіх мольних співвідношеннях компонентів адсорбуються краще, ніж суміші Твіни – ХДДП, що визначається синергетичною дією суміші НПАР – АПАР, більш компактними розмірами та щільним розташуванням молекул (асоціатів) ПАР в адсорбційному шарі (підтверджується значеннями констант рівнянь Ленгмюра (K_L), БЕТ (K_S) та величинами енергії Гіббса адсорбції (ΔG_{ads}^0)). Процес адсорбції сумішей Твінів і ХДДП має змішаний (переважно конкурентний) характер, що разом зі специфічною просторовою

конфігурацією великих молекул Твінів, ХДДП та їх змішаних асоціатів ускладнює спільну адсорбцію на поверхні парафіну.

У четвертому розділі “Адсорбція Твінів і додецилсульфату натрію із індивідуальних та багатокомпонентних водних розчинів на межі поділу фаз розчин – повітря” проведено кількісний аналіз адсорбції бінарних сумішей Твіні (Твін-40, Твін-60) – ДДСН і ДДСН – ПЕГ різного складу на межі поділу фаз розчин – повітря та визначено основні параметри процесу. Встановлено вплив добавок низькомолекулярних спиртів (етилового та ізопропілового) на адсорбцію Твінів із індивідуальних і змішаних водних розчинів з ДДСН на межі поділу фаз розчин – повітря.

Адсорбція Твінів та додецилсульфату натрію із індивідуальних і бінарних водних розчинів на межі поділу фаз розчин – повітря

При адсорбції бінарних сумішей Твін – ДДСН в інтервалі співвідношень компонентів n (Твін-40) : n (ДДСН) = 0,7 : 0,3; 0,5 : 0,5 і n (Твін-60) : n (ДДСН) = 0,7 : 0,3; 0,5 : 0,5; 0,3 : 0,7, спостерігається синергетичне зниження поверхневого натягу для достатньо розбавлених розчинів (рис. 3), що свідчить про утворення асоціатів ПАР різної природи в об’ємі розчину та про формування змішаного адсорбційного шару на межі поділу фаз розчин – повітря завдяки надлишковому притяганню (іонів) ДДСН і молекул Твінів.

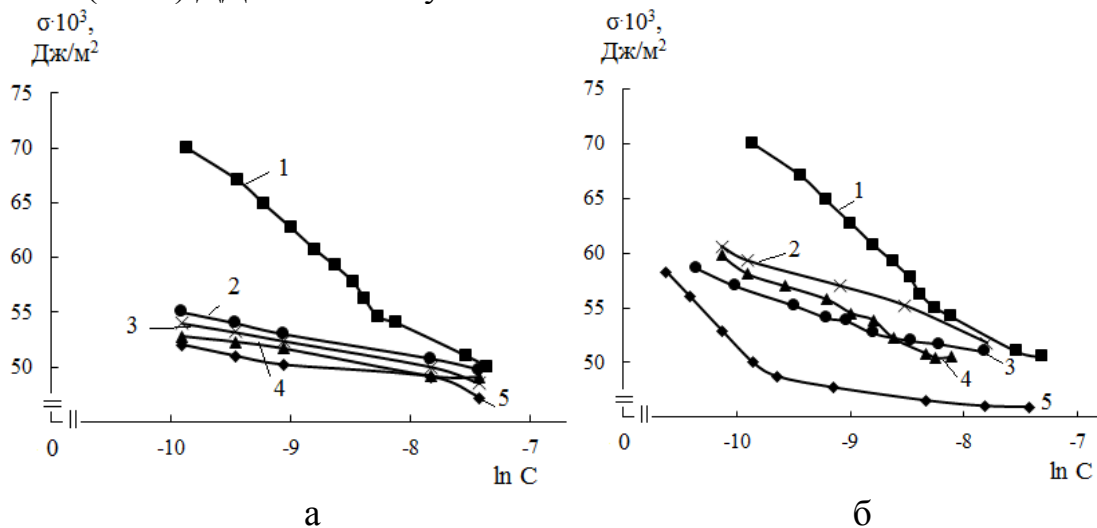


Рис. 3. Ізотерми поверхневого натягу водних розчинів: а) індивідуальних ДДСН (1), Твіну-40 (3) та їх бінарних сумішей з мольною часткою (n) Твіну в розчині: 0,3 (2); 0,5 (4); 0,7 (5); б) індивідуальних ДДСН (1), Твіну-60 (2) та їх бінарних сумішей з мольною часткою (n) Твіну в розчині: 0,3 (3); 0,5 (4); 0,7 (5) (значення рН розчину 6).

Найвище значення поверхневої активності (g) припадає на бінарні суміші ПАР з великим вмістом НПАР ($n=0,7$). Величини граничної адсорбції Γ_{∞} сумішей Твіні – ДДСН при концентрації розчинів $(0-0,5) \cdot 10^{-4}$ моль/дм³, для розрахунку яких було використано рівняння Ленгмюра, зростають у 1,2–1,9 раза порівняно з відповідними величинами для індивідуальних ПАР, за винятком суміші Твін-60 – ДДСН (табл. 2). Величини енергії Гіббса адсорбції ($-\Delta G_{adc}^0$) бінарних сумішей ПАР мало залежать від складу розчину ($-\Delta G_{adc}^0 \approx 30-32$ кДж/моль).

Порівняння основних параметрів адсорбції Твінів і ДДСН із бінарних розчинів на межі поділу фаз розчин – повітря (р – п) та розчин – тверде тіло (р - т)

Суміш	n (Твіну)	$\Gamma_{\infty} \cdot 10^6$, моль/м ² , (р – п)	$S_{\min, A}^{o^2}$, (р – п)	n (Твіну)	$A_{\infty} \cdot 10^6$, моль/м ² , (р – т)	$S_{\min, A}^{o^2}$, (р – т)
Твін-40 – ДДСН	0	5,8	28,4	0	9,0	18,5
	0,3	8,2	20,3	0,2	14,8	11,2
	0,5	10,9	15,3	0,5	23,5	6,3
	0,7	7,2	22,9	0,8	17,0	9,8
	1	6,2	26,8	1	15,1	10,0
Твін-60 – ДДСН	0	5,8	28,4	0	9,0	18,5
	0,3	5,3	31,6	0,2	14,5	11,5
	0,5	5,5	29,9	0,5	24,5	6,8
	0,7	7,3	22,8	0,8	16,5	10,1
	1	4,4	37,5	1	10,5	15,8

На підставі отриманих значень S_{\min} зроблено припущення щодо схематичної будови адсорбційного шару, утвореного бінарними сумішами Твіні – ДДСН на межі поділу фаз розчин – повітря, та проілюстровано розроблену схему.

