

УДК 541.18

А. Ф. Тымчук, А. Е. Грубняк

Одесский национальный университет имени И. И. Мечникова,
кафедра физической и коллоидной химии,
ул. Дворянская, 2, Одесса, 65082, Украина
Tymchuk@onu.edu.ua

ВЛИЯНИЕ ПРИРОДНЫХ И СИНТЕТИЧЕСКИХ ФЛОКУЛЯНТОВ НА СЕДИМЕНТАЦИОННУЮ УСТОЙЧИВОСТЬ СУСПЕНЗИЙ

Изучена седиментационная устойчивость суспензий донных глинистых отложений, содержащих высокомолекулярные вещества (флокулянты) различной природы. Показано, что седиментационная устойчивость определяется как особенностями самих флокулянтов, такими как, молекулярная масса, концентрация, природа флокулянтов, плотность заряда полиэлектролитов, так и природой суспензии. Установлено, что природные флокулянты хитозан и альгинат натрия действуют эффективнее синтетических флокулянтов полиакриламидного типа. Полученные данные позволяют утверждать, что исследуемые природные флокулянты имеют значительный потенциал для использования, благодаря ряду преимуществ: эффективности их действия, низким расходам реагентов, экологической безопасности.

Ключевые слова: флокулянты, суспензии, седиментационная устойчивость, хитозан, альгинат натрия.

ВВЕДЕНИЕ

Природные высокомолекулярные соединения в последнее время являются предметом активных научных исследований, поскольку находят применение в водоочистке, биотехнологии, пищевой и фармацевтической промышленности. Это определяется в первую очередь разнообразием свойств этих соединений: растворимостью в полярных растворителях, способностью к адсорбции, флокуляции и стабилизации дисперсных систем, экологической безопасностью, невысокой стоимостью.

В литературе широко представлены исследования, посвященные изучению флокулирующей способности полимеров [1-2]. В основном рассматриваются широкодоступные синтетические полимеры полиакриламидного типа, обладающие рядом преимуществ, в том числе, невысокой стоимостью и эффективностью действия [3]. Считают [4], что полиакриамид нетоксичен, однако возможное присутствие в продукте мономера акриламида приводит к проявлению токсичного воздействия и возникновению у живых организмов признаков и симптомов местного и системного действия [5]. Поэтому вполне целесообразно осуществлять поиск флокулянтов нового поколения, в частности, флокулянтов природного происхождения, преимуществом которых является отсутствие токсичности, биоразлагаемость, возобновляемость исходного сырья и доступность.

Целью исследований явилось проведение сравнительной оценки эффективности действия природных и синтетических флокулянтов по отношению к суспензиям донных глинистых отложений.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Флокулирующую активность полиэлектролитов определяли на реальных дисперсных системах – донных глинистых отложениях (ДГО) устья реки Дунай – мелкозернистой осадочной породе, в состав которой входят минералы группы каолинита, монтмориллонита, песчаные и карбонатные частицы. Отличительные свойства глинистых пород во многом определяются кристаллохимическими особенностями глинистых минералов и их высокой дисперсностью. Такие глинистые минералы, как монтмориллонит, обладают высокой способностью к ионному обмену, развитой поверхностью, что обуславливает их значительную адсорбционную способность, в результате их гидратации происходит образование двойного электрического слоя и тонких пленок воды вокруг частиц [6]. Все это определяет такие свойства глин, как пластичность, набухание, подвижность в электрическом поле и др. Минеральный состав донных отложений был определен в Институте биокolloидной химии им. Ф.Д. Овчаренко НАНУ и составил: 10% – органическая часть; 10% – кремнезем в виде мелкодисперсного песка; 20% – связанная вода; 60% – монтмориллонит и каолинит в соотношении 3:1. Концентрация дисперсной фазы в суспензиях составляла 0,3 – 8,0 %. Микроскопический анализ дисперсий глинистых минералов проводили при помощи анализатора НРСА-КИТ-О (Pall Industrial Hydraulics Limited) с использованием мембранного фильтра и микроскопа, при 40 – кратном увеличении проверяли равномерное распределение частиц на мембране, в дальнейшем использовали 200-кратное увеличение.

Перед проведением анализа суспензию перемешивали с целью равномерного распределения частиц, затем вводили флокулянты, концентрацию которых в системе варьировали.

