

ФІЗИКО-ХІМІЧНИЙ ІНСТИТУТ ЗАХИСТУ НАВКОЛИПНЬОГО  
СЕРЕДОВИЩА І ЛЮДИНИ МІНІСТЕРСТВА ОСВІТИ  
І НАН УКРАЇНИ  
ПРИ ОДЕСЬКОМУ ДЕРЖАВНОМУ УНІВЕРСИТЕТІ  
ім.І.І.МЕЧНИКОВА

*На правах рукопису*

**СТРЕЛЬЦОВА ОЛЕНА ОЛЕКСІЇВНА**

УДК 541.183:628.34

**ФІЗИКО-ХІМІЧНІ ОСНОВИ  
ФЛОТАЦІЙНОГО ВИДІЛЕННЯ  
ІОНОГЕННИХ ПАР**

Спеціальність 02.00.23 - охорона навколишнього  
середовища та раціональне використання  
природних ресурсів

**А в т о р е ф е р а т**  
дисертації на здобуття наукового ступеня  
доктора хімічних наук

1997



Дисертацією є рукопис  
Робота виконана в Одеському державному університеті  
ім.І.І.Мечникова

Науковий консультант: заслужений діяч науки і техніки  
України, доктор хімічних наук,  
професор *Скрильов Лев Дмитрович*

Офіційні опоненти: доктор хімічних наук, професор  
*Андріанов Анатолій Михайлович*  
доктор хімічних наук, професор  
*Александрович Хасень Мустафович*  
доктор технічних наук, професор  
*Скрипник Валерій Миколайович*

Провідна організація: Інститут колоїдної хімії і хімії води  
ім.А.В.Думанського НАН України

Захист відбудеться " 5 " червня 1997 р. о 10 годині на  
засіданні спеціалізованої Вченої Ради Д 05.19.01 у Фізико-хімічному  
інституті захисту навколишнього середовища і людини Міністерства  
освіти та НАН України за адресою:  
270026, м. Одеса, вул. Преображенська, 3.

З дисертацією можна ознайомитись у бібліотеці Фізико-хімічного  
інституту захисту навколишнього середовища і людини Міністерства  
освіти та НАН України за адресою: 270026, м. Одеса, вул. Преобра-  
женська, 3.

Автореферат розіслано " 5 " травня 1997 р.

Вчений секретар  
спеціалізованої Вченої Ради,  
кандидат хімічних наук

*Шихалеєва Г. М.* Шихалеєва Г. М.

## ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність і ступінь дослідженості тематики. Флотаційні методи виділення речовин, які знаходяться в розчині в істинно- та колоїдно-розчиненому стані, завдяки своїй простоті, економічності і високій продуктивності здобувають усе більшого поширення у практиці. Досвід свідчить, що вони особливо ефективні при низьких (не перевищуючих  $10^{-3}$ - $10^{-2}$  моль/л) концентраціях речовин, що виділяються з розчину.

Основними галузями застосування флотації істинно- та колоїдно-розчинених речовин є : виділення іонів важких металів з розбавлених водних розчинів їх солей (стосовно до задач гідрометалургії) та очистка стічних вод. Великої уваги надають, зокрема, очистці стічних вод від детергентів - синтетичних миючих засобів. Останнє обумовлено тим, що

1) поверхнево-активні речовини (ПАР), які присутні практично в усіх синтетичних миючих засобах, належать до числа найбільш поширених, високотоксичних забруднювачів навколишнього середовища (гранично допустима концентрація (ГДК) багатьох ПАР у водних об'єктах господарчо-питного та культурно-побутового водоспоживання лежить у межі 0,05 - 0,50 мг/л);

2) ряд найбільш поширених ПАР, типу алкілбензолсульфонату, не піддається біологічному розкладу;

3) виділення ПАР зі стічних вод являє собою надто важку технічну задачу, для розв'язання якої традиційні методи очистки стічних вод (адсорбція на твердих сорбентах, іонний обмін, осадження, деструкція) звичайно малопридатні через технологічні, економічні та інші причини.

Оскільки ПАР мають природну поверхневу активність і вони є добрі піноутворювачі, то для їх виділення з розчину часто досить пропустити крізь нього бульбашки повітря, зібрати утворену піну, а потім зруйнувати її (об'єм пінного продукту при виділенні ПАР на 90-95% в декілька сот (до тисячі) разів менший об'єму розчину, що піниться). Таким простим та дешевим засобом, яким є класичний приклад пінного фракціонування, іноді вдається знизити концентрацію ПАР у розчині з 10-15 мг/л до 0,3-1,0 мг/л. Водночас з розчину витягуються багато суспендованих та емульгованих у ньому речовин. Дослідження, що були проведені у ряді промислово розвинутих країн світу - США, Німеччині, Франції, Японії та ін., - показали перспективність та економічну доцільність використання флотації в практиці очистки стічних вод, забруднених ПАР. Так, наприклад, згідно орієнтаційним розрахункам американських спеціалістів з US Public Health Service, вартість флотаційної очистки від ПАР стічних вод міста Лос-Анжелос на напівпромисловій установці продуктивністю до 2000 м<sup>3</sup>/доба характеризується такими даними

Продуктивність установки, тис м <sup>3</sup> /доба	4	40	400
Капітальні витрати, долари на 1 м <sup>3</sup> /доба	6,9	4,5	3,2
Поточні витрати, центи на 1 м <sup>3</sup>	0,95	0,50	0,37

На жаль, широке впровадження флоатації у практику очистки ПАР-утримуючих стічних вод стримується її недостатньою вивченістю (більшість проведених на сьогодні досліджень має якісний характер) і, як наслідок цього, відсутністю у літературі відомостей, необхідних для проектування відповідних флоатаційних установок.

**Мета роботи.** Мета даної роботи полягала в опрацюванні фізико-хімічних основ флоатаційної очистки стічних вод промислових підприємств, забруднених іоногенними ПАР.

Беручи до уваги можливість реалізації на практиці різноманітних методів (варіантів технологічних схем) флоатаційного виділення ПАР - їх пінного фракціонування, осаджувальної флоатації, флоатації з носієм та флотоекстракції, - для досягнення поставленої мети було необхідно розв'язати такі задачі:

- 1) виявити основні фізико-хімічні закономірності флоатаційного виділення іоногенних ПАР указаними вище методами;
- 2) в'яснити, як впливають на стійкість та швидкість синерезису пін іоногенних ПАР довжина їх вуглеводневого радикала, значення рН середовища, температура, електроліти та ін.;
- 3) визначити критерії, які дозволяють прогнозувати ефективність дії тих чи інших групових осаджувачів іоногенних ПАР;
- 4) знайти речовини, які придатні (з економічного та технологічного погляду) для використання їх як носіїв іоногенних ПАР;
- 5) встановити загальні закономірності розподілу іоногенних ПАР між водною та органічною фазами.

Робота є складовою частиною та логічним завершенням частини наукових досліджень, що здійснювалися на кафедрі фізичної та колоїдної хімії Одеського держуніверситету ім.І.І.Мечникова у 1981-1990 р.р. з найважливіших тематик, що координувались АН СРСР та УРСР:

- 1) "Фізико-хімічні основи підбору та використання ПАР у процесах флоатаційного та седиментаційного виділення істинно- і колоїдно-розчинних речовин" (АН УРСР, шифр 2.16.3.6, номер держреєстрації 01829053740);
- 2) "Розробка колоїдно-хімічних основ застосування ПАР для інтенсифікації процесів виділення та розділення компонентів розчинів" (АН УРСР, шифр 2.16.3.5, номер держреєстрації 01860090661);
- 3) "Розробка фізико-хімічних основ створення безвідхідних та маловід-

хідних технологічних схем при здійсненні ядерного паливного циклу" (АН СРСР, шифр 2.18.2.5).

Наукова новизна роботи. Опрацьовані фізико-хімічні основи очистки стічних вод промислових підприємств, забруднених іоногенними колоїдними ПАР, методами пінного фракціонування, осаджувальної флотації, флотації з носієм та флотоекстракції, які дозволяють прогнозувати вплив на ефективність процесу флотаційного виділення ПАР довжини їх вуглеводневого радикала, значення рН середовища, температури, електролітів.

Показано, що достатньо надійним термодинамічним критерієм оцінки піноутворюючої здатності, а отже і флотаційної активності ПАР, який інтегрує їх об'ємні та поверхнево-активні здатності, що залежать від критичної концентрації міцелоутворення (ККМ), гідрофільно-ліпофільного балансу (ГЛБ) та поверхневої активності, є величина адсорбційно-міцелярного енергетичного співвідношення (АМЕС), яка була запроваджена у практику дисертантом. Вона являє собою відношення вільної енергії адсорбції ПАР на поверхні розчину ( $\Delta G^0_{\text{адс}}$ ) до вільної енергії міцелоутворення ( $\Delta G^0_{\text{міц}}$ ).

Виходячи з уявлення про АМЕС ПАР,

а) встановлено, що максимальну флотаційну активність мають ПАР, АМЕС яких дорівнює одиниці;

б) термодинамічно обґрунтовано існування у ПАР вуглеводневого радикалу, довжина якого оптимальна та забезпечує їх максимальну піноутворюючу здатність та флотаційну активність;

в) запропоновано пояснення впливу значення рН середовища, електролітів та температури на довжину вуглеводневого радикала ПАР, яка оптимальна для їх флотаційного виділення.

Розкрито роль електроповерхневих явищ у процесах флотаційного виділення ПАР, зокрема виявлено, що максимум флотаційного виділення катіонних (хлорид додециламонію) і аніонних (додецилсульфат натрію) ПАР припадає на одне й те саме значення рН (рН 6,0) та збігається з максимумом електрокінетичного потенціалу бульбашок повітря (позитивного у випадку катіонних ПАР та негативного у випадку аніонних).

Експериментально встановлені колоїдно-хімічні закономірності флотаційного виділення іоногенних ПАР із їх бінарних розчинів, що дозволяє оптимізувати роботу водоочисних споруд, зокрема показано, що при флотаційному виділенні іоногенних ПАР із їх бінарних розчинів у пінну фракцію в першу чергу переходять ті ПАР, які мають менше гідрофільно-олеофільне енергетичне співвідношення (ГОЕС), котре являє собою взятє з протилежним знаком відношення суми інкрементів вільної енергії, обумовлених переходом до складу міцел полярних груп ПАР ( $\Delta G^0_{\text{п}}$ ) та їх

протионів ( $\Delta G^0_i$ ), до інкременту, пов'язаного з переходом до складу міцел вуглеводневого радикала ( $\Delta G^0_p$ ).

Запропоновано ряд нових засобів збільшення глибини флоатаційної очистки стічних вод від іоногенних ПАР, який ґрунтується на введенні в стічну воду речовин, здатних до взаємодії з ПАР з утворенням важкорозчинних сполук. Показано, що найбільш ефективними неорганічними осаджувачами катіонних ПАР є електроліти, які дисоціюють з утворенням високзарядних аніонів, а аніонних - з утворенням високзарядних катіонів. Теоретично виведені та експериментально підтвержені рівняння, які пов'язують ступінь флоатаційного виділення ПАР (алкілкарбоксилат-іонів та іонів алкіламонію) з розчинністю осадів (алкілкарбоксилатів полівалентних металів, а також фері- та фероціанідів алкіламонію), у складі яких вони флоатуються.