Дослідження адсорбції ПАР на межі поділу фаз бінарний розчин ПАР – повітря надали додаткову інформацію про механізм їх адсорбції на парафіні. Порівняння адсорбції сумішей ПАР на двох межах поділу фаз показало, що адсорбція на парафіні, обчислена за рівнянням Гіббса, перевищує адсорбцію на межі поділу фаз розчин – повітря у 2–5 разів. Ця пов'язано, з одного боку, з тим, що на поверхні парафіну формуються агрегати з молекул Твінів і ДДСН та утворюється змішаний адсорбційний шар, а з іншого – з дисперсійною взаємодією молекул або іонів ПАР з твердою неполярною поверхнею парафіну.

Значення площі, яку займає ПАР на парафіні при адсорбції з бінарного розчину, менші, ніж при адсорбції з індивідуальних розчинів, а також менші за відповідні значення площі на межі поділу фаз розчин – повітря.

Використання положень Рубіна – Розена дозволило встановити, що за будь-якого співвідношення компонентів суміші ПАР на межі поділу фаз розчин – повітря утворюються змішані адсорбційні шари, які дещо збагачені більш поверхнево-активними Твінами. Виняток становить система Твін-60 – ДДСН при значеннях поверхневого натягу 55 і 56 мДж/м², де склад адсорбційних шарів близький до еквімолярного з незначною перевагою АПАР при невеликій мольній частці НПАР у розчині (n (Твіну) = 0,3). Для всіх досліджуваних сумішей значення $\beta^{\sigma} < 0$, що підтверджує існування надлишкового притягання між компонентами в адсорбційних шарах порівняно з притяганням частинок одного типу у випадку адсорбції індивідуальних ПАР. Найбільше цей ефект виражений при високому вмісті НПАР (n (Твіну) = 0,7) у розчині.

Вплив низькомолекулярних спиртів на адсорбцію Твінів із індивідуальних та бінарних водних розчинів з додецилсульфатом натрію на межі поділу фаз розчин – повітря

Вивчення впливу добавок низькомолекулярних спиртів (етилового та ізопропілового, діапазон зміни концентрації $C = 0,025-3,75$ моль/дм³) на адсорбцію Твінів (Твін-20, Твін-40, Твін-60, Твін-80) із індивідуальних та змішаних водних розчинів з ДДСН ($C = 1 \cdot 10^{-5}$ моль/дм³) на межі поділу фаз розчин – повітря дозволило сформулювати основні закономірності:

- 1) оптимальна концентрація спиртів, необхідна для максимально можливого зниження поверхневого натягу розчинів ПАР, становить $2,5-3,75$ моль/дм³;
- 2) добавки етилового спирту більшою мірою знижують поверхневий натяг індивідуальних розчинів Твінів і ДДСН та меншою – їх змішаних розчинів;
- 3) у присутності ізопропілового спирту порівняно з етиловим, спостерігається суттєвіше зменшення значень поверхневого натягу як для індивідуальних розчинів Твінів, так і для їх змішаних розчинів з ДДСН;
- 4) поверхневий натяг індивідуальних і змішаних розчинів Твінів з ДДСН у присутності етилового та ізопропілового спиртів змінюється в такому ряду:
 σ (Твін-20) > σ (Твін-40) > σ (Твін-60) > σ (Твін-80).

Уперше для аналізу впливу низькомолекулярних спиртів на поверхневий натяг індивідуальних і змішаних розчинів Твінів з ДДСН використано теоретичну адитивну модель Файнермана – Міллера (табл. 3).

Таблиця 3

Значення поверхневого натягу сумішей Твінів з низькомолекулярними спиртами, отримані експериментально і розраховані згідно з моделлю Файнермана – Міллера

$C_{\text{спирту}}$, моль/дм ³	$\sigma_{\text{Твін-40}}$, мДж/м ²		$\sigma_{\text{Твін-60}}$, мДж/м ²		$\sigma_{\text{Твін-80}}$, мДж/м ²	
	Експер.	Розрах.	Експер.	Розрах.	Експер.	Розрах.
Етиловий спирт						
0,025	41,4	41,1	41,9	41,7	47,4	49,5
0,088	41,1	40,7	41,2	41,2	45,8	48,9
0,25	40,9	39,8	41,1	40,4	45,3	47,7
0,5	40,3	38,6	40,9	39,2	44,7	46,2
0,88	39,6	36,9	39,4	37,4	43,8	44,2
1,0	39,3	36,6	39,1	37,1	41,2	43,8
2,25	33,9	32,4	38,7	32,8	41,1	38,8
2,5	33,9	31,5	38,7	31,9	41,1	38,1
3,75	35,5	28,9	38,5	29,4	41,1	35,3
Ізопропіловий спирт						
0,025	41,7	42,4	43,5	43,6	43,4	43,6
0,088	41,5	41,8	42,9	42,9	42,9	42,9
0,25	40,9	40,6	42,8	41,7	41,7	41,8
0,5	40,7	40,2	41,6	41,2	41,6	41,3
0,88	39,9	38,3	41,1	39,4	40,1	39,4
1,0	39,7	37,9	40,9	39,8	39,3	38,9
2,25	38,2	36,2	38,6	37,2	38,2	37,3
2,5	37,7	35,1	37,9	36,3	37,3	36,5
3,75	34,1	34,2	33,8	35,2	33,9	35,3

Рівняння для розчинів суміші двох компонентів (ПАР) має вигляд: $\exp \bar{P} = \exp \bar{P}_1 + \exp \bar{P}_2 - 1$, де $\bar{P} = P\omega/RT$, $\bar{P}_1 = P_1\omega_1/RT$, $\bar{P}_2 = P_2\omega_2/RT$ – безрозмірний поверхневий тиск розчинів суміші та індивідуальних ПАР 1 і 2 відповідно; P, P_1, P_2 – поверхневий тиск розчинів суміші та індивідуальних розчинів ПАР 1 і 2 при тій самій концентрації, що і в суміші; $\omega, \omega_1, \omega_2$ – молярні площі поверхні розчинника в розчині суміші та в індивідуальних розчинах ПАР 1 і 2.

Для сумішей ПАР величини ω розраховували за рівняннями: $\omega = (\omega_1\bar{P}_1 + \omega_2\bar{P}_2) / (\bar{P}_1 + \bar{P}_2) = \omega_1 \cdot (\bar{P}_1 + \bar{P}_2) / (\bar{P}_1 + \bar{P}_2 \cdot (\omega_1 / \omega_2))$.

Аналіз отриманих значень поверхневого натягу індивідуальних та змішаних водно-спиртових розчинів Твінів і ДДСН (див. табл. 3) показав, що в широкій області концентрацій етилового та ізопропілового спиртів спостерігається практично повний збіг експериментальних і розрахованих залежностей $\sigma = f(C_{спирту})$ як для двокомпонентних систем (ПАР + спирт), так і для трикомпонентних систем (ПАР1 + ПАР2 + спирт). Незначне відхилення, що виявляється в зменшенні або збільшенні значень поверхневого натягу розчинів ПАР спостерігається при концентраціях спирту 2,5 і 3,75 моль/дм³.

