Одеський національний університет імені І. І. Мечникова МОН України
Інститут біоколоїдної хімії ім. Ф. Д. Овчаренка НАН України

Кваліфікаційна наукова
праця на правах рукопису

МАЗУРИК АЛІНА ОЛЕКСАНДРІВНА

УДК 544.723.77.052.5:543.395(043.3)

ДИСЕРТАЦІЯ

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

Спеціальність: 02.00.11 – колоїдна хімія
Природничі науки

Подається на здобуття наукового ступеня кандидата хімічних наук (доктора філософії)

Дисертація містить результати власних досліджень. Використання ідей, результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело

_____ А. О. Мазурик

Науковий керівник: Стрельцова Олена Олексіївна, доктор хімічних наук, професор

Одеса-2021

АНОТАЦІЯ

Мазурик А. О. **Вилучення поверхнево-активних речовин різної природи із багатокомпонентних 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). – Одеський національний університет імені І. І. Мечникова МОН України, Одеса; Інститут біоколоїдної хімії ім. Ф. Д. Овчаренка НАН України, Київ, 2021.

Дисертація присвячена встановленню колоїдно-хімічних закономірностей адсорбційного та флотаційного вилучення поверхнево-активних речовин (ПАР) різного типу (неіоногенні – Твіни, аніонна – додецилсульфат натрію (ДДСН), катіонні – хлориди додециламонію (ХДДА) та додецилпіридинію (ХДДП)) із розбавлених індивідуальних та багатокомпонентних водних розчинів, вивченню їх адсорбційної здатності на межі поділу фаз розчин – тверде тіло і розчин – повітря, що необхідно для визначення оптимальних умов проведення та свідомого регулювання процесами адсорбції та флотації.

Для вирішення поставлених задач в дисертаційній роботі були використані наступні експериментальні методи дослідження: тензіометрія, мікроелектрофорез, оптична мікроскопія, іонометрія, ультразвукове диспергування, фотоелектроколориметрія, адсорбційний та флотаційний методи. За допомогою теоретичних методів (термодинамічного і кінетичного) розраховували термодинамічні параметри адсорбції ПАР на різних міжфазних поверхнях та константи швидкості адсорбції ПАР парафіном і флотації.

Вперше, на підставі проведеного комплексного вивчення колоїдно-хімічних закономірностей адсорбції індивідуальних Твінів, ДДСН, ХДДА, ХДДП та їх бінарних сумішей різного складу (неіоногенна – аніонна (катіонна) ПАР) на поверхні тонкодиспергованого парафіну, показана можливість адсорбційного вилучення ПАР із їх розбавлених водних розчинів.

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. Показано, що в найширшому інтервалі рівноважних концентрацій індивідуальних та змішаних розчинів ПАР усі ізотерми адсорбції описуються рівнянням Ленгмюра. Знайдені високі значення константи рівноваги $K_Л$ ($K_Л$ (Твін – ДДСН) = (49,3-64,2)·10^6 дм^3/моль, $K_Л$ (Твін – ХДДП) = (2,4-4,7)·10^6 дм^3/моль), константи рівняння Хілла–де Бура ($\ln K_1$ = (4,3-11,6)) і вільної енергії адсорбції Гіббса ($-\Delta G^0_{адс}$ = (30,2-43,8) кДж/моль) свідчать про значну спорідненість ПАР до поверхні парафіну.

Отримані параметри і константи використаних рівнянь (A_∞ (Твін – ДДСН) = (4,2-4,8)·10^{-6} моль/г, A_∞ (Твін – ХДДП) = (1,2-1,8)·10^{-6} моль/г; K_S (Твін – ДДСН) = (29,5-75,6)·10^6, K_S (Твін – ХДДП) = (13,3-17,2)·10^6) та ін.) дозволили запропонувати механізм адсорбції досліджуваних сумішей ПАР, який носить фізичний характер. У випадку обох типів сумішей адсорбція відбувається за рахунок взаємодії між однорідною неполярною поверхнею парафіну з гідрофобними вуглеводневими радикалами ПАР та їх змішаними асоціатами. Визначені синергетичні та антагоністичні ефекти при адсорбції бінарних сумішей ПАР на поверхні парафіну, а також висунутий ймовірний механізм процесу підтверджується експериментально отриманими параметрами (сумарна величина адсорбції; концентрація, необхідна для досягнення максимальної адсорбції на парафіні) і розрахованими згідно моделі Рубіна–Розена кількісними характеристиками: складом змішаних адсорбційних шарів (для обох типів сумішей при всіх мольних співвідношеннях компонентів адсорбційний шар більш збагачено неіоногенними ПАР: χ^T (Твіну в суміші з ДДСН) = 0,60-0,89; χ^T (Твіну в суміші з ХДДП) = 0,51-0,78) та від'ємними значеннями параметру міжмолекулярної взаємодії (β^T = -(5,8-15,6).

Показано, що суміші Твінів (Твін-40, Твін-60) з ДДСН в доволі широкому діапазоні мольних співвідношень компонентів виявляють негативні відхилення від відповідних гіпотетичних ідеальних систем (синергетичний ефект). Даний

ефект проявляється в зниженні поверхневого натягу бінарних розчинів ПАР, зменшенні експериментальних значень загальної концентрації, необхідної для досягнення певного значення поверхневого натягу порівняно з відповідними розрахованими значеннями для ідеальної системи, збільшенні величин адсорбції досліджуваних бінарних сумішей Твіни – ДДСН (~ в 1,5 рази) та значень стандартної вільної енергії Гіббса адсорбції на межі поділу фаз розчин – повітря ($-\Delta G^0_{адс} \approx$ 30-32 кДж/моль). Поведінка досліджуваних сумішей ПАР проаналізована в рамках моделі Рубіна–Розена, згідно з якою підтверджено формування змішаного адсорбційного шару на межі поділу фаз розчин ПАР – повітря, розраховано його склад (χ^σ (Твіну) = 0,54-0,65) і встановлено наявність сильної взаємодії між компонентами суміші (β^σ = -(1,7-11,99)). На підставі отриманих експериментальних та розрахованих даних запропоновано схематичну будову адсорбційного шару, утвореного бінарними сумішами Твіни – ДДСН на межі поділу фаз розчин – повітря.

Вперше досліджено вплив добавок низькомолекулярних спиртів (етилового та ізопропілового) на адсорбцію індивідуальних Твінів (Твін-20, Твін-40, Твін-60, Твін-80) та їх бінарних еквімолярних сумішей з ДДСН на межі поділу фаз розчин – повітря та виявлено взаємозв'язок між поверхневим натягом водних розчинів ПАР та будовою Твінів, концентрацією і природою спиртів. Встановлено, що оптимальна кількість спиртів, необхідна для максимально можливого зниження поверхневого натягу розчинів ПАР становить 2,5-3,75 моль/дм^3, а також, в присутності ізопропілового спирту порівняно з етиловим, спостерігається суттєвіше зменшення значень поверхневого натягу розчинів ПАР, які для обох спиртів змінюються в ряду: σ (Твін-20) > σ (Твін-40) > σ (Твін-60) > σ (Твін-80).

Успішно здійснено експериментально-модельний аналіз ізотерм поверхневого натягу розчинів двокомпонентних систем (ПАР + спирт), і вперше для трикомпонентних систем (ПАР1 + ПАР2 + спирт) за допомогою теоретичної адитивної моделі Файнермана–Міллера. Показано, що для усіх досліджуваних систем в широкій області концентрацій етилового та ізопропілового спиртів спостерігається практично повний збіг експериментальних і розрахованих

залежностей $\sigma = f(C_{спирту})$. Встановлено кореляцію між ступенем флотаційного вилучення ПАР, ступенем переходу розчину у піну і поверхневим натягом змішаних водних розчинів Твін – ДДСН різного складу у присутності низькомолекулярних спиртів.

На підставі комплексного вивчення поверхневих властивостей сумішей неіоногенна – аніонна (катіонна) ПАР, з використанням параметру міжмолекулярної взаємодії в якості критерію синергізму адсорбції сумішей ПАР, вперше обґрунтовано та доведено можливість прогнозування проведення процесу флотаційного вилучення досліджуваних ПАР із бінарних водних розчинів. Підтверджено можливість інтенсифікації флотаційного вилучення ДДСН і ХДДП при їх спільному знаходженні в розчині з Твінами. У досить широкому діапазоні мольних співвідношень компонентів суміші (n (Твіну) = 0,2-0,8) ступінь вилучення Твінів, ДДСН і ХДДП із бінарних розчинів висока (92-97%; 89-91%; 62-75%, відповідно). Максимум поверхневого концентрування ПАР спостерігається при еквімолярному співвідношенні компонентів, де проявляється синергетична дія ПАР в процесі їх адсорбції на межі поділу фаз бінарний розчин – повітря.

Визначено оптимальні умови проведення флотаційного вилучення досліджуваних ПАР із багатокомпонентних водних розчинів і доведено, що добавки усіх використаних флотаційних реагентів (парафін, агар-агар, желатин, поліакриламід (ПАА), полівініловий спирт (ПВС), ПЕГ, гексаціаноферати (II, III) калію, етиловий та ізопропіловий спирти) при оптимальній витраті не лише підвищують ступінь вилучення 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 ($C_{залишкова} \leq ГДК$).

Проведено порівняльний аналіз досліджуваних методів очистки води від ПАР – адсорбційного та флотаційного (адсорбент/носій – парафін), на основі якого підтверджено доцільність використання обох методів, високу ефективність

(S, α = 79-99%) та можливість досягнення практично повного вилучення як індивідуальних ПАР різних типів, так і їх сумішей із водних розчинів.

Запропоновано способи вилучення ПАР із багатокомпонентних водних розчинів різного складу за допомогою використаних реагентів методами флотації та флотофлокуляції. Одержані результати можуть бути рекомендовані підприємствам текстильної, лакофарбової, паперової, хімічної, вугільної, нафтовидобувної та нафтопереробної промисловості для вдосконалення технологій вилучення ПАР із водних розчинів.

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

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). – Odessa I. I. Mechnikov National University of MES of Ukraine, Odessa; F. D. Ovcharenko Institute of Biocolloid Chemistry of 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 (SDDS), cationic – dodecylammonium (DDACl) and dodecylpyridinium (DDPCl) chlorides) from diluted individual and multicomponent aqueous solutions, the study of their adsorption capacity at the interface of solution – solid and solution – air, which is necessary for determination of the optimal conditions for realization and conscious regulation of the processes of adsorption and flotation.

In the dissertation the following experimental methods were used: tensiometry, microelectrophoresis, optical microscopy, ionometry, ultrasonic dispersion,

photoelectrocolorimetry, adsorption and flotation. Using theoretical methods (thermodynamic and kinetic), thermodynamic parameters of adsorption of surfactants on different interfacial surfaces and rate constants of adsorption of surfactants by paraffin and flotation were calculated.

For the first time, , the possibility of adsorptive isolation of surfactants from their diluted aqueous solutions on the basis of the complex study of colloid-chemical regularities of adsorption of individual Tween, SDDS, DDACl, DDPCl and their binary mixtures of different composition (nonionic – anionic (cationic) surfactant) on the surface of thinly dispersed paraffin is shown.

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 in the widest range of equilibrium concentrations of individual and mixed solutions of surfactants, all adsorption isotherms are described by the Langmuir equation. High values of the equilibrium constant K_L (K_L (Tween – SDDS) = (49,3-64,2)·10^6 dm^3/mol, K_L (Tween – DDPCl) = (2,4-4,7)·10^6 dm^3/mol), constant of the Hill–de Boer equation ($\ln K_1$ = (4,3-11,6)) and the free Gibbs adsorption energy ($-\Delta G^0_{ads}$ = (30,2-43,8) kJ/mol)that are found to indicate significant affinities of surfactants to the surface of paraffin.

The obtained parameters and constants of used equations (A_∞ (Tween – SDDS) = (4,2-4,8)·10^{-6} mol/g, A_∞ (Tween – DDPCl) = (1,2-1,8)·10^{-6} mol/g; K_S (Tween – SDDS) = (29,5-75,6)·10^6, K_S (Tween – DDPCl) = (13,3-17,2)·10^6) etc.) allowed to offer a mechanism of adsorption of the studied mixtures of surfactants, which is physical in nature. In the case of both types of mixtures, adsorption occurs due to the interaction between a homogeneous non-polar surface of paraffin with hydrophobic hydrocarbon radicals of surfactants and their mixed associates. The defined synergistic and antagonistic effects of adsorption of binary mixtures of surfactants on the surface of paraffin, as well as the probable mechanism of the process, are confirmed by the experimentally obtained parameters (the total amount of adsorption; the concentration, required to achieve maximum adsorption on the paraffin) and calculated according to

the Rubin–Rosen model quantitative characteristics: mixed adsorption layers (for both types of mixtures at all mole ratios of components the adsorption layer is more enriched of nonionic surfactants: χ^S (Tween in mixture with SDDS) = 0,60-0,89; χ^S (Tween in mixture with DDPCl) = 0,51-0,78) and the negative values of the parameter of intermolecular interaction (β^T = -(5,8-15,6).

It is shown, that mixtures of Tweens (Tween-40, Tween-60) with SDDS 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 – SDDS (in ~ 1,5 times) and Gibbs standard free energy of adsorption at the interface of solution – air ($-\Delta G^0_{ads} \approx$ 30-32 kJ/mol). The behavior of the studied mixtures of surfactant was analyzed within the framework of the Rubin–Rosen model, according to which the formation of a mixed adsorption layer at the interface of solution – air was confirmed, its composition was calculated (χ^σ (Tween) = 0,54-0,65) and the presence of strong interaction between the components of the mixture was installed (β^σ = -(1,7-11,99)). On the basis of the obtained experimental and calculated data, a schematic structure of the adsorption layer, formed by binary mixtures Tween – SDDS at the interface of solution – air is proposed.

For the first time, it was investigated the effect of low molecular weight alcohols (ethyl and isopropyl) on the adsorption of individual Tweens (Tween-20, Tween-40, Tween-60, Tween-80) and their binary equimolar mixtures with SDDS 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. It is established, that the optimal amount of alcohols, required for the maximum possible reduction of surface tension of solutions of surfactants is 2,5-3,75 mol/dm^3, and, in the presence of isopropyl alcohol, compared to ethyl, it was observed a more significantly reduction of values of surface tension of solutions of

surfactants, which for both alcohols change in series: σ (Tween-20) > σ (Tween-40) > σ (Tween-60) > σ (Tween-80).

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 σ = f ($C_{alcohol}$) is observed. The correlation between the degree of flotation isolation of surfactants, the degree of transition of solution into foam and the surface tension of mixed aqueous solutions Tween – SDDS of different composition in the presence of low molecular weight alcohols was established.

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 SDDS and DDPCl during their joint stay in solution with Tweens, was confirmed. In a fairly wide range of mole ratios of the components of the mixture (n (Tween) = 0,2-0,8) the degree of isolation of Tween, SDDS and DDPCl from binary solutions is high (92-97%; 89-91%; 62-75%, respectively). The maximum of surface concentration of surfactants is observed at the equimolar ratio of the components, where the synergistic action of the surfactants is manifested in the process of their adsorption at the interface of the binary solution – air.

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 (paraffin, agar-agar, gelatin, polyacrylamide (PAA), polyvinyl alcohol (PVA), PEG, potassium hexacyanoferrates (II, III), ethyl and isopropyl alcohols) 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 ($C_{residual} \leq$ maximum permissible concentration).

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, α = 79-99%) and the possibility of achieving almost complete isolation as individual surfactants of various types and their mixtures from aqueous solutions.

Ways of isolating of surfactants from multicomponent aqueous solutions of different composition by flotation and flotofloculation methods with used reagents are offered. The obtained results can be recommended to the enterprises of textile, paint, paper, chemical, coal, oil and refining industry to improve the technologies of isolation of surfactants from aqueous solutions.

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

СПИСОК ПУБЛІКАЦІЙ ЗДОБУВАЧА ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

1. Стрельцова Е. А., **Гросул**[1] **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.
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.

[1] **Гросул** – дівоче прізвище Мазурик А. О.

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)
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-vodnyh-rastvorov-s-dodetsilsulfatom-natriya-na-poverhnosti-parafina. (Scopus, Web of Science).
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.
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).
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.
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.

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.
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.
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).
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.
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.
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., Волювач О. В., **Гросул А. О.** № a201114923; заявл. 16.12.2011; опубл. 27.08.2013. Бюл. № 16. 5 с.
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.

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.
17. Дослідження поведінки хлоридів алкілпіридинію у водних розчинах, що містять аніонний поліелектроліт / Стрельцова О. О., Пузирьова І. В., **Гросул А. О.**, Волювач 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 И. 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.**, & Zavrichko, M. A. (2013). Adsorption of surfactants and dyes on adsorbents of different nature. Book of abstracts of *IV International Conference on COLLOID CHEMISTRY AND PHYSICOCHEMICAL 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].

ЗМІСТ

Стор

АНОТАЦІЯ ……...…… 2
ВСТУП…… 20
РОЗДІЛ 1. ВПЛИВ ПОВЕРХНЕВО-АКТИВНИХ РЕЧОВИН НА ВОДНІ РЕСУРСИ. МЕТОДИ ЇХ ВИЛУЧЕННЯ……..……. 27
1.1. Поверхнево-активні речовини та їх вплив на якість водних ресурсів..... 27
1.2. Огляд основних методів очистки води від поверхнево-активних речовин..... 29
1.3. Адсорбція індивідуальних поверхнево-активних речовин та їх сумішей на межі поділу фаз розчин – тверде тіло…… 34
1.4. Адсорбція індивідуальних поверхнево-активних речовин та їх сумішей на межі поділу фаз розчин – повітря…… 42
1.5. Флотаційне вилучення поверхнево-активних речовин із водних розчинів……... 48
Висновки до Розділу 1……... 53
РОЗДІЛ 2. МАТЕРІАЛИ І МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ……. 55
2.1. Матеріали дослідження ……. 55
2.2. Методи і методики дослідження …….. 56
РОЗДІЛ 3. АДСОРБЦІЯ ТВІНІВ, ДОДЕЦИЛСУЛЬФАТУ НАТРІЮ, ХЛОРИДУ ДОДЕЦИЛАМОНІЮ ТА ХЛОРИДУ ДОДЕЦИЛПІРИДИНІЮ ІЗ ІНДИВІДУАЛЬНИХ ТА БІНАРНИХ ВОДНИХ РОЗЧИНІВ НА ПОВЕРХНІ ПАРАФІНУ…… 61
3.1. Адсорбція Твінів, додецилсульфату натрію, хлориду додециламонію із індивідуальних водних розчинів на поверхні парафіну...……...…... 61
3.1.1. Кінетика адсорбції Твінів, додецилсульфату натрію, хлориду додециламонію із індивідуальних водних розчинів на поверхні парафіну…… 61
3.1.2. Ізотерми адсорбції Твінів, додецилсульфату натрію, хлориду

додециламонію із індивідуальних водних розчинів на поверхні парафіну…… 64
3.2. Адсорбція Твінів, додецилсульфату натрію, хлориду додецилпіридинію із бінарних водних розчинів на поверхні парафіну…….. 72
3.2.1. Ізотерми адсорбції Твінів, додецилсульфату натрію і хлориду додецилпіридинію із бінарних водних розчинів на поверхні парафіну……. 73
3.2.2. Описання ізотерм адсорбції Твінів, додецилсульфату натрію, хлориду додецилпіридинію із бінарних водних розчинів на поверхні парафіну за допомогою основних рівнянь ізотерм адсорбції……..…… 95
Висновки до Розділу 3……... 104
РОЗДІЛ 4. АДСОРБЦІЯ ТВІНІВ І ДОДЕЦИЛСУЛЬФАТУ НАТРІЮ ІЗ ІНДИВІДУАЛЬНИХ ТА БАГАТОКОМПОНЕНТНИХ ВОДНИХ РОЗЧИНІВ НА МЕЖІ ПОДІЛУ ФАЗ РОЗЧИН – ПОВІТРЯ……. 106
4.1. Адсорбція Твінів та додецилсульфату натрію з індивідуальних та бінарних водних розчинів на межі поділу фаз розчин – повітря…….. 106
4.2. Вплив низькомолекулярних спиртів на адсорбцію Твінів із індивідуальних та бінарних водних розчинів з додецилсульфатом натрію на межі поділу фаз розчин – повітря……. 118
4.3. Адсорбція додецилсульфата натрію на межі поділу фаз розчин – повітря в присутності поліетиленгликолю…….. 125
Висновки до Розділу 4……... 133
РОЗДІЛ 5. ВИЛУЧЕННЯ ПОВЕРХНЕВО-АКТИВНИХ РЕЧОВИН ІЗ ІНДИВІДУАЛЬНИХ ТА БАГАТОКОМПОНЕНТНИХ ВОДНИХ РОЗЧИНІВ МЕТОДОМ ФЛОТАЦІЇ…… 135
5.1. Вилучення Твіну-21, ОП-7, ОС-20 із індивідуальних водних розчинів методом пінного фракціонування (вплив pH середовища та добавок реагентів на флотаційне вилучення)……..……... 135
5.2. Вилучення Твінів, додецилсульфату натрію, хлориду додецилпіридинію із бінарних водних розчинів методом флотації…… 144
5.2.1. Поверхневе концентрування сумішей аніонних (катіонних) –

неіоногенних поверхнево-активних речовин та прогнозування ефективності процесу їх флотаційного вилучення……..……. 144
5.2.2. Закономірності флотаційного вилучення Твінів, додецилсульфату натрію, хлориду додецилпіридинію із бінарних водних розчинів (вплив значень pH середовища, кінетика процесу)…….. 151
5.3. Вилучення Твінів, додецилсульфату натрію та хлориду додецилпіридинію із індивідуальних та бінарних водних розчинів методами сорбційної мікрофлотації та флотофлокуляції…….. 157
5.4. Вилучення Твінів і додецилсульфату натрію із їх бінарних водних розчинів в присутності високомолекулярних реагентів (полівініловий спирт і поліакриламід) методом флотації…… 168
5.5. Вплив низькомолекулярних спиртів на флотаційне вилучення Твінів та додецилсульфату натрію із бінарних водних розчинів різного складу…… 174
5.6. Порівняння сорбційного і флотосорбційного вилучення поверхнево-активних речовин із водних розчинів…….. 178
Висновки до Розділу 5……... 184
ВИСНОВКИ…….…….. 186
СПИСОК ВИКОРИСТАННИХ ДЖЕРЕЛ….……...…….…….. 189
ДОДАТКИ……..…… 224

ВСТУП

Актуальність теми. Вивчення адсорбції ПАР із водних розчинів на твердих поверхнях має велике значення як для подальшого розвитку теорій адсорбції, що застосовуються для опису процесу, так і для його успішного використання при вирішення різних прикладних задач. Інтерес до досліджень поведінки та властивостей сумішей ПАР пов'язаний з широким та багатоплановим застосування змішаних систем ПАР завдяки їх здатності більше, порівняно з індивідуальними ПАР, знижувати поверхневий натяг, викликати емульгування, піноутворення, диспергування і стабілізацію в дисперсних системах, сприяти процесам змочування та модифікації твердих тіл. В останні десятиліття основними напрямками в області дослідження сумішей ПАР є розробка теоретичних підходів до опису взаємодії компонентів в об'ємі розчину і на межі поділу фаз, а також експериментальне вивчення різних колоїдно-хімічних властивостей таких систем. У більшості робіт увага приділяється вивченню впливу складу суміші на поверхневий натяг і ККМ водних розчинів сумішей ПАР. Проте, закономірності впливу складу сумішей ПАР на основні параметри їх адсорбції з водних розчинів, будова змішаних адсорбційних шарів та орієнтація ПАР на твердих поверхнях для глибокого розуміння механізму процесу поки не встановлені.

Дослідження адсорбції сумішей ПАР на межі поділу фаз розчин – повітря, з'ясування механізму процесу та природи взаємодії між її компонентами дозволяють спрямовано керувати численними процесами, в яких необхідним є зниження вільної поверхневої енергії. Зокрема, прогнозування та ефективність флотаційного вилучення ПАР та їх поверхневе розділення визначається складом суміші і здатністю її компонентів адсорбуватися на межі поділу фаз розчин – повітря.

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 в таких системах, що важливо для свідомого регулювання властивостей дисперсних систем, в яких застосовуються суміші ПАР. До того ж, встановлення оптимальних умов процесів вилучення ПАР методами адсорбції та флотації є важливим екологічним завданням для захисту водних об'єктів навколишнього середовища. На теперішній час питання забруднення ПАР джерел водопостачання в Україні залишається відкритим і потребує наукового обґрунтування та розробки нових, більш ефективних 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 наступних 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 процесами адсорбції та флотації.

Для досягнення вказаної мети необхідно було вирішити наступні *завдання*:

1) з'ясувати основні колоїдно-хімічні властивості індивідуальних та бінарних розчинів ПАР різної природи (Твіни, ДДСН, ХДДА, 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) визначити склад змішаних адсорбційних шарів, параметри взаємодії молекул ПАР та вплив природи ПАР на їх сумісну адсорбцію парафіном, використовуючи модель Рубіна–Розена;
4) запропонувати механізми взаємодії Твін – ДДСН та Твін – ХДДП при їх адсорбції із бінарних водних розчинів парафіном;
5) провести обробку експериментально одержаних ізотерм поверхневого натягу індивідуальних ПАР та їх сумішей у відсутності та присутності в розчині низькомолекулярних спиртів, визначити адсорбційні параметри компонентів з використанням моделі Файнермана–Міллера;
6) визначити умови (pH середовища, витрата реагенту, час флотації та ін.), при яких забезпечується максимальна ефективність процесу вилучення ПАР та їх сумішей залежно від складу розчинів і обраного варіанту проведення процесу флотації та встановити взаємозв’язки цих умов з колоїдно-хімічними властивостями систем;
7) провести порівняльну характеристику адсорбційного та флотаційного вилучення досліджуваних ПАР та їх сумішей з використанням парафіну в якості адсорбенту та флотаційного носія.

Об’єкт дослідження: процеси адсорбційного та флотаційного вилучення індивідуальних ПАР та їх сумішей із водних розчинів.

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

Методи дослідження. Експериментальні: адсорбційний – для одержання ізотерм адсорбції ПАР парафіном у рівноважних умовах; флотаційний – 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 флотації; 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 pH 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 pH 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 та 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, обговорення експериментального матеріалу та формулювання висновків роботи проведені разом з науковим керівником, д.х.н., 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.

РОЗДІЛ 1
ВПЛИВ ПОВЕРХНЕВО-АКТИВНИХ РЕЧОВИН НА ВОДНІ РЕСУРСИ. МЕТОДИ ЇХ ВИЛУЧЕННЯ

1.1. Поверхнево-активні речовини та їх вплив на якість водних ресурсів

Серед багаточисельних забруднювачів води, яка використовується в промисловості та побуті, особливе місце займають ПАР [1, 2]. Основними джерелами індустріального забруднення ПАР є текстильна, хімічна, вугільна, нафтовидобувна та нафтопереробна промисловості [3, 4].

Проблема охорони централізованих поверхневих джерел питного водопостачання від забруднення ПАР набуває сьогодні в Україні особливої актуальності і потребує наукового обґрунтування та розробки нових, більш жорстких підходів до методів оцінки санітарної екологічної ситуації в басейнах цих водойм, а також впровадження ефективних еколого-гігієнічних заходів з охорони як водних джерел, так і здоров'я населення [5-8].

Надходження у водні об’єкти великої кількості забруднюючих речовин, зокрема і ПАР, в складі змішаного промислового стоку, найчастіше пов’язане з низькою ефективністю, а нерідко і відсутністю локальних систем очистки, основне призначення яких полягає у зниженні концентрації специфічних забруднень в стічній воді та, по можливості, забезпечення систем зворотного водопостачання в конкретних технологічних процесах [9, 10].

Лімітуючим показником шкідливості ПАР є їх піноутворююча здатність, яку необхідно враховувати при повторному використанні очищених стічних вод у технічному водопостачанні промислових підприємств. Потрапляючи у воду, ПАР погіршують як її органолептичні властивості – надають воді неприємний присмак та запах, так і санітарно-хімічні показники якості води – збільшується хімічне споживання кисню (ХСК).

Небезпека ПАР для водних об'єктів обумовлена їх адсорбцією на межі поділу фаз, у тому числі в поверхневому шарі води, на гідробіонтах, мулі та донних

відкладеннях. У разі недостатньої швидкості трансформації ПАР акумулюються в живих організмах та об'єктах довкілля.

Найпоширеніші ПАР та продукти їх розпаду токсичні для різноманітних гідробіонтів: мікроорганізмів (0,8-4,0 мг/дм^3), водоростей (0,5-6,0 мг/дм^3), безхребетних (0,01-0,9 мг/дм^3) [11, 12]. У більшості ПАР спостерігається вузький інтервал між токсичною і нетоксичною концентраціями для водних організмів, тому навіть у малих концентраціях, особливо при постійній дії, ПАР здатні накопичуватися в організмі і викликати незворотні патологічні зміни.

Дослідниками зазначається залежність ступеня і характеру токсичного впливу ПАР на живі організми від їх хімічної структури [12]. Більшу, ніж інші класи ПАР, токсикологічну небезпеку представляють катіонні ПАР. Багато з них, до того ж, є гербіцидами і дефоліантами. Аніонні ПАР (АПАР), що містяться в стічних водах у великих концентраціях, не вилучаються на спорудах біологічної очистки повною мірою, гальмують роботу споруджень (утворюють піну, знижують ефект відстоювання і біологічної очистки). Більшість неіоногенних ПАР (НПАР) малотоксичні, але в організмі людини вони сприяють проникненню крізь біологічні мембрани малорозчинних високотоксичних або канцерогенних ПАР [13]. Відомо, що при біохімічному руйнуванні багатьох НПАР з класу оксиетильованих алкілфенолів утворюються біорезистентні метаболіти, які можуть бути ліпофільними і більш токсичними для навколишнього середовища, ніж вихідні продукти [14].

Однією з відмінних особливостей впливу ПАР на довкілля є їх здатність посилювати вплив інших забруднюючих речовин. Такий негативний ефект досягається за рахунок покращення інфільтрації забруднюючих речовин з ґрунту до водоймищ, в яких містяться ПАР у надлишковій концентрації. В результаті порушується баланс забруднюючих речовин у навколишньому середовищі, гальмується процес їх природного перетворення, тому зростає ризик потрапляння цих речовин у живі організми [15]. Більше того, відомо, що пестициди, фосфати та інші високотоксичні речовини, які можуть потрапити в питну воду з

невеликими концентраціями ПАР (біля 0,5 мг/дм^3), в присутності останніх всмоктуються в кров швидше і у більших кількостях [16].

Водний кодекс України для боротьби із забрудненням водойм ПАР визначає нормативи ГДК цих речовин. ГДК АПАР і катіонних ПАР (КПАР) у воді централізованих систем питного водопостачання знаходиться в межах 0,05-0,5 мг/дм^3, неіоногенних ПАР – 0,1 мг/дм^3 [17]. Згідно з додатком 5 до Правил приймання стічних вод до систем централізованого водовідведення (пункт 3 розділу IV) [18], за наявності у стічних водах суміші АПАР та НПАР їх загальна концентрація, що потрапляє на споруди біологічного очищення, не повинна перевищувати 20 г/м^3.

Значні труднощі очистки води від ПАР полягають в тому, що ПАР у водоймах найчастіше зустрічаються у вигляді суміші, кожен компонент якої виявляє індивідуальні властивості при взаємодії з водою і донними відкладеннями, різний і механізм їх біохімічного розкладання. Дослідження властивостей сумішей ПАР показали, що при концентраціях, близьких до порогових, ці речовини мають ефект сумування їх шкідливого впливу [19, 20]. Виходячи з вищесказаного, нормування присутності у водоймах ПАР та їх сумішей повинно проводитися за правилами, рекомендованими для сумішей хімічних речовин.

Враховуючи ці та інші відомі факти негативного впливу ПАР на організм людини і водні екосистеми, необхідність попередження надходження останніх в природні джерела, а також створення екологічно і економічно прийнятних технологій вилучення ПАР із стічних вод не тільки очевидна, але й є однією з актуальних проблем сучасності.

1.2. Огляд основних методів очистки води від поверхнево-активних речовин

На теперішній час актуальним є питання розробки нових високоефективних технологій очистки стічних вод, забруднених ПАР, які дозволяють проводити

процес з високою швидкістю, у відсутності громіздкого обладнання, низьких енерговитрат, а також з нескладною утилізацією забруднюючих речовин, що вилучаються з води. Нині відомі різноманітні методи очистки промислових стічних вод від ПАР [21], проте, забезпечення необхідної глибини та ефективності очистки води від ПАР – складне завдання, яке найраціональніше можна вирішити за допомогою комбінування в певній послідовності цілого комплексу механічних, хімічних, фізико-хімічних, зокрема, адсорбційних і біологічних методів очистки.

Вибір методу очистки стічних вод від того чи іншого виду ПАР залежить від їх хімічної природи і концентрації, наявності у водних стоках органічних і неорганічних домішок, вартості методу та необхідного ступеня очистки.

Одними із найбезпечніших та найпоширеніших способів первинної очистки стічних вод є біохімічні методи. Однак, у зв'язку з тим, що ступінь руйнування ПАР при біологічному окисненні в значній мірі залежить від хімічної будови ПАР і супутніх домішок, біологічна очистка стічних вод не завжди виявляється ефективною.

За ступенем біохімічного розкладу в аеробних умовах синтетичні ПАР (СПАР) поділяють на [22]:

1) «біологічно м'які», які руйнуються в аеротенках на 80% і більше без погіршення показників очистки; при цьому збільшення споживання кисню йде пропорційно збільшенню концентрації ПАР (первинні і вторинні алкілсульфати з прямими вуглецевими ланцюгами [23]; естери полігрицеридів; синтаноли ДТ-7, МЦ-10, ВН-7 [24]);
2) «біологічно жорсткі», практично неокиснювані сполуки, котрі порушують роботу очисних споруд при підвищенні концентрації ПАР більше за 10-15 мг/дм^3 (найбільш складно руйнуються алкілбензолсульфонати на основі пропену [23], сульфонол НП-1, ОП-10 [24]);
3) «проміжні» речовини, для яких спостерігається непропорційне підвищення споживання кисню зі збільшенням концентрації ПАР (алкілсульфонати, синтанол ДС-10 [24]).

Згідно законодавству України [18], стічні води, що надходять до систем централізованого водовідведення, не повинні містити біологічно жорстких СПАР, рівень первинного біологічного розкладу яких становить менше 80%, тому, здебільшого, стічні води доводиться вивільняти від таких ПАР ще до надходження останніх на біологічні очисні споруди.

Зупинимося на методах, що придатні для очистки стічних вод з невеликою та середньою концентрацією ПАР.

Адсорбційні методи вилучення ПАР є найбільш розповсюдженими. Більш детально на розгляданні цих методів зупинимося в пункті 1.3.

Одним із методів, що часто застосовується в практиці очистки стічних вод від ПАР, є коагуляція [25-27], яку використовують при відносно невеликому об'ємі стічних вод, забруднених будь-яким видом ПАР з невеликою їх концентрацією (до 100 мг/дм^3). Цей метод застосовується для очистки виробничих стічних вод в тому випадку, коли їх відстоювання і фільтрування не дає задовільного результату. В основному використовують такі коагулянти, як алюмінію сульфат, натрію алюмінат, феруму (III) сульфат та хлорид, кальцію оксид та ін. [28-30].

Поєднуючи коагуляцію з іншими методами очистки води, наприклад, з фільтруванням і флотацією, вдається значно зменшити концентрацію ПАР, доводячи її до рівня, нижчого за ГДК, одночасно зменшити вміст бактерій, а також знизити мутність і кольоровість стічних вод, після чого повернути їх у водообіг [31-33].

Введенням коагулянтів і флокулянтів спрямованої дії можна досягти високої ефективності вилучення ПАР (88-95%) [34, 35] та сторонніх домішок і одночасно скоротити час очистки, а також отримати шлам із структурно-механічними властивостями, що значно спрощує його утилізацію. Так, при дослідженні осадження АПАР з води за допомогою катіонних високомолекулярних флокулянтів досягалася очистка води більш ніж на 90% [36]. Недоліками методу є труднощі, пов'язані зі збереженням та підготовкою певних коагулянтів; проблема регенерації та утилізації об'ємних відкладень.

З деструктивних методів найбільш широке використання та високу ефективність, в разі комплексного підходу до його застосування для руйнування забруднень, що не видаляються більш дешевими методами, або для інтенсифікації інших методів очистки води, забезпечує очистка стічних вод окиснювачами, зокрема озоном, гідроген пероксидом та деякими іншими сполуками. Застосування озонування дозволяє проводити очистку виробничих стічних вод від біологічно стійких органічних забруднень. Перевагами озонування є те, що в результаті його використання утворюються продукти, які не є токсичними і не впливають негативно на природні біо- і гідрохімічні процеси у відкритих водоймах, куди їх скидають. Однак використання озону пов'язано із застосуванням обладнання високої вартості, великими експлуатаційними витратами, а також з тим, що на озонування ПАР впливає не тільки їх хімічна структура, але і такі чинники, як pH середовища, температура і концентрація розчину. Наприклад, оптимальними умовами для озонування деяких НПАР є: витрата озону – 0,455 мг на 1 мг ОП-10 при pH 5; 1,296 мг на 1 мг ОЖК при pH 7,8 [37].

Ефективність вилучення ДДСН і Твіну-80 озонуванням [38] характеризується руйнуванням близько 86,7% АПАР і 97,2% НПАР, залишкові концентрації яких становили 4 мг/дм^3 та 2 мг/дм^3, а ХСК зменшувалось на 73% і 77%, відповідно.

Поширення для вилучення ПАР отримали методи, які використовують високу здатність останніх до піноутворення – флотаційні методи, більш розгорнута характеристика яких наведена в пункті 1.5.

Іншими методами вилучення ПАР із стічних вод є мембранні методи (зворотний осмос, ультрафільтрація) [39, 40], перевагами яких є невеликі енергетичні витрати; можливість розділення розчинів ПАР при кімнатній температурі, вилучення продуктів високої вартості, одночасна очистка води від ПАР та інших забруднювачів різної природи; несуттєва залежність ефективності очистки від концентрації ПАР у воді [41, 42]. Однак їх широке впровадження в практику стримується, по-перше, відсутністю даних про характеристики мембран і надійних методів технологічного розрахунку мембранних апаратів, у яких на

поверхні мембран випадає осад, а по-друге, необхідністю проведення процесу при підвищеному тиску в системі [43].

В якості ефективного способу вилучення ПАР при концентраціях, нижчих за ККМ, розглядається нанофільтрація [44]. Ступінь вилучення АПАР коливається від 54 до 81%, КПАР – 48-88%, а НПАР – 69-88%. Зі збільшенням концентрації ПАР в розчинах, що обробляють, спостерігається погіршення проникності нанофільтрів.

У ряді випадків використовуються такі фізичні методи, як електрогідравлічний, електростатичний, фотокаталітичний, радіаційний і магнітний [45, 46].

Для вилучення ПАР, наприклад [47], тритону Х-100 і продуктів його окиснення (поліетиленгліколь, фенол), успішно застосовується фотокаталітичний метод. Із переваг даного методу слід зазначити відсутність особливих умов для реакції, лише наявність ультрафіолетових променів, що дозволяє максимально знищити забруднюючі речовини, мінімальний ризик повторного забруднення води. Однак до нинішнього часу майже невідомі приклади практичного використання проточних фотокаталітичних реакторів для очистки води, що, швидше за все, пов’язано із досить довгим часом окиснення ПАР, малою ефективністю реакторів з нанесеним фотокаталізатором TiO_2, необхідністю подальшого видалення TiO_2 із потоку [48].

Таким чином, при виборі того чи іншого методу очистки стічних вод від ПАР, кожен з яких має переваги та недоліки, і для досягнення максимального ефекту процесу, необхідно враховувати межі його використання в конкретних виробничих умовах, економічні витрати, способи утилізації та складування шламів, а також можливість повернення у виробництво цінних продуктів. Тому проблема глибокої очистки стічних вод від ПАР потребує подальшого вдосконалення існуючих технологій очистки і продовжує викликати інтерес дослідників.

1.3. Адсорбція індивідуальних поверхнево-активних речовин та їх сумішей на межі поділу фаз розчин – тверде тіло

Адсорбція ПАР із водних розчинів на поверхнях твердих адсорбентів має вагоме практичне і теоретичне значення, тому цьому питанню присвячена велика кількість публікацій [49-67]. Це також обумовлено тим, що в водних розчинах ПАР поводять себе зовсім інакше, ніж більшість розчинних у воді речовин. По-перше, в результаті адсорбції вони суттєво змінюють властивості межі поділу фаз при низьких об'ємних концентраціях порівняно з іншими речовинами, які не виявляють поверхневу активність. По-друге, внаслідок кооперативної самоасоціації в розведеному водному розчині в обмеженому інтервалі концентрацій відбувається агрегація ПАР з утворенням міцел, здатних адсорбуватися і модифікувати тверді поверхні [63, 68].

Серед сорбентів, які застосовують для вилучення ПАР із водних розчинів, особливе місце належить різним видам активованого вугілля [49, 56, 69-72] та іншим вуглецевим сорбентам [50, 73, 74, 75]. Поверхня поділу чистий вуглецевий сорбент – водний розчин є модельною гідрофобною поверхнею при вивченні адсорбції ПАР [76]. Однак властивості таких сорбентів значно змінюються в залежності від природи і способу їх попередньої обробки [50, 72, 77].

В результаті очистки води адсорбцією за допомогою активованого вугілля відбувається знезараження стічних вод, поліпшуються органолептичні якості води, тобто усувається неприємний запах і присмак, стає можливим повторне використання стічних вод у системі водопостачання. Однак використання активованого вугілля у практиці очистки води від ПАР істотно обмежується необхідністю попереднього видалення супутніх компонентів, що призводить до подорожчання процесу очистки; значним впливом початкових концентрацій ПАР та їх природи на ефективність очистки; просторовими труднощами при проникненні великих іонів і міцел різних типів ПАР в систему адсорбційних пор вугілля. Крім того, при розробці способів очистки води за допомогою активованого вугілля слід враховувати, що ці адсорбенти доцільно застосовувати

на стадіях доочистки води з невеликими концентраціями ПАР (не більше 100-200 мг/дм^3) [54-56].

Поширеними твердими сорбентами, які використовуються в процесі адсорбції ПАР із водних розчинів, є полімерні [51, 62, 63, 78], іонні тверді тіла [66, 67], оксиди [79, 80], глини [52, 81, 82] і силікати [83, 84]. Активність сорбентів стосовно ПАР для їх практичного застосування визначається величиною питомої поверхні, пористою структурою [85], наявністю поверхневих функціональних груп та їх природою [56, 86].

Адсорбційний метод вилучення ПАР часто використовують в практиці очистки стічних вод [74, 81] на стадії доочищення. У зв’язку з високою вартістю твердих сорбентів та необхідністю їх застосування у великих кількостях, перспективним напрямком здешевлення методу є використання природних сорбентів [52, 53, 81], які внаслідок своєї структури володіють значною адсорбційною здатністю без будь-якої складної технологічної обробки, а також сорбенти, що є побічними продуктами або відходами виробництва (шлак котелень і теплових електростанцій), дешевизна і поширеність яких робить їх придатними для очистки промислових стічних вод від ПАР [57-59]. Так, автори [60] вперше експериментально підтвердили ефективність та еколого-економічну доцільність використання металургійних шлаків при вилученні АПАР із промислових стічних вод.

Для отримання води необхідної якості та повторного використання ПАР після регенерації можна використовувати іонообмінні смоли. Сорбція іонітами протікає більш ефективно із розбавлених розчинів з вмістом ПАР менше 100 мг/дм^3 [61]. Однак, впровадження технологічних схем очистки стічних вод за допомогою іонообмінних смол стримується відсутністю їх в достатній кількості та високою вартістю, а також необхідністю встановлення великої кількості іонообмінних фільтрів із порівняно коротким робочим циклом, після чого обов’язковою є їх регенерація, пов'язана з великими витратами енергії і коштів [54, 87, 88].

На теперішній час досить розповсюдженими і некоштовними матеріалами є природні цеоліти, пори яких заповнені водою, лужними і лужноземельними металами. Завдяки їх високій здатності до катіонного обміну застосування цеолітів є перспективним в процесі очистки стічних вод від ПАР катіонного типу. Так, бромід цетилтриметиламонію (БЦТА) виявляє вищу адсорбційну здатність, ніж ДДСН відносно цеоліту [53].

Використовуючи катіонообмінні властивості природних цеолітів можна модифікувати їх поверхню таким чином, щоб інші ПАР, зокрема аніонні, також могли бути адсорбовані [89-91].

Вивчення процесу адсорбції ПАР із водних розчинів на металічних поверхнях цікаве з практичної точки зору у зв'язку з необхідністю отримання покриття з покращеними захисними властивостями в багатьох технологічних процесах [92, 93]. Так, використання БЦТА сприяє коагуляційному структуроутворенню в лакофарбових системах і обумовлює переважне вибіркове змочування металу фарбою, утворюючи суцільне покриття [94].

Широко використовуються сорбенти на основі силіцій діоксиду [95, 96] і його штучні модифіковані похідні – кремнезем [84], кварцовий пісок [97] та скло [98], силікагель [99, 100] для адсорбції із водних розчинів індивідуальних ПАР та їх сумішей. Так, автори [101], досліджуючи адсорбцію броміду додецилпіридинію (БДДП) і Тритону Х-100 (ТХ-100) із змішаних водних розчинів на поверхні SiO_2 при pH 3.6, 6.5, 10.0 та вплив ПАР на енергію взаємодії гідрофобізованих частинок SiO_2 [102], встановили ефект синергізму при сумісній адсорбції ПАР на твердій поверхні, обумовлений взаємодією між вуглеводневими радикалами молекул КПАР і НПАР.

Систематичне вивчення взаємодії ПАР з поверхнею полімерів (тефлон, полістирол, поліетилен) в процесі адсорбції є актуальною задачею, оскільки дозволяє розробити колоїдно-хімічні основи їх спрямованого використання в якості змочувачів, антистатиків, добавок, що підвищують адгезію різних композицій до поверхні конкретних полімерів тощо [51, 62, 63, 65, 78, 103].

Враховуючи здатність водних розчинів ПАР до самодовільного структурування на різних міжфазних поверхнях, цікавими є дослідження цих процесів і створення адекватних моделей, які відображатимуть зміну властивостей системи відповідно до зміни структури розчинів ПАР. Існує багато робіт, присвячених самоорганізації індивідуальних ПАР в об'ємі розчину та на межі поділу фаз розчин – повітря, також найбільш повно на теперішній час вивчено самоорганізацію в сумішах КПАР – АПАР та цвіттер-іонні – іоногенні ПАР [104-106]. Автори [107] присвятили свою роботу експериментальному та теоретичному дослідженню самоорганізації НПАР на різних межах поділу фаз, зокрема розчин – тверде тіло. Розвинута псевдофазна модель [108], яка дає співвідношення між молекулярною структурою і самоорганізацією НПАР в розчині та на міжфазних поверхнях.

Однією з найважливіших адсорбційних характеристик є форма ізотерми адсорбції, яка в першу чергу, залежить від природи і області концентрації ПАР, а також від типу адсорбенту. На основі початкової ділянки, Джайлсом [109] були виділені чотири класи ізотерм адсорбції: L, S, H, C, до кожного з яких входить декілька типів ізотерм.

Як правило, для отримання основних параметрів адсорбції ПАР на твердих поверхнях і встановлення механізму процесу, використовують різноманітні моделі і рівняння ізотерм адсорбції [58, 106, 110-114]. В роботах [53, 71, 89, 111, 115, 116] зазначається відповідність отриманих експериментальних даних адсорбції ПАР на межі поділу фаз водний розчин – тверде тіло найпоширенішим рівнянням ізотерм адсорбції Фрейндліха та Ленгмюра.

Зазвичай, на практиці рівняння Фрейндліха використовують для приблизних розрахунків при описі окремих ділянок ізотерм адсорбції ПАР на гетерогенній поверхні [117, 118]:

$$A = K_F C_p^{1/n}, \qquad (1.1)$$

де A – питома адсорбція; K_F і n – константи; C_p – рівноважна концентрація ПАР у розчині.

В тій чи іншій мірі уявлення Ленгмюра лежать в основі практично всіх відомих рівнянь ізотерм адсорбції. Розглянемо декілька рівнянь, які успішно застосовують для аналізу експериментальних ізотерм адсорбції ПАР із водних розчинів на твердих поверхнях.

В моделі Ленгмюра [119] зазначається, що адсорбція локалізована, на енергетично однорідній поверхні адсорбенту утворюється мономолекулярний шар адсорбованої речовини, молекули якої не взаємодіють між собою. Когановським, Клименко та ін. [36] для опису адсорбції ПАР на межі поділу фаз водний розчин – тверде тіло (вуглецевий сорбент) було показано можливість використання модифікованого рівняння ізотерми адсорбції Ленгмюра, що враховує витиснювальний характер адсорбції:

$$\frac{C_p}{55{,}5 + C_p} K_Л \frac{\omega_a}{\omega_{H_2O}} = \frac{\frac{A}{A_\infty} f_a}{(1 - \frac{A}{A_\infty})(1 - \frac{1}{\frac{\omega_a}{\omega_{H_2O}}})}, \qquad (1.2)$$

де A_∞ – гранична адсорбція в «щільно упакованому» адсорбційному шарі; $K_Л$ – константа адсорбційної рівноваги; 55,5 – концентрація води в розчині, моль/кг; f_a – коефіцієнт активності адсорбованої ПАР в адсорбційному шарі; ω_a – площа вандерваальсової проекції плоско орієнтованого вуглеводневого радикалу молекули ПАР; ω_{H_2O} – площа вандерваальсової проекції молекули води.

В більшості випадків, рівняння Ленгмюра і Фрейндліха задовільно описують ізотерми адсорбції ПАР, але бувають і винятки, пов’язані, очевидно, зі складністю взаємодії адсорбат – адсорбат і адсорбат – адсорбент, або з можливим полімолекулярним характером процесу, що призводить до неоднозначності форми ізотерми адсорбції. Так, вивчаючи адсорбцію АПАР на глиноземі, автори [58] виявили неналежні значення коефіцієнтів кореляції для лінійних форм ізотерм адсорбції Ленгмюра та Фрейндліха.

Більш загальним, ніж рівняння Ленгмюра, є рівняння ізотерми адсорбції Дубініна–Радушкевича [120], так як воно не передбачає гомогенності поверхні

або сталості адсорбційного потенціалу Поляні. Крім того, енергетична неоднорідність поверхні моделюється за допомогою різних типів функцій розподілу. Рівняння має вигляд [120]:

$$A = A_{\infty} \exp(1 - k \cdot \varepsilon^2), \tag{1.3}$$

де k – константа рівноваги Дубініна–Радушкевича, пов'язана з енергією адсорбції; $\varepsilon = RT\, ln(1 + \frac{1}{C_p})$ – адсорбційний потенціал Поляні; R – універсальна газова стала; T – абсолютна температура.

Цей підхід, зазвичай, застосовується для розрізнення фізичної та хімічної адсорбції ПАР на твердих поверхнях. Автори [121] за допомогою рівнянь Дубініна–Радушкевича і Ленгмюра описали експериментальні дані з адсорбції АПАР (додецилбензолсульфокислоти) на новому адсорбенті, утвореному на основі природної глини і магнетиту.

У випадку мономолекулярної адсорбції на неоднорідній поверхні адсорбенту також застосовують модель Темкіна [58, 116], в якій враховується лінійний розподіл адсорбційних центрів за енергіями, а також взаємодія між адсорбентом і адсорбатом. В роботі [121] для опису ізотерм адсорбції АПАР (додецилбензолсульфонат і додецилсульфат натрію) поряд з іншими, використовували і рівняння Темкіна. Кузнєцов та співавтори [122], показали, що саме рівняння ізотерми адсорбції Темкіна найбільше підходить для опису отриманих експериментальних даних адсорбції олеату натрію на магнетиті.

Розглянуті вище моделі ґрунтуються лише на уявленнях мономолекулярної адсорбції, практично не зважаючи на взаємодію адсорбованих молекул між собою. З даної точки зору цікавими є рівняння Хілла–де Бура і Фрумкіна–Фаулера–Гуггенгейма (ФФГ), константи яких враховують як взаємодію адсорбат – адсорбент, так і адсорбат – адсорбат.

Спираючись на величини констант рівняння ізотерми адсорбції Хілла–де Бура [123], можна отримати певну інформацію про механізм процесу:

$$\frac{\theta}{1-\theta} + \ln\frac{\theta}{1-\theta} - \ln C_p = \ln K_1 - K_2\theta, \tag{1.4}$$

де $\theta = \frac{A}{A_\infty}$ – ступінь заповнення поверхні адсорбенту адсорбатом; K_1 і K_2 – константи, які характеризують взаємодію адсорбованих молекул (іонів) ПАР з поверхнею адсорбенту і між собою, відповідно.

Запропоновано видозмінене рівняння, яке більш, ніж загальне, усуває протиріччя між експериментальними і розрахованими значеннями до ступеня заповнення моношару θ=0,75. Це рівняння було застосовано Клименко [124] для опису адсорбції АПАР і НПАР на твердій вуглецевій поверхні.

Досліджуючи адсорбцію оксиетильованих нонілфенолів на силікагелі із міцелярних водних розчинів, автори [100] визначили енергію адсорбційної взаємодії міцел ПАР з поверхнею адсорбенту згідно з рівнянням Хілла–де Бура для початкових ділянок ізотерми адсорбції.

В теорії ФФГ вважається, що адсорбція є оборотною і локалізованою, а поверхня адсорбенту енергетично однорідна [125]:

$$\ln\frac{\theta \cdot 55{,}5}{(1-\theta)C_p} = -\frac{\Delta G_{адс}}{RT} - \alpha\theta, \qquad (1.5)$$

де α – коефіцієнт рівняння ФФГ, що враховує взаємодію адсорбат – адсорбат в адсорбційному шарі; $\Delta G_{адс}$ – зміна вільної енергії адсорбції Гіббса.

В роботі [80] характер адсорбційної взаємодії димерних алкілпіридинієвих КПАР з поверхнею діоксиду титану обговорюється з використанням різних теорій, включаючи і теорію ФФГ. Однак, модель ФФГ має два істотних обмеження: беззаперечне прийняття сталості коефіцієнта α і проведення всіх вимірювань при одній і тій самій іонній силі розчину.

Для опису полімолекулярної адсорбції здебільшого використовують рівняння ізотерми адсорбції Брунауера, Емметта і Теллера (БЕТ), яке широко застосовується на практиці для оцінки питомої поверхні адсорбенту та знаходження кількості адсорбованої речовини при заданій температурі [126]:

$$A = \frac{A_\infty \cdot K_S \cdot C_p \cdot C_0}{(C_0 - C_p)\cdot\left[C_0 + (K_S - 1)\cdot C_0\right]}, \qquad (1.6)$$

де A – адсорбція ПАР; C_0 – гранична концентрація ПАР у розчині (розчинність ПАР); K_S – константа рівняння БЕТ.

У випадку полішарової адсорбції також доцільне використання рівняння Харкінса–Юра [127]:

$$\ln C_p = K_1 - \frac{K_2}{A^2}, \qquad (1.7)$$

де K_1 – константа інтегрування; $K_2 = \beta \cdot S_{пит}{}^2 / (2RT)$ – константа агрегатного стану поверхневого шару адсорбату; β – величина, зворотна коефіцієнту стискання плівки адсорбату; $S_{пит}$ – питома поверхня адсорбенту.

Автори [106, 128] підтверджують можливість застосування рівнянь ізотерми адсорбції БЕТ та Харкінса–Юра для описання полімолекулярної адсорбції ПАР на межі поділу фаз розчин – тверде тіло полімерної природи (хітин, хітозан, стиросорб MN-200). Також, Перловою та співавторами [129-131] при дослідженні адсорбції КПАР і АПАР (алкілкарбоксилати калію, хлориди алкіламонію та діалкіламонію) на гідроксиді уранілу та встановленні механізму процесу було використано рівняння Харкінса–Юра.

В останні роки інтенсивно досліджується адсорбція сумішей ПАР на твердих поверхнях різної природи [49, 51, 62, 65, 78, 79, 99, 101-103, 132]. Встановлення взаємного впливу ПАР при їх адсорбції з бінарних розчинів важливе з точки зору різних колоїдно-хімічних процесів, пов'язаних з присутністю ПАР, а також при моделюванні структури і властивостей систем, що містять суміші ПАР.

В теперішній час для опису адсорбції сумішей ПАР різних видів на твердих поверхнях і встановлення складу змішаного адсорбційного шару, дослідники [51, 75, 78, 101, 102] використовують відому модель Рубіна–Розена [133-135], розроблену для описання взаємодії між ПАР в об’ємі розчину і на межі поділу фаз бінарний розчин – повітря. Так, вивчаючи адсорбцію сумішей КПАР (АПАР) з НПАР на поверхнях SiO_2 та тефлону, Сумм, Соболева, Іванова та інші [51, 78, 101, 102], виходячи із уявлень Розена, розрахували параметри міжмолекулярної взаємодії та склад змішаного адсорбційного шару. Згідно цих досліджень, в змішаних системах ПАР спостерігаються синергетичні ефекти по відношенню до

адсорбції і змочування твердої поверхні, пов’язані, ймовірно, з взаємодією між вуглеводневими радикалами іоногенних та НПАР. У всіх випадках змішаний адсорбційний шар більше збагачений НПАР.

На завершення відмітимо, що незважаючи на досить велику кількість існуючих рівнянь ізотерм адсорбції, внаслідок складності взаємодії, що відбувається при адсорбції різних компонентів сумішей ПАР на межі поділу фаз розчин – тверде тіло, єдине узагальнене уявлення, яке задовільно пояснювало б процес, в даний час ще не знайдено. Поверхневі та об’ємні властивості найбільш розповсюджених в практиці та багатьох технологічних процесах сумішей АПАР та КПАР з НПАР, зокрема Твінами, практично не вивчені. У зв’язку з цим очевидною є необхідність подальших досліджень процесу адсорбції ПАР із індивідуальних та багатокомпонентних водних розчинів на твердих поверхнях, описання ізотерм адсорбції, визначення механізму та основних параметрів взаємодії ПАР в поверхневих шарах.

1.4. Адсорбція індивідуальних поверхнево-активних речовин та їх сумішей на межі поділу фаз розчин – повітря

Відмінною властивістю ПАР є їх здатність до концентрування на межі поділу фаз розчин – повітря та зниження поверхневого натягу водного розчину. Така дія ПАР пов’язана з особливостями структури їх молекул, що складаються з гідрофільної (полярної) і гідрофобної (неполярної) частин. Результати вимірювання поверхневого натягу водних розчинів ПАР дозволяють розрахувати адсорбційні характеристики ПАР та отримати інформацію про властивості і структуру моношарів ПАР на межі поділу фаз [136-138].

В більшості робіт, присвячених адсорбції як іоногенних ПАР, так і НПАР на межі поділу фаз розчин – повітря, на основі ізотерм поверхневого натягу розраховані величини поверхневої активності, граничної адсорбції і площі, яку займає молекула ПАР в поверхневому шарі розчину, ККМ [136, 137, 139-141], а також значення стандартної вільної енергії адсорбції Гіббса та інші

термодинамічні параметри процесу [138, 142]. Особливу увагу автори [143-146] приділяють дослідженню впливу температури розчину, довжини вуглеводневого радикалу, зміни кислотності середовища та добавок сильних електролітів на основні параметри процесу адсорбції ПАР на межі поділу фаз розчин – повітря.

Актуальним є створення і розробка методів моделювання для розрахунку значень поверхневого натягу водних розчинів ПАР, які б добре узгоджувалися з експериментальними даними [147, 148]. Так, автори [149] застосовували просту модель адсорбції одноланцюгової НПАР на межі поділу фаз розчин – повітря, яка чітко враховує вплив конформації вуглеводневих ланцюгів ПАР на поверхні. Комплексний підхід з урахуванням кількісних прогнозів поверхневого натягу водних розчинів ПАР, який поєднує в собі класичне моделювання молекулярної динаміки з молекулярно-термодинамічною теорією, представлено в роботі [150].

В літературі [136-139, 141, 145] накопичено достатньо даних про адсорбцію індивідуальних ПАР на межі поділу фаз розчин – повітря. Однак їх найчастіше використовують у вигляді сумішей двох або декількох ПАР. Тому необхідність детального вивчення процесу адсорбції ПАР із багатокомпонентних сумішей на межі поділу фаз розчин – повітря очевидна.

Суміші ПАР, в залежності від свого складу та будови молекул, можуть виявляти відхилення від ідеальної поведінки в процесі міцелоутворення та адсорбції на межі поділу фаз розчин – повітря [151-156]. Відхилення від ідеальної поведінки пов’язане з наявністю специфічної взаємодії між молекулами ПАР різних видів. Попереднє вивчення властивостей сумішей ПАР дозволяє ефективно застосовувати їх для керування процесами, які перебігають в дисперсних системах.

В області досліджень адсорбції на межі поділу фаз бінарний розчин ПАР – повітря досягнутий значний прогрес. Головний теоретичний підхід до цих систем, найбільш послідовно розвинутий в роботах Лукассена–Рейнедерса [157], базується на використанні рівняння Батлера для хімічних потенціалів компонентів в поверхневому шарі [158]. Отримані згідно цього методу рівняння стану

поверхневих шарів враховують їх неідеальність, але нехтують існуючою взаємодією між молекулами ПАР різної природи.

В роботі [159] шляхом сумісного вирішення узагальненого рівняння Петики та рівняння стану неідеального змішаного поверхневого шару одержано рівняння ізотерми адсорбції ПАР з багатокомпонентного розчину. З даних про рівноважний поверхневий натяг розчинів розраховані коефіцієнти, які враховують специфічну взаємодію в поверхневому шарі молекул різного типу.

У змішаних розчинах ПАР різних типів може спостерігатися синергізм – посилення дії суміші по відношенню до поверхневих чи об'ємних властивостей системи у порівнянні з дією індивідуальних компонентів, або антагонізм – зворотне явище. При адсорбції сумішей КПАР з НПАР [160-165], АПАР з НПАР [166-168] та АПАР з КПАР [169-171] в залежності від концентрації та складу суміші відзначаються як синергетичні, так і антагоністичні ефекти по відношенню до міцелоутворення та поверхневого натягу водних розчинів ПАР.

