

УСТОЙЧИВОСТЬ МИКРОГЕТЕРОГЕННЫХ СИСТЕМ В ПРИСУТСТВИИ ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТОВ И ИХ КОМПЛЕКСОВ С ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫМИ ВЕЩЕСТВАМИ

Вершинина Ю. С., Малышева Ж. Н., Рыжова А. Ю.

ВГТУ «Волгоградский государственный технический университет», Волгоград, Россия (400005, Волгоград, пр. Ленина, 28), e-mail: phanchem@vstu.ru

Исследованы кинетические закономерности процесса осаждения водной каолиновой дисперсии и жировой эмульсии в присутствии водорастворимых реагентов на основе как одиночных ионогенных полиэлектролитов (ПЭ), так и бинарных систем, полиэлектролит – противоположно-заряженные поверхностно активные вещества (ПАВ). Учитывались следующие характеристики процесса дестабилизации микрогетерогенных систем: заряды макромолекул полиэлектролита и частиц каолина, а также концентрационное влияние флокулянтов на устойчивость модельных систем и возможные механизмы протекания данных процессов. Изучение флокуляции микрогетерогенных систем выявило, что комплекс ПЭ+ПАВ является наиболее эффективным для очистки жиросодержащих сточных вод (эмульсия + суспензия). Высказано предположение, что определяющим механизмом флокуляции является не нейтрализация заряда частиц дисперсной фазы, а процесс мостикообразования между частицами в дисперсионной среде.

Ключевые слова: дестабилизация дисперсий, полиэлектролит, поверхностно-активные вещества.

STABILITY OF MICROHETEROGENEOUS SYSTEMS IN THE PRESENCE OF POLYELECTROLYTES AND THEIR COMPLEX WITH SURFACTANTS

Vershinina U. S., Malysheva Zh. N., Rizhova A. U.

VSTU, «Volgograd State Technical University» Volgograd, Russia (400131, Volgograd, Lenin avenue 28), e-mail: phanchem@vstu.ru

In this paper have been researched kinetic regularities of the deposition process the aqueous dispersion of kaolin suspension in the presence of reagents on the basis of a single ionic polyelectrolyte (PE) and binary systems of polyelectrolyte -oppositely-charged surfactants. We took into account the following characteristics of the process of destabilization microheterogeneous systems: polyelectrolyte macromolecules and charges of the particles of kaolin, as well as the influence of flocculant concentration on the stability of model systems and the possible mechanisms of occurrence of these processes. Study of flocculation microheterogeneous systems has revealed that the complex polyelectrolyte -oppositely-charged surfactants is the most effective reagent for cleaning fat-containing wastewater (emulsion+suspension). It is suggested that determining the mechanism of flocculation not to neutralize the charge and the process most likely to be between the particles.

Keywords: destabilization of dispersions, polyelectrolyte, surfactant.

Введение

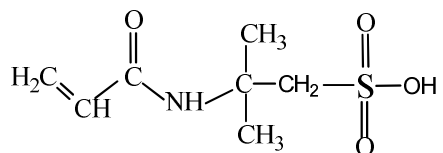
Изменение устойчивости микрогетерогенных систем, к которым относятся суспензии и эмульсии, можно добиться введением в систему различных коагулянтов и флокулянтов, например, анионных или катионных полиэлектролитов (ПЭ) [1], мицеллообразующих поверхностно-активных веществ (ПАВ) [8]. Значительный интерес к изучению флокулирующей способности полиэлектролитов вызван их применением для очистки природных и сточных вод, концентрирования дисперсий и обезвоживания осадков, улучшения фильтрационных свойств осадков и структуры почв, в горнорудной, нефтяной, пищевой и других отраслях промышленности.

