

2. Лорткипанидзе М., Джоджуа Т., Дондоладзе Н. Получение бетона устойчивого к агрессивной среде. *Энергия*, 2012. №4(64). С.54–59
3. Лоладзе В., Лорткипанидзе М., Дондоладзе Н. Табатадзе Н. Использование серного бетона в экстремальных ситуациях для производство бетонных работ. *Научно-технический журнал «Строительство»*, 2011. №3(22).
4. Кавказ. Колхидская низменность. 2016. <http://www.kmvline.ru/lib/kavkaz/29.php>.
5. ГОСТ 12730.3-78 БЕТОНЫ. Метод определения водопоглощения. 2001.

ІНТЕНСИФІКАЦІЯ ПРОЦЕСІВ ВИЛУЧЕННЯ ПАР

Тимчук А. Ф., Бабенко А. В.

ИНТЕНСИФИКАЦИЯ ПРОЦЕССОВ ИЗВЛЕЧЕНИЯ ПАВ

Тымчук А. Ф., Бабенко А. В.

INTENSIFICATION OF PROCESS OF SURFACTANTS REMOVAL

Тумчук А. Ф., Бабенко А. В.

Одеський національний університет імені І.І. Мечникова

Одеса, Україна

Tymchuk@onu.edu.ua

Досліджено фізико-хімічні закономірності процесів вилучення поверхнево-активних речовин (ПАР) методом, що поєднує переваги сорбції та флотації. Вивчено вплив температури, рН середовища та концентрації реагентів на ефективність процесів. Проведено інтенсифікацію процесів вилучення поверхнево-активних речовин з розбавлених водних розчинів. Розраховано оптимальні параметри процесу.

Ключові слова: інтенсифікація, сорбція, флотація, поверхнево-активні речовини

Изучены физико-химические закономерности процессов извлечения поверхностно-активных веществ методом, сочетающим в себе преимущества сорбции и флотации. Изучено влияние температуры, рН среды и концентрации реагентов на эффективность процессов. Проведена интенсификация процессов извлечения поверхностно-активных веществ из разбавленных водных растворов. Рассчитаны оптимальные параметры процесса.

Ключевые слова: интенсификация, сорбция, флотация, поверхностно-активные вещества

Physicochemical regularities of the processes of organic substances removal by sorption and flotation methods are studied. The influence of temperature, pH of the solution, concentration of reagents on the efficiency of processes was studied. Intensification of the processes of removal of surfactants from dilute aqueous solutions was carried out. The parameters of sorption and flotation are calculated.

Keywords: Intensification, sorption, flotation, surfactants

Извлечение поверхностно-активных веществ из водных растворов и сточных вод предприятий является сложной практической задачей. В теоретическом плане, для разработки физико-химических процессов очистки воды необходимо разработать методы, которые будут просты в исполнении, эффективны для достаточно широкого диапазона концентраций загрязняющих веществ.

Современные технологии очистки воды должны быть направлены на поиск недорогих и экологически безопасных реагентов. К их числу относятся природные полимеры – хитозан и альгинат натрия [1–2]. Наиболее доступными источниками их являются морские беспозвоночные и водоросли.

Интерес к изучению смешанных растворов водорастворимых полимеров природного происхождения и низкомолекулярных ПАВ значительно возрос в последние десятилетия, что во многом связано с широким использованием этих систем в водоочистке, лакокрасочной, пищевой отраслях промышленности, а также в медицине. На начальном этапе исследований основное внимание уделялось растворам смесей неионных полимеров и ионных ПАВ. Такие системы представлялись более простыми в исследовании. В настоящее время акцент сместился в пользу водных растворов смесей природных полиэлектролитов с противоположно заряженными ПАВ из-за их все более широкого применения в промышленности и распространенности в природе. Большинство имеющихся в литературе данных по растворам полимеров и их смесей с ПАВ получены для разбавленных растворов, в которых взаимодействием между отдельными макромолекулами можно пренебречь.

Целью исследований явилась интенсификация процесса извлечения поверхностно-активных веществ путем сочетания методов сорбции и флотации, подбора наиболее подходящих для этого сорбционных моделей.

В качестве сорбента использовали альгинат натрия и хитозан, полученный из панцирей ракообразных, в качестве сорбатов – алкилсульфаты натрия с длиной углеводородного радикала от 8 до 10 атомов углерода. Сорбенты предварительно измельчали с последующим рассеиванием на фракции, для исследований отбирали фракцию с размером частиц $(1...5) \cdot 10^{-5}$ м. Для отделения сорбтива использовали флотацию. Математическую обработку экспериментальных изотерм сорбции осуществляли путем их линеаризации с последующим использованием различных моделей сорбции.

Исследования показали, что в изучаемых системах происходит образование мономолекулярных слоев ПАВ на поверхности сорбентов. Для описания подобных систем можно использовать модель мономолекулярной сорбции Лэнгмюра. В то время, как для сорбции спиртов ранее был использован нами подход, который отражен в положениях теории полимолекулярной сорбции Поляни и БЭТ.

Повышение температуры в исследуемом интервале приводит к снижению величины сорбции ПАВ, что подтверждает физический механизм сорбции. Механизм сорбции подтвердили также экспериментальные данные по десорбции.