Для опису та кількісного аналізу адсорбції суміші ПАР на межі поділу фаз розчин – повітря використовують різноманітні теоретичні моделі. На теперішній час існують дві групи підходів до описання об'ємних та поверхневих властивостей бінарних сумішей ПАР. Перша група базується на квазіхімічній моделі, на підставі якої створено молекулярно-термодинамічну теорію адсорбції. До даної групи відносяться підходи, основані на розгляді рівноваги між об'ємною фазою і адсорбційним шаром (псевдофазна модель), у рамках якої були розвинуті два способи аналізу адсорбції ПАР (підхід Мотомури [172] і підхід Рубіна–Розена [133-135]), які найчастіше застосовуються.

Використовуючи підхід Мотомури, можна оцінити склад змішаних адсорбційних шарів із залежності загальної концентрації розчину від складу суміші при певному значенні поверхневого натягу за рівнянням [172]:

$$\chi^{\sigma} = n - \frac{n(1-n)}{m^{\sigma}} \frac{dm^{\sigma}}{dn}, \qquad (1.8)$$

де n – мольна частка однієї з ПАР в змішаному розчині; χ^{σ} – мольна частка однієї з ПАР у змішаному адсорбційному шарі; m^{σ} – загальна моляльна концентрація бінарної суміші ПАР при певному значенні поверхневого натягу.

Міру відхилення поведінки бінарної суміші ПАР від ідеальної при створенні змішаних адсорбційних шарів ($\overline{f^{\sigma}}$) розраховують за рівнянням:

$$n(m^{\sigma} / m_1^{\sigma}) = \overline{f^{\sigma}}\chi^{\sigma}, \tag{1.9}$$

$$\overline{f^{\sigma}} = (\gamma^{\sigma} / \gamma_1^{\sigma}) f^{\sigma}, \tag{1.10}$$

де m_1^{σ} – моляльність індивідуального розчину ПАР, наприклад ПАР-І, при певному значенні поверхневого натягу; γ^{σ} і γ_1^{σ} – середні коефіцієнти активності ПАР-І у змішаних адсорбційних шарах і в адсорбційних шарах, які знаходяться в рівновазі з індивідуальним розчином ПАР-І (в припущенні, що $\gamma^{\sigma} / \gamma_1^{\sigma} \approx 1$), f^{σ} – фактор “переважної” адсорбції іонів на межі поділу фаз розчин – повітря.

Згідно моделі Рубіна–Розена змішаний адсорбційний шар на межі поділу фаз розчин – повітря розглядається як регулярний розчин однієї ПАР в іншій, що є істотною відмінністю від підходу Мотомури.

Якщо змішаний адсорбційний шар складається з двох ПАР, тоді хімічний потенціал однієї з них, наприклад, ПАР-І (μ_1^{σ}) на межі поділу фаз розчин – повітря дорівнює:

$$\mu_1^{\sigma} = \mu_1^{0,\sigma} + RT \ln f_1^{\sigma} \chi^{\sigma} - \sigma A_1, \tag{1.11}$$

де $\mu_1^{0,\sigma}$ – хімічний потенціал ПАР-І, прийнятий за ймовірний стандартний стан, що визначений як мономолекулярний шар чистої речовини; f_1^{σ} і A_1 – коефіцієнт активності ПАР-І і площа, яку вона займає у змішаному адсорбційному шарі, відповідно.

Хімічний потенціал ПАР-І у змішаному розчині визначається за рівнянням:

$$\mu_1^p = \mu_1^{0,p} + RT \ln C_1 f_1, \tag{1.12}$$

де $\mu_1^{0,p}$ – хімічний потенціал ПАР-І у стандартному стані, визначеному в 1 М розчині (ідеальний розчин); f_1 і C_1 – коефіцієнт активності ПАР-І і її концентрація у змішаному розчині.

У стані рівноваги, коли $\mu_1^\sigma = \mu_1^p$:

$$\mu_1^{0,\sigma} - \mu_1^{0,p} = RT \ln \frac{C_1 f_1}{f_1^\sigma \chi^\sigma} + \sigma A_1. \tag{1.13}$$

Для однокомпонентної системи стан рівноваги описується рівнянням:

$$\mu_1^{0,\sigma} - \mu_1^{0,p} = RT \ln C_1^0 f_1^0 + \sigma A_1^0. \tag{1.14}$$

Об'єднуючи рівняння (1.13) і (1.14) при постійному значенні поверхневого натягу, отримали:

$$RT \ln \frac{C_1 f_1}{f_1^\sigma \chi^\sigma C_1^0 f_1^0} = \sigma (A_1^0 - A_1). \tag{1.15}$$

Якщо концентрації C_1 і C_1^0 малі ($f_1 \approx f_1^0$), рівняння (1.15) набуває вигляду:

$$\ln f_1^\sigma = \ln \frac{C_1}{\chi^\sigma C_1^0} - \frac{\sigma (A_1^0 - A_1)}{RT}. \tag{1.16}$$

Таким чином ведеться розрахунок і для ПАР-ІІ. Наприкінці отримуємо рівняння:

$$\ln f_2^\sigma = \ln \frac{C_2}{(1-\chi^\sigma) C_2^0} - \frac{\sigma (A_2^0 - A_2)}{RT}. \tag{1.17}$$

Коефіцієнти активності індивідуальних ПАР у змішаному адсорбційному шарі розраховуються за рівняннями:

$$f_1^0 = exp\left[\beta^\sigma (\chi^\sigma)^2\right], \tag{1.18}$$

$$f_2^\sigma = exp\left[\beta^\sigma (1-\chi^\sigma)^2\right], \tag{1.19}$$

де β^σ – міра відхилення суміші від ідеальної поведінки, яка пов'язана з міжмолекулярною взаємодією ПАР-І і ПАР-ІІ у змішаному адсорбційному шарі.

Із рівнянь (1.16) і (1.18), а також (1.17) і (1.19) виходить:

$$\beta^{\sigma}(1-\chi^{\sigma})^2 = ln\frac{C_1}{(1-\chi^{\sigma})C_1^0} - \frac{\sigma(A_1^0 - A_1)}{RT}, \quad (1.20)$$

$$\beta^{\sigma}(\chi^{\sigma})^2 = ln\frac{C_2}{(1-\chi^{\sigma})C_2^0} - \frac{\sigma(A_2^0 - A_2)}{RT}. \quad (1.21)$$

Виключення із останніх двох рівнянь параметра β^{σ} призводить до рівняння:

$$\frac{(\chi^{\sigma})^2}{(1-\chi^{\sigma})^2} \cdot \frac{ln\frac{C_1}{C_1^0\chi^{\sigma}} - \frac{\sigma}{RT}(A_1^0 - A_1)}{ln\frac{C_2}{C_2^0(1-\chi^{\sigma})} - \frac{\sigma}{RT}(A_2^0 - A_2)} = 1. \quad (1.22)$$

Незважаючи на те, що регулярні розчини в реальності практично не зустрічаються, розглянутий підхід успішно використовують для розрахунку складу змішаних адсорбційних шарів, утворених бінарними сумішами ПАР, а також параметрів міжмолекулярної взаємодії компонентів у змішаних адсорбційних шарах [163, 164, 173-176].

Автори [177] запропонували просте одно-параметричне адсорбційне рівняння (без застосування рівняння адсорбції Гіббса) на прикладі рівноважного поверхневого натягу змішаного водного розчину двох КПАР (броміди алкілтриметиламонію). Однак дане рівняння придатне лише у визначених згідно дослідженню умовах (при певному значенні максимальної адсорбції (Γ_{∞}) та константи ($K_Л$) рівняння Ленгмюра, а також з конкретною кореляцією між максимальною поверхневою концентрацією та міжмолекулярною взаємодією ПАР) і тому не може слугувати загальною моделлю для прогнозування адсорбції сумішей ПАР.

Аналізуючи наведені в літературі дані щодо адсорбції сумішей ПАР різної природи, можна зробити висновок, що розглянуті теорії мають свої переваги та недоліки. Підхід Мотомури, згідно законів термодинаміки, є більш універсальним, але менш зручним для обробки даних – при визначенні характеристик суміші заданого складу необхідні експериментальні результати великого числа об’ємних співвідношень ПАР. Підхід Рубіна–Розена далекий від

свого завершення: однозначно не вирішено питання про склад адсорбційних шарів та енергію міжмолекулярної взаємодії компонентів суміші іоногенна ПАР – НПАР. Крім того, в роботах Розена, у випадку суміші двох ПАР враховується лише їх міжмолекулярна взаємодія, але експериментальні результати свідчать про існування взаємодії як ПАР – ПАР, так і ПАР – розчинник. Однак, кількісні характеристики адсорбції ПАР на межі поділу фаз бінарний розчин – повітря, визначені в рамках підходів Рубіна–Розена і Мотомури, збігаються в межах помилок експерименту. Тому, на наш погляд, з метою розвитку і вдосконалення існуючих підходів до опису процесів, що відбуваються при адсорбції індивідуальних АПАР, КПАР і НПАР та їх бінарних сумішей на межі поділу фаз розчин – повітря, необхідні подальші дослідження подібних систем, аналіз та узагальнення отриманих експериментальних даних.

1.5. Флотаційне вилучення поверхнево-активних речовин із водних розчинів

Завдяки природним властивостям ПАР для їх ефективного вилучення з водних розчинів вельми доречним виявляється використання флотаційного методу очистки води, що полягає в адсорбції ПАР на межі поділу фаз розчин – повітря та в безперервному збиранні шару піни.

Флотаційні методи очистки промислових стічних вод від багатьох забруднювачів, зокрема і ПАР, використовуються більш 50 років і відомі простотою своєї технології, високою економічністю та продуктивністю [178-180]. У зв’язку з необхідністю забезпечення нормальної роботи очисних споруд і правильної утилізації ПАР, в останні десятиріччя проводяться дослідження щодо застосування флотації в системі підготовки питної води.

Розглядаючи флотаційний метод вилучення ПАР із водних розчинів як адсорбцію останніх із використанням в якості адсорбенту повітря [181, 182], необхідно підкреслити перспективність даного методу порівняно з адсорбцією на межі поділу фаз розчин – тверде тіло. Хоча в ряді випадків адсорбція ПАР на

твердих поверхнях є більш вигідним процесом з позицій термодинаміки [36], доцільність флотації обґрунтована широкою доступністю повітря, простотою апаратури, невеликими капітальними та експлуатаційними витратами, а також високою швидкістю процесу. Крім того, флотація супроводжується аерацією стічних вод, суттєвим зниженням концентрації ПАР, бактерій і мікроорганізмів [183], що в сукупності сприяє успішному проведенню процесу.

Ефективність флотаційного вилучення ПАР визначається їх концентрацією у розчині, природою та довжиною вуглеводневого радикалу, а також умовами проведення процесу: часом процесу, наявністю та кількістю електролітів, значенням pH середовища, температурою та ін. Тому в кожному індивідуальному випадку необхідно підбирати оптимальні умови для проведення флотації [184].

Основними критеріями оцінки піноутворюючої здатності, а, отже, і флотаційної активності ПАР, яка об'єднує їх об'ємні та поверхневі властивості, що залежать від ККМ та поверхневої активності, є величина адсорбційно-міцелярного енергетичного співвідношення (АМЕС) [185], гідрофільно-олеофільного енергетичного співвідношення (ГОЕС) [186] та коефіцієнт флотаційного розподілу (K) [187].

АМЕС являє собою відношення вільної енергії адсорбції ПАР на поверхні розчину ($\Delta G^0_{адс}$) до вільної енергії міцелоутворення ($\Delta G^0_{міц}$). Найбільшою флотаційною активністю володіють ПАР з досить довгим вуглеводневим радикалом в молекулі і водночас із значенням АМЕС, рівним або близьким до одиниці [187]. Так, максимальний ступінь флотаційного вилучення ПАР в гомологічних рядах алкілкарбоксилатів калію, алкілсульфатів натрію і хлоридів алкіламонію спостерігається, відповідно, для тетрадецилкарбоксилату калію, додецилсульфату натрію і хлориду гексадециламонію [188].

У зв'язку з тим, що здебільшого ПАР потрапляють у стічні води багатьох промислових підприємств у вигляді сумішей, а не індивідуальних речовин, необхідним є вивчення закономірностей та встановлення шляхів інтенсифікації їх флотаційного вилучення [189, 190]. Ефективність флотаційного розділення бінарної суміші ПАР, тобто відношення кількості ПАР в пінному продукті до

відповідної кількості в об’ємі розчину після проведення процесу, характеризують за допомогою коефіцієнта розподілення (K_p) [191]:

$$K_p = \frac{C_1^n}{C_1^p} : \frac{C_2^n}{C_2^p}, \qquad (1.23)$$

де C_1^n, C_2^n – концентрації ПАР1 і ПАР2 в пінному продукті відповідно; C_1^p, C_2^p – концентрації ПАР1 і ПАР2 в розчині, відповідно.

Особливий інтерес при встановленні закономірностей переходу ПАР в піну викликає зв’язок флотаційної активності ПАР з величиною їх ГОЕС, що являє собою, в першому наближенні, відношення енергії, витраченої в процесі міцелоутворення, на дегідратацію полярних груп ПАР ($\Delta G_П^0$) та їх протиіонів (ΔG_I^0) до енергії, яка виділяється в результаті переходу до складу міцел вуглеводневих радикалів (ΔG_p^0) [187]. Встановлено [192], що в процесі флотаційної обробки бінарних розчинів іоногенних ПАР пінна фракція збагачується в першу чергу тим компонентом, який має менше значення ГОЕС, тобто більшу гідрофільність.

На практиці флотаційне вилучення ПАР можливо реалізувати різноманітними методами – пінним фракціонуванням, флотоекстракцією, флотосорбцією, осаджувальною флотацією, флотофлокуляцією та ін. [184, 193, 194].

Процес пінного фракціонування базується на пропусканні через товщу розчину ПАР бульбашок повітря, які адсорбують молекули (іони) ПАР і виносять їх на поверхню розчину, утворюючи досить товстий і порівняно стійкий шар пінного продукту, де акумулюється ПАР [195]. Автори [196] досліджували вилучення КПАР (хлорид цетилпіридинію) та АПАР (ДДСН) з води шляхом багатоступеневого пінного фракціонування при концентрації ПАР, нижчої за ККМ, і показали досягнення високої ефективності процесу.

Інтервал оптимальних значень pH для флотаційного вилучення ПАР співпадає з областю їх найбільшої поверхневої активності [192]. Тому КПАР краще вилучаються з індивідуальних розчинів в лужному середовищі, АПАР – в

кислому, а на вилучення НПАР, очевидно, зміна значень pH розчину не повинна суттєво впливати. У випадку бінарних розчинів ПАР, в пінну фракцію переважно переходить той компонент суміші, який має більшу поверхневу активність. Отже, змінюючи кислотність середовища, можна досягти вибіркового вилучення однієї з ПАР.

Значний вплив на ступінь вилучення ПАР має їх концентрація в стічних водах. За допомогою флотації вдається досягти достатньо високого ступеня очистки (до 90%) без застосування інших хімічних речовин, тобто виключаючи вторинне забруднення води. Однак пінне вилучення ПАР ефективне і доречне лише при невеликому вмісті ПАР (100-200 мг/дм^3) в результаті різкого збільшення об'єму пінного продукту з ростом концентрації речовини.

Перспективним комбінованим способом проведення флотації є флотоекстракція, яку можна здійснювати двома способами: проведенням підбору мінімального об'єму органічної фази, в якій концентрується ПАР, внаслідок чого не відбувається утворення пінного продукту, або введенням екстрагенту у тонкоемульгованому вигляді до водного розчину ПАР, здатного розчинятися у вуглеводневій частині міцел і виступати в певній мірі «адсорбентом» ПАР, що вилучаються [194, 197]. В роботах [194, 198-200] відображені переваги флотоекстракційного вилучення ПАР порівняно з екстракцією і пінним фракціонуванням. Крім того, автори [193, 201] виявили доцільність проведення флотоекстракційного вилучення солей гексадецилпіридинію н-пентадеканом у присутності тридецилкарбоксилату калію або тетрадецилсульфату натрію із бінарних еквімолярних водних розчинів порівняно із вилученням КПАР із індивідуальних розчинів.

Флотаційне вилучення ПАР можна інтенсифікувати шляхом введення в розчини ПАР спеціально підібраних речовин – флотаційних носіїв [202, 203]. Технологія методу заснована на поєднанні двох видів фізико-хімічної очистки – флотації і сорбції. Так, наприклад, автори [204] розробили принципову схему глибокої очистки стічних вод від ПАР до вимог, які висуваються до оборотної води, за допомогою флотосорбції.

Алексєєв [205] дослідив процес адсорбційно-бульбашкового вилучення (флотосорбції) основних класів СПАР, визначив основні показники процесу і ввів показник «питома флотосорбція». Показано, що питома флотосорбція підпорядковується закону Генрі та встановлено область концентрацій СПАР у воді, в межах якої дотримується закон.

Ще одним способом підвищення ефективності пінного фракціонування ПАР є осаджувальна флотація, суть якої полягає у попередньому осадженні ПАР, які вилучаються із водного розчину, спеціально підібраними речовинами у формі важкорозчинних сполук і виносу утвореного продукту бульбашками повітря на поверхню [193]. Так, автори [206, 207], використовуючи осаджувальну флотацію в процесі вилучення КПАР, досягли найбільшого концентрування останніх у пінному продукті, значно розширили діапазон оптимальних значень pH та помітно скоротили час флотаційної обробки розчинів ПАР. При відносно невеликому об'ємі стічних вод, забруднених будь-яким видом ПАР, застосування осаджуючих реагентів може виявитися економічно доцільним методом очистки води завдяки простоті утилізації вилучених продуктів. Проте методи очистки, засновані на осадженні, не знайшли належного застосування через необхідність для кожної групи ПАР, а іноді і для окремих їх представників, підбирати спеціальні реагенти-осаджувачі.

Досить перспективним напрямком розвитку флотаційної технології очистки води від ПАР є поєднання флокуляції та флотації. При цьому можна виділити два основних варіанти проведення процесу [208]: послідовний процес, коли спочатку частинки збільшуються за рахунок флокуляції, а потім піддаються флотації, та паралельний процес, коли флокуляція і флотація відбуваються практично одночасно. Завдяки розвитку знань деяких наукових дисциплін вдалося створити міцну основу для розвитку нових високоефективних технологій водоочищення, які отримали назву ультрафлокуляції і турбулентної мікрофлотації [209].

Використання електрофлотаційної технології очистки води від ПАР може бути рекомендоване як ефективна попередня очистка, що дозволяє автоматизувати роботу очисних споруд, уникнути вторинного забруднення

розчину, скоротити число операцій і, тим самим, здешевити процес [210]. Так, в роботах [211, 212] наведені позитивні результати вилучення ПАР методом електрофлотації та розглянуто деякі аспекти впливу фізико-хімічних властивостей розчинів ПАР на ефективність процесу.

Підводячи підсумок, відмітимо, що постійний розвиток флотаційних технологій очистки води від ПАР привів до достатнього накопичення в літературі відомостей щодо вилучення КПАР і АПАР із індивідуальних та бінарних водних розчинів методами пінного фракціонування, флотосорбції, флотоекстракції та осаджувальної флотації. Однак, набагато менш дослідженою досі залишається флотація НПАР, а з огляду на те, що в промислових стічних водах найчастіше неіоногенні ПАР зустрічаються у вигляді сумішей з іншими видами ПАР, питання розробки оптимальних умов процесу (значення pH середовища, природа і витрата реагенту тощо) флотаційного вилучення НПАР із багатокомпонентних водних розчинів набуває очевидної актуальності.

Висновки до Розділу 1

Актуальність проведення досліджень очистки стічних вод від ПАР обумовлена описаними відомими фактами негативного впливу останніх на водні системи, постійно зростаючим промисловим виробництвом різних типів ПАР та їх сумішей, а також недосконалістю існуючих систем водоочищення.

Аналізуючи значну кількість публікацій щодо досліджень процесів вилучення ПАР, можна зробити висновок про важливість цього напрямку досліджень. Найперспективнішими, з точки зору економічної доцільності та ефективності, способами очистки води від ПАР є адсорбція на твердих і газоподібних сорбентах (флотація). Серед переваг даних методів можна виділити: досить глибокий ступінь очистки води, високу швидкість проведення процесу, можливість вибору доступних сорбентів (із твердих речовин або повітря у випадку флотації), а також знезараження стічних вод, поліпшення якості води, що дозволяє повторне використання стічних вод у системі водопостачання.

Однак залишається ще багато важливих питань, які потребують вирішення, наприклад, за якими критеріями слід обирати сорбенти для вилучення тих чи інших ПАР або їх сумішей; які математичні моделі і які рівняння ізотерм адсорбції можуть бути придатні для опису адсорбції суміші ПАР на твердих поверхнях; які існують механізми взаємодії між адсорбованими молекулами ПАР і як впливає склад змішаного розчину ПАР на ефективність їх вилучення адсорбційним або флотаційним методами та ін.

Тому актуальним є вивчення процесу адсорбції ПАР різних типів (аніонних, катіонних, неіоногенних) із індивідуальних та змішаних розчинів різного складу, використовуючи прості доступні тверді сорбенти з однорідною поверхнею (парафін). Хотілося б підкреслити важливість дослідження поверхневих властивостей ПАР та встановлення механізму процесу їх адсорбції на межі поділу фаз розчин – повітря не лише з теоретичної точки зору, а й для оцінки ефективності флотаційного вилучення ПАР із водних розчинів. Крім того, викликають зацікавленість дослідження закономірностей вилучення ПАР із водних розчинів за допомогою поєднання декількох методів (адсорбція/флокуляція і флотація) та використання різних реагентів, зокрема високомолекулярних сполук, низькомолекулярних спиртів та ін., які можуть одночасно знаходитися разом з ПАР в стічних водах, для підвищення ефективності вилучення останніх.

РОЗДІЛ 2
МАТЕРІАЛИ І МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ

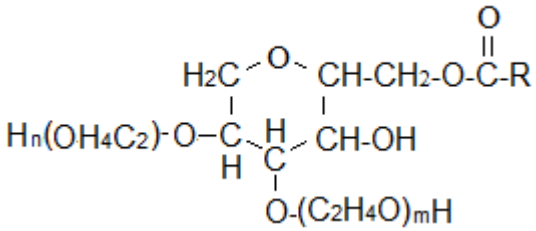
2.1. Матеріали дослідження

В якості об'єктів дослідження були вибрані:

1) НПАР:

а) індивідуальні:

Твін-21, Твін-20, Твін-40, Твін-60, Твін-80 наступної будови:



n + m = 20 (Твін-20, -40, -60, -80) n + m = 4 (Твін-21)

Твін-20, Твін-40, Твін-60 і Твін-80 містять в своєму складі по 20 оксиетильних груп (m+n) з довжиною вуглеводневого радикалу (-R) – $-C_{12}H_{25}$, $-C_{15}H_{31}$, $-C_{17}H_{35}$ та $-C_{17}H_{33}$ відповідно. Твін-20, Твін-40, Твін-60 – ПАР одного гомологічного ряду і мають насичений вуглеводневий радикал. В молекулі Твіну-80 є подвійний зв'язок. Твін-21 містить 4 оксиетильні групи і 12 атомів карбону у вуглеводневому радикалі. ГДК Твінів у воді дорівнює 0,1 мг/дм^3 [213];

б) технічні:

ОП-7 – моноалкілфеноловий етер на основі поліетиленгліколю із загальною формулою $C_nH_{2n+1}C_6H_4O(C_2H_4O)_mH$, де n=8÷10, m=6÷7 [214];

ОС-20 – суміш поліоксиетиленгліколевих етерів вищих жирних спиртів із загальною формулою $C_nH_{2n+1}O(C_2H_4O)_mH$, де n=14-18, m=20 (марка Б) [215].

2) АПАР:

ДДСН – $C_{12}H_{25}OSO_3Na$, ГДК у водоймах дорівнює 0,5 мг/дм^3 [17];

3) КПАР:

ХДДП – $C_{12}H_{25}NC_5H_5Cl$. ГДК у водоймах знаходиться в межах від 0,05 до 0,5 мг/дм^3 [17];

ХДДА – ($C_{12}H_{25}NH_3Cl$). ГДК у водоймах дорівнює 0,05 мг/дм^3 [17].

Розчини НПАР, КПАР і АПАР препаратів фірми “Acros Organic“ марки “ч.д.а.“ і фірми Fluka марки ч. відповідно, готували на дистильованій воді. Бінарні розчини іоногенних ПАР і Твінів отримували змішуванням індивідуальних розчинів ПАР. Мольну частку (n) Твіну в бінарних водних розчинах змінювали від 0,1 до 0,8. Експериментальні дослідження проводили при температурі 292 – 293 К. Початкове значення pH розчинів ПАР знаходилося в межі 5,5-6,0.

В якості реагентів були вибрані: високомолекулярні ПАР – поліетиленгліколь-1500 (ПЕГ), полівініловий спирт (ПВС) і поліакриламід (ПАА); низькомолекулярні спирти – етиловий та ізопропіловий; флокулянти – агар-агар і желатин. Для осадження ПАР використовували розчини низькомолекулярних неорганічних солей – гексаціаноферат (III) калію $K_3[Fe(CN)_6]$ та гексаціаноферат (II) калію $K_4[Fe(CN)_6]$. Як адсорбент та носій застосовували гомогенізований парафін, виготовлений Черкаським заводом хімреактивів (ТУ В-09-4112-75).

2.2. Методи і методики дослідження

Визначення колоїдно-хімічних властивостей суспензії парафіну

В якості адсорбенту використовували 1% водну суспензію парафіну, яку отримували шляхом ультразвукового диспергування останнього за допомогою *УЗГ 13-01/22* з частотою стриктера 22 кГц в дистильованій воді, нагрітій до температури 353 К.

Дисперсійний аналіз частинок суспензії та визначення їх розміру проводили за допомогою мікроскопа *МБІ-11*, обладнаного камерою Горяєва та фотонасадкою [216]. Розрахунок розміру частинок суспензії проводили, орієнтуючись на те, що сторона малого квадрату будь-якої камери Горяєва є постійною величиною і дорівнює 0,05 мм. В процесі дисперсійного аналізу було виявлено, що частинки суспензії парафіну близькі за розмірами та мають сферичну форму. Середній радіус частинок складав $2 \cdot 10^{-5}$ м. Питома поверхня частинок парафіну (S_{num}), розрахована за формулою $S_{пит} = \frac{S}{V \cdot \rho} = \frac{3}{r \cdot \rho}$, де S, *V, ρ, r* – відповідно, поверхня, об’єм, густина та усереднений радіус частинок, дорівнювала 0,2 $м^2/г$.

Електрокінетичний потенціал (ζ) частинок парафіну визначали методом мікроелектрофорезу, використовуючи прилад, аналогічний приладу Абрамсона-Дорфмана [217]. Величину ζ-потенціалу частинок суспензії парафіну розраховували за рівнянням Гельмгольця-Смолуховського [217]:

$$\zeta = \frac{\eta \cdot U_{еф.}}{\varepsilon\varepsilon_0}, \qquad (2.1)$$

де η – динамічна в'язкість дисперсійного середовища; ε – діелектрична проникність дисперсійного середовища; ε_0 – діелектрична проникність вакууму; $U_{еф}$ – електрофоретична рухливість, яку розраховували за формулою:

$$U_{еф} = \frac{h}{\tau \cdot H}, \qquad (2.2)$$

де $H = I / (æ \cdot S)$ – градієнт потенціалу зовнішнього електричного поля; I – сила струму; $æ$ – питома електрична провідність досліджуваного розчину; S – площа поперечного перерізу камери; h – шлях, який пройшла частинка; τ – час.

Питому електричну провідність досліджуваних розчинів вимірювали, використовуючи кондуктометр *Експерт-002* (Еконікс, РФ).

Значення ζ-потенціалу частинок суспензії парафіну у водному розчині дорівнювало -15 мВ.

Адсорбційні дослідження

Дослідження адсорбції ПАР на поверхні парафіну здійснювали за наступною методикою. В скляні колби об'ємом 50 см^3 вводили 25 см^3 щойно приготованого водного розчину ПАР (концентрація розчинів ПАР не перевищувала їх ККМ), при температурі 293 К і pH 5,5-6,0 (початкове значення pH водних розчинів усіх досліджуваних ПАР не змінювали) та додавали по 0,5 см^3 1% водної суспензії парафіну. Перед введенням суспензії парафіну до розчинів ПАР її охолоджували до кімнатної температури. Колби щільно закривали пробками та струшували протягом часу, необхідного для встановлення в системі адсорбційної рівноваги. Потім вміст колб центрифугували на лабораторній центрифузі *Eppendorf 5702* зі швидкістю 3000 об/хв. Розчини після центрифугування відокремлювали від осаду та аналізували на вміст в них ПАР.

Величину адсорбції ПАР знаходили за зміною їх концентрації в розчині до та після адсорбції за формулою:

$$A = \frac{C_0 - C_P}{m} \cdot V, \qquad (2.3)$$

де C_0 – початкова концентрація ПАР; C_p – рівноважна концентрація ПАР; m – маса адсорбенту; V – об'єм проби.

Поверхневий натяг водних розчинів індивідуальних ПАР та їх бінарних сумішей визначали при кімнатній температурі за методом Вільгельмі (пластинка, яка втягується) з точністю ± 0,5 мДж/м^2 [218]. Перед кожним вимірюванням поверхневого натягу досліджувані системи досягали стану рівноваги протягом 2,5 годин.

Флотаційні дослідження

Флотаційну обробку розчинів ПАР здійснювали на установці [186], основним елементом якої була скляна колонка висотою 0,14 м і діаметром 0,045 м. Дном колонки й одночасно диспергатором повітря слугувала скляна пориста пластинка. В якості газової фази використовували повітря, яке подавали через пластинку знизу під певним тиском, що вимірюється манометром, зі швидкістю $(3{,}3\text{-}4{,}3)\cdot 10^{-7}$ м^3/с, контрольованою за допомогою ротаметра.

Об'єм розчину ПАР, що заливали у колонку, дорівнював 25 см^3, тривалість флотації (за винятком спеціально оговорених випадків) складала 15 хв.

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

$$\alpha = \frac{C_0 - C}{C_0} \cdot 100\%, \qquad \beta = \frac{V_0 - V}{V_0} \cdot 100\%, \qquad (2.4)$$

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

Фотометричне визначення ПАР

До і після проведення процесів флотації та адсорбції відбирали пробу з розчинів для фотоколориметричного визначення вихідної та залишкової концентрації ПАР. Суть визначення Твінів полягала в тому, що у мірну колбу

ємністю 25 $см^3$ в чіткій послідовності наливали: 10 $см^3$ ацетатно-аміачного буферного розчину, 1 $см^3$ розчину хромазурола S (0,08 %), пробу об'ємом 10 $см^3$, 1 $см^3$ робочого розчину феруму (III) та доводили об'єм до мітки буферним розчином і перемішували. Оптичну густину розчину визначали щодо контрольної проби (за відсутності НПАР) за допомогою фотоколориметра *КФК-2МП* (Загорзький ОМЗ, РФ) при довжині хвилі 630 нм з товщиною поглинаючого шару 2 см [219].

Суть визначення ДДСН полягала в тому, що в ділильну воронку вносили 10 $см^3$ проби та послідовно додавали 6 $см^3$ розчину метиленового синього (0,015 %), 4,0 $см^3$ буферного розчину (100 $см^3$ 0,005 М розчину $Na_2B_4O_7$ і 100 $см^3$ 1 М розчину NaOH) і 5,0 $см^3$ хлороформу. Закриту пробкою ділильну воронку інтенсивно струшували протягом 30 с та давали відстоятися протягом 5 хв. Оптичну густину проби (хлороформний шар) визначали відносно чистого хлороформу за допомогою фотоколориметра *КФК-2МП* при довжині хвилі 650 нм з товщиною поглинаючого шару 0,5 см [220].

Суть визначення ХДДП полягала в тому, що в ділильну воронку вносили 10 $см^3$ проби та послідовно додавали 0,2 $см^3$ розчину метиленового оранжевого (0,1 %), 1,0 $см^3$ буферного розчину (50 $см^3$ 0,5 М розчину лимонної кислоти і 150 $см^3$ 0,2 М розчину динатрійгідрофосфату) і 7,0 $см^3$ хлороформу. Закриту пробкою ділильну воронку інтенсивно струшували протягом 30 с та давали відстоятися протягом 20 хв. Оптичну густину проби (хлороформний шар) визначали відносно чистого хлороформу за допомогою фотоколориметра *КФК-2МП* при довжині хвилі 415 нм з товщиною поглинаючого шару 0,5-1 см [218].

Суть визначення залишкової концентрації іоногенних та неіоногенних ПАР в бінарному розчині полягала в тому, що 10 $см^3$ проби, яка містила два різних види ПАР (АПАР і НПАР або КПАР і НПАР), наливали в ділильну воронку та двічі екстрагували з додаванням 5 $см^3$ гексану, струшуючи протягом 1 хв. Через 10-15 хв після розшаровування фаз екстракт відокремлювали від водної фази. Вміст ДДСН та ХДДП, що знаходилися у водній фазі, визначали за допомогою методик [220, 218], описаних вище. Екстракт, що містив Твіни, випарювали

насухо при кімнатній температурі. Сухий залишок розчиняли при температурі 303-313 К протягом 15-20 хв в 10 $см^3$ ацетатно-аміачного буферного розчину і визначали вміст Твінів за методикою [219], описаною вище.

Значення pH розчинів ПАР вимірювали за допомогою універсального іономіру *І-160 МІ* (Вимірювальна техніка, РФ), забезпеченого скляним електродом і регулювали, використовуючи розчини HCl і NaOH з концентрацією 0,1 $моль/дм^3$.

З метою забезпечення достовірності отриманих експериментальних результатів кожен дослід повторювали 3-5 разів. При коефіцієнті надійності 0,95 похибка результатів вимірювань, обчислена відповідно за методикою [221], не перевищувала 2-5%.

РОЗДІЛ 3

АДСОРБЦІЯ ТВІНІВ, ДОДЕЦИЛСУЛЬФАТУ НАТРІЮ, ХЛОРИДУ ДОДЕЦИЛАМОНІЮ ТА ХЛОРИДУ ДОДЕЦИЛПІРИДИНІЮ ІЗ ІНДИВІДУАЛЬНИХ ТА БІНАРНИХ ВОДНИХ РОЗЧИНІВ НА ПОВЕРХНІ ПАРАФІНУ

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

Вивчення адсорбції ПАР різної природи із водних розчинів на твердих поверхнях має вагоме значення, з одного боку, для подальшого розвитку одного із основних розділів колоїдної хімії – теорії адсорбції з розчинів, а з другого – для оптимізації багатьох технологій, в яких застосовується адсорбція (очистка стічних вод, нафтопереробка, нанесення покриттів, змочування, флотація, розробка рецептури косметичних засобів та ін.).

У даній частині роботи представлені результати вивчення адсорбції НПАР, АПАР і КПАР із індивідуальних водних розчинів на низькоенергетичній поверхні парафіну. На підставі проведення аналізу експериментально одержаних ізотерм адсорбції з'ясована можливість використання найбільш поширених теорій адсорбції, розроблених для межі поділу фаз тверде тіло – газ.

3.1.1. Кінетика адсорбції Твінів, додецилсульфату натрію, хлориду додециламонію із індивідуальних водних розчинів на поверхні парафіну

Проведенні дослідження показали (рис. 3.1, 3.2), що час досягнення адсорбційної рівноваги між водним розчином Твінів, ДДСН, ХДДА і поверхнею парафіну залежить від природи ПАР і досягається за 40, 60 і 25 хв спільного струшування відповідно. Довжина вуглеводневого радикалу в молекулі Твінів суттєво не впливає на час, необхідний для встановлення рівноваги в системі.

При описанні адсорбції досліджуваних ПАР на парафіні за допомогою моделей дифузійної кінетики прийшли до висновку, що адсорбція підкоряється кінетичному рівнянню, аналогічному рівнянню реакції першого порядку [222]:

$$lnC = -K \cdot t = -k \cdot \frac{S}{V} \cdot t, \tag{3.1}$$

де C – концентрація ПАР в момент часу t; K – константа швидкості процесу адсорбції; k – коефіцієнт зовнішнього масопереносу; S – поверхня адсорбенту; V – об’єм розчину,

які пов'язані між собою співвідношенням:

$$\frac{S}{V} = \frac{S_{num} \cdot m}{V}, \tag{3.2}$$

де m – наважка адсорбенту.

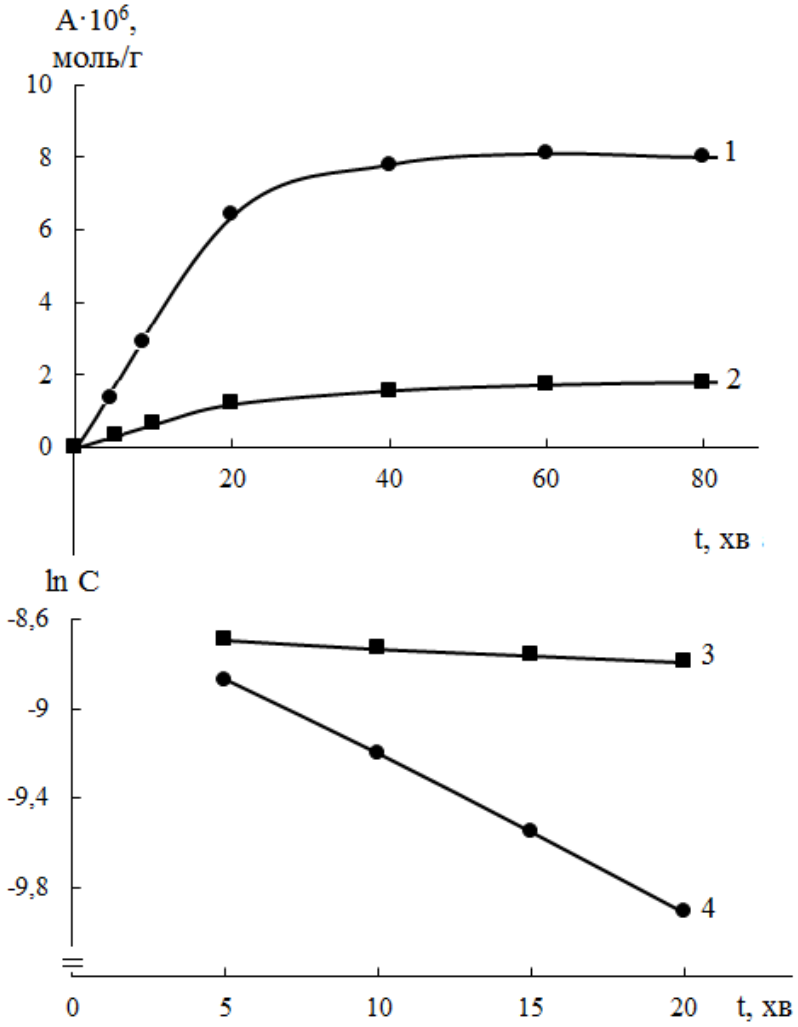


Рис. 3.1. Кінетика адсорбції ДДСН (2, 3) і ХДДА (1, 4) із індивідуальних водних розчинів на поверхні парафіну

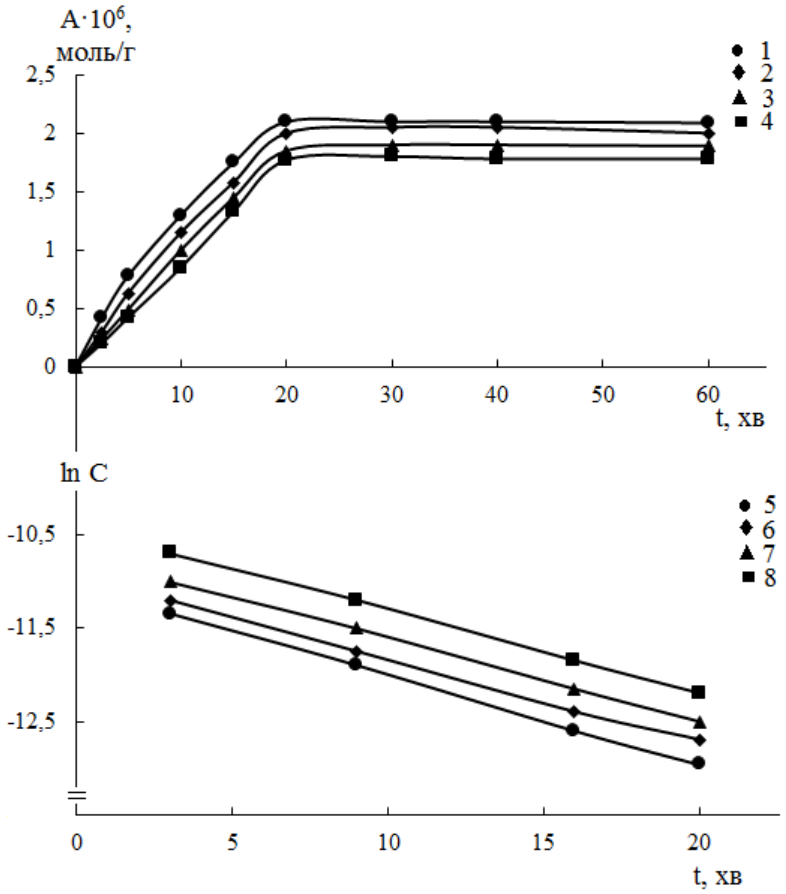


Рис. 3.2. Кінетика адсорбції Твіну-20 (1, 8), Твіну-40 (2, 7), Твіну-60 (3, 6) і Твіну-80 (4, 5) із індивідуальних водних розчинів на поверхні парафіну

В рівнянні (3.1) припускається, що в початковий період часу контакту фаз концентрація адсорбату на поверхні адсорбенту дорівнює нулю, і дифузія всередину частинки адсорбенту не береться до уваги, що в даному випадку є справедливим.

Аналізуючи отримані дані, можна зробити висновок, що найменший час встановлення адсорбційної рівноваги та найбільше значення константи швидкості адсорбції і коефіцієнту зовнішнього масопереносу спостерігається при адсорбції на поверхні парафіну катіонної речовини – хлориду додециламонію (табл. 3.1). Константа швидкості і коефіцієнт масопереносу для Твінів зменшується зі збільшенням довжини вуглеводневого радикалу, що може бути пов'язано зі стеричними труднощами при адсорбції молекул НПАР, які мають велику молекулярну масу і розгалужену структуру.

Таблиця 3.1

Значення констант швидкості (*K*) і коефіцієнтів зовнішнього масопереносу (*k)* для адсорбції ПАР із індивідуальних водних розчинів на поверхні парафіну

	ПАР					
	ДДСН	ХДДА	Твін-20	Твін-40	Твін-60	Твін-80
$K \cdot 10^3$, $с^{-1}$	0,58	1,58	1,08	0,98	0,92	0,82
$k \cdot 10^6$, $м \cdot с^1$	0,16	0,47	0,31	0,27	0,25	0,23

В умовах проведення дослідів адсорбція досліджуваних ПАР на поверхні парафіну визначається процесом масопереносу на межі поділу фаз [223] і взаємодією частинок адсорбату з зовнішньою поверхнею адсорбенту. Лімітуючою стадією процесу є зовнішня дифузія адсорбованих молекул (іонів) ПАР із розчину.

Отже, отримані кінетичні характеристики адсорбції ПАР різної природи на поверхні парафіну можуть бути використані при встановленні механізму процесу, визначенні раціональних умов проведення і свідомого керування адсорбцією НПАР (Твінів), АПАР (ДДСН) і КПАР (ХДДА) із водних розчинів.

3.1.2. Ізотерми адсорбції Твінів, додецилсульфату натрію, хлориду додециламонію із індивідуальних водних розчинів на поверхні парафіну

Ізотерми адсорбції ПАР із розчинів твердими адсорбентами взагалі за своїм виглядом аналогічні ізотермам адсорбції газів, тому для їх опису застосовують рівняння ізотерм адсорбції, які були розроблені для адсорбції газів на твердих поверхнях [224].

Отримані ізотерми адсорбції Твінів, ДДСН і ХДДА із індивідуальних розчинів на парафіні (рис. 3.3, 3.4) мають форму, близьку до форми ізотерм L2-

типу за класифікацією Джайлса [109] і до I-II типу за класифікацією IUPAC [225]. На початковій ділянці ізотерми величина адсорбції прямолінійно збільшується зі збільшенням концентрації ПАР. Такий тип ізотерм взагалі характерний для випадку адсорбції ПАР з відносно невеликою довжиною вуглеводневого радикалу на поверхнях з малим числом адсорбційних центрів [226].

Для опису адсорбції досліджуваних ПАР на поверхні парафіну і з'ясування її механізму була перевірена можливість застосування рівнянь ізотерм адсорбції (рівняння Темкіна [227], Фрейндліха [228], Ленгмюра [118], Хілла–де Бура [123], а також рівняння Гільдебранда [229]).

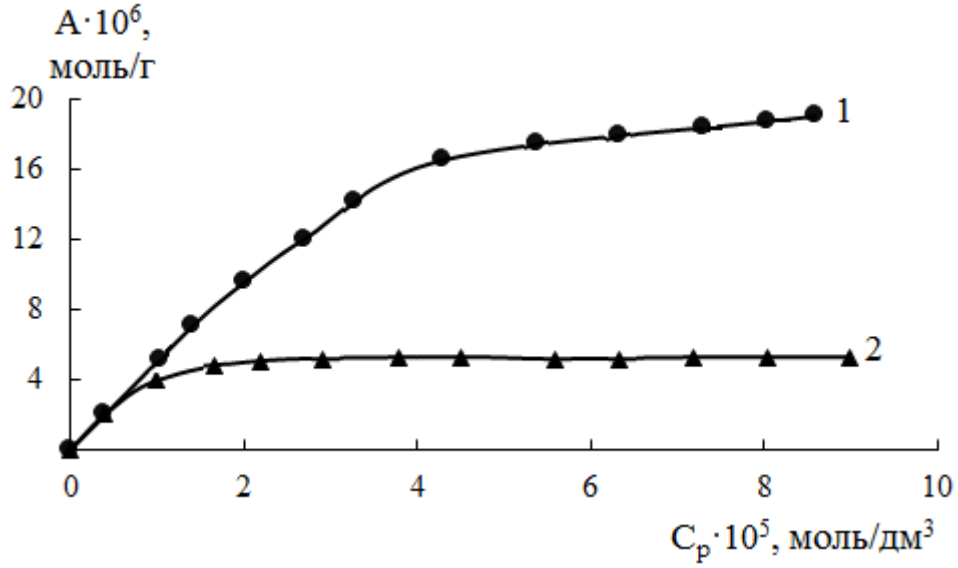


Рис. 3.3. Ізотерми адсорбції ХДДА (1) і ДДСН (2) із індивідуальних водних розчинів на поверхні парафіну. Значення pH розчину 6.

Перевірку співвідносності експериментальних ізотерм адсорбції відповідним рівнянням здійснювали методом лінеаризації. Прийнятність даних рівнянь оцінювали за значенням середньоквадратичного відхилення R^2.

Рівняння Темкіна [227]:

$$\theta = \frac{1}{\alpha_{Te}} \ln K + \frac{1}{\alpha_{Te}} \ln C_p, \qquad (3.3)$$

де α_{Te} – константа; θ – ступінь заповнення поверхні; K – константа адсорбційної рівноваги, що відповідає максимальній теплоті адсорбції (константа Ленгмюра); C_p – рівноважна концентрація ПАР,

яке враховує лінійний розподіл адсорбційних центрів за енергіями, виконується при невеликих ступенях заповнення поверхні парафіну: для адсорбції Твінів θ = 0,1-0,5, для ДДСН θ = 0,3-0,45, ХДДА θ = 0,25-0,4. Значення константи α складає 2,2 і не залежить від природи ПАР.

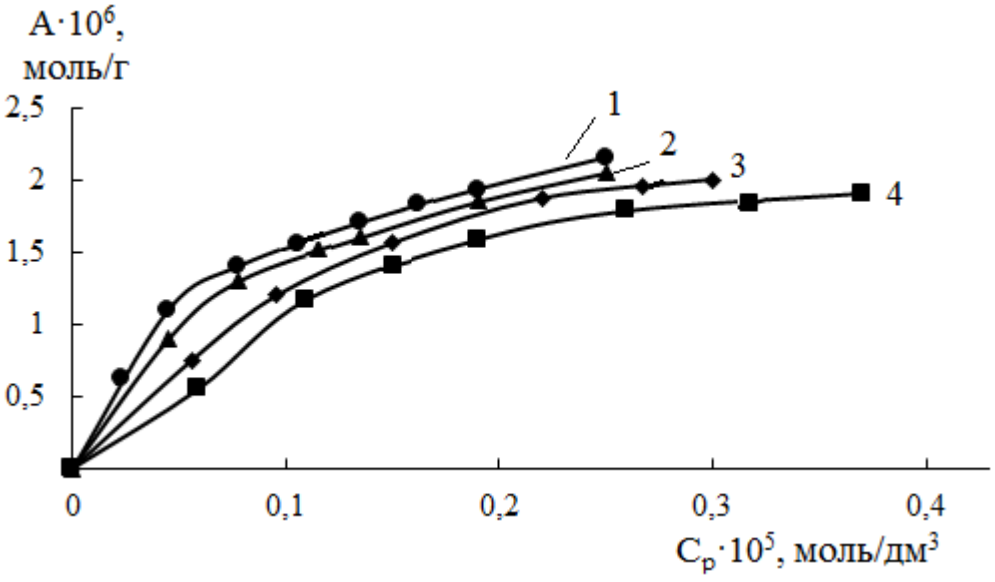


Рис. 3.4. Ізотерми адсорбції Твіну-20 (1), Твіну-40 (2), Твіну-60 (3) і Твіну-80 (4) із індивідуальних водних розчинів на поверхні парафіну. Значення pH розчину 6.

Рішення рівняння Фрейндліха:

$$lnA = lnK_F + \frac{1}{n} lnC_p, \qquad (3.4)$$

де A – адсорбція ПАР, відповідна рівноважній концентрації C_p; K_F і n – константи адсорбції,

за допомогою лінії тренду в програмі Excel з високою точністю (R^2=0,99) показало свою придатність для опису середньої області концентрацій ізотерм адсорбції ПАР (табл. 3.2).

Особливості ізотерм адсорбції досліджуваних ПАР віддзеркалюються на величині параметра n, значення якого узгоджуються з коефіцієнтом впорядкованості α (рівняння Гільдебранда). У разі адсорбції ДДСН і ХДДА парафіном $n > 1$, що свідчить про ідеальний характер адсорбції, частка адсорбованих іонів (молекул) ДДСН і ХДДА в цій області мала, для того, щоб

вони могли взаємодіяти між собою і утворювати асоціати. Тому утворюється розріджений адсорбційний шар, в якому вуглеводневі радикали ПАР розташовуються під деяким кутом до поверхні, а полярні групи звернені вглиб розчину. При адсорбції Твінів значення $n < 1$. Відповідно до робіт Джайлса [109] і розрахункам, виконаних авторами [95], це свідчить про агрегацію адсорбату на поверхні адсорбенту. Досить імовірно, що молекули Твінів завдяки латеральним взаємодіям їх вуглеводневих радикалів взаємодіють між собою на поверхні парафіну з утворенням асоціатів, тобто відбувається певна упаковка великих частинок Твінів в адсорбційному шарі і на поверхні парафіну одна молекула або агрегат може займати два або кілька адсорбційних центрів. Для досліджуваних Твінів значення K_F, яка має фізичний сенс при концентрації ПАР, що дорівнює одиниці, змінюються обернено пропорційно значенням n.

Використання рівняння Гільдебранда [229], що базується на решітчастій теорії розчинів неелектролітів:

$$A = \frac{k \cdot C^{\alpha}}{RT - BC}, \tag{3.5}$$

де $k = \alpha \cdot a$ (a – постійна величина); B – питома потенціальна енергія парних взаємодій адсорбат – адсорбат, адсорбат – розчинник (вода), розчинник – розчинник в адсорбційній системі,

дозволяє розрахувати параметри k, B і коефіцієнт впорядкованості α, який повинен задовольняти умові нерівності $0 < \alpha < 1$.

Рівняння:

$$\ln A = \ln k + \alpha \ln C - \ln RT, \tag{3.6}$$

використовували для визначення k і α при $BC << RT$, а рівняння:

$$BC = RT - \frac{A}{kC^{\alpha}}, \tag{3.7}$$

для визначення параметра B за лінійною ділянкою ізотерми при великих концентраціях та при відомих k і α.

Таблиця 3.2

Основні параметри адсорбції ДДСН, ХДДА і Твінів на парафіні, отримані з використанням рівнянь Фрейндліха[1] і Гільдебранда[2]

$C_p \cdot 10^5$, моль/дм^3	K_F	n	α	k	$-B$
ДДСН					
$(2,4 – 7,2)^1$	8,6	2,8			
$(3,0 – 5,0)^2$			0,4	16	107
ХДДА					
$(2,0 – 4,5)^1$	5,7	1,8			
$(2,0 – 3,5)^2$			0,6	18	110
Твін-20					
$(0,06 – 0,2)^1$	6,1	0,7	1,3	–	–
Твін-40					
$(0,07 – 0,2)^1$	5,5	0,8	1,2	–	–
Твін-60					
$(0,07 – 0,2)^1$	4,6	0,9	1,1	–	–
Твін-80					
$(0,08 – 0,2)^1$	3,8	0,9	1,1	–	–

Рівняння Гільдебранда описує невелику ділянку ізотерм адсорбції $(3,0 – 5,0)\cdot 10^{-5}$ і $(2,0 – 3,5)\cdot 10^{-5}$ моль/дм^3 для ДДСН, ХДДА відповідно, і враховує взаємодію ПАР – розчинник і ПАР – ПАР.

Аналіз величин k, α і B для адсорбції ДДСН, ХДДА і Твінів на парафіні (табл. 3.2), показує, що для адсорбції іоногенних ПАР (ДДСН, ХДДА) виконується нерівність $0 < \alpha < 1$. В той час як для адсорбції Твінів $\alpha > 1$ і тому використання рівняння Гільдебранда для опису адсорбції останніх на поверхні парафіну є некоректним. Значення α збігаються з величиною $\frac{1}{n}$ (рівняння Фрейндліха), значення k і B залежать від природи досліджуваних іоногенних ПАР.

Рівняння Ленгмюра:

$$\frac{C_p}{A} = \frac{1}{A_\infty \cdot \beta_L} + \frac{C_p}{A_\infty}, \qquad (3.8)$$

де β_L – константа, яка пов’язана з константою адсорбційної рівноваги $K_Л$ виразом [76]:

$$K_Л = \gamma\beta_Л \frac{S_p}{S_a}, \qquad (3.9)$$

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,

практично повністю описує експериментальні ізотерми адсорбції ДДСН (0 – 9,0)·10^{-5}, ХДДА (0 – 8,5)·10^{-5} та Твінів – (0 – 0,25)·10^{-5} моль/дм^3 (табл. 3.3).

Таблиця 3.3

Основні параметри адсорбції ДДСН, ХДДА і Твінів на парафіні, отримані з використанням рівнянь Ленгмюра та Хілла–де Бура

C_p·10^5, моль/дм^3	A_∞·10^6, моль/г	$K_Л$·10^{-6}, дм^3/моль	$-\Delta G^0_{адс}$, кДж/моль	lnK_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

Встановлено, що зі збільшенням довжини вуглеводневого радикалу в молекулі Твінів, величина їх граничної адсорбції дещо зменшується. Це пов'язано,

на наш погляд, з ускладненням процесу адсорбції молекул Твінів на поверхні парафіну внаслідок стеричних ефектів.

В області плато площа, яку займає молекула ДДСН, ХДДА, Твіну-20, Твіну-40, Твіну-60 і Твіну-80, складає $18{,}5\cdot10^{-20}$ м^2, $18\cdot10^{-20}$ м^2, $10\cdot10^{-20}$ м^2, $11\cdot10^{-20}$ м^2, $15{,}8\cdot10^{-20}$ м^2 і $17\cdot10^{-20}$ м^2 відповідно. Ці значення істотно менші і за відповідні значення площі в насиченому адсорбційному шарі на межі поділу фаз розчин ПАР – повітря: для ДДСН (S_{min} = $28{,}4\cdot10^{-20}$ м), ХДДА (S_{min} = $20\cdot10^{-20}$ м), Твіну-40 (S_{min} = $26{,}8\cdot10^{-20}$ м) і Твіну-60 (S_{min} = $37{,}5\cdot10^{-20}$ м), визначені за ізотермами поверхневого натягу (див. розділ 4.1).

Розбіжність в значеннях площі, яку в адсорбційному шарі займає одна молекула ПАР на різних межах поділу фаз, дозволяє припустити, що на поверхні парафіну утворюються асоціати. На це непрямим чином вказують як негативні значення параметра B (рівняння Гільдебранда), так і значення n (рівняння Фрейндліха).

Адсорбційна активність ПАР на поверхні парафіну змінюється в ряду Твіни > ХДДА > ДДСН, значення $K_Л$ суттєві ($(9 – 44)\cdot10^6$ дм^3/моль), що характерно для систем з підвищеною вибірковістю адсорбції.

Рівняння Хілла–де Бура (1.4), яке враховує ван-дер-ваальсівську взаємодію між адсорбованими молекулами, описує ділянку експериментальних ізотерм адсорбції, відповідну значному заповненню поверхні адсорбенту адсорбатом (для ДДСН θ = 0,3-0,7; ХДДА θ = 0,3-0,7; Твінів θ = 0,2-0,6). Величина K_1 має зміст, аналогічний константі адсорбційної рівноваги $K_Л$, так як в стандартних умовах при нескінченно малій величині θ взаємодія адсорбованих молекул між собою занадто мала. Значення величини $\ln K_1$, що характеризують здатність Твінів концентруватися на поверхні парафіну, зменшуються з ростом алкільної частини молекули НПАР (табл. 3.3). Можна припустити, що в області невеликих рівноважних концентрацій адсорбція Твінів здійснюється за рахунок неспецифічної дисперсійної взаємодії парафіну з індивідуальними молекулами ПАР, вуглеводневі радикали яких орієнтовані під деяким кутом до його поверхні. Величини $\ln K_1$ в ряду Твінів трохи вищі, ніж для ДДСН і ХДДА, що можна

пояснити значним ступенем гідратації останніх. Із зростанням величини θ істотну роль починають відігравати гідрофобні взаємодії між вуглеводневими радикалами молекул Твінів, адсорбованими на твердій поверхні, які враховуються величиною K_2. Значення константи K_2 високі, що свідчить про значну міжмолекулярну взаємодію між молекулами адсорбату та утворення асоціатів на поверхні парафіну в області високих концентрацій. Крім того, значення K_2 дещо збільшуються зі збільшенням довжини вуглеводневого радикала в молекулі Твінів.

Енергію адсорбційної взаємодії ДДСН, ХДДА і Твінів з поверхнею парафіну оцінювали за величиною зміни стандартної вільної енергії Гіббса адсорбції ($\Delta G^0_{адс}$), розрахованої за рівнянням [228]:

$$\Delta G^0_{адс} = \lim_{c \to 0} \Delta G_{адс}, \qquad (3.10)$$

де

$$\Delta G_{адс} = -RT \ln K_{Л}. \qquad (3.11)$$

За стандартний стан приймали такий стан системи, коли при нескінченно малій концентрації розчину ПАР відбувається нескінченно мале заповнення адсорбційного шару.

Розраховані значення величини $-\Delta G^0_{адс}$ великі, однак підтверджують фізичний характер адсорбції ($-\Delta G^0_{адс}$ < 45 кДж/моль), коли молекули води, які слабо адсорбуються, витісняються з адсорбційного шару сильно адсорбованими молекулами та іонами ПАР, а неполярні частини молекул ПАР взаємодіють з поверхнею парафіну.

Таким чином, застосовані рівняння ізотерм адсорбції дозволили визначити області концентрацій, які є найбільш інформативними для отримання основних параметрів процесу адсорбції досліджуваних ПАР на поверхні парафіну, встановити його механізм і висловити припущення про можливу будову адсорбційних шарів. Рівняння Ленгмюра практично повністю описує експериментально отримані ізотерми адсорбції ДДСН, ХДДА і Твінів на поверхні парафіну. В області невеликих концентрацій як іоногені, 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 (α = 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 між вуглеводневими радикалами молекул ПАР, адсорбованих на парафіні, і тих, що знаходяться в об'ємі розчину. Ці взаємодії призводять до утворення асоціатів ПАР на твердій поверхні (рівняння Ленгмюра A_∞ = (2,0-21,3)·10^{-6} моль/г, рівняння Хілла–де Бура (K_2 = 4,5-13,7)). Відмітимо, що агрегація молекул Твінів характерна навіть при малих заповненнях поверхні (θ = 0,3) (рівняння Фрейндліха $n < 1$).

Визначення механізму та термодинамічна оцінка адсорбції досліджуваних ПАР на парафіні дозволяє рекомендувати його для використання в якості адсорбенту і флотаційного носія при вилученні з розбавлених водних розчинів неіоногенних, аніонних і катіонних ПАР.

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

До теперішнього часу найбільше вивченими є процеси міцелоутворення і адсорбції ПАР із змішаних водних розчинів на межі поділу фаз розчин – повітря. Стосовно адсорбції сумішей ПАР на межі поділу фаз розчин – тверде тіло залишається багато невирішених питань. Міркування дослідників [51, 230] розходяться з таких питань, як характер взаємодії ПАР з твердими поверхнями, вплив асоціації ПАР в розчині на склад адсорбційного шару і орієнтацію в ньому молекул ПАР та ін. Водночас, спрямовані зміни властивостей твердої поверхні за допомогою сумішей ПАР дозволяють регулювати стійкість дисперсних систем, а також керувати такими процесами, як адсорбція, флотація, змочування, нафтопереробка, очистка стічних вод і т.д. [125, 231].

В літературі більш повно висвітлено процес адсорбції сумішей АПАР і НПАР на різних міжфазних поверхнях [81, 168], менш вивченими залишаються закономірності адсорбції сумішей КПАР і НПАР із водних розчинів на твердих поверхнях.

У цій частині роботи представлені результати різно-концентраційного методу визначення адсорбції бінарних сумішей АПАР – НПАР і КПАР – НПАР із водних розчинів на поверхні парафіну та проведена оцінка взаємного впливу Твінів та іоногенних ПАР при їх сумісній адсорбції.

3.2.1. Ізотерми адсорбції Твінів, додецилсульфату натрію і хлориду додецилпіридинію із бінарних водних розчинів на поверхні парафіну

Ізотерми адсорбції неіоногенних (Твінів) та іоногенних (ДДСН, ХДДП) ПАР із змішаних водних розчинів (рис. 3.5-3.12) на поверхні парафіну мають форму, близьку до форми ізотерм L2, L3-типу за класифікацією Джайлса [109] і до IV типу за класифікацією IUPAC [225]. Загальну адсорбцію сумішей ПАР розраховували, виходячи із значень адсорбції кожного компоненту окремо, враховуючи мольну частку ПАР в розчині.