Адсорбція і міцелоутворення додецилсульфату натрію в присутності поліетиленгліколю на межі поділу фаз розчин – повітря

Аналіз адсорбції та міцелоутворення АПАР (ДДСН) на межі поділу фаз розчин – повітря у присутності високомолекулярної сполуки неіонного типу (ПЕГ), показав, що для змішаних розчинів ДДСН – ПЕГ у широкому інтервалі співвідношень компонентів (n (ПЕГ) : n (ДДСН) = 0,1 : 1; 0,25 : 1; 0,5 : 1; 1 : 1; 2 : 1) спостерігається синергізм поверхневого натягу, що залежить від мольного співвідношення компонентів і концентрації розчину та вказує на утворення змішаних адсорбційних шарів на межі поділу фаз розчин – повітря.

Значення адсорбційних параметрів ДДСН немонотонним чином залежать від співвідношення компонентів (n) у системі ДДСН – ПЕГ. Так, помітно збільшується поверхнева активність (у 3–5 разів) і величина адсорбції (у 1,5–3,0 рази) при одночасному зниженні площі, що припадає на частинку в адсорбційному шарі. Зі збільшенням концентрації ПЕГ значення ΔG_{adc}^0 (за абсолютною величиною) безперервно зростають. Критична концентрація міцелоутворення ДДСН у присутності ПЕГ зменшується практично на два порядки, що свідчить про значне полегшення процесу міцелоутворення ПАР при додаванні полімеру.

У п'ятому розділі **“Вилучення поверхнево-активних речовин із індивідуальних та багатоконпонентних водних розчинів методом флотації”** визначено основні колоїдно-хімічні закономірності флотаційного вилучення неіоногенних, аніонної та катіонної ПАР із багатоконпонентних водних розчинів.

При застосуванні осаджувальної флотації (осаджувачі – гексаціаноферати (II, III) калію), флотосорбційного (носій – парафін) та флотофлокуляційного (флокулянти – желатин, агар-агар) методів вдається інтенсифікувати процес вилучення як індивідуальних досліджуваних ПАР, так і їх бінарних сумішей та досягти відповідності залишкової концентрації ПАР у відпрацьованих розчинах нормам їх скидання в міську каналізацію. Ступінь вилучення Твіну-20 із

індивідуального розчину збільшується на 5% і 10% при використанні парафіну і желатину відповідно, із бінарного – введення обох реагентів не впливає на ступінь його вилучення; ступінь вилучення ХДДП із індивідуального розчину при введенні парафіну збільшується на 5%, при введенні желатину – на 25%, із бінарного – добавки желатину не впливають на ступінь вилучення, а введення парафіну збільшує вилучення ХДДП на 5%. Добавки високомолекулярних реагентів – ПЕГ, агар-агару та низькомолекулярних солей в оптимальній кількості – позитивно впливають на ефективність вилучення технічних НПАР із водних розчинів.

Встановлена кореляція між ступенем вилучення Твінів, ДДСН, ХДДП, поверхневою активністю утворених змішаних асоціатів та складом бінарного розчину, яка свідчить про повну сумісність компонентів при всіх проаналізованих мольних співвідношеннях у розчині (рис. 4). Ефективність поверхневого концентрування ПАР визначається концентрацією бінарних розчинів АПАР (КПАР) – НПАР, співвідношенням компонентів суміші, довжиною вуглеводневого радикалу в молекулі Твінів, поверхневою активністю індивідуальних ПАР та їх сумішей, складом і упаковкою змішаних адсорбційних шарів ПАР на межі поділу фаз розчин – повітря.

У досить широкому діапазоні мольних співвідношень компонентів суміші (n (Твіну) = 0,2–0,8) ступінь вилучення Твінів (Твіну-20, Твіну-40, Твіну-80), ДДСН і ХДДП із бінарних розчинів змінюється (92–97%; 89–91%; 62–75%, відповідно). Це пояснюється утворенням змішаних міцел (супрамолекулярних асоціатів) та відповідно змішаних адсорбційних шарів (значення χ^{σ} (Твіну-20) = (0,71–0,87); β^{σ} = –(3,9–10,9)). Максимум поверхневого концентрування ПАР спостерігається при еквімолярному співвідношенні компонентів, де проявляється синергетична дія ПАР у процесі їх адсорбції на межі поділу фаз бінарний розчин – повітря.

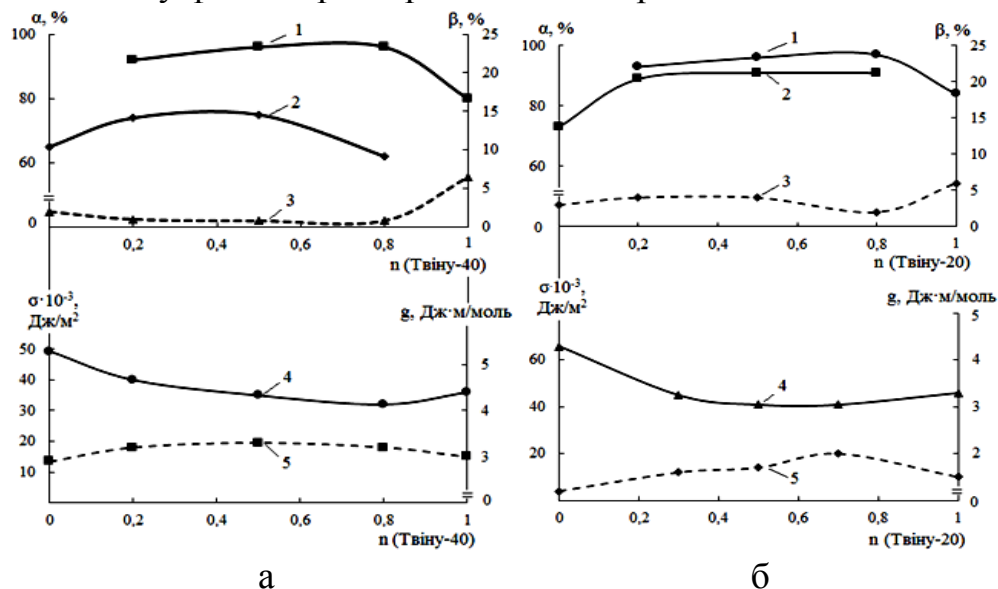


Рис. 4. Вплив складу розчину на ступінь флотаційного вилучення (α) Твіну (1), ДДСН (ХДДП) (2); ступінь переходу розчину (β) у піну (3); поверхневий натяг (σ) (4) і поверхневу активність (g) (5) бінарного розчину: а) Твін-20 – ДДСН; б) Твін-40 – ХДДП (значення рН розчину б).

Вивчення колоїдно-хімічних закономірностей процесу вилучення досліджуваних ПАР із еквімолярних бінарних розчинів показало, що Твіни доцільно вилучати із водних розчинів методом пінного фракціонування у всьому інтервалі

значень рН середовища, катіонні й аніонні ПАР – у кислому і лужному середовищах при концентрації розчинів не більше 100 мг/дм^3 . Змінюючи значення рН розчину, що містить Твіні і ДДСН (ХДДП), можна досягти переважного вилучення однієї з ПАР.