Термодинамічно обґрунтована доцільність використання в ролі флоатаційних носіїв катіонних ПАР змішаного фероціаніду марганцю, фериціаніду заліза та бентоніту. Отримані ІЧ спектроскопічні, рентгенографічні та електронномікроскопічні характеристики цих носіїв.

Визначені константи розподілу між водою та n-деканом хлоридів алкіламонію та алкілкарбоксилатів калію, які містять у своєму складі від 10 до 18 атомів вуглецю. Встановлено пряму залежність між логарифмом константи розподілу та числом атомів вуглецю в молекулі цих ПАР.

**Практична цінність.** Робота спрямована на широке впровадження флоатації у практику очистки стічних вод промислових підприємств, забруднених ПАР, що неможливо без знання та теоретичного обґрунтування виявлених у ній фізико-хімічних закономірностей флоатаційного процесу. Наведена в роботі інформація дозволяє свідомо вибирати оптимальний режим роботи флоатаційних установок, керувати ними. Ця інформація необхідна для проектування очисних споруд. Прикладом таких споруд, запроєктованих на основі отриманих в роботі відомостей, можуть бути очисні споруди фабрики по переробці окислених залізистих кварцитів Михайлівського гірничо-збагачувального комбінату Курської магнітної аномалії (м.Губкін), очисні споруди Лосино-Петровської фабрики первинної обробки вовни (м.Лосино-Петровськ), а також очисні споруди НПО "Контактор" у м.Ульяновськ, економічний ефект від впровадження яких у цінах 1992 року склав 860 тис. крб. на рік.

Розроблені засоби флоатаційної очистки стічних вод, забруднених ПАР, захищені дев'ятьма авторськими свідоцтвами СРСР та одним патентом Російської федерації.

Результати роботи використовуються кафедрою фізичної та колоїдної хімії Одеського держуніверситету ім.І.І.Мечникова при читанні лекцій

та проведенні лабораторних практикумів за спецкурсами “Фізико-хімічні методи дослідження поверхневих явищ” та “Фізико-хімія поверхневих явищ”.

**На захист виносяться:**

1. Класифікація флотаційних методів виділення ПАР, яка пропонується автором дисертації, що заснована на різниці у їх механізмі, включає пінне фракціонування, осаджувальну флотацію, флотацію з носієм і флотоекстракцію.

2. Фізико-хімічні основи очистки стічних вод промислових підприємств від ПАР методами пінного фракціонування, осаджувальної флотації, флотації з носієм та флотоекстракції.

3. Знайдені експериментально фізико-хімічні закономірності флотаційного виділення іоногенних ПАР із їх індивідуальних і бінарних розчинів.

4. Термодинамічний метод оцінки флотаційної активності і піноутворюючої здатності колоїдних ПАР, заснований на уявленні про АМЕС ПАР.

5. Механізм впливу значення рН на довжину вуглеводневого радикала ПАР, оптимальну для їх пінного фракціонування.

6. Засіб прогнозування порядку флотаційного виділення ПАР із їх бінарних розчинів, який базується на використанні уявлень про ГОЕС ПАР.

7. Рівняння, що пов'язує ступінь флотаційного виділення ПАР з їх початковою концентрацією та розчинністю важкорозчинної сполуки, у складі якої вони виділяються із стічних вод промислових підприємств при осаджувальній флотації.

8. Фізико-хімічні закономірності та термодинамічні характеристики адсорбції ПАР графітом, діоксидом кремнію, бентонітом, змішаним фероціанідом марганцю, фероціанідом заліза і парафіном, що використовуються як носії при виділенні ПАР із розчинів методом флотації з носієм.

9. Модель адсорбції хлоридів алкіламонію діоксидом кремнію, згідно з якою математичний опис ізотерм адсорбції може бути зроблений на основі припущення про те, що в розчинах хлоридів алкіламонію існує рівновага між мономірною та асоційованою формами солі, причому адсорбція мономірної форми описується рівнянням Ленгмюра, а адсорбція асоціатів підпорядковується закону Генрі.

10. Термодинамічний аналіз процесу розподілу хлоридів алкіламонію і алкілкарбоксилатів калію між водою і н-алканами.

**Апробація роботи.** Теоретичні та експериментальні розділи дисертації доповідались і обговорювались на II Всес. конф. “Піни, їх отримання та застосування” (Шебекіно, 1979), VIII Всес. конф. з колоїдної хімії та фізико-хім. механіки (Ташкент, 1983), Всес. конф. “Електрохімія та охорона навколишнього середовища” (Іркутск, 1984), VII Всес. конф. “По-

верхнево-активні речовини та сировина для їх виробництва. Фізико-хімічні властивості та застосування ПАР" (Шебекино, 1988), Всес. конф. "Колоїдно-хімічні проблеми екології" (Мінськ, 1990), Всес. науково-техн. конф. "Досвід створення безвідхідної технології в хімічній та нафтохімічній промисловості" (Барнаул, 1977), Всес. науково-техн. нараді "Перспективні технології очистки стічних вод з застосуванням неорганічних сорбентів" (Челябінськ, 1988), Всес. науково-техн. конф. "Прогресивні методи та засоби захисту металів та виробів від корозії" (Москва, 1988), Всес. нараді "Проблеми охорони навколишнього середовища в нафтовій промисловості" (Уфа, 1989), XII (Київ, 1977) та XIII (Одеса, 1980) Респ. конф. з фізичної хімії, Респ. конф. "Проблеми охорони природи від відходів виробництв хімічної та металургічної промисловості" (Дніпропетровськ, 1979), Респ. нараді "Перспективи науково-технічних розробок проектування та впровадження безстічних схем великих промислових підприємств" (Харків, 1979), науково-техн. конф. "Нові технічні миючі засоби і ПАР у боротьбі за економію металу" (Уфа, 1983), науково-техн. конф. "Сучасні миючі засоби" (Уфа, 1987), III наук. конф. за проблемами водних ресурсів Далекосхідного економічного району та Забайкалля (Владивосток, 1988), конф. "Комплекс наукових та науково-технічних заходів країн СНД" (Одеса, 1993), наук. школа країн СНД "Вібротехнологія-95" із здібнення та активації (Одеса, 1995).

**Публікації.** За темою дисертації надруковано 1 монографію, 54 статті, 23 тези доповідей, одержано 9 авторських свідоцтв та 1 патент Російської федерації.

**Структура та обсяг дисертаційної роботи.** Дисертаційна робота складається із вступу, шести глав, висновків, списку літератури і додатка. Її загальний об'єм - 434 сторінок, включаючи 255 сторінок машинописного тексту, 128 рисунків і 51 таблицю. Список цитованої літератури містить 346 найменувань робіт вітчизняних та зарубіжних авторів. У додатку представлені акти впровадження.

**Особистий внесок дисертантки** у розробку наукових результатів, винесених на захист, полягає в тому, що нею особисто:

- 1) поставлені задачі дослідження та обрані шляхи їх рішення;
- 2) здійснено аналіз, узагальнення та математичну обробку експериментальних даних, що були отримані дисертанткою та її співробітниками;
- 3) запропоновано новий термодинамічний підхід до аналізу процесів, що відбуваються у розчинах ПАР, який ґрунтується на визначенні величини адсорбційно-міцелярного енергетичного співвідношення ПАР та використання її як критерію флотажної активності ПАР;
- 4) одержані та теоретично обґрунтовані рівняння, що пов'язують сту-

пінь флотаційного виділення ПАР у формі важкорозчинних сполук з природою ПАР та її осаджувача, значенням рН розчину, температурою;

5) термодинамічно обґрунтована та експериментально доведена можливість використання як флотаційних носіїв катіонних ПАР при очистці стічних вод, що їх містять, ряду неорганічних та органічних адсорбентів;

6) встановлені загальні закономірності розподілу іоногенних ПАР між водою та н-алкановою фазами, що підтверджує визначальну роль адсорбційних процесів при флотоекстракційному виділенні багатьох ПАР;

7) теоретично обґрунтовано технологічний режим роботи флотаційних установок, які використовуються для очистки ПАР-утримуючих стічних вод Лосино-Петровської фабрики первинної обробки вовни та Ульяновського НПО "Контрактор".

## МЕТОДОЛОГІЯ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ

Суть дисертаційної роботи полягала у розробці фізико-хімічних основ флотаційного виділення колоїдних іоногенних ПАР із їх розбавлених водних розчинів.

Основними об'єктами дослідження у роботі були  $2 \cdot 10^{-5}$ - $2 \cdot 10^{-4}$  М водні розчини хлоридів алкіламонію та алкілпіридинію ( $C_{10}$ - $C_{18}$ ),  $5 \cdot 10^{-5}$ - $5 \cdot 10^{-3}$  М водні розчини алкілкарбоксилатів та алкілсульфатів натрію ( $C_8$ - $C_{16}$ ). Для осадження ПАР використовували  $5 \cdot 10^{-2}$  М розчини хлоридів магнію та кальцію, а також  $1 \cdot 10^{-2}$  М розчини фері- та фероціаніду калію. Як носії застосовували графіт, діоксид кремнію, бентоніт, змішаний фероціанід марганцю, фериціанід заліза та парафін. Флотоекстракцію здійснювали за допомогою н-алканів.

Враховуючи складність флотаційного процесу, яка обумовлена багатостадійністю, було визнано за доцільне вивчити його поетапно.

Для відтворення науково обґрунтованої картини окремих етапів флотаційного процесу використовували як теоретичні (розрахункові), так і експериментальні методи дослідження, поєднання яких у максимальній мірі забезпечувало одержання найбільш надійних результатів.

На основі виявлених у процесі виконання роботи закономірностей були знайдені оптимальні умови флотаційного виділення ПАР методами пінного фракціонування, осаджувальної флотації, флотації з носієм та флотоекстракції. Розроблені методики, котрі дозволяють прогнозувати ці умови. Встановлені теоретичні основи процесів сорбційного та флотаційного виділення та розділення ряду іоногенних ПАР, які дозволяють спроектувати, збудувати, здати до експлуатації та на протязі кількох років успішно експлуатувати установки, призначені для очистки стічних вод промислових підприємств від ПАР.

Хімічний аналіз очищених від ПАР водних розчинів та розчинів реагентів здійснювали за стандартними методиками (колориметрично та титриметрично). Для флотаційного виділення ПАР використовували установку для флотації шляхом пропускання через розчин, диспергований пористим матеріалом, повітря. Про ефективність процесу флотації судили згідно ступеня виділення ПАР із розчину ( $\alpha$ ) та ступеня переходу розчину у піну ( $\beta$ )

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

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

де  $C_0$  і  $C$  концентрації ПАР у розчині, а  $V_0$  і  $V$  - об'єми розчинів відповідно до і після флотації.

