

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

УДК 541.8

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ПОЛИАКРИЛАМИДА И ПРОДУКТА ЕГО МОДИФИКАЦИИ НА УСТОЙЧИВОСТЬ ВОДНЫХ СУСПЕНЗИЙ САПРОПЕЛЯ

канд. хим. наук, доц. Е.В. МОЛОТОК,
канд. хим. наук, доц. П.А. ГАЛУШКОВ, Л.И. ЛИННИК

Рассматривается влияние полиакриламида и водорастворимого полимерного вещества катионного типа ФЛ-2, полученного модификацией полиакриламида путем реакции полимераналогичных превращений с использованием формальдегида и диэтиленetriамина, на устойчивость водных суспензий на основе предварительно высушенного при комнатной температуре сапропеля. Установлено, что водные суспензии высушенного сапропеля обладают устойчивостью даже при повышенных дозах водорастворимого полимера, при этом природа водорастворимого полимера (полиакриламид – неионогенный, ФЛ-2 – катионного типа) и совместное применение полиакриламида и хлорида алюминия (III) не оказывают существенного воздействия на скорость осветления воды.

Введение. Водорастворимые полимеры оказывают различное влияние на дисперсные системы, понижая их устойчивость. Характер этого воздействия зависит от многих факторов: природы взаимодействующих систем, концентрации, рН среды, присутствия электролитов, степени дисперсности частиц дисперсной фазы и т.д. [1 – 3]. Единого мнения о механизме воздействия водорастворимых полимеров на такие системы нет и связано это с разнообразием гетерогенных дисперсных систем по природе и концентрации частиц дисперсной фазы, знаку и величине поверхностного заряда, степени гидрофильности, дисперсности и другим факторам. Поэтому накопление экспериментальных данных способствует выявлению новых закономерностей и факторов, влияющих на поведение гетерогенных дисперсных систем. В частности, практическое значение имеют исследования устойчивости гетерогенных дисперсных систем, содержащих гуминовые вещества, в присутствии водорастворимых полимеров. В качестве такого объекта может быть использован сапропель, который широко применяется для получения жидкого топлива, ценных кормовых добавок, парафинов, кокса, уксусной кислоты, метилового спирта, различных масел, воска, изоляционных материалов, для улучшения коллоидно-химических свойств почв и повышения их плодородия и т. д.

Основная часть. Сапропели относятся к природным биополимерам и в естественных условиях существуют в виде высокообводненных практически несвязанных коллоидных систем. По своему составу в природных условиях они представляют собой органоминеральные дисперсии: органические, карбонатные, кремнеземистые и смешанные. В органической части сапропелей преобладает доля гуминовых веществ. Масса гидрофобного компонента изменяется от 3 до 11 % органического вещества сапропеля.

Свежедобытый со дна озера сапропель представляет водную суспензию с содержанием 2...4 % твердой фазы, включающей органические и минеральные вещества. Количество прочносвязанной воды в ней, определяемое по величине гигроскопической влажности, увеличивается по мере возрастания содержания органического вещества. Кроме этого в сапропелях, по-видимому, содержится внутриклеточная вода, которая мало влияет на подвижность воды в целом, но может составлять значительную долю от общей влажности дисперсной фазы. Основная категория влаги сапропелей – капиллярная (66...95 %), а количество связанной влаги, которая не удаляется при механическом обезвоживании, составляет 23...67 %. Это означает, что сапропель влажностью менее 70 %, как правило, можно получить, только применив процесс сушки [4 – 6].

Добываемый озерный сапропель является трудноразделимой структурированной коллоидной системой, что создает большие трудности при реализации индустриальной технологии его обезвоживания. Основными частицами дисперсий сапропелей являются рыхлые агрегаты, состоящие из сложных комплексов органических и минеральных веществ, а также органоминеральных образований. Развитие пространственных надмолекулярных структур в дисперсиях сапропеля начинается с концентраций 1 % и проявляется при 1,4...1,5 %, когда отдельные молекулярные образования агрегируют не за счет единичных связей и межмолекулярных сил, а в результате кооперативного воздействия через водородные связи.