Завдяки надлишковій взаємодії в адсорбційних шарах різних за своєю природою ПАР, адсорбція Твінів і АПАР (ДДСН) із бінарних розчинів перевищує їх адсорбцію із індивідуальних розчинів при однакових рівноважних концентраціях. Іншими словами, спостерігається ефект синергізму при утворенні змішаного адсорбційного шару на твердій поверхні парафіну в усьому досліджуваному інтервалі співвідношень Твін – ДДСН (рис. 3.5-3.8). Адсорбція відбувається за рахунок неспецифічної дисперсійної взаємодії між практично неполярною поверхнею парафіну і вуглеводневими радикалами ПАР, внаслідок якої полярні групи орієнтуються в об’єм розчину, а гідрофільність поверхні зі збільшенням концентрації ПАР збільшується до утворення насиченого адсорбційного шару на парафіні.

При невеликому вмісті Твінів (n=0,2) величина їх адсорбції з бінарних розчинів Твін – ДДСН на парафіні незначна; при еквімолярному складі суміші

(n=0,5) адсорбція зростає за рахунок утворення змішаних асоціатів і на твердій поверхні утворюється змішаний адсорбційний шар; подальше збільшення загальної адсорбції суміші при великому вмісті НПАР (n=0,8) відбувається в основному за рахунок адсорбції молекул Твінів (рис. 3.5-3.8).

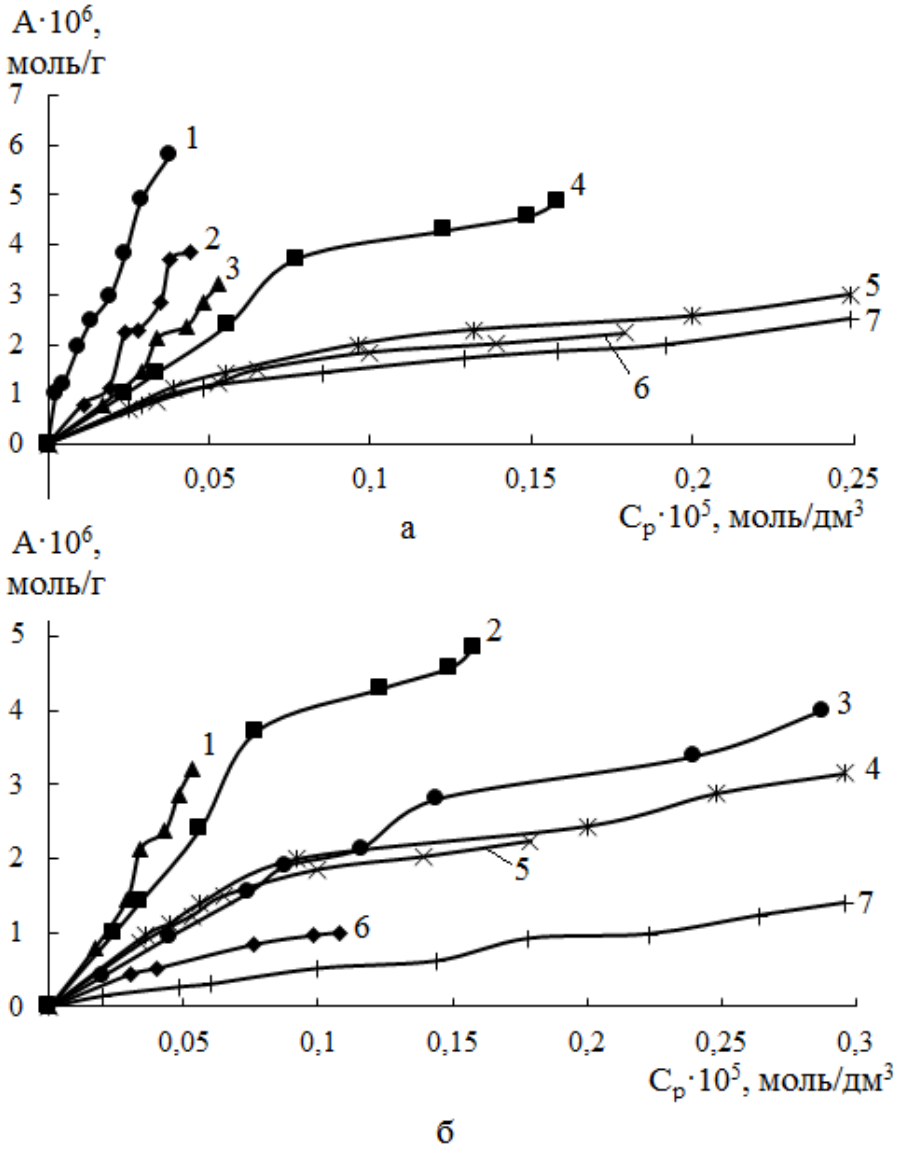


Рис. 3.5. Ізотерми адсорбції а – Твіну-20 із індивідуального (7), із бінарних розчинів з ДДСН з n (Твіну) 0,2 (5), 0,5 (1) і 0,8 (2) та загальна адсорбція суміші ДДСН – Твін-20 з n (Твіну) 0,2 (6), 0,5 (4) і 0,8 (3) на поверхні парафіну; б – ДДСН із індивідуального (7), із бінарних розчинів з Твіном-20 з n (Твіну) 0,2 (4), 0,5 (3) і 0,8 (6) та загальна адсорбція суміші ДДСН – Твін-20 з n (Твіну) 0,2 (5), 0,5 (2) і 0,8 (1) на поверхні парафіну. Значення pH розчину 6.

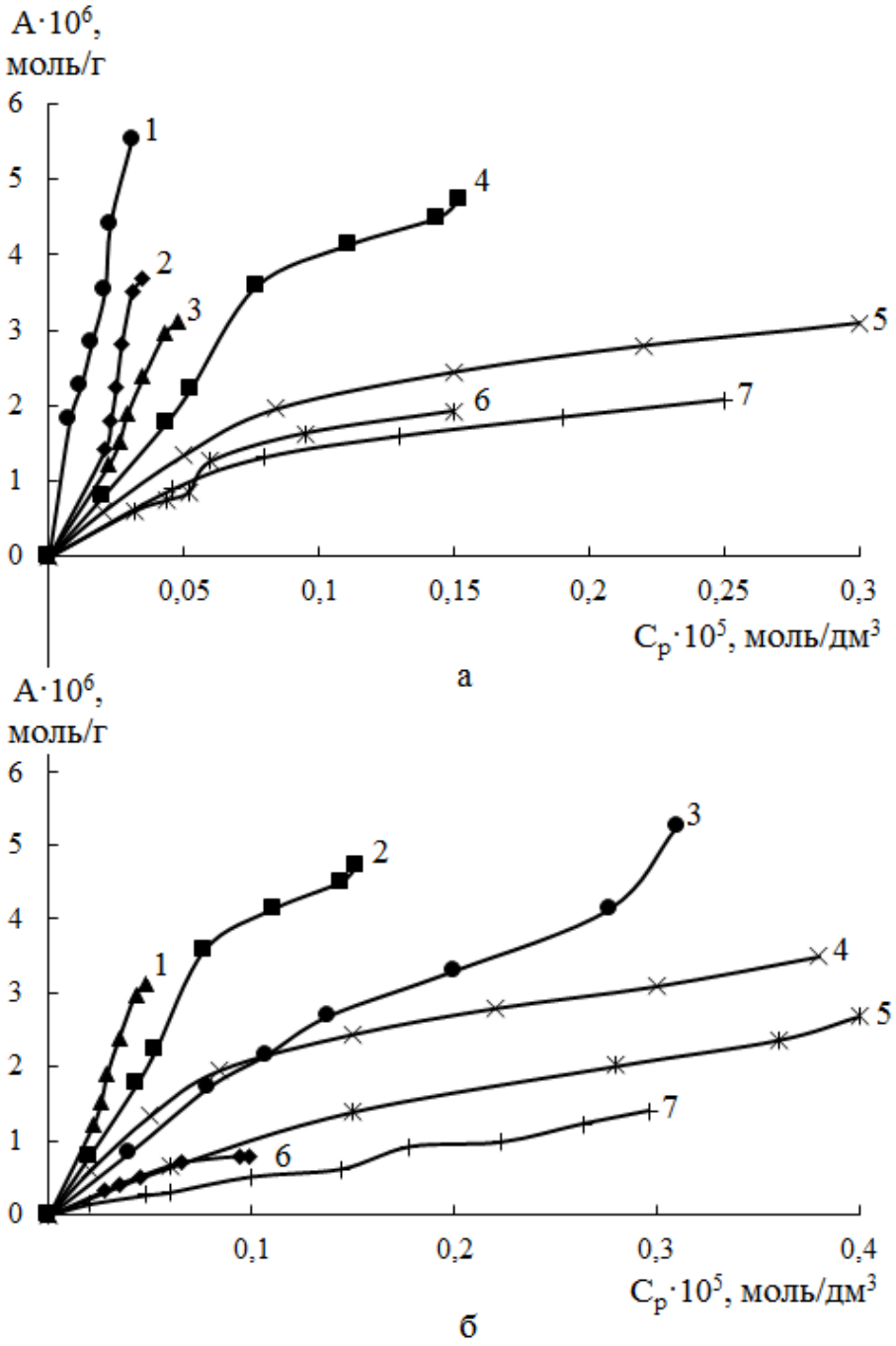


Рис. 3.6. Ізотерми адсорбції а – Твіну-40 із індивідуального (7), із бінарних розчинів з ДДСН з n (Твіну) 0,2 (6), 0,5 (1) і 0,8 (2) та загальна адсорбція суміші ДДСН – Твін-40 з n (Твіну) 0,2 (5), 0,5 (4) і 0,8 (3) на поверхні парафіну; б – ДДСН із індивідуального (7), із бінарних розчинів з Твіном-40 з n (Твіну) 0,2 (5), 0,5 (3) і 0,8 (6) та загальна адсорбція суміші ДДСН – Твін-40 з n (Твіну) 0,2 (4), 0,5 (2) і 0,8 (1) на поверхні парафіну. Значення pH розчину 6.

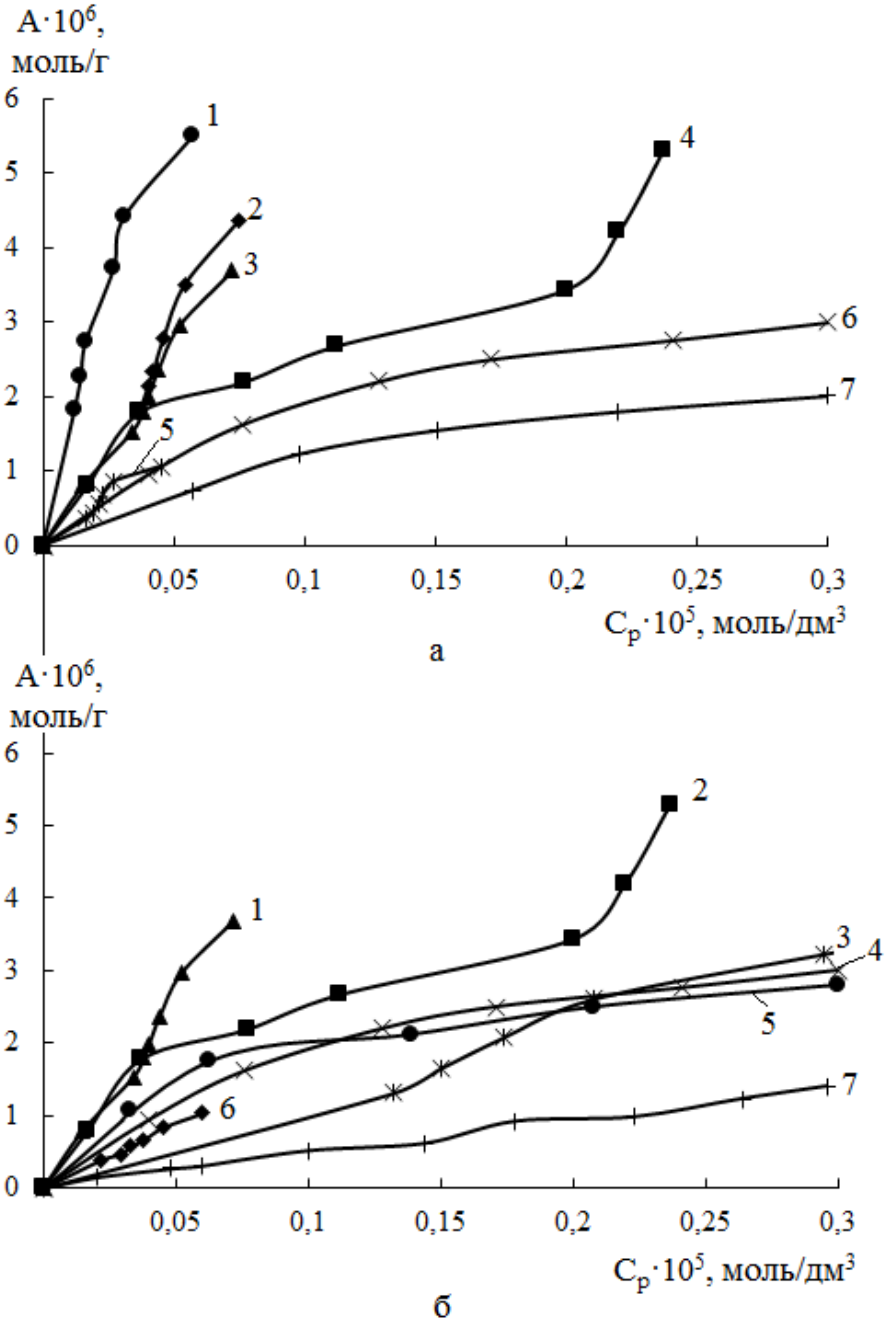


Рис. 3.7. Ізотерми адсорбції: а – Твіну-60 із індивідуального (7), із бінарних розчинів з ДДСН з n (Твіну) 0,2 (5), 0,5 (1) і 0,8 (2) та загальна адсорбція суміші Твін-60 – ДДСН з n (Твіну) 0,2 (6), 0,5 (4) і 0,8 (3) на поверхні парафіну; б– ДДСН із індивідуального (7), із бінарних розчинів з Твіном-60 з n (Твіну) 0,2 (3), 0,5 (5) і 0,8 (6) та загальна адсорбція суміші Твін-60 – ДДСН з n (Твіну) 0,2 (4), 0,5 (2) і 0,8 (1) на поверхні парафіну. Значення pH розчину 6.

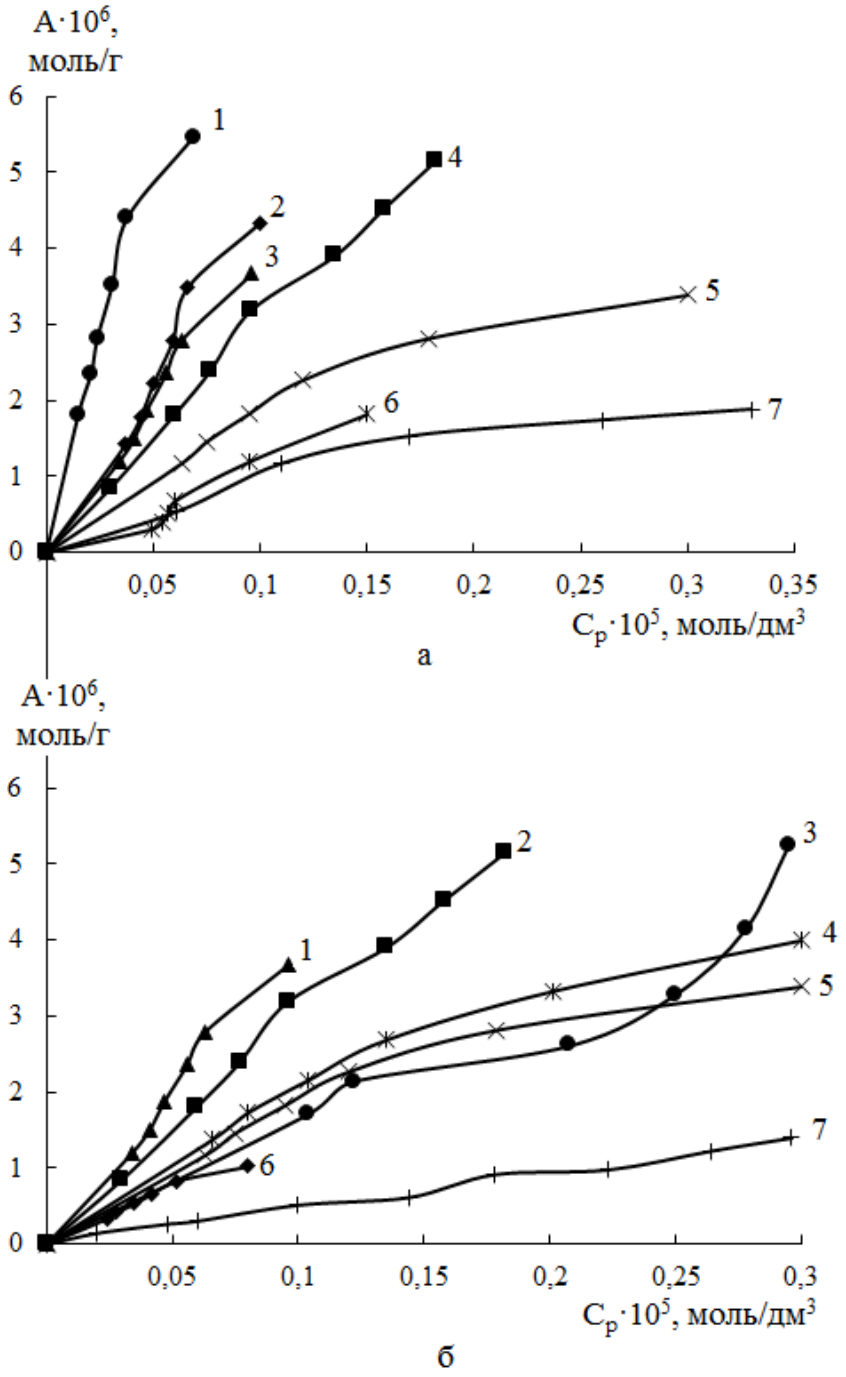


Рис. 3.8. Ізотерми адсорбції: а – Твіну-80 із індивідуального (7), із бінарних розчинів з ДДСН з n (Твіну) 0,2 (6), 0,5 (1) і 0,8 (2) та загальна адсорбція суміші Твін-80 – ДДСН з n (Твіну) 0,2 (5), 0,5 (4) і 0,8 (3) на поверхні парафіну; б – ДДСН із індивідуального (7), із бінарних розчинів з Твіном-80 з n (Твіну) 0,2 (4), 0,5 (3) і 0,8 (6) та загальна адсорбція суміші Твін-80 – ДДСН з n (Твіну) 0,2 (5), 0,5 (2) і 0,8 (1) на поверхні парафіну. Значення pH розчину 6.

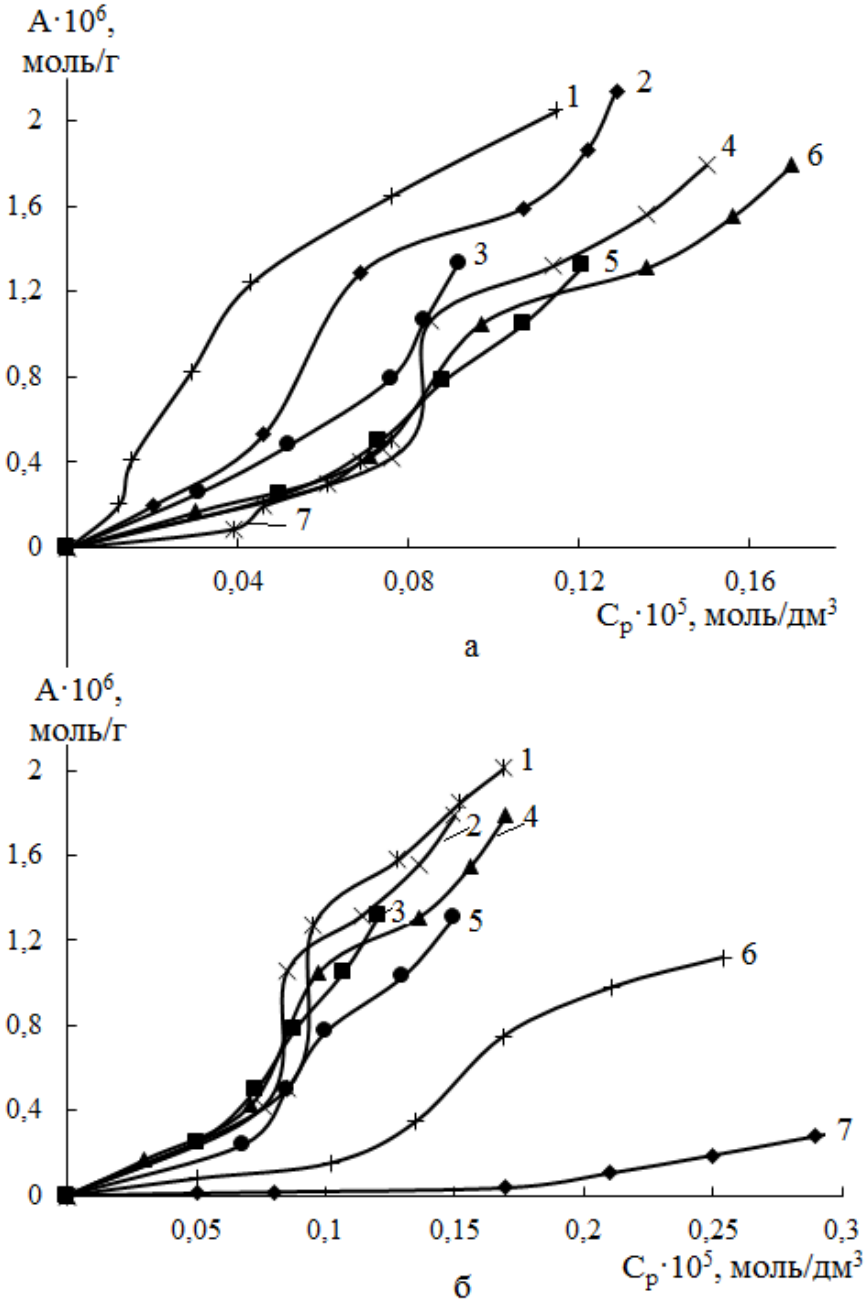


Рис. 3.9. Ізотерми адсорбції: а – Твіну-20 із індивідуального (1), із бінарних розчинів з ХДДП з n (Твіну) 0,2 (7), 0,5 (3) і 0,8 (2) та загальна адсорбція суміші ХДДП – Твін-20 з n (Твіну) 0,2 (4), 0,5 (5) і 0,8 (6) на поверхні парафіну; б – ХДДП із індивідуального (6), із бінарних розчинів з Твіном-20 з n (Твіну) 0,2 (1), 0,5 (5) і 0,8 (7) та загальна адсорбція суміші ХДДП – Твін-20 з n (Твіну) 0,2 (2), 0,5 (3) і 0,8 (4) на поверхні парафіну. Значення pH розчину 6.

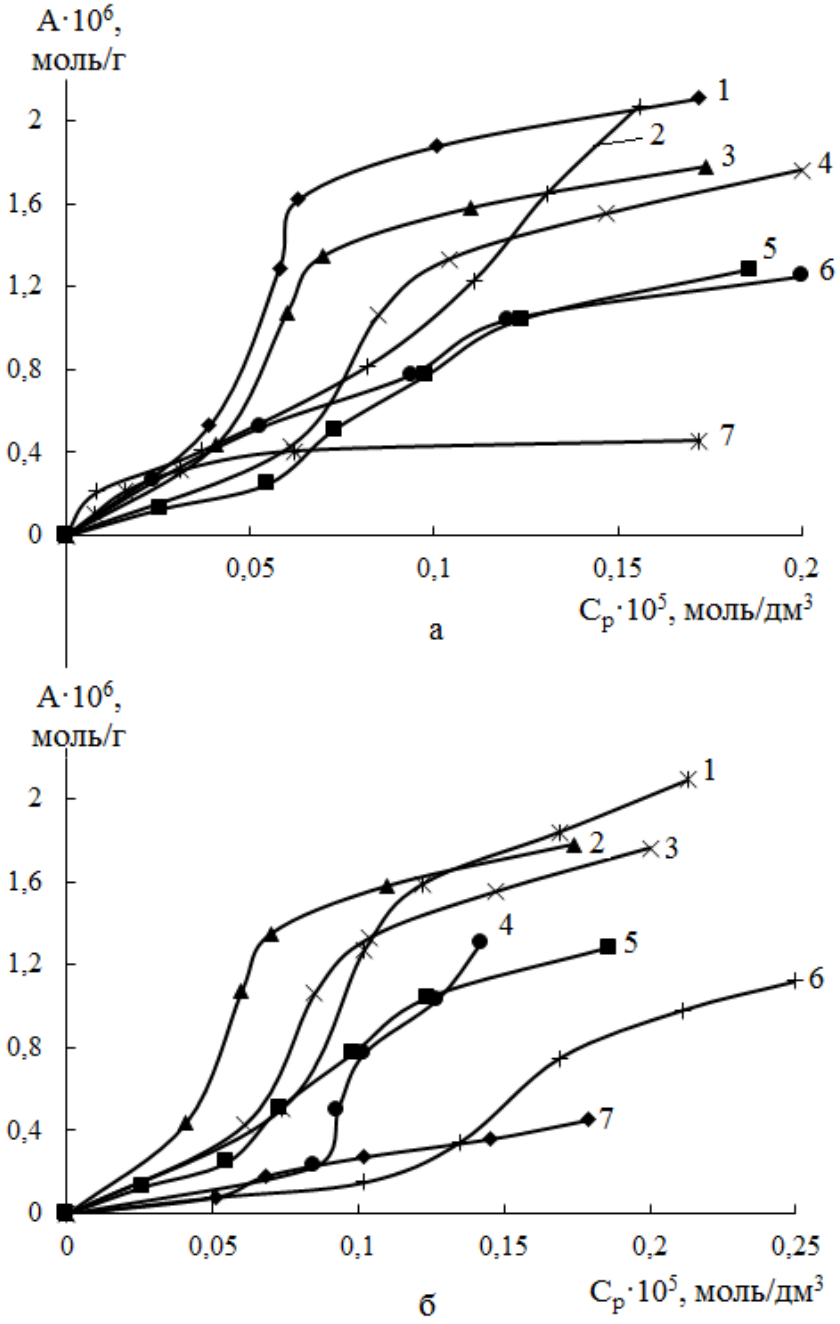


Рис. 3.10. Ізотерми адсорбції: а – Твіну-40 із індивідуального (2), із бінарних розчинів з ХДДП з n (Твіну) 0,2 (7), 0,5 (6) і 0,8 (1) та загальна адсорбція суміші Твін-40 – ХДДП з n (Твіну) 0,2 (4), 0,5 (5) і 0,8 (3) на поверхні парафіну; б – ХДДП із індивідуального (6), із бінарних розчинів з Твіном-40 з n (Твіну) 0,2 (1), 0,5 (4) і 0,8 (7) та загальна адсорбція суміші Твін-40 – ХДДП з n (Твіну) 0,2 (3), 0,5 (5) і 0,8 (2) на поверхні парафіну. Значення pH розчину 6.

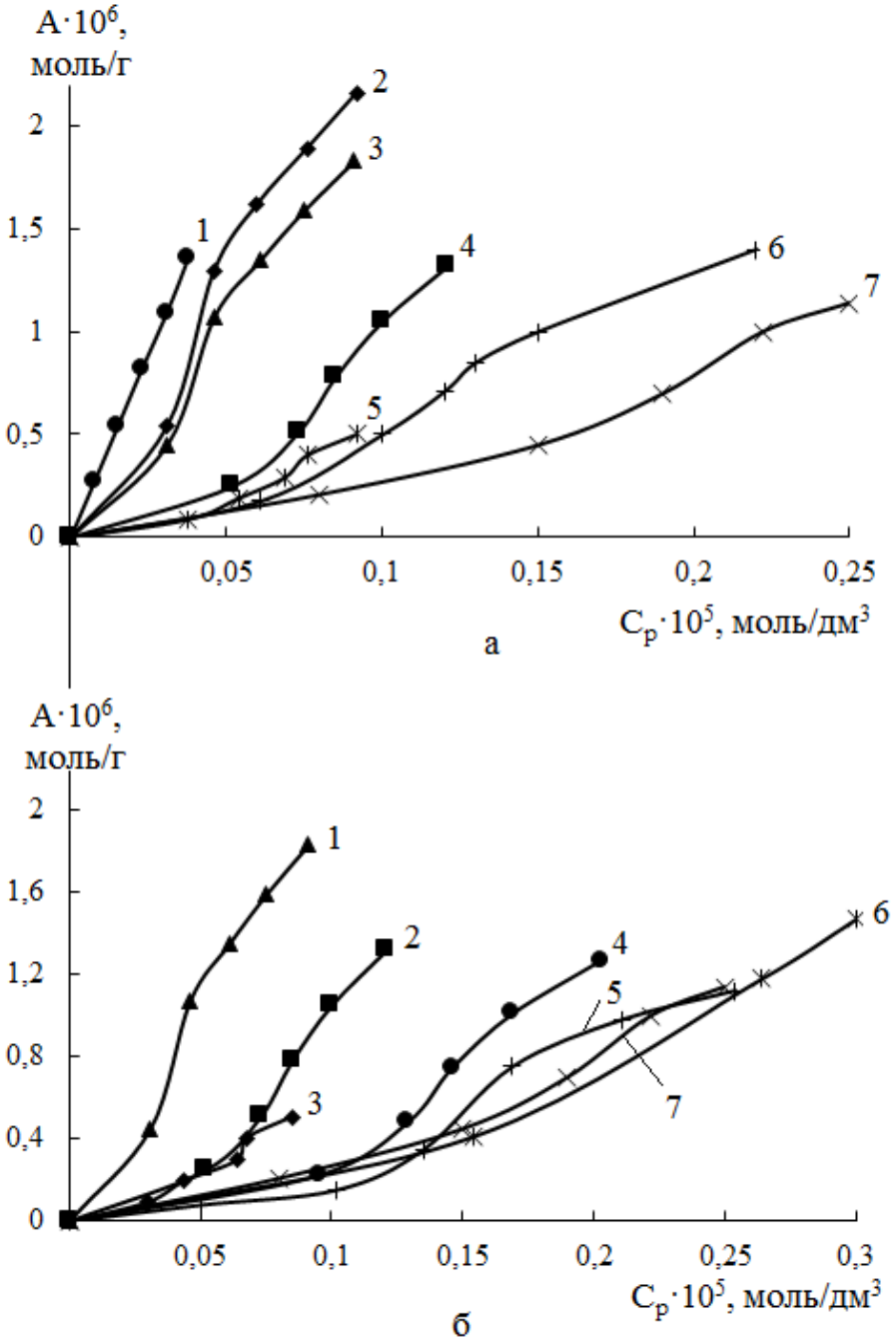


Рис. 3.11. Ізотерми адсорбції: а – Твіну-60 із індивідуального (6), із бінарних розчинів з ХДДП з n (Твіну) 0,2 (5), 0,5 (1) і 0,8 (2) та загальна адсорбція суміші Твін-60 – ХДДП з n (Твіну) 0,2 (7), 0,5 (4) і 0,8 (3) на поверхні парафіну; б – ХДДП із індивідуального (5), із бінарних розчинів з Твіном-60 з n (Твіну) 0,2 (6), 0,5 (4) і 0,8 (3) та загальна адсорбція суміші Твін-60 – ХДДП з n (Твіну) 0,2 (7), 0,5 (2) і 0,8 (1) на поверхні парафіну. Значення pH розчину 6.

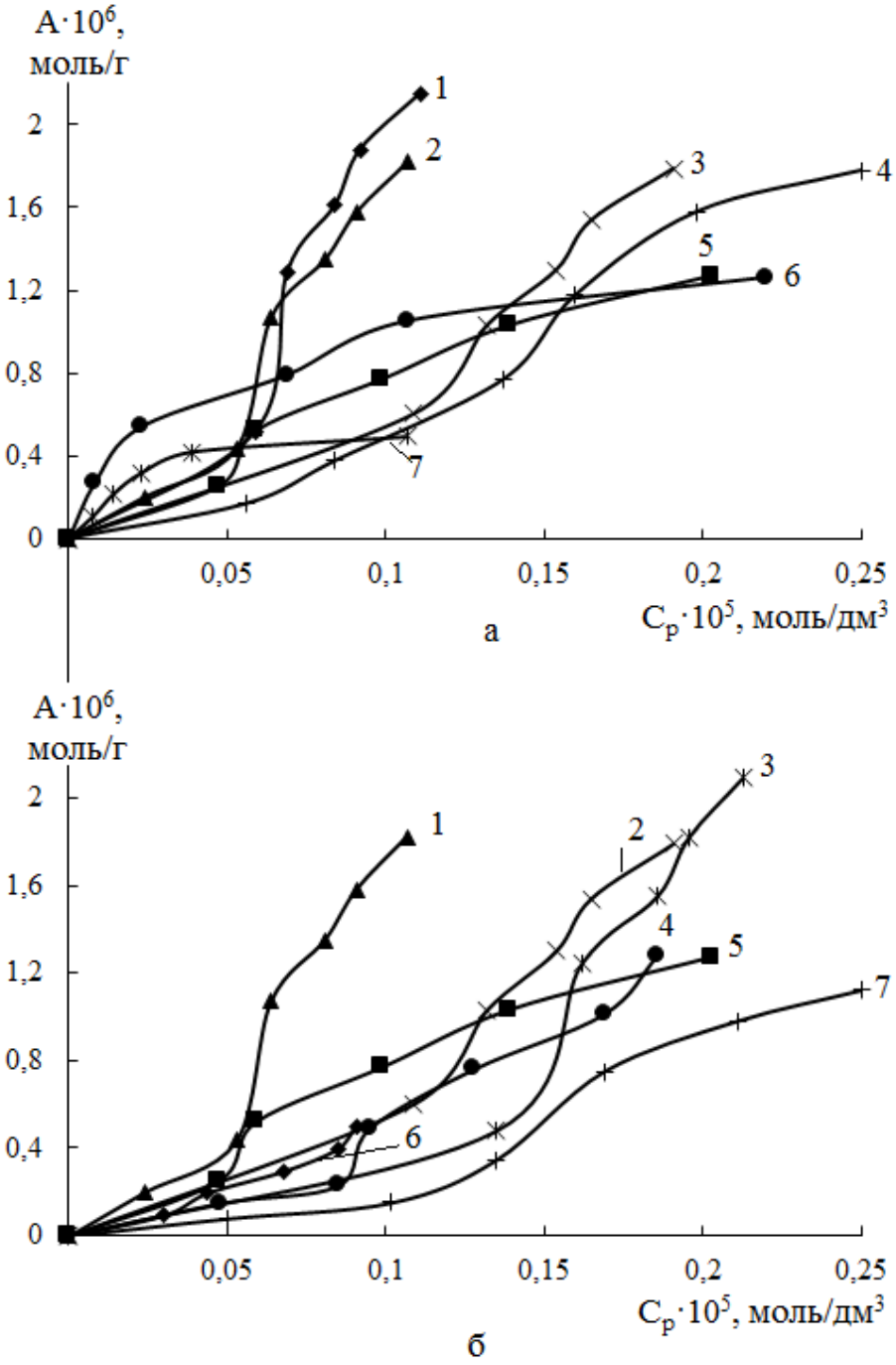


Рис. 3.12. Ізотерми адсорбції: а – Твіну-80 із індивідуального (4), із бінарних розчинів з ХДДП з n (Твіну) 0,2 (7), 0,5 (6) і 0,8 (1) та загальна адсорбція суміші Твін-80 – ХДДП з n (Твіну) 0,2 (3), 0,5 (5) і 0,8 (2) на поверхні парафіну; б – ХДДП із індивідуального (7), із бінарних розчинів з Твіном-80 з n (Твіну) 0,2 (3), 0,5 (4) і 0,8 (6) та загальна адсорбція суміші Твін-80 – ХДДП з n (Твіну) 0,2 (2), 0,5 (5) і 0,8 (1) на поверхні парафіну. Значення pH розчину 6.

Однією із можливих рушійних сил процесу адсорбції досліджуваних сумішей неіоногенних і катіонної ПАР, на відміну від сумішей неіоногенних і аніонної ПАР, за нашим припущенням, є електростатична взаємодія полярних груп КПАР з негативно зарядженими частинками парафіну (ζ = -15 мВ). Не виключена і неспецифічна дисперсійна та гідрофобна взаємодія між поверхнею парафіну і вуглеводневими радикалами ПАР. Зі збільшенням концентрації Твінів і ХДДП в змішаному розчині адсорбція зростає, що пов'язано не тільки з адсорбцією окремих молекул та іонів досліджуваних ПАР, а й їх змішаних асоціатів (рис. 3.9-3.12).

Адсорбція сумішей Твінів з ХДДП із водних розчинів на поверхні парафіну залежить як від будови неіоногенної ПАР, так і від складу змішаного розчину. Для з'ясування впливу складу змішаного розчину на адсорбцію Твінів і ХДДП на поверхні парафіну був проведений аналіз адсорбції для кожного компонента суміші при різних співвідношеннях НПАР і КПАР в розчині при двох концентраціях ($0{,}05 \cdot 10^{-5}$ і $0{,}15 \cdot 10^{-5}$ моль/дм^3). Залежність адсорбції Твінів і ХДДП із змішаних розчинів на поверхні парафіну від складу суміші представлено на рис. 3.13.

Адсорбція Твіну-20 при всіх мольних співвідношеннях компонентів суміші, Твіну-40 при n (Твіну) = 0,2 і 0,5 і Твіну-60 при n (Твіну) = 0,2 із змішаних розчинів з ХДДП менше їх адсорбції із індивідуальних розчинів на поверхні парафіну при однакових рівноважних концентраціях. Виняток становить Твін-80, адсорбція якого із суміші з ХДДП на твердій поверхні вище, ніж із індивідуального розчину в усьому діапазоні мольних співвідношень компонентів.

Адсорбція ХДДП із змішаних розчинів з Твіном-20 і Твіном-40 перевищує його адсорбцію із індивідуального розчину при n (Твіну) = 0,2 і 0,5, а із суміші з Твіном-60 і Твіном-80 адсорбція ХДДП вище при всіх мольних співвідношеннях ПАР в змішаному розчині (рис. 3.13 – в, г).

Залежність адсорбції як Твінів, так і ХДДП від складу суміші при меншій ($0{,}05 \cdot 10^{-5}$ моль/дм^3) і більшій ($0{,}15 \cdot 10^{-5}$ моль/дм^3) концентраціях змішаного розчину має аналогічний характер (рис. 3.13).

З вищесказаного виходить, що при адсорбції Твінів і ХДДП зі змішаних розчинів спостерігаються як синергетичні, так і антагоністичні ефекти, які проявляються відповідно в збільшенні і зменшенні адсорбції компонентів із бінарних розчинів у порівнянні з їх адсорбцією із індивідуальних розчинів.

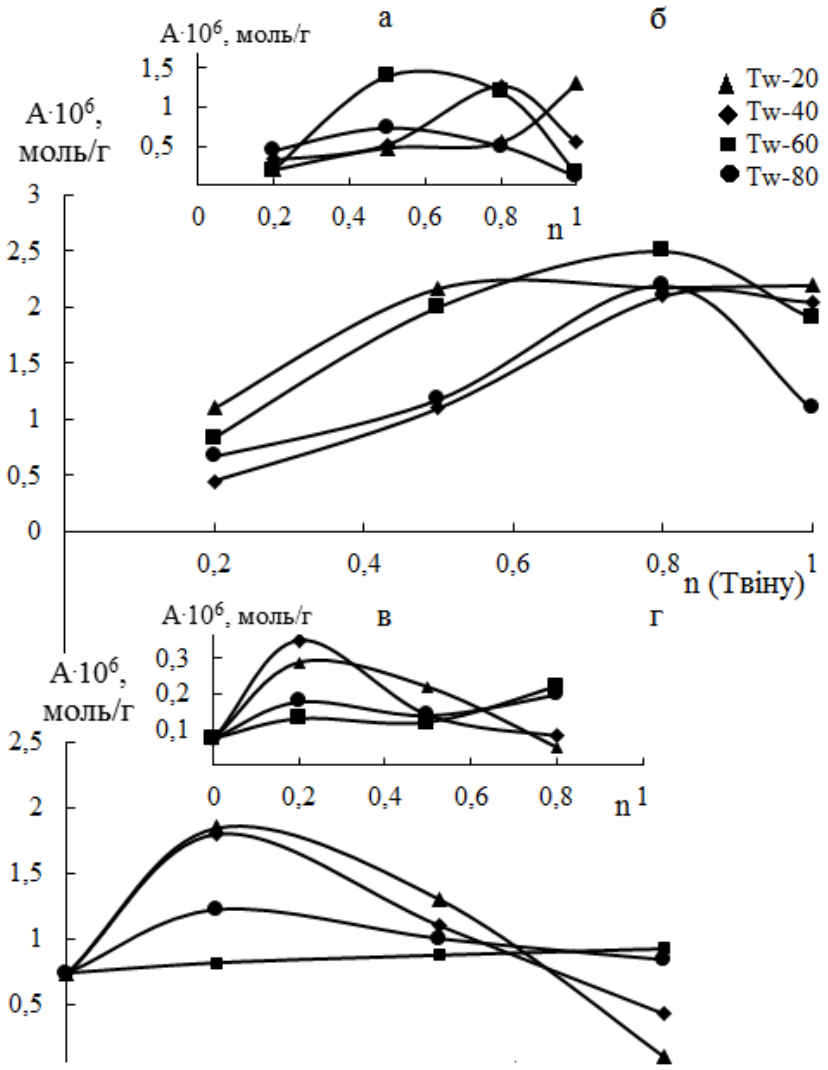


Рис. 3.13. Залежність адсорбції Твінів (а, б) і ХДДП (в, г) із змішаних розчинів на поверхні парафіну від складу суміші (n (Твіну)) (а, в – C_p=0,05·10^{-5} моль/дм^3; б, г - C_p=0,15·10^{-5} моль/дм^3). Значення pH розчину 6.

В даному випадку можна припустити конкурентний характер процесу адсорбції ПАР із суміші. З досліджуваних НПАР краще адсорбується із індивідуального розчину на поверхні парафіну Твін-20, що містить у своїй молекулі найкоротший вуглеводневий радикал. Тому при адсорбції Твіну-20 із змішаних розчинів з ХДДП відбувається сильна конкуренція за місця локалізації

на поверхні парафіну і спостерігається антагоністичний ефект при всіх мольних співвідношеннях компонентів в розчині. При адсорбції Твіну-40 із змішаного розчину з ХДДП ситуація аналогічна, проте при великому вмісті Твіну-40 в бінарній суміші з ХДДП проявляється ефект синергізму. Для Твіну-60 синергетичний ефект спостерігається вже при стехіометричному співвідношенні компонентів в розчині, а для Твіну-80 – у всьому діапазоні мольних співвідношень ПАР. Як бачимо, в ряду ПАР від Твіну-20 до Твіну-80 адсорбція окремих молекул зменшується, і починає переважати взаємодія вуглеводневих радикалів катіонної і неіоногенної ПАР між собою і з адсорбентом з утворенням асоціатів на поверхні парафіну, за рахунок чого величина адсорбції збільшується.

З даних по адсорбції ПАР із індивідуальних розчинів у припущенні адитивності були розраховані величини сумарної адсорбції ($A_{розр}$) за формулою:

$$A_{розр} = n \cdot A_{Tw} + (1 - n) \cdot A_{ДДСН\ (ХДДП)}. \qquad (3.12)$$

Аналіз експериментальних і розрахованих величин адсорбції неіоногенних і іоногенних ПАР проводили при обраному однаковому значенні рівноважної концентрації ПАР в індивідуальних і змішаних розчинах (для сумішей Твіни – ДДСН: $C_р = 0{,}5 \cdot 10^{-5}$ моль/дм^3, для сумішей Твіни – ХДДП: $C_р = 0{,}15 \cdot 10^{-5}$ моль/дм^3).

Експериментальні значення сумарної адсорбції для досліджуваних систем Твіни – ДДСН більше відповідних розрахованих величин ($A_{експ} > A_{розр}$) при всіх мольних співвідношеннях компонентів в бінарному розчині (табл. 3.4). Максимальне відхилення від ідеальності виявлено в бінарному розчині ПАР з мольною часткою Твіну, рівною 0,5. Тобто, при еквімолярному співвідношенні компонентів ПАР адсорбуються як у вигляді окремих молекул та іонів, так і у вигляді змішаних асоціатів.

Для сумішей Твіну-20 і Твіну-40 з ХДДП спостерігається позитивне відхилення від ідеальності при будь-якому вмісті НПАР в бінарному розчині ($A_{експ} < A_{розр}$) (табл. 3.5). Змішані системи Твін-60 – ХДДП і Твін-80 – ХДДП проявляють негативне відхилення від ідеальної поведінки ($A_{експ} > A_{розр}$) у всьому діапазоні мольних співвідношень компонентів.

Таблиця 3.4

Сумарна адсорбція ПАР на поверхні парафіну із змішаних розчинів, що містять Твіни і ДДСН ($C_р = 0{,}5 \cdot 10^{-5}$ моль/дм^3)

Суміш	n (Твіну)	$A \cdot 10^6$, моль/г (експ.)	$A \cdot 10^6$, моль/г (розр.)
Твін-20 – ДДСН	0	1,6	–
	0,2	3,1	1,9
	0,5	5,0	2,1
	0,8	3,5	2,3
	1	2,6	–
Твін-40 – ДДСН	0	1,6	–
	0,2	2,9	1,7
	0,5	4,9	1,9
	0,8	3,3	2,0
	1	2,1	–
Твін-60 – ДДСН	0	1,6	–
	0,2	3,0	1,7
	0,5	4,6	1,8
	0,8	3,9	1,9
	1	1,8	–
Твін-80 – ДДСН	0	1,6	–
	0,2	3,2	1,6
	0,5	5,2	1,7
	0,8	3,8	1,8
	1	1,8	–

Таблиця 3.5

Сумарна адсорбція ПАР на поверхні парафіну із змішаних розчинів, що містять Твіни і ХДДП ($C_р = 0{,}15 \cdot 10^{-5}$ моль/дм^3)

Суміш	n (Твіну)	$A \cdot 10^6$, моль/г (експ.)	$A \cdot 10^6$, моль/г (розр.)
Твін-20 – ХДДП	0	1,70	-
	0,2	1,79	1,89
	0,5	1,74	2,19
	0,8	1,58	2,48
	1	2,68	-
Твін-40 – ХДДП	0	1,70	-
	0,2	1,72	1,76
	0,5	1,76	1,85
	0,8	1,85	1,93
	1	1,99	-
Твін-60 – ХДДП	0	1,70	-
	0,2	1,75	1,74
	0,5	1,98	1,89
	0,8	2,01	1,94
	1	1,88	-
Твін-80 – ХДДП	0	1,70	-
	0,2	1,83	1,59
	0,5	1,71	1,43
	0,8	1,94	1,28
	1	1,17	-

Одержані дані узгоджуються з даними аналізу ізотерм адсорбції НПАР і АПАР (КПАР) на парафіні і підтверджують спостережувані в змішаних системах ефекти як синергізму, так і антагонізму щодо адсорбції досліджуваних ПАР на твердій поверхні.

Підтвердження синергетичного характеру адсорбції досліджених сумішей ПАР із розчинів отримано при розрахунках концентрації, необхідної для досягнення максимальної адсорбції ПАР на поверхні парафіну. Концентрацію, отриману експериментально, зіставили з відповідною концентрацією, розрахованою для ідеального стану бінарної системи ПАР. Якщо враховувати, що бінарна система ідеальна, повинно виконуватися співвідношення, аналогічне рівнянню Ланге [232]:

$$\frac{1}{C_{1,2}} = \frac{n}{C_1} + \frac{1-n}{C_2}, \qquad (3.13)$$

де C_1 – концентрація Твіну, необхідна для досягнення максимальної адсорбції із індивідуального розчину на парафіні, визначена з ізотерми адсорбції; C_2 – концентрація ДДСН (ХДДП), необхідна для досягнення максимальної адсорбції із індивідуального розчину на парафіні, визначена з ізотерми адсорбції; $C_{1,2}$ – концентрація суміші ПАР, необхідна для досягнення максимальної адсорбції на поверхні парафіну, визначена з ізотерми адсорбції; n – мольна частка Твіну в об'ємі розчину.

Залежність концентрації ($C_{1,2}$), необхідної для досягнення максимальної адсорбції на поверхні парафіну від n, визначена за ізотермами адсорбції Твіни – ДДСН, має негативне відхилення від ідеального стану системи, максимум якого спостерігається при n (Твінів) = 0,8 (рис. 3.14). Зменшення значень загальної концентрації, необхідної для досягнення максимальної адсорбції на твердій поверхні в порівнянні з розрахунковими даними також свідчить про синергетичний ефект дії досліджуваних ПАР при їх адсорбції із бінарних розчинів на поверхні парафіну.

У випадку адсорбції суміші НПАР і КПАР провести подібний аналіз виявилося можливим лише для бінарної системи Твін-80 – ХДДП, оскільки для досліджуваних сумішей при всіх мольних співвідношеннях ХДДП з Твіном-20, Твіном-40, Твіном-60 значення $A_{\rightarrow max}$ не досягається при їх адсорбції із бінарної суміші на поверхні парафіну в порівнянні зі значеннями адсорбції НПАР із індивідуальних розчинів.

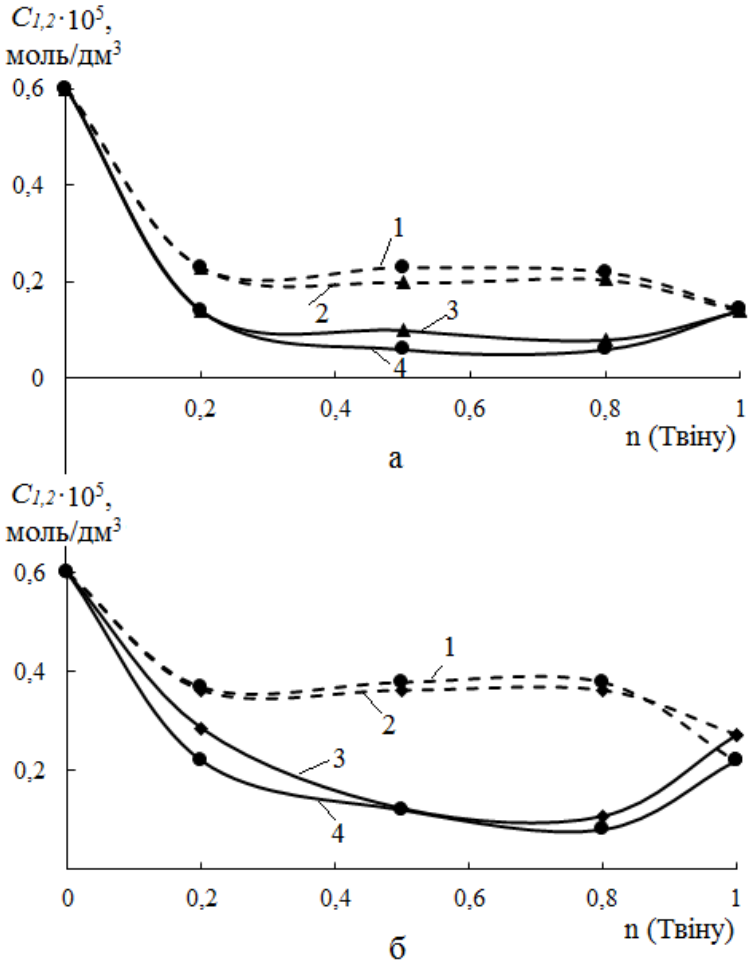


Рис. 3.14. Залежність концентрацій, необхідних для досягнення максимальної адсорбції на поверхні парафіну в індивідуальних і бінарних розчинах Твін – ДДСН від мольної частки (n) НПАР: а – для Твіну-20 (2, 3) і Твіну-40 (1, 4); б – для Твіну-60 (1, 4) і Твіну-80 (2, 3): пунктирна лінія – розрахункові дані; суцільна лінія – експериментальні дані. Значення pH розчину 6.

Значення загальної концентрації ($C_{1,2}$), необхідної для досягнення адсорбції, близької до максимальної, для системи Твін-80 – ХДДП на поверхні парафіну, визначеної за ізотермами адсорбції ПАР із бінарних розчинів, у всьому інтервалі мольних співвідношень компонентів суміші менше відповідних розрахункових значень, що підтверджує наявність синергетичного ефекту дії суміші Твін-80 – ХДДП при їх адсорбції на парафіні і узгоджується з даними ізотерм адсорбції. Іншими словами, спостерігається негативне відхилення від ідеального стану для змішаної системи Твін-80 – ХДДП (рис. 3.15).

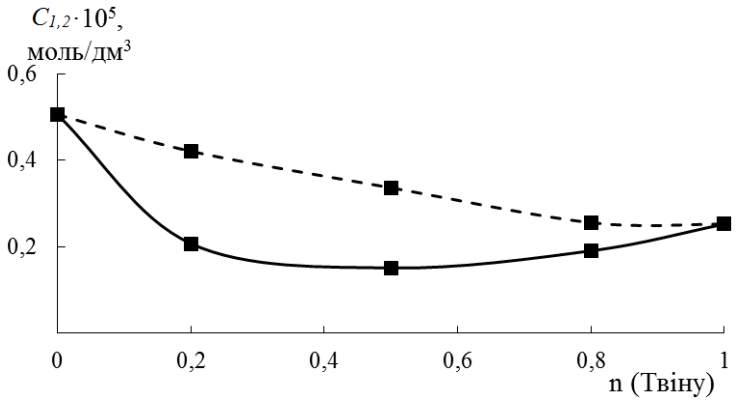


Рис. 3.15. Залежність концентрації, необхідної для досягнення максимальної адсорбції на поверхні парафіну в індивідуальних і бінарних розчинах Твін-80 – ХДДП від мольної частки (n) Твіну-80: пунктирна лінія – розрахункові дані; суцільна лінія – експериментальні дані. Значення pH розчину 6.

Неадитивну поведінку в змішаних системах КПАР і НПАР можна пояснити специфічною взаємодією компонентів суміші в об'ємі розчину, що полягає в можливості утворення між КПАР і НПАР системи «гість – господар» за рахунок іон-дипольної (електростатичної) взаємодії і водневих зв’язків між оксиетильним ланцюгом молекули НПАР і полярної групою КПАР, а гідрофобні взаємодії вуглеводневих радикалів надають асоціатам стійкості [162].

На підставі експериментальних даних за величиною адсорбції кожного компоненту сумішей НПАР – АПАР і НПАР – КПАР на поверхні парафіну був розрахований склад змішаного адсорбційного шару (рис. 3.16, 3.17).

Змішаний адсорбційний шар, утворений на парафіні при адсорбції сумішей Твіни – ДДСН в усьому концентраційному діапазоні збагачений молекулами НПАР, однак сильніше – при меншій концентрації бінарного розчину ПАР ($0{,}1 \cdot 10^{-5}$ моль/дм^3). Зі збільшенням мольного вмісту (n) Твіну в бінарному розчині від 0,2 до 0,8 його частка в змішаному адсорбційному шарі збільшується приблизно в 1,5 рази (рис. 3.16).

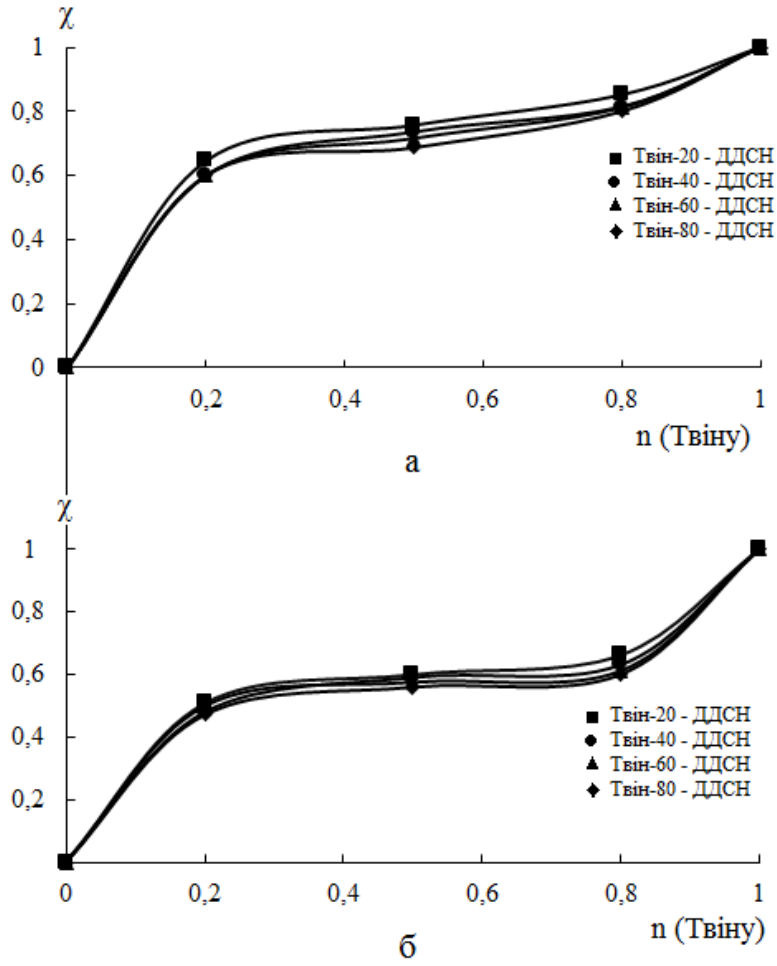


Рис. 3.16. Залежність мольної частки Твінів (χ) в змішаному адсорбційному шарі, сформованому на поверхні парафіну від складу розчину (n) Твін – ДДСН при концентрації: а – $0{,}1 \cdot 10^{-5}$ моль/дм^3; б – $0{,}25 \cdot 10^{-5}$ моль/дм^3. Значення pH розчину 6.

Стосовно сумішей НПАР – КПАР розрахунок складу адсорбційного шару показав, що для $C_p = 0{,}05 \cdot 10^{-5}$ моль/дм^3 при стехіометричному і більшому вмісті ХДДП в бінарному розчині, на поверхні парафіну формується змішаний адсорбційний шар з переважним вмістом КПАР. Вміст Твіну дорівнює вмісту ХДДП в змішаному адсорбційному шарі на поверхні парафіну при n (Твіну) = 0,5 в бінарному розчині (рис. 3.17). При еквімолярному співвідношенні НПАР і КПАР в змішаному розчині мольний вміст всіх досліджуваних Твінів в адсорбційному шарі практично однаковий. Збільшення мольного вмісту Твінів в

розчині від 0,5 до 0,8 збільшує їх мольну частку в адсорбційному шарі на парафіні в 1,1-1,5 разів.

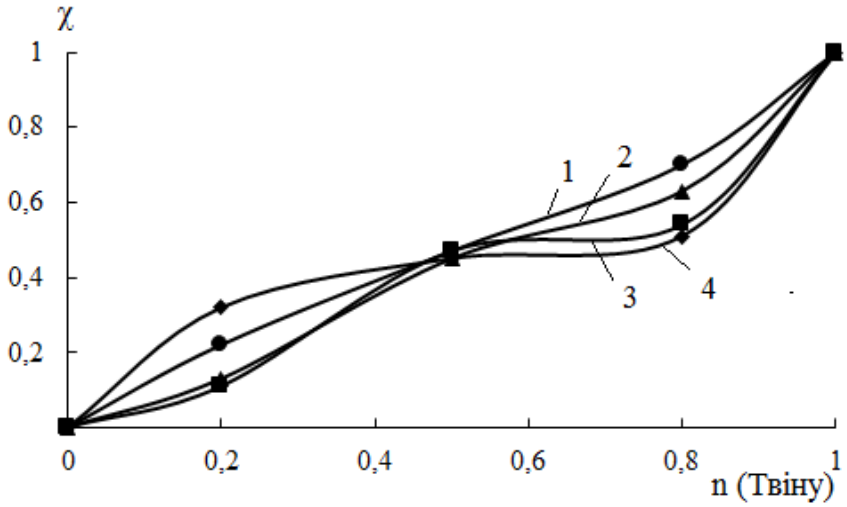


Рис. 3.17. Залежність мольної частки Твіну-60 (1), Твіну-40 (2), Твіну-80 (3) і Твіну-20 (4) (χ) в адсорбційному шарі, сформованому на поверхні парафіну від складу розчину (n) Твін – ХДДП при концентрації $0{,}05 \cdot 10^{-5}$ моль/дм^3. Значення pH розчину 6.

Враховуючи, що парафін являється неполярною речовиною з енергетично однорідною поверхнею, для розрахунку параметру міжмолекулярної взаємодії (β^T) неіоногенних та іоногенних ПАР і складу змішаного адсорбційного шару (χ^T) застосовували модель Рубіна–Розена [233]. Відповідно до цієї моделі змішаний адсорбційний шар розглядається як регулярний розчин однієї ПАР в іншій, а взаємодія молекул ПАР характеризується безрозмірним параметром β^T.

Розрахунки проводили за рівняннями (3.13) і (3.14) [133-135]:

$$\frac{(\chi^T)^2}{(1-\chi^T)^2}\,\frac{\ln\dfrac{n\cdot C_{1,2}}{C_1\cdot\chi^T}}{\ln\dfrac{(1-n)\cdot C_{1,2}}{C_2\cdot(1-\chi^T)}}=1, \qquad (3.14)$$

$$\beta^T=\frac{\ln\dfrac{n\cdot C_{1,2}}{C_1\cdot\chi^T}}{(1-\chi^T)^2}, \qquad (3.15)$$

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.

Результати розрахунків представлені в табл. 3.6.

Від'ємні значення параметра взаємодії β^T свідчать про суттєве взаємне притягання молекул, іонів ПАР різної природи в змішаному адсорбційному шарі, що не суперечить даним інших дослідників, згідно яким параметр взаємодії β^T між іоногенною і неіоногенною ПАР в адсорбційних шарах і міцелах, від'ємний [125]. Отримані значення χ^T як для систем НПАР – АПАР, так і для систем НПАР – КПАР, відповідно до підходу Рубіна–Розена узгоджуються з розрахованими значеннями за експериментальними ізотермами адсорбції, але тільки в області значень мольної частки (n) Твінів 0,2-0,5 (рис. 3.16, 3.17; табл. 3.6). Для досліджуваних систем ПАР з мольною часткою НПАР n > 0,7 розраховані значення складу змішаного адсорбційного шару на поверхні парафіну завищені і некоректні, що виключає можливість використання моделі Рубіна–Розена в даному випадку. Подібний факт був встановлений при вивченні адсорбції сумішей неіоногенних з іоногенними ПАР на межі поділу фаз розчин – тверде тіло іншими дослідниками [51], що, швидше за все, пов'язано з наявністю невеликих експериментальних похибок.