ККМ ПАР і сублатів визначали кондуктометрично (використовуючи автоматичний цифровий міст змінного струму типу Р-5010) та оптичним (використовуючи фотоколориметр ФЕК-56 М) методом. Поверхневий натяг розчинів ПАР вимірювали методами максимального тиску в пухирці та відриву пластинки. Досліди з адсорбції ПАР на межі розподілу фаз рідина - тверде тіло проводили у скляній колбі ємністю 100 мл, яка містить 50 мл водного розчину ПАР, вводячи дану кількість адсорбенту (носія). Вміст колби струшували на протязі часу, який необхідний для встановлення адсорбційної рівноваги, центрифугували на лабораторній центрифугі типу ЦЛС-3. Розчин після центрифугування відокремлювали від осаду і аналізували на вміст ПАР. Величину адсорбції ПАР обчислювали за зміною концентрації його в розчині до і після адсорбції. Спінювання розчинів ПАР проводили в скляному циліндрі методом струшування. Диспергування (емульгування) *n*-алканів у розчинах ПАР здійснювали механічним та ультразвуковим способами. Для механічного диспергування використовували розм'ягчувач тканин РТ-1, для ультразвукового - ультразвуковий диспергатор УЗДН-2Т. Середній розмір краплин дисперсної фази емульсії визначали у випадку його механічного диспергування мікроскопічно, а у випадку ультразвукового - нефелометрично. Адсорбційне кондуктометричне титрування дисперсій *n*-алканів здійснювали на установці для кондуктометричного титрування, основною частиною якої була електролітична комірка з платиновими електродами. Опір розчину у комірці вимірювали за допомогою моста перемінного струму Р-5010. Електрокінетичний потенціал краплин *n*-алка-

нових емульсій та імітуючих бульбашки повітря шариків парафіну вимірювали методом мікроелектрофорезу за допомогою приладу Абрамсона. ІЧ спектри досліджуваних ПАР і носіїв (до адсорбції на них ПАР і після) знімали на спектрометрі Perkin Elmer у межах 400-4000  $\text{см}^{-1}$ . Дифрактограми знімали на дифрактометрі УРС-50 ІМ. Зйомку вели у мідному випромінюванні з нікельовим фільтром. Електронномікроскопічні дослідження носіїв проводили на електронному мікроскопі Д-2 Цейсс при збільшенні 7200 та 20000. При проведенні електроннографічних досліджень електронний мікроскоп переключали на режим мікродифракції. Питому поверхню носіїв визначили методом низькотемпературної адсорбції азоту (БЕТ).

З метою одержання статистично достовірних результатів кожний дослід повторювали 5-6 разів. При коефіцієнті надійності 0,95 похибка дослідів по визначенню ступеня флотаційного виділення ПАР та їх адсорбції не перевищувала 3-5%, а результатів вимірювань поверхневого натягу –  $\pm 0,2$  мН/м.

## ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

### 1. ПІННЕ ФРАКЦІОНУВАННЯ ПАР

Обґрунтування доцільності використання пінного фракціонування (газоподібних адсорбентів) у практиці очистки стічних вод промислових підприємств від ПАР. Із проведених досліджень випливає, що зміна вільної енергії системи в результаті адсорбції хлоридів алкілпіридинію поверхнею твердих адсорбентів - графіту та діоксиду кремнію - складає 32,7 - 35,2 кДж/моль, причому у випадку діоксиду кремнію вона зумовлена в основному зменшенням енерговмісту системи, а у випадку графіту - збільшенням ентропії. Формування адсорбційного шару хлоридів алкілпіридинію на межі розподілу розчин - повітря супроводжується меншою зміною вільної енергії, ніж на межі розподілу рідина - тверде тіло. Останнє означає, що повітря є менш ефективним адсорбентом досліджуваних хлоридів алкілпіридинію, ніж діоксид кремнію та графіт.

Кращим адсорбентом хлоридів алкіламонію служить змішаний фероціанід марганцю ( $-\Delta G^0 = 33,5-36,0$  кДж/моль), а гіршим - діоксид кремнію ( $-\Delta G^0 = 20,1-21,8$  кДж/моль). Повітря як адсорбент хлоридів алкіламонію займає проміжне положення між змішаним фероціанідом марганцю та діоксидом кремнію ( $-\Delta G^0 = 25,1-27,2$  кДж/моль).

Підводячи підсумки всього викладеного вище, легко прийти до висновків про те, що:

1) змішаний фероціанід марганцю, графіт, діоксид кремнію та повітря

є достатньо добрими адсорбентами хлоридів алкілпіридинію та алкіламонію (енергія адсорбційної взаємодії між вказаними адсорбентами та катіонними ПАР коливається в межах від -20,1 до -36,0 кДж/моль);

2) незважаючи на те, що адсорбція катіонних ПАР на межі розподілу фаз рідина - повітря в ряді випадків термодинамічно трохи менш вигідна, ніж адсорбція на межі розподілу рідина - тверде тіло, широка доступність повітря, відсутність необхідності його регенерації, а також можливість реалізації адсорбційних процесів у відносно простих флотаційних апаратах роблять використання повітря у ролі адсорбента дуже перспективним, що підтверджується і прямими дослідями з флотаційного виділення різних ПАР.

АМЕС ПАР як критерій їх піноутворюючої здатності та флотаційної активності. Одним із основних факторів, що визначають флотаційну активність колоїдних ПАР, є їх піноутворююча здатність. Вважається, що чим вища піноутворююча здатність ПАР, тим краще вона флотується. Надійнішим критерієм піноутворюючої здатності ПАР може служити величина, яка була вище згадана

$$\text{АМЕС} = \Delta G^0_{\text{адс}} / \Delta G^0_{\text{міц}} \quad (3)$$

Річ у тім, що у випадку ПАР, які належать до одного гомологічного ряду,  $\Delta G^0_{\text{адс}}$  та  $\Delta G^0_{\text{міц}}$  пов'язані з довжиною вуглеводневого радикала ПАР  $n$  (де  $n$  - число атомів вуглецю у вуглеводневому радикалі ПАР) лінійною залежністю. При невеликій довжині вуглеводневого радикала ( $n$ )  $|\Delta G^0_{\text{адс}}| > |\Delta G^0_{\text{міц}}|$ , а при великій  $|\Delta G^0_{\text{адс}}| < |\Delta G^0_{\text{міц}}|$ .

ПАР, призначені для використання в ролі піноутворювачів, повинні мати високу поверхневу активність, тобто мати достатньо довгий вуглеводневий радикал. Водночас їх АМЕС не повинно бути меншим за одиницю, оскільки при АМЕС, меншому за одиницю процес адсорбції ПАР на межі розподілу фаз розчин - газ, який зумовлює піноутворення, буде термодинамічно менш вигідним, ніж процес міцелуутворення, який заважає піноутворенню.

Беручи до уваги все вище сказане, легко прийти до висновків, що максимальну піноутворюючу здатність та флотаційну активність мають ПАР, АМЕС яких дорівнює одиниці.

Слушність зроблених висновків підтверджується результатами проведених нами досліджень (рис.1).

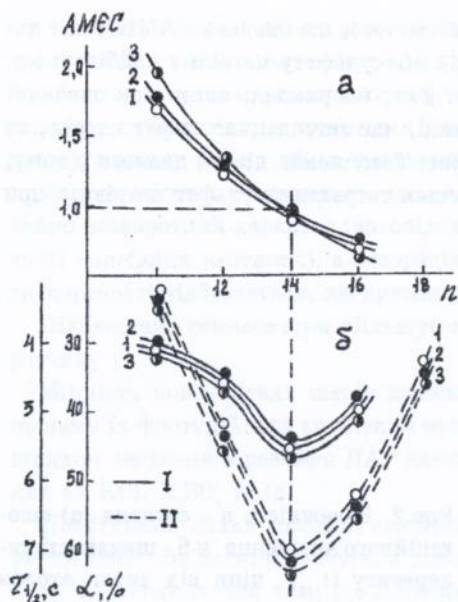


Рис.1. Вплив числа атомів вуглецю (n) в молекулі алкілкарбоксилату калію на а - величину АМЕС, б - ступінь (α) його фло- таційного виділення із розчину (криві I) та швидкість синерезису (τ<sub>1/2</sub>) піни (криві II). Температу- ра, °С : 1-25, 2-35, 3-45.

Вплив на АМЕС ПАР концен- трації іонів водню. Вплив концен- трації іонів водню (рН) на АМЕС ПАР найпростіше обгрунтувати тоді, коли вони являють собою солі слабких органічних кислот або основ, оскільки досить оче- видно, що причиною зміни АМЕС у цьому випадку є зміна  $\Delta G^0$  мід, тому що  $\Delta G^0$  адс зі зміною зна- чення рН середовища змінюється не так помітно.

За висловленими позиціями вдається порівняно просто пояснити, чому при зменшенні значення рН розчинів алкілкарбоксилатів калію від 10 до 6 число атомів вуглецю у вуглеводневому радикалі солі, опти- мальному для фло- таційного виділення ПАР, знижується з 16 до 11, а при зменшенні значень рН розчинів хлоридів алкіламонію від 9 до 5 число атомів вуглецю у вуглеводневому радикалі солі, оптимальному для фло- таційного виділення ПАР, збільшується з 10 до 16 (пояснення зводиться до того, що зміна значення рН середовища спричинює зміну значення довжини вуглеводневого радикала ПАР, яка відповідає АМЕС, яке дорівнює одиниці).

В випадку колоїдних ПАР, що являють собою солі сильних кислот та сильних основ, вплив концентрації іонів водню на АМЕС ПАР вираже- ний менш сильно. Однак і в цьому випадку АМЕС ПАР може бути надій- ним критерієм фло- таційної активності ПАР. Так, дослідження, присвя- чені з'ясуванню можливості використання АМЕС як критерію, котрий дозволяє оцінити вплив концентрації іонів водню на процес фло- таційно- го виділення первинних алкілсульфатів натрію, показали, що при будь- яких значеннях рН розчинів із них найкраще флотуються ті алкілсуль- фати, АМЕС котрих близьке до одиниці. Ці ж алкілсульфати натрію дають найбільш стійку піну.

Підкислення розчинів приводить до того, що значення АМЕС, яке дорівнює одиниці, зміщується в бік алкілсульфату натрію з найбільш коротким вуглеводневим радикалом. Так, наприклад, якщо при значенні рН 10,5 АМЕС, що дорівнює одиниці, має тетрадецилсульфат натрію, то при значенні рН 3,0 - децилсульфат. Тому немає нічого дивного у тому, що при рН 10,5 найкраще флотується тетрадецилсульфат натрію, а при рН 3,0 - децилсульфат (рис.2).

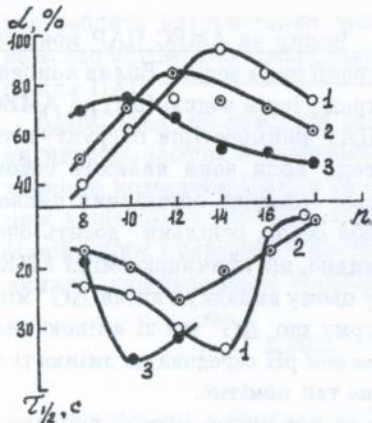


Рис.2. Залежність а - ступеня (а) флотаційного виділення и б - швидкості синерезису ( $\tau_{1/2}$ ) піни від числа атомів вуглецю (n) у вуглеводневому радикалі алкілсульфату натрію. Значення рН розчинів: 1-10,5; 2-8,0; 3-3,0.

Закономірності пінного фракціонування іоногенних ПАР з їх індивідуальних розчинів. Ефективність процесу флотаційного виділення ПАР визначається концентрацією їх у розчині, природою та умовами флотації - значенням рН середовища, температурою, витратою повітря. Найбільш повно флотаційним методом із розчину виділяються ПАР, які утворюють на межі розподілу фаз розчин - газ механічно міцні адсорбційні плівки. Час, необхідний для флотаційної обробки розчинів, не перевищує 20 хвилин. Ступінь флотаційного виділення катіонних ПАР коливається у межах 40-90%.