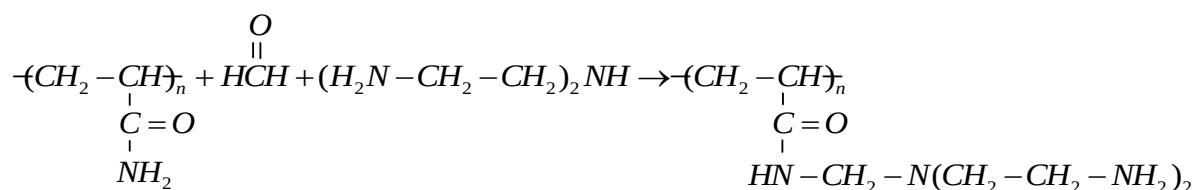
По мере роста концентрации твердой фазы начинается образование пространственного каркаса, которое завершается при достижении критической концентрации структурообразования. На ход структурообразования дисперсий сапропелей влияет изменение содержания в сапропеле органического вещества концентрации твердой фазы. По мере увеличения концентрации твердой фазы растет прочность структуры дисперсий сапропелей в водных дисперсиях [6].

В настоящее время добываемый сапропель чаще всего обезвоживают в зимнее время вымораживанием или атмосферной сушкой в теплое время года. Иногда для обезвоживания естественно влажного сапропеля применяют химические реагенты, древесные опилки, отруби, торф, соломенную сечку, а также некоторые полимерные материалы. В качестве одного из путей интенсификации процесса обезвоживания сапропелей можно рассматривать использование органических флокулянтов (например, флокулянтов на основе полиакриламида) [7], с последующим центрифугированием суспензии.

Структурообразование в дисперсиях сапропеля напрямую связано с их агрегативной и седиментационной устойчивостью. Установлено, что седиментационную устойчивость дисперсий сапропеля снижают водорастворимые высокомолекулярные соединения катионного типа, а анионные водорастворимые полимеры, наоборот, стабилизируют, повышая их агрегативную устойчивость [5; 6]. Информация же о седиментационной устойчивости водных дисперсий предварительно высушенного при комнатной температуре сапропеля в присутствии водорастворимых полимеров в литературе отсутствует. Можно предположить, что потеря воды в процессе длительного выдерживания сапропеля при комнатной температуре должна приводить к определенным качественным и количественным изменениям, что может отразиться на свойствах полученных на его основе водных гетерогенных дисперсных систем. Поэтому, прежде всего, интерес представляет выявление характера изменения устойчивости таких систем в присутствии водорастворимых полимерных веществ.

Данная работа посвящена исследованию влияния полиакриламида и полученного на его основе продукта ФЛ-2 на устойчивость водных суспензий, в которых в качестве дисперсной фазы использовался предварительно высушенный при комнатной температуре сапропель.

Полимерный продукт ФЛ-2 получали с помощью полимераналогичной реакции с участием полиакриламида, формальдегида и диэтилентриамина:



В результате данной реакции после доведения pH до 2,3...2,7 образуется водорастворимый полимер катионного типа.

Синтез ФЛ-2 и контроль его качества проводили по методике, предложенной в работе [8], с использованием полиакриламида (10,85 %_{масс} водного раствора), формалина (плотность 1,082 кг/дм³, концентрация формальдегида 26,87 %_{масс}) и диэтилентриамина. Контроль над ходом реакции осуществляли с помощью тонкослойной хроматографии. Адсорбентом служил Sorbfil, растворителем – система, включающая хлороформ, метанол, 25 % раствор аммиака в соотношении 2 : 1 : 0,8. В качестве проявителя использовали йод.

Для исследований готовили водные суспензии предварительно высушенного при комнатной температуре сапропеля с массовой долей твердой фазы 1 % и определяли скорость их осветления в присутствии водорастворимых полимеров с использованием осадительных сосудов объемом 1 дм³ и фотоэлектрокалориметра КФК-2.

Исследуемую суспензию помещали в осадительные сосуды, добавляли определенное количество водорастворимого полимера, тщательно перемешивали и помещали в штативы для отстаивания при комнатной температуре (20 ± 2 °С). Расход водорастворимого полимера (на 1 кг твердой фазы) изменяли в таких пределах: полиакриламид – от 75 до 365 мг; ФЛ-2 – от 822 до 4113 мг.

Через определенные промежутки времени (τ, мин) на глубине 30 мм от поверхности жидкости в осадительных сосудах отбирали пробу и определяли светопропускание (T, %) на фотоэлектрокалориметре КФК-2 при длине волны 590 нм. В качестве стандарта сравнения использовали дистиллированную воду.

На основании полученных данных построены графики в координатах светопропускание (T) – время (τ), которые характеризуют устойчивость суспензии предварительно высушенного при комнатной температуре сапропеля во времени (рис. 1 и 2).