Исследовали флокулирующую способность пяти флокулянтов:

- Синтетический флокулянт полиакриламид гидролизованный (ПАА) – высокоэффективный недорогой водорастворимый полиэлектролит анионного типа (ТУ 6.16-1895-74). Гидролизуетея водой, щелочами с образованием акриловой кислоты и ее солей, в присутствии избытка кислоты образуется катионная форма полиакриламида.
- Синтетический флокулянт Superfloc A100 (Kemira), который относится к высокоэффективным полиакриламидным флокулянтам анионного типа, эффективно действует в широком диапазоне рН при разделении жидкой и твердой фаз.
- Синтетический флокулянт серии Purofloc 920, (ТУ 24.6-22.16.11.96-005), относится к группе неионных полиакриламидных флокулянтов с высокой молекулярной массой.
- Природный флокулянт хитозан (HGD Tech.Co.LTD), простейшее производное хитина – аминополисахарид, 2-амино-2-дезоксид-β-D-глюкан, флокулянт катионного типа [7].
- Природный флокулянт альгинат натрия, который относится к группе флокулянтов анионного типа, формула элементарного звена $C_5H_6O_2(OH)_2-COONa$. Получают из альгиновой кислоты, представляющей спиралеобразную цепь из звеньев L-гулуруновой и D-маннуровой кислот, соединенных β-1,4-гликозидными связями [8].

Для выяснения флокулирующей способности исследуемых полимеров изучали кинетику процесса седиментации суспензий. Использовали метод непрерывного взвешивания седиментационного осадка, по полученным экспериментальным

данным строили седиментационную кривую, обрабатывали ее графическим способом и получали данные для построения интегральной и дифференциальной кривых распределения. Зависимость размеров частиц от скорости их оседания рассчитывали по известным [9] уравнениям:

$$r = K \sqrt{\frac{H}{t}}, \quad (1)$$

$$K = \sqrt{\frac{9\eta}{2(\rho - \rho_0)g}}, \quad (2)$$

где $u = H/t$ – высота оседания частиц; t – время оседания.

Электрокинетический (ζ) потенциал частиц глинистых минералов определяли методом микроэлектрофореза. Рассчитывали величину ζ -потенциала по формуле Гельмгольца-Смолуховского [9]:

$$\zeta = \eta u_{эф} / \varepsilon \varepsilon_0, \quad (3)$$

где η – динамическая вязкость дисперсионной среды (для воды и разбавленных водных растворов при 18°C $\eta = 1,002 \cdot 10^{-3}$ Па·с); ε – диэлектрическая проницаемость дисперсионной среды (для воды $\varepsilon = 81$ при 18 °C); ε_0 – диэлектрическая проницаемость вакуума ($\varepsilon_0 = 8,85 \cdot 10^{-12}$ Ф/м); $u_{эф}$ – электрофоретическая подвижность, которую рассчитывали по формуле:

$$u_{эф} = h/\tau H, \quad (4)$$

где $H = J/\chi S$ – градиент потенциала внешнего электрического поля; J – сила тока, А; χ – удельная электрическая проводимость исследуемого раствора, Ом⁻¹·м⁻¹; S – площадь сечения камеры, м²; h – путь, м; t – время, с.

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Скорость седиментации суспензий, как известно, определяется свойствами дисперсионной среды и размером частиц дисперсной фазы, а в нашем случае еще и размером частиц агрегатов, образованных макромолекулами. Предварительно была изучена кинетика седиментации суспензий в воде без добавок флокулянтов, рассчитан средний радиус частиц дисперсной фазы. Согласно нашим экспериментальным данным, усредненный радиус частиц ДГО составляет 8–10 мкм.

Скорость оседания суспензий без добавок флокулянтов невелика, добавки флокулянтов позволяют существенно ускорить процесс осветления суспензий (рис. 1–2). Для сравнения флокулирующей активности, как правило, используют модельные системы [10–11]. Закономерности флокулирующего действия различных по природе полиэлектролитов представлены на суспензиях каолина, причем, при концентрации каолина ниже 0,8 % частицы суспензии осаждаются в свободном режиме, и в этих условиях результаты экспериментов могут использоваться для изучения закономерностей флокуляции [11]. В качестве объекта сравнения мы использовали модельную систему каолин-ПАА.