Более широкие возможности регулирования устойчивости дисперсных систем (ДС) были обнаружены при переходе от индивидуальных полимеров к бинарным композициям:

ПЭ-ПАВ[8], ПЭ₁ – ПЭ₂[6] и тройным композициям ПЭ [2, 3]. Это связано с тем, что использование бинарных и более сложных композиций может способствовать резкому изменению в нужном направлении агрегативной и седиментационной устойчивости как модельных, так и реальных дисперсных систем. Причём, именно это направление оказалось перспективным при разработке и внедрении на промышленных объектах оптимальной технологии регулирования в широких пределах седиментационной устойчивости не только микрогетерогенных, но и наноразмерных дисперсных систем. Наиболее значимой частью наших исследований является разработка основ регулирования процесса флокуляции для очистки сточных вод с использованием полимер-коллоидных комплексов (ППК), образующихся при взаимодействии ПЭ с противоположно заряженными ПАВ.

Цель работы: нахождение особенностей агрегирующей способности полиэлектролитов и полимер-коллоидных комплексов, на основе анализа кинетической устойчивости каолиновой суспензии и жировой эмульсии.

Объекты и методы исследования. В качестве флокулянта в экспериментальной части настоящей работы исследовался синтезированный нами анионный полиэлектролит поли-2-акриламидо-2-метил-1-пропан сульфокислота (ПАМС) [10], который является перспективным средством очистки различных сточных вод. Его использование обосновано следующими характеристиками: способностью к диссоциации в широком диапазоне pH среды, нетоксичностью, хорошей биоразлагаемостью и экологической безопасностью. Полимер ПАМС получали методом радикальной полимеризации соответствующего мономера в воде в присутствии инициатора *трет*-бутилперокси-2-пропанола ($C=10^{-3}$ моль·л⁻¹) при комнатной температуре в атмосфере аргона. Мономер 2-акриламидо-2-метил-1-пропан сульфокислота («Aldrich») использовали без дополнительной очистки. Для удаления остаточного мономера и других примесей продукт полимеризации очищали методом диализа и подвергали лиофильной сушке.



ПАМС Praestol-650

Для сравнения с анионным ПЭ при изучении флокуляции использовали катионный промышленный флокулянт сополимер акриламида с N,N,N-триметилпропилакриламидаммоний хлоридом (Praestol-650), выбор последнего обусловлен его распространённостью и известными случаями применения (очистные сооружения о. Голодный, г. Волгоград) [7].

Составление композиций ПЭ-ПАВ для анионного полиэлектролита ПАМС в работе проводили катионным ПАВ – цетилтриметиламмоний бромидом (ЦТМАБ) брутто-формулой $C_{19}H_{42}NBr$. Это обусловлено его низкой стоимостью и широким применением в промышленности, а также оптимальной длиной углеводородного радикала, то есть соотношением гидрофобной и гидрофильной частей дифильной молекулы ПАВ, что оценивается величиной гидрофильно-липофильного баланса (ГЛБ). Для катионного сополимера Praestol-650 при составлении композиции использовали анионный ПАВ – додецилсульфат натрия (ДДС) с брутто-формулой $C_{12}H_{25}NaO_4S$.

В данной работе первой модельной системой являлась 0.8 % водная суспензия каолина, содержащая отрицательно заряженные частицы со средним диаметром 18 мкм. В качестве второй модельной системы использовалась жировая эмульсия, приготовленная из печени трески, моделирующая загрязнённые маслом (нефтью) и отходами пищевой (мясной, молочной) промышленности сточные или бытовые воды, а также смешанная модельная ДС на их основе.

Устойчивость дисперсных систем анализировали турбидиметрическим методом, в котором измеряется ослабление интенсивности света при прохождении его через дисперсную систему. Оптическую плотность D измеряли на фотоэлектроколориметре КФК-3 (спектральный диапазон работы 315 – 990 нм). Скорость осаждения определяли по кинетическим кривым изменения оптической плотности D во времени τ . По наклону начального прямолинейного участка кривых рассчитывали начальные скорости осаждения дисперсии как $(-\frac{dD}{d\tau})_{\tau \rightarrow 0}$.