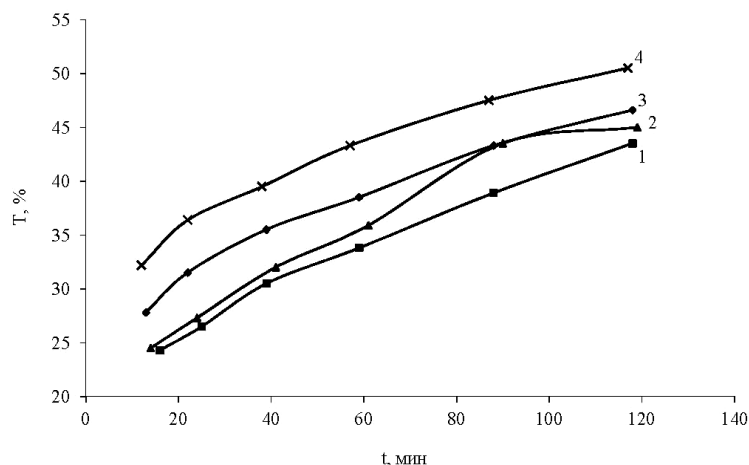


Рис. 1. Изменение светопропускания суспензии предварительно высушенного при комнатной температуре сапропеля во времени при различных дозах полиакриламида: 1 – 150,2 мг/кг; 2 – 225,3 мг/кг; 3 – 300,4 мг/кг

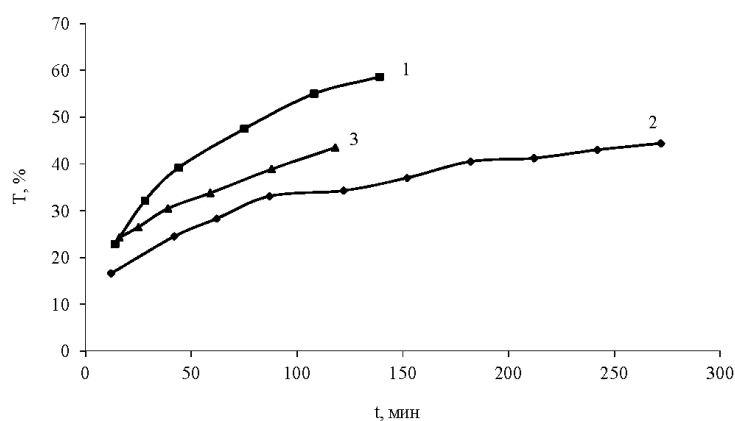


Рис. 2. Изменение светопропускания суспензии предварительно высушенного при комнатной температуре сапропеля во времени при различных дозах ФЛ-2: 1 – 822,5 мг/кг; 2 – 1645 мг/кг; 3 – 2468 мг/кг; 4 – 3290 мг/кг.

Для усиления эффективности полиакриламида в третьей серии опытов в гетерогенную дисперсную систему наряду с полиакриламидом вводили дополнительно хлорид алюминия (III) в различных дозах. Результаты исследований приведены на рисунке 3.

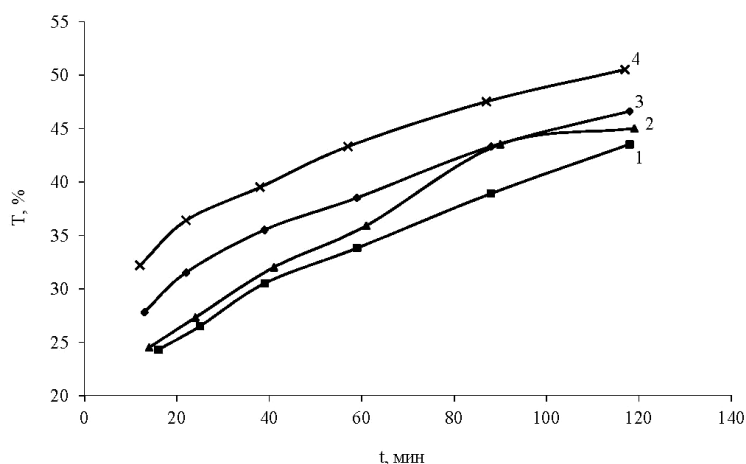


Рис. 3. Изменение светопропускания суспензии сапропеля во времени при различных дозах полиакриламида (ПАА) и хлорида алюминия (III) $AlCl_3$: 1 – 75,1 мг/кг ПАА и 853 мг/кг $AlCl_3$; 2 – 150,2 мг/кг ПАА и 1706 мг/кг $AlCl_3$; 3 – 225,3 мг/кг ПАА и 2559 мг/кг $AlCl_3$; 4 – 300,4 мг/кг ПАА и 3412 мг/кг $AlCl_3$

Как видно из рисунков 1, 2 и 3, несмотря на различный тип водорастворимого полимера (полиакриламид – неионогенный; ФЛ-2 – катионного типа) и присутствие хлорида алюминия (III), процесс осветления происходит медленно во всех случаях, что свидетельствует об устойчивости суспензии сапропеля.