При додаванні етилового та ізопропілового спиртів у змішані водні розчини Твін – ДДСН ступінь їх флотаційного вилучення збільшується на 5–10% і 10–20%, відповідно та незначно змінюється, досягаючи 99%, у широкому діапазоні мольних співвідношень ПАР у змішаному розчині. Встановлено кореляцію між ступенем вилучення ПАР, ступенем переходу розчину в піну і поверхневим натягом змішаних водних розчинів Твіні – ДДСН різного складу в присутності спиртів та показано, що швидкість флотації збільшується в 1,5–2 рази.

Зіставлення адсорбції ПАР твердим адсорбентом і флотосорбції (адсорбент / флотаційний носій – парафін) показало, що обидва методи дозволяють досягти високого ступеня вилучення (80–95%) НПАР (Твінів), АПАР (ДДСН) і КПАР (ХДДП) із індивідуальних та бінарних водних розчинів (рис. 5).

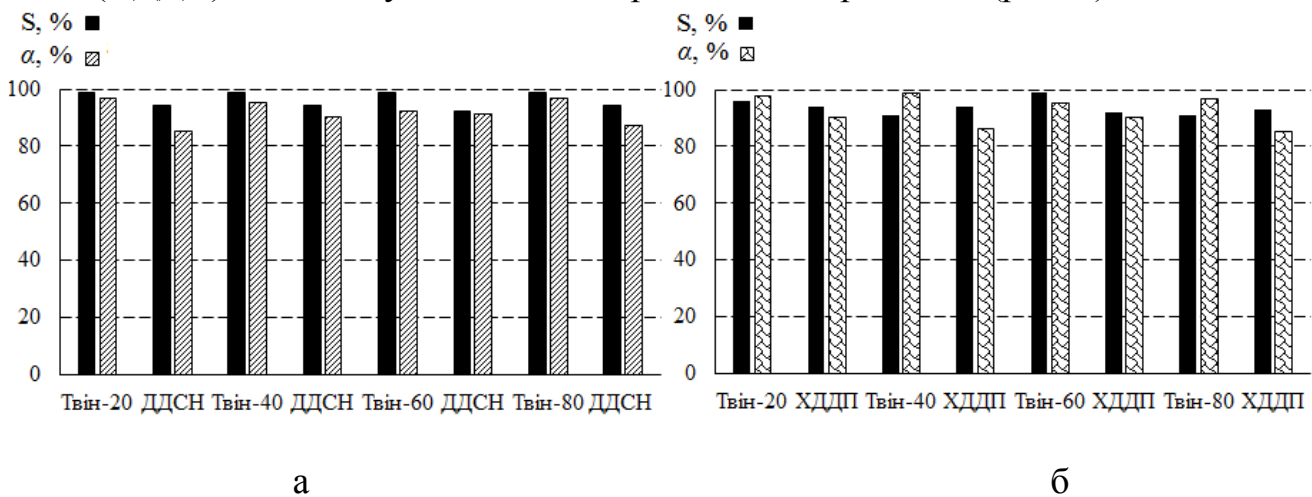


Рис. 5. Порівняння ступенів адсорбції (S , %) та флотації (α , %) при вилученні ПАР зі змішаних еквімолярних водних розчинів: а) Твін – ДДСН, б) Твін – ХДДП (тривалість: $t_{ад} = 40$ хв, $t_{фл} = 15$ хв; значення рН розчину 5,5).

При застосуванні адсорбції відбувається дещо глибше вилучення досліджуваних ПАР із розчинів, однак використання флотації дозволяє в 2,5–4 рази підвищити швидкість процесу вилучення. При цьому залишкова концентрація ПАР в оброблених розчинах становить $0,5\text{--}1,0 \text{ мг/дм}^3$, що задовольняє вимоги до стічних вод, які направляються на біологічну очистку.

ВИСНОВКИ

У дисертаційній роботі на основі проведеного теоретичного узагальнення та експериментальних досліджень розроблено й обґрунтовано наукові положення та висновки, які вносять вагомий внесок у розв'язання важливої науково-технічної проблеми щодо встановлення нового колоїдно-хімічного підходу до вилучення ПАР різної природи адсорбційним та флотаційним методами із багатоконпонентних водних розчинів.

1. Проведено комплексний аналіз колоїдно-хімічних закономірностей адсорбції НПАР (Твін-20, Твін-40, Твін-60, Твін-80), АПАР (ДДСН) і КПАР (ХДДА, ХДДП) із індивідуальних та бінарних водних розчинів різного складу на поверхні парафіну, на підставі чого показана можливість адсорбційного вилучення ПАР із їх розбавлених водних розчинів. Уперше визначені синергетичні й антагоністичні ефекти при адсорбції бінарних сумішей різновиду ПАР на парафіні, що підтверджується розрахованими за допомогою моделі Рубіна – Розена та експериментально отриманими параметрами (сумарна величина адсорбції; концентрація, необхідна для досягнення максимальної адсорбції на парафіні; склад змішаного розчину та ін.).

2. Встановлено, що основні рівняння ізотерм адсорбції (рівняння Темкіна, Фрейндліха, Гільдебранда, Ленгмюра, Хілла – де Бура та БЕТ) доцільно використовувати для описання адсорбції досліджуваних ПАР та їх сумішей на парафіні. Уперше на підставі розрахованих параметрів і констант (A_{∞} (Твін – ДДСН) = $(4,2-4,8) \cdot 10^{-6}$ моль/г, A_{∞} (Твін – ХДДП) = $(1,2-1,8) \cdot 10^{-6}$ моль/г; K_L (Твін – ДДСН) = $(49,3-64,2) \cdot 10^6$ дм³/моль, K_L (Твін – ХДДП) = $(2,4-4,7) \cdot 10^6$ дм³/моль; K_S (Твін – ДДСН) = $(29,5-75,6) \cdot 10^6$, K_S (Твін – ХДДП) = $(13,3-17,2) \cdot 10^6$) запропоновано механізм адсорбції досліджуваних сумішей ПАР, який має фізичний характер. В обох типів сумішей адсорбція відбувається за рахунок взаємодії між однорідною неполярною поверхнею парафіну з гідрофобними вуглеводневими радикалами досліджуваних ПАР та їх змішаних асоціатів, на що вказує будова адсорбційних шарів (для обох типів сумішей при всіх мольних співвідношеннях компонентів адсорбційний шар більше збагачений НПАР – Твінами: χ^T (Твіну в суміші з ДДСН) = $0,60-0,89$; χ^T (Твіну в суміші з ХДДП) = $0,51-0,78$) та від'ємні значення параметра міжмолекулярної взаємодії ($\beta^T = -(5,8-15,6)$). Про значну спорідненість ПАР до парафіну свідчать визначені високі значення константи рівноваги $K_L = (2,4-64,2) \cdot 10^6$, константи рівняння Хілла – де Бура $\ln K_1 = (4,3-11,6)$ і вільної енергії адсорбції Гіббса – $\Delta G_{ads}^0 < 45$ кДж/моль.