Додаткова інформація про механізм адсорбції ПАР із бінарних розчинів на твердому тілі може бути отримана при порівнянні з адсорбцією на межі поділу фаз бінарний розчин ПАР – повітря. Проведення зіставлення величин, які характеризують адсорбцію ПАР із бінарних розчинів на різних міжфазних поверхнях (табл. 3.7) показує, що адсорбція на межі поділу фаз розчин – парафін, знайдена за плато на ізотермах адсорбції, перевищує адсорбцію на межі поділу розчин – повітря, знайдену за рівнянням Гіббса, в 2–5 разів (див. розділ 4.1). Ця різниця в значеннях максимальної адсорбції може бути пов'язана з тим, що на поверхні парафіну, з одного боку формуються асоціати з молекул Твінів і ДДСН і утворюється змішаний адсорбційний шар, а з іншого боку, це пов'язано з

дисперсійною взаємодією молекул або іонів ПАР з неполярною поверхнею парафіну.

Таблиця 3.6

Склад змішаних адсорбційних шарів і параметри взаємодії між молекулами ПАР на поверхні парафіну, розраховані згідно моделі Рубіна–Розена (для сумішей НПАР – АПАР: $A = 1{,}9 \cdot 10^{-6}$ моль/г;
для сумішей НПАР – КПАР: $A = 1{,}5 \cdot 10^{-6}$ моль/г)

	Суміш НПАР – АПАР		Суміш НПАР – КПАР	
	Твін-20 – ДДСН n (Твіну)		Твін-20 – ХДДП n (Твіну)	
	0,2	*0,5*	*0,2*	*0,5*
χ^T	0,68	0,89	0,69	0,78
$-\beta^T$	8,3	13,5	6,2	8,6
	Твін-40 – ДДСН n (Твіну)		Твін-40 – ХДДП n (Твіну)	
	0,2	*0,5*	*0,2*	*0,5*
χ^T	0,65	0,88	0,68	0,51
$-\beta^T$	7,7	12,9	6,5	5,8
	Твін-60 – ДДСН n (Твіну)		Твін-60 – ХДДП n (Твіну)	
	0,2	*0,5*	*0,2*	*0,5*
χ^T	0,61	0,87	0,67	0,77
$-\beta^T$	12	13,3	6,3	8,4
	Твін-80 – ДДСН n (Твіну)		Твін-80 – ХДДП n (Твіну)	
	0,2	*0,5*	*0,2*	*0,5*
χ^T	0,60	0,85	0,69	0,69
$-\beta^T$	14,2	15,6	6,1	6,5

Таблиця 3.7

Порівняння основних параметрів адсорбції Твінів і ДДСН із бінарних розчинів на межі поділу фаз розчин – повітря і розчин – тверде тіло

Суміш	n (Твіну)	$\Gamma_\infty \cdot 10^6$, моль/м^2 (р – п)	S_{min}, $\overset{0}{A}^2$ (р – п)	n (Твіну)	$A_{\to\infty} \cdot 10^6$, моль/м^2 (р – т)	S_{min}, $\overset{0}{A}^2$ (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

Значення площі, яку займає ПАР на поверхні парафіну при адсорбції з бінарного розчину, розраховані за формулою [119]:

$$S_{\min} = \frac{S_{пит}}{A_{\to\infty} \cdot N_A}, \qquad (3.15)$$

де $S_{пит}$ – питома поверхня парафіну; S_{min} – мінімальна площа, яка припадає на частинку ПАР в адсорбційному шарі; $A_{\to\infty}$ – величина адсорбції при концентрації, досить близькій до насичення поверхневого шару; N_A – число Авогадро,

менші, ніж при адсорбції з індивідуальних розчинів, а також менші відповідних значень площі на межі поділу фаз розчин – повітря, і змінюються в залежності від складу суміші (табл. 3.7), що свідчить про ущільнення адсорбційного шару на парафіні. Це підтверджує факт адсорбції ПАР на поверхні парафіну у вигляді змішаних асоціатів, на що побічно вказують як від'ємні значення параметрів

взаємодії β^T ПАР в адсорбційних шарах, так і синергетичні ефекти при адсорбції на твердій поверхні.

Отже, встановлено, що досліджувані різнотипні суміші ПАР (АПАР – НПАР і КПАР – НПАР) проявляють різні ефекти при їх адсорбції із водних розчинів на твердій поверхні парафіну. Адсорбція ДДСН і Твінів із бінарних розчинів перевищує їх адсорбцію із індивідуальних розчинів при всіх досліджуваних співвідношеннях компонентів, тобто спостерігається синергетичний ефект. При адсорбції ХДДП і Твінів із бінарних розчинів проявляються як синергетичні, так і антагоністичні ефекти, що пояснюється передбачуваним нами конкурентним механізмом адсорбції ПАР на парафіні. Величини загальної адсорбції сумішей ДДСН – Твіни більше відповідних величин адсорбції сумішей ХДДП – Твіни. Розраховані згідно уявлень Рубіна–Розена параметри міжмолекулярної взаємодії вказують на сильну асоціацію ПАР в змішаному адсорбційному шарі на поверхні парафіну, яка більше проявляється у випадку сумішей АПАР – НПАР. Склад змішаного адсорбційного шару, розрахований відповідно до моделі, для обох типів сумішей при всіх мольних співвідношеннях компонентів збагачений Твінами, і узгоджується з експериментальними даними. Зіставлення величин, що характеризують адсорбцію НПАР і АПАР з їх бінарних розчинів на різних міжфазних поверхнях показало, що адсорбція ПАР на парафіні перевищує їх адсорбцію на межі поділу фаз розчин – повітря.

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

На підставі проведеного аналізу експериментальних ізотерм загальної адсорбції Твінів, ДДСН і ХДДП із їх бінарних розчинів на поверхні парафіну, висунуто припущення про можливість використання основних рівнянь ізотерм

адсорбції, а саме Фрейндліха, Гільдебранда, Ленгмюра, Хілла–де Бура і БЕТ (табл. 3.8-3.13).

Таблиця 3.8

Основні параметри адсорбції Твінів і ДДСН із змішаних розчинів на поверхні парафіну при різному співвідношенні компонентів, отримані за допомогою рівнянь Фрейндліха і Гільдебранда

n (Твіну)	$C_p \cdot 10^5$, моль/дм^3	K_F	n	α	k	$-B$
Твін-20 – ДДСН						
0,2	(0,08 – 0,22)	2,1	1,5	0,7	12,0	132
0,5	(0,05 – 0,10)	2,6	1,0	0,9	13,5	140
0,8	(0,02 – 0,04)	5,5	0,8	1,3	–	–
Твін-40 – ДДСН						
0,2	(0,08 – 0,20)	1,9	1,5	0,7	11,6	128
0,5	(0,06 – 0,10)	2,4	1,1	0,9	12,8	137
0,8	(0,03 – 0,04)	5,2	0,8	1,2	–	–
Твін-60 – ДДСН						
0,2	(0,06 – 0,17)	1,7	1,8	0,6	10,7	121
0,5	(0,07 – 0,15)	2,0	1,2	0,9	11,6	130
0,8	(0,04 – 0,05)	4,3	0,9	1,2	–	–
Твін-80 – ДДСН						
0,2	(0,07 – 0,12)	1,4	2,3	0,4	10,5	120
0,5	(0,08 – 0,16)	1,8	1,3	0,8	11,2	129
0,8	(0,04 – 0,06)	2,8	0,9	1,1	–	–

Перевірка застосовності найбільш поширеного рівняння Фрейндліха (3.4), з високою точністю ($R^2=0,98$), показала, що з його допомогою можна описати середні концентраційні ділянки ізотерм адсорбції обох типів сумішей на поверхні парафіну (табл. 3.8, 3.9).

Параметр n рівняння Фрейндліха залежить від складу бінарного розчину НПАР – АПАР (n (Твіну)), змінюється в ряду: $n_{0,2} > n_{0,5} > n_{0,8}$ і має значення: $n_{0,2} > 1$; $n_{0,5} \sim 1$; $n_{0,8} < 1$ (табл. 3.8). Тобто зі збільшенням вмісту Твіну в змішаному розчині процес асоціації молекул ПАР посилюється, і, починаючи зі стехіометричного співвідношення компонентів суміші (n=0,5), на парафіні починає утворюватися змішаний адсорбційний шар, а при переважанні Твінів у бінарному розчині (n=0,8) відбувається агрегація адсорбату на поверхні адсорбенту.

У випадку адсорбції НПАР і КПАР із змішаного розчину параметр $n < 1$ при всіх мольних співвідношеннях компонентів, за винятком сумішей Твін-20 – ХДДП і Твін-40 – ХДДП з мольною часткою НПАР в розчині 0,8, що, імовірно пояснюється більш сильною конкуренцією в процесі адсорбції ПАР через надлишок Твінів в змішаному розчині. Отже, у випадку адсорбції сумішей НПАР – КПАР на поверхні парафіну утворюється змішаний адсорбційний шар з певною упаковкою асоціатів Твінів і ХДДП на парафіні, коли одна частинка або асоціат може займати два або декілька адсорбційних центрів [132].

При адсорбції досліджуваних ПАР із бінарних розчинів значення K_F змінюються обернено пропорційно величині n, і, у випадку адсорбції сумішей НПАР – КПАР зменшується зі збільшенням мольної частки Твіну, при адсорбції сумішей НПАР– АПАР спостерігається зворотне явище.

Використання рівняння Гільдебранда (3.5) дозволило розрахувати параметри k, B і коефіцієнт упорядкованості α. Концентраційні межі використання даного рівняння співпадають з відповідними значеннями рівняння Фрейндліха для усіх досліджуваних бінарних сумішей ПАР.

Застосування рівняння Гільдебранда для обох типів сумішей обмежено виконанням вимоги $0 < \alpha < 1$, однак при адсорбції змішаних розчинів Твіни – ДДСН розрахувати параметри k і B вдається у всіх випадках, за винятком адсорбції сумішей з більшим вмістом НПАР (n=0,8), а для адсорбції практично усіх сумішей Твіни – ХДДП – $\alpha > 1$, тому тут використання даного рівняння є некоректним.

Таблиця 3.9

Основні параметри адсорбції Твінів і ХДДП із змішаних розчинів на поверхні парафіну при різному співвідношенні компонентів, отримані за допомогою рівнянь Фрейндліха і Гільдебранда

n (Твіну)	$C_p \cdot 10^5$, моль/дм^3	K_F	n	α
Твін-20 – ХДДП				
0,2	(0,08 – 0,14)	2,5	0,5	1,9
0,5	(0,05 – 0,12)	2,3	0,6	1,7
0,8	(0,07 – 0,17)	1,6	1,6	0,6
Твін-40 – ХДДП				
0,2	(0,06 – 0,15)	2,0	0,8	1,3
0,5	(0,05 – 0,19)	1,6	0,9	1,1
0,8	(0,04 – 0,13)	1,4	1,2	0,9
Твін-60 – ХДДП				
0,2	(0,21 – 0,42)	2,7	0,5	2,0
0,5	(0,05 – 0,12)	1,8	0,8	1,3
0,8	(0,03 – 0,09)	1,5	0,8	1,2
Твін-80 – ХДДП				
0,2	(0,11 – 0,19)	3,1	0,4	2,6
0,5	(0,02 – 0,20)	2,8	0,5	1,9
0,8	(0,05 – 0,09)	2,5	0,9	1,0

Отримані параметри рівняння Гільдебранда наведені у табл. 3.8, 3.9. Значення констант α рівняння Гільдебранда та $\frac{1}{n}$ рівняння Фрейндліха співпадають. Зі збільшенням довжини вуглеводневого радикалу в молекулі Твінів при адсорбції суміші АПАР – НПАР константа α зменшується при всіх мольних співвідношеннях компонентів у змішаному розчині. Максимальне значення (за

абсолютною величиною) параметру *B*, що є енергетичною характеристикою адсорбційної системи в цілому, припадає на систему Твін-20 – ДДСН.

Рівняння Ленгмюра (3.8) описує майже всю досліджену концентраційну область ізотерм адсорбції сумішей Твінів і ДДСН з мольною часткою Твіну 0,2 (табл. 3.10). Для адсорбції сумішей КПАР – НПАР дане рівняння описує дещо ширшу концентраційну ділянку експериментальних ізотерм адсорбції, ніж попередні рівняння, та може застосовуватися для опису ізотерм адсорбції ПАР при всіх мольних співвідношеннях компонентів суміші (табл. 3.11).

Таблиця 3.10

Основні параметри адсорбції Твінів та ДДСН із змішаних розчинів з n (Твіну) = 0,2 на парафіні, отримані за допомогою рівнянь Ленгмюра та Хілла–де Бура

$C_p \cdot 10^5$, моль/дм^3	$A_\infty \cdot 10^6$, моль/г	$K_Л \cdot 10^{-6}$, дм^3/моль	$-\Delta G^0_{адс}$, кДж/моль	lnK_1	K_2
	Твін-20 – ДДСН				
(0 – 0,32)	4,8	64,2	43,8	11,6	9,3
	Твін-40 – ДДСН				
(0 – 0,35)	4,5	61,7	43,7	9,9	10,2
	Твін-60 – ДДСН				
(0 – 0,36)	4,4	50,9	43,2	4,5	12,5
	Твін-80 – ДДСН				
(0 – 0,33)	4,2	49,3	43,1	4,3	12,9

Із зростанням довжини вуглеводневого радикалу в молекулі Твінів, тобто при переході від Твіну-20 до Твіну-80, величина граничної адсорбції сумішей НПАР – АПАР зменшується, що, ймовірно, пов’язане, з труднощами в процесі адсорбції занадто великих змішаних асоціатів Твін – ДДСН на поверхні парафіну внаслідок стеричних ефектів. Для сумішей НПАР – КПАР величина граничної адсорбції не змінюється, однак дещо зростає при підвищенні вмісту Твінів в змішаному розчині. Аналіз величини константи адсорбційної рівноваги $K_Л$

дозволяє стверджувати, що досліджувані бінарні суміші ПАР відносяться до систем з підвищеною вибірковою адсорбцією: значення $K_Л$ досить високі (табл. 3.10, 3.11). Адсорбційна активність сумішей ПАР залежить від будови молекули Твінів і вмісту останніх в бінарному розчині: при адсорбції сумішей НПАР – АПАР значення $K_Л$ зменшуються зі зростанням алкільної частини молекули НПАР, а в разі адсорбції сумішей НПАР – КПАР – навпаки, величина $K_Л$ зростає в ряду Твін-20 – Твін-80 і зі збільшенням мольної частки Твінів. Спостережуване явище можна пояснити відмінностями в механізмах адсорбції різнотипних сумішей ПАР та індивідуальною адсорбційною активністю кожного компонента на поверхні парафіну.

Рівняння Хілла–де Бура (1.4) для сумішей Твін – ДДСН з n (НПАР) = 0,2, виконується в діапазоні концентрацій, близькому до рівняння Ленгмюра, а у випадку сумішей Твін – ХДДП при усіх співвідношеннях компонентів описує концентраційну ділянку експериментальних ізотерм адсорбції, яка відповідає середньому ступеню заповнення поверхні адсорбенту адсорбатом (θ = 0,3-0,7).

Константи $\ln K_1$ і K_2 змінюються обернено пропорційно одна одній. Для адсорбції сумішей НПАР – АПАР величина $\ln K_1$ зменшується в ряду Твін-20 – ДДСН > Твін-40 – ДДСН > Твін-60 – ДДСН > Твін-80 – ДДСН, а значення константи K_2 збільшуються, тобто з подовженням вуглеводневого радикалу в молекулі НПАР переваги набуває взаємодія ПАР – ПАР з утворенням асоціатів на поверхні парафіну (табл. 3.10). Вірогідно, це пов'язано з тим, що при адсорбції сумішей Твінів і ДДСН із бінарних розчинів на поверхні парафіну утворюються змішані асоціати, які мають достатньо великі розміри порівняно з асоціатами ПАР, що адсорбуються із індивідуальних розчинів.

У разі адсорбції сумішей НПАР – КПАР зі збільшенням мольної частки Твінів в змішаному розчині значення $\ln K_1$ збільшуються, а K_2 – зменшуються. Тобто зі зростанням вмісту НПАР в бінарному розчині взаємодії адсорбат – адсорбат слабшають і починають переважати взаємодії адсорбат – адсорбент, що підтверджується значеннями K_1. В даному випадку спостерігається немонотонна залежність зміни констант рівняння Хілла–де Бура від складу розчину та довжини

вуглеводневого радикалу, що пояснюється вираженим конкурентним механізмом процесу адсорбції сумішей Твіни – ХДДП (табл. 3.11).

Таблиця 3.11

Основні параметри адсорбції Твінів і ХДДП із змішаних розчинів при різному співвідношенні компонентів на поверхні парафіну, отримані з використанням рівнянь Ленгмюра[1] та Хілла–де Бура[2]

n (Твіну)	$C_p \cdot 10^5$, моль/дм^3	$A_\infty \cdot 10^6$, моль/г	$K_Л \cdot 10^{-6}$, дм^3/моль	$-\Delta G^0_{адс}$, кДж/моль	lnK_1	K_2
	Твін-20 – ХДДП					
0,2	(0,06 – 0,15)[1] (0,08 – 0,13)[2]	1,3	2,4	30,2	7,5	19,7
0,5	(0,04 – 0,12)[1] (0,07 – 0,10)[2]	1,3	2,6	30,4	9,5	12,7
0,8	(0,07 – 0,17)[1] (0,09 – 0,14)[2]	1,8	3,8	31,3	9,9	11,6
	Твін-40 – ХДДП					
0,2	(0,06 – 0,21)[1] (0,08 – 0,10)[2]	1,2	2,4	30,2	9,5	12,9
0,5	(0,05 – 0,19)[1] (0,07 – 0,12)[2]	1,3	2,8	30,6	9,6	10,9
0,8	(0,04 – 0,17)[1] (0,05 – 0,09)[2]	1,8	3,9	31,4	9,9	10,7
	Твін-60 – ХДДП					
0,2	(0,20 – 0,49)[1] (0,22 – 0,28)[2]	1,2	2,4	30,2	8,8	12,4
0,5	(0,05 – 0,12)[1] (0,07 – 0,10)[2]	1,3	2,8	30,6	11,1	9,2
0,8	(0,02 – 0,09)[1] (0,03 – 0,06)[2]	1,8	3,9	31,4	11,4	9,2
	Твін-80 – ХДДП					
0,2	(0,10 – 0,19)[1] (0,11– 0,15)[2]	1,2	2,5	30,2	9,3	12,2
0,5	(0,05 – 0,20)[1] (0,06 – 0,14)[2]	1,3	2,9	30,6	9,5	11,2
0,8	(0,05 – 0,11)[1] (0,06 – 0,08)[2]	1,8	4,7	31,8	9,8	10,7

Розраховані за рівнянням (3.11) величини зміни стандартної вільної енергії Гіббса адсорбції ($\Delta G^0_{адс}$) досліджуваних ПАР на парафіні не перевищують за абсолютною величиною 45 кДж/моль, що підтверджує фізичний характер процесу, та несуттєво змінюються аналогічно зміні константи адсорбційної рівноваги рівняння Ленгмюра $K_Л$ (табл. 3.10, 3.11).

Спираючись на аналіз ізотерм адсорбції досліджуваних сумішей ПАР, отримані адсорбційні параметри та припускаючи утворення і накопичення асоціатів ПАР на парафіні, було використано рівняння БЕТ [126], яке враховує утворення полімолекулярних шарів ПАР на твердій поверхні. Застосовуючи рівняння (1.6) та значення ККМ сумішей НПАР – АПАР (КПАР), знайдені експериментально [154] при еквімолярному співвідношенні компонентів, розраховані гранична адсорбція суміші ПАР (A_∞) та константа рівняння БЕТ (K_S), представлені в табл. 3.12.

Таблиця 3.12

Основні параметри загальної адсорбції сумішей Твіни – ДДСН (ХДДП) на парафіні, отримані за допомогою рівняння БЕТ

n (Твіну)	$C_p \cdot 10^5$, моль/дм^3	$K_S \cdot 10^{-6}$	$A_\infty \cdot 10^6$, моль/г
Твін-20 – ДДСН			
0,5	(0,08 – 0,16)	75,6	6,0
Твін-40 – ДДСН			
0,5	(0,08 – 0,15)	63,9	6,2
Твін-60 – ДДСН			
0,5	(0,04 – 0,2)	29,5	3,4
Твін-40 – ХДДП			
0,5	(0,09 – 0,19)	13,3	3,1
Твін-60 – ХДДП			
0,5	(0,06 – 0,12)	17,2	2,2

Прямолінійна залежність в лінеаризованих координатах рівняння БЕТ спостерігається в діапазоні концентрацій сумішей ПАР (0,05-0,2) моль/дм^3. Величини граничної адсорбції всіх досліджуваних сумішей ПАР, розраховані за рівнянням БЕТ (A_∞), більші, ніж відповідні значення A_∞ рівняння Ленгмюра в 1,2-2,4 рази, за винятком суміші Твін-60 – ДДСН. Така різниця може бути обумовлена тим, що значення граничної адсорбції ізотерми Ленгмюра відповідають насиченню моношару молекулами (іонами) ПАР на поверхні адсорбенту, тобто в даній теорії не приймається до уваги можливість формування подальших полімолекулярних шарів, утворених асоціатами ПАР, де величина максимальної адсорбції зростає, що в свою чергу враховується теорією БЕТ.

Отже, проведений аналіз ізотерм загальної адсорбції досліджуваних бінарних сумішей НПАР – АПАР (КПАР) показав, що у випадку обох типів сумішей адсорбція відбувається за рахунок взаємодії між однорідною неполярною поверхнею парафіну з гідрофобними вуглеводневими радикалами досліджуваних ПАР та їх змішаних асоціатів. Асоціація молекул ПАР на поверхні парафіну відіграє важливу роль, причому асоціація молекул ПАР в поверхневому шарі спостерігається раніше, ніж в об’ємі розчину. Однак, існує різниця в формуванні змішаного адсорбційного шару: при адсорбції сумішей ДДСН – Твіни зі збільшенням вмісту НПАР у розчині відбувається поступове заповнення адсорбційного шару спочатку окремими молекулами ПАР, а при переважанні Твінів – їх асоціатами з ДДСН, а для сумішей ХДДП – Твіни вже при мольній частці НПАР, рівній 0,2, відбувається утворення змішаних асоціатів, що підтверджується величиною параметру *n* рівняння Фрейндліха.

Ефективність адсорбції різних сумішей ПАР на поверхні парафіну залежить від їх природи: адсорбційної активності кожної ПАР окремо і в суміші, та основних сил взаємодії, тобто механізму процесу. Бінарні суміші Твіни – ДДСН при всіх мольних співвідношеннях компонентів адсорбуються краще, ніж суміші Твіни – ХДДП, що визначається синергетичною дією ПАР, більш компактними розмірами та щільним розташуванням молекул (асоціатів) ПАР в адсорбційному шарі (підтверджується значеннями констант рівнянь Ленгмюра ($K_Л$), БЕТ (K_S) та

величинами зміни стандартної вільної енергії адсорбції Гіббса ($\Delta G^0_{адс}$)). Зі свого боку, адсорбція сумішей Твінів і ХДДП носить змішаний (переважно конкурентний) характер, що разом із специфічною просторовою конфігурацією великих молекул Твінів, ХДДП та їх змішаних асоціатів ускладнює процес спільної адсорбції на поверхні парафіну.

Результати детальних розрахунків відповідно до обраних рівнянь (табл. 3.8-3.12) показали, що експериментальні ізотерми адсорбції усіх досліджуваних змішаних систем ПАР в широкому інтервалі рівноважних концентрацій описуються рівнянням Ленгмюра, що пов'язано з енергетичною однорідністю поверхні парафіну. Інші рівняння описують менш протяжні ділянки ізотерм адсорбції сумішей Твіни – ДДСН (ХДДП). Крім того, використання рівняння Гільдебранда має свої обмеження у випадку обох типів сумішей (суттєвіші – для бінарних систем НПАР – КПАР), а рівняння Ленгмюра та Хілла–де Бура придатні лише для опису адсорбції сумішей Твіни – ДДСН з невеликим вмістом НПАР (n=0,2). Рівняння БЕТ для адсорбції обох типів сумішей описує ізотерми адсорбції в області значних концентрацій ПАР.

Підводячи підсумок, необхідно відмітити, що незважаючи на особливості та певні обмеження обраних рівнянь ізотерм адсорбції, незаперечним є той факт, що застосовуючи усі без винятку рівняння, можна отримати основні адсорбційні характеристики досліджуваних сумішей ПАР, що допомагають пояснити та підтвердити запропонований складний механізм процесу адсорбції бінарних сумішей Твін – ДДСН, Твін – ХДДП на поверхні парафіну.

Висновки до Розділу 3

В даному розділі вперше для розв'язання важливої наукової проблеми та інтерпретації результатів дослідження 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 використано новий колоїдно-хімічний підхід, спрямований на вилучення ПАР із багатокомпонентних розчинів.

Встановлено, що основні рівняння ізотерм адсорбції (рівняння Темкіна, Фрейндліха, Ленгмюра, Хілла–де Бура, Гільдебранда та БЕТ) можна використовувати для описання адсорбції досліджених ПАР та їх сумішей. Знайдено концентраційні межі використання рівнянь адсорбції, розраховані константи рівнянь та визначені кількісні характеристики, що дозволило передбачити механізм процесу. Показано, що в найширшому інтервалі рівноважних концентрацій індивідуальних та змішаних розчинів ПАР усі ізотерми адсорбції описуються рівнянням Ленгмюра, тобто концентрування адсорбатів відбувається на енергетично однорідній поверхні парафіну і процес носить фізичний характер. Про значну спорідненість досліджуваних ПАР до парафіну свідчать знайдені високі значення константи рівноваги $K_Л$ = (2,4-64,2)·10^6 дм^3/моль, і вільної енергії адсорбції - $\Delta G^0_{адс}$ = (30,2-43,8) кДж/моль.

Варто зазначити, що висунутий механізм процесу адсорбції сумішей НПАР – АПАР (КПАР) із водних розчинів на парафіні опосередковано підтверджується розрахованими згідно моделі Рубіна–Розена будовою адсорбційних шарів (для обох типів сумішей при всіх мольних співвідношеннях компонентів адсорбційний шар більш збагачено НПАР – Твінами) та від'ємними значеннями параметру β^T, які вказують на сильну асоціацію ПАР в змішаному адсорбційному шарі на поверхні парафіну.

При адсорбції досліджуваних ПАР зі змішаних розчинів виявлені як синергетичні, так і антагоністичні ефекти, які підтверджуються розрахованими та експериментально отриманими параметрами (сумарна величина адсорбції; концентрація, необхідна для досягнення максимальної адсорбції на парафіні; склад змішаного розчину та ін.).

Враховуючи властивості парафіну, отримані результати можуть бути корисні для розуміння механізму адсорбції ПАР та структури адсорбційного шару на твердих однорідних поверхнях, а також при теоретичному моделюванні процесів адсорбції індивідуальних ПАР та їх сумішей.

Основний вміст даного розділу опубліковано в роботах [234-247].

РОЗДІЛ 4
АДСОРБЦІЯ ТВІНІВ І ДОДЕЦИЛСУЛЬФАТУ НАТРІЮ ІЗ БАГАТОКОМПОНЕНТНИХ ВОДНИХ РОЗЧИНІВ НА МЕЖІ ПОДІЛУ ФАЗ РОЗЧИН – ПОВІТРЯ

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

Важливою особливістю змішаних систем ПАР є посилення або послаблення їх колоїдно-хімічних властивостей порівняно із властивостями індивідуальних компонентів, тобто синергізм або антагонізм спільної дії [248]. Аналіз даних, представлених в літературі [162, 165, 169], свідчить, що при адсорбції різних типів ПАР на межі поділу фаз розчин – повітря спостерігаються обидва ефекти. Відхилення від ідеальної поведінки в сумішах ПАР пов’язане з наявністю специфічної взаємодії між молекулами ПАР в залежності від їх складу та будови молекул. Дослідження адсорбції сумішей ПАР, з'ясування механізму процесу та природи взаємодії між компонентами досить актуальне, тому що дозволяє спрямовано керувати численними процесами, в яких необхідне зниження вільної поверхневої енергії [249, 168]. Зокрема, прогнозування і ефективність флотаційного вилучення ПАР та їх поверхневе розділення визначається складом суміші і здатністю її компонентів адсорбуватися на межі поділу фаз розчин – повітря.

В даній частині роботи проведено кількісний аналіз міжчастинкової взаємодії ДДСН з Твінами (Твін-40, Твін-60) на межі поділу фаз розчин – повітря та визначено основні адсорбційні параметри бінарних сумішей ПАР (поверхнева активність, гранична адсорбція, площа, що припадає на частинку ПАР в поверхневому шарі, вільна енергія Гіббса адсорбції). Загальну концентрацію розчинів сумішей ПАР змінювали від $5 \cdot 10^{-5}$ до $1 \cdot 10^{-3}$ моль/дм^3, мольну частку (n) Твінів в розчині варіювали від 0,3 до 1,0.

Експериментально отримані ізотерми поверхневого натягу індивідуальних Твінів, ДДСН та їх сумішей, які мають вигляд, характерний для

міцелоутворюючих ПАР, представлені на рис. 4.1, 4.2. При адсорбції бінарних сумішей Твін – ДДСН в діапазоні мольних співвідношень компонентів n (Твін-40) : n (ДДСН) – 0,7 : 0,3; 0,5 : 0,5 і Твін-60 – ДДСН 0,7 : 0,3; 0,5 : 0,5; 0,3 : 0,7, спостерігається синергетичне зниження поверхневого натягу в області достатньо розбавлених розчинів, що свідчить як про утворення агрегатів ПАР різної природи в об'ємі розчину [250], так і про формування змішаного адсорбційного шару на межі поділу фаз розчин – повітря завдяки надлишковому притяганню іонів ДДСН і молекул Твінів. У випадку суміші Твін-40 – ДДСН з більшим вмістом АПАР (n = 0,7), кількості НПАР, очевидно, недостатньо для утворення поверхнево-активних агрегатів, здатних до адсорбції на межі поділу фаз розчин – повітря порівняно з адсорбцією Твіну-40 із індивідуального розчину. Тому тут синергетичний ефект суміші по відношенню до зниження поверхневого натягу відсутній (рис. 4.1).

Механізм взаємодії між компонентами бінарної суміші ПАР складний, і, найбільш вірогідно, полягає в асоціації Твінами протиіонів ДДСН. В літературі [153, 251] існують міркування щодо зв'язування різних катіонів оксиетильними ланцюгами деяких НПАР завдяки їх значній довжині, незамкненій лінійній структурі та великій гнучкості. Припускаючи таку можливість, в даному випадку взаємодія між компонентами суміші, на наш погляд, представляється наступним чином: молекули Твінів за допомогою оксиетильних ланцюгів огортають катіони натрію, які утворюються при дисоціації ДДСН у водному розчині, та перетворюються в «асоційовані КПАР», здатні до електростатичної взаємодії з АПАР. Наявність у Твінів двох оксиетильних ланцюгів, сумарна довжина яких дорівнює 20, сприяє більшій їх взаємодії з ДДСН і, відповідно, кожна молекула Твіну може взаємодіяти не з одним, а з двома додецилсульфат-іонами. Отже, утворення змішаних адсорбційних шарів на межі поділу фаз бінарний розчин ПАР – повітря відбувається за рахунок електростатичної взаємодії, утворення водневих зв'язків, гідрофобної взаємодії між неполярними фрагментами молекул ПАР, і не виключена можливість утворення поверхнево-активних, порівняно з

індивідуальними компонентами, «комплексоподібних сполук» – іони ДДСН та оксиетильні ланцюги Твінів [251-253].

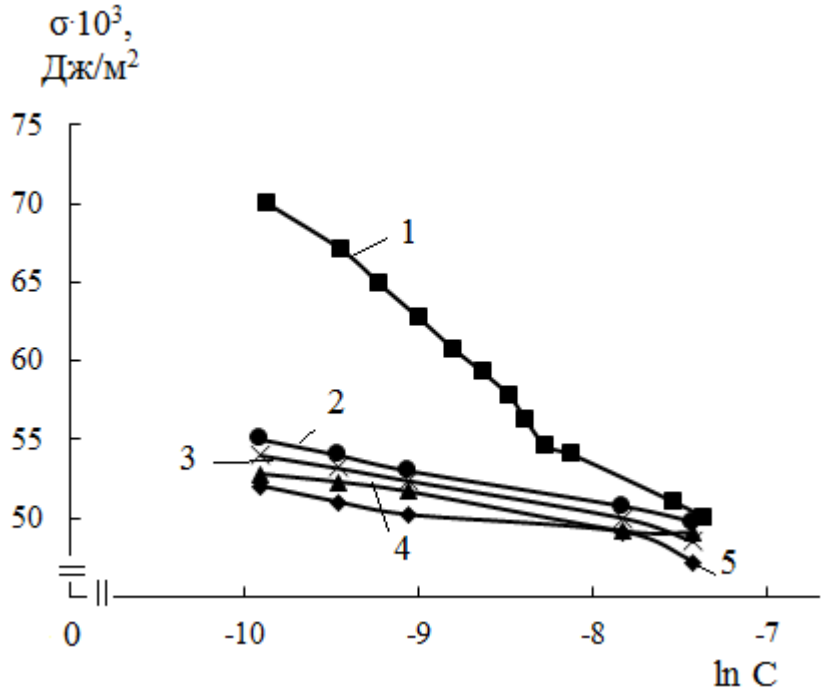


Рис. 4.1. Ізотерми поверхневого натягу водних розчинів індивідуальних ДДСН (1), Твіну-40 (3) та їх бінарних сумішей з мольною часткою (n) Твіну в розчині: 0,3 (2); 0,5 (4); 0,7 (5). Значення pH розчину 6.

З метою проведення кількісного аналізу взаємодії Твінів з ДДСН та з'ясування суті змін, що відбуваються в адсорбційних шарах на межі поділу фаз бінарний водний розчин ПАР – повітря при різному мольному співвідношенні компонентів суміші на ізотермах поверхневого натягу розширили найбільш інформативну область концентрації розчинів ПАР (рис. 4.1, 4.2). Це дозволило розрахувати поверхневу активність індивідуальних ПАР та їх бінарних сумішей, а також побудувати ізотерми адсорбції (рис. 4.3). Як видно із даних, представлених в табл. 4.1, значення адсорбційних параметрів немонотонним чином залежать від співвідношення компонентів у системі Твін – ДДСН.

Розрахована по методу Ребиндера [216] поверхнева активність індивідуальних ДДСН, Твіну-40 і Твіну-60 складає: 0,095; 2,93 і 0,80 Дж·м/моль, відповідно, з чого виходить, що із всіх досліджуваних ПАР найбільш поверхнево-активним є Твін-40. Це може бути пов'язано з більшою адсорбцією Твіну-40

порівняно із Твіном-60: при збільшенні довжини вуглеводневого радикалу зростає роль агрегації молекул в об'ємі розчину, і, як наслідок, поверхнева активність зменшується, а поверхневий натяг, відповідно, збільшується. Найвище значення поверхневої активності припадає на бінарні суміші ПАР з великим вмістом НПАР (n (Твіну)=0,7), зі зменшенням мольної частки Твінів від 0,7 до 0,3 поверхнева активність утворених змішаних асоціатів ПАР поступово зменшується (табл. 4.1).

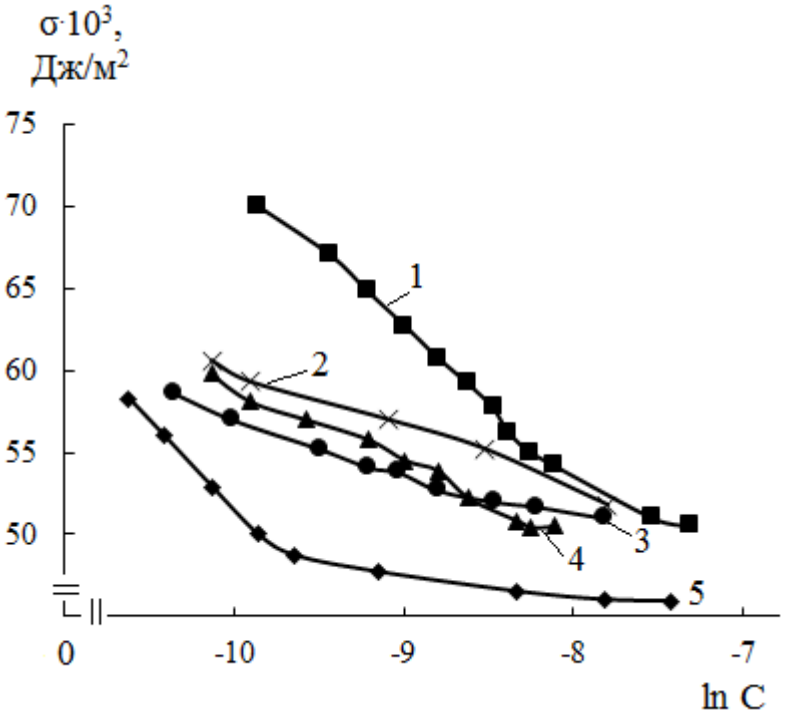


Рис. 4.2. Ізотерми поверхневого натягу водних розчинів індивідуальних ДДСН (1), Твіну-60 (2) та їх бінарних сумішей з мольною часткою (n) Твіну в розчині: 0,3 (3); 0,5 (4); 0,7 (5). Значення pH розчину 6.

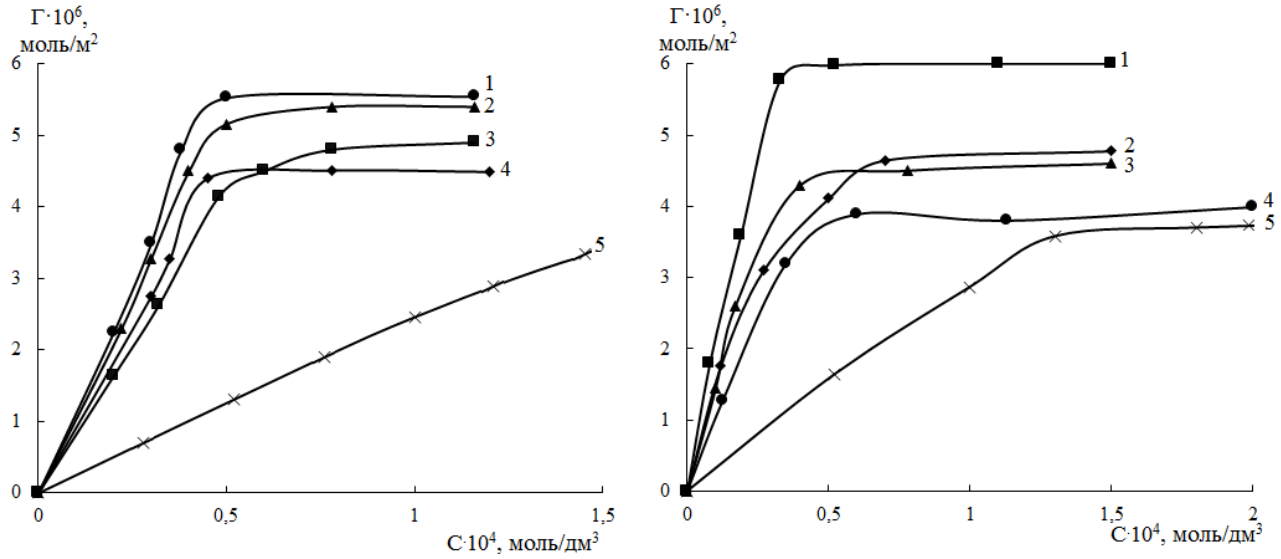
Адсорбцію Твінів із індивідуальних та бінарних водних розчинів з ДДСН різного складу розраховували за рівнянням Гіббса [119]:

$$\Gamma = -\frac{C_p}{RT} \cdot \frac{d\sigma}{dC}, \qquad (4.1)$$

де Γ – рівноважна адсорбція ПАР.

Введення великої кількості НПАР (n (Твіну) = 0,7) в розчини ДДСН (область концентрації розчинів – $(0,2\text{-}1,0)\cdot 10^{-4}$ моль/дм^3) призводить до збільшення адсорбції останнього приблизно в 1,8 разів, а присутність АПАР в розчинах НПАР при співвідношенні компонентів АПАР : НПАР – 0,3 : 0,7, в свою

чергу, також позитивно впливає на адсорбцію НПАР – величина їх адсорбції зростає в 1,3 рази. Дане явище пояснюється утворенням поверхнево-активних гідрофобних асоціатів в значному інтервалі співвідношень компонентів, здатних до більшої адсорбції на межі поділу фаз розчин – повітря, ніж індивідуальні компоненти сумішей ПАР.



а б

Рис. 4.3. Ізотерми адсорбції: а – Твіну-40 (4) і ДДСН (5) із індивідуальних водних розчинів та їх бінарних сумішей з мольною часткою (n) Твіну в розчині: 0,3 (3); 0,5 (2); 0,7 (1); б – Твіну-60 (4) і ДДСН (5) із індивідуальних водних розчинів та їх бінарних сумішей з мольною часткою (n) Твіну в розчині: 0,3 (3); 0,5 (2); 0,7 (1). Значення pH розчину 6.

Величини граничної адсорбції (Γ_∞) сумішей Твіни – ДДСН при концентрації розчинів (0-0,5)·10^{-4} моль/дм^3, для розрахунку яких було використано рівняння Ленгмюра в лінійному вигляді:

$$\frac{C_p}{\Gamma} = \frac{1}{\Gamma_\infty \beta_L} + \frac{C_p}{\Gamma_\infty}, \qquad (4.2)$$

де β_L – константа адсорбційної рівноваги Ленгмюра,

зростають у 1,2-1,9 разів порівняно з відповідними величинами для індивідуальних ПАР (табл. 4.1). Виключення становить суміш Твін-60 – ДДСН, де збільшення значення граничної адсорбції суміші порівняно із відповідним

значенням для адсорбції АПАР із індивідуального розчину спостерігається лише при мольній частці Твіну-60 у бінарному розчині, рівній 0,7.

Таблиця 4.1

Основні параметри адсорбції сумішей Твінів з ДДСН на межі поділу фаз розчин – повітря

n (Твіну)	g, Дж·м/моль	$\Gamma_\infty \cdot 10^6$, моль/м^2	$S_{\min}$, $A^{0\,2}$	$-\Delta G^0_{адс}$, кДж/моль
	Твін-40 – ДДСН			
0	0,095	5,8	28,4	28,1
0,3	2,89	8,2	20,3	30,9
0,5	3,65	10,9	15,3	31,2
0,7	3,84	7,2	22,9	31,4
1,0	2,93	6,2	26,8	30,3
	Твін-60 – ДДСН			
0	0,095	5,8	28,4	28,1
0,3	0,87	5,3	31,6	30,9
0,5	0,93	5,5	29,9	31,4
0,7	1,25	7,3	22,8	32,1
1,0	0,81	4,4	37,5	30,1

За отриманими значеннями граничної адсорбції досліджуваних ПАР розрахували площу, яка припадає на молекулу або змішаний агрегат ПАР ($S_{\min}$) в насиченому адсорбційному шарі на межі поділу фаз розчин – повітря за формулою [118]:

$$S_{min} = \frac{1}{\Gamma_\infty N_A}, \qquad (4.3)$$

де N_A – число Авогадро.

На підставі отриманих значень S_{min} припущено схематичну будову адсорбційного шару, утвореного бінарними сумішами Твіни – ДДСН на межі

поділу фаз розчин – повітря (рис. 4.4). Найменше значення S_{min} у випадку суміші Твін-40 – ДДСН відповідає еквімолярному співвідношенню компонентів, а для суміші Твін-60 – ДДСН при співвідношенні n (НПАР) : n (АПАР) – 0,7 : 0,3. При адсорбції суміші Твіну-60 з ДДСН зі збільшенням концентрації НПАР величина S_{min} зменшується, а при адсорбції суміші Твін-40 – ДДСН прямої залежності величини $S_{\min}$ від мольного співвідношення ПАР у розчині не спостерігається. Даний факт можна пояснити немонотонним співвідношенням величин граничної адсорбції (Γ_{∞}) досліджуваних сумішей ПАР з їх мольним вмістом у розчині (табл. 4.1). В разі адсорбції суміші Твін-40 – ДДСН значення S_{min} менші порівняно із відповідними значеннями для сумішей Твін-60 – ДДСН при мольній частці Твіну в розчині n ≥ 0,5, тобто тут відбувається ущільнення адсорбційного шару. Можна припустити, що змішані асоціати ПАР орієнтуються в поверхневому шарі з різним кутом нахилу вуглеводневих радикалів до поверхні поділу фаз розчин – повітря, що й обумовлює різницю в значеннях площі, яка припадає на асоціат ПАР в насиченому адсорбційному шарі (рис. 4.4).

За ізотермами поверхневого натягу розрахували вільну енергію адсорбції Гіббса ($\Delta G^0_{адс}$) згідно з рівнянням, запропонованим Розеном [254]:

$$\Delta G^0_{адс} = RT\ln a - RT\ln\pi, \qquad (4.4)$$

де π = Δσ – поверхневий тиск адсорбційного шару ПАР; α – активність молекул ПАР при фіксованому значенні π.

При низькій концентрації ПАР в розчині, коли $a = C$, рівняння (4.4) набуває вигляду:

$$\Delta G^0_{адс} = -RT\ln(\frac{C}{\pi}). \qquad (4.5)$$

Стандартними умовами в даному випадку в системі розчин ПАР – повітря являються наступні: С = 1 моль/дм^3, π = 1 мДж/м^2.

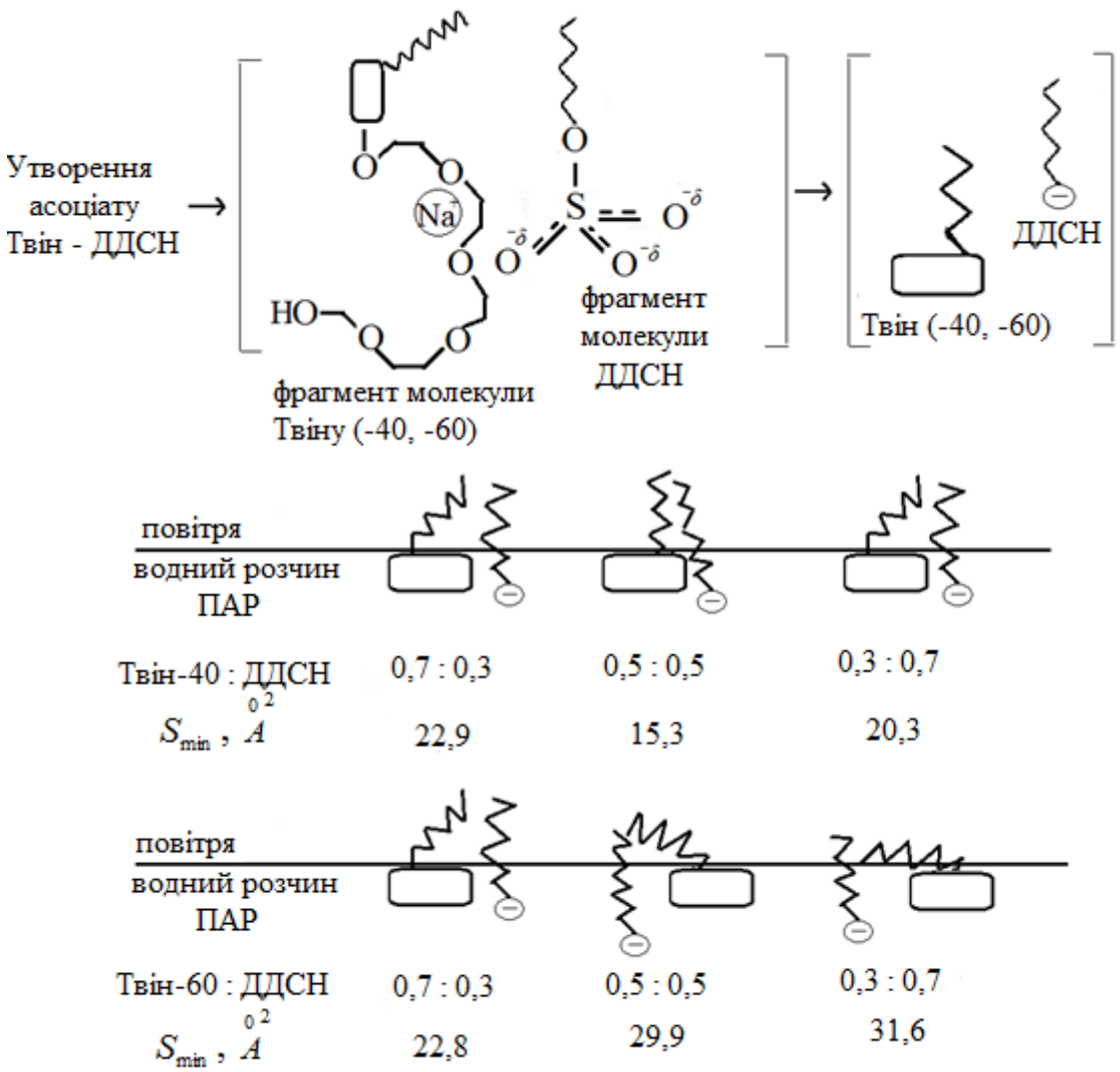


Рис. 4.4. Схема будови змішаних адсорбційних шарів в системах Твіни – ДДСН на межі поділу фаз бінарний розчин ПАР – повітря.

Зіставлення розрахованих значень стандартної вільної енергії Гіббса адсорбції ($\Delta G^0_{адс}$) бінарних сумішей ПАР з індивідуальними ПАР при адсорбції на межі поділу фаз розчин – повітря показало, що адсорбція сумішей є термодинамічно більш вигідним процесом у порівнянні з процесом їх адсорбції із індивідуальних водних розчинів. Величини стандартної вільної енергії Гіббса адсорбції бінарних сумішей ПАР мало залежать від складу розчину і близькі до значень стандартної вільної енергії Гіббса індивідуальних Твінів. Причинами можуть бути геометричні складнощі, пов'язані зі просторовим відштовхуванням утворених асоціатів. Це погоджується з відомим уявленням [155], що рухомою силою адсорбції НПАР здебільшого є руйнування структури молекул води в

контакті з гідрофобними радикалами при перенесенні останніх на міжфазну поверхню. Максимальне значення величини $\Delta G^0_{адс}$ спостерігається для сумішей ПАР з n (Твіну) = 0,7.

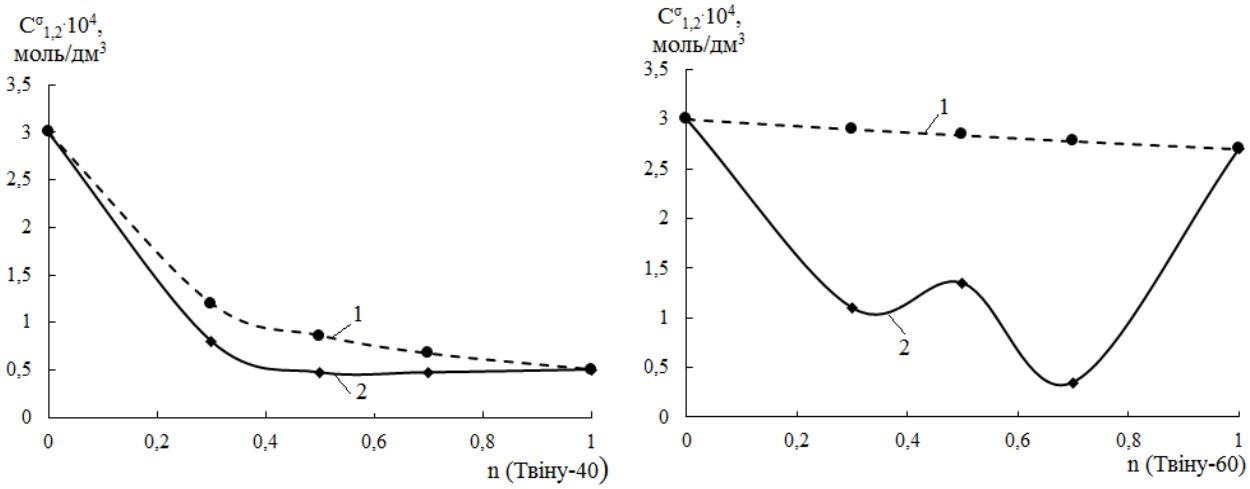
При досягненні вибраного значення поверхневого натягу (54 мДж/м^2) в широкому діапазоні мольних співвідношень Твінів з ДДСН, експериментальні значення загальної концентрації бінарних розчинів нижче відповідних значень, розрахованих для ідеальної системи за ізотермами індивідуальних ПАР (рис. 4.5), за рівнянням Ланге [232]:

$$\frac{1}{C^{\sigma}_{сум}} = \frac{n}{C^{\sigma}_{1}} + \frac{(1-n)}{C^{\sigma}_{2}}, \qquad (4.6)$$

де C^{σ}_1, C^{σ}_2, $C^{\sigma}_{сум}$ – молярні концентрації індивідуальних розчинів Твінів, ДДСН та їх бінарних сумішей, відповідно, при вибраному значенні поверхневого натягу.

Це однозначно підтверджує утворення змішаних адсорбційних шарів на досліджуваній межі поділу фаз. Найбільше відхилення від ідеальної поведінки для системи Твін-40 – ДДСН спостерігається при мольній частці Твіну в розчині, рівній 0,5, а для системи Твін-60 – ДДСН при n (Твіну)=0,7 (рис. 4.5). Помітні відмінності між розрахунковими та експериментальними значеннями $C^{\sigma}_{сум}$ для системи Твін-60 – ДДСН (рис. 4.5 б) порівняно із системою Твін-40 – ДДСН (рис. 4.5 а), на нашу думку, пов'язані з меншою поверхневою активністю Твіну-60 і, відповідно, вищою концентрацією розчину, необхідною для досягнення вибраного значення поверхневого натягу, на основі якої визначали теоретичні значення величин $C^{\sigma}_{сум}$ для ідеальної системи, а також більш вираженою неадитивністю поведінки суміші Твіну-60 з ДДСН.

Для підтвердження зроблених припущень в рамках теорії регулярних розчинів на основі псевдофазної моделі було використано підхід Розена [254], який поширив уявлення Рубіна [133] про процес змішаного міцелоутворення на процес адсорбції сумішей ПАР на межі поділу фаз розчин – повітря, і проведено аналіз адсорбційних параметрів бінарних сумішей Твін-40 – ДДСН і Твін-60 – ДДСН.



а б

Рис. 4.5. Залежність концентрацій ($C^{\sigma}_{сум}$), необхідних для досягнення поверхневого натягу 54 мДж/м^2 індивідуальних та бінарних розчинів Твін – ДДСН від мольної частки (n) НПАР: а – Твін-40 – ДДСН; б – Твін-60 – ДДСН (пунктирна лінія – розрахункові дані; суцільна лінія – експериментальні дані). Значення pH розчину 6.

Величиною, яка характеризує взаємодію Твінів і ДДСН в адсорбційному шарі, відповідно до уявлень Розена, служить параметр взаємодії (β^{σ}), який разом із складом (χ^{σ}) змішаного адсорбційного шару розраховували за наступними рівняннями [254]:

$$\frac{(\chi^{\sigma})^2 \ln(nC^{\sigma}_{сум}/\chi^{\sigma}C^{\sigma}_1)}{(1-\chi^{\sigma})^2 \ln\left[(1-n)C^{\sigma}_{сум}/(1-\chi^{\sigma})C^{\sigma}_2\right]} = 1, \qquad (4.7)$$

$$\beta^{\sigma} = \frac{\ln(nC^{\sigma}_{сум}/\chi^{\sigma}C^{\sigma}_1)}{(1-\chi^{\sigma})^2}, \qquad (4.8)$$

де χ^{σ} – мольна частка Твіну в змішаному адсорбційному шарі на межі поділу фаз бінарний розчин ПАР – повітря; C^{σ}_1, C^{σ}_2, $C^{\sigma}_{сум}$ – молярні концентрації індивідуальних розчинів Твінів, ДДСН та їх бінарних сумішей відповідно, необхідні для досягнення певного значення поверхневого натягу при фіксованій мольній частці (n) Твіну в розчині.

У вибраній вузькій області поверхневого натягу (50-55 мДж/м^2 для суміші Твін-40 – ДДСН; 51-58 мДж/м^2 для суміші Твін-60 – ДДСН) при всіх мольних співвідношеннях компонентів в бінарному розчині ПАР, крім суміші Твін-40 – ДДСН із n (НПАР) = 0,3, де виконуються додаткові умови синергізму:

1) $\beta^{\sigma} < 0$;

2) $\left|\ln C_1^0 / C_2^0\right| < \left|\beta^{\sigma}\right|$,

можна оцінити вплив складу бінарної суміші ПАР та довжини вуглеводневого радикалу в молекулі НПАР на склад змішаних адсорбційних шарів (табл. 4.2).

Розрахунки за рівнянням (4.7) підтвердили, що при будь-якому співвідношенні компонентів суміші ПАР на межі поділу фаз розчин – повітря утворюються змішані адсорбційні шари, які дещо збагачені більш поверхнево-активними Твінами (табл. 4.2). Виняток становить система Твін-60 – ДДСН при значеннях поверхневого натягу 55 і 56 мДж/м^2, де склад змішаних адсорбційних шарів близький до еквімолярного з незначною перевагою АПАР при невеликій мольній частці НПАР у розчині (n (Твіну) = 0,3). Ці розбіжності можуть бути пов'язані з дещо меншою поверхневою активністю утворених змішаних асоціатів Твін-60 – ДДСН порівняно з асоціатами Твін-40 – ДДСН (табл. 4.1) при мольній частці Твіну в розчині, рівній 0,3.

Для всіх досліджуваних сумішей значення $\beta^{\sigma} < 0$, що вказує на існування надлишкового притягання між компонентами в змішаних адсорбційних шарах порівняно із притяганням частинок одного типу у випадку адсорбції індивідуальних ПАР (табл. 4.2). Найбільше цей ефект виражений при високому вмісті НПАР (n (Твіну) = 0,7) в розчині (тут спостерігаються максимальні значення (за абсолютною величиною) параметру міжмолекулярної взаємодії). У випадку фіксованої мольної частки НПАР (0,5 і 0,7) в розчині значення β^{σ} за абсолютною величиною зі збільшенням поверхневого натягу від 50 до 54 мДж/м^2 для системи Твін-40 – ДДСН збільшуються, для системи Твін-60 – ДДСН при n (Твіну) = 0,3 зі збільшенням поверхневого натягу з 55 до 58 мДж/м^2 і з 55 до 56 мДж/м^2 при n (Твіну) = 0,5 також збільшуються, а при n (Твіну) = 0,7 – зменшуються. Така різниця в поведінці сумішей НПАР – АПАР, незважаючи на

подібну будову молекул Твінів, може бути обумовлена стеричними труднощами в процесі взаємодії ДДСН з Твіном-60 і внаслідок зміни щільності упакування змішаного адсорбційного шару ПАР на межі поділу фаз розчин – повітря в разі накопичення НПАР в об'ємі розчину (n (Твіну) = 0,7).

Таблиця 4.2

Значення мольної частки ПАР (χ^{σ}) і параметру міжмолекулярної взаємодії (β^{σ}) компонентів суміші в змішаних адсорбційних шарах на межі поділу фаз розчин – повітря

	Суміш Твін-40 – ДДСН			Суміш Твін-60 – ДДСН		
n (Твіну)	χ^{σ} (Твіну)	χ^{σ} (ДДСН)	$-\beta^{\sigma}$	χ^{σ} (Твіну)	χ^{σ} (ДДСН)	$-\beta^{\sigma}$
σ = 50 мДж/м^2				σ = 55 мДж/м^2		
0,3	–	–	–	0,45	0,55	4,53
0,5	0,59	0,41	1,70	0,53	0,47	3,09
0,7	0,58	0,42	7,34	0,54	0,46	9,27
σ = 52 мДж/м^2				σ = 56 мДж/м^2		
0,3	–	–	–	0,47	0,53	5,27
0,5	0,59	0,41	4,28	0,54	0,46	3,57
0,7	0,60	0,40	8,37	0,56	0,44	8,43
σ = 54 мДж/м^2				σ = 58 мДж/м^2		
0,3	–	–	–	0,54	0,46	5,48
0,5	0,65	0,35	4,52	0,64	0,36	3,44
0,7	0,60	0,40	11,99	0,65	0,35	5,88

Таким чином, отримані дані показали, що суміші НПАР – АПАР в доволі широкому діапазоні мольних 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) виявляють негативні відхилення від відповідних гіпотетичних ідеальних систем, іншими словами, при утворенні змішаного адсорбційного шару на межі поділу

фаз бінарний розчин ПАР – повітря спостерігається синергетичний ефект. Даний ефект проявляється в зниженні поверхневого натягу бінарних розчинів ПАР, зменшенні експериментальних значень загальної концентрації, необхідної для досягнення певного значення поверхневого натягу порівняно з відповідними розрахованими значеннями для ідеальної системи, в збільшенні величин адсорбції досліджуваних бінарних сумішей АПАР – НПАР (~ в 1,5 рази) та значень стандартної вільної енергії Гіббса адсорбції на межі поділу фаз розчин – повітря ($-\Delta G^0_{адс} \approx$ 30-32 кДж/моль). Поведінка досліджуваних сумішей ПАР проаналізована в рамках підходу Рубіна–Розена, згідно з яким розраховано склад змішаного адсорбційного шару та параметр міжмолекулярної взаємодії між ПАР різного типу. Встановлена наявність інтенсивної взаємодії між Твінами і ДДСН (при n (НПАР) ≥ 0,5), про що свідчать негативні значення параметру міжмолекулярної взаємодії компонентів суміші (величина β^σ змінюється від –2 до –12) в змішаному адсорбційному шарі, який, переважно, дещо збагачений більш поверхнево-активними НПАР (χ^σ(Твіну) = 0,53-0,65). На підставі отриманих експериментальних та розрахованих даних запропоновано ймовірний механізм взаємодії ДДСН з Твінами та схему будови змішаних адсорбційних шарів на межі поділу фаз розчин – повітря.