Скорость осветления суспензий в присутствии полимерных добавок увеличивается в 2-4 раза, в некоторых случаях до 7 раз. Наибольшие значения скорости достигаются при дозах синтетических флокулянтов 0,05–0,60 мг/л; природных флокулянтов – до 2,0 мг/л. Действие флокулянтов серии Superfloc A100 и Purofloc 920 более эффективно, чем ПАА. Добавление их в концентрациях 0,4 и 0,6 мг/л соответственно к суспензии ДГО приводит к резкой потере агрегативной устойчивости системы в первые несколько секунд. Эффективность флокулирующего действия ПАА в суспензиях ДГО значительно повышается в присутствии поверхностно-активных веществ за счет образования в системе комплексов поверхностно-активное вещество-полиэлектролит, механизм их образования изучен нами ранее [12].

Природные флокулянты хитозан и альгинат натрия проявляют эффективное действие в интервале концентраций (0,1–4,0) мг/л. Для осветления 3% суспензии ДГО альгинатом натрия достаточно 80 с.

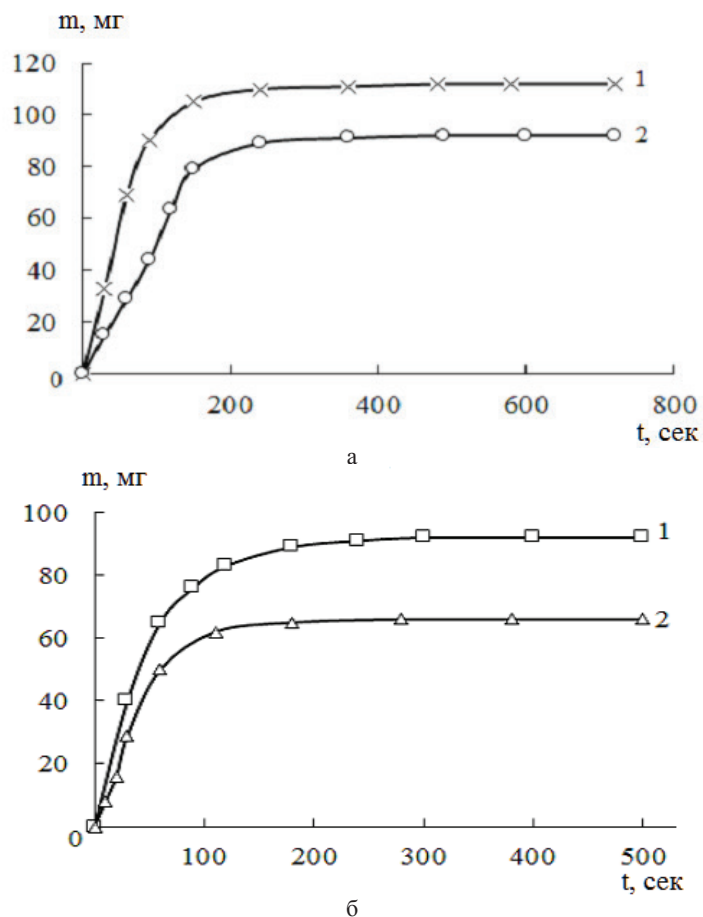


Рис. 1. Кинетические кривые седиментации суспензий ДГО: а – с добавками ПАА, концентрация ПАА 2 мг/л (1); 0,5 мг/л (2); б – с добавками Superfloc A100, концентрация флокулянта 2 мг/л (1); 0,5 мг/л (2).