3. З'ясовано, що підвищення вмісту Твінів (Твіну-40, Твіну-60) сприяє зменшенню поверхневого натягу змішаного розчину Твін – ДДСН (синергетичний ефект), підтверджено формування змішаного адсорбційного шару на межі поділу фаз розчин ПАР – повітря, розраховано його склад (χ^{σ} (Твіну) = $0,54-0,65$), встановлено наявність сильної взаємодії між компонентами суміші ($\beta^{\sigma} = -(1,7-11,99)$) та запропоновано схематичну будову адсорбційного шару, утвореного бінарними сумішами Твіни – ДДСН на межі поділу фаз розчин – повітря.

4. Уперше успішно здійснено експериментально-модельний аналіз ізотерм поверхневого натягу розчинів двокомпонентних систем (ПАР + спирт) і трикомпонентних систем (ПАР1 + ПАР2 + спирт) за допомогою моделі Файнермана – Міллера. Встановлено кореляцію між ступенем флотаційного вилучення ПАР, ступенем переходу розчину у піну і поверхневим натягом змішаних водних розчинів Твін – ДДСН різного складу у присутності спиртів.

5. На підставі вивчення поверхневих властивостей сумішей АПАР (КПАР) – НПАР з використанням параметра міжмолекулярної взаємодії як критерію синергізму адсорбції сумішей ПАР на межі поділу фаз розчин – повітря вперше обґрунтовано можливість прогнозування процесу флотаційного вилучення та поверхневого

розділення досліджуваних ПАР із бінарних водних розчинів, що визначається складом суміші та здатністю її компонентів адсорбуватися на межі поділу фаз розчин – повітря.

6. Спираючись на порівняльний аналіз досліджуваних методів очистки води від ПАР – адсорбційний та флотаційний (реагент – парафін), науково обґрунтовано та доведено доцільність використання обох методів, їх високу ефективність (S , $\alpha = 79\text{--}99\%$) та можливість досягнення практично повного вилучення як індивідуальних ПАР різних типів, так і їх сумішей із водних розчинів.

7. Уперше доведена доцільність використання реагентів (носій – парафін; флокулянти – агар-агар, желатин, ПАА; неіоногенні високомолекулярні сполуки – ПВС, ПЕГ; низькомолекулярні солі – гексаціаноферати (II, III) калію; спирти – етиловий та ізопропіловий), які при оптимальній витраті не лише підвищують ступінь вилучення досліджуваних ПАР із індивідуальних і бінарних розчинів, значно збільшують швидкість процесу флотації, а й дозволяють досягти відповідності залишкової концентрації ПАР у відпрацьованих розчинах нормам їх скидання в міську каналізацію ($C_{\text{залишкова}} \leq \text{ГДК}$). Запропоновані способи вилучення ПАР і сумішей ПАР використаними реагентами захищені патентами України на винахід і корисну модель.

СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

1. Стрельцова Е. А., Гросул¹ А. А., Волювач О. В. Интенсификация флотационного извлечения неионогенных поверхностно-активных веществ. *Вісник ОНУ. Хімія*. 2012. Т. 17, № 4. С. 34–42. URL: http://nbuv.gov.ua/UJRN/Vonu_chem_2012_17_4_7. (Пошук та аналіз літературних джерел, проведення експерименту, участь у написанні статті)².
2. Стрельцова Е. А., Гросул А. А. Адсорбция Твинов (-60, -80) и додецилсульфата натрия из их бинарных водных растворов на поверхности парафина. *Вісник ОНУ. Хімія*. 2013. Т. 18, № 2. С. 25–34. URL: http://nbuv.gov.ua/UJRN/Vonu_chem_2013_18_2_5. (Пошук літературних джерел, виконання експерименту, обробка експериментальних даних, участь в написанні та оформленні статті).
3. Стрельцова Е. А., Гросул А. А. Адсорбция додецилсульфата натрия, хлорида додециламмония и Твинов из водных растворов на парафине. *Сорбционные и хроматографические процессы*. 2014. Т. 14, № 1. С. 129–137. URL: <https://journals.vsu.ru/sorpchrom/article/view/1451> (Web of Science) (Проведення експерименту, обробка експериментальних даних, інтерпретація результатів, участь в оформленні статті).
4. Стрельцова Е. А., Гросул А. А. Адсорбция Твинов (-20, -40) из бинарных водных растворов с додецилсульфатом натрия на поверхности парафина. *Известия высших учебных заведений. Серия «Химия и химическая технология»*. 2014. Т. 57, № 6. С. 34–38. URL: <https://cyberleninka.ru/article/n/adsorbtsiya-tvinov-20-40-iz-binarnyh->

¹ Гросул – дівоче прізвище Мазурик А. О.

² У дужках курсивом тут і далі указано особистий внесок здобувача.

vodnyh-rastvorov-s-dodetsilsulfatom-natriya-na-poverhnosti-parafina. (Scopus, Web of Science) *Пошук літературних даних, виконання експерименту, участь в оформленні статті*).

5. Стрельцова О. О., **Гросул А. О.** Аналіз ізотерм адсорбції Твінів і додецилсульфату натрію із бінарних водних розчинів на поверхні парафіну. *Укр. хім. журнал.* 2014. Т. 80, № 4. С. 99–103. URL: http://nbuv.gov.ua/UJRN/UKhJh_2014_80_3-4_16. (*Проведення експерименту, обробка отриманих даних, участь в написанні та оформлення статті*).

6. Стрельцова Е. А., Мазурик А. А. Взаимное влияние Твинов и хлорида додецилпиридиния при их совместной адсорбции на поверхности парафина. *Журн. физ. химии.* 2015. Т. 89, № 5. С. 299–304. DOI: 10.7868/S0044453715050313. (Scopus) (*Пошук літературних джерел, виконання експерименту, обробка експериментальних даних, оформлення статті*).

7. Стрельцова Е. А., **Мазурик А. А.**, Попова И. В. Влияние добавок низших спиртов на адсорбцию смесей Твинов и додецилсульфата натрия на границе жидкость – газ. *Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия.* 2015. Т. 56, № 4. С. 238–245. URL: <https://cyberleninka.ru/article/n/vliyanie-dobavok-nizkomolekulyarnyh-spirtov-na-adsorbtsiyu-smesey-tvinov-s-dodetsilsulfatom-natriya-na-granitse-zhidkost-gaz>. (*Планування та проведення експерименту, інтерпретація отриманих даних, участь в оформленні статті*).

8. **Мазурик А. А.**, Стрельцова Е. А., Менчук В. В. Закономерности извлечения ионогенных и неионогенных (Твины) ПАВ из их бинарных водных растворов. *Вісник ОНУ. Хімія.* 2017. Т. 22, № 3. С. 32–41. DOI: 10.18524/2304-0947.2017.3(63).109387. (*Пошук літературних даних, виконання експерименту, участь в написанні статті*).