Підвищення значення рН розчинів від 2 до 12 супроводжується спочатку зменшенням, а потім збільшенням ступеня виділення ПАР  $\alpha$ . Мінімальне значення величини  $\alpha$  спостерігається у випадку хлоридів тетрадецил- та октадециламонію, а також АНП-2 при рН 3, у випадку хлориду гексадециламонію та ААК при рН 6.

Ступінь переходу розчину у пінний продукт  $\beta$  для хлориду тетрадециламонію та ААК безперервно зменшується, а для хлоридів гексадецил- та октадециламонію, а також АНП-2 спочатку (до рН 4) збільшується, а по-

тім зменшується. Це явище пояснюється таким чином: найефективніше процес пінного фракціонування ПАР відбувається тоді, коли вони повністю або частково знаходяться у мицелярній (колоїдній) формі. Саме в цьому випадку ступінь пінного виділення ПАР  $\alpha$  максимальний, а ступінь переходу розчину у піну  $\beta$  мінімальний. Останнє обумовлено тим, що адсорбція колоїдних частинок на поверхні бульбашок повітря носить звичайно незворотний характер (внаслідок поверхневої чи ламінарної коагуляції колоїдних частинок), а адсорбція частинок молекулярного ступеня дисперсності відбувається, як правило, оборотно.

Підвищення температури збільшує ступінь переходу у піну ПАР  $\alpha$  та розчину  $\beta$ .

Міцність поверхневих шарів катіонних ПАР, а отже, і ефективність процесу їх флотаційного виділення може бути у ряді випадків підвищена шляхом введення в розчини ПАР невеликих кількостей електролітів, таких як  $KCl$ ,  $K_2SO_4$  та ін.

Позитивний вплив домішок електролітів на процес флотаційного виділення ПАР пов'язаний, мабуть, з поверхневим висолюванням ПАР. Сказане підтверджується тим, що позитивний вплив електролітів на процес пінного фракціонування збільшується з їх концентрацією, а також тим, що домішки  $K_2SO_4$  викликають сильніше збільшення ступеня виділення, ніж домішки  $KCl$ .

Закономірності пінного фракціонування іоногенних ПАР з їх бінарних розчинів. У випадку бінарних розчинів ПАР при будь-яких значеннях рН у піну фракцію переходить переважно та ПАР, яка має більшу поверхневу активність. Змінюючи значення рН розчину, який містить декілька ПАР, можна збагатити піну фракцію певним ПАР (наприклад, найбільш токсичним).

Введення в розчини ПАР невеликих ( $1 \cdot 10^{-3}$  моль/л) кількостей  $NaCl$ ,  $Na_2SO_4$ ,  $Na_3PO_4$ ,  $CaCl_2$  і  $AlCl_3$  у 2-4 рази підвищує їх поверхневу активність (внаслідок висолюючої дії електролітів) і тим самим допомагає флотаційному виділенню ПАР.

При невеликій концентрації бінарних розчинів ПАР їх флотаційне виділення здійснюється практично незалежно один від одного.

В процесі флотаційної обробки бінарних розчинів ПАР пінна фракція збагачується тим компонентом, котрий має менше значення

$$ГОЕС = - (\Delta G^0_{п} + \Delta G^0_{і}) / \Delta G^0_{р} . \quad (4)$$

Змінюючи значення рН розчинів ПАР, які являють собою сіль слабкої кислоти та сильної основи або навпаки, можна суттєво змінити ГОЕС цих

ПАР, тобто і їх флотаційну активність. Вказана обставина дозволяє регулювати повноту флотаційного виділення окремих ПАР, які присутні в розчині. Це необхідно враховувати і при виборі режиму роботи флотаційних установок, призначених для очистки стічних вод, забруднених одночасно декількома ПАР. Тобто дані про зв'язок ГОЕС ПАР з їх флотаційною активністю можна використовувати для прогнозування оптимальних умов очистки стічних вод від тих чи інших ПАР.

## 2. ФЛОТАЦІЯ ПАР У ФОРМІ ГІДРОФОБНИХ ОСАДІВ

Флотація алкілкарбоксилат-іонів та іонів алкіламонію у формі важкорозчинних сполук з неорганічними іонами. Флотаційна очистка стічних вод від ПАР, яка заснована на попередньому осадженні їх у формі добре флотуємих сполук (сублатів) колоїдного ступеня дисперсності, особливо ефективна, тому що в цьому випадку вдається досягнути найбільшого концентрування ПАР у пінному продукті та помітно скоротити час флотаційної обробки розчинів.

В дисертаційній роботі проаналізовано процес флотаційного виділення аніонних ПАР (алкілкарбоксилат-іонів) у формі важкорозчинних солей магнію та кальцію, а також катіонних ПАР (іонів алкіламонію), попередньо осаджених фері- або фероціанідом калію. Показано, що при флотації "до кінця" (тобто до повного виділення з розчину сублату) залежність між ступенем флотаційного виділення алкілкарбоксилат-іонів та розчинністю сублату, до складу якого вони входять, може бути виражена рівнянням (14)

$$\gamma = 1 - \frac{S}{C_{Me}^0}, \quad (5) \qquad \gamma = 1 - \frac{nS}{C_c^0}, \quad (6)$$

де  $\gamma$  - доля алкілкарбоксилат-іонів, які флотуються;  $C_{Me}^0$  - початкова концентрація іонів металу, стехіометрично необхідного для осадження алкілкарбоксилат-іонів;  $S$  - концентрація алкілкарбоксилат-іонів, яка відповідає розчинності сублату.

Залежність між ступенем флотаційного виділення іонів алкіламонію та розчинністю сублату відповідає рівнянню (6), де  $\gamma$  - доля іонів алкіламонію, які флотуються;  $C_c^0$  - початкова концентрація іонів алкіламонію в розчині;  $n$  - коефіцієнт, який дорівнює 3 при використанні у ролі осаджувача фериціаніду калію і 4 - при використанні у ролі осаджувача фероціаніду калію;  $S$  - концентрація іонів алкіламонію, яка відповідає розчинності сублату.

Згідно рівнянням (5) та (6), ступінь флотаційного виділення ПАР у формі важкорозчинних сполук тим більша, чим менша розчинність сублату (чим довший вуглеводневий радикал ПАР) та чим вища початкова концентрація ПАР у розчині.

Рівняння (14) та (15) дозволяють прогнозувати максимально можливий ступінь флотаційного виділення алкілкарбоксилат-іонів та іонів алкіламонію за величиною розчинності сублату (за довжиною вуглеводневого радикала алкілкарбоксилат-іонів та іонів алкіламонію).

Дійсно, оскільки розчинність сублату  $S$  пов'язана з числом атомів вуглецю у вуглеводневому радикалі ПАР  $n$  рівнянням прямої лінії

$$\lg S = A - Bn, \quad (7)$$

де  $A$  і  $B$  - константи, що залежать від природи іонів, які флотуються (константа  $A$ ) та температури (константи  $A$  і  $B$ ), то з рівнянь (5), (6) и (7) випливає, що частина ПАР, яка флотується або, що те ж саме, ступінь їх флотаційного виділення пов'язаний з числом атомів вуглецю у вуглеводневому радикалі ПАР рівнянням

$$n = \frac{A - \lg(1 - \gamma) \cdot C^0}{B}, \quad (8)$$

де  $C^0$  - початкова концентрація ПАР в розчині.

Рівняння (8) дозволяє визначити мінімальну довжину вуглеводневого радикала ПАР, флотаційне виділення яких з розчинів із заданою концентрацією  $C^0$  забезпечує необхідний ступінь виділення ПАР  $\gamma$ .

Наостанок відмітимо, що експериментальна перевірка справедливості рівнянь (9) та (14) була здійснена шляхом зіставлення обчислених за їх допомогою та знайдених експериментально функціональних залежностей між  $S, C^0, \gamma(\alpha)$ . Перевірка показала добрий збіг обчислених і експериментальних результатів.

Флотація іонів алкіламонію, попередньо осаджених алкілкарбоксілатами калію. Проведені дослідження показали, що розчинність алкілкарбоксілатів алкіламонію  $S$  досить мала (у всякому разі значно менша розчинності сполук, які утворюються при осадженні іонів алкіламонію неорганічними осаджувачами), визначається в основному природою (довжиною вуглеводневих радикалів) алкілкарбоксілату калію та хлориду алкіламонію, які беруть участь в утворенні, і підпорядковується обгрунтованому нами термодинамічно рівнянню

$$\ln S = A - B(m + n), \quad (9)$$

де  $(m + n)$  - загальне число атомів вуглецю у вуглеводневих радикалах алкілкарбоксилату калію ( $n$ ) та хлориду алкіламонію ( $m$ );  $A$  і  $B$  - константи, числові значення котрих можуть бути визначені експериментально - шляхом графічного розв'язання рівняння (9) або розраховані теоретично.

Перевірка правильності запропонованого термодинамічного обґрунтування рівняння (9) була здійснена нами шляхом співставлення значень констант  $A$  і  $B$ , знайдених експериментально та розрахованих теоретично за одержаним під час проведення досліджень значенням розчинності  $S$  алкілкарбоксилатів алкіламонію. Зіставлення показало задовільний збіг експериментальних та розрахункових значень констант  $A$  і  $B$ .

Введення в розчини хлоридів алкіламонію навіть невеликої кількості алкілкарбоксилатів калію здійснює яскраво виявлений позитивний вплив на процес флотаційного виділення з них іонів алкіламонію. Максимум позитивного впливу додатків алкілкарбоксилатів калію на процес флотаційного виділення з розчинів іонів алкіламонію має місце тоді, коли молярне співвідношення між хлоридом алкіламонію та алкілкарбоксилатом калію в розчині лежить у межах (10-5):1, оскільки саме тоді алкілкарбоксилат калію, який вводиться в розчин, переводить практично усі іони алкіламонію, що в ньому знаходяться, у важкорозчинний гідрофобний, а отже і добре флотуємий сублат, ККМ котрого набагато менша від ККМ хлориду алкіламонію.

Позитивний вплив додатків алкілкарбоксилату калію на процес флотаційного виділення іонів алкіламонію збільшується зі збільшенням довжини вуглеводневого радикалу алкілкарбоксилату калію, який використовується в ролі осаджувача та флотаційного збирача іонів алкіламонію. Останнє здається цілком зрозумілим, якщо враховувати, що збільшення довжини вуглеводневого радикалу алкілкарбоксилату калію супроводжується зменшенням ККМ (розчинності) сублату - алкілкарбоксилату відповідного алкіламонію.

Важливим достоїнством алкілкарбоксилатів калію як осаджувачів та флотаційних збирачів іонів алкіламонію є те, що їх застосування дозволяє не тільки істотно збільшити ступінь виділення іонів алкіламонію, але й значно розширити діапазон значень рН, які сприяють їх флотаційному виділенню.

Таким чином, підсумовуючи усе викладене вище, слід констатувати, що коли на підприємстві поряд зі стічними водами, забрудненими катіонними ПАР, є стічні води, забруднені аніонними ПАР, то очистку стічних вод флотацією доцільно проводити після їх змішування.

### 3. ФЛОТАЦІЯ ПАР З НОСІЄМ

Суть процесу флотаційного виділення ПАР з носієм складається з попереднього зв'язування їх частинками носія (шляхом адсорбції, абсорбції, співосадження та ін.) та наступної флотації носія.