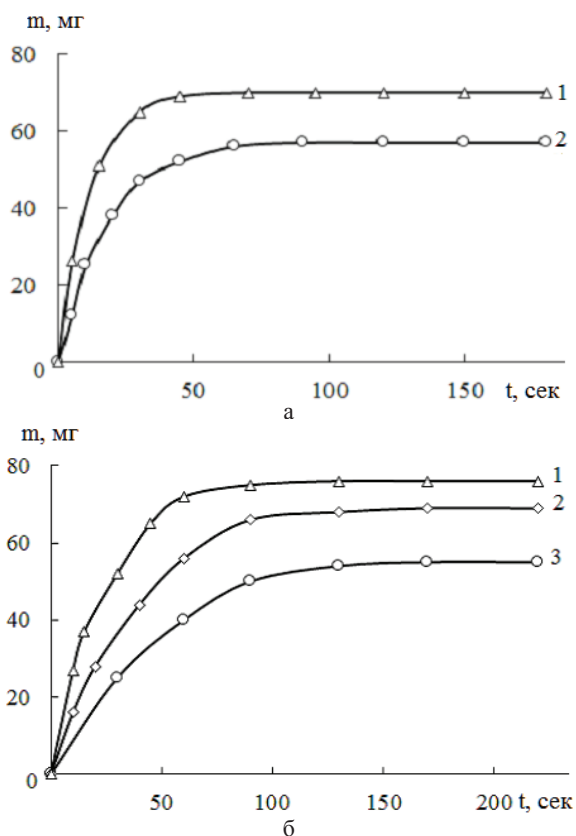


Рис. 2. Кинетические кривые седиментации суспензий ДГО с добавками:
 а – хитозана концентрации 2 мг/л (1); 1 мг/л (2); б – альгината натрия
 концентрации 4 мг/л (1); 2 мг/л (2); 0,2 мг/л (3).

Механизм флокуляции во многом определяется величиной заряда частиц суспензий и ионов полиэлектролитов. Поэтому были проведены опыты по седиментации суспензий с добавлением флокулянтов в интервале рН от 4 до 10 (рис. 3). Частицы глинистых минералов заряжены отрицательно (рис.4). Эффективная флокуляция хитозаном наблюдается в области рН, близких к изоэлектрической точке. Дестабилизация суспензий ДГО в этом случае происходит по нейтрализационному механизму, т.е. компенсации заряда за счет адсорбции на частицах дисперсной фазы противоположно заряженных макроионов. Во всех остальных случаях флокуляция происходит за счет адсорбции с образованием макромолекулярных мостиков [1], причем анионные полиакриламидные флокулянты менее эффективны, чем альгинат натрия. Поверхность частиц, как правило, неоднородна, поэтому адсорбция протекает не по всей поверхности, а по тем участкам, которые имеют высокие величины потенциалов. Кроме того, макромолекулы адсорбируются за счет образования водородных связей и последующего вытеснения молекул воды с твердой поверхности.

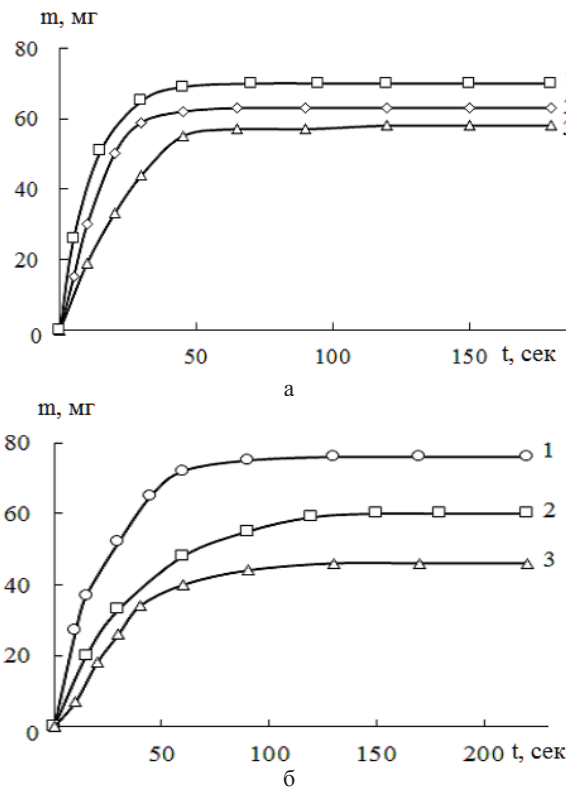


Рис. 3. Влияние pH на седиментацию суспензий ДГО с добавками а – хитозана (0,5 мг/л) при pH 10(1); pH 6 (2); pH 4 (3); б – альгината натрия (2,0 мг/л) при pH 2 (1); pH 4 (2); pH 10 (3).