9. Стрельцова Е. А., **Мазурик А. А.**, Менчук В. В. Флотационное извлечение катионных и неионогенных поверхностно-активных веществ из их бинарных водных растворов. *Вода: Химия и экология.* 2017. № 8. С. 80–87. (*Пошук літературних даних, проведення експерименту, участь в оформленні статті*).

10. Стрельцова Е. А., **Мазурик А. А.**, Хромышева Е. А. Флотационное извлечение поверхностно-активных веществ различной природы из смешанных растворов, содержащих высокомолекулярные реагенты. *Химическая безопасность.* 2018. Т. 2, № 1. С. 116–126. DOI: 10.25514/CHS.2018.1.12887. (*Аналіз літературних даних, виконання експерименту, оформлення статті*).

11. Streltsova, E. A., & **Mazuryk, A. O.** (2018). Possibilities of Using the Surface Concentration of Surfactants Mixtures for Wastewater Treatment. *Journal of Water Chemistry and Technology*, 40, 6, 348–353. DOI: 10.3103/S1063455X18060061. (Scopus) (*Проведення експерименту, інтерпретація отриманих даних, участь в оформленні та написанні статті*).

12. 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. DOI: 10.18524/2304-0947.2019.1(69).158420. (*Пошук літературних даних, виконання експерименту, участь в оформленні статті*).

13. Спосіб очистки технологічних водних розчинів від катіонних поверхнево-активних речовин: пат. на корисну модель UA 64369 Україна МПК C02 F 1/24 / Стрельцова О. О., Пузирьова І. В., Волювач О. В., Менчук В. В., **Гросул А. О.** №

u201103189; заявл. 18.03.2011; опубл. 10.11.2011. Бюл. № 21. 6 с. (*Проведення експерименту, участь у підготовці патенту*)

14. Спосіб очистки води від неіоногенних поверхнево-активних речовин: пат. на винахід UA 102904 Україна, МПК C02 F 1/24, C02 F 1/28 / Стрельцова О. О., Волновач О. В., **Гросул А. О.** № a201114923; заявл. 16.12.2011; опубл. 27.08.2013. Бюл. № 16. 5 с. (*Проведення патентного пошуку, виконання експерименту, участь у підготовці патенту*).

15. Спосіб очистки води від сумішей неіоногенної та аніонної поверхнево-активних речовин: пат. на винахід UA 111787 Україна, МПК C02 F 1/24, C02 F 101/30, C02 F 1/004 / Стрельцова О. О., **Мазурик А. О.**, Попова І. В. № a201412251; заявл. 14.11.2014; опубл. 10.06.2016. Бюл. № 11. 5 с. (*Проведення патентного пошуку, виконання експерименту, підготовка патенту*).

16. Спосіб очистки води від сумішей неіоногенної та аніонної поверхнево-активних речовин: пат. на винахід UA 121834 Україна, МПК C02 F 1/24, C02 F 1/28 / Стрельцова О. О., **Мазурик А. О.** № a201906780; заявл. 18.06.2019; опубл. 27.07.2020. Бюл. № 14. 5 с. (*Проведення експерименту, участь в підготовці патенту*).

17. Дослідження поведінки хлоридів алкілпіридинію у водних розчинах, що містять аніонний поліелектроліт³ / Стрельцова О. О., Пузирьова І. В., **Гросул А. О.**, Волновач О. В., Єгорцева В. О. *Львівські хімічні читання – 2011*: зб. наук. праць XIII наук. конф. (Львів, 28 травня – 1 червня 2011 р.). Львів, 2011. НС8.

18. Стрельцова Е. А., **Гросул А. А.** Адсорбция додецилсульфата натрия и Твинов из водных растворов на парафине. *Современные проблемы химической науки и образования*: сб. мат. Всерос. конф. с междунар. участием (Чебоксары, 19–20 апреля 2012 г.). Чебоксары, 2012. С. 319–320.

19. Стрельцова Е. А., **Гросул А. А.** Флотационное извлечение неионогенных поверхностно-активных веществ. *Хімічні Каразінські читання – 2012 (ХКЧ'12)*: тези доп. четв. Всеукр. наук. конф. студ. та асп. (Харків 23–26 квітня 2012 р.). Харків, 2012. С. 256.

20. Стрельцова Е. А., **Гросул А. А.** Адсорбция смеси додецилсульфата натрия и Твинов из водных растворов парафином. *Техническая химия. От теории к практике*: тезисы докл. III междунар. науч. конф. (Пермь, 15–19 октября 2012 г.). Пермь, 2012. С. 57–61.

21. **Гросул А. А.** Интенсификация флотационного извлечения неионогенных поверхностно-активных веществ. *Колоїдно-хімічні проблеми охорони довкілля та контроль якості води*: зб. праць наук. конф. (Київ, 29–30 листопада 2012 р.). Київ, 2012. С. 104–105.

22. Стрельцова Е. А., **Гросул А. А.**, Попова І. В. Поверхностные и объемные свойства смесей Твинов с додецилсульфатом. *XIX International conference on chemical thermodynamics in Russia: abstracts* (Moscow, 24–28 June 2013). Москва, 2013. С. 391.

23. Streltsova, E. A., Soldatkina, L. M., Tymchuk, A. F., **Grosul, A. A.**, & Zavrishko, M. A. (2013). Adsorption of surfactants and dyes on adsorbents of different

³ У публікаціях [17–40] у співавторстві особистий внесок автора полягає у виконанні експериментальних робіт, інтерпретації отриманих даних, написанні та оформленні тез доповідей.

nature. Book of abstracts of *IV International Conference on COLLOID CHEMISTRY AND PHYSICO-CHEMICAL MECHANICS* (Moscow, Russia, 30 June – 05 July, 2013), p. 328. Moscow.

24. Стрельцова Е. А., **Гросул А. А.**, Попова И. В. Адсорбция Твинов из смешанных водных растворов с додецилсульфатом натрия на парафине. *Хімічні Каразінські читання – 2013*: тези доп. V Всеукр. наук. конф. студ. та асп. (Харків, 22–25 квітня 2013 р.). Харків, 2013. С. 233–234.

25. Streltsova, E. A. **Grosul, A. A.**, & Popova, I. V. (2014). Mixed adsorption layers of Twins and dodecylpyridinium chloride on paraffin. Book of abstracts of *34th International Conference on vacuum microbalance and thermoanalytical techniques (ICVMTT34) and International Conference “Modern problems of surface chemistry”* (Kyiv, Ukraine, 20–21 May, 2014), p. 107. Kyiv.

26. Стрельцова Е. А., **Мазурик А. А.**, Попова И. В. Флотационное извлечение Твинов и додецилсульфата натрия из многокомпонентных растворов. *Актуальные вопросы химической технологии и защиты окружающей среды*: сб. мат. IV Всерос. конф. с междунар. участием (Чебоксары, 21–22 ноября 2014 г.). Чебоксары, 2014. С. 61–62.