Носій повинен вводиться у систему в кількості, з одного боку, достатній для практично повної адсорбції ПАР, а з другого - не перевищуючій тієї, яку вони можуть гідрофобізувати у мірі, необхідній для флотації. Звідси випливає, що ефективність флотації ПАР з носієм у значній мірі залежить від правильного дозування носія.

Згідно з нашими дослідженнями, вимоги, які пред'являються до флотаційних носіїв катіонних ПАР, найповніше задовольняють змішані феріта фероціаніди важких металів, бентоніт, діоксид кремнію, н-октадекан. Вони:

- а) досить швидко та повно адсорбують катіонні ПАР з водних розчинів;
- б) добре флотуються;
- в) при флотації беруть з собою невелику кількість розчину.

Загальні відомості про адсорбцію ПАР твердими адсорбентами (носіями). Ізотерми адсорбції. Ізотерми адсорбції катіонних ПАР, які використовуються в даній роботі як основні об'єкти дослідження, найчастіше відповідають рівнянням Ленгмюра і Фрейндліха. Наприклад, рівняння Ленгмюра достатньо добре описує ізотерми адсорбції хлориду додециламонію діоксидом кремнію (максимальна величина адсорбції, яка визначена з експериментальних даних, становить  $1,4 \cdot 10^{-6}$  моль/м<sup>2</sup>).

Ізотерми адсорбції хлоридів алкіламонію змішаним фероціанідом марганцю, фериціанідом заліза, графітом і парафіном, АНП-2 бентонітом, хлоридів алкілпіридинію діоксидом кремнію мають складний S- подібний вигляд, обумовлений, з одного боку, неоднорідністю адсорбата (присутністю в ньому колоїдно-розчиненої форми), а з другого - полімолекулярним характером адсорбції.

Збільшення температури розчинів не змінює характеру ізотерм адсорбції, хоча, звичайно, дещо зменшує її. Це вказує на те, що

- а) адсорбція ПАР має переважно фізичний характер;
- б) "спорідненість" ПАР із адсорбентами досить велика.

У ряді випадків, наприклад, при адсорбції хлоридів алкілпіридинію діоксидом кремнію, збільшення температури розчинів супроводжується незначним збільшенням адсорбції ПАР, що можна пояснити збільшенням щільності упаковки поверхневих шарів адсорбата.

Математична модель. Невдалі спроби математичного опису процесу адсорбції за допомогою моделей, заснованих на припущенні про однорід-

ність адсорбату (рівняння адсорбції БЕТ і Хілла де Бура), спонукали нас здійснити спробу розробити модель адсорбції, засновану на припущенні про те, що адсорбат поруч з мономерною формою хлориду алкіламонію містить і асоційовану, і що ці форми конкурують між собою при адсорбції, яка відбувається за механізмом Ленгмюра. Однак використання вказаної моделі також не дало позитивних результатів.

Найбільш вдалою виявилася модель адсорбції, заснована на припущенні про те, що

1) в розчині існує рівновага між мономерною і асоційованою формами хлориду алкіламонію, яка характеризується константою рівноваги

$$K = \frac{C_1^m}{C_2}, \quad (10)$$

де  $C_1$  та  $C_2$  - концентрація відповідно мономерної і асоційованої форми хлориду алкіламонію;  $m$  - середня (ефективна) кількість молекул хлориду алкіламонію в асоціатах;

2) адсорбція мономерної форми хлориду алкіламонію  $A_1$  описується рівнянням Ленгмюра

$$A_1 = A_\infty \frac{b_1 C_1}{1 + b_1 C_1}, \quad (11)$$

де  $A_1$  - адсорбція, яка відповідає рівноважній концентрації  $C_1$ ;  $b_1$  - константа адсорбції;  $A_\infty$  - максимальна (гранична) адсорбція;

3) адсорбція асоціатів  $A_2$  підпорядковується закону Генрі і, внаслідок наявності у них значного (позитивного) заряду, може перебувати на певній ділянці негативно зарядженої поверхні адсорбенту, в тому числі і на вже зайнятій мономерами

$$A_2 = b_2 C_2, \quad (12)$$

де  $A_2$  - адсорбція, яка відповідає рівноважній концентрації  $C_2$ ;  $b_2$  - константа адсорбції.

Значення концентрацій  $C_1$  і  $C_2$ , необхідні для розрахунку величин  $A_1$  і  $A_2$  (а отже, і величин адсорбції солі  $A = A_1 + A_2$ ), обчислювали за рівнянням

$$C_2 - \frac{1}{K}(C - mC_2)^m = 0, \quad (13)$$

де  $C_2$  - рівноважна концентрація хлориду алкіламонію в розчині, одержаному шляхом комбінування рівняння (10) з рівнянням матеріального балансу

$$C = C_1 + mC_2. \quad (14)$$

Для впорядкування залежності постійних  $b_1, b_2, K$  від температури ми,

виходячи з рівняння ізотерми Вант-Гоффа, припустили, що залежність постійних  $b_1, b_2, K$  від температури описується рівнянням

$$K_x = x_x \cdot e^{\frac{\theta_x}{RT}}, \quad (15)$$

де  $x_x$  - певна постійна;  $\theta_x$  - відповідний їй тепловий ефект, і, беручи до уваги знайдені значення величин  $m$  та  $A_\infty$ , за формулами

$$b_1 = x_1 \cdot e^{\frac{\theta_1}{RT}}, \quad (16) \quad b_2 = x_2 \cdot e^{\frac{\theta_2}{RT}}, \quad (17)$$

$$K = x_3 \cdot e^{\frac{\theta_k}{RT}}, \quad (18)$$

за допомогою ЕОМ розрахували значення констант  $b_1, b_2, K$  (шукані величини  $x_x$  і  $\theta_k$  при цьому були зведені до одного масиву).

Аналіз одержаних результатів показав, що теплові ефекти адсорбції ( $\theta_1$  і  $\theta_2$ ) невеликі й позитивні. Це говорить про те, що адсорбція хлоридів алкіламонію діоксидом кремнію відбувається за рахунок сил Ван-дер-Ваальса з невеликим виділенням тепла. Тепловий ефект процесу асоціації молекул хлоридів алкіламонію  $\theta_k$  від'ємний. Останнє пов'язано, очевидно, з тим, що утворення асоціатів супроводжується дегідратацією молекул солі. Тепловий ефект адсорбції хлоридів алкіламонію не залежить від їх природи. Це добре узгоджується з уявленням про те, що адсорбція хлоридів алкіламонію діоксидом кремнію відбувається за рахунок аміногруп.

Величина  $x_2$ , що характеризує спорідненість асоціатів до поверхні діоксиду кремнію, значно менша  $x_1$ . Це відповідає припущенню запропонованої моделі про те, що асоціати не перешкоджають адсорбції мономерної форми хлориду алкіламонію.

Термодинаміка адсорбції. Знання термодинамічних характеристик адсорбції  $\Delta G^0, \Delta H^0, \Delta S^0$  викликає великий практичний інтерес передусім тому, що величина  $\Delta G^0$  може бути використана як досить надійний критерій ефективності використання даного адсорбенту в ролі носія ПАР, які флотуються (вважається, що адсорбент достатньо добре адсорбує ПАР у тому випадку, якщо  $-\Delta G^0$  перевищує 25-30 кДж/моль).

Нами встановлено, що стандартна зміна вільної енергії, яка характеризує енергію адсорбційної взаємодії хлоридів алкіламонію з адсорбентом, складає у випадку графіту 22,0-26,8 кДж/моль, діоксиду кремнію - 19,7-23,1 кДж/моль, парафіну - 32,7-37,2 кДж/моль, змішаного фероціаніду марганцю - 33,5-38,5 кДж/моль, фероціаніду заліза - 30,5-42,2 кДж/моль та зростає із збільшенням довжини вуглеводневого радикалу хлориду ал-

кіламонію (останнє є, очевидно, наслідком збільшення стандартної зміни ентальпії). Підвищення температури розчину збільшує стандартну диференціальну зміну вільної енергії та внесок у неї ентропійного члена ( $T\Delta S^0$ ).

Кращими адсорбентами хлоридів алкіламонію є змішаний фероціанід марганцю ( $-\Delta G^0=33,5-38,5$  кДж/моль), фериціанід заліза ( $-\Delta G^0=30,5-42,2$  кДж/моль) і парафін ( $-\Delta G^0=32,7-37,2$  кДж/моль). Особливий інтерес для практики водоочистки становлять змішаний феро- і фериціаніди важких металів, важливими достоїнствами яких як адсорбентів є легкість одержання в розчині, висока дисперсність, значна величина негативного електродкінетичного ( $\zeta$ ) потенціалу, практична нерозчинність у воді, нетоксичність, стійкість відносно кислих середовищ, добра флотуємість.

Використання носіїв для підвищення ефективності процесу пінного фракціонування ПАР. Можливість підвищення ефективності процесу пінного фракціонування ПАР шляхом переходу від пінного фракціонування ПАР до їх флотації з носієм ілюструє рис.3, на якому показано вплив домішок носія - змішаного фероціаніду марганцю, одержаного безпосередньо в розчині ПАР шляхом взаємодії сульфату марганцю та залізоціаністого калію, на процес флотаційного виділення з розчину хлориду пентадецилпіридинію.

З рис.3 випливає, що введення у розчину хлориду пентадецилпіридинію носія не тільки помітно (в цьому випадку на 10-25%) підвищує ступінь його виділення з розчину ( $\alpha$ ), але й, що надзвичайно важливо, різко (на 1-2 порядки) зменшує об'єм розчину, який переходить у пінну фракцію ( $\beta$ ). Останнє зумовлено тим, що введення в розчини ПАР носія суттєво (у кілька разів) збільшує швидкість синерезису піни і тим самим утворює необхідні умови для переходу пінної флотації в піночну, яка, як уже відзначалося, ефективніша за пінну.

Позитивний вплив надають носії (змішаний фероціанід марганцю, бентоніт, н-октадекан) і на кінетику процесу флотаційного виділення ПАР (хлоридів додецил-, тетрадецил-, гексадецил- і октадециламонію; децил-, додецил-, тетрадецил- і гексадецилкарбоксилату натрію). Дійсно, за нашими дослідженнями, при концентрації ПАР у розчині нижче від ККМ кінетика їх флотаційного виділення з розчину як у відсутності, так і в присутності носія описується рівнянням, аналогічним рівнянню реакції першого порядку

$$\lg(a-x) = \lg \frac{k}{2,3} \tau, \quad (19)$$

де  $x$  - кількість ПАР, яка флотується за час  $\tau$ ;  $a$  - максимальна кількість ПАР, яка може бути сфлотована;  $k$  - константа швидкості флотації.

Однак у присутності носія швидкість флотаційного виділення ПАР ( $k$ ) у 1,5-5,0 разів вища.

## 4. ФЛОТОЕКСТРАКЦІЯ ПАР

Термодинамічний аналіз процесу розподілу колоїдних ПАР між водою та н-деканом. Флотоекстракція, за Л.Д.Скрильовим із співробітниками, це процес, який сполучає в собі достоїнства флотації та екстракції шляхом використання флотації для виділення з розчину тонкоемульгованого екстрагента та екстрагованої ним речовини.