Математическая обработка массива экспериментальных данных по сорбции ПАВ полимерными сорбентами показала, что сорбцию ионогенных ПАВ целесообразно проводить с использованием сорбента хитозана, который благодаря своему строению более реакционноспособен. Наиболее подходящим для исследуемых систем является уравнение Хилла – Де Бура. Оно позволяет учесть ассоциацию сорбированных молекул ПАВ в поверхностном слое, выполнимо при степенях заполнения сорбента до 0,6...0,8 и связывает количество сорбированного

вещества (выраженное через степень заполнения монослоя) с равновесной относительной концентрацией:

$$\frac{C}{C_0} = k_2 \frac{\Theta}{1 - \Theta} e^{\frac{\Theta}{1 - \Theta}} e^{-k_1 \Theta}, \quad (1)$$

где Θ – степень заполнения поверхности сорбента; k_1 – константа, учитывающая взаимодействие сорбат – сорбент; k_2 – константа, учитывающая взаимодействие сорбат – сорбат.

Линеаризация сорбционных уравнений показала, что уравнение Фрейндлиха достаточно хорошо описывает сорбцию в начальном интервале концентраций. Уравнение Лэнгмюра справедливо в более широком интервале концентраций, описывает сорбцию на однородной поверхности без учета взаимодействия сорбированных молекул друг с другом.

Математическая обработка результатов флотационного процесса показала, что процесс флотации можно описать кинетическим уравнением, аналогичным уравнению первого порядка. Константы скорости первого порядка лежат в пределах 0,08...0,5 мин⁻¹. Эффективность флотации повышается в области рН, близких к изоэлектрической точке. Исследования показали увеличение степени флотационного извлечения с ростом рН в щелочную область до достижения предельных величин в слабощелочном диапазоне. Это объясняется формированием агрегатов макромолекула-частица, вследствие увеличения числа макромолекулярных мостиков.

Наши исследования [3] подтвердили известный из литературных источников факт, что сильные электростатические взаимодействия между заряженными сегментами полиэлектролита и поверхностно-активными ионами приводят к кооперативному связыванию и образованию агрегатов в объеме раствора при концентрациях ПАВ меньших ККМ. Образование в растворе ассоциатов является движущим фактором повышения эффективности флотационного извлечения ПАВ.

Изотерма связывания полиэлектролита с ПАВ имеет обычно S – образный вид. При этом начало резкого увеличения степени связывания соответствует концентрации образования ассоциатов. Фазовое поведение растворов полиэлектролит-ПАВ зависит от концентрации полимера и его молекулярной массы, жесткости, степени разветвления и линейной плотности заряда полимерной цепи, концентрации и длины углеводородного радикала ПАВ, а также добавок неорганических солей.

Взаимодействие поверхностно-активных анионов с поверхностными группами хитозана приводит сначала к образованию ассоциатов, затем полимер-коллоидных комплексов. Ассоциация в результате электростатического взаимодействия активных групп усиливается гидрофобным взаимодействием углеводородных фрагментов молекул ПАВ между собой и с хитозановой матрицей, в результате чего ассоциация переходит в образование полимер-коллоидного комплекса.

Снижение относительной и приведенной вязкости свидетельствует о сворачивании макромолекул полиэлектролитов в результате экранирования их зарядов ионами ПАВ (табл.1). Резкое снижение вязкости наблюдается при невысоких значениях n (после $n = 0,06$). Процесс протекает медленно, происходит падение вязкости растворов до значений близких к чистому растворителю, что говорит о достижении глобулярной конформации макромолекулами.

Таблица 1. Гидродинамические параметры макромолекул

Система	$K \cdot 10^{-4}$	α	$M \cdot 10^{-6}$	$\bar{L}, \text{нм}$	$\bar{R}, \text{нм}$	$\varphi_m \cdot 10^{20}, \text{м}^3$
ХТЗ-АСН	3,5	0,76	12	37	15	16
АН-АСН	0,7	1	0,6	2,3	1,1	7
АН-АСН-Р	0,7	1	0,6	0,9	0,8	-

Процесс образования полимер-коллоидного комплекса подтверждают исследования поверхностной активности систем. Альгинат натрия и хитозан являются менее поверхностно-активными веществами, чем ПАВ, снижают поверхностное натяжение растворов до 65 мН/м. Ассоциаты проявляют более высокую поверхностную активность, чем составляющие их компоненты. Поверхностное натяжение снижается до 35 мН/м. Образующиеся ассоциаты по своей природе более гидрофобны, следовательно, обладают лучшей сорбционной и флотационной активностью (табл. 2).

Таблица 2. Интенсификация флотационного извлечения ПАВ

Система ХТЗ-АСН									
$C, \text{мг/л}$	0	20	30	40	50	70	80	90	100
Степень флот. извлеч.	60	75	80	82	85	90	98	98	98
Система АН-АСН									
$C, \text{мг/л}$	0	20	30	40	50	70	80	90	100
Степень флот. извлеч.	60	65	68	70	83	85	85	90	90

Проведенные исследования показали достаточно высокую эффективность использования природных полимеров в комплексных методах очистки воды, сочетающих в себе преимущества сорбции и флотации. Степень извлечения ПАВ можно повысить на 30...40%. Способность ПАВ взаимодействовать с находящимися или специально введенными в воду веществами, адсорбироваться на твердых взвешенных в воде частицах, дает возможность использовать флотационные методы в сочетании с сорбционными или флокуляционными для повышения эффективности их извлечения.

ЛИТЕРАТУРА

1. Скрябин К. Г., Вихорева Г. А., Варламов В. П. Хитин и хитозан. М.: Наука, 2002. 360 с.
2. Хотимченко Ю. С., Савченко О. В., Зиганшина О. А. Физико-химические свойства, физиологическая активность и применение альгинатов – полисахаридов бурых водорослей. *Биология моря*. 2001. Т. 27. №3. С. 151–162.
3. Тымчук А. Ф., Грубняк А. Е. Влияние природных и синтетических флокулянтов на седиментационную устойчивость суспензий. *Вісник ОНУ. Хімія*. 2017. Т.22. Вип. 2(62). С. 71–81.