27. Стрельцова Е. А., **Мазурик А. А.** Адсорбция индивидуальных поверхностно-активных веществ и их смесей на границе раздела фаз раствор – твердое тело. *Актуальные проблемы адсорбции и катализа*: сб. трудов Всерос. науч. конф. Иваново, 2016. С. 139–141.

28. Streltsova E. A., & **Mazuryk A. A.** (2015). Adsorption of Tweens and dodecylpyridinium chloride from mixed solution on paraffin. Book of abstracts of *Membrane and Sorption Processes and technologies: II Ukrainian-Polish scientific conf.* (Kyiv, Ukraine, 2–4 December, 2015), p. 144–145. Kyiv.

29. Стрельцова Е. А., **Мазурик А. А.** Очистка сточных вод и техногенных растворов от поверхностно-активных веществ. *IV Международная конференция по химии и химической технологии (ИОНХ)*: тез. докл. (Ереван, 14–18 сентября 2015). Ереван, 2015. С. 274–276.

30. Стрельцова Е. А., **Мазурик А. А.** Поверхностные свойства водных растворов смесей поверхностно-активных веществ различной природы. *Актуальные проблемы теории адсорбции, пористости и адсорбционной селективности*: матер. III Всерос. конф. с междунар. участием (Москва – Клязьма, 17–21 октября 2016 г.). Москва – Клязьма, 2016. С. 289–290.

31. Стрельцова Е. А., **Мазурик А. А.** Расчет поверхностного натяжения индивидуальных и бинарных растворов Твинов и додецилсульфата натрия в присутствии спиртов. *Актуальные проблемы адсорбции и катализа*: матер. II Всерос. науч. конф. (Плес – Иваново, 28–30 июня 2017 г.). Плес – Иваново, 2017. С. 139–141.

32. **Mazuryk, A.** (2017). Adsorption of surfactants from binary aqueous solutions at different interfaces. Book of abstracts of *Membrane and Sorption Processes and technologies: III Ukrainian-Polish scientific conf.* (Kyiv, Ukraine, 12–14 December, 2017), p. 174–176. Kyiv.

33. Streltsova E. A., **Mazuryk A. A.** Influence of the additives of low-molecular alcohols on the adsorption of mixtures of tween and sodium dodecyl sulfate at the liquid-gas

interface and establishment of regularities of flotation extraction of surfactants. *Актуальные проблемы теории адсорбции, пористости и адсорбционной селективности*: матер. XVI Всерос. симп с междунар. участием (Москва – Клязьма, 22–26 мая 2017 г.). Москва – Клязьма, 2017. С. 222–223.

34. Streltsova, E. A., **Mazuryk, A. A.** (2018). Synergism and antagonism of the action of non-ionic and cationic surfactants during their mutual adsorption on paraffin. Book of abstracts of Chemistry, physics and technology of surface: *Ukrainian Conference with International participation (Kyiv, Ukraine, 23–24 May, 2018)*, p. 158. Kyiv.

35. **Mazuryk A. A.**, Streltsova E. A. Effect of polyelectrolytes additives on the flotation extraction of Twins and sodium dodecylsulfate from mixed solutions. *Физико-химические проблемы адсорбции в нанопористых материалах*: матер. Всерос. симп с междунар. участием (Москва – Клязьма, 21–25 мая 2018 г.). Москва – Клязьма, 2018. С. 276–278.

36. Streltsova E. A., **Mazuryk A. A.** Adsorption and micelle formation of sodium dodecylsulfate in the presence of polyethylene glycol. *Актуальные проблемы теории и практики гетерогенных катализаторов и адсорбентов*: матер. III Всерос. науч. конф. (Иваново, 26–30 июня 2018 г.). Иваново, 2018. С. 34–36.

37. Стрельцова Е. А., **Мазурик А. А.** Об эффективности флотационного извлечения поверхностно-активных веществ из водных растворов. *Актуальные научные и научно-технические проблемы обеспечения химической безопасности*: матер. IV Междунар. конф. (Москва, 17–18 октября 2018 г.). Москва, 2018. С. 180.

38. Streltsova E., **Mazuryk A.** Adsorption of Tweens and sodium dodecyl sulfate at the interface solution – air. *Львівські хімічні читання – 2019*: зб. наук. праць XVII наук. конф. (Львів, 2–5 червня 2019 р.). Львів, 2019. С. 3106.

39. Стрельцова Е. А., **Мазурик А. А.** Сопоставление сорбционного и флотосорбционного извлечения поверхностно-активных веществ из водных растворов. *Актуальные проблемы теории и практики гетерогенных катализаторов и адсорбентов*: матер. IV Всерос. науч. симп. (Иваново-Суздаль, 1–3 июля 2019 г.). Иваново-Суздаль, 2019. С. 158–160.

40. Streltsova E. A., Dzhyga, A. A., & **Mazuryk A. A.** (2020). Izvlechenie poverkhnostno-aktivnykh veshchestv metodami osaditelnoy i sorbtsionnoy flotatsii [Isolation of surfactants by methods of precipitation and sorption flotation]. Abstracts of *VI International Scientific and Practical Conference* (Milan, Italy, October 26–30, 2020). p. 75–77. Milan [in Russian].

АНОТАЦІЯ

Мазурик А. О. Вилучення поверхнево-активних речовин різної природи із багатокomпонентних водних розчинів методами адсорбції і флотації. – Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата хімічних наук (доктора філософії) за спеціальністю 02.00.11 “Колоїдна хімія” (102 – Хімія). – Інститут

біоколоїдної хімії ім. Ф. Д. Овчаренка Національної академії наук України, Київ, 2021.

Дисертація присвячена встановленню колоїдно-хімічних закономірностей адсорбційного та флотаційного вилучення ПАР різного типу (неіоногенні – Твіни, аніонна – додецилсульфат натрію, катіонні – хлориди додециламонію та додецилпіридинію) із розбавлених індивідуальних та багатокомпонентних водних розчинів. Розраховано склад змішаного адсорбційного шару та параметри міжмолекулярної взаємодії ПАР згідно з моделлю Рубіна – Розена при адсорбції сумішей Твін – ДДСН і Твін – ХДДП на межі поділу фаз розчин – тверде тіло та розчин – повітря. У розчинах сумішей НПАР – АПАР виявлено синергетичний, а в деяких сумішах НПАР – КПАР – антагоністичний ефект у процесі адсорбції на парафіні. Уперше здійснено експериментально-модельний аналіз ізотерм адсорбції досліджуваних індивідуальних ПАР та їх сумішей на парафіні за допомогою основних рівнянь адсорбції та ізотерм поверхневого натягу розчинів двокомпонентних (ПАР + спирт) і трикомпонентних (ПАР1 + ПАР2 + спирт) систем з використанням моделі Файнермана – Міллера. Визначено оптимальні умови проведення флотаційного вилучення досліджуваних ПАР із багатокомпонентних водних розчинів (вплив природи та кількості введених реагентів, співвідношення компонентів суміші, значення рН середовища).