Результаты и их обсуждение. Как известно из литературы [4, 5], дестабилизация дисперсий в сложной степени зависит от концентрации добавляемого флокулянта и играет прямую роль в осаждении. Нами были исследованы и построены зависимости скорости осаждения каолиновой дисперсии от концентрации добавляемого высокомолекулярного электролита, представленные на рисунке 1.

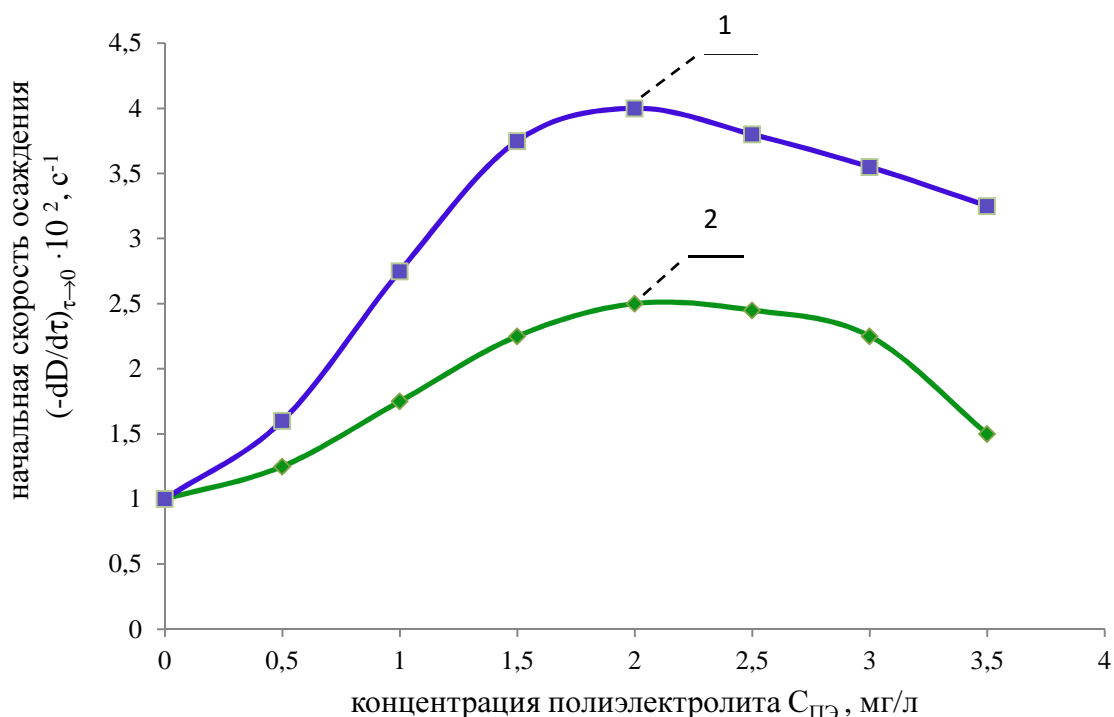


Рисунок 1. Зависимость начальной скорости осаждения каолина в воде от концентрации ПЭ. 1 – ПАМС, 2 – Praestol-650

Такого типа концентрационные зависимости характерны для большинства флокулянтов. Они проходят через максимум, соответствующий оптимальной концентрации ПЭ. Из рисунка 1 следует, что проведение флокуляции в присутствии 2 мг/л полиэлектролитов наиболее эффективно, так как при уменьшении данного значения не достигается необходимая скорость осаждения, а увеличение концентрации приводит к меньшим скоростям осаждения. В то же время величины скоростей осаждения суспензии в присутствии ПАМС примерно в 1,5–2 раза превышают данный показатель при введении Praestol-650 (кривые 1 и 2). Полученные экспериментальные данные по осаждению суспензии каолина после введения ПЭ в оптимальных концентрациях сведены в таблицу 1. Ниже приводятся скорости осаждения при введении поверхностно активного вещества (ЦТМБ) при той же концентрации.

Как видно из таблицы 1, большая скорость осаждения в присутствии ПАМС характерна не только для каолиновой дисперсии, но и модельной эмульсии. Использование ПАВ не позволяет достичь высоких значений скоростей осаждения суспензии, присущих полиэлектролитам.