Головною проблемою при вирішенні питання про можливість та доцільність використання флотоекстракції для виділення того чи іншого конкретного ПАР до сьогодні залишається відсутність у літературі відомостей про константу розподілу навіть найпоширеніших ПАР між водною (технологічний розчин, стічна вода) та масляною (екстрагент) фазами.

В роботі термодинамічно обґрунтована прямолінійна залежність між довжиною вуглеводневого радикалу алкілкарбоксилатів калію і хлоридів алкіламонію - з одного боку, та логарифмом константи розподілу цих ПАР між водною та н-алкановою фазами - з другого. Обґрунтування базується на принципі адитивності вкладів окремих часток молекул ПАР у вільну енергію міцелоутворення та на відомому правилі, згідно якого у тому випадку, коли рідкі фази, що стикаються, погано розчинені одна в одній, а третій компонент (який розподіляється між рідкими фазами) погано розчинений у них, константа розподілу дорівнює або близька до відношення розчинностей третього компонента у рідких фазах.

Дисертанткою показано, що гідрофільно-олеофільні властивості розглянутих гомологічних рядів ПАР у цілому можуть бути охарактеризовані впровадженням В.В.Свиридовим, А.І.Гомзіковим та Л.Д.Скрильовим коефіцієнтом гідрофільності

$$\rho = -A/B = \frac{\Delta G_{\Pi}^B - \Delta G_{\Pi}^O}{\Delta G_{CH_2}^B - \Delta G_{CH_2}^O}, \quad (20)$$

де  $\Delta G_{\Pi}^B$  і  $\Delta G_{\Pi}^O$  - зміна вільної енергії міцелоутворення, обумовлена переходом до складу міцел полярної групи ПАР відповідно у водній та органічній фазах;  $\Delta G_{CH_2}^B$  і  $\Delta G_{CH_2}^O$  - зміна вільної енергії міцелоутворення, обґрунтована переходом до складу міцел однієї метиленової групи відповідно у водній та органічній фазах.

Фізичне значення величини  $\rho$  полягає у тому, що вона являє собою число метиленових груп у вуглеводневому радикалі збалансованої ПАР, константа розподілу якого між водною та органічною фазами дорівнює одиниці. Коефіцієнт гідрофільності хлоридів алкіламонію, розрахований за допомогою рівняння (20) для системи вода - н-декан, дорівнює 14, алкілкарбоксилатів калію - 12.

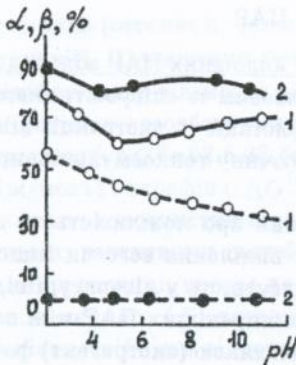


Рис. 3. Вплив концентрації іонів водню (рН) на ступінь (α) флотаційного виділення (суцільні криві) хлориду пентадецилпіридинію у відсутності (1) та присутності (2) 250 мг/л носія - змішаного фероціаніду марганцю та ступінь (β) переходу розчину в піну (пунктирні криві).

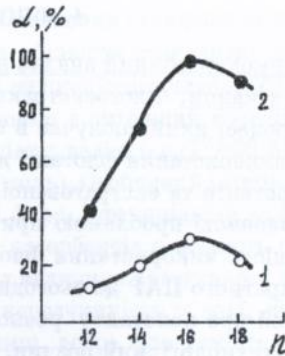


Рис. 4. Вплив числа атомів вуглецю (n) в молекулі хлориду алкіламонію на ступінь (α) 1 - екстракційного та 2 - флотоекстракційного виділення його з розчину за допомогою н-октадекану.

Про роль адсорбції ПАР на поверхні краплин екстрагента при їх флото-екстракційному виділенні з розчину. Питання про роль адсорбції ПАР на поверхні капіль тонкоемультгованих екстрагентів у процесі їх флотоекстракційного виділення з розчинів має принципове значення, оскільки без вирішення цього питання неможливо свідомо підійти ні до вибору найбільш підходящого екстрагента для ПАР, що виділяється, ні до обґрунтування оптимального розміру краплин останнього.

Проведені дослідження показали, що відношення концентрацій ПАР у рівноважних органічній та водній фазах при екстракції залежить від засобу диспергування органічної фази (екстрагента). При ультразвуковому диспергуванні екстрагента у розчинах хлоридів алкіламонію воно у 5-10, а при диспергуванні у розчинах алкілкарбоксилатів натрію - у 4-7 разів більше, ніж при простому механічному, що, на жаль, звичайно не враховується.

Ступінь флотоекстракційного виділення ПАР у випадку ультразвукового диспергування екстрагента значно (на 25-70%) вищий ступеня флотоекстракційного виділення ПАР, котре досягається при механічному диспергуванні екстрагента. Це можна пояснити тим, що

1) коефіцієнт розподілу ПАР між водною та органічною фазами значно

менший коефіцієнта розподілу їх між водною фазою та поверхневим шаром краплин екстрагента;

2) поверхня (адсорбційний шар) краплин екстрагента, що утворюється при його тонкому ультразвуковому диспергуванні, набагато (приблизно у 10 разів) більше поверхні (адсорбційного шару) екстрагента, який утворюється при його механічному диспергуванні.

Таким чином, взявши до уваги усе сказане вище, можна прийти до висновку про те, що адсорбція ПАР поверхнею краплин тонкоемульгованого екстрагента здійснює істотний позитивний вплив на процес флотоекстракційного виділення ПАР з їх розбавлених водних розчинів.

Додатковим доказом справедливості зробленого висновку є наявність екстремуму на кривих, зображених на рис.4. Дійсно, коефіцієнт розподілу алкілкарбоксилатів натрію між водною та органічною фазами в макроретерогенних системах (коли адсорбцією ПАР на поверхні краплин емульгованого екстрагента можна знехтувати) із зростанням  $n$  (числа атомів вуглецю в молекулі алкілкарбоксилату натрію) безперервно збільшується (внаслідок збільшення гідрофобності молекул ПАР). В мікроретерогенних системах (коли адсорбцією ПАР на поверхні краплин екстрагента знехтувати не можна) значення коефіцієнта розподілу ПАР із зростанням  $n$  проходить крізь максимум, положення якого:

1) визначається величиною АМЕС ПАР;

2) відповідає значенню АМЕС ПАР, яке дорівнює одиниці, оскільки саме при цьому значенні АМЕС ПАР мають максимальну адсорбційну здатність, а отже, і найбільш повно виділяються з розчину в ході його екстракційної та флотоекстракційної обробки (рис.4).

Флотоекстракція ПАР за допомогою тонкоемульгованих  $n$ -алканів. Дослідами встановлено, що вільна енергія адсорбції алкілкарбоксилатів та алкілсульфатів натрію на поверхні краплин тонкоемульгованих  $n$ -алканів досить велика (24,4-33,4 кДж/моль) та помітно перевищує вільну енергію адсорбції їх бульбашками повітря (19,9-30,1 кДж/моль). Останнє означає, що адсорбція ПАР  $n$ -алканами краща за адсорбцію їх бульбашками повітря.

Введення у розчин алкілкарбоксилатів і алкілсульфатів натрію невеликої, строго визначеної (0,5-5,0 мг/л) кількості тонкоемульгованих  $n$ -алканів - екстрагентів значно (на 30-50%) збільшує ступінь флотаційного виділення ПАР. Явище, що спостерігається, не можна пояснити звичайною екстракцією ПАР краплями  $n$ -алканів (беручи до уваги незначну масу останніх порівняно з масою ПАР, яка знаходиться у розчині) або адсорбцією їх на поверхні краплин (беручи до уваги відносно невелику величину цієї поверхні). Тому залишається припущення, що механізм дії додат-

ків тонкоемультгованих *n*-алканів на процес флотаційного виділення ПАР у даному випадку пов'язаний з солюбілізацією *n*-алканів ПАР та зміною ККМ ПАР.

Кінетика флотаційного виділення алкілкарбоксилатів та алкілсульфатів натрію у присутності та відсутності додатків *n*-алканів описується рівнянням, подібним рівнянню реакції першого порядку.

Константи швидкості процесу флотаційного виділення досліджуваних ПАР у присутності *n*-алканів досить великі. Так, наприклад, константа швидкості процесу флотаційного виділення тетрадецилкарбоксилату натрію у присутності *n*-декана дорівнює  $1,4 \cdot 10^{-1}$ ; *n*-додекана  $1,6 \cdot 10^{-1}$ ; *n*-тетрадекана  $1,7 \cdot 10^{-1}$  хвил<sup>-1</sup>, а константа швидкості процесу флотаційного виділення децил-, додецил- та гексадецилсульфату натрію за допомогою *n*-тетрадекана дорівнює відповідно  $8,5 \cdot 10^{-2}$ ,  $1,4 \cdot 10^{-1}$  і  $2,3 \cdot 10^{-1}$  хвил<sup>-1</sup>.

Багато кінетичних закономірностей флотоекстракції ПАР можуть бути пояснені з позицій гетерокоагуляційного механізму взаємодії краплин *n*-алканів (екстрагента) та бульбашок повітря, тобто з позиції теорії ДЛФО.

На підставі одержаних даних можна зробити принципово важливий висновок про те, що флотація алкілкарбоксилатів та алкілсульфатів натрію у присутності тонкоемультгованих *n*-алканів значно ефективніша за їх звичайне пінне фракціонування.

### ПРИКЛАДИ ПРАКТИЧНОГО ВИКОРИСТАННЯ ФЛОТАЦІЇ ДЛЯ ВИДІЛЕННЯ ПАР З СТИЧНИХ ВОД ПРОМИСЛОВИХ ПІДПРИЄМСТВ

Результати частини досліджень, проведених автором, були реалізовані на практиці шляхом розробки і впровадження у виробництво технологічних схем очистки стічних вод методом флотації та адсорбції на підприємствах України та Росії. Прикладом таких підприємств можуть бути гальванічний цех Ульяновського НПО "Контактор" та фабрика з переробки окислених залізистих кварцитів Михайлівського гірничо-збагачувального комбінату Курської магнітної аномалії (м.Губкін). Так, схема, впроваджена у 1992 р. на НПО "Контактор", дозволяє очищати стічні води від ПАР, які використовуються у ролі миючих засобів, при очистці поверхні виробів, які готують до нанесення захисних металопокриттів, шляхом адсорбції ПАР на гідроксидах кольорових металів (нікелю, цинку, міді та ін.) та наступна флотація останіх. Очистка проводиться за нормами, які відповідають вимогам ГОСТу 9.314-90 на технічну воду, і тим самим дає можливість до переходу до безвідхідної технології виробництва.

Відомості, які були отримані у ході вивчення адсорбційно-десорбційних процесів у системі водний розчин хлоридів алкіламонію - бентонітова глина у рівноважних та нерівноважних умовах, покладені в основу технології очистки стічних вод фабрики з переробки окислених залізистих кварцитів Михайлівського гірничо-збагачувального комбінату, які містять фло-тореагент АНП-2 (суміш хлоридів алкіламонію фракції  $C_8-C_{18}$  з середньою молярною масою 261,5).