Одержані результати можуть використовуватися підприємствами текстильної, лакофарбової, паперової, хімічної, вугільної, нафтовидобувної та нафтопереробної промисловості для вдосконалення технологій вилучення ПАР.

Ключові слова: адсорбція, поверхнево-активні речовини, Твіни, додецилсульфат натрію, хлорид додецилпіридинію, парафін, ізотерми адсорбції, флотація.

АННОТАЦІЯ

Мазурик А. А. Извлечение поверхностно-активных веществ различной природы из многокомпонентных водных растворов методами адсорбции и флотации. – Квалификационная научная работа на правах рукописи.

Диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук (доктора философии) по специальности 02.00.11 “Коллоидная химия” (102 – Химия). – Институт биокolloидной химии им. Ф. Д. Овчаренко Национальной академии наук Украины, Киев, 2021.

Диссертация посвящена установлению коллоидно-химических закономерностей адсорбционного и флотационного извлечения ПАВ разного типа (неионогенные – Твины, анионное – додецилсульфат натрия, катионные – хлориды додециламония и додецилпиридиния) из разбавленных индивидуальных и многокомпонентных водных растворов. Рассчитаны состав смешанного адсорбционного слоя и параметры межмолекулярного взаимодействия ПАВ согласно модели Рубина – Розена при адсорбции смесей Твин – ДДСН и Твин – ХДДП на границе раздела фаз раствор – твердое тело и раствор – воздух. В процессе адсорбции на парафине выявлен синергетический эффект в растворах смесей НПАВ

– АПАВ и антагонистический эффект – в некоторых смесях НПАВ – КПАВ. Впервые осуществлен экспериментально-модельный анализ с использованием модели Файнермана – Миллера изотерм адсорбции исследуемых индивидуальных ПАВ и их смесей на парафине с помощью основных уравнений адсорбции и изотерм поверхностного натяжения растворов двухкомпонентных систем (ПАВ + спирт) и трехкомпонентных систем (ПАВ1 + ПАВ2 + спирт). Установлены оптимальные условия проведения флотационного извлечения исследуемых ПАВ из многокомпонентных водных растворов с учетом влияния природы и количества введенных реагентов, соотношения компонентов смесей, значения рН среды.

Полученные результаты могут быть рекомендованы предприятиям текстильной, лакокрасочной, бумажной, химической, угольной, нефтедобывающей и нефтеперерабатывающей промышленности для совершенствования технологий извлечения ПАВ.

Ключевые слова: адсорбция, поверхностно-активные вещества, Твины, додецилсульфат натрия, хлорид додецилпиридиния, парафин, изотермы адсорбции, флотация.

SUMMARY

Mazuryk A. O. Isolation of surfactants of different nature from multicomponent aqueous solutions by adsorption and flotation methods. – Qualification scientific work on the rights of manuscript.

Thesis for the candidate of chemical sciences (doctor of philosophy) in specialty 02.00.11 “Colloidal chemistry” (102 – Chemistry). – F. D. Ovcharenko Institute of Biocolloid Chemistry of the National Academy of Sciences of Ukraine, Kyiv, 2021.

The dissertation work is devoted to the establishment of colloid-chemical laws of adsorption and flotation isolation of various types of surfactants (nonionic – Tweens, anionic – sodium dodecylsulfate, cationic – dodecylammonium and dodecylpyridinium chlorides) from diluted individual and multicomponent aqueous solutions.

The synergistic effect in solutions of mixtures of nonionic – anionic surfactants, and in some mixtures of nonionic surfactants – cationic surfactants antagonistic effect, in the process of adsorption on paraffin, has been found. It is established, that the basic equations of isotherms of adsorption (the Temkin, Freundlich, Hildebrand, Langmuir, Hill – de Boer and BET equations) are appropriate to be used to describe the adsorption of studied surfactants and their mixtures on paraffin.

It is shown, that mixtures of Tweens (Tween-40, Tween-60) with sodium dodecylsulfate in a fairly wide range of mole ratios of components exhibit negative deviations from the corresponding hypothetical ideal systems (synergistic effect). This effect is manifested in the reduction of the surface tension of binary solutions of surfactants, the decrease of the experimental values of the total concentration, required to achieve a certain value of the surface tension, compared to the corresponding calculated values for the ideal system, in the increase of the adsorption values of the studied binary mixtures

Tween – sodium dodecylsulfate and Gibbs standard free energy of adsorption at the interface of solution – air.

The composition of the mixed adsorption layer and parameters of the intermolecular interaction of surfactants were calculated according to the Rubini – Rosen model for the adsorption of mixtures of Tween – sodium dodecylsulfate and Tween – dodecylpyridinium chloride at the interface of the solution – solid and solution – air.

It was investigated the effect of low molecular weight alcohols (ethyl and isopropyl) on the adsorption of individual Tweens and their binary equimolar mixtures with sodium dodecylsulfate at the interface of the solution – air and the relationship between the surface tension of aqueous solutions of surfactants and the structure of Tweens, the concentration and nature of alcohols was found. The experimental-model analysis of isotherms of surface tension of solutions of two-component systems (surfactant + alcohol), and for the first time for three-component systems (surfactant1 + surfactant2 + alcohol), using the theoretical additive Fainerman – Miller model, was successfully performed. It is shown, that for all studied systems in the wide range of concentrations of ethyl and isopropyl alcohols, a practically complete coincidence of the experimental and calculated dependences $\sigma = f(C_{\text{alcohol}})$ is observed.

Based on a complex study of the surface properties of mixtures of nonionic – anionic (cationic) surfactants, using the parameter of intermolecular interaction as a criterion for the synergism of adsorption of mixtures of surfactant, it was for the first time confirmed and soundly justified and proved the possibility of predicting the process of flotation isolation of studied surfactants from the binary aqueous solutions. The possibility of intensification of flotation isolation of sodium dodecylsulfate and dodecylpyridinium chloride during their joint stay in solution with Tweens, was confirmed.

The optimal conditions for the flotation isolation of the studied surfactants from multicomponent aqueous solutions were determined, and it was proved that the additives of all the used flotation reagents at the optimum flow rate not only increase the degree of isolation of surfactants from individual and binary solutions and significantly increase the speed of the flotation process, but also allow to achieve compliance of residual surfactant concentration in the waste solutions with the norms of their discharge into the city sewer.

The comparative analysis of the investigated methods of water purification from surfactants – adsorption and flotation (adsorbent/carrier – paraffin), it is confirmed the feasibility of using both methods, their high efficiency ($S, \alpha = 79-99\%$) and the possibility of achieving almost complete isolation as individual surfactants of various types and their mixtures from aqueous solutions.

The obtained results can be recommended to enterprises of textile, paint and varnish, paper, chemical, coal, oil production and oil refining industries to improve surfactant isolation technologies.

Key words: adsorption, surfactants, Tweens, sodium dodecylsulfate, chloride dodecylpyridinium, paraffin, adsorption isotherms, flotation.