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

Для регулювання фізико-хімічних властивостей дисперсних систем поряд з основною ПАР часто використовують супутні, якими можуть виступати як високомолекулярні, так і низькомолекулярні ПАР, наприклад спирти, діоли, кислоти та інші [248, 255, 256]. Додавання низькомолекулярних спиртів в водні розчини ПАР призводить до зміни поверхневої активності компонентів суміші, що дозволяє досягти посилення ефективності дії ПАР і находить широке застосування при вирішенні низки практичних завдань [255, 257, 258]. Однак на

сьогоднішній день залишається відкритим питання про вплив кількості введених спиртів на поверхневі властивості сумішей ПАР, що цікаво як для розвитку колоїдної хімії (через специфіку властивостей даних систем), так і з екологічної точки зору, так як подібні системи небезпечні для навколишнього середовища.

Вивчення процесу адсорбції ПАР із індивідуальних та змішаних розчинів, що містять спирти, на межі з повітрям, дозволяє отримати корисну інформацію про природу вказаного процесу [259, 260] і може бути використано для прогнозування ефективного вилучення ПАР з розбавлених водних розчинів методами, лімітуючою стадією яких є адсорбція.

Мета цієї частини роботи полягала в дослідженні впливу добавок низькомолекулярних спиртів (етилового та ізопропілового) на адсорбцію НПАР – Твінів (Твін-20, Твін-40, Твін-60, Твін-80) із індивідуальних та змішаних водних розчинів з АПАР – ДДСН на межі поділу фаз розчин – повітря. Для опису адсорбційної поведінки сумішей ПАР – спирт використовували теоретичну адитивну модель Файнермана–Міллера [261, 262], яка дозволяє розраховувати поверхневий натяг розчинів сумішей ПАР за відомим поверхневим натягом розчинів індивідуальних компонентів.

Концентрація індивідуальних та бінарних розчинів Твінів і ДДСН становила $1 \cdot 10^{-5}$ моль/дм^3 і підтримувалася постійною в процесі всіх експериментальних досліджень адсорбції сумішей, а концентрацію спиртів варіювали в широкому діапазоні значень: 0,025-3,75 моль/дм^3.

Проведені дослідження показали, що поверхневий натяг водно-спиртових розчинів Твінів з ДДСН залежить від концентрації і природи спирту, а також від довжини вуглеводневого радикалу в молекулі НПАР. Експериментальні залежності поверхневого натягу розчинів Твінів і ДДСН від концентрації етилового та ізопропілового спиртів представлені на рис. 4.6.

Добавки етилового спирту в більшій мірі знижують поверхневий натяг індивідуальних розчинів Твінів і ДДСН, і в меншій – їх змішаних розчинів, що може бути обумовлено додаванням в розчини НПАР менш поверхнево-активної речовини – ДДСН. Значення рівноважного поверхневого натягу як

індивідуальних, так і змішаних розчинів Твінів з ДДСН зі збільшенням концентрації етилового спирту зменшується на 4-12 мДж/м^2, а для розчину ДДСН – на 15 мДж/м^2 при концентрації спирту 2,5 моль/дм^3 (рис. 4.6 а).

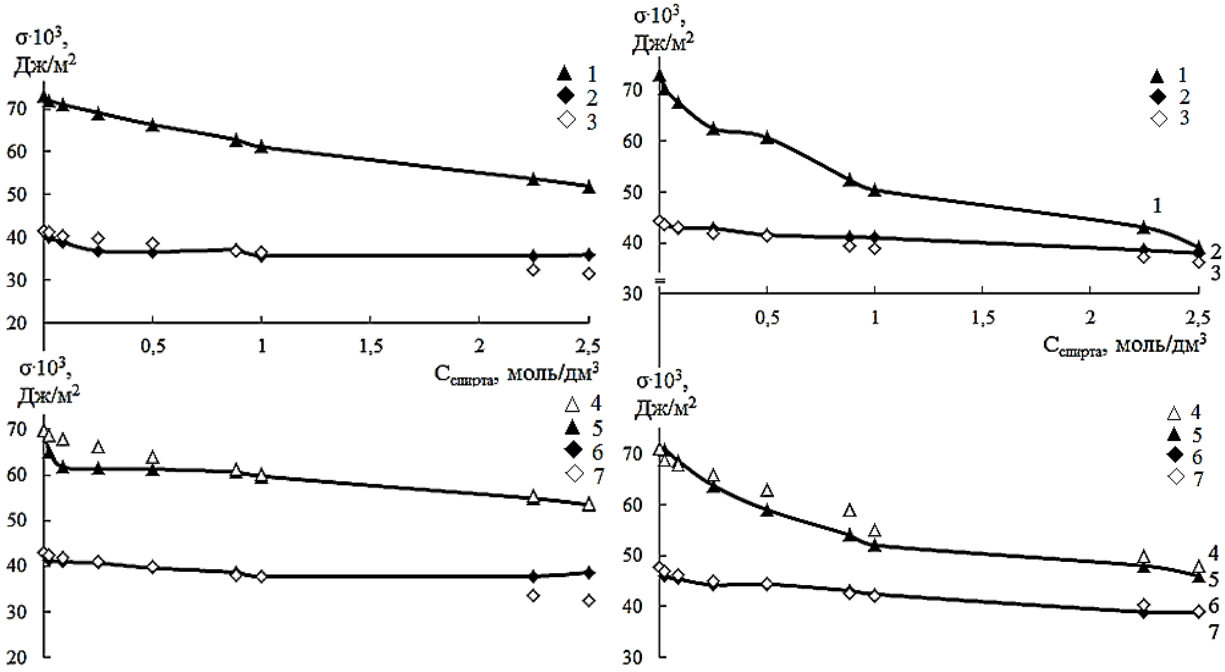
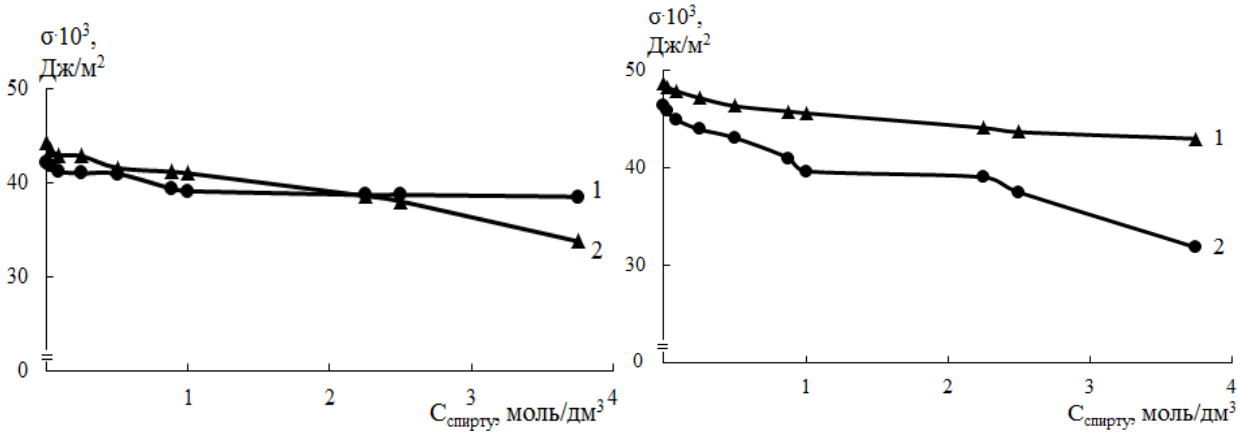


Рис. 4.6. Залежність поверхневого натягу (σ): а – індивідуальних розчинів етилового спирту (1), Твіну-20 (2, 3), ДДСН (4, 5) і змішаного розчину ДДСН з Твіном-20 (6, 7) від концентрації етилового спирту; б – індивідуальних розчинів ізопропілового спирту (1), Твіну-80 (2, 3), ДДСН (4, 5) і змішаного розчину ДДСН з Твіном-80 (6, 7) від концентрації ізопропілового спирту ($C^0_{ПАР}=1\cdot10^{-5}$ моль/дм^3; Твін : ДДСН=1:1; 1, 2, 5, 6 – експериментальні дані; 3, 4, 7 – значення, розраховані згідно моделі Файнермана–Міллера). Значення pH розчину 6.

Зі збільшенням концентрації ізопропілового спирту значення поверхневого натягу індивідуальних водно-спиртових розчинів ДДСН зменшується на 38 мДж/м^2, Твінів – на 8-11 мДж/м^2 і їх сумішей – на 12-15 мДж/м^2 (рис. 4.6 б). У всіх випадках мінімальне значення поверхневого натягу спостерігається при концентрації ізопропілового спирту 2,5-3,75 моль/дм^3.

Результати досліджень, спрямованих на встановлення впливу природи і концентрації спирту на поверхневий натяг індивідуальних і змішаних розчинів досліджуваних ПАР, представлені на рис. 4.7.



а б

Рис. 4.7. Залежність поверхневого натягу (σ): а – індивідуального розчину Твіну-60 з добавками етилового (1) та ізопропілового (2) спиртів від концентрації спирту; б – змішаного розчину Твіну-40 і ДДСН з добавками етилового (1) та ізопропілового (2) спиртів. Значення pH розчину 6.

У присутності етилового спирту спостерігається плавне зниження поверхневого натягу суміші Твін-40 – ДДСН (рис. 4.7 б, крива 1), для індивідуального розчину Твіну-60 максимально поверхневий натяг знижується вже при невеликій концентрації етилового спирту (рис. 4.7 а, крива 1), а в разі використання ізопропілового спирту, навпаки – найменше значення поверхневого натягу водних розчинів ПАР досягається при найвищій концентрації спирту (рис. 4.7, криві 2).

У присутності ізопропілового спирту порівняно з етиловим, спостерігається більш суттєве зменшення значень поверхневого натягу як для індивідуальних розчинів Твінів, так і для їх змішаних розчинів з ДДСН. Так, поверхневий натяг розчину Твіну-60 в присутності етилового спирту знижується на 4 мДж/м^2, ізопропілового спирту – на 10 мДж/м^2 (рис. 4.7 а), а для змішаного розчину Твіну-40 з ДДСН при додаванні етилового спирту поверхневий натяг зменшується на 6

мДж/м^2, ізопропілового спирту – на 15 мДж/м^2 (рис. 4.7 б) при концентрації спиртів 3,75 моль/дм^3.

Поверхневий натяг індивідуальних і змішаних розчинів Твінів з ДДСН в присутності етилового та ізопропілового спиртів змінюється в ряду: σ (Твін-20) > σ (Твін-40) > σ (Твін-60) > σ (Твін-80), тобто залежить від будови молекули НПАР. Більшу поверхневу активність при спільному перебуванні ПАР і низькомолекулярних спиртів в розчині має Твін-20, вуглеводневий радикал якого найкоротший.

Для аналізу впливу етилового та ізопропілового спиртів на поверхневий натяг індивідуальних і змішаних розчинів Твінів з ДДСН використовували теоретичну адитивну модель Файнермана–Міллера [261, 262]. Рівняння для розчинів суміші двох компонентів (ПАР) має вигляд:

$$\exp \overline{\Pi} = \exp \overline{\Pi}_1 + \exp \overline{\Pi}_2 - 1, \qquad (4.9)$$

де $\overline{\Pi} = \Pi\omega/RT$, $\overline{\Pi}_1 = \Pi_1\omega_1/RT$, $\overline{\Pi}_2 = \Pi_2\omega_2/RT$ – безрозмірний поверхневий тиск розчинів суміші та індивідуальних ПАР 1 і 2 відповідно; Π, Π_1, Π_2 – поверхневий тиск розчинів суміші та індивідуальних розчинів ПАР 1 і 2 при тій самій концентрації, що і в суміші; ω, ω_1, ω_2 – молярні площі поверхні розчинника в розчині суміші та в індивідуальних розчинах ПАР 1 і 2. Для сумішей ПАР з різними значеннями молярної площі поверхні, величина ω в рівнянні (4.9) може бути приблизно розрахована за рівнянням:

$$\omega = \frac{\omega_1\overline{\Pi}_1 + \omega_2\overline{\Pi}_2}{\Pi_1 + \Pi_2} = \omega_1 \frac{\overline{\Pi}_1 + \overline{\Pi}_2}{\overline{\Pi}_1 + \overline{\Pi}_2(\frac{\omega_1}{\omega_2})}. \qquad (4.10)$$

Розрахунок поверхневого натягу індивідуальних і змішаних розчинів Твінів і ДДСН в присутності спиртів за допомогою адитивної моделі проводили наступним чином. Спочатку за параметрами моделі для індивідуальних розчинів Твінів, ДДСН і спиртів визначали молярну площу поверхні за рівнянням (4.10). Далі розраховували значення поверхневого натягу розчинів ПАР в присутності спиртів відповідно моделі за рівнянням (4.9), з яких, нарешті, отримували величини поверхневого тиску досліджуваних розчинів. Необхідно відзначити, що

при дослідженні суміші, що складається з трьох речовин (Твін, ДДСН, спирт) за компонент 1 (ПАР 1) брали суміш Твін – ДДСН, компонент 2 (ПАР 2) – спирт, а наступні розрахунки (ω, $\overline{\Pi}$, σ) проводили так само, як і для двокомпонентної системи ПАР (Твін або ДДСН) – спирт.

Таблиця 4.3

Значення поверхневого натягу змішаних розчинів Твінів з низькомолекулярними спиртами, отримані експериментально і розраховані згідно моделі Файнермана–Міллера

$C_{спирту}$, моль/дм^3	$\sigma_{Твіну\text{-}40}$, мДж/м^2		$\sigma_{Твіну\text{-}60}$, мДж/м^2		$\sigma_{Твіну\text{-}80}$, 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

На рис. 4.6 і в табл. 4.3, 4.4 наведені експериментальні та розраховані відповідно до моделі Файнермана–Міллера значення поверхневого натягу водно-спиртових розчинів індивідуальних Твінів та їх сумішей з ДДСН. Аналізуючи

отримані значення поверхневого натягу індивідуальних та змішаних водно-спиртових розчинів Твінів і ДДСН, можна зробити висновок, 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 (ПАР 1 + ПАР 2 + спирт). Невелике відхилення, що виявляється в зменшенні або збільшенні значень поверхневого натягу розчинів ПАР, спостерігається при концентраціях спирту 2,5 і 3,75 моль/дм^3 (рис. 4.6, табл. 4.3, 4.4).

Таблиця 4.4

Значення поверхневого натягу змішаних розчинів Твіни – ДДСН з низькомолекулярними спиртами, отримані експериментально і розраховані згідно моделі Файнермана–Міллера

$C_{спирту}$, моль/дм^3	$\sigma_{Твіну\text{-}40 + ДДСН}$, мДж/м^2		$\sigma_{Твіну\text{-}60 + ДДСН}$, мДж/м^2		$\sigma_{Твіну\text{-}80 + ДДСН}$, мДж/м^2	
	Експер.	Розрах.	Експер.	Розрах.	Експер.	Розрах.
Етиловий спирт						
0,025	48,3	48,1	42,9	42,6	46,8	46,4
0,088	47,9	47,5	42,2	42,1	45,7	45,8
0,25	47,2	46,4	41,9	41,2	44,1	44,9
0,5	46,3	44,9	41,3	39,9	42,7	43,4
0,88	45,8	42,7	41,1	38,2	42,2	41,5
1,0	45,6	42,5	40,8	37,9	41,5	40,9
2,25	44,1	37,9	39,6	33,6	39,7	36,3
2,5	43,6	37,1	39,3	32,1	38,6	35,6
3,75	42,9	36,1	36,2	30,6	38,1	33,1
Ізопропіловий спирт						
0,025	45,8	45,8	45,6	45,8	45,9	46,8
0,088	44,9	45,1	44,7	45,2	45,3	46,3
0,25	43,9	43,8	43,4	43,9	44,2	44,9
0,5	43,1	43,5	43,5	43,4	44,3	44,4
0,88	40,9	41,4	41,4	41,5	43,1	42,5
1,0	39,7	40,9	40,9	41,1	42,4	41,9
2,25	39,1	39,3	39,3	39,3	38,9	40,3
2,5	37,5	38,1	38,1	38,4	38,9	39,1
3,75	31,8	37,3	37,3	37,3	34,1	37,9

Таким чином, в результаті проведених досліджень встановлено, що в присутності низькомолекулярних спиртів (етилового та ізопропілового) рівноважний поверхневий натяг індивідуальних і змішаних водних розчинів Твінів (Твін-20, Твін-40, Твін-60, Твін-80) з ДДСН зменшується та його значення залежать від будови НПАР, концентрації і природи спирту. Вперше показана можливість використання теоретичної адитивної моделі Файнермана–Міллера для опису поверхневого натягу індивідуальних і змішаних розчинів НПАР і АПАР в присутності низькомолекулярних спиртів.

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

Дослідження властивостей змішаних розчинів ПАР з високомолекулярними сполуками (полімерами) представляють один із перспективних напрямків розвитку колоїдної хімії та фізико-хімії поверхневих явищ, оскільки дозволяють істотно розширювати область їх технологічного використання [263-269].

У даній частині роботи проведено аналіз адсорбції та міцелоутворення АПАР (ДДСН) на межі поділу фаз розчин – повітря в присутності поліелектроліту неіонного типу – ПЕГ. Загальну концентрацію розчинів сумішей ПАР – ПЕГ змінювали від $2 \cdot 10^{-6}$ до $3{,}5 \cdot 10^{-4}$ моль/дм^3. В процесі досліджень змінювали як мольну частку АПАР в бінарному розчині (n (ДДСН) = 0,3 і 0,5), так і кількість введеного ПЕГ в широкому інтервалі співвідношень (n (ПЕГ) : n (ДДСН) – 0,1 : 1; 0,25 : 1; 0,5 : 1; 1 : 1; 2 : 1).

На підставі ізотерм поверхневого натягу, побудованих в напівлогарифмічних координатах (рис. 4.8, 4.9) були визначені основні колоїдно-хімічні характеристики ДДСН у водних розчинах, що містять різну кількість полімеру (ПЕГ), розраховані значення адсорбції згідно з рівнянням Гіббса (4.1), а також стандартні величини вільної енергії адсорбції Гіббса ($\Delta G^0_{адс}$) на межі поділу фаз розчин – повітря та міцелоутворення ($\Delta G^0_{міц}$) (табл. 4.5).

Поверхневий натяг індивідуального водного розчину ПЕГ зі зростанням концентрації дещо зменшується, що дозволяє вважати його речовиною, яка

виявляє незначну поверхневу активність в умовах проведення дослідів (рис. 4.8 крива 1). Для розчинів ДДСН, які місять ПЕГ, при всіх досліджуваних співвідношеннях компонентів спостерігається синергізм поверхневого натягу, що вказує на утворення змішаних адсорбційних шарів на межі поділу фаз розчин – повітря (рис. 4.8 криві 3, 4; рис. 4.9 криві 2-6).

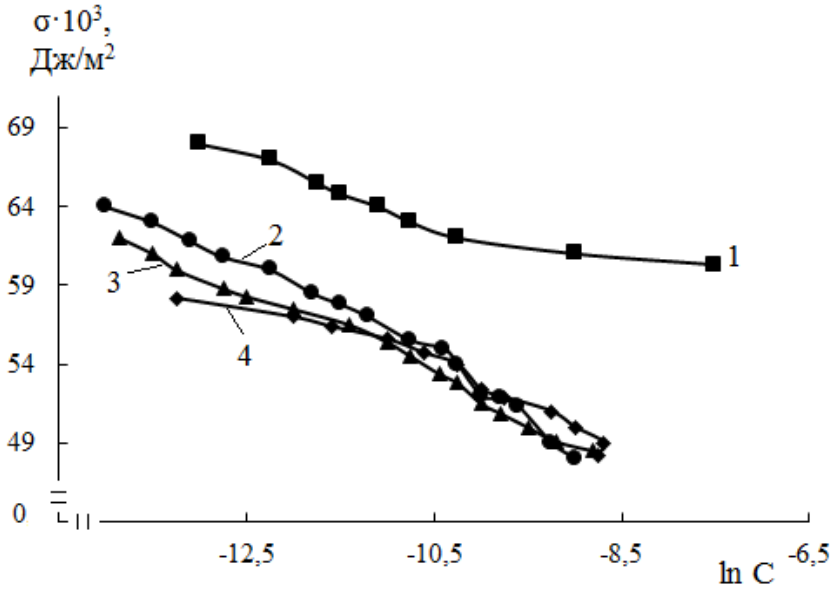


Рис. 4.8. Ізотерми поверхневого натягу індивідуальних розчинів ПЕГ (1), ДДСН (2) та їх змішаних водних розчинів з мольною часткою ДДСН: 0,3 (4) і 0,5 (3). Значення pH розчину 6.

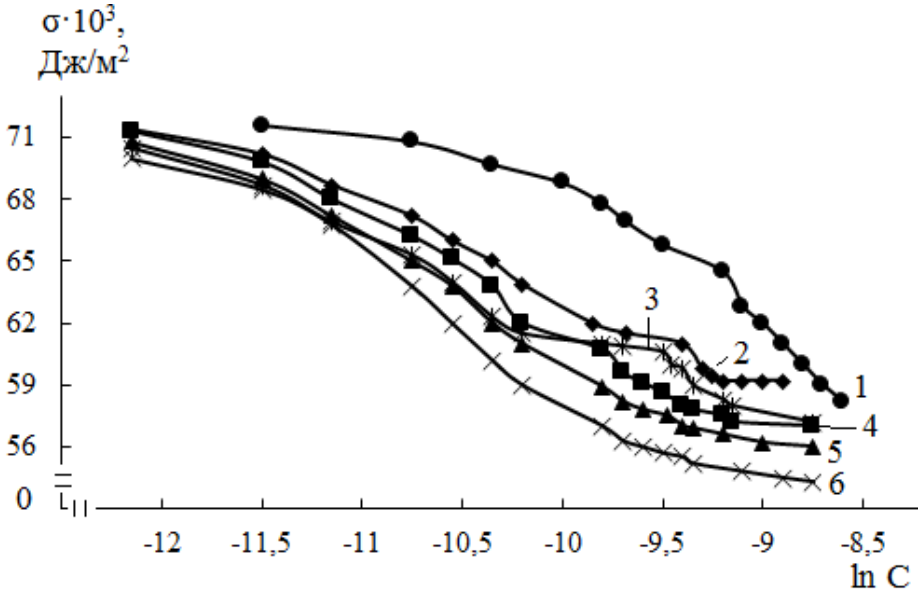


Рис. 4.9. Ізотерми поверхневого натягу змішаних водних розчинів ДДСН – ПЕГ при співвідношеннях n (ПЕГ) : n (ДДСН) = 0 : 1 (1); 0,1 : 1 (2); 1 : 1 (3); 0,25 : 1 (4); 0,5 : 1 (5); 2 : 1 (6). Значення pH розчину 6.

Необхідно відмітити, що ступінь прояву синергетичного ефекту в процесі адсорбції ДДСН із змішаних водних розчинів з ПЕГ залежить не лише від мольного співвідношення компонентів, а й від концентрації розчину. Так, при n (ДДСН)=0,3, зменшення поверхневого натягу відбувається лише в початковій області концентрацій змішаного розчину ПАР з ПЕГ – $(3,5\cdot10^{-4}\text{-}2,75\cdot10^{-5})$ моль/дм^3 (рис. 4.8 крива 4).

Таблиця 4.5

Параметри міцелоутворення та адсорбції ДДСН на межі поділу фаз розчин – повітря в присутності ПЕГ

n, $\frac{ПЕГ}{ДДСН}$	g, $\frac{Дж\cdot м}{моль}$	$\Gamma_\infty\cdot10^6$, $\frac{моль}{м^2}$	$S_{min}\cdot10^{19}$, A^2_0	$-\Delta G^0_{адс}$, $\frac{кДж}{моль}$ (рівн. 4.11)	$-\Delta G^0_{адс}$, $\frac{кДж}{моль}$ (рівн. 4.13)	$-\Delta G^0_{адс}$, $\frac{кДж}{моль}$ (рівн. 4.15)	$-\Delta G^0_{міц}$, $\frac{кДж}{моль}$	ККМ $\cdot10^4$, $\frac{моль}{дм^3}$
0:1	0,1	0,3	55,4	27,4	28,0	28,1	23,3	83
0,1:1	0,3	0,5	33,2	30,0	30,3	30,5	22,8	0,9
0,25:1	0,3	0,6	27,7	30,3	30,9	30,8	22,9	0,8
0,5:1	0,4	0,8	20,8	31,0	31,2	31,5	22,9	0,8
1:1	0,5	0,9	18,5	31,1	31,0	31,9	23,4	0,7
2:1	0,4	0,9	18,5	31,2	31,4	31,8	23,1	0,8

Значення адсорбційних параметрів ДДСН немонотонним чином залежать від співвідношення компонентів (n) в системах ДДСН – ПЕГ. Для ДДСН в присутності добавок ПЕГ відбувається помітне збільшення поверхневої активності (в 3-5 разів), величини адсорбції (в 1,5-3 рази) при одночасному зниженні площі, що припадає на частинку в адсорбційному шарі (табл. 4.5). Збільшення поверхневої активності свідчить про гідрофобізацію ДДСН, посилення його дифільності, а також вказує на взаємодію ПАР з ПЕГ. Спостережуване зростання величини адсорбції ДДСН узгоджується з даними, отриманими авторами [269] та залежить від співвідношення компонентів розчину.

Ми припускаємо, що найбільш вірогідний механізм взаємодії ДДСН та ПЕГ полягає в їх асоціації за допомогою протиіонів, і подібний до детальніше описаного механізму взаємодії ДДСН з Твінами (див. п. 4.1), що пов'язане зі схожістю будови Твінів та ПЕГ, а саме, з наявністю в молекулі ПЕГ довгого оксиетильного ланцюга, здатного до огортання у водному розчині катіонів натрію, утворених при дисоціації ДДСН. Схематично можна зобразити утворення «іонної пари» між ДДСН і ПЕГ наступним чином:

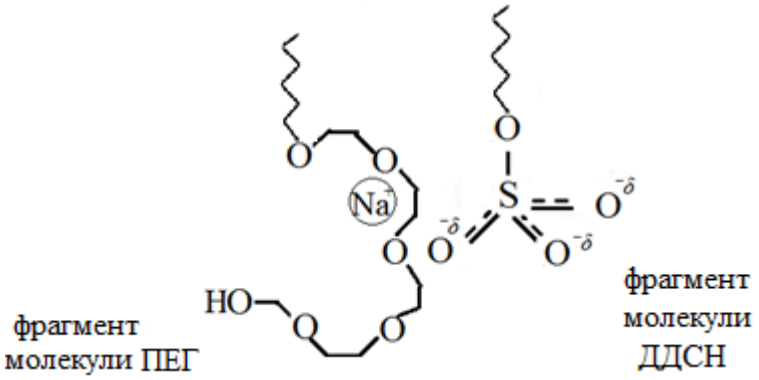


Рис. 4.10. Схематичне зображення утворення іонної пари ДДСН – ПЕГ

Щоб підтвердити запропонований механізм взаємодії та утворення змішаних поверхневих шарів було розраховано вільну енергію адсорбції Гіббса ($\Delta G^0_{адс}$) бінарних систем ДДСН – ПЕГ на межі поділу фаз розчин – повітря з використанням різних рівнянь (4.11, 4.13, 4.15). Для розрахунку зміни вільної енергії адсорбції Гіббса, в першу чергу, застосовували рівняння Ленгмюра, яке характеризує виграш енергії в процесі переходу молекул ПАР з об'єму розчину на поверхню [218]:

$$\Delta G_{адс} = -RT \ln \frac{\Gamma}{\delta \cdot c}, \qquad (4.11)$$

де δ – товщина поверхневого шару ПАР, що дорівнює в першому наближенні $6 \cdot 10^{-10}$ м [218].

Отримані за рівнянням 4.11 значення $\Delta G^0_{адс}$ екстраполювали до нульової концентрації ПАР, тобто до ідеального розчину. За стандартний приймали такий стан, при якому активність (концентрація) ПАР як в об'ємі розчину, так і в

поверхневому шарі, дорівнює 1 моль/дм^3. Однак, присутність в розчині ПЕГ не дає можливості однозначно використовувати запропоновану автором [218] товщину поверхневого шару, тим самим обмежує застосування даного рівняння.

Застосування рівняння [270]:

$$\Delta G^0_{адс} = -RT\ln K_p = -RT\ln(\frac{\pi}{a}), \quad (4.12)$$

де K_p – константа адсорбційної рівноваги; π і a – рівноважні значення двомірного тиску та активності молекул ПАР (стандартний стан: активність 1 моль/дм^3, двомірний тиск – 1 мДж/м^2),

для розрахунку $\Delta G^0_{адс}$ може бути обмежене лише похибкою визначення поверхневої активності ПАР.

При звуженні області значущих концентрацій до області Генрі, рівняння (4.12) набуває наступного вигляду:

$$\Delta G^0_{адс} = -RT\ln g, \quad (4.13)$$

де g – поверхнева активність ПАР.

Розеном [271] було запропоноване рівняння, в якому активність молекул ПАР зафіксована при певному значенні двомірного тиску, що дозволяє розширити інтервал концентрацій для опису адсорбції молекул ПАР:

$$\Delta G^0_{адс} = -RT\ln\alpha - \pi A^S_\infty, \quad (4.14)$$

де A^S_∞ – площа, яка припадає на один моль ПАР в гранично насиченому моношарі.

Слід зауважити, що використання рівняння (4.14) стримується верхньою межею концентрації ПАР, оскільки при досягненні ККМ виникають труднощі у визначенні граничної адсорбції, яким можна запобігти, застосовуючи рівняння:

$$\Delta G^0_{адс} = -RT\ln(\frac{C}{\pi})_{20'}, \quad (4.15)$$

в якому величина $\Delta G^0_{адс}$ розраховується за умови, що активність молекул ПАР практично дорівнює концентрації, а значення двомірного тиску фіксоване і складає 20 мДж/м^2.

При адсорбції ДДСН з розчинів, які містять ПЕГ, зі збільшенням концентрації останнього, значення $\Delta G^0_{адс}$ (за абсолютною величиною) безперервно зростають. Проведені розрахунки підтверджують запропонований механізм взаємодії та утворення змішаних адсорбційних шарів в системах ДДСН – ПЕГ. Близькі значення величин $\Delta G^0_{адс}$, визначені за рівняннями 4.13 і 4.15 цілком логічні, виходячи з запису самих рівнянь та умов, що їх визначають. Аналіз розрахованих значень $\Delta G^0_{адс}$ показав, що розбіжність цих величин варіює від 1,0 до 8,5%.

Визначені за ізотермами поверхневого натягу значення ККМ ДДСН, в присутності в розчині ПЕГ, представлені в табл. 4.5. Величина ККМ індивідуального ДДСН складає $8{,}3 \cdot 10^{-3}$ моль/дм^3 [218], що суттєво перевищує ККМ досліджуваної ПАР в водному розчині, який містить ПЕГ. Так, величина ККМ ДДСН в присутності ПЕГ зменшується практично на два порядки (табл. 4.5), що свідчить про значне полегшення процесу міцелоутворення ПАР при додаванні полімеру.

Величини стандартної вільної енергії міцелоутворення Гіббса ($\Delta G^0_{міц}$), розраховані за рівнянням [119]:

$$\Delta G^0_{міц} = -RT \ln ККМ , \qquad (4.16)$$

практично не залежать від мольного співвідношення компонентів в системі ДДСН – ПЕГ і змінюються від -22,8 до -23,4 кДж/моль.

Порівнюючи величини стандартної вільної енергії адсорбції Гіббса на межі поділу фаз розчин – повітря ($\Delta G^0_{адс}$) та міцелоутворення ($\Delta G^0_{міц}$) в системах ДДСН – ПЕГ можна зробити висновок, що адсорбція є більш термодинамічно вигідним процесом в досліджуваних системах, а упаковка молекул ПАР в міцелі менш щільна порівняно з упаковкою в змішаному адсорбційному шарі.

Для кількісного опису адсорбції ПАР і полімеру із змішаних водних розчинів на межі з повітрям, необхідно, щоб [266, 269]:

1) полімери володіли деякою поверхневою активністю;

2) молекулярні маси полімеру і ПАР були порівнянні (відрізнялись не більше, ніж на один-два порядки).

Вибраний нами для досліджень ПЕГ відповідає поставленим вимогам.

Кількісний аналіз системи ДДСН – ПЕГ проводили відповідно до моделі Рубіна–Розена [254]. Як зазначалось вище, спостережуваний в області розбавлених розчинів ДДСН – ПЕГ синергізм поверхневого натягу (рис. 4.8, 4.9), свідчить про утворення змішаних адсорбційних шарів на межі поділу фаз розчин – повітря. Умова синергізму виконується по відношенню до поверхневого натягу, згідно якої загальна концентрація змішаного розчину ДДСН – ПЕГ, необхідна для досягнення заданого значення поверхневого натягу, нижча за відповідну концентрацію індивідуальних розчинів ПАР і ПЕГ.

Синергетичні ефекти найбільше проявляються в змішаних розчинах ДДСН – ПЕГ з однаковим або більшим вмістом полімеру: максимально поверхневий натяг систем ДДСН – ПЕГ зменшується при мольній частці ДДСН в об'ємі розчину, рівній 0,5 (рис. 4.8, крива 3).

Величини параметру взаємодії (β^σ) і складу (χ^σ) змішаного адсорбційного шару розраховували за рівняннями (4.8) і (4.7), відповідно. Необхідні для розрахунків значення концентрацій індивідуальних розчинів ПАР і ПЕГ (C_1^σ, C_2^σ), при яких досягаються вибрані значення σ (64, 63, 62, 61 мДж/м^2), знаходили за ізотермами поверхневого натягу (рис. 4.8).

Згідно з отриманими даними, склад змішаних адсорбційних шарів, утворених ПАР і ПЕГ, відрізняється від складу розчину. Так, адсорбційний шар на межі поділу фаз розчин – повітря більш збагачений ПАР, і зі збільшенням поверхневого натягу при фіксованому мольному співвідношенні компонентів у розчині, мольна частка ДДСН в адсорбційному шарі складає ~ 0,7 (табл. 4.6).

Значення параметру міжмолекулярної взаємодії β^σ негативні, що свідчить про існування надлишкового притягання між ПАР та ПЕГ, і збільшуються (за абсолютною величиною) зі зменшенням поверхневого натягу розчинів (при χ^σ = 0,5 для системи ДДСН – ПЕГ). Це, мабуть, пов'язано зі зміною щільності

упаковки молекул ПАР і ПЕГ в змішаному адсорбційному шарі на межі поділу фаз розчин – повітря при збільшенні концентрації розчинів.

Сказане вище дозволяє припустити, що взаємодія між молекулами (іонами) ПАР та ПЕГ визначається взаємодіями полярних груп (іон-дипольна взаємодія), координацією поліоксиетиленового ланцюга навколо додецилсульфат-іона та взаємодією вуглеводневих радикалів [153, 265].

Таблиця 4.6

Значення мольної частки ДДСН (χ^{σ}) і параметру міжмолекулярної взаємодії (β^{σ}) ДДСН і ПЕГ в змішаних адсорбційних шарах на межі поділу фаз розчин – повітря

n (ДДСН)	χ^{σ} (ДДСН)	$-\beta^{\sigma}$
$\sigma = 64$ мДж/м^2		
0,5	0,70	5,8
$\sigma = 63$ мДж/м^2		
0,5	0,67	5,7
$\sigma = 62$ мДж/м^2		
0,5	0,66	6,5
$\sigma = 61$ мДж/м^2		
0,5	0,68	7,8

Таким чином, в процесі проведених досліджень визначені основні колоїдно-хімічні закономірності процесу міцелоутворення та адсорбції АПАР (ДДСН) і ПЕГ на межі поділу фаз розчин – повітря. Показано, що в широкому інтервалі мольних співвідношень компонентів в змішаному розчині ДДСН – ПЕГ спостерігається синергетичний ефект по відношенню до поверхневого натягу. Отримані результати свідчать про суттєвий позитивний вплив ПЕГ на величини поверхневої активності, граничної адсорбції та ККМ ДДСН в процесі адсорбції на межі поділу фаз розчин – повітря.

Висновки до Розділу 4

Вперше на основі комплексного дослідження колоїдно-хімічних властивостей бінарних водних розчинів ПАР різної природи (АПАР – ДДСН, НПАР – Твін-40, Твін-60) виявлено, що підвищення вмісту неіоногенних ПАР (Твінів) сприяє зменшенню поверхневого натягу змішаного розчину ПАР (синергетичний ефект) та використовуючи підхід Рубіна–Розена з врахуванням експериментальних значень поверхневої активності утворених асоціатів Твін – ДДСН підтверджено формування змішаного адсорбційного шару на межі поділу фаз розчин ПАР – повітря, розраховано його склад та встановлено наявність сильної взаємодії між компонентами суміші. Запропоновано схематичну будову адсорбційного шару, утвореного бінарними сумішами Твін – ДДСН на межі поділу фаз розчин – повітря на підставі висунутого механізму взаємодії між ДСНН і Твінами у бінарному водному розчині, який полягає в асоціації Твінами протиіонів ДДСН. Одержані відомості вкрай необхідні для подальшого вивчення адсорбційних властивостей будь-яких бінарних сумішей ПАР та їх вилучення із багатокомпонентних водних розчинів флотаційним методом.

Оцінюючи поверхневі та об’ємні властивості водних розчинів ДДСН в присутності неіонного поліетиленгліколю, показано, що для досягнення синергетичного ефекту дії суміші ДДСН – ПЕГ доцільними є наступні мольні співвідношення компонентів: n (ПЕГ) : n (ДДСН) = 0,1-2 : 1. Встановлено немонотонну залежність значень адсорбційних параметрів ДДСН від співвідношення компонентів в змішаних системах ДДСН – ПЕГ. Отримані величини вільної енергії адсорбції Гіббса, а також параметр міжмолекулярної взаємодії та розраховані значення складу змішаного адсорбційного шару згідно моделі Рубіна–Розена, підтверджують запропонований механізм взаємодії ДДСН з ПЕГ на межі поділу фаз розчин – повітря.

На підставі дослідження впливу концентрації, природи низькомолекулярних спиртів і будови молекули НПАР на поверхневий натяг індивідуальних та бінарних розчинів Твіни – ДДСН сформульовані певні закономірності та висновки: оптимальна кількість спиртів, необхідна для максимально можливого

зниження поверхневого натягу розчинів ПАР становить 2,5-3,75 моль/дм^3; в присутності ізопропілового спирту порівняно з етиловим, спостерігається помітніше зменшення значень поверхневого натягу розчинів ПАР; зростання вуглеводневого радикалу в молекулі Твінів призводить до збільшення поверхневого натягу їх водних розчинів в присутності спиртів. Слід відмітити, що ці закономірності мають значення для регулювання фізико-хімічних властивостей сумішей ПАР, дозволяють досягнути посилення дії ПАР, необхідної для вирішення ряду практичних задач.

Вперше застосовано модель Файнермана–Міллера для опису систем, що містять три компоненти (АПАР, НПАР, спирт) та доведено можливість її використання для прогнозування зміни поверхневого натягу індивідуальних та бінарних розчинів Твінів з ДДСН і низькомолекулярними спиртами.

Основний вміст даного розділу опубліковано в роботах [272-280].

РОЗДІЛ 5

ВИЛУЧЕННЯ ПОВЕРХНЕВО-АКТИВНИХ РЕЧОВИН ІЗ ІНДИВІДУАЛЬНИХ ТА БАГАТОКОМПОНЕНТНИХ ВОДНИХ РОЗЧИНІВ МЕТОДОМ ФЛОТАЦІЇ

5.1. Вилучення Твіну-21, ОП-7, ОС-20 із індивідуальних водних розчинів методом пінного фракціонування (вплив pH середовища та добавок реагентів на флотаційне вилучення)

Флотаційні процеси до теперішнього часу не отримали широкого розповсюдження в практиці очистки стічних вод, забруднених ПАР, хоча в ряді випадків вони можуть бути досить ефективні [180, 186, 187, 196]. Крім того, відомості про закономірності флотаційного вилучення НПАР, особливо зі складних багатокомпонентних систем, нечисленні.

В даній частині роботи представлені результати досліджень, виконаних з метою вивчення фізико-хімічних закономірностей процесу вилучення індивідуальної (Твіну-21) і технічних (ОП-7, ОС-20) НПАР (C^0=100 мг/дм^3) із водних розчинів за допомогою флотаційного методу. Вибір в якості реагентів ПЕГ та гексаціанофератів (II, III) калію обумовлений їх одночасним знаходженням в техногенних водних розчинах багатьох підприємств промисловості [281].

Результати дослідів показали, що при зміні кількості введеного ПЕГ (від 0,25 мг до 0,6 мг на 1 мг ПАР) ступінь флотаційного вилучення досліджуваних НПАР спочатку плавно зменшується, а потім збільшується, досягаючи максимуму при витраті 1 мг ПЕГ на 1 мг НПАР, після чого знову зменшується (рис. 5.1). Отже, ефективність флотаційного вилучення Твіну-21, ОП-7 і ОС-20 в присутності ПЕГ (при оптимальній витраті) зростає на 15-30%.

Збільшення вмісту ПЕГ в розчинах призводить до структурних змін утворених асоціатів, здатних адсорбуватися бульбашками повітря і виноситися ними на поверхню розчину. Зменшення ступеня флотаційного вилучення НПАР

при додаванні великої кількості ПЕГ пов'язано, очевидно, з одного боку, з конкуренцією за поверхню поділу фаз розчин – повітря між НПАР і ПЕГ, а з іншого – укрупненням, гідрофобізацією і різким зниженням поверхневої активності утворених асоціатів.

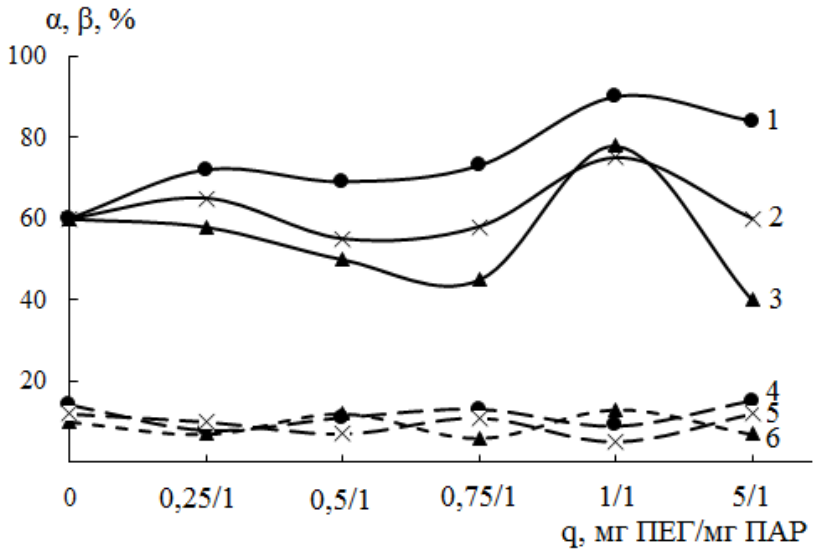


Рис. 5.1. Вплив витрати (q, мг ПЕГ/мг ПАР) ПЕГ на ступінь (α) флотаційного вилучення (суцільні лінії) Твіну-21 (1), ОС-20 (2), ОП-7 (3) і ступінь (β) переходу (пунктирні лінії) розчину Твіну-21 (4), ОС-20 (5), ОП-7 (6) в піну. Значення pH розчину 5,6.

Отримана інформація при аналізі початкової ділянки ($C=(0\text{-}0{,}5)\cdot10^{-5}$ моль/дм^3) ізотерм поверхневого натягу індивідуальних розчинів Твіну-21, ПЕГ та їх суміші (рис. 5.2) вказує на збільшення числа адсорбованих на міжфазній поверхні молекул Твіну-21 порівняно з індивідуальним розчином ПАР (ефект синергізму) та утворення змішаних адсорбційних шарів на межі поділу фаз розчин ПАР – повітря (рис. 5.4).

Поверхнева активність (g) суміші Твін-21 – ПЕГ збільшується на 8% (табл. 5.1). Зростає також величина адсорбції (рис. 5.3), розрахована за рівнянням (4.1) Гіббса [119]. Одночасно відбувається зменшення площі, що припадає на частинку в адсорбційному шарі, визначена за формулою (3.15). Розраховані значення площі, яку займає одна частинка ПАР в поверхневому шарі, дозволили схематично зобразити орієнтацію ПАР на межі поділу фаз розчин – повітря (рис.

5.4) та розрахувати параметри міцелоутворення та адсорбції Твіну-21, ПЕГ та їх суміші на межі поділу фаз розчин – повітря (табл. 5.1).

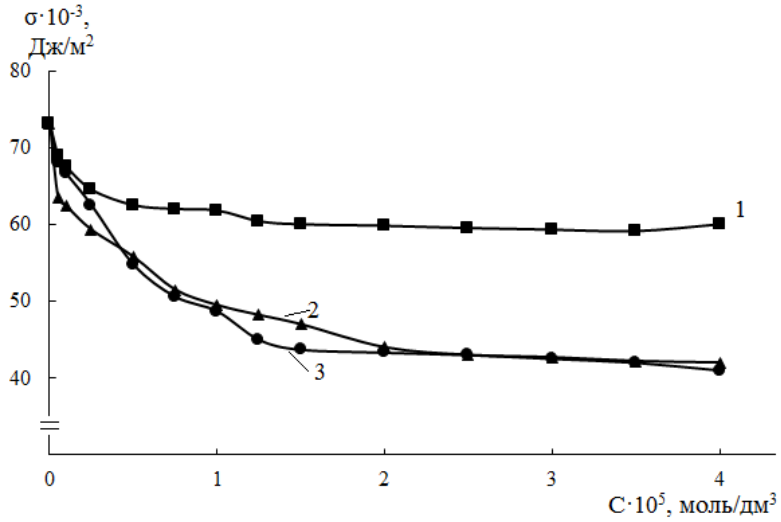


Рис. 5.2. Ізотерми поверхневого натягу індивідуальних розчинів ПЕГ (1) і Твіну-21 (3) та бінарного розчину Твіну-21 з ПЕГ (2) при мольному співвідношенні компонентів (n) ПЕГ : Твін-21 – 1 : 3. Значення pH розчину 5,6.

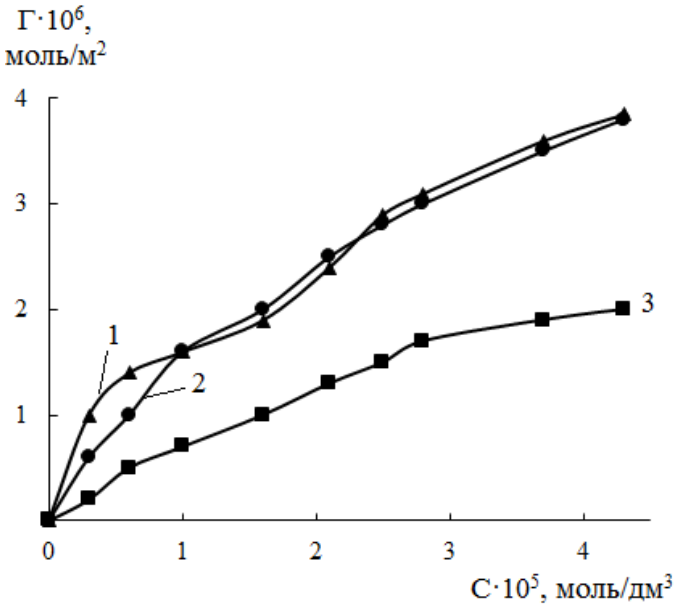


Рис. 5.3. Ізотерми адсорбції індивідуальних розчинів Твіну-21 (2), ПЕГ (3) та суміші Твін-21 – ПЕГ при мольному співвідношенні компонентів (n) ПЕГ : Твін-21 – 1 : 3 (1) на межі поділу фаз розчин – повітря. Значення pH розчину 5,6.

Найбільш імовірний механізм взаємодії Твіну-21 і ПЕГ полягає в рівномірному розподілі молекул Твіну-21 по ланцюгу ПЕГ. Іншими словами ПЕГ можна розглядати як «адсорбент» без вираженої міжфазної межі, який зв'язує або

індивідуальні молекули ПАР, або їх асоціати за рахунок водневих зв'язків і гідрофобної взаємодії [269].

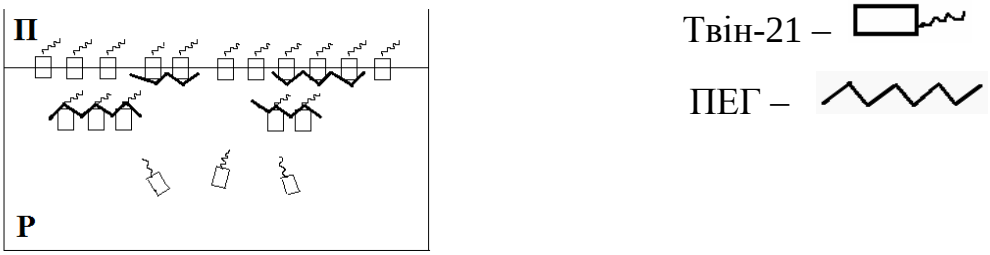


Рис. 5.4. Схематичне зображення взаємодії між Твіном-21 і ПЕГ в об’ємі розчину та на поверхні (мольне співвідношення компонентів (n) ПЕГ : Твін-21 – 1 : 2-3).

Передбачуваний механізм зв’язування можна представити у вигляді схеми:

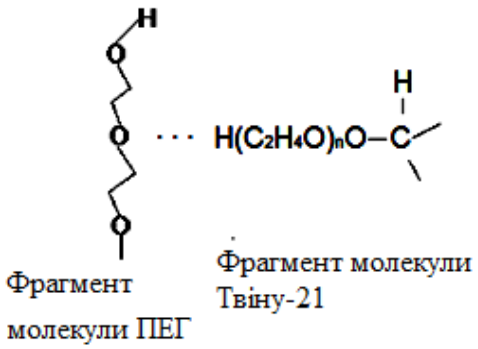


Рис. 5.5. Схематичне зображення зв'язування Твіну-21 з ПЕГ

Величини вільної енергії Гіббса адсорбції Твіну-21 із розчинів, що містять ПЕГ, на межі поділу фаз розчин – повітря ($\Delta G_{адс}$), розраховані за рівнянням Ленгмюра (4.11) [218], які характеризують виграш енергії від переходу молекул ПАР з об’єму розчину на поверхню, досить великі (табл. 5.1). При розрахунках згідно рівнянню (4.11) за стандартний приймали такий стан, при якому активність (концентрація) ПАР, як в об'ємі розчину, так і в поверхневому шарі, дорівнювала 1 моль/дм^3. Отримані значення ($\Delta G_{адс}$) екстраполювали до нульової концентрації ПАР, тобто до ідеального розчину.

Введення ПЕГ в розчини Твіну-21 помітно відображається і на поведінці Твіну-21 в об’ємі розчину. Величина ККМ Твіну-21 зменшується ~ в 6 разів, що вказує на «полегшення» процесу міцелоутворення в присутності ПЕГ.

Таблиця 5.1

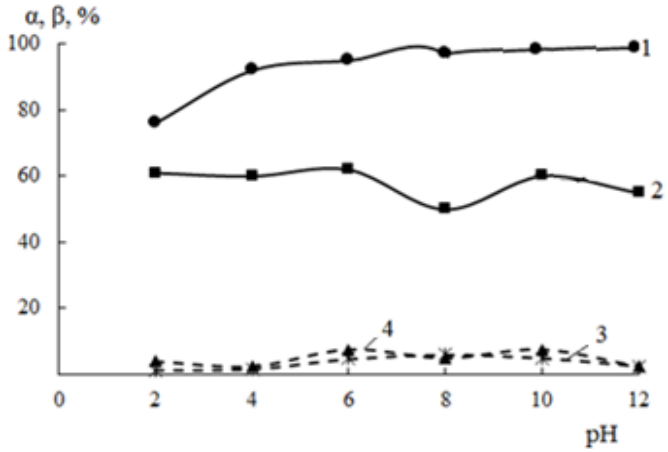
Параметри міцелоутворення та адсорбції Твіну-21, ПЕГ та їх суміші на межі поділу фаз розчин – повітря

n, ПЕГ/Твін-21	g, Дж·м/моль	S_{min}, $A^{0\,2}$	$-\Delta G^0_{адс}$, кДж/моль	$-\Delta G^0_{міц}$, кДж/моль	ККМ·10^4, моль/дм^3
0:1	28,9	31	33,9	22,4	1,0
1:3	31,3	28	36,6	26,8	0,16
1:0	19,2	72	31,0	22,9	0,8

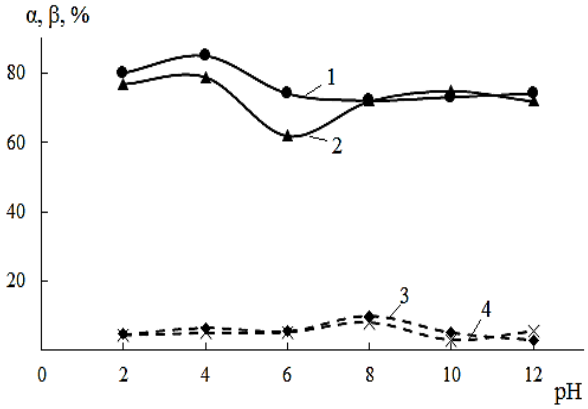
Порівняння величин енергії Гіббса міцелоутворення ($\Delta G^0_{міц}$), розрахованих за рівнянням 4.16, та адсорбції ($\Delta G^0_{адс}$) на межі поділу фаз розчин ПАР – повітря, для системи Твін-21 – ПЕГ показало, що адсорбція є більш термодинамічно вигідним процесом, ніж міцелоутворення, а упаковка частинок в міцелі менш щільна порівняно з упаковкою в змішаному адсорбційному шарі.

Серед численних факторів, які впливають на флотаційне вилучення ПАР, особливе місце належить значенню pH середовища. Експериментальні дослідження впливу pH розчину на флотаційне вилучення НПАР показують, що при додаванні ПЕГ в розчини технічних НПАР – ОП-7 і ОС-20 розширюється область оптимальних значень pH від 5 до 10 та від 2 до 7,5, відповідно (рис. 5.6, б і в). Це пов'язано з утворенням при взаємодії поліоксонієвих сполук, що входять до складу НПАР, з ПЕГ менш гідратованих поверхнево-активних асоціатів, які добре підлягають флотації.

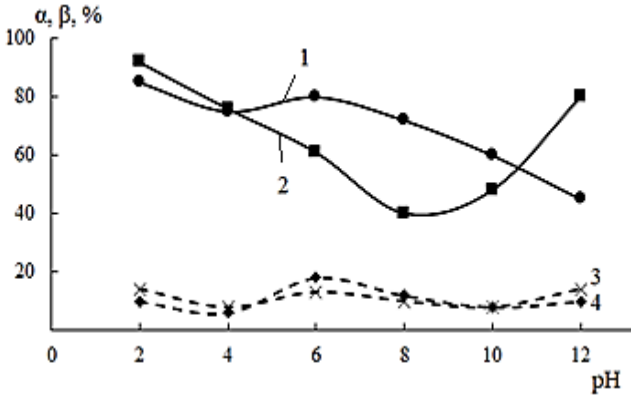
Введення ПЕГ в розчини Твіну-21 збільшує його ступінь вилучення, але суттєво не змінює область оптимальних значень pH (рис. 5.6 а). Ступінь переходу розчину усіх досліджуваних НПАР в піну складає 5-12% і мало залежить від зміни pH розчину (з урахуванням похибки вимірювань) (рис. 5.6, криві 3,4).



а



б



в

Рис. 5.6. Вплив pH середовища на ступінь (α) флотаційного вилучення НПАР із індивідуального (2) та змішаного з ПЕГ (1) розчинів і на ступінь переходу розчину в піну (β) (3) і (4), відповідно (а – Твін-21; б – ОС-20; в – ОП-7; мольне співвідношення компонентів (n) ПЕГ : Твін-21 – 1 : 3)

Зважаючи на попередні дослідження [207, 282], було передбачено можливість використання гексаціанофератів (II, III) калію, які знаходяться в стічних водах підприємств текстильної та хімічної промисловості [283], в якості неорганічних осаджувачів НПАР. Нижче представлені результати дослідження колоїдно-хімічних закономірностей процесу вилучення Твіну-21 із водних розчинів методом осаджувальної флотації, визначення розчинності вилучених продуктів, що має вагоме значення для їх подальшої утилізації.

Добавки гексаціанофератів (II, III) калію і проведення процесу в режимі осаджувальної флотації підвищують ступінь флотаційного вилучення як Твіну-21,

так і технічних препаратів – ОС-20 і ОП-7 (табл. 5.2). Об'єм пінного продукту не перевищує 3-5% об'єму розчину, що підлягав флотаційній обробці. Ступінь флотаційного вилучення НПАР досягає свого максимального значення (92-94%) при витраті гексаціаноферату (II) калію в кількості 0,5 мг на 1 мг ОП-7 або ОС-20, і в кількості 0,65 мг на 1 мг Твіну-21.

При використанні в якості реагенту гексаціаноферату (III) калію витрата, при якій досягається найбільше вилучення досліджуваних як індивідуальних, так і технічних НПАР, становить 0,65 мг на 1 мг ПАР. При ступені флотаційного вилучення НПАР (α) 90-96% їх залишкова концентрація у відпрацьованих розчинах відповідає нормам скидання в міську каналізацію ($ГДК_{НПАР} \approx 0,1$ мг/дм^3).

Таблиця 5.2

Вплив витрати $K_3[Fe(CN)_6]$, $K_4[Fe(CN)_6]$ на ступінь флотаційного вилучення НПАР (C^0 (НПАР) = 100 мг/дм^3; pH = 5,6)

		q $K_3[Fe(CN)_6]$ мг на 1 мг НПАР						q $K_4[Fe(CN)_6]$ мг на 1 мг НПАР					
		0	0,1	0,5	0,65	1	6,5	0	0,1	0,5	0,65	1	6,5
Ступінь вилучення α, %	Твін-21	60	88	91	96	96	92	60	85	88	94	92	90
	ОП-7	60	77	86	93	92	89	60	79	92	86	93	90
	ОС-20	60	74	84	90	76	88	60	70	92	80	87	77

Криві, які показують вплив витрати осаджувача на ступінь флотаційного вилучення Твіну-21, корелюють з кривими залежності поверхневого натягу від складу розчину (рис. 5.7).

При зменшенні витрати осаджувачів з оптимальної кількості (0,65 мг/мг ПАР до 0,1 мг/мг ПАР) поверхневий натяг розчину збільшується (рис. 5.7 криві 5, 6), ступінь флотаційного вилучення відповідно знижується (рис. 5.7 криві 1, 2), а ступінь переходу розчину в піну збільшується (рис. 5.7 криві 3, 4). Ймовірно, при невеликій витраті осаджувачів процес флотаційного вилучення Твіну-21 протікає в пінному режимі, а при більшій – в піночному [284]. В останньому випадку об'єм

пінного продукту не перевищував 3-5% від об'єму розчину, який піддавали флотаційній обробці. При збільшенні витрати $K_3[Fe(CN)_6]$ і $K_4[Fe(CN)_6]$ понад оптимальну спостерігалося несуттєве плавне зниження ступеня вилучення НПАР, що, на наш погляд, пов'язане з просторовими труднощами в процесі адсорбції утворених асоціатів ПАР з реагентом (сублатів) (тут значення поверхневого натягу розчинів практично не змінювалося) на поверхні бульбашок повітря і подальшої флотації.

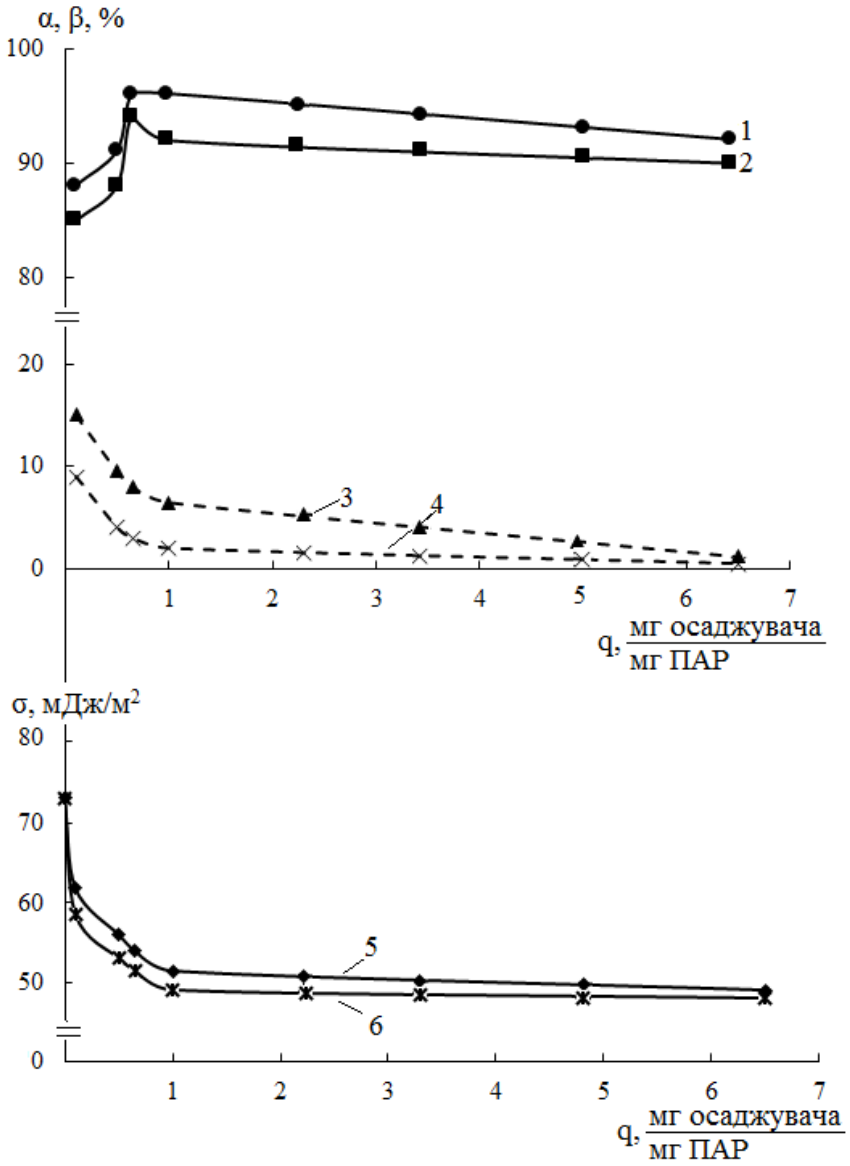


Рис. 5.7. Вплив витрати (q) $K_3[Fe(CN)_6]$ (1, 3, 6) і $K_4[Fe(CN)_6]$ (2, 4, 5) на ступінь (α) флотаційного вилучення Твіну-21 (1, 2), ступінь (β) переходу розчину в піну (3, 4) та поверхневий натяг (σ) розчину (5, 6) відповідно. Значення pH розчину 5,6.