## ОСНОВНІ ВИСНОВКИ

1. Розроблені фізико-хімічні основи очистки стічних вод промислових підприємств від іоногенних колоїдних ПАР методами пінного фракціонування, осаджувальної флоатації, флоатації з носієм і флотоекстракції, що дозволяє прогнозувати оптимальні умови протікання цих процесів.
2. Встановлено, що введена у практику дисертанткою величина АМЕС, яка являє собою відношення вільної енергії адсорбції ПАР на поверхні розчину до вільної енергії міцелоутворення його у тому ж розчині, є достатньо надійним термодинамічним критерієм оцінки флоатаційної активності ПАР, інтегруючим їх об'ємні та поверхнево-активні властивості, які залежать від ККМ, ГЛБ і поверхневої активності.
3. Показано, що значення АМЕС ПАР доцільно використовувати при поясненні механізму впливу на процес пінного фракціонування різних технологічних параметрів, наприклад, значення рН середовища, електродів, температури та ін.
4. Виходячи з уявлень про АМЕС ПАР, термодинамічно обгрунтовано існування у ПАР оптимальної довжини вуглеводневого радикала, що забезпечує їх максимальну піноутворюючу здатність та флоатаційну активність. Максимальну флоатаційну активність мають ПАР, АМЕС котрих дорівнює одиниці. Швидкість синерезису пін, які утворюються при спіюванні розчинів таких ПАР, мінімальна.
5. Розкрито роль електроповерхневих явищ у процесах пінного фракціонування ПАР. Знайдено, що максимум флоатаційного виділення катіонних та аніонних ПАР припадає на одне і те ж значення рН 6,0 та співпадає з максимумом електрокінетичного потенціалу бульбашок повітря (позитивного у випадку катіонних ПАР та негативного у випадку аніонних).
6. Експериментально доведена можливість використання як критерію флоатаційної активності ПАР величини їх ГОЕС (при АМЕС ПАР більше одиниці із бінарних розчинів ПАР переважно флотується те з них, яке має менше значення ГОЕС).

7. Встановлено, що найбільш ефективними неорганічними осаджувачами катіонних ПАР є електроліти, які дисоціюють з утворенням високозаряджених аніонів, а аніонних - з утворенням високозаряджених катіонів. Дуже добре осаджують катіонні ПАР аніонні ПАР, а аніонні - катіонні.

8. Теоретично виведені та експериментально підтвержені рівняння, які пов'язують ступінь виділення ПАР методом осаджувальної флотації з розчинністю осадів, у складі котрих вони флотуються, значенням рН середовища, концентрацією електролітів, температурою.

9. Термодинамічно обгрунтована доцільність використання у ролі флотаційних носіїв катіонних ПАР змішаного фероціаніду марганцю, фероціаніду заліза, бентоніту та парафіну.

10. Запропонована модель адсорбції хлоридів алкіламонію діоксидом кремнію, згідно якої математичний опис ізотерм адсорбції може бути отриманий на основі припущення про те, що в розчинах хлоридів алкіламонію існує рівновага між мономерною та асоційованою формами, причому адсорбція мономерної форми хлориду алкіламонію описується рівнянням Ленгмюра, а адсорбція асоціатів підпорядковується закону Генрі.

11. Встановлена принципова можливість підвищення ефективності процесу флотаційного виділення ПАР шляхом введення у їх розчини невеликих кількостей тонкоемільгованих аполярних рідин (екстрагентів).

12. Експериментально показана важлива роль адсорбції ПАР поверхнею крапель тонкоемільгованих екстрагентів у процесі флотоекстракційного виділення ПАР із їх слабоконцентрованих водних розчинів. Саме завдяки адсорбції ступінь флотоекстракційного виділення ПАР вищий звичайного, екстракційного.

13. Визначені константи розподілу хлоридів алкіламонію (децил-, додецил-, тетрадецил-, гексадецил- і октадециламонію) між водою та н-деканом (екстрагентом). Встановлена та термодинамічно обгрунтована прямолінійна залежність константи розподілу хлоридів алкіламонію від числа атомів вуглецю в їх молекулі. Розраховано коефіцієнт гідрофільності хлоридів алкіламонію, який являє собою число метиленових груп у вуглеводневому радикалі ПАР, константа розподілу котрого дорівнює одиниці.

14. Апробація теоретичних положень, сформульованих в ході виконання даної роботи, у практиці флотаційної і сорбційної очистки від ПАР стічних вод промислових підприємств підтвердила їх справедливість.

Основний зміст дисертації надруковано у роботах:

1. Стрельцова О.О. Фізико-хімічні основи процесу флотаційного виділення іоногенних поверхнево-активних речовин із водних розчинів та стічних вод. - Одеса: Астропринт, 1997. - 140 с.
2. Скрылев Л.Д., Стрельцова Е.А., Царев А.Н. Адсорбция собирателя АНП-2 бентонитом// Изв. вузов. Химия и хим. технология. - 1975. - Т.18, N 8. - С.1326-1328.
3. Скрылев Л.Д., Стрельцова Е.А. Адсорбция солянокислых солей первичных алифатических аминов поверхностью графита//Химическая технология. - 1976. - N 6. - С.47-49.
4. Скрылев Л.Д., Стрельцова Е.А. Об адсорбции солянокислых солей первичных алифатических аминов двуокисью кремния//Ж.физ.химии. - 1977.- Т.51, N 5. - С.1170-1172.
5. Скрылев Л.Д., Стрельцова Е.А. Адсорбция солянокислых солей первичных алифатических аминов смешанным ферроцианидом марганца// Ж.прикл.химии.- 1978.- Т.51, N 1.- С.84-88.
6. Скрылев Л.Д., Стрельцова Е.А. Адсорбция солянокислых солей первичных алифатических аминов феррицианидом железа//Укр.хим.ж.- 1978.- Т.44, N 6.- С.613-616.
7. Скрылев Л.Д., Стрельцова Е.А. К вопросу об адсорбции катионных ПАВ твердыми адсорбентами//Ж.прикл.химии.- 1979.- Т.52, N 7.- С.1493-1497.
8. Скрылев Л.Д., Стрельцова Е.А., Сейфуллина И.И. Адсорбция некоторых производных алкилпиридиния бентонитом//Изв.вузов.Химия и хим.технология.- 1979.- Т.22, N 10.- С.1291-1293.
9. Скрылев Л.Д., Стрельцова Е.А. Адсорбция катионного собирателя ААК некоторыми твердыми адсорбентами//Изв.вузов.Горный журнал.- 1979.- N 12.- С.109-112.
10. Скрылев Л.Д., Стрельцова Е.А. Влияние концентрации ионов водорода на термодинамику адсорбции катионных ПАВ на границе раздела фаз раствор - воздух//Коллоидн.ж.- 1980.- Т.42, N 1.- С.161-163.
11. Скрылев Л.Д., Стрельцова Е.А. Термодинамика адсорбции катионных ПАВ на границе раздела фаз жидкость - газ и жидкость - твердое тело//Коллоидн.ж.- 1980.- Т.42, N 3.- С.594-596.
12. Скрылев Л.Д., Стрельцова Е.А. Флотационное выделение катионных ПАВ//Укр.хим.ж.- 1980.- Т.46,N 8.- С.875-879.
13. Скрылев Л.Д., Стрельцова Е.А., Сейфуллина И.И. О механизме адсорбции первичных алифатических аминов смешанными ферроцианидами тяжелых металлов//Укр.хим.ж.- 1981.- Т.47, N 1.- С.114-115.
14. Легенченко И.А., Скрылев Л.Д., Стрельцова Е.А. Анализ изотерм адсорбции катионных ПАВ двуокисью кремния методом математического

моделирования//Коллоидн.ж.- 1982.- Т.44, N 1.- С.129-132.

15. Скрылев Л.Д., Стрельцова Е.А. Синерезис пен, стабилизированных солями первичных алифатических аминов и алкилпиридиния // Ж. прикл. химии.- 1982.- Т.55, N 11.- С.2602-2605.

16. Скрылев Л.Д., Стрельцова Е.А. Флотационное выделение солянокислых солей алкилпиридиния//Химическая технология.- 1982.- N 1.- С.61.

17. Скрылев Л.Д., Стрельцова Е.А. Адсорбция солей алкилпиридиния графитом//Ж.прикл.химии.- 1982.- Т.55, N11.- С.2605-2608.

18. Скрылев Л.Д., Стрельцова Е.А., Скрылева Т.Л. Влияние длины углеводородного радикала ПАВ на эффективность их флотационного выделения из растворов//Химия и технология воды.- 1984.- Т.6, N 1.- С.22-24.

19. Скрылев Л.Д., Стрельцова Е.А., Скрылева Т.Л. Роль электроповерхностных явлений в процессах флотационного выделения ПАВ//Ж.прикл.химии.- 1984.- Т.57, N 9.- С.2130-2133.

20. Скрылев Л.Д., Стрельцова Е.А., Скрылева Т.Л. Адсорбционно-мицеллярное энергетическое соотношение ПАВ, как критерий их пенообразующей способности//Изв.вузов. Химия и хим.технология.- 1985.- Т.28, N4.- С.62-66.

21. Скрылев Л.Д., Стрельцова Е.А., Скрылева Т.Л. Влияние pH на пенную сепарацию//Химия и технология воды.- 1985.- Т.7, N 6.- С.78-79.

22. Скрылев Л.Д., Костик В.В., Стрельцова Е.А. Адсорбция солянокислых солей первичных алифатических аминов тонкодиспергированным парафином//Укр.хим.ж.- 1986.-Т.52, N 9.- С.938-941.

23. Адсорбция калиевых солей жирных кислот на желтой и черной формах оксида ртути/Л.Д.Скрылев, С.К.Бабинец, Е.А.Стрельцова, А.Н.Пурич//Ж.прикл.химии.- 1986.- Т.52, N 10.- С.2322-2336.

24. Термодинамические условия флотационного извлечения оксидов ртути аминами/Л.Д.Скрылев,С.К.Бабинец, А.Н.Пурич, Е.А.Стрельцова//Химия и технология воды.- 1986.- Т.8, N 1.- С.27-31.

25. Скрылев Л.Д., Стрельцова Е.А., Невинский А.Н. Адсорбция хлоридов алкиламмония из водной суспензии  $\gamma$ -гексахлорциклогексаном//Укр.хим.ж.- 1988.- Т.54, N 6.- С.596-599.

26. Скрылев Л.Д., Костик В.В., Стрельцова Е.А. Адсорбция оксоанионов вольфрама тонкодиспергированными твердыми растворами первичных алифатических аминов в парафине//Укр.хим.ж.- 1988.- Т.54, N 5.- С.480-483.

27. Скрылев Л.Д., Стрельцова Е.А., Скрылева Т.Л. АМЭС как критерий характера влияния концентрации ионов водорода на процесс флотационного выделения алкилсульфатов натрия//Химия и технология воды.- 1989.- Т.11, N 1.- С.85-86.

28. АМЭС и пенообразующая способность алкилсульфатов натрия/

Л.Д.Скрылев, Е.А.Стрельцова, Т.Л.Скрылева, И.С.Волошановский// Изв.вузов.Горный журнал.- 1989.- N 7.-С.114-117.

29. Скрылев Л.Д., Стрельцова Е.А., Солдаткина Л.М. Мицеллообразование в водных растворах бинарных смесей алкилкарбоксилатов и алкилсульфатов натрия//Изв.вузов.Химия и хим.технология.- 1990.- Т.33, N 9.- С.41-44.

30. Скрылев Л.Д., Стрельцова Е.А., Скрылева Т.Л. Влияние длины углеводородного радикала ПАВ на эффективность их флотационного выделения из водных растворов//Изв.вузов. Горный журнал.- 1990.- N 3.- С.133-136.