Таблица 1. Влияние различных флокулирующих агентов на скорость осаждения модельных систем

Система	Начальная скорость осаждения, $(-dD/d\tau)_{\tau \rightarrow 0} \cdot 10^2, \text{с}^{-1}$			
	Исходная (без добавок)	ПЭ ($C_{\text{ПЭ}}=2 \text{ мг/л}$)		ПАВ (ЦТМАБ) ($C_{\text{ПАВ}}=2 \text{ мг/л}$)
		Pr-650	ПАМС	
Модельная суспензия	1.02	2.47	4.0	1.02
Модельная эмульсия	0.4	1.0	1.5	1.8

В большинстве случаев реальные сточные воды представляют собой сложные многокомпонентные дисперсные системы, содержащие одновременно жидкую и твёрдую дисперсные фазы, поэтому для их очистки является целесообразным использование комплексных реагентов – полимер-коллоидных комплексов (ПКК), полученных из ПЭ и ПАВ. Применение полимер-коллоидных комплексов является новым перспективным направлением, и они интенсивно исследуются в течение последних десятилетий [8,9]. Комплексы подобного типа способствуют более быстрому и полному разделению дисперсий, содержащих помимо твёрдых взвесей, эмульгированные жиры. Они могут быть образованы общепринятым способом получения полимерных комплексов: смешением готовых водных растворов ПЭ и ПАВ. В результате реакции ионного обмена между функциональными группами макромолекул полиэлектролита и противоположно заряженными молекулами ПАВ. Связь макромолекулы полимера и гидрофобной части ПАВ приводит к образованию ассоциатов, обладающих значительной солюбилизующей способностью (схема 1).

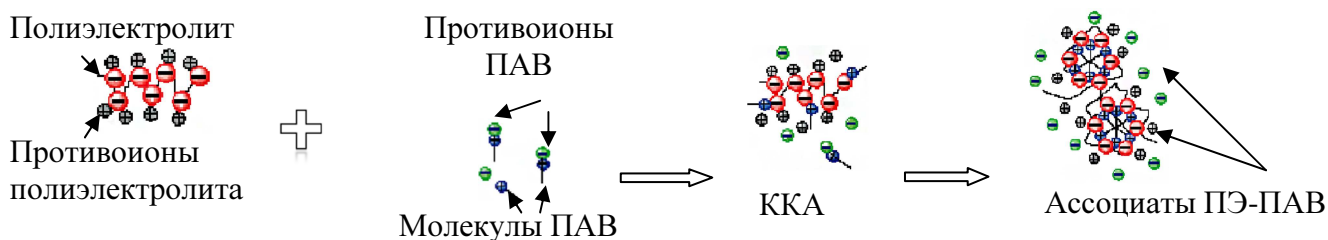


Схема 1. Образование ассоциатов между ПЭ и противоположно заряженных ПАВ. ККА – критическая концентрация ассоциатов

В настоящей работе использовался полимер-коллоидный комплекс, образованный анионным полиэлектролитом ПАМС с противоположно заряженным катионным поверхностно активным веществом ЦТМАБ и для сравнения – комплекс Praestol-650+ДДС.

Зависимости изменения оптической плотности от времени для водной каолиновой дисперсии в присутствии полимер-коллоидных комплексов представлены на рисунке 2.