Проведені дослідження показали, що розчинність (ККМ) продуктів взаємодії Твіну-21 з гексаціанофератами (II, III) калію не залежить від заряду аніона і в 20 разів менше розчинності Твіну-21 (табл. 5.3).

Коли процес відбувається за механізмом осаджувальної флотації, залежність між ступенем флотаційного вилучення досліджуваних ПАР та розчинністю утворених сублатів відповідає рівнянню [207]:

$$\gamma = \left(1 - \frac{nS}{C_0}\right) \cdot 100\%, \qquad (5.1)$$

де S – розчинність сублату; C_0 – початкова концентрація Твіну-21 ($1{,}87 \cdot 10^{-4}$ моль/дм^3); n – коефіцієнт, що дорівнює 3 при використанні гексаціаноферату калію (III) або 4 при використанні гексаціаноферату калію (II), тобто відповідає заряду іона.

Значення α, знайдені експериментально і розраховані (γ) за рівнянням 5.1, яке дозволяє прогнозувати максимально можливий ступінь вилучення ПАР за їх початковою концентрацією у розчині і величиною розчинності сублату [283], досить близькі (табл. 5.3).

Таблиця 5.3

Зв'язок розчинності (ККМ) продуктів взаємодії Твіну-21
з гексаціанофератами (II, III) калію і ступенем (α, γ) їх флотаційного вилучення

	ККМ, моль/дм^3	α, % експ.	γ, % розр.
Твін-21	$1 \cdot 10^{-4}$	60	–
Твін-21+$K_3[Fe(CN)_6]$	$0{,}5 \cdot 10^{-5}$	96	92
Твін-21+$K_4[Fe(CN)_6]$	$0{,}5 \cdot 10^{-5}$	92	89

Таким чином, встановлено, що введення в водні розчини НПАР невеликої кількості ПЕГ і гексаціанофератів (II, III) калію (0,5-1 мг реагентів на 1 мг ПАР) інтенсифікує процес їх флотаційного вилучення. Експериментально підтверджено рівняння, яке дозволяє прогнозувати і контролювати флотаційну активність в системах НПАР – неорганічний осаджувач, що має значення для технологій,

пов'язаних з очисткою технологічних багатокомпонентних розчинів. Відображено вплив ПЕГ на колоїдно-хімічні властивості НПАР, а саме на ККМ, поверхневу активність і структуру адсорбційних шарів Твін-21, що формуються в розбавлених водних розчинах.

5.2. Вилучення Твінів, додецилсульфату натрію, хлориду додецилпіридинію із бінарних водних розчинів методом флотації

Щорічно зростаюча тенденція використання ПАР в складі синергетичних сумішей для побутових потреб і в багатьох технологічних процесах (обробка та фарбування тканин; водоочищення від нафтопродуктів, іонів важких металів, барвників; обробка скляних волокон при їх підготовці до хімічної металізації і т. д.) призводить до забруднення ними стічних вод [2, 19, 20]. Однак, досліджень флотаційного вилучення сумішей ПАР, особливо таких, які містять в своєму складі найбільш розповсюджені НПАР (Твіни), майже не проводилося.

Ефективність поверхневого вилучення та розділення суміші ПАР визначається її складом, хімічною будовою компонентів та здатністю останніх адсорбуватися на межі поділу фаз бінарний розчин ПАР – повітря.

Дана частина роботи присвячена комплексному вивченню закономірностей флотаційного вилучення іоногенних (ДДСН, ХДДП) і неіоногенних (Твіни) ПАР із їх бінарних водних розчинів з метою забезпечення максимально можливого вилучення ПАР із розбавлених водних розчинів і стічних вод.

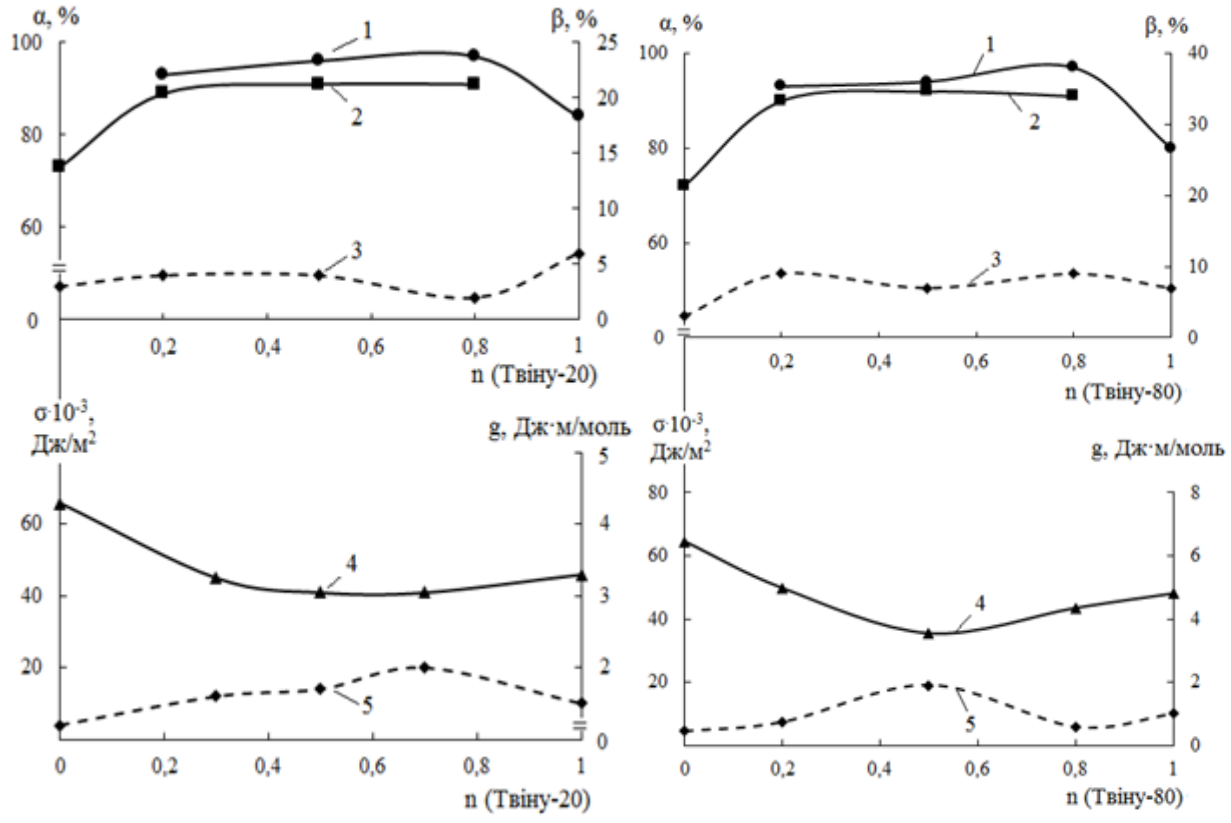
5.2.1. Поверхневе концентрування сумішей аніонних (катіонних) – неіоногенних поверхнево-активних речовин та прогнозування ефективності процесу їх флотаційного вилучення

Мета цієї частини роботи полягала в обґрунтуванні можливості прогнозування ефективності проведення процесу флотаційного вилучення

досліджуваних ПАР з бінарних водних розчинів і стічних вод на підставі вивчення поверхневих властивостей сумішей АПАР (КПАР) – НПАР.

Флотаційну обробку бінарних розчинів (C^0 = 50 мг/дм^3) Твінів (Твін-20, Твін-40, Твін-80) з найбільш поширеним, а, отже, часто присутнім в побутових (як основна складова частина миючих засобів) і стічних водах більшості підприємств, ДДСН [87], а також з ХДДП, проводили, змінюючи мольну частку (n) Твінів від 0,2 до 0,8.

Проведені дослідження показали, що 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.



а б

Рис. 5.8. Вплив складу розчину на ступінь (α) флотаційного вилучення Твіну (1), ДДСН (2); ступінь переходу розчину (β) в піну (3); поверхневий натяг (σ) (4) і

поверхневу активність (g) (5) бінарного розчину: а – Твін-20 – ДДСН; б – Твін-80 – ДДСН. Значення pH розчину 6.

Поступове зниження поверхневого натягу бінарних розчинів ПАР і відповідне плавне підвищення поверхневої активності утворених змішаних супрамолекулярних асоціатів із збільшенням у розчині Твіну корелює з характером зміни ступеня флотаційного вилучення досліджуваних ПАР із бінарних водних розчинів (рис. 5.8, 5.9). При флотаційній обробці бінарних розчинів ПАР різного складу в пінну фракцію переходять як неіоногенні, так і іоногенні ПАР.

Спостережуване зниження значень поверхневого натягу водних розчинів ДДСН і ХДДП в присутності Твінів (рис. 5.8, 5.9 – криві 4) пов'язано з тим, що молекули НПАР при вбудовуванні в адсорбційний шар зменшують електростатичне відштовхування між зарядженими іонами іоногенних ПАР, сприяючи їх поверхневому концентруванню в процесі флотації. Синергетичний ефект (щодо індивідуальних ПАР, як ДДСН, так і ХДДП) за поверхневим натягом найбільш сильно проявляється в бінарних сумішах ПАР із вмістом в розчині (n) НПАР $\geq$ 0,5 [285]. Слід зазначити, що подібний ефект спостерігався і в роботах [173, 286].

При будь-яких співвідношеннях компонентів в розчині утворюються адсорбційні шари, збагачені Твінами, що пояснюється їх більшою поверхневою активністю порівняно з поверхневою активністю досліджуваних іоногенних ПАР. Поверхнева активність утворених супрамолекулярних асоціатів іоногенна – неіоногенна ПАР для суміші ДДСН – Твін зростає, досягаючи максимуму при n (НПАР) = 0,5 і 0,7, відповідно, а для суміші ХДДП з Твінами – дещо підвищується, залишаючись практично постійною у всьому діапазоні співвідношень компонентів бінарного розчину (рис. 5.8, 5.9 – криві 5). У свою чергу, зміна поверхневої активності сумішей ДДСН (ХДДП) – Твіни призводить до зміни ступеня флотаційного вилучення ПАР (рис. 5.8, 5.9 – криві 1, 2).

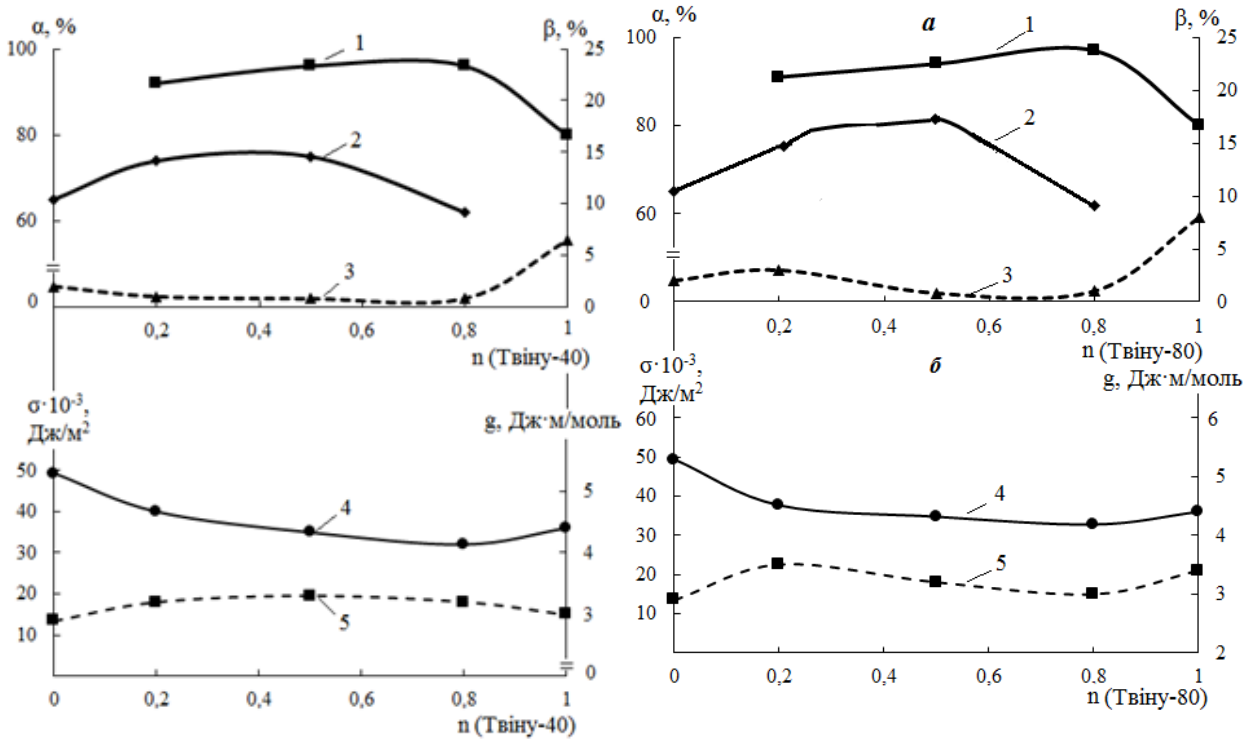


Рис. 5.9. Вплив складу розчину на ступінь (α) флотаційного вилучення Твіну (1), ХДДП (2); ступінь переходу розчину (β) в піну (3); поверхневий натяг (σ) (4) і поверхневу активність (g) (5) бінарного розчину: а – Твін-40 – ХДДП; б – Твін-80 – ХДДП. Значення pH розчину 6.

Кількісний аналіз складу змішаних адсорбційних шарів бінарних сумішей ПАР на межі поділу фаз розчин – повітря було проведено згідно підходу Рубіна–Розена [134, 135] з використанням рівнянь (4.7) і (4.8). Для визначення складу змішаних адсорбційних шарів і параметру міжмолекулярної взаємодії для систем ДДСН (ХДДП) – Твін було вибрано два значення поверхневого натягу – 48 і 51 мДж/м^2 (табл. 5.4). Такий вибір значень поверхневого натягу був обумовлений виконанням додаткових умов синергізму: $\ln\beta^{\sigma} < 0$; $\left|\ln C_1^{\sigma} / C_2^{\sigma}\right| < \left|\beta^{\sigma}\right|$ [134, 233].

Склад змішаних адсорбційних шарів, утворених системами ДДСН (ХДДП) – Твін, переходячи від більшого значення поверхневого натягу бінарних розчинів ПАР до меншого, практично не змінюється, що обумовлено незначною різницею між обраними максимальним і мінімальним значеннями поверхневого натягу (3 мДж/м^2). Однак навіть при такій невеликій зміні поверхневого натягу мольна

частка Твіну може дещо збільшитися або зменшитися в результаті стеричних перешкод при введенні ПАР в змішаний адсорбційний шар. При різних мольних співвідношеннях компонентів в розчині мольна частка Твіну-20 в адсорбційних шарах сумішей ДДСН – Твін-20 дещо більша, ніж для сумішей ХДДП – Твін-20. Це пов'язано з різною поверхневою активністю змішаних агрегатів ПАР (рис. 5.8, 5.9 – криві 5), утворення яких підтверджують проведені тензіометричні дослідження [285].

Значення параметру міжмолекулярної взаємодії β^{σ}, на основі якого можна робити висновки про взаємодію в змішаних адсорбційних шарах ПАР різної природи, від'ємні. Це вказує на надмірне притягання молекул та іонів ПАР в адсорбційних шарах на межі поділу фаз розчин – повітря порівняно з притяганням частинок одного типу в індивідуальних шарах, і залежать від співвідношення компонентів суміші та будови Твінів. Абсолютні значення параметру β^{σ} для суміші ХДДП – Твін-20 менші, ніж для суміші ДДСН – Твін-20, і в усіх випадках збільшуються зі зростанням мольної частки НПАР в розчині. Високий ступінь етилювання Твінів призводить до збільшення числа можливих варіантів їх взаємодії з ДДСН і ХДДП, про що свідчать значні коливання параметру β^{σ} в залежності від мольної частки ПАР в розчині. Зі збільшенням вмісту Твіну-20 в об'ємі розчину для сумішей ХДДП – Твін-20 і ДДСН – Твін-20 β^{σ} збільшується при обраних значеннях поверхневого натягу. Для сумішей ХДДП – Твін-20 при n (Твіну-20) = 0,3 і 0,5 при зниженні поверхневого натягу абсолютні значення параметру β^{σ} збільшуються, а при n (Твіну) = 0,7 – зменшуються; для сумішей ДДСН – Твін-20 спостерігається протилежна залежність значень параметру β^{σ} від поверхневого натягу (табл. 5.4). Різниця в характері зміни параметру взаємодії β^{σ} при зміні поверхневого натягу пов'язана з різною будовою адсорбційних шарів, а саме, з відносним вмістом НПАР і щільністю упаковки молекул в шарах при зміні загальної концентрації розчинів сумішей ПАР [153, 287].

Аналіз отриманих результатів дозволяє припустити і підтвердити [173, 251], що при взаємодії ДДСН з Твінами відбувається зв'язування протиіонів (іонів натрію) оксиетильними ланцюгами молекул Твінів і перетворення останніх в

асоційовані КПАР. Аналогічна взаємодія, хоча і дещо слабша, спостерігається між оксиетильними ланцюгами молекул Твінів і піридинієвим кільцем ХДДП. Високі значення β^{σ} вказують на складний механізм утворення змішаних адсорбційних шарів, перш за все пов'язаний з дією електростатичних сил, водневих зв'язків, сил Ван-дер-Ваальса і гідрофобною взаємодією [102, 162, 166, 168, 251].

Таблиця 5.4

Основні адсорбційні параметри систем неіоногенна – іоногенна ПАР відповідно до підходу Рубіна–Розена

n (Твіну)	АПАР (КПАР) – НПАР							
	χ^{σ}	$-\beta^{\sigma}$	$C^{\sigma}_{\text{сум}} \cdot 10^5$, моль/дм^3	$\lvert \ln C_1^{\sigma} / C_2^{\sigma} \rvert$	χ^{σ}	$-\beta^{\sigma}$	$C^{\sigma}_{\text{сум}} \cdot 10^5$, моль/дм^3	$\lvert \ln C_1^{\sigma} / C_2^{\sigma} \rvert$
	ХДДП – Твін-20				ДДСН – Твін-20			
	σ = 48 мДж/м^2							
0,3	0,77	4,1	3,5	2,8	0,86	6,2	1,0	5,4
0,5	0,71	7,4	1,0	1,9	0,75	9,1	0,35	4,6
0,7	0,73	8,9	0,1	1,1	0,75	10,9	0,3	3,7
	σ = 51 мДж/м^2							
0,3	0,86	3,9	2,6	3,0	0,87	6,5	0,4	5,7
0,5	0,75	6,9	0,57	2,2	0,75	10,1	0,25	4,8
0,7	0,72	9,2	0,08	1,3	0,79	10,4	0,2	3,9

Проведені дослідження показали, що введення ДДСН або ХДДП в водні розчини Твінів позитивно впливає на процес поверхневого концентрування останніх, і знижує в 3-8 разів виніс рідини в пінну фракцію (за винятком суміші Твін-80 – ДДСН) (рис. 5.8 а, 5.9 – криві 3). Ступінь флотаційного вилучення

Твінів із бінарних розчинів з іоногенними ПАР, вже при невеликій кількості останніх (n (іоногенних ПАР) = 0,2), збільшується на 9-12%, незважаючи на високу ефективність їх вилучення з індивідуальних водних розчинів (рис. 5.8, 5.9 – криві 1).

При мольних співвідношеннях n (іоногені ПАР) : n (НПАР) – 0,8 : 0,2 і 0,5 : 0,5 ступінь флотаційного вилучення (α) для ДДСН в середньому підвищується на 17%, а для ХДДП на 10% порівняно з їх вилученням із індивідуальних розчинів. Однак при збільшенні вмісту Твінів в бінарному розчині (n (Твінів) = 0,8) ступінь вилучення ДДСН не змінюється, а ступінь вилучення ХДДП дещо зменшується (рис. 5.8, 5.9 – криві 2). Отже, Твіни, в області своїх низьких концентрацій, більшою мірою сприяють вилученню іоногенних ПАР із змішаних розчинів.

Слід зазначити, що підвищення ступеня флотаційного вилучення ДДСН і Твінів при їх спільному знаходженні в розчині було передбачено і аргументовано в результаті проведених досліджень бінарних розчинів ПАР різного складу (див. розділ 4), [285], де був виявлений синергетичний ефект при міцелоутворенні та адсорбції на межі поділу фаз розчин – повітря.

У досить широкому діапазоні мольних співвідношень компонентів суміші (n (Твіну) = 0,2-0,8) ступінь вилучення Твінів, 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}, β^{σ} – табл. 5.4).

Максимум флотаційного вилучення ДДСН і ХДДП (α = 91% і 80%) має місце при еквімолярному співвідношенні АПАР (КПАР) – НПАР, що відповідає найбільшому прояву синергетичного ефекту в процесі міцелоутворення та адсорбції на межі поділу фаз бінарний розчин ПАР – повітря і найвищим (за абсолютним) значенням параметру міжмолекулярної взаємодії (β^{σ}) (табл. 5.4).

Таким чином, 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 їх мольних співвідношеннях в розчині. Підтверджено можливість інтенсифікації

флотаційного вилучення ДДСН і ХДДП при їх спільному знаходженні в розчині з Твінами. Введення іоногенних ПАР в розчини НПАР позитивно впливає на процес поверхневого концентрування обох ПАР (в середньому ступінь флотаційного вилучення компонентів збільшується на 15% порівняно з їх вилученням із індивідуальних розчинів), та істотно знижується виніс рідини в пінну фракцію. Максимум поверхневого концентрування ПАР спостерігається при еквімолярному співвідношенні компонентів, де проявляється синергетична дія ПАР в процесі їх адсорбції на межі поділу фаз бінарний розчин – повітря.

Використаний колоїдно-хімічний підхід до опису процесу поверхневого концентрування ПАР із бінарних водних розчинів, дозволяє стверджувати, що поліпшення поверхневих властивостей іоногенних – неіоногенних сумішей ПАР та утворення змішаних асоціатів і змішаних адсорбційних шарів сприяє підвищенню ефективності процесу флотації.

5.2.2. Закономірності флотаційного вилучення Твінів, додецилсульфату натрію, хлориду додецилпіридинію із бінарних водних розчинів (вплив pH середовища, кінетика процесу)

Серед факторів, що впливають на флотаційне вилучення ПАР, значне місце полягає концентрації іонів водню (pH), оскільки технологічні водні розчини і стічні води різних підприємств, які містять ПАР, мають різні значення pH. З’ясувати характер цього впливу являється достатньо складною задачею.

Тому було проведено дослідження механізму взаємодії Твінів (Твін-20, Твін-40, Твін-80) з ДДСН або ХДДП в діапазоні значень pH середовища 2-12.

При вилученні досліджуваних ПАР із бінарних еквімолярних водних розчинів встановлено, що характер зміни ступеня флотаційного вилучення Твінів з бінарних водних розчинів з ДДСН або ХДДП (рис. 5.10 криві 1) аналогічний характеру зміни ступеня вилучення НПАР із індивідуальних водних розчинів від значень pH середовища (рис. 5.6 а). Це пов'язано з тим, що оксонієва форма існування НПАР в кислому середовищі [281] внаслідок її незначної кількості в

розчині, а також в результаті наявності в молекулах Твінів довгого вуглеводневого радикалу, не значно впливає на їх здатність адсорбуватися на поверхні спливаючих бульбашок повітря (поверхнева активність Твінів у всьому діапазоні pH середовища мало змінюється), а, отже, і на ступінь вилучення Твінів. Ступінь вилучення Твіну-20 і Твіну-80 із бінарних еквімолярних розчинів з ДДСН досягає 90-98% і 94-97% відповідно (рис. 5.10 а, б – криві 1).

ХДДП найкраще вилучається із бінарних водних розчинів з Твінами в сильно кислому (pH 2) і сильно лужному (pH 12) середовищах (рис. 5.10 в, г – криві 2). Значення pH середовища, оптимальні для флотаційного вилучення ХДДП як із сумішей з Твінами, так і з індивідуального розчину [288], збігаються. Мінімум його флотаційного вилучення спостерігається в інтервалі значень pH середовища 6-8 (рис. 5.10 в, г – криві 2). Ступінь переходу розчину в пінну фракцію для змішаних систем Твін – ХДДП дещо зменшується при зміщенні значень pH середовища в лужну область на 2-5% (рис. 5.10 в, г – криві 3).

Під час вилучення ДДСН (як сіль сильної основи і сильної кислоти не піддається гідролізу) із індивідуального водного розчину максимум флотаційного вилучення спостерігається в сильно кислому (pH 2) ($C_{12}H_{25}OSO_3H$) і лужному (pH 8-10) ($C_{12}H_{25}OSO_3^-$) середовищах (рис. 5.10 а, б – криві 3). Схожа картина відбувається і при вилученні ДДСН із еквімолярних бінарних водних розчинів з Твінами (рис. 5.10 а, б – криві 2), за виключенням невеликого зсуву значень мінімального флотаційного вилучення ДДСН із суміші з Твінами, порівняно з його вилученням із індивідуального розчину, в бік більш кислої області (pH 3-5). Крім того, в досить широкому діапазоні значень pH середовища ступінь флотаційного вилучення ДДСН із бінарних розчинів, порівняно з вилученням із індивідуального розчину, збільшується на ≈ 5-20%. Ступінь переходу розчину в піну бінарних систем Твін – ДДСН практично не залежить від зміни pH середовища (змінюється в межах значень похибки методу) (рис. 5.10 а, б – крива 4).

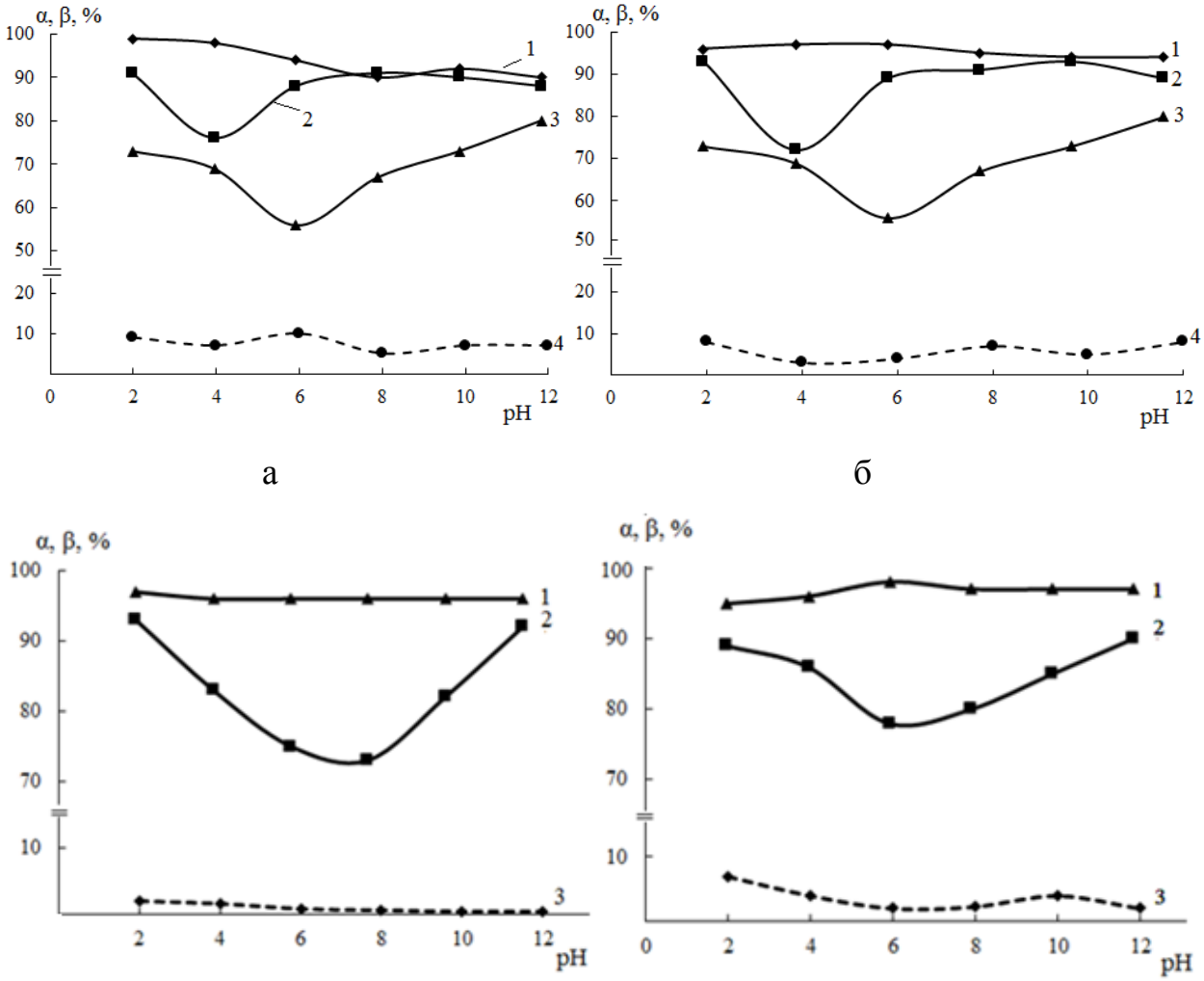


Рис. 5.10. Вплив pH середовища на ступінь (α) флотаційного вилучення з бінарних еквімолярних розчинів неіоногенних (1) та іоногенних ПАР (2), ДДСН із індивідуального розчину (а, б – 3) і ступінь переходу (β) бінарного розчину ПАР в піну (а, б – 4; в, г – 3): а – суміш Твін-20 – ДДСН; б – суміш Твін-80 – ДДСН; в – суміш Твін-40 – ХДДП; г – суміш Твін-80 – ХДДП

Такий характер залежності ступеня вилучення ДДСН із змішаних розчинів з Твінами, ймовірно, можна пояснити впливом концентрації іонів водню на величину *AMEC* ПАР [192]:

$$AMEC = \frac{\Delta G^0_{адс}}{\Delta G^0_{міц}}. \qquad (5.2)$$

Найбільшою флотаційною активністю володіють ПАР, *AMEC* яких дорівнює або близько до 1 [192]. При значенні pH середовища нижче 5

зменшується значення *AMEC* і процес адсорбції на межі поділу фаз розчин – повітря, який обумовлює піноутворення, а, отже, і флотаційне вилучення ДДСН, буде термодинамічно менш вигідний, ніж процес міцелоутворення, що утруднює піноутворення. В області значень pH 5-12 ступінь флотаційного вилучення практично постійний (тут *AMEC* близько до 1) [185, 187].

Розподілення суміші НПАР – АПАР між пінним продуктом та відповідною кількістю в об'ємі розчину після проведення процесу флотації визначали за допомогою коефіцієнта розподілення (K_p) згідно рівняння (1.23) [191].

В еквімолярних бінарних розчинах ПАР при будь-яких значеннях pH середовища в пінну фракцію переходить переважно та ПАР, яка має більшу поверхневу активність. У бінарному розчині Твін-20 – ДДСН в інтервалі значень pH 2-6 пінна фракція містить більше Твіну-20, ніж ДДСН, а в інтервалі значень pH 8-10 – ДДСН (табл. 5.5). При значенні pH 12 пінна фракція, що утворюється в процесі флотаційної обробки бінарних розчинів Твіну-20 і ДДСН з еквімолярним співвідношенням компонентів, містить однакову кількість Твіну-20 і ДДСН. Іншими словами, в останньому випадку флотаційна обробка бінарних розчинів призводить до утворення еквімолярної по ПАР пінної фракції, тому розділення Твіну і ДДСН не відбувається. У бінарних розчинах Твін-80 – ДДСН у всьому інтервалі значень pH середовища пінна фракція збагачена НПАР.

Змінюючи значення pH розчину, що містить Твіни (Твін-20, Твін-80) і ДДСН, можна досягти переважного вилучення одного з них – Твіну. Сказане підтверджує рис. 5.10 (а, б) і табл. 5.5, з яких можна зробити висновок, що, пінна фракція розчинів, що містять Твіни і ДДСН, наприклад, при pH 4, збагачена НПАР.

Проведені дослідження дозволили запропонувати механізм взаємодії досліджуваних ПАР, що мають різну природу при різних значеннях pH середовища. У випадку бінарних сумішей НПАР – АПАР, можна припустити, що в кислому середовищі вірогідна координація протонованого поліоксиетиленового ланцюга Твінів близько додецилсульфат-іона. В області нейтральних значень pH середовища протонізація поліоксиетиленового ланцюга мала і, відповідно,

виключена в лужному середовищі. Найбільш імовірний механізм взаємодії в нейтральному, слабколужному і лужному (pH 7-11) середовищах полягає в асоціації Твінами протиіонів АПАР – іонів натрію. Більш детально механізм взаємодії Твінів з ДДСН описано в розділі 4.

Таблиця 5.5

Вплив значень pH середовища на величину коефіцієнта розподілення (K_p) Твіну і ДДСН із їх бінарних розчинів

pH	K_p	
	Твін-20 – ДДСН	Твін-80 – ДДСН
2	5,1	1,5
4	7,9	6,6
6	1,1	2,4
8	0,5	1,9
10	0,7	1,4
12	1,0	3,0

Механізм взаємодії Твіну з ХДДП можна представити наступним чином: оксиетильні ланцюги молекули НПАР охоплюють, подібно краун-ефіру, іон додецилпіридинію за рахунок іон-дипольної (електростатичної) взаємодії і водневих зв'язків, а гідрофобні взаємодії вуглеводневих радикалів ПАР надають асоціату стійкості [162]. Як зазначалось вище, найбільш повне вилучення асоціату ХДДП – Твін спостерігається в сильнокислому середовищі за рахунок пригнічення процесу гідролізу, та в сильнолужному, де відбувається розщеплення піридинієвого кільця КПАР з утворенням слабко гідратованого третинного аміну [289], який добре піддається флотації [288].

При виборі оптимальних технологічних параметрів проведення флотації ПАР необхідно враховувати кінетику процесу [36, 87, 187]. Проведене формальне вивчення кінетики флотаційного вилучення Твінів, ДДСН, ХДДП з бінарних розчинів, показало, що при незначній зміні поверхневого натягу кінетика процесу описується рівнянням, аналогічним рівнянню хімічної реакції першого порядку:

$$ln(a-\alpha) = \ln a - Kt, \qquad (5.3)$$

де α – кількість ПАР (%), яка флотується за час t; a – максимальна (при даних умовах досліду) кількість ПАР (%), яка переходить в піну; K – константа швидкості процесу.

Таблиця 5.6

Значення констант швидкості процесу флотаційного вилучення Твінів, ДДСН, ХДДП із бінарних еквімолярних розчинів

ПАР/Суміш ПАР		K, хв$^{-1}$
Твін-20		0,36
ДДСН		0,13
ХДДП		0,17
Твін-20 – ДДСН	Твін-20	0,75
	ДДСН	0,48
Твін-40 – ДДСН	Твін-40	0,91
	ДДСН	0,47
Твін-80 – ДДСН	Твін-80	0,96
	ДДСН	0,60
Твін-40 – ХДДП	Твін-40	0,56
	ХДДП	0,21
Твін-80 – ХДДП	Твін-80	0,87
	ХДДП	0,52

Графічно визначені константи швидкості флотації Твінів, ДДСН, ХДДП із змішаних водних розчинів досить великі і залежать як від природи іоногенних ПАР, так і від будови Твінів (табл. 5.6). Час, необхідний для максимального вилучення Твінів і ДДСН із бінарних розчинів скорочується в порівнянні з індивідуальними розчинами (15 хв і 35 хв відповідно) і становить ≈ 3-5 хв, а для вилучення Твінів і ХДДП з їх бінарних розчинів – 5-10 хв.

Швидкість вилучення НПАР більше швидкості вилучення іоногенних ПАР як із індивідуальних, так і з бінарних розчинів. Швидкість вилучення ХДДП

незначно вища, ніж швидкість вилучення ДДСН з індивідуального розчину. Різниця існує і в швидкостях флотаційного вилучення ПАР одного типу (як катіонної, так і аніонної ПАР) із бінарного розчину з НПАР, що залежить від хімічної будови ПАР. Значення констант швидкості флотації збільшуються в ≈ 3,5-5 разів для ДДСН при вилученні з бінарних розчинів Твін – ДДСН порівняно з вилученням із індивідуального розчину; в ≈ 1,5-3 рази для ХДДП при вилученні КПАР із бінарних розчинів Твін – ХДДП.

Отже, вивчення колоїдної-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 pH середовища, катіонні і аніонні ПАР – в кислому і лужному середовищах, при концентрації розчинів, не більше 100 мг/дм^3. Змінюючи значення pH розчину, що містить Твіни і ДДСН (ХДДП) можна досягти переважного вилучення однієї з ПАР. Швидкість вилучення неіоногенних ПАР (Твіни) більше швидкості вилучення іоногенних ПАР (ДДСН, ХДДП) із індивідуальних та еквімолярних бінарних розчинів.

5.3. Вилучення Твінів, додецилсульфату натрію та хлориду додецилпіридинію із індивідуальних та бінарних водних розчинів методами сорбційної мікрофлотації та флотофлокуляції

Перспективним напрямком розвитку флотаційної технології очистки води від ПАР є поєднання адсорбції на твердому адсорбенті (носії) і флотації (флотосорбція), або флокуляції і флотації (флотофлокуляція). Аналіз літературних даних [45, 205, 290, 291] показує, що на теперішній час недостатньо вивченими залишаються закономірності вилучення ПАР різної природи як із індивідуальних, так і бінарних розчинів методами адсорбції, флотації, флокуляції та їх поєднанням. У зв'язку з цим виникає необхідність в подальшому дослідженні та розробці оптимальних умов процесу (склад розчину, природа і витрата реагенту,

значення pH середовища та ін.) для забезпечення максимально високого ступеня флотаційного вилучення ПАР різної природи.

В цій частині роботи представлені закономірності вилучення Твінів, ДДСН, ХДДП із їх індивідуальних та бінарних водних розчинів методами сорбційної мікрофлотації та флотофлокуляції.

В якості флотаційного носія застосовували парафін, який додавали до індивідуальних та бінарних розчинів ПАР (C^0 = 50 мг/дм^3) у вигляді 1% водної суспензії в кількості 0,20-2,5 см^3 на 25 см^3 розчину ПАР, а в якості флокулянтів – агар-агар і желатин (0,25-2,5 см^3 1% водного розчину на 25 см^3 розчину ПАР).

Введення парафіну збільшує ступінь вилучення Твіну-20 і Твіну-40 на 10%, Твіну-60 і Твіну-80 на 15% (витрата парафіну 0,5 мг на 1 мг ПАР), ДДСН – на 15% (витрата парафіну 0,5 мг на 1 мг ПАР) і ХДДП – на 20% (витрата парафіну 2 мг на 1 мг ПАР) із їх індивідуальних розчинів (рис. 5.11, 5.12).

Додавання парафіну (0,5 мг на 1 мг ПАР) до сумішей НПАР – АПАР підвищує вилучення Твінів на 5%, а у випадку сумішей НПАР – КПАР – ступінь вилучення Твінів незначно змінюється (для Твіну-20 становить 95-99%; для Твіну-40 – 96-99%; для Твіну-60 – 91-95%; для Твіну-80 – 94-98%) (рис. 5.11, 5.12 криві 1). Ступінь флотаційного вилучення іоногенних ПАР із бінарних розчинів з Твінами при використанні парафіну зростає на 10-15% для ДДСН (рис. 5.11 криві 2) і 8-17% для ХДДП (рис. 5.12 криві 3) (витрата парафіну 0,5 мг на 1 мг ПАР). При збільшенні кількості парафіну ступінь флотаційного вилучення іоногенних ПАР, як ДДСН так і ХДДП зменшується.

Введення в індивідуальні розчини Твінів і ДДСН парафіну не тільки підвищує ступінь вилучення останніх, але і скорочує об’єм розчину, який переходить в пінну фракцію, на 3-5% (рис. 5.11 криві 6, 7). Це обумовлено тим, що введення в розчини ПАР парафіну збільшує швидкість синерезису піни. Однак, додавання парафіну в бінарні розчини як Твін – ДДСН, так і Твін – ХДДП, практично не впливає на ступінь переходу розчину в піну (рис. 5.11 криві 5, 5.12 криві 7).

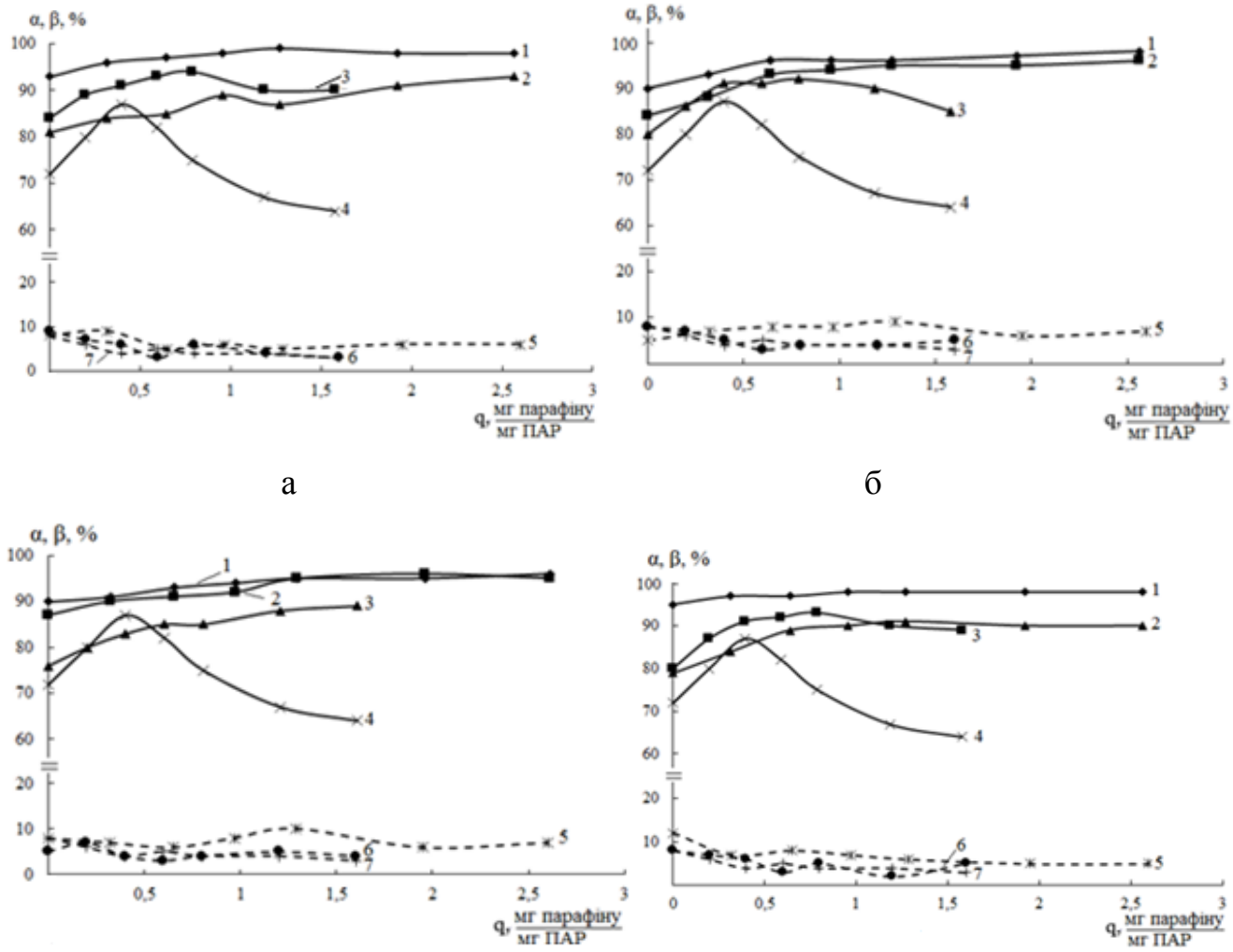


Рис. 5.11. Вплив витрати (q) парафіну на ступінь (α) флотосорбційного вилучення Твіну (3 і 1) і ДДСН (4 і 2), відповідно, із індивідуальних і бінарних еквімолярних розчинів і ступінь переходу розчину (β) в піну Твіну (6) і ДДСН (7) із індивідуальних і бінарних (5) еквімолярних розчинів (а – суміш Твін-20 – ДДСН; б – суміш Твін-40 – ДДСН; в – суміш Твін-60 – ДДСН; г – суміш Твін-80 – ДДСН). Значення pH розчину 6.

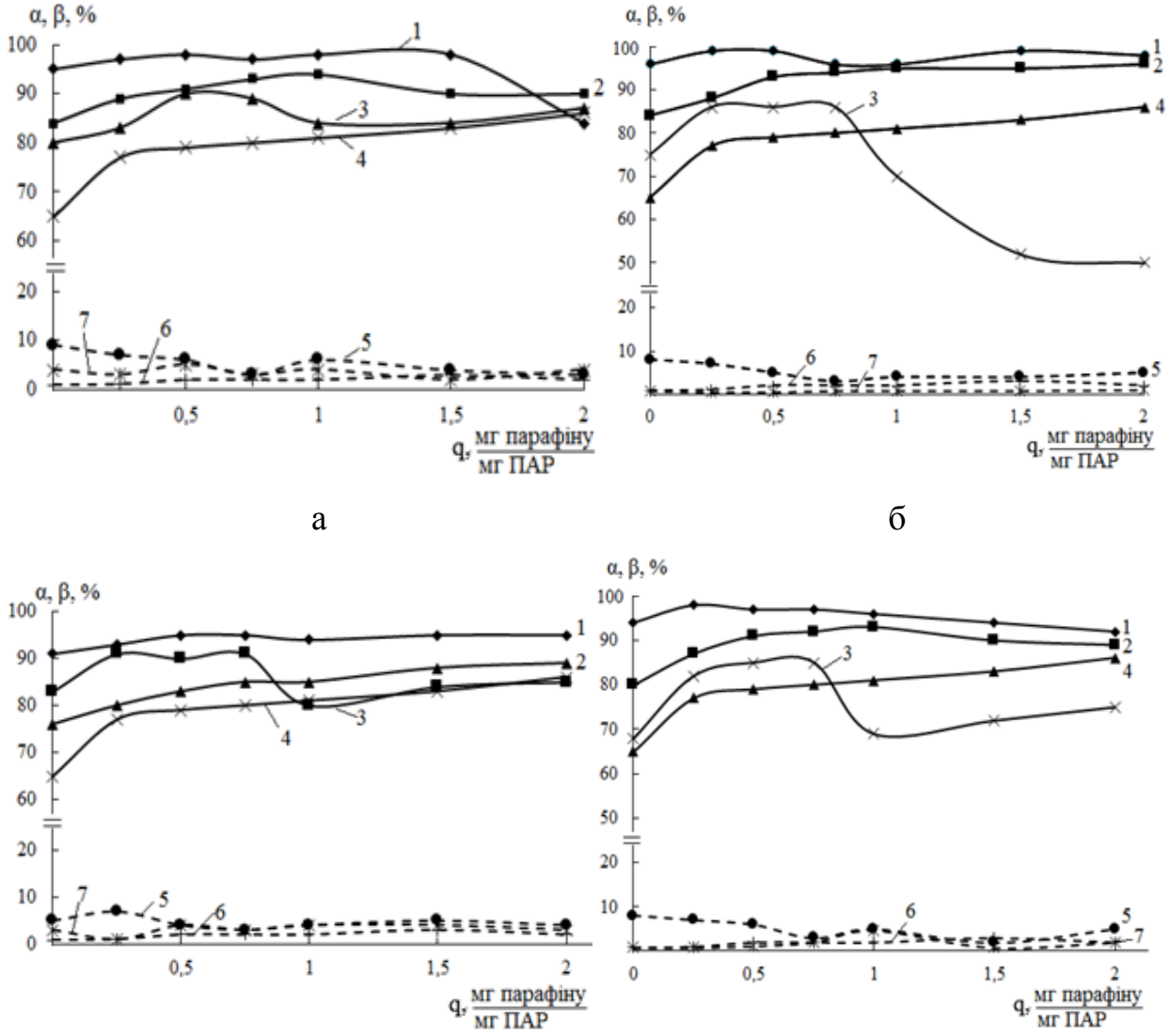


Рис. 5.12. Вплив витрати (q) парафіну на ступінь (α) флотосорбційного вилучення Твіну (2 і 1) і ХДДП (4 і 3), відповідно, із індивідуальних і бінарних еквімолярних розчинів і ступінь переходу розчину (β) в піну Твіну (5) і ХДДП (6) із індивідуальних і бінарних (7) еквімолярних розчинів (а – суміш Твін-20-ХДДП; б – суміш Твін-40 – ХДДП; в – суміш Твін-60 – ХДДП; г – суміш Твін-80 – ХДДП). Значення pH розчину 6.

Додавання до бінарних розчинів досліджуваних ПАР навіть невеликих добавок парафіну призводить до зростання швидкості процесу флотаційного вилучення ПАР із бінарних розчинів – константа швидкості збільшується в 1,6 разів для ДДСН, в 1,3 рази для Твіну-20 і в 2,5 разів для ХДДП, в 1,6 разів для Твіну-40 (табл. 5.6, 5.7).

Таблиця 5.7

Значення констант швидкості процесу флотосорбційного вилучення ПАР із бінарних еквімолярних водних розчинів

	Суміш Твін-20 – ДДСН (q (парафіну) = 0,5 мг на 1 мг ПАР)		Суміш Твін-40 – ХДДП (q (парафіну) = 0,75 мг на 1 мг ПАР)	
	Твін-20	ДДСН	Твін-40	ХДДП
K, хв$^{-1}$	0,94	0,78	0,87	0,52

Отже, проведення процесу вилучення досліджувальних ПАР у режимі флотосорбції показало, що використання парафіну в якості флотаційного носія дозволяє не тільки досягти найбільшого концентрування ПАР в піні, скоротити об'єм розчину, що переходить в пінну фракцію (у випадку індивідуальних неіоногенних (Твінів) і аніонної (ДДСН) ПАР), а й збільшити швидкість флотації.

Використання в якості флотаційного реагенту агар-агару дозволило провести процес вилучення досліджуваних ПАР в режимі флотофлокуляції. Експериментально встановлено, що оптимальна кількість агар-агару, необхідна для максимального флотаційного вилучення Твінів і ДДСН як з індивідуальних, так і бінарних водних розчинів, становить 3 мг на 1 мг ПАР. Збільшення витрати реагенту практично не змінює ступінь флотаційного вилучення ПАР. При введенні агар-агару (в оптимальній кількості) в бінарні еквімолярні розчини ПАР ступінь флотаційного вилучення Твіну-20 і ДДСН зростає на 12% і 23% відповідно (рис. 5.13 криві 1, 3). Ступінь переходу індивідуальних розчинів ПАР в піну підвищується зі збільшенням витрат агар-агару з 3 мг до 12,5 мг на 1 мг ПАР – в 2,5 рази (рис. 5.13 криві 5, 6), а для бінарного розчину ПАР – навпаки трохи зменшується (рис. 5.13 крива 7).

Згідно з нашими дослідженнями флотофлокуляційне вилучення неіоногенних та іоногенних ПАР за допомогою агар-агару з бінарних водних розчинів залежить від складу розчину.

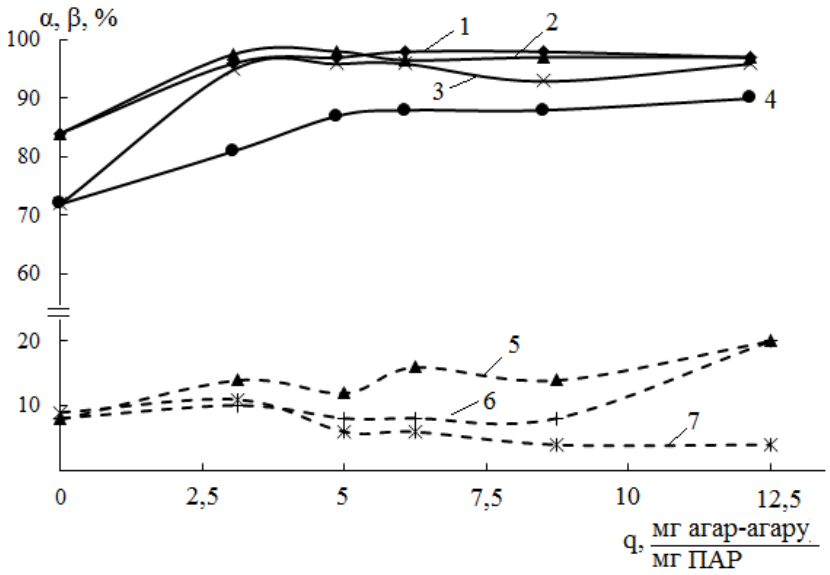


Рис. 5.13. Вплив витрати (q) агар-агару на ступінь (α) флотофлокуляційного вилучення Твіну-20 (2 і 1) і ДДСН (4 і 3) із індивідуальних та бінарних еквімолярних розчинів відповідно, і ступінь переходу розчину в піну (β) Твіну-20 (5), ДДСН (6) із індивідуальних та бінарних (7) еквімолярних розчинів. Значення pH розчину 6.

Невелика кількість ДДСН в бінарному розчині дещо підвищує ступінь вилучення Твінів або технічного препарату ОС-20 при флотофлокуляції з використанням агар-агару (рис. 5.14, 5.15 криві 1). При збільшенні вмісту в розчині ДДСН (до n = 0,8) ступінь флотаційного вилучення практично не змінюється для Твіну-20 і Твіну-40, а для Твіну-60, Твіну-80 і ОС-20 зменшується на ~5%.

При n (НПАР) ≤ 0,5 в бінарних розчинах ступінь флотаційного вилучення ДДСН в присутності агар-агару підвищується на ~15% (рис. 5.14, 5.15 криві 2). При подальшому збільшенні вмісту НПАР в бінарних водних розчинах спостерігається деяке зниження ступеня флотаційного вилучення ДДСН на ~ 5% для сумішей з Твінами, а для суміші ОС-20 – ДДСН зменшення α суттєвіше (на 13%), однак, не знижується нижче α (ДДСН) із індивідуального розчину. Це явище, ймовірно, пов'язано зі стеричними труднощами і конкуренцією утворених змішаних агрегатів ПАР різної природи на межах поділу фаз бінарний розчин ПАР – повітря і бінарний розчин ПАР – агар-агар.

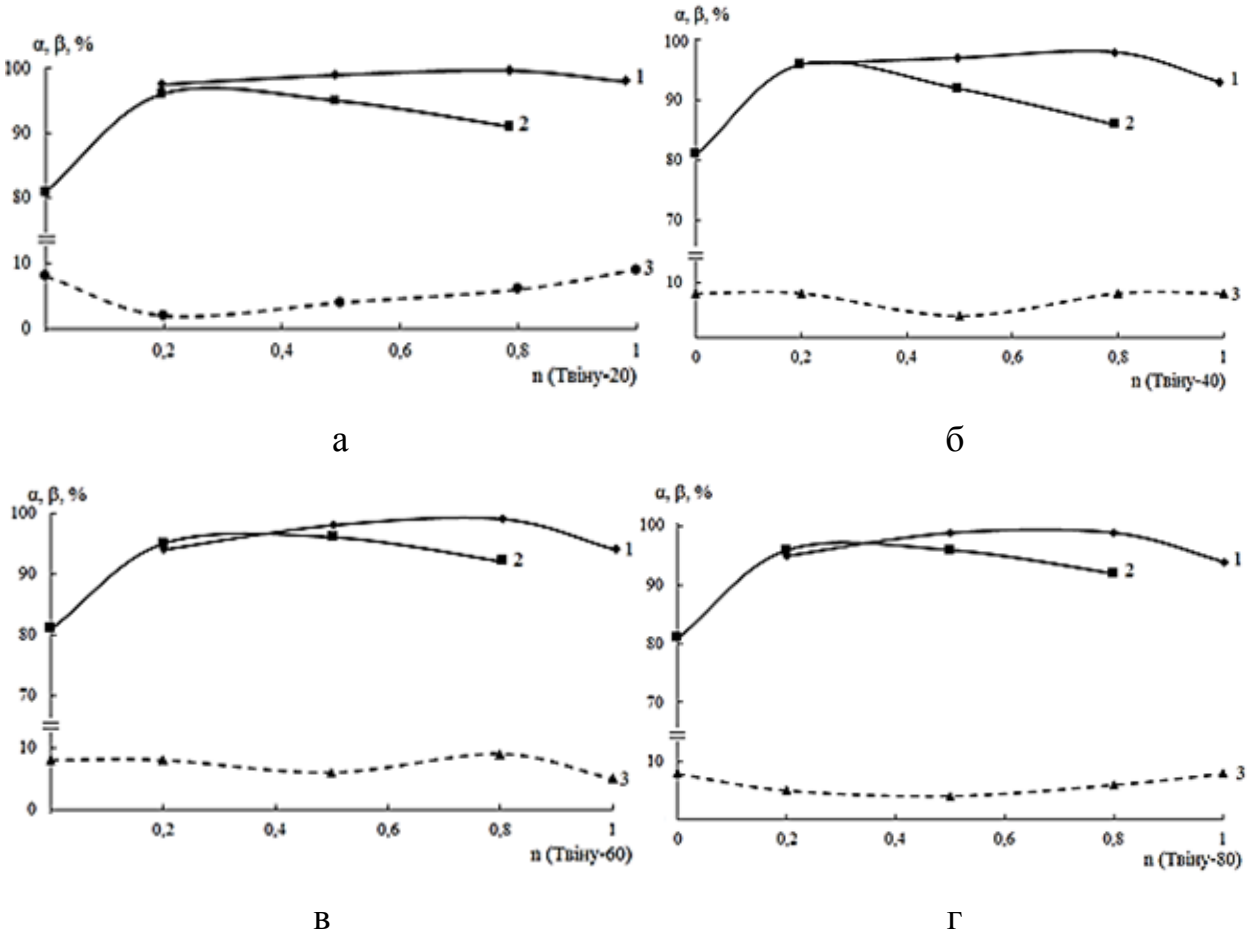


Рис. 5.14. Вплив складу розчину (n (Твіну)) на ступінь (α) флотофлокуляційного вилучення Твінів (1), ДДСН (2) і ступінь переходу бінарного розчину ПАР (β) в піну (3) в присутності агар-агару (3 мг на 1 мг ПАР), (а – суміш Твін-20 – ДДСН; б – суміш Твін-40 – ДДСН; в – суміш Твін-60 – ДДСН; г – суміш Твін-80 – ДДСН). Значення pH розчину 6.

Ступінь переходу розчину в піну також залежить від складу бінарного водного розчину при флотофлокуляції досліджуваних ПАР з використанням агар-агару. При флотаційному вилученні Твінів ступінь переходу розчину в піну мінімальна (~ 4-6%) при еквімолярному співвідношенні компонентів в бінарному розчині (рис. 5.14 криві 3). При флотаційному вилученні технічної НПАР – ОС-20 із бінарних водних розчинів з ДДСН зменшення кількості пінного продукту на 9% відбувається тільки при мольному співвідношенні компонентів ОС-20 : ДДСН – 0,2 : 0,8 (рис. 5.15 крива 3).

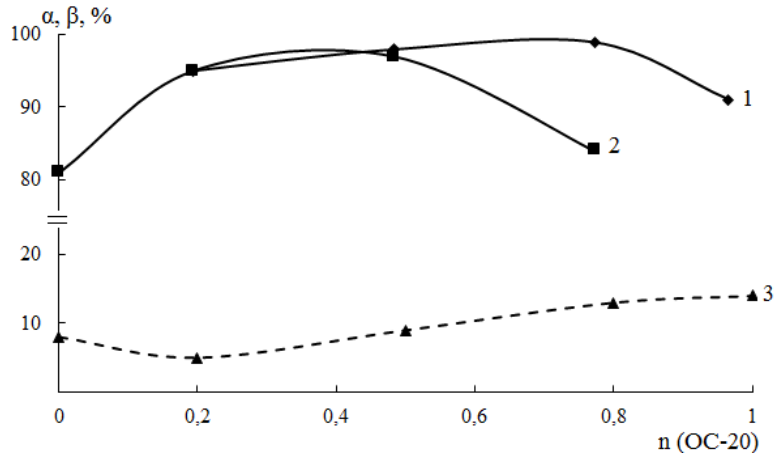


Рис. 5.15. Вплив складу розчину (n (ОС-20)) на ступінь (α) флотофлокуляційного вилучення ОС-20 (1), ДДСН (2) і ступінь переходу бінарного розчину ПАР (β) в піну (3) в присутності агар-агару (3 мг на 1 мг ПАР). Значення pH розчину 6.

На прикладі змішаної системи Твін-20 – ДДСН показана залежність ступеня вилучення і ступеня переходу розчину в піну досліджуваних ПАР від зміни значень pH середовища (рис. 5.16). Максимальний ступінь флотаційного вилучення Твіну-20 і ДДСН (98% і 95% відповідно) з бінарних еквімолярних водних розчинів спостерігається в кислому середовищі. Тут молекула агар-агару дещо змінює конформацію внаслідок слабкого кислотного гідролізу агар-агару за глікозидним зв'язком, що призводить до розщеплення молекули на α- і β-галактопіранозу [292]. Це полегшує її взаємодію зі змішаними міцелами, молекулами Твіну-20 і ДДСН.

У нейтральному та лужному середовищах ступінь флотаційного вилучення Твіну-20 істотно не змінюється, а ДДСН – знижується, що може бути пов'язано з конкурентною взаємодією поверхнево-активних іонів $C_{12}H_{25}OSO_3^-$ і надлишку гідроксид-іонів (OH^-) з функціональними групами в молекулі агар-агару при утворенні водневих зв'язків.

Раніше було встановлено, що при флотаційному вилученні Твіну-20 і ДДСН із бінарних еквімолярних розчинів в інтервалі значень pH середовища 6-12 пінна фракція більше збагачена ДДСН (табл. 5.5). Це пояснює спостережуване зниження ступеня переходу розчину в піну (до 3%) при зменшенні ступеня

флотаційного вилучення ДДСН із бінарних водних розчинів з Твіном-20 в лужному середовищі в присутності агар-агару (рис. 5.16 крива 3).