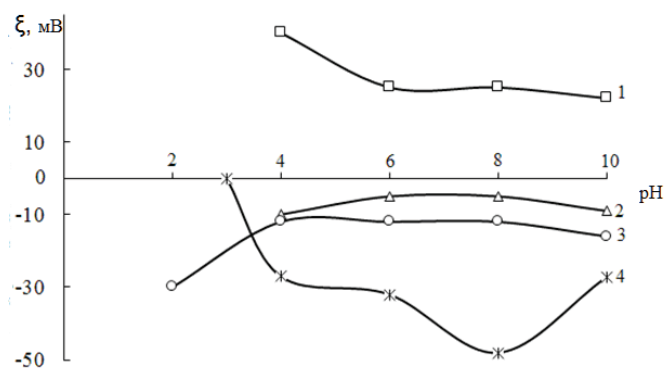


Рис. 4. Влияние pH на величину электрокинетического потенциала частиц ДГО с добавками хитозана (1), ПАА (2); альгината натрия (3); без добавок (4).

Влияние природы флокулянта на скорость осветления суспензий иллюстрирует таблица. Природные флокулянты по эффективности действия не уступают, а в ряде случаев даже превосходят синтетические. Так, действие хитозана приводит к резкой потере устойчивости суспензий ДГО.

Таблица

Сравнительная характеристика действия флокулянтов

Флокулянт	ПАА	Superfloc A100	Purofloc 920	хитозан	альгинат натрия	Без флокулянта
Время осветления суспензии каолина, t (сек)	350	190	0	130	120	700
Время осветления суспензии ДГО, t (сек)	240	120	0	0	90	630

Для количественной оценки процесса флокуляции рассчитывали флокулирующий эффект:

$$D = (V - V_0) / V_0, \quad (5)$$

где V и V_0 – соответственно скорости осаждения дисперсной фазы в воде с флокулянтom и без него.

Исследования показали увеличение флокулирующего эффекта с ростом концентрации флокулянтов. Природные флокулянты характеризуются большими величинами D по сравнению с ПАА. Сопоставление данных при постоянной концентрации флокулянтов свидетельствует о возрастании значений D при переходе от синтетических к природным флокулянтам (рис. 5-6).

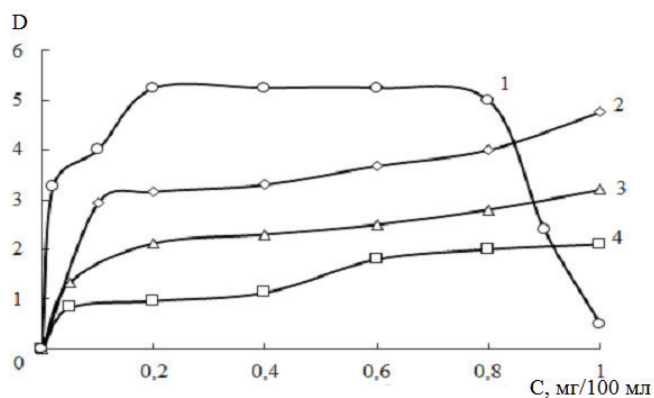


Рис. 5. Зависимость флокулирующего эффекта альгината натрия (1); хитозана (2); Purofloc 920 (3); ПАА (4) от их концентрации в суспензии каолина.

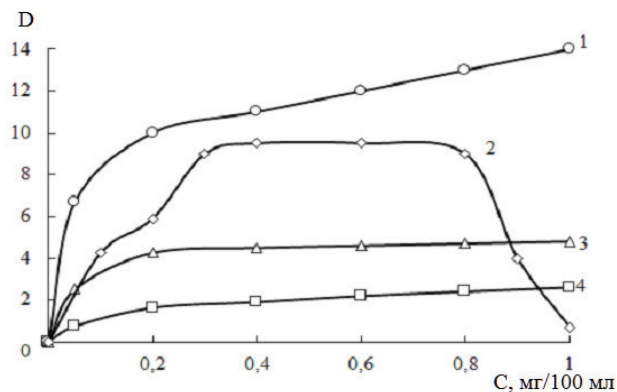


Рис. 6. Зависимость флокулирующего эффекта хитозана (1); альгината натрия (2); Purifloc 920 (3); ПАА (4) от их концентрации в суспензии ДГО.

Очевидно, это объясняется формированием более крупных агрегатов макромолекула – частица, вследствие увеличения числа контактов при адсорбции макромолекул на поверхности частиц дисперсной фазы. Расчеты показали, что размер агрегатов увеличивается на порядок по сравнению с размером частиц в исходной суспензии и составляет 90-100 мкм.