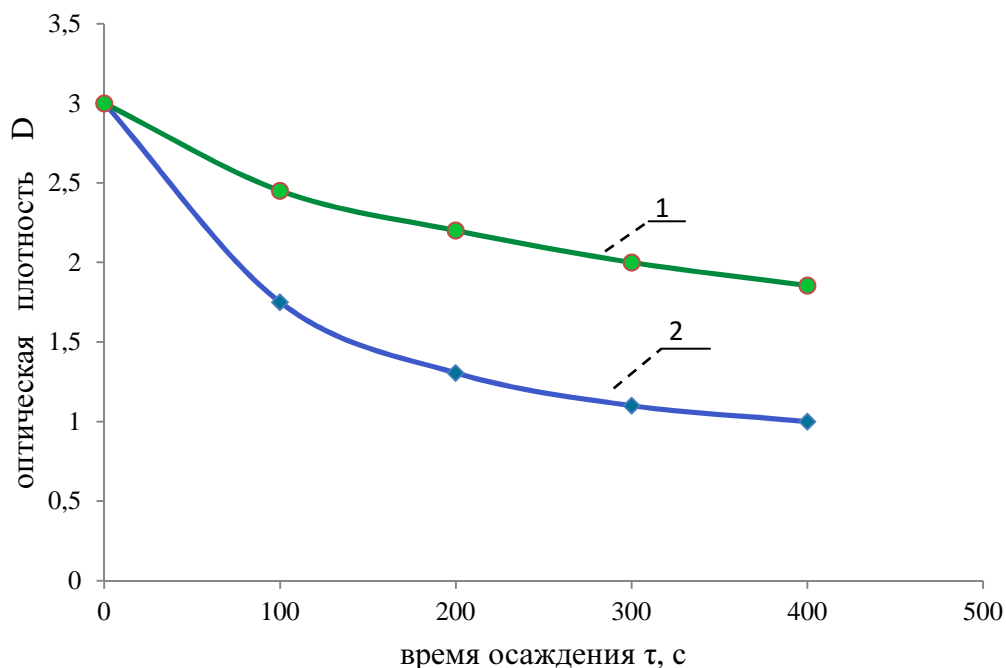


Рисунок 2. Кинетика изменения оптической плотности для каолиновой дисперсии в присутствии ПКК. 1 – Praestol-650+ДДС, 2 – ПАМС+ЦТМАБ

Из рисунка 2 видно, что большей скоростью осаждения обладает суспензия каолина в присутствии системы полиэлектролита ПАМС в комплексе с ЦТМАБ (кривая 2), снижающего оптическую плотность суспензии примерно в 3 раза. Нами также была изучена кинетика осаждения взвешенных частиц для смешанной модельной дисперсной системы: каолиновая водная суспензия + жировая эмульсия (С+Э) в присутствии изучаемого ПКК (ПАМС+ЦТМАБ). Для сравнения в таблице 2 приведено влияние ПКК на устойчивость смешанной модельной дисперсной системы, образованного из ДДС и Praestol-650.

Таблица 2. Влияние ПКК на скорость осаждения смешанной модельной системы

Система	Начальная скорость осаждения $(-dD/d\tau)_{\tau \rightarrow 0} \cdot 10^2, c^{-1}$	
	Pr-650+ДДС	ПАМС+ЦТМАБ
водная суспензия каолина + жировая эмульсия	2.25	3.76

Как видно из таблицы 2, для смешанной модельной дисперсной системы более эффективным дестабилизирующим реагентом является полимер-коллоидный комплекс на

основе анионного полиэлектролита ПАМС и противоположно заряженного поверхностно активного вещества ЦТМАБ.

Обычно в качестве движущей силы процесса флокуляции рассматриваются два механизма – нейтрализационный и мостичный. Первый сопровождается компенсацией локальных зарядов на поверхности частиц за счёт адсорбции на них противоположно заряженных повторяющихся звеньев макроиона ПЭ. Очевидно, что данный механизм [5] реализуется при условии наличия на поверхности частиц дисперсной фазы достаточного большого числа участков, заряженных противоположно по отношению к макроиону. При таком механизме на поверхности формируется «мозаичная» структура с большим числом контактов ПЭ с поверхностью частицы. Эта конфигурация является не очень эффективной при флокуляции одноименно заряженными полиэлектролитами.