Увеличение дозы водорастворимого полимера и хлорида алюминия (III) также не приводит к существенному увеличению скорости осветления. Сравнительный анализ (рис. 4) показывает, что наиболее эффективным в процессе осветления является ФЛ-2 (кривая 1 на рисунке 4). Введение в суспензию наряду с полиакриламидом электролита $AlCl_3$ несколько увеличивает скорость осветления (кривая 3 на рисунке 4).

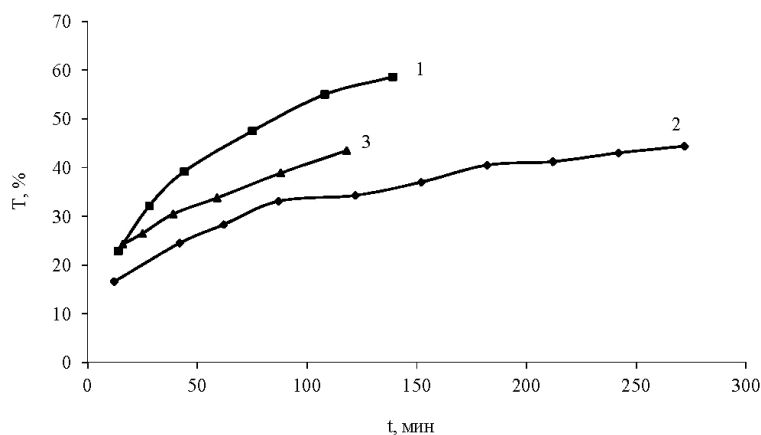


Рис. 4. Изменение светопропускания суспензии сапропеля во времени в присутствии водорастворимых полимеров: 1 – ФЛ-2 (822 мг/кг); 2 – полиакриламида (75,1 мг/кг); 3 – смеси полиакриламида (75,1 мг/кг) и $AlCl_3$ (853 мг/кг)

Полученные данные показывают, что седиментационная устойчивость водных дисперсий предварительно высушенного при комнатной температуре сапропеля существенно отличается от седиментационной устойчивости свежедобытого сапропеля в присутствии водорастворимого полимера катионного типа. Причины наблюдаемого отличия, по-видимому, связаны, во-первых, с необратимыми структурными изменениями сапропеля, влияющими на процесс последующей гидратации, во-вторых, с возможным появлением на поверхности частиц различных грибковых образований и продуктов жизнедеятельности микроорганизмов.

Известно, что по мере удаления воды в процессе сушки происходит усадка сапропелей. Величина ее зависит от первоначальной и конечной влажности, дисперсности и содержания органического вещества. С уменьшением влажности и количества органического вещества усадка уменьшается. В целом сапропели обладают резко выраженной способностью к усадке при уменьшении влажности. По данным работы [6] величина усадки сапропелей составляет 64...97 % начального объема. Удельный объем твердой фазы при этом уменьшается в 3...6 раз, а пористость снижается примерно в 9 раз. У минерализованных сапропелей пористость остается несколько более высокой вследствие меньшей величины усадки. Общий объем пор снижается пропорционально уменьшению объема воды до тех пор, пока влажность не составит 15...20 %. При удалении влаги скелет грунта эластично сжимается и приобретает известную жесткость только после потери всей свободной воды. Обратный процесс – набухание протекает медленно. Как показано в работе [6], после предварительной подсушки образцов и их усадки только через двое суток сапропели начали набухать. Но величина набухания была гораздо меньше размеров усадки, и первоначальный объем (до усадки) восстанавливался в процессе набухания лишь на 30...60 %. Однако, будучи залитыми водой, сапропели увеличивают объем благодаря водопоглощению под действием осмотического всасывания воды. Осмотическое набухание сапропелей обусловлено высокой влагоемкостью органической части. Оно прямо пропорционально содержанию органического вещества, жадно впитывающего и удерживающего воду в многочисленных порах структурного каркаса и межклеточных пространствах неразложившихся растительных и животных тканей. После перемешивания величина осмотического набухания возрастает еще больше вследствие разрыхления структурной сетки и увеличения дисперсности сапропелей, а влажность повышается, приближаясь к величине наибольшей влагоемкости структурного осадка.