Для определения остаточного количества флокулянта в очищенной воде использовали метод Буркета [13]. Данные, полученные этим методом, показали отсутствие в воде полимера при оптимальных соотношениях ДГО: флокулянт. Этот факт говорит в пользу того, что в условиях наших опытов макромолекулы практически полностью взаимодействуют с поверхностью частиц суспензий. По результатам исследований можно выделить группу наиболее эффективных флокулянтов по отношению к суспензиям ДГО и каолина (рис. 7).

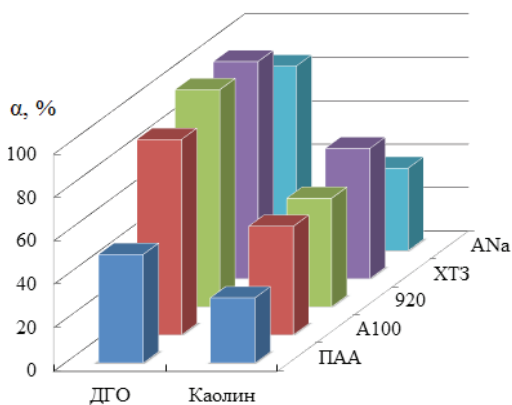


Рис. 7. Сравнительная эффективность флокулянтов при осветлении суспензий.

Таким образом, изучение седиментационной устойчивости суспензий ДГО с добавками флокулянтов синтетического и природного происхождения (полиакриламид, Superfloc A100, Purofloc 920, хитозан, альгинат натрия) показало, что эффективность действия флокулянтов определяется природой флокулянта, его химическим составом, зарядом макроиона, концентрацией, pH среды.

На основании рассчитанных параметров установлено, что исследуемые природные флокулянты имеют значительный потенциал для использования, благодаря своей эффективности, экологической безопасности и низким затратам реагентов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Запольский А.К., Баран А.А.* Коагулянты и флокулянты в процессах очистки воды: Свойства. Получение. Применение. М.: Химия. – 1987. – 208 с.
2. *Гандурина Л.В.* Современные способы повышения качества питьевой воды. Инженерское обеспечение объектов строительства: Обзорная информация. Москва: ВНИИИТПИ. – 2003. – № 4. – 59 с.
3. *Куренков В.Ф., Hans-Georg Hartan, Лобанов Ф.И.* Применение полиакриламидных флокулянтов для водоочистки // Химия и компьютерное моделирование. Бултеровские сообщения, Казань. – 2002. – № 11. – С. 31–39.
4. *Лопатин В.В.* Полиакриламидные материалы для эндопротезирования и их место в ряду полимерных материалов медицинского назначения // Анналы пластической, реконструктивной и эстетической хирургии. – 2000. – № 3. – С. 57-60.
5. *King D.J., Noss Y.Y.* Toxicity of polyacrylamide and acrylamide monomer// Rev. Environ. Health. – 1989. – Vol. 8, N 1-4. – P. 3-16.
6. *Храмченков М.Г.* Элементы физико-химической механики природных пористых сред. Казань: Изд. Казанского матем. общества. – 2003. – 183 с.
7. *Скрябин К.Г., Вихорева Г.А., Варламов В.П.* Хитин и хитозан. М: Наука. – 2002. – 360 с.
8. *Вочков А.Ф., Афанасьев В.А., Заиков Г.Е.* Углеводы. М: Наука. – 1980. – 176 с.
9. *Баранова В.И., Бибик Е.Е., Кожевникова Н.М.* Практикум по коллоидной химии: Учеб. пособие для хим. технол. спец. вузов / Под ред. И.С. Лаврова М.: Высш. шк. – 1983. – 216 с.
10. *Шилова С.В., Десятникова О.А., Третьякова А.Я., Барабанов В.П.* Влияние комплексов хитозан-додецилсульфат натрия на устойчивость суспензий каолина // Вестник Казанского технологического университета. – 2011. – № 3. – С. 74 – 78.
11. *Братская С.Ю., Червонецкий Д.В., Перфильев А.В., Юдаков А.А., Авраменко В.А.* Применение хитозана и его производных в питьевом водоснабжении и переработке сточных вод различного состава // Вестник ДВО РАН. – 2010. – № 2. – С. 58 – 62.
12. *Тимчук А.Ф.* Механізм утворення комплексів в системі поверхнево-активна речовина – поліелектроліт // Вопросы химии и химической технологии. – 2015. – Т. 3(101). – С. 49-54.
13. *Burcket H.* Die Bestimmung von Spuren Polyacrylamid in Wasser. // Gas und Wasserfach. – 1970. – Vol. 3. – P. 5-9.