31. Скрылев Л.Д., Солдаткина Л.М., Стрельцова Е.А. Закономерности флотационного выделения анионных ПАВ из их бинарных растворов// Изв.вузов.Химия и хим. технология.- 1991.- Т.34, N 8.- С.69-73.

32. Скрылев Л.Д., Солдаткина Л.М., Стрельцова Е.А. Влияние рН на процесс флотационного выделения ионогенных ПАВ из их бинарных растворов//Химия и технология воды.- 1991.- Т.13, N 11.- С.977-980.

33. Скрылев Л.Д., Стрельцова Е.А., Скрылева Т.Л. Длина углеводородной цепи и ингибирующее действие хлоридов алкиламмония//Защита металлов.- 1991.- Т.27, N 6.- С.977-980.

34. Скрылев Л.Д., Солдаткина Л.М., Стрельцова Е.А. Критерий флотационной активности поверхностно-активных веществ//Изв.вузов.Химия и хим.технология.- 1992.- Т.35, N 3.- С.60-63.

35. 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, N 4.- С.284-288.

36. Скрылев Л.Д., Солдаткина Л.М., Стрельцова Е.А. Синерезис пен бинарных растворов ПАВ//Химия и технология воды.- 1992.- Т.14, N 8.- С.633-637.

37. АМЭС ПАВ как критерий моющего действия по отношению к загрязненной нефтью металлической поверхности/ Л.Д.Скрылев, Е.А.Стрельцова, Л.М.Солдаткина, Т.Л.Скрылева //Изв.вузов.Химия и хим.технология.- 1992.- Т.35, N 8.- С.102-104.

38. Флотация алкилкарбоксилат-ионов в форме труднорастворимых мыл поливалентных металлов/Л.Д.Скрылев, Т.Л.Скрылева, Л.М.Солдаткина, Е.А.Стрельцова//Изв.вузов. Химия и хим.технология.- 1992.- Т.35, N 10.- С.69-72.

39. Скрылев Л.Д., Стрельцова Е.А., Скрылева Т.Л. Влияние длины углеводородного радикала флотационных собирателей ионов тяжелых металлов на адсорбцию на границе раздела фаз раствор-газ//Изв.вузов.Цветная металлургия.- 1993. - N 1-2.- С.8-13.

40. Скрылев Л.Д., Стрельцова Е.А., Тымчук А.Ф. Интенсификация процесса флотационного выделения ПАВ с помощью тонкоэмульгирован-

ных аполярных жидкостей//Химия и технология воды.- 1994.- Т.16, N 1.- С.77-82.

41. Скрылев Л.Д., Стрельцова Е.А., Тымчук А.Ф. Распределение хлоридов аммония в системе н-декан - вода//Укр.хим.ж.- 1994.- Т.60, N 9.- С.601-605.

42. Скрылев Л.Д., Стрельцова Е.А., Скрылева Т.Л. Адсорбционно-мицеллярное энергетическое соотношение ПАВ как критерий их гидрофобизирующей способности//Изв.вузов. Цветные металлы.- 1995.- N 3.- С.3-6.

43. Флотационное выделение катионных ПАВ, предварительно осажденных ферри- и ферроцианидом калия/ Л.Д.Скрылев, Е.А.Стрельцова, Т.Л.Скрылева, Л.М.Солдаткина//Химия и технология воды.- 1995.- Т.17, N 4, с. 347-352.

44. Скрылев Л.Д., Стрельцова Е.А., Скрылева Т.Л. Адсорбционно-мицеллярное энергетическое соотношение ПАВ, как критерий их смачивающей способности// Изв.вузов. Химия и хим. технология. - 1996.- Т.39, N 1-2, С.68-70.

45. Скрылев Л.Д., Стрельцова Е.А., Тымчук А.Ф. Повышение эффективности процесса флотационного выделения ПАВ с помощью тонкоэмульгированных н-алканов//Изв.вузов.Горный журнал.- 1996.- N 2.- С.129-134.

46. А.с.1186580 (СССР) Способ очистки сточных вод от катионных ПАВ/ Л.Д.Скрылев, В.В.Костик, А.Н.Пурич, Е.А.Стрельцова, 1985.

47. А.с. 1442507 (СССР) Способ очистки воды от катионных поверхностно-активных веществ/ Л.Д.Скрылев, Е.А.Стрельцова, 1988.

48. А.с. 1456369 (СССР) Способ очистки сточных вод от катионных поверхностно-активных веществ/ Л.Д.Скрылев, Е.А.Стрельцова, 1988.

49. А.с. 1564118 (СССР) Способ очистки сточных вод от катионных поверхностно-активных веществ/ Л.Д.Скрылев, Е.А.Стрельцова, Л.М.Солдаткина, 1990.

50. А.с. 1640120 (СССР) Способ очистки сточных вод от катионных поверхностно-активных веществ/ Л.Д.Скрылев, Е.А.Стрельцова, Л.М.Солдаткина, 1990.

51. А.с. 1668307 (СССР) Способ очистки воды от катионных поверхностно-активных веществ/ Л.Д.Скрылев, Е.А.Стрельцова, Л.М.Солдаткина, 1991.

52. А.с. 1708769 (СССР) Способ очистки воды от неионогенных поверхностно-активных веществ/ Л.Д.Скрылев, Е.А.Стрельцова, Л.М.Солдаткина, И.Н.Кириченко, 1991.

53. А.с. 1781176 (СССР) Способ очистки воды от анионных поверхностно-активных веществ/ Л.Д.Скрылев, Л.М.Солдаткина, Е.А.Стрельцова, А.А.Кувичка, 1992.

54. А.с. 1782937 (СССР) Способ очистки воды от анионных поверхностно-активных веществ/Л.Д.Скрылев, Л.М.Солдаткина, Е.А.Стрельцова, И.Н.Кириченко, 1992.

55. Положительное решение патентной экспертизы по заявке 4945250/26 от 13.06.91. Способ очистки воды от анионных поверхностно-активных веществ/Л.Д.Скрылев, Л.М.Солдаткина, Е.А.Стрельцова.

56. Патент 2029738 (Российская федерация) Способ очистки сточных вод от катионных поверхностно-активных веществ/Л.Д.Скрылев, Е.А.Стрельцова, А.Ф.Тымчук, 1995.

57. Скрылев Л.Д., Стрельцова Е.А., Солдаткина Л.М. Повышение эффективности флотационной очистки сточных вод, загрязненных ПАВ// Материалы науч.конф.по проблеме водных ресурсов Дальневосточного экономического района и Забайкалья, Владивосток, ноябрь 1988 г.- С.-Петербург, 1991.- С.457-460.

58. Скрылев Л.Д., Стрельцова Е.А. Скорость синерезиса пен, стабилизированных четвертичными солями алкилпиридиния//Тез.докл.II Всес.конф. "Пены, их получение и применение" Шебекино, 5-8 апреля 1979 г.- Шебекино, 1979.- С.20-21.

59. Скрылев Л.Д., Стрельцова Е.А., Скрылева Т.Л. Термодинамическое обоснование экстремальной зависимости между пенообразующей способностью ПАВ и длиной их углеводородного радикала//Тез.докл.VII Всес.конф. по коллоидной химии и физико-химической механике. Ч.III. Ташкент, 31 мая - 3 июня 1983 г.- Ташкент, 1983.- С.146-148.

60. Скрылев Л.Д., Стрельцова Е.А., Скрылева Т.Л. Роль электроповерхностных явлений в процессах электрофлотационного выделения ПАВ// Тез.докл.Всес.конф. "Электрохимия и охрана окружающей среды", Иркутск, 20-23 июня 1984 г.- Иркутск, 1984.- С.31.

61. АМЭС как критерий пенообразующей, моющей и ингибирующей способности ионогенных ПАВ/ Л.Д.Скрылев, Е.А.Стрельцова, Т.Л.Скрылева,Л.М.Солдаткина//Тез.докл.VII Всес.конф. "Поверхностно-активные вещества и сырье для их производства", Шебекино, 12-14 октября 1988 г.- Шебекино, 1988.- С.490.

62. Скрылев Л.Д., Стрельцова Е.А., Солдаткина Л.М. Роль коллоидно-поверхностных явлений при адсорбции ПАВ пузырьками воздуха // Тез. докл. Всес. конф. "Коллоидно-химические проблемы экологии", Минск, 28-30 мая 1990 г.- Минск: Наука и техника, 1990.- С.15-16.

**Streltsova E.A.** Physico-chemical principles of the flotational isolation of the ionic surfactants.

Scientific thesis submitted for a doctor's degree of chemical sciences on the subject 02.00.23 - environmental protection and rational use of the natural resources, Odessa State University, Odessa, 1997.

55 scientific papers, 9 author's certificates and 1 patent containing theo-

retical investigations of the process of flotational isolation of ionic surfactants are being defended. Theoretical basis of sewage disposal of industrial enterprises from surfactants by methods of foam fractionating, sedimentary flotation, flotation with a carrier and also flotating extraction have been worked out. Physico-chemical regularities of the process of flotational isolation of ionic surfactants from their individual and binary solutions have been studied. Thermodynamic method of determination of flotational activity and foam-forming ability of colloidal surfactants, based on Adsorption Miscelle Energetic Correlation of surfactants is proposed. The equation connecting the extent of the surfactants flotational isolation level with their initial concentration and solubility of hard dissolving combinations with which they isolate from sewage of industrial enterprises has been theoretically grounded and experimentally proved.

Key words: flotation, adsorption, surfactant, solution, sewage disposal, mixture.

**Стрельцова Е.А. Физико-химические основы флотационного выделения ионогенных ПАВ.**

Диссертация на соискание ученой степени доктора химических наук по специальности 02.00.23 - охрана окружающей среды и рациональное использование природных ресурсов, Одесский государственный ун-т, Одесса, 1997.

Защищается 55 научных работ, 9 авторских свидетельств и 1 патент, которые содержат результаты теоретических и экспериментальных исследований процесса флотационного выделения ионогенных ПАВ. Диссертантом разработаны теоретические основы очистки сточных вод промышленных предприятий от ПАВ методами пенного фракционирования, осадительной флотации, флотации с носителем и флотоэкстракции, изучены физико-химические закономерности процесса флотационного выделения ионогенных ПАВ из их индивидуальных и бинарных растворов, предложен термодинамический метод оценки флотационной активности и пенообразующей способности коллоидных ПАВ, основанный на представлении об АМЭС ПАВ, теоретически обосновано и экспериментально подтверждено уравнение, связывающее степень флотационного выделения ПАВ с их начальной концентрацией и растворимостью труднорастворимого соединения, в составе которого они выделяются из сточных вод промышленных предприятий.

Ключевые слова: флотация, адсорбция, поверхностно-активное вещество (ПАВ), раствор, сублат, очистка сточных вод, смесь.

Ключові слова: флотація, адсорбція, поверхнево-активна речовина (ПАР), розчин, сублат, очистка стічних вод, суміш.

Здано до набору 16.04.97. Підписано до друку 24.04.97.  
Обсяг 1.0 др.арк. Формат 60x84/16. Наклад 100 прим.  
Папір офсетний. Замовл. № 241.

Надруковано НПФ "Астропрінт"  
Одеса, вул. Преображенська, 24, к. 13.  
Тел. 26-98-82, 23-70-26, 68-77-33.

135407

**AB 37.690**