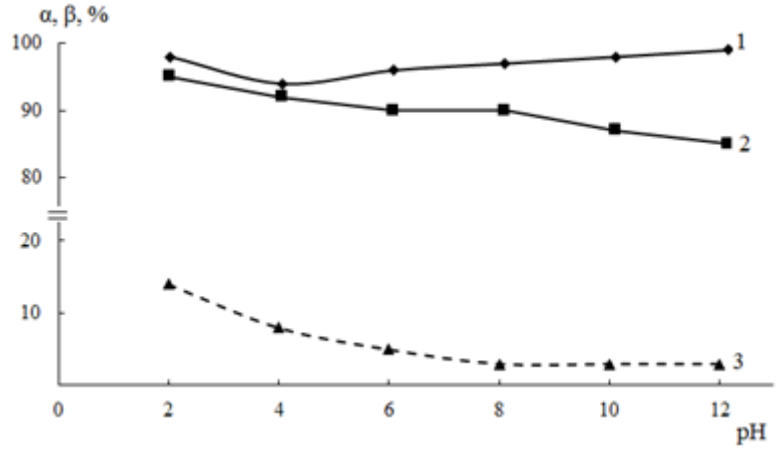


Рис. 5.16. Вплив pH середовища на ступінь (α) флотофлокуляційного вилучення Твіну-20 (1), ДДСН (2) і ступінь переходу бінарного еквімолярного розчину (β) в піну (3) в присутності агар-агару (3 мг на 1 мг ПАР)

При флотофлокуляційному вилученні ХДДП і Твінів із застосовуванням желатину, ступінь вилучення як НПАР, так і КПАР із індивідуального розчину зростає на 10 і 25% відповідно (витрата желатину 2 мг на 1 мг ПАР) (рис. 5.17 криві 2 і 3 відповідно); у випадку бінарних еквімолярних розчинів – ступінь вилучення ХДДП дещо знижується, а Твіну-20 – істотно не змінюється (рис. 5.17 криві 4 і 1 відповідно). Зменшення ефективності вилучення ХДДП із бінарного розчину з Твіном-20 у присутності реагенту, вірогідно, пов’язане із стеричними труднощами при утворенні асоціату з макромолекулами желатину і досить великими молекулами НПАР та конкуренцію між компонентами суміші за поверхню поділу розчин – повітря. Додавання желатину як в індивідуальні, так і в бінарні розчини Твіну-20 і ХДДП, мало впливає на об’єм розчину, який переходить в пінну фракцію (рис. 5.17 криві 5-7). Оптимальна кількість желатину, необхідна для максимального флотофлокуляційного вилучення Твіну-20 і ХДДП із їх індивідуальних розчинів становить 0,5 і 0,75 мг на 1 мг ПАР відповідно, а з бінарних розчинів – 1,5 мг на 1 мг ПАР.

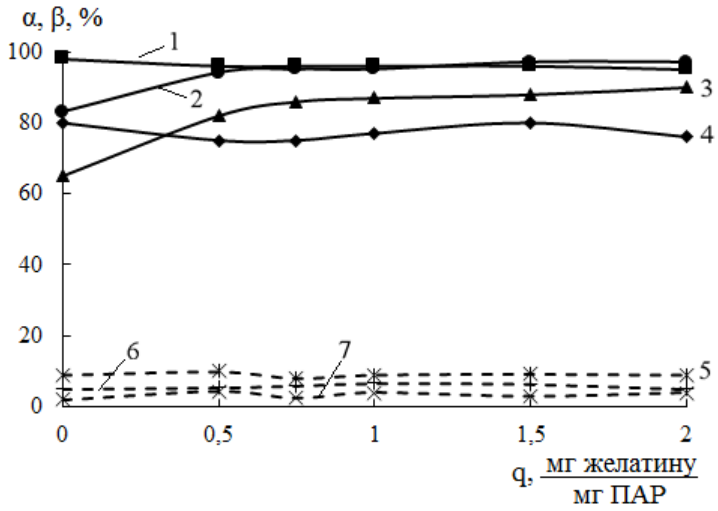


Рис. 5.17. Вплив витрати (q) желатину на ступінь (α) флотофлокуляційного вилучення Твіну-20 (2, 1) і ХДДП (3, 4) із індивідуальних і бінарних розчинів, відповідно, та ступінь переходу розчину (β) в піну Твіну-20 (5) і ХДДП (7) із індивідуальних і бінарних (6) розчинів. Значення pH розчину 6.

Механізм флотофлокуляції досліджуваних ПАР аналогічний механізму гравітаційній коагуляції [291]. Взаємодія желатину з іонами, молекулами або асоціатами ПАР відбувається за рахунок сил Ван-дер-Ваальса з утворенням між ними полімерних містків, формуванні пластівців і прилипанні вільних сегментів макромолекул желатину до бульбашок повітря. Утворений флотоагрегат має мозаїчну тривимірну структуру і в ньому кожна макромолекула пов'язана з декількома бульбашками, а кожна бульбашка газу – з декількома макромолекулами. Щільність флотоагрегатів менша щільності води, тому вони спливають, утворюючи на поверхні флотаційну піну. Під час спливання відбувається захоплення великими флотоагрегатами вільних іонів, молекул, асоціатів ПАР і дрібних флотоагрегатів.

Порівняння флотосорбційного (реагент – парафін) і флотофлокуляційного (реагент – желатин) методів вилучення ПАР (табл. 5.8, 5.9) показало: ступінь вилучення Твіну-20 з його індивідуального розчину збільшується на 5% і 10% при використанні парафіну і желатину відповідно, із бінарного з ХДДП – введення обох реагентів не впливає на ступінь вилучення НПАР; ступінь вилучення ХДДП із його індивідуального розчину при введенні парафіну збільшується на 5%, при

введенні желатину – на 25%, а з бінарного – добавки желатину не впливають на ступінь вилучення, а введення парафіну дещо збільшує вилучення ХДДП (на 5%).

Таблиця 5.8

Порівняльна характеристика впливу парафіну і желатину на ступінь вилучення Твіну-20 і ХДДП із індивідуальних розчинів

$q_{реагенту}$, мг на 1 мг ПАР	Ступінь вилучення (α, %) ХДДП при додаванні		Ступінь вилучення (α, %) Твіну-20 при додаванні	
	парафіну	желатину	парафіну	желатину
0	65	65	85	85
0,5	70	90	90	95

Таблиця 5.9

Порівняльна характеристика впливу парафіну і желатину на вилучення Твіну-20 і ХДДП із бінарного еквімолярного розчину

$q_{реагенту}$, мг на 1 мг ПАР	Ступінь вилучення (α, %) ХДДП при додаванні		Ступінь вилучення (α, %) Твіну-20 при додаванні	
	парафіну	желатину	парафіну	желатину
0	80	80	97	97
0,5	85	80	98	96

Таким чином, відповідно наших досліджень, вимогам, які пред’являються до реагентів при флотофлокуляції, задовольняють обидва застосовані реагенти. Однак, агар-агар краще використовувати при вилученні неіоногенних (Твінів: Твін-20, Твін-40, Твін-60, Твін-80), технічних препаратів (ОС-20) і аніонних (ДДСН) ПАР із їх бінарних водних розчинів різного складу; а желатин – при вилученні катіонних (ХДДП) ПАР із індивідуальних розчинів та неіоногенних (Твін-20) ПАР із індивідуальних і бінарних розчинів сумішей з катіонними (ХДДП) ПАР.

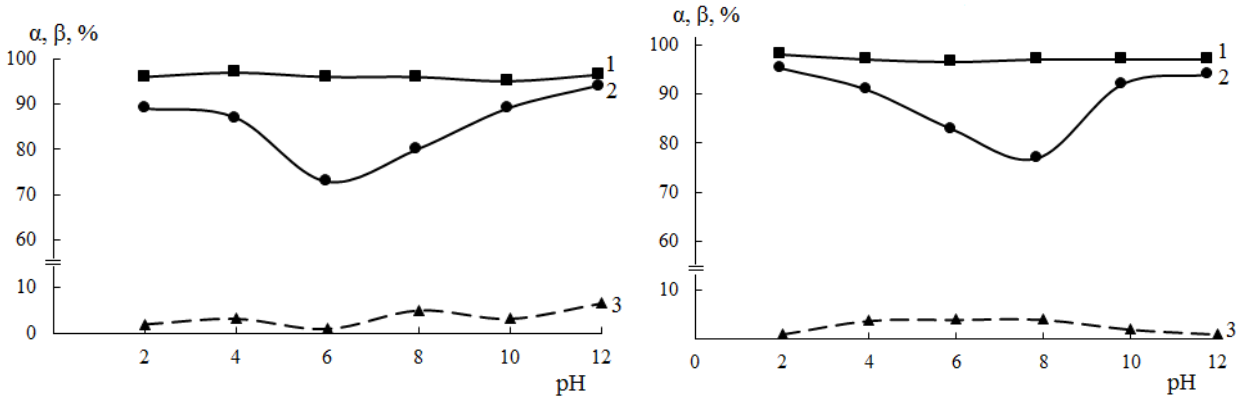
5.4. Вилучення Твінів і додецилсульфату натрію із їх бінарних водних розчинів в присутності високомолекулярних реагентів (полівініловий спирт і поліакриламід) методом флотації

Внаслідок зростаючої тенденції використання змішаних систем ПАР/ПАР і ПАР/високомолекулярна сполука (ВМС) в багатьох виробничих процесах (для забезпечення стабільності, реологічних та інших специфічних експлуатаційних властивостей композиційних продуктів) виникають певні труднощі в процесі очистки води від ПАР та значно погіршується стан водних об'єктів [11, 12, 293]. На сьогоднішній час відкритим залишається питання щодо впливу кількості ВМС на поверхневі властивості водних розчинів ПАР, що є необхідним для прогнозування ефективного вилучення ПАР із розбавлених водних розчинів методами, лімітуючою стадією яких є адсорбція. До числа таких методів відносяться флокуляція [208, 291] і флотація [180, 186, 187, 196].

Мета даної частини роботи полягала у вивченні закономірностей вилучення Твінів (Твін-40, Твін-80) і ДДСН із їх змішаних водних розчинів в присутності високомолекулярних реагентів (ВМР) методами флотації та флотофлокуляції.

В якості ВМС використовували неіоногенну сполуку – полівініловий спирт (ПВС) і флокулянт катіонного типу – поліакриламід (ПАА), які додавали у вигляді 0,15-1,0% водного розчину в кількості 0,5-2,0 $см^3$ на 25-50 $см^3$ змішаного розчину ПАР.

Експериментальні дослідження впливу pH середовища на процес флотаційного вилучення Твіну-40, Твіну-80 і ДДСН із змішаних еквімолярних розчинів в присутності ПВС, показали, що НПАР не є чутливими до зміни кислотності середовища (рис. 5.18 криві 1). Їх поверхнева активність зі зміною значення pH розчину змінюється несуттєво. Ступінь флотаційного вилучення Твінів із змішаних розчинів з ДДСН в присутності ПВС досягає 98-99% (це на ~ 5-7% вище, ніж у відсутності ПВС (рис. 5.10, а і б – криві 1)) і стабільно висока в усьому інтервалі значень pH середовища.



а б

Рис. 5.18. Вплив pH середовища на ступінь (α) флотаційного вилучення: Твінів (1), ДДСН (2) із їх змішаних еквімолярних розчинів, які містять ПВС (2 мг на 1 мг ПАР), та ступінь переходу розчину (β) в піну (3) (а: суміш Твін-40 – ДДСН, б: суміш Твін-80 – ДДСН)

Характер зміни ступеня флотаційного вилучення ДДСН в присутності ПВС (рис. 5.18 криві 2) аналогічний характеру зміни ступеня його вилучення із змішаних водних розчинів з Твінами в залежності від значень pH середовища (рис. 5.10, а і б – криві 3). Отож, максимум флотаційного вилучення ДДСН із змішаних водних розчинів з Твінами в присутності ПВС спостерігається в кислому (pH 2-4) і лужному (pH 10-12) середовищах (рис. 5.18 криві 2), збігаючись з областю найбільшої поверхневої активності АПАР. Останнє обумовлено тим, що адсорбція колоїдних частинок на поверхні бульбашок повітря носить зазвичай необоротний характер (внаслідок поверхневої або ламінарної коагуляції колоїдних частинок), а адсорбція частинок молекулярного ступеня дисперсності протікає, як правило, зворотно. Мінімум флотаційного вилучення для ДДСН спостерігається в інтервалі значень pH середовища 6-8 (рис. 5.18 криві 2).

В цих умовах зменшується і час, необхідний для вилучення досліджуваних ПАР, а утворена піна містить невелику кількість рідини.

У випадку суміші Твін-80 – ДДСН додавання ПВС призводить до деякого зменшення (на 2-5%) ступеня переходу розчину в пінну фракцію при зміщенні

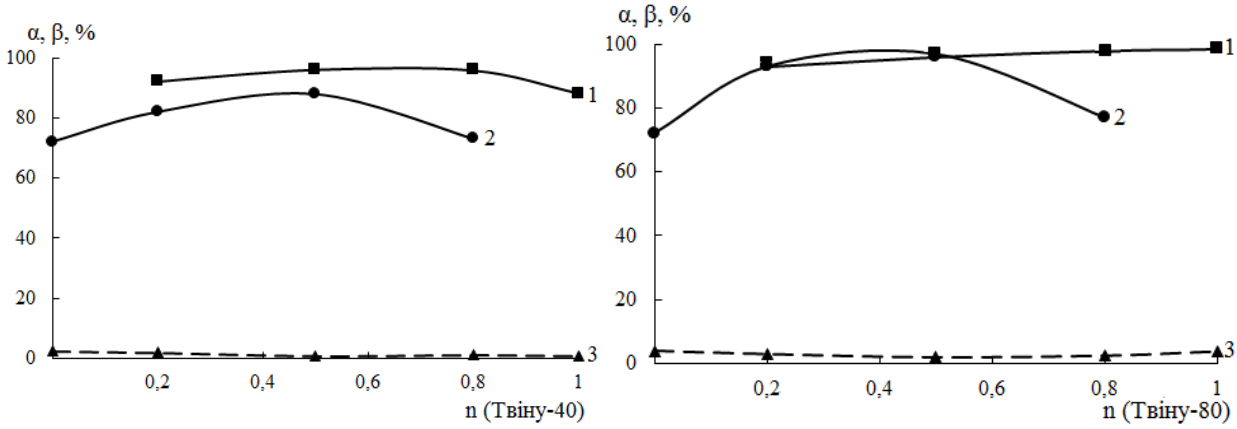
значень pH середовища в лужну область (рис. 5.18 б – криві 3), а для суміші Твін-40 – ДДСН подібного явища не спостерігається.

Введення в розчини невеликої кількості ПВС (2 мг на 1 мг ПАР), коли він є реагентом – добавкою, а не флокулянтом, призводить до незначних структурних змін утворених асоціатів, що, в свою чергу, зумовлює незначні зміни колоїдно-хімічних властивостей останніх. Отже, це істотно не впливає і на вилучення Твінів і ДДСН із їх змішаних розчинів (хоча ступінь вилучення дещо збільшується, досягаючи 98-99%).

При додаванні ПВС в змішані розчини НПАР з невеликим вмістом АПАР, ефективність вилучення Твіну-40 зростає (α збільшується на 8%), а для Твіну-80 – залишається незмінною (рис. 5.19 криві 1). Подальша зміна складу змішаного розчину в бік збільшення вмісту ДДСН призводить до незначного погіршення ефективності процесу флотаційної обробки розчину: ступінь вилучення Твінів знижується на ~ 3-5%. Ступінь переходу розчину в піну залишається практично незмінною при всіх мольних співвідношеннях компонентів розчину (рис. 5.19 криві 3). У відсутності ж ПВС картина дещо інакша (рис. 5.8 б – криві 3). НПАР (Твін-40, Твін-80) в більшій мірі сприяють вилученню ДДСН із їх змішаних розчинів, які містять ПВС. Ступінь флотаційного вилучення ДДСН навіть при співвідношеннях ПАР – n (Твін) : n (ДДСН) = 0,2 : 0,8 збільшується на 10-20%, а при n (Твін) : n (ДДСН) = 0,5 : 0,5 досягає максимуму (~ 96%) (рис. 5.19 криві 2). Однак в пінну фракцію повніше переходять Твіни, які мають більшу поверхневу активність.

Про повну сумісність компонентів при всіх мольних співвідношеннях ПАР в розчині свідчить характер залежності ступеня флотаційного вилучення ПАР від складу змішаних розчинів Твін – ДДСН в присутності ПВС (рис. 5.19 криві 1, 2). З огляду на той факт, що в діапазоні мольних співвідношень досліджуваних ПАР – n (Твін) : n (ДДСН) = 0,2 : 0,8; 0,5 : 0,5, ступінь їх флотаційного вилучення із змішаних розчинів, які містять ПВС, мало змінюється (α збільшується на ~ 4-7%), можна стверджувати, що в таких розчинах утворюються змішані агрегати

(міцели) постійного складу, які відрізняються від складу розчину [285]. Виняток становлять суміші з великим вмістом НПАР в розчині (n (Твіну) = 0,8).



а б

Рис. 5.19. Вплив складу змішаного розчину Твін – ДДСН, який містить ПВС (2 мг на 1 мг ПАР), на: ступінь (α) флотаційного вилучення Твіну (1), ДДСН (2); ступінь переходу розчину (β) в піну (3) (а: суміш Твін-40 – ДДСН, б: суміш Твін-80 – ДДСН). Значення pH розчину 6.

Можливість підвищення ефективності флотаційного вилучення Твінів і ДДСН зі змішаних еквімолярних розчинів була показана при проведенні процесу в режимі флотофлокуляції у присутності флокулянту, що найчастіше використовується (ПАА у катіонній формі). Проведення процесу зводиться до попереднього зв'язування ПАР частинками флокулянту шляхом адсорбції та подальшої флотації утворених флокул ПАР-ПАА.

При введенні ПАА в еквімолярні змішані розчини Твін – ДДСН ступінь вилучення НПАР ледь змінюється, а для ДДСН – зростає на 5% (рис. 5.20 криві 1 і 2 відповідно). Однак на об’єм розчину, який переходить в пінну фракцію, присутність ПАА суттєво впливає. Так, при додаванні ПАА в кількості 6-15 мг на 1 мг ПАР ступінь переходу розчину в піну зростає (рис. 5.20 крива 3). Оптимальна кількість ПАА, необхідна для максимального флотаційного вилучення Твіну-40, Твіну-80 і ДДСН, становить 8 мг на 1 мг ПАР.

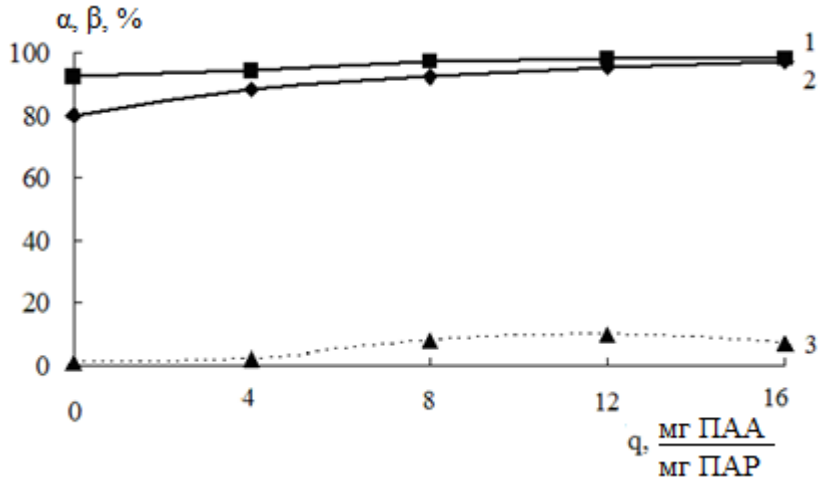


Рис. 5.20. Вплив витрати (q) ПАА на ступінь (α) флотаційного вилучення Твіну-80 (1) і ДДСН (2) із їх еквімолярних змішаних розчинів і ступінь переходу розчину (β) в піну (3). Значення pH розчину 6.

Кінетика процесу флотації досліджуваних ПАР як в присутності, так і у відсутності ВМС (табл. 5.6) описується рівнянням, аналогічним рівнянню хімічної реакції I порядку (рівн. 5.3). Час флотаційної обробки змішаних водних розчинів Твін – ДДСН, необхідний для максимально можливого їх вилучення, в присутності ВМС (ПВС і ПАА) становить ~ 5-7 хв. Тривалість процесу флотації розчинів Твін – ДДСН різного складу не перевищує 15 хв.

Значення констант швидкості процесу вилучення Твінів і ДДСН із змішаних водних розчинів, які містять ПВС і ПАА, залежать від природи ПАР і типу ВМС. Так, при додаванні неіоногенної сполуки – ПВС в розчини ПАР, значення константи швидкості (*K*) вилучення ДДСН і Твіну-40 зростають в 2,5 і 1,5 рази, відповідно, а в разі Твіну-80 – практично не змінюються (табл. 5.10). Присутність флокулянту катіонного типу – ПАА в змішаних розчинах досліджуваних ПАР, навпаки, призводить до істотного збільшення швидкості процесу флотації Твінів – значення константи швидкості їх вилучення зростає в 1,9 разів, а для ДДСН збільшення константи незначне.

Таблиця 5.10

Значення константи швидкості процесу флотаційного вилучення ДДСН і Твінів із їх змішаних еквімолярних водних розчинів в присутності ПВС і ПАА

Тип суміші	ПАР	K, хв$^{-1}$
Суміш ДДСН – Твін-40	ДДСН	0,50
	Твін-40	0,75
Суміш ДДСН – Твін-40 + ПВС	ДДСН	1,21
	Тівн-40	1,15
Суміш ДДСН – Твін-40 + ПАА	ДДСН	0,66
	Твін-40	1,40
Суміш ДДСН – Твін-80	ДДСН	0,50
	Твін-80	0,71
Суміш ДДСН – Твін-80 + ПВС	ДДСН	1,24
	Твін-80	0,74
Суміш ДДСН – Твін-80 + ПАА	ДДСН	0,54
	Твін-80	1,31

Таким чином, встановлені колоїдно- і фізико-хімічні закономірності вилучення АПАР – ДДСН і НПАР – Твінів (Твін-40, Твін-80) із їх змішаних водних розчинів, що містять ВМС (ПВС і ПАА) методом флотації. Показано, що для оптимального вилучення Твінів зі змішаних водних розчинів з ДДСН, що містять ПВС, підходять всі досліджувані співвідношення компонентів, а для ДДСН рекомендованими є наступні – Твін : ДДСН : ПВС = 0,5 : 0,5 : 1; 0,2 : 0,8 : 1. Оптимальна кількість ПАА, необхідна для максимального флотаційного вилучення Твінів і ДДСН зі змішаних розчинів, становить 8 мг на 1 мг ПАР. Встановлено, що Твіни не чутливі до зміни pH середовища: ступінь їх флотаційного вилучення залишається постійним у всьому діапазоні pH розчину. ДДСН краще вилучається з кислого (85%) і лужного (95%) середовища. Показана

можливість вибіркового збільшення швидкості процесу флотаційного вилучення ДДСН і Твінів в залежності від природи застосованих ВМС і природи ПАР.

5.5. Вплив низькомолекулярних спиртів на флотаційне вилучення Твінів та додецилсульфату натрію із бінарних водних розчинів різного складу

Зацікавленість в дослідженнях сумішей двох чи більше ПАР, які в водних розчинах проявляють різну поверхневу активність, обумовлена можливістю завдяки використанню таких систем задавати та регулювати фізико-хімічні властивості бажаного кінцевого продукту, що важливо в багатьох технологічних процесах. Доступні літературні джерела [257, 258, 260] здебільшого містять інформацію лише щодо впливу допоміжних речовин на адсорбційні та реологічні характеристики водних розчинів сумішей ПАР. Однак цікавими та актуальними є дослідження процесів очистки води флотаційним методом при сумісному знаходженні в них різної природи ПАР та низькомолекулярних спиртів.

Ця частина роботи присвячена встановленню закономірностей флотаційного вилучення Твінів (Твіну-20, Твіну-40, Твіну-60, Твіну-80) із індивідуальних та змішаних водних розчинів з ДДСН у присутності низькомолекулярних спиртів (етилового та ізопропілового). Концентрація змішаних бінарних розчинів Твінів і ДДСН, які підлягали флотаційній обробці, становила 50 мг/дм^3, а $C_{спирту}$=3,75 моль/дм^3.

Досліди по флотаційному вилученню ПАР із змішаних водних розчинів в присутності низькомолекулярних спиртів показали, що ефективність процесу визначається природою ПАР і спирту, складом розчину та умовами проведення флотації.

Значення констант швидкості (K) флотації Твіну-40 і ДДСН із змішаного водного розчину в присутності етилового або ізопропілового спиртів, досить великі і залежать як від природи ПАР, так і від природи спирту (табл. 5.11).

Час, необхідний для максимального вилучення Твіну-40 і ДДСН із змішаного водно-спиртового розчину скорочується і становить ≈ 5 хв. Швидкість флотації досліджуваних ПАР зростає в присутності етилового спирту в 1,5 рази, а ізопропілового – в 2 рази.

Результати експериментальних досліджень, спрямованих на встановлення впливу добавок етилового та ізопропілового спиртів на ступінь флотаційного вилучення Твінів і ДДСН з їх змішаних водних розчинів, ступінь переходу розчину в піну, а також на поверхневий натяг сумішей, представлені на рис. 5.21, 5.22.

Таблиця 5.11

Значення константи швидкості процесу флотаційного вилучення Твіну-40 та ДДСН із змішаних водних розчинів при додаванні низькомолекулярних спиртів ($C_{спирту}$= 3,75 моль/дм^3; Твін : ДДСН = 1 : 1)

	Суміш Твін-40 – ДДСН		Суміш Твін-40 – ДДСН та етилового спирту		Суміш Твін-40 – ДДСН та ізопропілового спирту	
	Твін-40	ДДСН	Твін-40	ДДСН	Твін-40	ДДСН
K, хв$^{-1}$	0,72	0,50	0,83	0,58	1,34	0,91

При додаванні етилового та ізопропілового спиртів в змішані водні розчини Твін – ДДСН ступінь їх флотаційного вилучення збільшується на 5-10% і 10-20% відповідно (рис. 5.21, 5.22 криві 1 і 2) та, в широкому діапазоні мольних співвідношень ПАР в змішаному розчині, незначно змінюється, досягаючи 99%.

Поверхневий натяг змішаних розчинів Твін – ДДСН при додаванні етилового та ізопропілового спиртів залежить від складу розчину і зменшується зі збільшенням мольної частки всіх досліджуваних НПАР в розчині на 8-15 мДж/м^2 (рис. 5.21, 5.22 криві 4), що, ймовірно, і пояснює деяке збільшення ступеня флотаційного вилучення ПАР, особливо менш поверхнево-активного ДДСН, при мольному вмісті (n) Твінів в суміші 0,2-0,8.

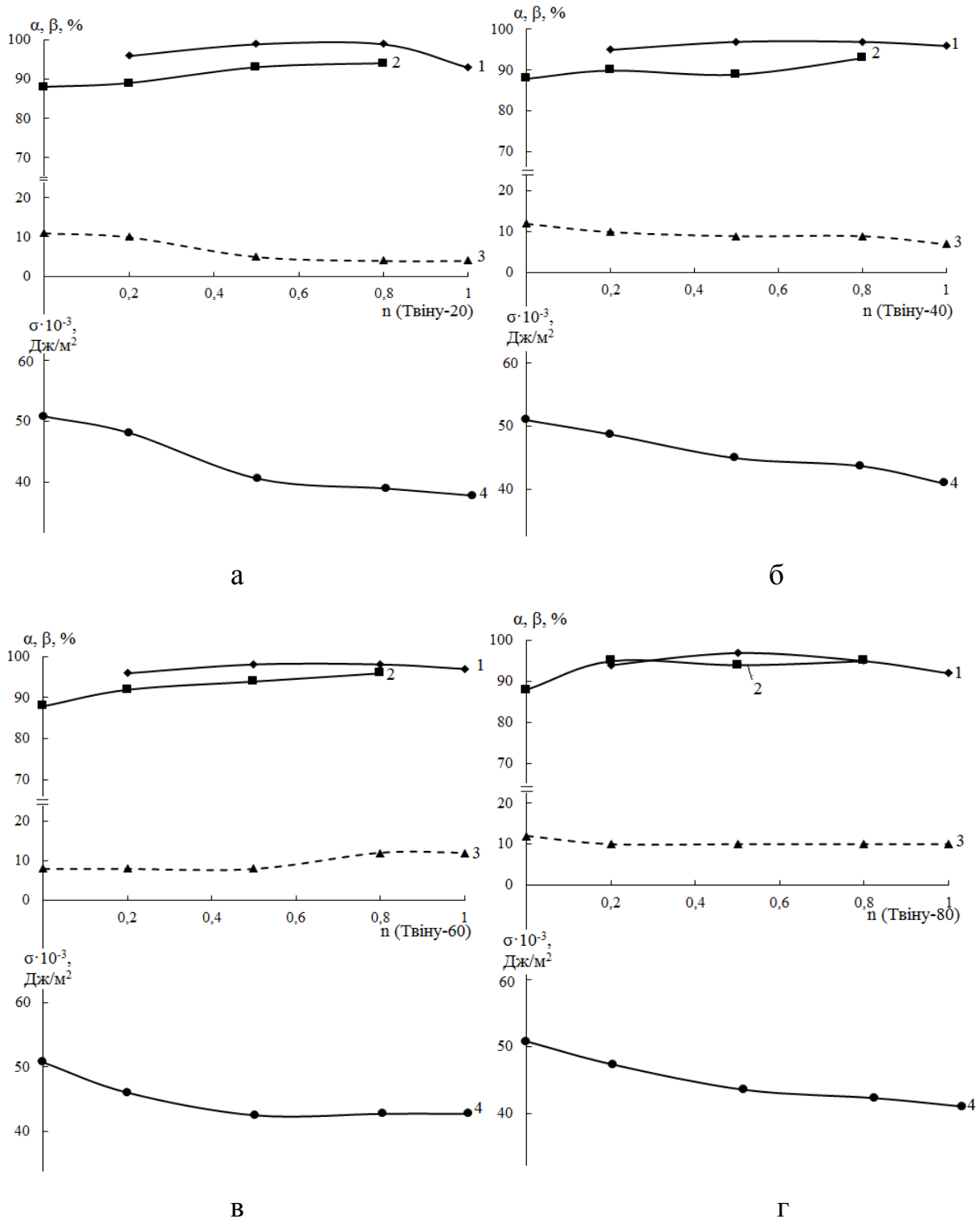


Рис. 5.21. Вплив складу суміші Твін – ДДСН на: ступінь (α) флотаційного вилучення Твінів (1), ДДСН (2); ступінь переходу розчину (β) в піну (3) і поверхневий натяг (4) при додаванні етилового спирту (С = 3,75 моль/дм^3) в бінарні еквімолярні розчини ПАР (а – суміш Твін-20 – ДДСН; б – суміш Твін-40 – ДДСН; в – суміш Твін-60 – ДДСН; г – суміш Твін-80 – ДДСН). Значення pH розчину 6.

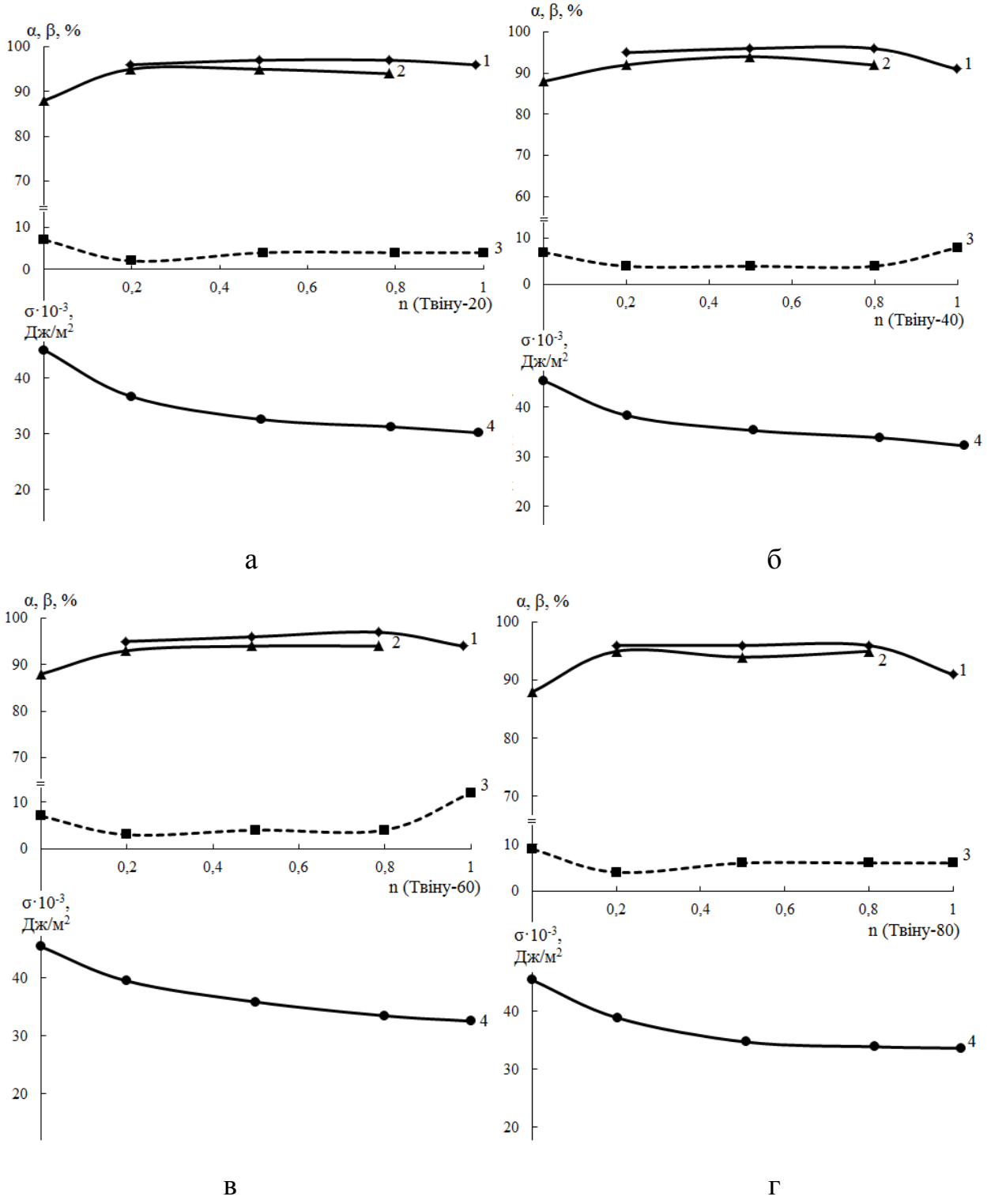


Рис. 5.22. Вплив складу суміші Твін – ДДСН на: ступінь (α) флотаційного вилучення Твінів (1), ДДСН (2); ступінь переходу розчину (β) в піну (3) і поверхневий натяг (4) при додаванні ізопропілового спирту (С = 3,75 моль/дм^3) в бінарні еквімолярні розчини ПАР (а – суміш Твін-20 – ДДСН; б – суміш Твін-40 – ДДСН; в – суміш Твін-60 – ДДСН; г – суміш Твін-80 – ДДСН). Значення pH розчину 6.

Присутність низькомолекулярних спиртів в змішаних розчинах Твінів і ДДСН неоднозначно впливає на такий параметр процесу флотації, як ступінь переходу розчину в піну. Так, додавання етилового спирту в змішані розчини досліджуваних ПАР істотно не впливає на ступінь переходу розчину в піну (рис 5.21 криві 3), а ізопропілового спирту – зменшує її значення з 12 до 5% при мольних співвідношеннях Твін : ДДСН = 0,2 : 0,8; 0,5 : 0,5 (рис 5.22 криві 3).

Таким чином, встановлена кореляція між ступенем вилучення ПАР, ступенем переходу розчину в піну і поверхневим натягом змішаних водних розчинів Твіни – ДДСН різного складу в присутності етилового та ізопропілового спиртів. Показано, що добавки низькомолекулярних спиртів дозволяють не тільки підвищити ступінь вилучення Твінів і ДДСН зі змішаних водних розчинів, а й збільшити швидкість флотації, що сприяє інтенсифікації процесу вилучення досліджуваних ПАР.

5.6. Порівняння сорбційного і флотосорбційного вилучення поверхнево-активних речовин із водних розчинів

Спираючись на аналіз зібраних літературних даних, можна зробити висновок, що здебільшого очистку стічних вод від ПАР здійснюють за допомогою адсорбції, так як застосування даного методу в багатьох випадках дозволяє досягти практично повного вилучення ПАР [68, 74, 88, 90, 110]. Рідше використовується флотація, яка, на наш погляд, є перспективним методом вилучення невеликої кількості (до 200 мг/дм^3) ПАР із водних розчинів [187, 178, 196]. Однак, ефективність і доцільність застосування того чи іншого методу повинна бути чітко обґрунтована, виходячи з природи ПАР, їх концентрації у воді, яка підлягає очистці. У зв'язку з цим, зіставлення використаних нами методів вилучення ПАР із водних розчинів, а саме, адсорбція твердим адсорбентом і флотосорбція (флотація з носієм) не лише представляє інтерес, а й вважається необхідним логічним підсумовуванням результатів досліджень.

Методика вибору найбільш ефективного адсорбенту та флотаційного носія ПАР різної природи заснована на результатах визначення термодинамічних

характеристик процесу адсорбції деякими адсорбентами. Оцінку адсорбційної здатності адсорбентів (парафін, графіт, змішані фероціаніди важких металів, діоксид кремнію) до вилучення ПАР різної природи (катіонні, аніонні, неіоногенні) із водних розчинів проводили на підставі аналізу ізотерм адсорбції [113, 114, 238, 240] і провели порівняння основних параметрів адсорбції ПАР на адсорбентах різного типу для прогнозування їх використання в якості ефективних адсорбентів і флотаційних носіїв в процесі вилучення ПАР із розбавлених водних розчинів. Розраховані значення енергії Гіббса [238, 294], що характеризують енергію адсорбційної взаємодії, показали, що кращими адсорбентами досліджуваних ПАР є парафін і змішані фероціаніди важких металів. Вони і відповідають вимогам, які висуваються до флотаційних носіїв.

Проведений порівняльний аналіз вилучення НПАР (Твінів), АПАР (ДДСН) і КПАР (ХДДП) із індивідуальних та бінарних водних розчинів за допомогою адсорбції та флотації з використанням в якості адсорбенту/носія – парафіну показав, що час, необхідний для вилучення Твінів, ДДСН, ХДДП із індивідуальних водних розчинів (C^0 = 50 мг/дм^3) на 87-96% при адсорбції парафіном, становить 40-60 хв, в той час як для досягнення вилучення ПАР на 79-92% флотосорбційним методом, необхідно 15 хв. При цьому залишкова концентрація ПАР в оброблених розчинах становить 0,5-1,0 мг/дм^3, що задовольняє вимогам до стічних вод, які направляються на біологічну очистку [18].

Результати порівняльного аналізу процесу вилучення досліджуваних ПАР (Твінів, ДДСН, ХДДП) із індивідуальних водних розчинів методами адсорбції (S,%) і флотації (α,%) з використанням в якості адсорбенту/носія – парафіну ($q_{парафіну}$ = 0,5 мг на 1 мг ПАР; $t_{ад}$ = 40-60 хв; $t_{фл}$ = 15 хв; pH = 5,5) представлені в табл. 5.12.

Значення ступеня вилучення досліджуваних ПАР із індивідуальних водних розчинів за допомогою адсорбції перевищує відповідне значення у випадку флотації на 2-9% для Твінів, 3% для ДДСН і 12% для ХДДП. Очевидно, що за

допомогою адсорбції досягається дещо глибше вилучення досліджуваних ПАР із водних розчинів, що найбільш виражено для КПАР (ХДДП).

Таблиця 5.12

Порівняння ступенів адсорбції (S, %) та флотації (α, %) при вилученні ПАР із індивідуальних водних розчинів

ПАР	S, %	α, %
Твін-20	94	92
Твін-40	96	91
Твін-60	95	84
Твін-80	94	92
ДДСН	90	87
ХДДП	87	79

Вплив складу бінарного розчину ПАР (мольну долю Твіну (n) змінювали від 0,2 до 0,8) на ступінь адсорбції при вилученні Твінів, ДДСН і ХДДП зображено на рис. 5.23, 5.24. Максимальний ступінь вилучення Твінів із бінарних розчинів з ДДСН спостерігається при n (НПАР) ≥ 0,5 (рис. 5.23 криві 1). Вилучення ДДСН мало залежить від мольних співвідношень компонентів суміші і максимальне при n (Твіну) = 0,5 (рис. 5.23 криві 2).

У випадку адсорбції суміші Твін – ХДДП ступінь вилучення НПАР зростає при збільшенні їх вмісту у розчині, досягаючи максимуму при n (Твіну-20, -40, -80 і -60) = 0,8 і 0,5, відповідно (рис. 5.24 криві 1). Ступінь вилучення ХДДП із бінарного розчину з Твіном-20 і Твіном-40 суттєво зменшується при зростанні вмісту НПАР у розчині більше еквімолярної кількості на 15-20% (рис. 5.24 а, б – криві 2), а при адсорбції сумішей Твін-60 (Твін-80) – ХДДП зменшення S неістотне – на 1-3% (рис. 5.24 в, г – криві 2).

Спостережувана різниця між вилученням досліджуваних ПАР із бінарних сумішей НПАР – АПАР (КПАР) в залежності від складу розчину (рис. 5.23, 5.24), очевидно, пов’язана з різним механізмом взаємодії між ПАР (Твін – ДДСН і Твін – ХДДП) в об’ємі розчину (Розділ 5, п. 5.2.2), з конкурентним характером процесу

адсорбції сумішей Твін – ХДДП на поверхні парафіну, і проявом як синергетичних, так і антагоністичних ефектів, на відміну від адсорбції сумішей Твін – ДДСН (Розділ 3, п. 3.2).

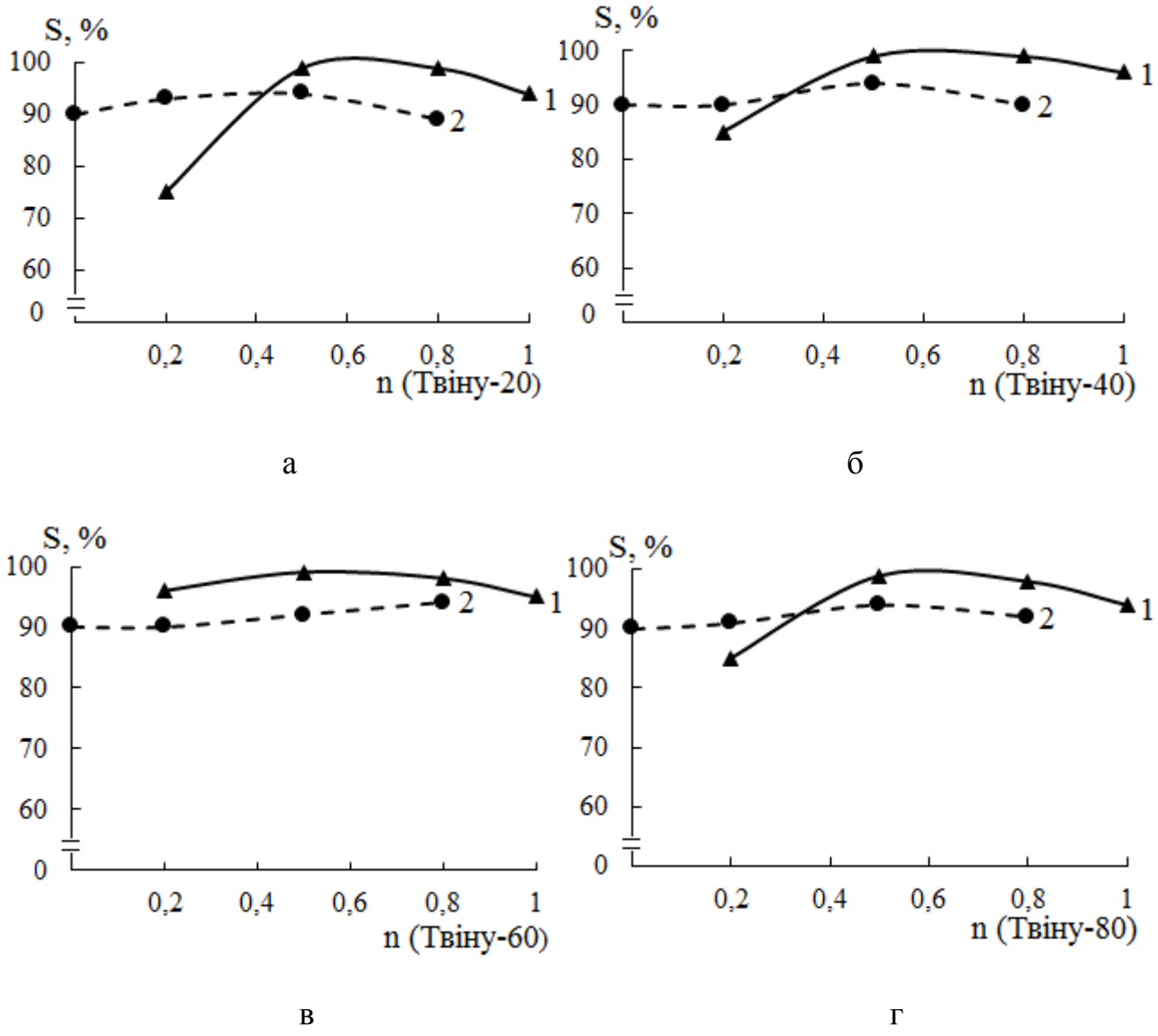


Рис. 5.23. Залежність ступеня адсорбції (S) при вилученні Твінів (1) і ДДСН (2) із бінарних сумішей від складу розчину (n (Твіну)): а – суміш Твін-20 – ДДСН, б – суміш Твіну-40 – ДДСН, в – суміш Твін-60 – ДДСН, г – суміш Твін-80 – ДДСН

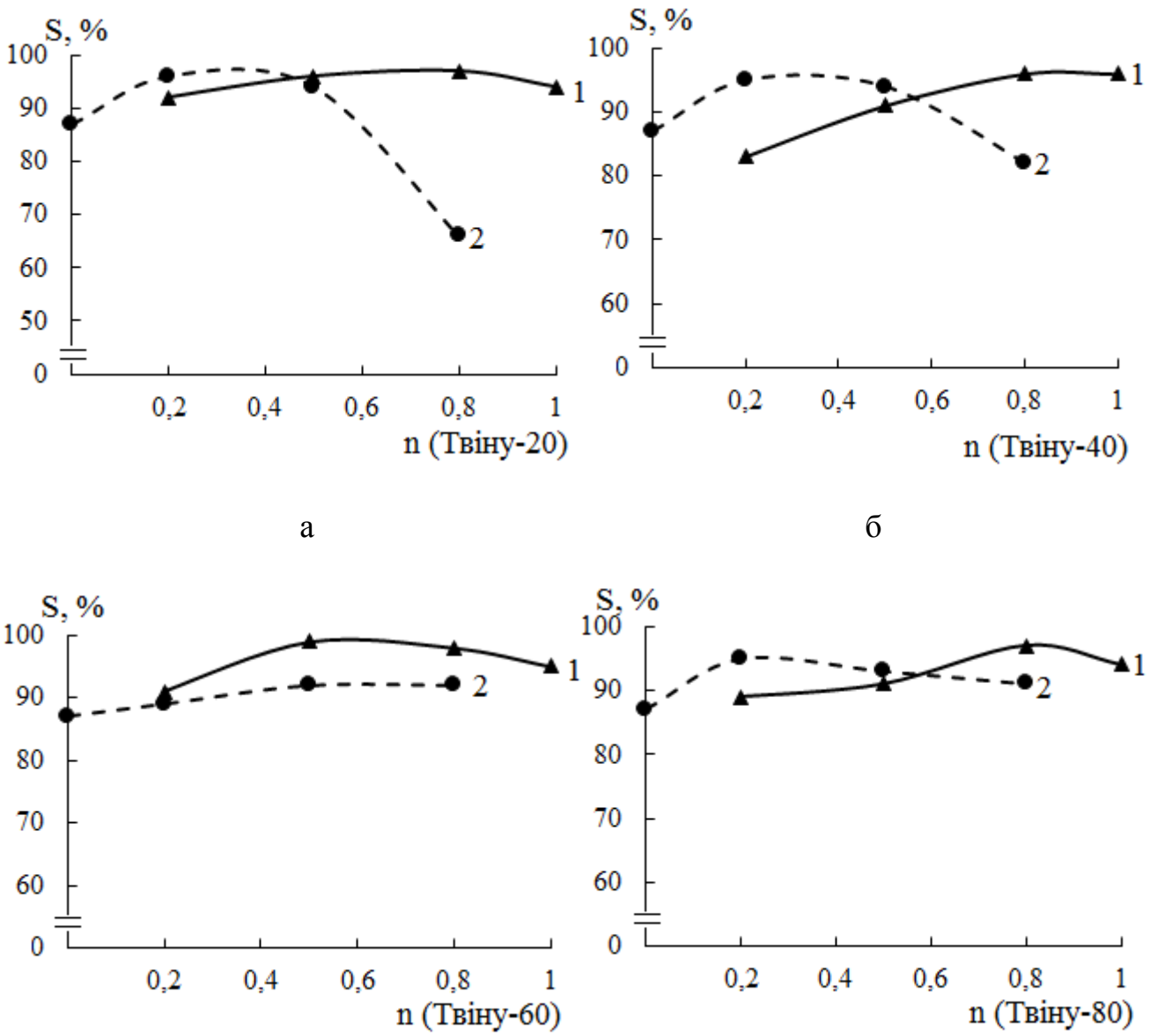


Рис. 5.24. Залежність ступеня адсорбції (S) при вилученні Твінів (1) і ХДДП (2) із бінарних сумішей від складу розчину (n (Твіну)): а – суміш Твін-20 – ХДДП, б – суміш Твіну-40 – ХДДП, в – суміш Твін-60 – ХДДП, г – суміш Твін-80 – ХДДП

Враховуючи, що оптимальним співвідношенням досліджуваних ПАР для їх максимально можливого вилучення, є еквімолярний склад бінарного розчину, було проведено порівняльний аналіз ступеня вилучення Твінів, ДДСН, ХДДП із їх сумішей з однаковою мольною часткою компонентів адсорбційним та флотаційним методами (адсорбент/носій – парафін (0,5 мг на 1 мг ПАР)) (табл.

5.13). Як видно з табл. 5.13, ступінь адсорбційного вилучення неіоногенних та іоногенних ПАР незначно перевищує ступінь їх флотосорбційного вилучення зі змішаних водних розчинів на 2-8% і 3-9% відповідно.

Таблиця 5.13

Порівняння ступенів адсорбції (S, %) та флотації (α, %) при вилученні ПАР із змішаних водних розчинів (n (Твіну) : n (ДДСН/ХДДП) = 1 : 1; $t_{ад}$ = 40 хв; $t_{фл}$ = 15 хв; pH = 5,5)

Суміш ПАР		S, %	α, %
Твін-20 – ДДСН	Твін-20	99	97
	ДДСН	94	85
Твін-40 – ДДСН	Твін-40	99	95
	ДДСН	94	90
Твін-60 – ДДСН	Твін-60	99	92
	ДДСН	92	91
Твін-80 – ДДСН	Твін-80	99	97
	ДДСН	94	87
Твін-20 – ХДДП	Твін-20	96	98
	ХДДП	94	90
Твін-40 – ХДДП	Твін-40	91	99
	ХДДП	94	86
Твін-60 – ХДДП	Твін-60	99	95
	ХДДП	92	90
Твін-80 – ХДДП	Твін-80	91	97
	ХДДП	93	85

Отже, виходячи з отриманих даних, можна стверджувати, що, використовуючи обидва методи при однакових вихідних умовах (концентрація розчину, співвідношення компонентів суміші, кількість парафіну, значення pH середовища) досягається висока ефективність (79-99%) очистки води від ПАР різних типів (неіоногенні, аніонні та катіонні), але флотаційний метод вилучення ПАР дещо менш ефективний (на 2-12%). Проте, доступність повітря, використання простих флотаційних апаратів, висока швидкість процесу, на наш

погляд, робить застосування флотосорбції перспективним і доцільним методом для застосування в процесах очистки технологічних розчинів, побутових і промислових стічних вод.

Висновки до Розділу 5

В даній частині роботи використано новий колоїдно-хімічний підхід для розв'язання наукової проблеми, спрямованої на флотаційне вилучення ПАР неіоногенного, аніонного та катіонного типів із бінарних водних розчинів. Враховуючи, що на практиці застосовують різні технологічні схеми процесу очистки води, досліджено та опрацьовано колоїдно- та фізико-хімічні закономірності вилучення ПАР методами пінного фракціонування, осаджувальної флотації, флотосорбції та флотофлокуляції, які дозволяють прогнозувати і свідомо вибирати метод очистки багатокомпонентних техногенних розчинів. Вперше встановлено взаємозв'язок між колоїдно-хімічними властивостями досліджуваних ПАР, складом розчину та ефективністю їх вилучення із багатокомпонентних розчинів.

На основі вивчення поверхневих властивостей сумішей іоногенних (ДДСН, ХДДП) – неіоногенних ПАР (Твіни) показана можливість інтенсифікації їх флотаційного вилучення при спільному знаходженні в розчині (ступінь вилучення компонентів збільшується, а виніс рідини в пінну фракцію зменшується). Максимум флотаційного вилучення ДДСН і ХДДП із бінарних розчинів з Твінами спостерігається в сильно кислому і лужному середовищах. Отримані дані по флотаційному вилученню сумішей ПАР різної природи можуть бути враховані і використані в процесі очистки розбавлених технологічних водних розчинів та стічних вод, що містять НПАР (Твіни), АПАР (ДДСН), КПАР (ХДДП).

Отримані результати вивчення колоїдно-хімічних властивостей (ККМ, поверхнева активність, структура адсорбційних шарів) сумішей Твіну-21 з ПЕГ сприяють ефективному прогнозуванню та контролюванню флотаційної активності в системах НПАР – ПЕГ, що має вагоме технологічне значення. Введення ПЕГ в розчини індивідуальної та технічних НПАР збільшує ступінь їх вилучення та

розширює область оптимальних значень pH розчинів ПАР (у випадку ОС-20, ОП-7).

З’ясовано, що, за допомогою методу осаджувальної флотації з використанням добавок гексаціанофератів (II, III) калію, можна не лише інтенсифікувати процес флотаційного вилучення Твіну-21 та технічних сполук – ОП-7, ОС-20 із індивідуальних розчинів, а й досягти відповідності залишкової концентрації НПАР у відпрацьованих розчинах нормам їх скидання в міську каналізацію.

Встановлено, що добавки реагентів (носій – парафін; флокулянти – агар-агар, желатин, ПАА; неіоногенні високомолекулярні сполуки – ПВС, ПЕГ; низькомолекулярні спирти – етиловий та ізопропіловий) при оптимальній витраті підвищують ступінь вилучення досліджуваних ПАР як із індивідуальних, так і бінарних розчинів, а також значно збільшують швидкість процесу флотації.

Проведена порівняльна характеристика досліджених методів очистки води від ПАР – адсорбційного та флотаційного, із застосуванням в якості реагенту – парафіну, підтвердила доцільність обох методів, високу ефективність та можливість досягнення практично повного вилучення як індивідуальних (87-96 %) ПАР різних типів, та і їх сумішей (85-99%), із водних розчинів та стічних вод.

Основний зміст даного розділу опубліковано в роботах [295-305].

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 багатокомпонентних 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 якого 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)·10^{-6} моль/г, A_∞ (Твін – ХДДП) = (1,2–1,8)·10^{-6} моль/г; $K_Л$ (Твін – ДДСН) = = (49,3–64,2)·10^6 дм^3/моль, $K_Л$ (Твін – ХДДП) = (2,4–4,7)·10^6 дм^3/моль; K_S (Твін – ДДСН) = (29,5–75,6)·10^6, K_S (Твін – ХДДП) = (13,3–17,2)·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 (β^T = –(5,8–15,6)). Про значну спорідненість ПАР до парафіну свідчать визначені високі значення константи рівноваги $K_Л$ = (2,4–64,2)·10^6, константи рівняння Хілла – де Бура ln K_1 = (4,3–11,6) і вільної енергії адсорбції Гіббса $-\Delta G^0_{адс}$ < 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 (β^σ = –(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, α = = 79–99%) 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 ($C_{залишкова} \leq$ ГДК). Запропоновані способи вилучення ПАР і сумішей ПАР використаними реагентами захищені патентами України на винахід і корисну модель.

СПИСОК ВИКОРИСТАННИХ ДЖЕРЕЛ

1. Шевердяев, О. Н., Белов П. С., Шкитов А. М. Поверхностно-активные вещества. Свойства, технология, применение, экологические проблемы. Москва: Изд-во ВЗПИ, 1992. 172 с.
2. Jardak K., Drogui P., Daghrir R. Surfactants in aquatic and terrestrial environment: Occurrence, Behavior, and treatment processes. *Environ. science and pollution research.* 2016. V. 23, N 4. P. 3195–3216.
3. Проскуряков В. А., Шмидт Л. И. Очистка сточных вод в химической промышленности. Ленинград: Химия, 1977. 464 с.
4. Запольський А. К. Водопостачання, водовідведення та якість води: підручник для студ. вищих навч. закл. Київ: Вища школа, 2005. 671 с.
5. Гончарук В. В., Жукинский В. Н., Чернявская А. П., Скубченко В. Ф. Разработка эколого-гигиенической классификации качества поверхностных вод Украины – источников централизованного питьевого водоснабжение. *Химия и технология воды*. 2003. Т. 25, № 2. С. 106–160.
6. Мальований М. С., Дедик Л. М., Мараховська С. Б., та ін. Проблема негативного впливу поверхнево-активних речовин і миючих засобів на гідросферу. *Науковий вісник НЛТУ України. 2. Екологія та довкілля*. 2015. Вип. 252. С. 96–103.
7. Лугова Л. Р. Стан проблеми забруднення поверхнево-активними речовинами водних екосистем Івано-франківської області. *Науковий вісник Національного Технічного Університету Нафти і Газу. Екологічна безпека та раціональне природокористування.* 2006. Т. 2, № 2. С. 162–167.
8. Арсан О. М., Ситник Ю. М., Горбатюк Л. О. Еколого-токсикологічні дослідження озерних екосистем Шацького національного природного парку: аніонні поверхнево активні речовини у воді. *Науковий вісник Волинського національного університету ім. Лесі Українки.* 2009. № 1. Географічні науки. С. 157–160.

9. Когановский А. М., Клименко Н. А., Левченко Т. М., и др. Очистка и использование сточных вод в промышленном водоснабжении. Москва: Химия, 1983. 288 с.
10. Устинова Т. П., Титоренко Е. И., Артеменко С. Е., и др. Об эффективности локальных установок очистки производственных сточных вод. *Химическая промышленность.* 2001. № 2. С. 20–26.
11. Остроумов С. А. Биологические эффекты при воздействии поверхностно-активных веществ на организмы. Москва: МАКС-Пресс, 2001. 334 с.
12. Купман Н. Б. К вопросу о предполагаемом механизме действия поверхностно-активных веществ на организм животного. *Гигиена и санитария.* 1974. № 4. С. 78–80.
13. Roberts J. F., Marshall S. J., Roberts D. W. Aquatic toxicity of ethoxylated and propoxylated alcohols to Daphnia magna. *Environ. Toxicol. and Chem.* 2007. V. 26, N 1. P. 68–72.
14. Козырева Ю. Н., Алейник Н. Т., Глухарева Н. А., и др. Влияние различных факторов на химическую деструкцию оксиэтилированных изононилфенолов. *Журнал общей химии*. 2007. Т. 77, № 7. С. 1131–1133.
15. Вайтнер Е. В. Технология снижения содержания анионных синтетических поверхностно-активных веществ в поверхностных водных объектах: дис. ... канд. техн. наук : 25.00.36. Екатеринбург, 2005. 165 с.
16. Шачнева Е. Ю. Поверхностно-активные вещества в объектах окружающей среды. Методы очистки сточных вод. Saarbrucken: LAP Lambert academic publishing, 2013. 65 с.
17. ДСТУ 4808:2007. Гігієнічні та екологічні вимоги щодо якості води і правила вибирання. Київ, 2007. 36 с.
18. Про затвердження Правил приймання стічних вод до систем централізованого водовідведення та Порядку визначення розміру плати, що справляється за понаднормативні скиди стічних вод до систем централізованого водовідведення: наказ М-ва регіонального розвитку,

будівництва та житлово-комунального господарства України від 1 груд. 2017. № 316.

19. Волков В. А., Смирнова В. А., Миташова Н. И., Агеев А. А. О синергизме токсического действия смесей поверхностно-активных веществ в растворах и сточных водах. *Евразийский союз ученых*. 2014. № 8-5. С. 38–41.
20. Ríos F., Fernández-Arteaga A., Lechuga M., Fernández-Serrano M. Ecotoxicological characterization of polyoxyethylene glycerol ester non-ionic surfactants and their mixtures with anionic and non-ionic surfactants. *Environ. Sci. Pollut. Res. Int.* 2017. V. 24, N 11. P. 10121–10130.
21. Krishnan S., Chandran K., Sinnathambi C. M. Wastewater Treatment Technologies Used for the Removal of Different Surfactants: A Comparative Review. *International Journal of Applied Chemistry*. 2016. V. 12, N 4. P. 727–739.
22. Суслова Т. В. Обоснование схемы водоотведения предприятия для повышения эффективности биологической очистки сточных вод: дис. … канд. техн. наук : 03.02.08. Казань, 2016. 118 с.
23. Дудник С. В., Євтушенко М. Ю. Водна токсикологія: основні теоретичні положення та їхнє практичне застосування: монографія. Київ: Вид-во Українського фітосоціологічного центру, 2013. 297 с.
24. Соколов Л. И. Очистка эмульсионных сточных вод в машиностроении: монография. 2-е изд. испр. и доп. Москва: Инфра-Инженерия, 2017. 78 с.
25. Бабенков Е. Д. Очистка сточных вод коагулянтами. Москва: Наука, 1977. 356 с.
26. Драгинский В. Л., Алексеева Л. П., Гетманец С. В. Коагуляция в технологии очистки природных вод. Москва: Наука, 2005. 576 с.
27. Kaleta J., Elektrowicz M. The removal of anionic surfactants from water in coagulation process. *Environ. Technol.* 2013. V. 34, N (5-8). P. 999–1005.