В процессе насыщения влагой высушенного сапропеля происходит гидратация его частиц, т.е. образование на их поверхности оболочек из молекул воды. При этом по мере уменьшения расстояния от твердой поверхности частиц упорядоченность расположения диполей воды возрастает. И хотя механизм влияния гидратации на устойчивость дисперсных систем изучен недостаточно, можно предположить, что это влияние будет зависеть от гидрофильности или гидрофобности поверхности частиц. Коллоиды с гид-

рофильной поверхностью сохраняют устойчивость даже после устранения заряда. Поэтому наличие гидратных оболочек является для них более важным фактором стабилизации, чем двойной электрический слой. Кроме гидратации в качестве дополнительного фактора, влияющего на устойчивость дисперсных систем, необходимо учитывать возможность появления на поверхности частиц молекул стабилизатора, обладающего структурной вязкостью и механической прочностью. Этот так называемый структурно-механический фактор стабилизации обуславливается главным образом адсорбционными слоями ориентированных поверхностно-активных и высокомолекулярных веществ, что приводит также к гидрофиллизации поверхности дисперсной фазы. Такого типа вещества могут появиться на поверхности частиц сапропеля при длительной сушке в результате жизнедеятельности различных грибов и микроорганизмов. Проявление отмеченных факторов и приводит к повышению устойчивости водных суспензий высушенного при комнатной температуре сапропеля.

Закключение. В ходе естественной сушки сапропеля происходят необратимые процессы, приводящие к повышению устойчивости его водных суспензий в присутствии водорастворимых полимеров ФЛ-2 и полиакриламида. Полученные данные могут быть использованы при разработке новых водорастворимых полимеров, эффективных при осветлении вод, содержащих гумусовые вещества и продукты жизнедеятельности микроорганизмов и грибов, например, дренажных вод в технологии обезвоживания сапропеля.

ЛИТЕРАТУРА

1. Водорастворимые полимеры и их взаимодействие с дисперсными системами / К.С. Ахмедов [и др.]. – Ташкент: «Фан», 1969. – 251 с.
2. Вейцер, Ю.И. Высокомолекулярные флокулянты в процессах очистки природных и сточных вод / Ю.И. Вейцер, Д.Н. Минц. – М.: Стройиздат, 1984. – 200 с.
3. Гвоздев, В.Д. Очистка производственных сточных вод и утилизация осадков / В.Д. Гвоздев, Б.С. Ксенофонтов. – М.: Химия, 1988. – 112 с.
4. Попов, М.В. Влияние сапропелей на формирование почвенных структур // Коллоидно-химические проблемы экологии: тез. докл. всесоюз. конф. – Минск, 1990. – С. 193 – 194.
5. Лопатко, М.З. Сапропели и продукты на их основе / М.З. Лопатко, Г.Е. Евдокимов. – Минск: Наука и техника, 1986.
6. Озерные сапропели и основы их комплексного освоения / под ред. И.М. Ялтанца. – М.: Изд. Моск. гос. горного ун-та, 2005. – 374 с.
7. Волков, В.К. Проблемы индустриальной технологии обезвоживания сапропелей / В.К. Волков, П.А. Галушков, А.И. Ельшин // Ресурсосберегающие и экологически чистые технологии: тр. второй науч.-техн. конф. – Гродно, 1997. – Ч. 1. – С. 222 – 228.
8. Способ получения флокулянта: пат. 11166 Респ. Беларусь / А.А. Панкин, С.Ф. Якубовский; заявитель Полоц. гос. ун-т. – № а20060717; заявл. 12.07.06; опубл. // Афіцыйны бюл. / Нац. цэнтр інтэлектуал. уласнасці. – 2008. – № 1. – С. 17.

Поступила 04.07.2012

STUDY OF THE EFFECT OF POLYACRYLAMIDE AND THE PRODUCT OF ITS MODIFICATION ON THE STABILITY OF SAPROPEL AQUEOUS SUSPENSION

E. MOLOTOK, P. GALUSHKOV, L. LINNIK

The effect of polyacrylamide and water-soluble polymeric substances such as cationic FL-2, obtained by modification of the polyacrylamide polymer-transformation reactions with formaldehyde and diethylenetriamine on the stability of aqueous suspensions based on pre-dried at room temperature sapropel was studied. It was found that aqueous suspensions of dried sapropel are stable even at high doses of water-soluble polymer. At the same time the nature of water-soluble polymer (polyacrylamide-a non-ionic, FL-2-type cation) and the combined use of polyacrylamide and aluminum chloride (III) has no significant effect on the rate of water clarification.