Другой механизм, который принят большинством авторов [1], рассматривает образование полимерных мостиков между дисперсными частицами и адсорбированным ВМС. С помощью данного механизма удается объяснить образование объемных и рыхлых осадков, рост флокулирующих показателей по мере увеличения молекулярной массы ПЭ, а также закономерности флокуляции неионогенными и одноименно заряженными ПЭ по отношению к частицам дисперсной фазы. Например, в нашем случае эффективным является флокуляция модельной суспензии каолина, содержащая частицы с преимущественно «-» зарядами, анионным полиэлектролитом ПАМС. При флокуляции по механизму мостикообразования адсорбированные макромолекулы полимеров закрепляются на поверхности небольшим числом контактов, слабо деформируются и могут содержать достаточно длинные петли и хвосты, образуя флокулы. Для большинства дисперсных систем число частиц во флокулах достигает 20–50 и более. Очевидно, что в нашем случае флокуляция протекает именно по механизму мостикообразования между частицами дисперсной фазы, учитывая отрицательный заряд и большую молекулярную массу полиэлектролита.

Выводы

1. Результаты исследования агрегирующей способности полиэлектролитов показали, что наиболее эффективным индивидуальным флокулянт для дестабилизации водной суспензии каолина является полиэлектролит ПАМС при оптимальной концентрации 2 мг/л.

2. Исследование полимер-коллоидных комплексов ПЭ+ПАВ выявило, что комплекс ПАМС+ЦТМАБ является наиболее эффективным для очистки смешанной модельной системы (эмульсия +суспензия).

3. Высказано предположение, что определяющим механизмом флокуляции модельной суспензии каолина анионным полиэлектролитом ПАМС является механизм мостикообразования.

Список литературы

1. Гандурина Л. В. Очистка сточных вод с применением синтетических флокулянтов. – М.: ДАР/ВОДГЕО, 2007. – 198 с.
2. Малышева Ж. Н., Зубрева Ю. С., Навроцкий А. В. Композиции катионных полиэлектролитов для дестабилизации дисперсий // Известия ВолгГТУ. Вып. 7: межвуз. сб. науч. ст. / ВолгГТУ. – Волгоград, 2010. – № 2. – С. 140-146.
3. Малышева Ж. Н. Многокомпонентные флокулирующие системы на основе катионных полиэлектролитов // Журнал прикладной химии. – 2009. – Т. 82, № 11. – С.1881–1886.
4. Мягченков В. А. Проскурина В. Е. Сополимеры акриламида с функцией флокулянтов: Казанский гос.техн.ун-т. – Казань, 2011. – 294 с.
5. Неппер Д. Стабилизация коллоидных дисперсий полимерами. – М.: Мир, 1986. – 487 с.
6. Новаков И. А., Дрябина С. С., Малышева Ж. Н. Закономерности флокуляции водных каолиновых дисперсий бинарными композициями катионных полиэлектролитов // Коллоидный журнал. – 2009. – Т. 71, №1. – С. 94-100.
7. Новаков И. А., Навроцкий А. В., Малышева Ж. Н. Исследование структурообразования дисперсий активного ила в процессах уплотнения и флокуляции // Известия Волгоградского государственного технического университета: межвуз. сб. науч. ст. – № 5 / ВолгГТУ. – Волгоград, 2007. – С.116-119.
8. Новаков И. А. Комплексы полиэлектролитов с электростатически комплементарными поверхностно-активными веществами // Известия Волгоградского государственного технического университета: межвуз. сб. науч. ст. / ВолгГТУ. – Волгоград, 2005. – №10. – С.5-16.
9. Проскурина В. Е., Чичканов С. В, Мягченков В. А. Кинетика флокуляции суспензии диоксида титана в водно-солевых средах в присутствии катионных ПАВ // Химическая технология воды. – 2008 – Т. 29, №1 – С. 205–219.
10. Bolto B., Gregory J. Organic polyelectrolytes in water treatment // Water research. – 2007. – Vol. 41. – P. 2301-2324.

Рецензенты:

Голованчиков А. Б., д.т.н., профессор, зам. зав. каф. «Процессы и аппараты химических производств» ВГТУ, «Волгоградский государственный технический университет», г. Волгоград.

Рахимов А. И., д.х.н., профессор, зав. каф. «Органическая химия» ВГТУ,
«Волгоградский государственный технический университет», г. Волгоград.