28. Beltrán J., Sánchez-Martín J., Barrado-Moreno M. M. Long-chain anionic surfactants in aqueous solution. Removal by Moringa Oleifera coagulant. *Chemical Engineering Journal*. 2012. V. 180. P. 128–136.
29. Mahvi A., Maleki A., Roshani B. Removal of Anionic Surfactants in Detergent Wastewater by Chemical Coagulation. *Pakistan Journal of Biological Sciences*. 2004. V. 7, N 12. P. 2222–2226.
30. Önder E., Koparal A. S., Öğütveren Ü. B. An alternative method for the removal of surfactants from water: Electrochemical coagulation. *Separation and Purification Technology*. 2007. V. 52, N 3. P. 527–532.
31. Патент на изобретение № 2259953 Россия, МПК C02 F 1/52, C02 F 1/36, C02 F 1/24. Способ очистки сточных вод. Артемченко В. Е., Шатохин А. Ф., Головаш А. Н., Вельц Я. Я., Артемченко В. Е., Ноговицин В. С. 2003127491/15; заявл. 10.09.2003; опубл. 10.09.2005, Бюл. № 25.
32. Mahmoud S. S., Ahmed M. M. Removal of surfactants in wastewater by electrocoagulation method using iron electrodes. *Physical Sciences Research International*. 2014. V. 2, N 2. P. 28–34.
33. Соснина Н. А., Терехова Е. Л. Применение коагуляционно-флокуляционного метода очистки низкоконцентрированных многокомпонентных сточных вод, содержащих анионные ПАВ. *Химическая технология.* 2003. № 11. С. 43–47.
34. Гончарук В. В., Дешко И. И., Герасименко Н. Г. Коагуляция, флокуляция, флотация и фильтрование в технологии водоподготовки. *Химия и технология воды*. 1998. Т. 20, № 1. С. 19–31.
35. Aboulhassan M. A., Souabi S., Yaacoubi A., Baudu M. Removal of surfactant from industrial wastewaters by coagulation flocculation process. *Int. J. Environ. Sci. Tech.* 2006. V. 3, N 4. P. 327–332.
36. Когановский А. М., Клименко Н. А. Физико-химические основы извлечения ПАВ из водных растворов и сточных вод. Киев: Наукова думка, 1978. 176 с.

37. Алексеев С. Е. Исследование процессов озонирования для интенсификации очистки сточных вод: дис. … канд. техн. нук : 05.23.04. Москва, 2005. 244 с.
38. Karthikeyan S., Ranjith P. Degradation studies on anionic and non-ionic surfactants by ozonation. *Journal of Industrial Pollution Control*. 2007. V. 23, N 1. P. 37–42.
39. Первов А. Г., Смирнов Д. Г., Мотовилова Н. Б. Мембранные технологии для доочистки сточных вод и их повторного использования. *Водоснабжение и санитарная техника: ВСТ.* 2009. № 7. С. 48–52.
40. Патент на изобретение РФ № 2271335, МПК C02 F 1/28, C02 F 1/44. Способ очистки сточных вод, содержащих поверхностно-активные вещества и неорганические соли. Корчагин В. И., Скляднев Е. В., Бражников Е. Б. 2004117684/15; заявл. 10.06.2004; опубл. 10.03.2006, Бюл. № 7.
41. Majewska-Nowak K. Ultrafiltration of dye solutions in the presence of cationic and anionic surfactants. *Environment Protection Engineering*. 2009. V. 35, N 4. P. 111–121.
42. Терехова Е. Л. Интенсификация очистки сточных вод от поверхностно-активных веществ: дис. … канд. техн. наук : 05.23.04. Хабаровск, 2004. 175 с.
43. Инженерная защита поверхностных вод от промышленных стоков: учеб. пос. / Д. А. Кривошеин и др. Москва: Высш. шк., 2008. 344 с.
44. Kowalska I., Klimonda A. Application of nanofiltration membranes for removal of surfactants from water solutions. *EKO-DOK 2017*: abstracts of 9th Conference on Interdisciplinary Problems in Environmental Protection and Engineering (24 May 2017). V. 17. P. 7.
45. Волкова Г. А., Сторожук Н. Ю. Методы очистки сточных вод, содержащих синтетические поверхностно-активные вещества. *Вестник Брестского государственного технического университета.* 2012. №2. С. 38–41.

46. Топоркова О. А., Пинькас В. Г., Кувичка И. Н., Заливная А. А. Радиационные методы очистки сточных вод. *Укр. журн. клінічної та лабораторної медицини.* 2012. Т. 7, № 3. С. 19–21.
47. Czech B. Surfactants removal from water and wastewater using Co modified TiO_2/Al_2O_3 photocatalysts. *Annales universitatis Mariae Curie-Sklodowska Lublin – Polonia*. 2011. V. LXVI, N 1, 2, Sectio AA. P. 81–93.
48. Савинов Е. Н. Фотокаталитические методы очистки воды и воздуха. *Соросовский образовательный журнал. Химия*. 2000. Т. 6, № 11. С. 52–56.
49. Maksin V., Kochkodan O., Kovshun L. Adsorption of binary mixtures of sodium hexadecyl sulfate and ethoxylated octylphenols from aqueous solutions at activated carbon. *French-ukrainian journal of chemistry*. 2019. V. 7, N 2. P. 88–95.
50. Иванец М. Г., Савицкая Т. А., Невар Т. Н., Гриншпан Д. Д. Адсорбция додецилсульфата натрия на модифицированных угольных адсорбентах. *Журн. физ. химии.* 2012. Т. 86, № 11. С. 1835–1840.
51. Писаев И. В., Соболева О. А., Иванова Н. И. Адсорбция смесей Бридж-35 и бромида додецилпиридиния на границах раздела водный раствор/воздух и раствор/тефлон. *Коллоидн. журнал.* 2009. Т. 71, № 2. С. 256–261.
52. Тарасевич Ю. И. Адсорбция на глинистых минералах. Киев: Наукова думка, 1975. 329 с.
53. Harutyunyan L. R., Pirumyan G. P. Purification of water from anionic and cationic surfactants by natural zeolites. *Proceedings of the Yerevan State Un iversity. Chemistry and Biology.* 2015. № 1. P. 21–28.
54. Когановский А. М. Адсорбция и ионный обмен в процессах водоподготовки и очистки сточных вод. Киев: Наукова думка, 1983. 240 с.
55. Попович Т. А., Вишневська Л. В., Іванищук С. М. Дослідження можливості очистки стічних вод від синтетичних поверхнево-активних речовин адсорбційним методом. *Вестник ХНТУ. Технология легкой и пищевой промышленности.* 2014. № 4 (51). С. 105–110.

56. Сабадаш В. В. Адсорбційне очищення стічних вод від ПАР. *Вісник Національного університету "Львівська політехніка". Хімія, технологія речовин та їх застосування.* 2014. № 787. С. 327–330.
57. Свергузова С. В., Сапронова Ж. А., Шайхиев И. Г., Фетисов Р. О. Извлечение СПАВ из модельных растворов отходом производства дисахаридов. *Вестник Казанского технологического университета*. 2012. Т. 15, № 8. С. 43–45.
58. Raval Priti V., Hemangi Desai H. Removal of anionic surfactant sodium dodecyl sulphate (SDS) from aqueous solution by using alumina. *Journal of Environmental Research And Development.* 2012. V. 7, N 2A. P. 851–862.
59. Ren R., Liu D., Li K., Sun J. Adsorption of Quaternary Ammonium Compounds onto Activated Sludge. *Journal of Water Resource and Protection.* 2011. V. 3. P. 105–113.
60. Хоботова Э. Б., Грайворонская И. В. Сорбционная очистка вод шлаковым адсорбентом. *GISAP: Physics, Mathematics and Chemistry. Part 5.* 2015. С. 25–30.
61. Kowalska I. Surfactant removal from water solutions by means of ultrafiltration and ion-exchange. *Desalination volume*. 2011. V. 22 (11-3). P. 351–357.
62. Богданова Ю. Г., Должикова В. Д., Сумм Б. Д. Влияние смесей поверхностно-активных веществ на смачивание. *Вестник Московского ун-та. Сер. 2: Химия*. 2000. Т. 41, № 3. С. 199–201.
63. Богданова Ю. Г., Должикова В. Д. Поверхностные и объемные свойства водных растворов бинарных смесей плюроника F68 с низкомолекулярными катионными поверхностно-активными веществами. II. Смачивающее и модифицирующие действие растворов смесей. *Коллоидн. журнал*. 2008. Т. 70, № 2. С. 166–170.
64. Kyzas G. Z., Peleka E. N., Deliyanni E. A. Nanocrystalline Akaganeite as Adsorbent for Surfactant Removal from Aqueous Solutions. *Materials*. 2013. V. 6., N 1. P. 184–197.

65. Богданова Ю. Г., Должикова В. Д., Бадун Г. А., Коробков В. И. Строение смешанных адсорбционных слоев ПАВ на поверхности твердых тел. *Современная химическая физика*. 2004. С.54–55.
66. Dimov N. K., Kolev V. L., Kralchevsky P. A., et al. Adsorption of Ionic Surfactants on Solid Particles Determined by Zeta-Potential Measurements: Competitive Binding of Counterions. *J. Colloid Interface Sci*. 2002. V. 256. P. 23–32.
67. Paria S., Khilar K. C. A review on experimental studies of surfactant adsorption at the hydrophilic solid-water interface. *Advances in Colloid and Interface Science*. 2004. V. 110, N 3. P. 75–95.
68. Никифоров А. Ф., Астафьева О. В., Лобухина Т. В., Баранова О. Ю. Сорбционное извлечение синтетических поверхностно-активных веществ из водных растворов гидролизным лигнином. *Водное хозяйство России: Проблемы, Технологии, Управление*. 2011. № 5. С. 105–115.
69. Bindes M. M. M., Franco M. R. Jr. Surfactant removal from aqueous solutions onto activated carbon using UV spectroscopy. *Desalination and Water Treatment.* 2015. V. 56, N 11. P. 2890–2895.
70. Baciocchi R., Lombardi F., Torella R. Activated Carbons Applications to Remove Nonionic Surfactants from Wastewater Produced by an Italian Metallurgic Plant. *Journal of environmental science and health*. 2004. V. A39, N 4. P. 1095–1106.
71. Kats B. M., Purich A. N., Soldatkina L. M. Adsorption of dyes and surfactants on active carbon Filtrasorb 300. *Укр. хім. журн*. 2005. Т. 71, № 1-2. С. 89–93.
72. Wu S. H., Pendleton P. Adsorption of anionic surfactant by activated carbon: effect of surface chemistry, ionic strength, and hydrophobicity. *J. Colloid Interface Sci*. 2001. V. 243, N 2. P. 306–315.
73. Михалева М. И., Ворончихина Л. И. Адсорбция синтанола ДС-10 на поверхности расширенного графита. *Известия высших учебных заведений. Серия «Химия и химическая технология».* 2008. Т. 58, № 3. С. 116–118.

74. Gonzalez-Garcia C. V., Gonzalez-Martin M. L., Gallardo-Moreno A. M., et al. Removal of an ionic surfactant from wastewater by carbon blacks adsorption. *Separation Science and Technology*. 2002. V. 37, N 12. P. 2823–2837.

75. Kochkodan O. D., Maksin V. I., Boiko R. S. Features of adsorption of binary mixtures of cationic and non-ionic surfactants by non-porous carbon sorbent. *Chemistry, Physics and Technology of Surface*. 2019. V. 10. N 4. P. 389–397.

76. Когановский А. М., Клименко Н. А., Левченко Т. М., Рода И. Г. Адсорбция органических веществ из воды. Ленинград: Химия, 1990. 256 с.

77. Duman O., Ayranci E. Adsorptive Removal of Cationic Surfactants from Aqueous Solutions onto High-Area Activated Carbon Cloth Monitored by in Situ UV Spectroscopy. *Journal of Hazardous Materials*. 2010. V. 174, N 1-3. P. 359–367.

78. Соболева О. А., Бадун Г. А., Сумм Б. Д. Коллоидно-химические свойства бинарных смесей неионогенного ПАВ с мономерным и димерным (джемини) катионными ПАВ. *Коллоидн. журнал*. 2006. Т. 68, № 2. С. 255–263.

79. Харитонова Т. В., Иванова Н. И., Руднев А. В., Сумм Б. Д. Адсорбция бромида додецилпиридиния и Тритона X-100 из индивидуальных и смешанных водных растворов на поверхности Al_2O_3. *Вестник Московского ун-та. Сер. 2: Химия.* 2003. Т. 44, № 6. С. 417–421.

80. Ardizzone S., Bianchi C. L., Quagliotto P., Viscardi G. Adsorption of cationic ‘gemini’ surfactants at the TiO_2/solution interface. *Surface and interface analysis*. 2002. V. 34, N 1. P. 652–656.

81. Панфилова М. И. Адсорбция анионных и неионогенных поверхностно-активных веществ на бентоните. *Журн. физ. химии*. 2005. № 1. С. 58–60.

82. Harutyunyan L. R., Tangamyan L. Sh., Harutyunyan R. S. Removal of surfactants from aqueous solutions by usage of bentonite. *Proc. of the Yerevan State Univ. Chemistry and Biology*. 2018. V 52, N 3. P. 161–166.

83. Karaguzel C., Xu Z. Effect of pH on adsorption and desorption of hexadecyl trimethyl ammonium bromide from silicate surface. *Physicochem. Probl. Miner. Process*. 2017. V. 53, N 2. P. 750–757.

84. Penfold J., Tucker I., Staples E., Thomas R. K. Manipulation of the adsorption of ionic surfactants onto hydrophilic silica using polyelectrolytes. *Langmuir*. 2004. V. 20, N 17. P. 7177–7182.

85. Rakowska J., Radwan K. Wetting and adsorption of surfactant solution on porous solid. *Bezpieczenstwo i technika pozarnicza*. 2011. V. 21. P. 89–94.

86. Merlin F., Guitouni H., Mouhoubi H., et al. Adsorption and heterocoagulation of nonionic surfactants and latex particles on cement hydrates. *J. Colloid Interface Sci*. 2005. V. 281, N 1. P.1–10.

87. Пушкарев В. В., Трофимов Д. И. Физико-химические особенности очистки сточных вод от ПАВ. Москва: Химия, 1975. 144 с.

88. Куренкова О. В. Сорбционное извлечение анионного ПАВ дибутилнафталинсульфоната натрия из подземных и сточных вод: дис. … канд. хим. наук : 03.02.08. Москва, 2011. 187 с.

89. Silvio R., Taffarel S. R., Rubio J. I. Adsorption of sodium dodecyl benzene sulfonate from aqueous solution using a modified natural zeolite with CTAB. *Minerals engineering*. 2010. V. 23, N 10. P. 771–779.

90. Арутюнян Л. Р., Саргасян А. О., Бадалян Г. Г., Арутюнян Р. С. Удаление поверхностно-активных веществ из вод методом адсорбции с применением модифицированных цеолитов. *Экологическая химия.* 2016. Т. 25, № 2. С. 68–73.

91. Глухарева Н. А., Перистый В. А., Колесникова Е. Н., Верещагина О. П. Адсорбция алкансульфонатов на природном цеолитсодержащем минеральном наполнителе. *Сорбенты как фактор качества жизни и здоровья*. 2004. С.42–45.

92. Афанасьев Б. Н., Акулова Ю. П., Яковлева О. Р. Влияние термодинамических параметров, характеризующих адсорбцию поверхностно-активных веществ на свинце, на скорость коррозии свинца.

Физикохимия поверхности и защита материалов. 2005. Т. 41, № 1. С. 56–60.

93. Афанасьев Б. Н., Акулова Ю. П., Яковлева О. Р. Оценка термодинамических параметров адсорбции органической молекулы на незаряженной поверхности металла. *Физикохимия поверхности и защита материалов*. 2003. Т. 39, № 4. С. 386–390.
94. Жданова М. Н., Жданов С. А. Влияние поверхностно-активных веществ на защитные свойства лакокрасочных покрытий. *Ресурсозберігаючі технології виробництва та обробки тиском матеріалів у машинобудуванні*. 2013. № 1. С. 199–205.
95. Голуб Т. П., Koopal L. K., Сидорова М. П. Адсорбция катионных ПАВ на поверхности оксида кремния. I. Изотермы адсорбции и поверхностный заряд. *Коллоидн. журнал*. 2004. Т. 66, № 1. С. 43–48.
96. Голуб Т. П., Koopal L. K. Адсорбция катионных ПАВ на поверхности оксида кремния. II. Сравнение теории и эксперимента. *Коллоидн. журнал*. 2004. Т. 66, № 1. С. 49–53.
97. Соболева О. А., Бадун Г. А., Сумм Б. Д. Адсорбция неионогенного поверхностно-активного вещества Тритон Х-100 на твердых поверхностях из водных и неводных сред. *Вестник Московского ун-та. Сер. 2: Химия*. 2007. Т. 48, № 1. С. 17–21.
98. Сергеева И. П., Ермакова Т. Б., Анучкина А. Д., Соболев В. Д., Чураев Н. В. Закономерности бислойной адсорбции анионного поверхностно-активного вещества и катионного полиэлектролита на поверхности плавленого кварца. *Коллоидн. журнал.* 2005. Т. 67, № 4. С. 573–574.
99. Jin Yi-Zheng, Wang Chen, Zhang Jing Adsorption of Cationic-Anionic Surfactant Mixtures on Silica Gel/Water and Silica Gel/Mineralized Water Interfaces. *Acta Chimica Sinica.* 2005. V. 63, N 3. P. 239-242.
100. Николенко Н. В., Корпач А. П., Масюта З. В. Адсорбция оксиэтилированных алкилфенолов на силикагеле из водных мицеллярных растворов. *Коллоидн. журнал*. 2002. Т. 64, № 3. С. 1–5.

101. Харитонова Т. В., Иванова Н. И., Сумм Б. Д. Адсорбция катионного и неионогенного ПАВ на поверхности SiO_2 из водных растворов. 2. Адсорбция бромида додецилпиридиния и тритона X-100 из смешанных растворов. *Коллоидн. журнал*. 2005. Т. 67, № 2. С. 281–287.

102. Иванова Н. И., Парфенова А. М., Амелина Е. А. Взаимодействие неполярных поверхностей в растворах смесей катионного и неионогенного поверхностно-активных веществ. *Вестник Московского ун-та. Сер. 2: Химия.* 2007. Т. 48, № 3. С. 182–187.

103. Богданова Ю. Г., Должикова В. Д., Сумм Б. Д. Влияние химической природы компонентов на смачивающее действие растворов смесей поверхностно-активных веществ. *Вестник Московского ун-та. Сер. 2: Химия.* 2004. Т. 45, № 3. С. 186–194.

104. Осипова Ю. А., Вагапов Б. Р., Идрисов А. Р., и др. Изучение самоорганизации в смешанных растворах на основе цвиттерионного ПАВ. *Вестник технологического университета*. 2017. Т. 20, № 10. С. 38–40.

105. Куклева К. К. Массообмен и самопроизвольное наноструктурирование поверхностно-активных веществ и полимеров в процессах моющего действия: дис. … канд. техн. наук : 05.17.08. Москва, 2012. 164 с.

106. Тымчук А. Ф. Самоорганизация поверхностно-активных веществ в адсорбционных слоях на границе раздела фаз жидкость – твердое тело. *Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології.* 2008. Т. 6, № 2. С. 595–604.

107. Kumar N., Garoff S., Tilton R. D. Experimental observations on the scaling of adsorption isotherms for nonionic surfactants at a hydrophobic solid-water interface. *Langmuir*. 2004. V. 20, N 11. P. 4446–4451.

108. Kumar N., Tilton R. D. Unified model to predict self-assembly of nonionic surfactants in solution and adsorption on solid or fluid hydrophobic surfaces: effect of molecular structure. *Langmuir*. 2004. V. 20, N 11. P. 4452–4464.

109. Giles C. H., Smith D., Huitson A. A. General treatment and adsorption isoterm. I. Teoretical. *J. Colloid Interface Sci*. 1974. V. 476, N 3. P. 755–765.

110. Hemmati N., Tabzar A., Ghazanfari M. H. Adsorption of sodium dodecyl benzene sulfonate onto carbonate rock: Kinetics, equilibrium and mechanistic study. *Journal of Dispersion Science and Technology*. 2017. V. 39, N 5. P. 687–699.

111. Streltsova E. A., Hromysheva E. A., Tymchuk A. F. The Adsorption of Anionic Surfactants by Iron(III) and Aluminium Hydroxides. *Adsorption Science and Technology*. 2002. V. 20, N 8. P. 757–765.

112. Стрельцова Е. А. Физико-химические закономерности адсорбции некоторых катионных ПАВ на границе раздела фаз жидкость – твердое тело и жидкость – газ: дис. … канд. хим. наук : 02.00.11. Минск, 1981. 186 с.

113. Стрельцова Е. А., Сазонова В. Ф., Вовкодав Г. Н. Адсорбция алкилкарбоксилатов калия гидроксидом свинца. *Вопросы химии и химической технологии.* 2005. № 2. С. 167–171.

114. Стрельцова Е. А., Волювач О. В., Пузырева И. В. Адсорбция катионных ПАВ оксидом и гидроксидом алюминия. *Мембранні і сорбційні процеси та технології*: зб. тез доп. XX Український семінар (Київ, 24-25 лютого 2009). Київ, 2009. С. 72.

115. Purakayastha P. D., Pal A., Bandyopadhyay M. Adsorbent selection for anionic surfactant removal from water. *Indian Journal of Chemical Technology*. 2005. V. 12, N 3. P. 281–284.

116. Mimanne G., Sennour R., Benghalem A. Use of the Geomaterial for the Elimination of Surfactant Dodecylbenzene Sulfonic Acid from Aqueous Solution. *J. Mater. Environ. Sci.* 2012. V. 3, N 4. P. 712–725.

117. Федорова А. Ф., Абрамзон А. А. Уравнение адсорбции ПАВ из растворов на твердых поверхностях. *Журн. прикладной химии*. 1993. Т. 66, Вып. 8. С. 1776–1786.

118. Гельфман М. И., Ковалевич О. В., Юстратов В. П. Коллоидная химия. 5-е изд., стер.: учеб. для вузов. СПб.: Изд-во «Лань», 2010. 336 с.

119. Щукин Е. Д., Перцов А. В., Амелина Е. А. Коллоидная химия. Москва: Высш. шк., 2004. 445 с.
120. Dubinin M. M., Radushkevich L. V. Equation of the Characteristic Curve of Activated Charcoal. *Proc. Acad. Sci. U.S.S.R. Phys. Chem. Sect.* 1947. V. 55. P. 331–337.
121. Makarchuk O. V., Dontsova T. A. Removal of anionic surfactants from wastewater by magnetic mineral sorbents. *Journal of Water Security*. 2016. V. 2. P. 1–9.
122. Кузнецов Ю. И., Вершок Д. Б., Булгаков Д. С. Адсорбция олеата натрия на стали с магнетитным покрытием. *Коррозия: Материалы, защита*. 2011. № 3. С. 32–35.
123. Де Бур Я. Динамический характер адсорбции. Москва: Издательство иностранной литературы, 1962. 291 с.
124. Клименко Н. А. Исследование адсорбции из водных растворов мицеллобразующих ПАВ и структуры их адсорбционных слоев на углеродной поверхности: автореф. дис. на соискание уч. степени докт. хим. наук : спец. 02.00.11 «Коллоидная химия». Москва, 1980. 45 с.
125. Парфит Г., Рочестер К. Адсорбция из растворов на поверхности твердых тел. Москва: Мир. 1986. 488 с.
126. Brunauer S., Emmett P. H., Teller E. Adsorption of Gases in Multimolecular Layers. *J. Am. Chem. Soc*. 1938. V. 60. P. 309–312.
127. Фридрихсберг Д. А. Курс коллоидной химии: учеб. 4-е изд., испр. и доп. СПб.: Изд-во «Лань», 2010. 416 с.
128. Мироненко Н. В., Смусева С. О., Брежнева Т. А., Селеменев В. Ф. Сорбция Сапонина QUILLAJA SAPONARIA MOLINA на полимерном сверхсшитом сорбенте MN-200 в равновесных условиях. *Сорбционные и хроматографические процессы*. 2016. Т. 16, № 6. С. 893–902.
129. Перлова О. В., Ширыкалова А. А., Менчук В. В. Адсорбция хлоридов алкиламмония свежеосажденным гидроксидом уранила. *Вопросы химии и химической технологии*. 2004. № 3. С. 140–144.

130. Перлова О. В., Ширыкалова А. А., Менчук В. В. Адсорбция хлоридов диалкиламмония свежеосажденным гидроксидом уранила. *Укр. хим. журн.* 2006. Т. 72, № 5-6. С. 86–92.

131. Перлова О. В., Ширыкалова А. А. Адсорбция алкилкарбоксилатов калия свежеосажденным гидроксидом уранила. *Укр. хим. журн*. 2012. Т. 78, № 10. С. 98–104.

132. Иванова Н. И. Адсорбция смеси ПАВ из водных растворов на поверхности карбоната кальция. *Коллоидн. журнал*. 2000. Т. 62, № 1. С. 65–69.

133. Rosen M. J., Hua X. Y. Surface Concentration and Molecular Interactions in Binary Mixtures of Surfactants. *J. Colloid Interface Sci*. 1982. V. 86, N 1. P. 164–172.

134. Holland P. M., Rubingh D. N. Nonideal Multicomponent Mixed Micelle Model. *J. Phys. Chem*. 1983. V. 87, N 11. P. 1984–1990.

135. Rosen M. J., Zhu B. Y. Synergism in Binary Mixtures of Surfactants. *J. Colloid Interface Sci*. 1984. V. 99, N 4. P. 435–443.

136. Эмелло Г. Г., Шичкова Т. А., Дащук Д. Н., Шендикова Е. Л. Коллоидно-химические свойства водных растворов неионогенных поверхностно-активных веществ группы Tween. *Успехи в химии и химической технологии*. 2008. Т. 22, № 3 (83). С. 26–29.

137. Хилько С. В. Адсорбционные характеристики цетилтриметиламмоний бромида на границе раздела жидкость – газ. *Наукові праці Донецького національного технічного університету. Серія: "Хімія і хімічна технологія"*. 2013. № 1 (20). С. 116–119.

138. Павлов А. Н. Поверхностные свойства гомологического ряда катионных поверхностно-активных веществ. *Инновационная стратегия развития фундаментальных и прикладных научных исследований: Опыт прошлого – взгляд в будущее*: сб. статей Международной научно-практической конф. (Санкт-Петербург, 18-19 июля 2016 г.). Санкт-Петербург, 2016. С. 144–147.

139. Yang Xin-fu, Zhao Jian-xi Поверхностная активность гемини-поверхностно-активного вещества, карбоксилата натрия, в водном растворе и влияние pH. *Jingxi huagong.* 2005. V. 22, N 6. P. 436–439.
140. Степанова Н. Н., Степанова Э. Ф., Боровский Б. В., и др. Изучение поверхностных явлений в водных растворах полисахаридов, выделенных из семян льна. *Современные проблемы науки и образования*. 2015. № 1-2. С. 240-244.
141. Eastoe J., Nave S., Downer A., et al. Adsorption of Ionic Surfactants at the Air−Solution Interface. *Langmuir.* 2000. V. 16, N 10. 4511–4518.
142. Krawczyk J. Thermodynamic properties of disaccharide based surfactants adsorption at the water-air interface. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects.* 2018. V. 551. P. 50–57.
143. Баранова Н. В. Влияние pH и электролитов на коллоидно-химические свойства поверхностно-активных веществ. *Современные наукоемкие технологии*. 2004. № 5. С. 91–92.
144. Егорова И. Ю. Особенности процесса формирования адсорбционного слоя бромидов алкилпиридиния на границе раздела водный раствор-воздух: автореф. дис. ... канд. хим. наук : спец. 02.00.04 «Физическая химия». Тверь, 2000. 20 с.
145. Коротких О. П., Кочурова Н. Н., Виноградова М. С., и др. Изучение поверхностных свойств водных растворов пентадецилсульфата натрия. *Вестник Санкт-Петербургского университета. Серия 4. Физика. Химия*. 2010. № 3. С. 77–81.
146. Ляпунов Н. А., Пуртов А. В., Дунай Е. В. Поверхностно-активные, коллоидно-химические и антибактериальные свойства некоторых катионных антисептиков. *Фармация.* 2013. № 4. С. 44–47.
147. Burlatsky S. F., Atrazhev V. V., Dmitriev D. V., et al. Surface tension model for surfactant solutions at the critical micelle concentration. *J. Colloid Interface Sci*. 2013. Mar 1;393. P. 151–160.

148. Moorkanikkara S. N., Blankschtein D. New methodology to determine equilibrium surfactant adsorption properties from experimental dynamic surface tension data. *Langmuir : The ACS journal of surfaces and colloids*. 2009. V. 25, N 11. P. 6191–6202.

149. Warszyński P., Jachimska B. Conformations of hydrophobic chains at liquid/gas interface and their implications on surfactant adsorption. *Physicochemical Problems of Mineral Processing*. 2002. V. 36. P. 39–49.

150. Sresht V., Blankschtein D., Lewandowski E. P., Jusufi A. Combined molecular dynamics simulation – molecular-thermodynamic theory framework for predicting surface tensions. *Langmuir: The ACS journal of surfaces and colloids*. 2017. V. 33, N 33. P. 8319–8329.

151. Агеев А. А., Волков В. А. Зависимость поверхностного натяжения водных растворов от строения молекул поверхностно-активных веществ и состава адсорбционных слоев. *Вестник ассоциации ВУЗов туризма и сервиса. Технология*. 2008. № 4. С. 55–61.

152. Harkot J., Jańczuk B. Surface and volume properties of dodecylethyldimethylammonium bromide and benzyldimethyldodecylammonium bromide. I. Surface properties of dodecylethyldimethylammonium bromide and benzyldimethyldodecylammonium bromide. *J. Colloid Interface Sci*. 2009. V. 331, N 2. P. 494–499.

153. Плетнев М. Ю. Мицеллообразование и специфические взаимодействия в водных растворах смесей ПАВ. *Успехи коллоидной химии*. Ленинград: Химия, 1991. С. 60–82.

154. Стрельцова О. О., Волювач О. В. Про міцелоутворення і адсорбцію ПАР на межі розподілу фаз бінарний розчин ПАР – повітря. *Вісник ОНУ. Хімія*. 2003. Т. 8, № 4. С. 163–175.

155. Szymczyk K., Jańczuk B. The properties of a binary mixture of nonionic surfactants in water at the water/air interface. *Langmuir: The ACS journal of surfaces and colloids*. 2007. V. 23, N 9. P. 4972–4981.

156. Goswami A., Verma G., Hassan P. A., et al. Dynamic interfacial behavior of poly(oxyethylene) lauryl ether based surfactant mixtures. *Journal of dispersion science and technology*. 2014. V. 35, N 12. P. 1717–1726.

157. Lucassen-Reynders E. H., Lucassen J., Giles D. Surface and Bulk properties of Mixed Anionic/Cationic Surfactant Systems. I. Equilibrium Surface Tensions. *J. Colloid Interface Sci*. 1981. V. 81, N 1. P. 150–157.

158. Файнерман В. Б. Изотермы адсорбции многокомпонентного раствора ионогенных поверхностно-активных веществ на границе с воздухом. *Коллоидн. журн*. 1986. Т. 48, № 3. С. 512–519.

159. Файнерман В. Б. Уравнение состояния неидеального смешанного поверхностного слоя и изотерма адсорбции на границе раствор – воздух. *Журн. физ. химии*. 1986. Т. 40, № 3. С. 681–685.

160. Иванова Н. И. Мицеллообразование и поверхностные свойства водных растворов бинарных смесей Твин-80 и бромида цетилтриметиламмония. *Вестник Моск. ун-та. Сер. 2. Химия*. 2012. Т. 53, № 1. С. 44–49.

161. Богданова Ю. Г., Должикова В. Д. Поверхностные и объемные свойства водных растворов бинарных смесей Плюроника F68 с низкомолекулярными катионными поверхностно-активными веществами. I. Поверхностное натяжение и ассоциация в водных растворах. *Коллоидн. журн*. 2008. Т. 70, № 2. С.160–165.

162. Трифонова М. Ю., Бондаренко С. В., Тарасевич Ю. И. Исследование бинарных смесей поверхностно-активных веществ различной природы. *Укр. хим. журн*. 2009. Т. 75, № 1/2. С. 28–32.

163. Manousakis M., Avranas A. Dynamic surface tension studies of mixtures of hydroxypropylmethylcellulose with the double chain cationic surfactants didodecyldimethylammonium bromide and ditetradecyldimethylammonium bromide. *J. of Colloid and Interface Sci*. 2013. V. 402. P. 237–245.

164. Ivanova N. I., Volchkova I. L., Shchukin E. D. Synergism in a binary mixture of nonionic and cationic surfactants. *Colloid journal*. 1996. Т. 58, № 2. P. 178–182.

165. Szymczyk K., Jańczuk B. The adsorption at solution-air interface and volumetric properties of mixtures of cationic and nonionic surfactants. *Colloids and surfaces A: Physicochemical and engineering aspects*. 2007. V. 293, N 1-3. P. 39–50.

166. Богданова Ю. Г., Должикова В. Д. Поверхностные и объемные свойства водных растворов бинарных смесей Плюроника L61 с низкомолекулярными поверхностно-активными веществами. *Вестник Моск. ун-та. Сер. 2. Химия*. 2006. Т. 47, № 4. С. 284–290.

167. Дремук А. П., Киенская К. И., Авраменко Г. В., Колдаева Т. Ю. Объемные и поверхностные свойства бинарных и тройных смесей алкилполиглюкозидов с анионным и неионогенным поверхностно-активными веществами. *Научные ведомости Белгородского государственного университета. Серия: Естественные науки*. 2015. № 9 (206). Вып. 31. С. 111–117.

168. Прохорова Г. В. Коллоидно-химические свойства смесей анионных ПАВ с алкилполиглюкозидами: дис. … канд. хим. наук : 02.00.11. Москва, 2012. 113 с.

169. Стрельцова Е. А., Волювач О. В. Анализ адсорбции бромида гексадецилпиридиния и алкилсульфата натрия на границе раздела фаз бинарный раствор пав – воздух. *Вісник ОНУ. Хімія*. 2009. Т. 14, № 11-12. С. 114–120.

170. Стрельцова О. О., Волювач О. В. Міжмолекулярні взаємодії в бінарних сумішах катіонної і аніонної ПАР. *Укр. хім. журн*. 2004. Т. 70, № 5. С. 46–50.

171. Стрельцова О. О., Волювач О. В., Мунтян О. Г. Об’ємні та поверхневі властивості суміші броміду цетилпіридинію та додецилсульфату натрію. *Вісник ОНУ. Хімія*. 2002. Т. 6, № 5. С. 14–19.

172. Motomura K., Ando N., Matsuki H., Arotano M. Thermodynamic studies on adsorption at interfaces: VII. Adsorption and micelle formation of binary surfactant mixture. *J. Colloid Interface Sci*. 1990. V. 139, N 1. P. 188–197.

173. Харитонова Т. В., Иванова Н. И., Сумм Б. Д. Адсорбция и мицеллообразование в растворах смесей бромид додецилпиридиния – неионогенное ПАВ. *Коллоидн. журн*. 2002. Т. 64, № 2. С. 249–256.

174. Соболева О. А., Кривобокова М. В. Смешанные мицеллы и адсорбционные слои неионогенного поверхностно-активного вещества с катионным (мономерным и димерным). *Вестник Моск. ун-та. Сер. 2. Химия*. 2004. Т. 45, № 5. С. 344–349.

175. Харитонова Т. В., Иванова Н. И., Сумм Б. Д. Межмолекулярные взаимодействия в бинарных смесях катионного и неионогенного ПАВ. *Коллоидн. журн*. 2002. Т. 64, № 5. С. 685–696.

176. Song S. L., Hu Z. G., Wang Q. K., et al. Physicochemical properties and surface tension prediction of mixed surfactant systems: Triton X-100 with dodecylpyridinium bromide and Triton X-100 with sodium dodecylsulfonate. *Journal of dispersion science and technology*. 2008. V. 29, N 5. P. 763–768.

177. Casandra A., Lin S. Y., Tsay R. Y., Phan C. M. An examination of the one-parameter adsorption equation without using the Gibbs adsorption equation. *Colloids and surfaces A: Physicochemical and engineering aspects*. 2017. V. 512. P. 137–144.

178. Zouboulis A. I., Matis K. A., Stalidis G. A. Flotation Techniques in Waste Water Treatment. *Innovations in Flotation Technology*. 1992. V. 208. P. 475–497.

179. Алексеев Е. В. Основы технологии очистки сточных вод флотацией: монография. Москва: Ассоц. строительных вузов, 2009. 136 с.

180. Ксенофонтов Б. С. Интенсификация процессов очистки воды флотацией. Флотационные способы и аппараты очистки воды. Saarbrücken: LAP LAMBERT, 2012. 108 с.

181. Скрылев Л. Д., Стрельцова Е. А., Сазонова В. Ф. Термодинамическое обоснование и экспериментальное подтверждение целесообразности использования газообразных адсорбентов в процессах очистки сточных вод промышленных предприятий от ПАВ. *Опыт создания безотходной*

технологии в химической и нефтехимической промышленности: тез. докл. научно-технической конф. Барнаул, 1977. С. 76–78.

182. Ксенофонтов Б. С., Москалев С. В. Флотационная очистка сточных вод от синтетических поверхностно-активных веществ. *Инженерная защита окружающей среды.* 2001. № 1. С. 118–119.

183. Сайфутдинова В. М., Докучаева И. С. Очистка сточных вод от ПАВ методом флотации. *Современные тенденции развития науки, образования и общества*: сб. статей Междунар. научно-практической конф. (Москва, 16 июня 2017 г.). Изд-во: ООО "ИМПУЛЬС". Москва, 2017. С. 212–214.

184. Ибадуллаев Ф. Ю. Пенная сепарация ПАВ из сточных вод. *Химия и технология воды*. 2004. Т. 26, № 1. С. 50–59.

185. Волювач О. В. Колоїдно-хімічні закономірності вилучення солей гексадецилпіридинію із водних розчинів: дис. ... канд. хім. наук : 02.00.11. Київ, 2006. 135 с.

186. Свиридов В. В., Свиридов А. В., Никифоров А. Ф. Физико-химические основы процессов микрофлотации: монография. СПб.: Изд-во «Лань», 2018. 416 с.

187. Стрельцова О. О. Фізико-хімічні основи процесу флотаційного виділення іоногенних поверхнево-активних речовин із водних розчинів та стічних вод. Одеса: Астропринт, 1997. 140 с.

188. Скрылев Л. Д., Стрельцова Е. А., Скрылева Т. Д. Влияние длины углеводородного радикала ПАВ на эффективность их флотационного выделения из растворов. *Химия и технология воды*. 1984. Т. 6, № 1. С. 22–24.

189. Скрылев Л. Д., Солдаткина Л. М., Стрельцова Е. А. Закономерности флотационного выделения анионных ПАВ из их бинарных растворов. *Известия высших учебных заведений. Серия «Химия и химическая технология».* 1991. Т. 34, № 8. С. 69–73.

190. Скрылев Л. Д., Солдаткина Л. М., Стрельцова Е. А. Флотационное выделение хлоридов додециламмония и алкилпиридиния из их бинарных растворов. *Химия и технология воды*. 1992. Т. 14, № 4. С. 284–288.

191. Солдаткина Л. М. Коллоидно-химические основы флотационного выделения ионогенных ПАВ: дис. ... канд. хим. наук : 11.00.11. Одесса, 1993. 150 с.

192. Стрельцова Е. А. Физико-химические основы флотационного выделения ионогенных ПАВ: дис. … док. хим. наук : 02.00.23. Одесса, 1997. 434 с.

193. Стрельцова О. О., Волювач О. В., Єгорцева В. О. Вилучення ПАР із бінарних розчинів методами осаджувальної флотації, екстракції та флотоекстракції. *Вісник ОНУ. Хімія*. 2005. Вип. 2. С. 148–154.

194. Тимчук А. Ф. Фізико-хімічні основи флотоекстракційного виділення ПАР: дис. … канд. хім. наук : 02.00.11. Київ, 1999. 145 с.

195. Ветошкин А. Г. Основы инженерной защиты окружающей среды: учеб. пос., 2-е изд. Вологда: Инфра-Инженерия, 2016. 456 с.

196. Boonyasuwata S., Chavadeja S., Malakula P., Scamehornb J. F. Anionic and cationic surfactant recovery from water using a multistage foam fractionator. *Chemical Engineering Journal*. 2003. V. 93, N 3. P. 241–252.

197. Астрелін І. М., Обушенко Т. І., Толстопалова Н. М., Таргонська О. О. Теоретичні засади та практичне застосування флотоекстракції: огляд. *Вода і водоочисні технології*. 2013. № 3. С. 3–23.

198. Лобачева О. Л., Левичев С. А. Влияние параметров процесса на флотоэкстракционное выделение неионогенного поверхностно-активного вещества. *Вестник Санкт-Петербургского университета. Сер.4.* 1999. № 3. С. 133–142.

199. Скрылев Л. Д., Стрельцова Е. А., Тымчук А. Ф. О механизме флотоэкстракционного выделения ПАВ. *Известия высших учебных заведений. Серия «Химия и химическая технология».* 1998. Т. 41, № 6. С. 117–120.

200. Стрельцова Е. А., Волювач О. В. Экстракционное и флотоэкстракционное выделение ПАВ из разбавленных водных растворов. *Химия и технология воды*. 2005. Т. 27, № 6. С. 517–527.

201. Тымчук А. Ф., Волювач О. В. Распределение бинарной смеси поверхностно-активных веществ между водной и органической фазами. *IV конф. молодих учених та студентів-хіміків Півден. рег. України*: тези доп. Одеса, 2001. С. 12.

202. Куренкова О. В. Методы очистки воды от поверхностно-активных веществ. *Научный вестник ВГАСУ. Физическая химия строительных и технических материалов*. 2011. № 3-4. С. 66–78.

203. Панасенко А. В., Кондратюк Е. В., Комарова Л. Ф. Альтернативные решения проблем очистки производственных и ливневых сточных вод от нефтепродуктов и поверхностно-активных веществ. *Ползуновский вестник*. 2010. № 3. С. 287–289.

204. Зубарева Г. И., Черникова М. Н. Глубокая очистка сточных вод от поверхностно-активных веществ. *Экология и промышленность России*. 2009. № 11. С.47.

205. Алексеев Е. В. Изучение показателей флотосорбции в процессе адсорбционно-пузырькового извлечения синтетических поверхностно-активных веществ. *Научное обозрение*. 2016. № 9. С. 70–76.

206. Скрылев Л. Д., Стрельцова Е. А., Скрылева Т. Л., Солдаткина Л. М. Флотационное выделение катионных ПАВ, предварительно осажденных ферри- и ферроцианидом калия. *Химия и технология воды*. 1995. Т. 17, № 4. С. 347–352.

207. Стрельцова О. О., Волювач О. В. Вилучення броміду цетилпіридинію методом осаджувальної флотації. *Укр. хім. журн*. 2001. Т. 67, № 8. С. 89–93.

208. Рулев Н. Н. Новые направления в развитии технологии очистки природной воды от тонкодисперсных лиофильных примесей флокуляцией и флотацией. *Химия и технология воды*. 2008. Т. 30, № 4. С. 401–417.

209. Rulyov N. N. Turbulent microflotation: theory and experiment. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects.* 2001. V. 192, N 1–3. P. 73–91.

210. Бондарева Г. М. Разработка электрофлотационного процесса извлечения поверхностно-активных веществ и моторных топлив из водных стоков: дис. … канд. хим. наук : 05.17.03. Москва, 2010. 174 с.

211. Аркатова И. А., Рубанов Ю. К. Электрофлотационная очистка сточных вод от ПАВ на примере извлечение додецилсульфата натрия. *Фундаментальные и прикладные исследования в области химии и экологии*: мат. междунар. научно-практической конф. студентов, аспирантов и молодых ученых (Курск, 23-26 сентября 2015). ЗАО "Университетская книга", Курск, 2015. С. 145–148.

212. Колесников В. А., Капустин Ю. И., Малючева О. И., Гречина М. С. Электрофлотационная очистка сточных вод от неионогенных поверхностно-активных веществ. *Химическая промышленность сегодня*. 2005. № 12. С. 15–18.

213. Шевердяев О. Н., Белов П. С., Шкитов А. М. Основы технологии поверхностно-активных веществ и синтетических моющих средств : учеб. пос. М. : МГОУ, 2001. 201 с.

214. ГОСТ 8433 - 81. Вещества вспомогательные ОП-7 и ОП-10. Технические условия. Москва, 1982. 12 с.

215. ГОСТ 10730 - 82. Вещества текстильно-вспомогательные. Препарат ОС-20. Технические условия. Москва, 1983. 14 с.

216. Григоров О. Н., Карпова И. Ф., Козьмина З. П. Руководство к практическим работам по коллоидной химии. Изд. 2-е, перераб. и доп.: учеб. пос. для университетов. Москва – Ленинград: Химия, 1964. 326 с.

217. Фролов Ю. Г., Гродский А. С. Лабораторные работы и задачи по коллоидной химии: учеб. пос. Москва: Химия, 1986. 216 с.

218. Абрамзон А. А., Зайченко Л. П., Файнгольд С. И. Поверхностно-активные вещества: синтез, анализ, свойства, применение: учеб. пос. для вузов. Ленинград: Химия, 1988. 200 с.

219. Штыков С. Н., Сумина Е. Г., Чернова Р. К., Лемешкина Н. В. Новый экспрессный метод раздельного определения неионных и анионных поверхностно-активных веществ в сточных водах. *Журн. аналит. химии*. 1985. Т. 11, № 5. С. 907–910.

220. Лурье Ю. Ю. Унифицированные методы анализа вод. Изд. 2-е. Издание 2-е исправленное. Москва: Химия, 1973. 376 с.

221. Чарыков А. К. Математическая обработка результатов химического анализа. Методы обнаружения и оценки ошибок: учеб. пос. для вузов. Ленинград: Химия, 1984. 168 с.

222. Файнерман В. Б. О критериях диффузионного и кинетического контроля процесса адсорбции поверхностно-активных веществ из растворов. *Коллоидн. журн*. 1978. Т. 40, № 3. С. 530–534.

223. Файнерман В. Б., Силина В. Д. Диффузионно – контролируемая кинетика адсорбции ПАВ из растворов. *Коллоидн. журн*. 1977. Т. 39, № 4. С. 822–825.

224. Киреев В. А. Курс физической химии. 3-е изд., перераб. и доп. Москва: Химия, 1975. 776 с.

225. Грег С., Синг К. Адсорбция, удельная поверхность, пористость / пер. с англ. А. П. Карнаухова. Москва: Мир, 1984. 306 с.

226. Харитонова Т. В., Иванова Н. И., Сумм Б. Д. Адсорбция катионного и неионогенного ПАВ на поверхности SiO_2 из водных растворов. 1. Адсорбция бромида додецилпиридиния и Тритона Х-100 из индивидуальных растворов. *Коллоидн. журн*. 2005. Т. 67, № 2. С. 274–280.

227. Temkin M. J., Pyzhev V. Kinetics of Ammonia Synthesis on Promoted Iron Catalysts. *Acta Physicochim*. URSS, 1940. V. 12. P. 327–356.

228. Воюцкий С. С. Курс коллоидной химии. Москва: Химия, 1975. 512 с.

229. Hildebrand J. H., Scott R. L. Solubility of Non Electrolytes. Reinhold Publishing Corporation, New York, 1950. 488 p.
230. Клименко Н. А., Кочкодан О. Д., Кармазина Т. В. Ассоциативные взаимодействия анионных и неионных поверхностно-активных веществ при адсорбции из водных растворов на углеродных адсорбентах поверхности. *Химия и технология воды*. 1994. Т. 16, № 5. С. 519–525.
231. Ogino K., Abe M. Mixed Surfactant Systems. N.Y.: 1993. 256 p.
232. Lange H., Schwuger M. J. Eigenschaften von Tensiden mit je einer hydrophoben Gruppe im Anion und im Kation in wäßrigen Lösungen. *Kolloid-Z. u. Z. Polymere*. 1971. Bd. 243, № 2. S. 120–128.
233. Rosen M. J. Phenomena in Mixed Surfactant Systems. *Am. Chem. Soc.*: Washington: DC, 1986. Vol. 311. P. 144–162.
234. 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.
235. 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.
236. 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.
237. 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.
238. 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.

239. 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 апр. 2012 г.). Чебоксары, 2012. С. 319–320.

240. 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 окт. 2012 г.). Пермь, 2012. С. 57–61.

241. Streltsova E. A., Soldatkina L. M., Tymchuk A. F., Grosul A. A., Zavrichko M. A. Adsorption of surfactants and dyes on adsorbents of different nature. *IV International Conference on COLLOID CHEMISTRY AND PHYSICOCHEMICAL MECHANICS*: book of abstracts (Moscow, 30 June-05 July 2013). Moscow, 2013. P. 328.

242. 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 квіт. 2013 р.). Харків, 2013. С. 233–234.

243. Streltsova E. A. Grosul A. A., Popova I. V. Mixed adsorption layers of Twins and dodecylpyridinium chloride on paraffin. *34th International Conference on vacuum microbalance and thermoanalytical techniques (ICVMTT34) and International conference «Modern problems of surface chemistry»:* book of abstracts (Kyiv, Ukraine, May 20-21, 2014). Kyiv, 2014. P. 107.

244. 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.

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

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

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

248. Abe M., Scamehorn J. Mixed surfactant systems. 2nd Edn, Revised and Expanded (Surf. Sci. Ser. V. 124). New York: Marcel Dekker, 2005. 831 p.

249. М. Ю. Поверхностно-активные вещества и композиции. Справочник. Москва: Клавель, 2002. 768 с.

250. Стрельцова Е. А., Мунтян О. Г., Волювач О. В. Мицеллообразование в водных растворах бинарных смесей ПАВ. *Укр. хим. журн*. 2002. Т. 68, № 4. С. 91–94.

251. Плетнев М. Ю. О природе взаимодействия в растворе неионогенных и анионных поверхностно-активных веществ. *Коллоидн. журн*. 1987. Т.49, № 1. С. 184–187.

252. Bhattacharya M. Study of mixed micelles of Sodium dodecyl sulphate and nonionic surfactants polysorbates tween series: Their interaction and thermodynamic parameter using cyclic voltammetry. *International Journal of Chemical Studies*. 2015. Vol. 3, N 3. P. 22–25.

253. Ćirin D. M., Poša M. M., Krstonošić V. S. Interactions between Sodium Cholate or Sodium Deoxycholate and Nonionic Surfactant (Tween 20 or Tween 60) in Aqueous Solution. *Industrial & engineering chemistry research*. 2012. Vol. 51, N 9. P. 3670–3676.

254. Rosen M. J. Surfactants and interfacial phenomena. 3rd ed. N. J.: John Wiley & Sons. Inc., 2004. 444 p.

255. Tåg C. M., Toiviainen M., Juuti M., Rosenholm J. B., Backfolk K., Gane P. A. C. The Effect of Isopropyl Alcohol and Non-Ionic Surfactant Mixtures on the Wetting of Porous Coated Paper. *Transport in Porous Media*. 2012. V. 94, N 1. P. 225–242.

256. Rajkhowa S., Mahiuddin S., Dey J., Kumar S., Aswal V. K., Biswas R., Kohlbrecher J., Ismail K. The effect of temperature, composition and alcohols on the microstructures of catanionic mixtures of sodium dodecylsulfate and cetyltrimethylammonium bromide in water. *Soft Matter*. 2017. V 13, N 19. P. 3556–3567.

257. Хилько С. Л., Ковтун А. И., Файнерман В. Б. Влияние добавок электролитов и неэлектролитов на адсорбционные и поверхностные реологические характеристики растворов солей гуминовых кислот. *Коллоидн. журн*. 2011. Т. 73, № 1. С. 97–104.

258. Ковтун А. И., Хилько С. Л., Жолоб С. А., Рыбаченко В. И. Влияние низших спиртов на адсорбционные характеристики растворов додецилсульфата натрия на границе раздела жидкость – газ. *Коллоидн. журн*. 2012. Т. 72, № 3. С. 380–386.

259. Zdziennicka A., Jańczuk B. Behavior of anionic surfactants and short chain alcohols mixtures in the monolayer at the water-air interface. *Journal of surfactants and detergents*. 2011. V. 14, N 2. P. 257–267.

260. Bielawska M., Jańczuk B., Zdziennicka A. Influence of short chain alcohols on adsorption of sodium dodecylsulfate and triton x-100 mixture at solution-air interface. *Colloids and surfaces A: Physicochemical and engineering aspects*. 2015. V. 464. P. 57–64.

261. Miller R., Fainerman V. B., Leser M. E., Michel M. Surface tension of mixed non-ionic surfactant/protein solutions: Comparison of a simple theoretical model with experiments. *Colloids and surfaces A: Physicochemical and engineering aspects*. 2004. V. 233. P. 39–42.

262. Fainerman V. B., Miller R. Adsorption isotherms at liquid interfaces. *Encyclopedia of Surface and Colloid Science, 2nd Edition.* Taylor & Francis: Boca Raton, 2009. V. 1. P. 1–15.

263. Богданова С. А., Шаймухаметова И. Ф. Смачивающая и пенообразующая способность композиций поверхностно-активных веществ. *Вестник технологического университета*. 2015. Т.18, № 4. С. 24–27.

264. Piculell L., Svensson A., Norrman J., et al. Controlling structure in associating polymer–surfactant mixtures. *Pure Appl. Chem*. 2007. V. 79, N 8. P. 1419–1434.

265. Khan N., Brettmann B. Intermolecular Interactions in Polyelectrolyte and Surfactant Complexes in Solution. *Polymers*. 2019. V. 11, N 1. P. 51–79.

266. Dong Z., Gao R., Sun D., et al. Combined effects of polymer/surfactant mixtures on dynamic interfacial properties. *Chemical Engineering*. 2017. V. 12, N 3. P. 489–501.

267. Kothencz R., Nagy R., Bartha L., et al. Analysis of the interaction between polymer and surfactant in aqueous solutions for chemical-enhanced oil recovery. *Particulate Science and Technology*. 2018. V. 36, N 7. P. 887–890.

268. Задымова М. Н., Ямпольская Г. П., Филатова Л. Ю. Взаимодействие бычьего сывороточного альбумина с неионогенным Твин-80 в водных растворах: комплексообразование и ассоциация. *Коллоидн. журн*. 2006. Т. 68, № 2. С. 187–197.

269. Penfold J., Taylor D. J. F., Thomas R. K., et al. Adsorption of Polymer/Surfactant Mixtures at the Air−Water Interface: Ethoxylated Poly(ethyleneimine) and Sodium Dodecyl Sulfate. *Langmuir*. 2003. V. 19. P. 7740–7745.

270. Барань Ш. Взаимодействие высокомолекулярных флокулянтов с ионогенными поверхностно-активными веществами. *Коллоидн. журн.* 2002. Т. 64, № 5. С. 591–595.

271. Gu B., Rosen M. J. Surface Concentration and Molecule Interactions Mixed Monolayers at Various Interfaces. *J. Colloid Interface Sci*. 1989. V. 81, № 129. P. 537–553.

272. Стрельцова Е. А., Мазурик А. А., Попова И. В. Влияние добавок низших спиртов на адсорбцию смесей Твинов и додецилсульфата натрия на границе жидкость – газ. *Вестник Моск. ун-та. Сер. 2. Химия.* 2015. Т. 56, № 4. С. 238–245.

273. 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.

274. Стрельцова Е. А., Гросул А. А., Попова И. 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.

275. 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 окт. 2016 г.). Москва – Клязьма, 2016. С. 289–290.

276. 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.

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

278. 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.

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

280. 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 черв. 2019 р.). Львів, 2019. С. 3106.

281. Шенфельд Н. Поверхностно-активные вещества на основе оксида этилена. Москва: Химия, 1982. 752 с.

282. Волювач О. В., Стрельцова О. О. Вилучення солей гексадецилпіридинію із розчинів методом осаджувальної флотації. *Вісник ОНУ. Хімія*. 2007. Т. 12, № 9. С. 48–54.

283. Тананаев И. В., Сейфер Г. Б., Харитонов Ю. Я., Кузнецов В. Г. Химия ферроцианидов. М. : Наука, 1971. 320 с.

284. Гольман А. М. Ионная флотация. М. : Недра, 1982. 144 с.

285. Стрельцова Е. А., Мунтян О. Г., Волювач О. В. Мицеллообразование в водных растворах бинарных смесей ПАВ. *Укр. хим. журн*. 2002. Т. 68, № 4. С. 91–94.

286. Иванова Н. И. Мицеллообразование и поверхностные свойства водных растворов бинарных смесей Твина-80 и бромида цетилтриметиламмония. *Вестник Моск. ун-та. Сер. 2. Химия*. 2012. Т. 53, № 1. С. 44–49.

287. Иванова Н. И., Волчкова И. Л., Щукин Е. Д. О проявлении синергизма в бинарной смеси неионогенного и катионного поверхностно-активных веществ. *Коллоидн. журн*. 1996. Т. 58, № 2. С. 188–192.

288. Хромишева О. О. Вилучення іоногенних поверхнево-активних речовин із водних розчинів методом осаджувальної та сорбційної мікрофлотації: дис. … канд. хім. наук : 02.00.11. Київ, 2008. 121 с.

289. Вильшанский В. А., Юрженко А. И. Изучение мицеллобразования в водных растворах бромистых N – алкилпиридиниев. *Коллоидн. журн*. 1971. Т. 33, № 1. С. 35–40.

290. Chen Y., Lappitsky Y. Interactions of anionic surfactants with cationic polyelectrolyte gels: competitive binding and application in separation processes. *Colloids and surfaces A: Physicochemical and engineering aspects*. 2010. Vol. 372, № 1-3. P. 196–203.

291. Аксенов В. И., Аникин Ю. В., Галкин Ю. А., и др. Применение флокулянтов в системах водного хозяйства: учеб. пос. Екатеринбург: УГТУ-УПИ, 2008. 92 с.

292. Бемиллер Дж. Н. Агар: Приготовление агара и агарозы; метанолиз; меркаптолиз. В кн.: Методы химии углеводов. Москва: Мир, 1967. С. 314–317.

293. Холмберг К., Йенссон Б., Кронберг Б., Линдман Б. Поверхностно-активные вещества и полимеры в водных растворах. Москва: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2007. 528 с.

294. Стрельцова Е. А., Пузырева И. В., Волювач О. В., Хромышева Е. А. Термодинамическая оценка взаимодействия ионогенных поверхностно-активных веществ с адсорбентами различного типа. *XV международная конференция по химической термодинамике*: тезисы докл. (Москва (Russia), 27 июня - 2 июля 2005 г.). Москва, 2005. С. 393.

295. Стрельцова Е. А., Гросул А. А., Волювач О. В. Интенсификация флотационного извлечения неионогенных поверхностно-активных веществ. *Вісник ОНУ. Хімія.* 2012. Т. 17, № 4. С. 34–42.

296. 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.

297. 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.

298. 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.

299. Streltsova E. A., Mazuryk A. O. Possibilities of Using the Surface Concentration of Surfactants Mixtures for Wastewater Treatment. *Journal of Water Chemistry and Technology*. 2018. Т. 40, № 6. С. 348–353.

300. 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 квіт. 2012 р.). Харків, 2012. С. 256.

301. 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 лист. 2012 р.). Київ, 2012. С.104–105.

302. 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 нояб. 2014 г.). Чебоксары, 2014. С. 61–62.

303. 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 сент. 2015). Ереван, 2015. С. 274–276.

304. 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.

305. 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 Международ. конф. (Москва, 17-18 октября 2018 г.). Москва, 2018. С. 180.

306. 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].

ДОДАТКИ

ДОДАТОК А

«ЗАТВЕРДЖУЮ»
Проректор з наукової роботи
д.б.н., професор
_____ Іваниця В.О.
«28» грудня 2020 р.

«ЗАТВЕРДЖУЮ»
Проректор з науково-педагогічної роботи
к.б.н., доцент
_____ Запорожченко О.В.
«28» грудня 2020 р.

А К Т

використання результатів дисертаційних досліджень

Мазурик Аліни Олександрівни „ Вилучення поверхнево-активних речовин різної природи із багатокомпонентних водних розчинів методами адсорбції і флотації ”

в навчальному процесі

За підсумками виконання науково-дослідної роботи Мазурик Аліни Олександрівни по темі дисертації, яка виконувалась в межах планової держбюджетної теми № 170 «Розробка принципів керування процесами вилучення цінних компонентів та екотоксикантів з розчину» (номер держреєстрації 0117U003787), відповідно до наказу ОНУ від № 1473-18 від 22.06.2017 згідно тематичного плану кафедральних науково-дослідних робіт університету впроваджено у 2019 р. нову лабораторну роботу «Вивчення адсорбції поверхнево-активних речовин із розчинів на твердому адсорбенті» до затвердженого курсу загальної хімії «Колоїдна хімія» для студентів 4 курсу денного і 5 курсу заочного відділення факультету хімії та фармації.

Заступник декана факультету
хімії та фармації з наукової роботи
_____ доц. Тимчук А.Ф.
«22» грудня 2020 р.

Декан факультету хімії та фармації
_____ проф. Менчук В.В.
«22» грудня 2020 р.

Науковий керівник
дисертаційної роботи
_____ проф. Стрельцова О.О.
«22» грудня 2020 р.

Завідувач кафедри
фізичної та колоїдної хімії
(де впроваджені результати НДР)
_____ проф. Стрельцова О.О.
«22» грудня 2020 р

ДОДАТОК Б

СПИСОК ПУБЛІКАЦІЙ ЗДОБУВАЧА ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

1. Стрельцова Е. А., **Гросул 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.
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.
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)
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-vodnyh-rastvorov-s-dodetsilsulfatom-natriya-na-poverhnosti-parafina. (Scopus, Web of Science).
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.
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).

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.
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.
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.
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.
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).
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.
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.

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., Волювач О. В., **Гросул А. О.** № a201114923; заявл. 16.12.2011; опубл. 27.08.2013. Бюл. № 16. 5 с.
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.
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.
17. Дослідження поведінки хлоридів алкілпіридинію у водних розчинах, що містять аніонний поліелектроліт / Стрельцова О. О., Пузирьова І. В., **Гросул А. О.**, Волювач 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. (очна участь)
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. (заочна участь)
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. (заочна участь)
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. (заочна участь)

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. (заочна участь)
22. Стрельцова Е. А., **Гросул А. А.**, Попова И. 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. (очна участь)
23. Streltsova, E. A., Soldatkina, L. M., Tymchuk, A. F., **Grosul, A. A.**, & Zavrichko, M. A. (2013). Adsorption of surfactants and dyes on adsorbents of different nature. Book of abstracts of *IV International Conference on COLLOID CHEMISTRY AND PHYSICOCHEMICAL MECHANICS* (Moscow, Russia, 30 June – 05 July, 2013), p. 328. Moscow. (заочна участь)
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. (очна участь)
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. (очна участь)
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. (заочна участь)

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. (заочна участь)
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. (заочна участь)
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. (заочна участь)
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. (заочна участь)
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. (заочна участь)
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. (очна участь)
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. (заочна участь)

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. (очна участь)
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. (заочна участь)
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. (заочна участь)
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. (заочна участь)
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. (очна участь)

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. (заочна участь)
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]. (заочна участь)