Стаття надійшла до редакції 07.03.2017

А. Ф. Тимчук, О. Є. Грубняк

Одеський національний університет імені І.І. Мечникова,
кафедра фізичної та колоїдної хімії,
вул. Дворянська, 2, Одеса, 65026, Україна
Tymchuk@onu.edu.ua

ВПЛИВ ПРИРОДНИХ ТА СИНТЕТИЧНИХ ФЛОКУЛЯНТІВ НА СЕДИМЕНТАЦІЙНУ СТІЙКІСТЬ СУСПЕНЗІЙ

Вивчено седиментаційну стійкість суспензій донних глинистих відкладень, що містять високомолекулярні сполуки (флокулянти) різної природи. Показано, що седиментаційна стійкість суспензій визначається особливостями флокулянтів, їх молекулярною масою,

концентрацією, природою. Встановлено, що природні флокулянти хітозан та альгінат натрію є більш ефективними, ніж синтетичні флокулянти поліакриламідного типу. Досліджені природні флокулянти мають значний потенціал у використанні завдяки ефективності їх дії, невеликим дозам та екологічній безпеці.

Ключові слова: Флокулянти, суспензії, седиментаційна стійкість, хітозан, альгінат натрію.

A. F. Tymchuk, A. E. Grubnyak

Odessa I.I. Mechnikov National University,
Department of physical and colloidal chemistry,
Dvoryanskaya Str. 2, Odessa, 65026, Ukraine
Tymchuk@onu.edu.ua

**INFLUENCE OF NATURAL AND SYNTHETIC FLOCCULANTS
ON THE SEDIMENTATION STABILITY OF SUSPENSIONS**

Natural flocculants as chitosan and sodium alginate has a complex of environmental and physico-chemical properties: biodegradability, playback of the raw material base, reaction and complexing ability, compatibility with living tissues without toxicity. Researches had shown that chitosan can be used for sorption from aqueous solutions of surfactants, heavy metals and for flocculation of suspensions. The aim of our researches was to study the flocculation ability of the natural and synthetic flocculants.

It was studied sedimentation stability of suspensions ground sediments containing macromolecular substances (flocculants) of different nature. As a model system, we used an aqueous suspension of kaolin, in which the surface layer of the particle has a negative charge due to the silanol groups. Kaolin and ground sediments were dried to constant weight at 100° C. The concentration of the dispersed phase in suspensions was 0,3-8,0 %. It was shown that the sedimentation stability defines as flocculants characteristics such as molecular weight, concentration, nature of flocculants, polyelectrolyte's charge density and nature of the suspensions. It was found that natural flocculants chitosan and sodium alginate are effective synthetic flocculants polyacrylamide type. The findings suggest that the studied natural flocculants have significant potential for use, thanks to a number of advantages: the efficiency of their actions, low reagent consumption, environmental safety.

Key words flocculants, suspensions, sedimentation stability, chitosan, sodium alginate.

REFERENCES

1. Zapolskiy A.K., Baran A.A. *Koagulyanty i flokuljanty v processah ochistki vody: Svoystva. Poluchenie. Primenenie* [Coagulants and flocculants in water treatment processes: Properties. Getting. Application]. Moscow, Chemistry, 1987, 208 p. (in Russian).
2. Gandurina L.V. *Sovremennye sposoby povyshenija kachestva pit'evoy vody. Inzhenerское obespechenie obektov stroitel'stva: Obzornaja informacija* [Modern ways of improving the quality of drinking water. Engineering software construction projects: Overview] VNIINTPI., Moscow, 2003, vol. 4, 59 p. (in Russian).
3. Kurenkov V.F. Hans-Georg Hartan, Lobanov F.I. *Primenenie poliakrilamidnyh flokuljantov dlja vodoochistki*. Chemistry and Computational Simulation. Butlerov Communications. Kazan, 2002, no 11, pp. 31-39 (in Russian).
4. Lopatin V.V. *Poliakrilamidnye materialy dlja jendoprotezirovanija i ih mesto v rjadu polimernyh materialov medicinskogo naznachenija*. Annals of Plastic, Reconstructive and Aesthetic hirurgii, 2000, no 3, pp. 57-60. (in Russian)
5. King D.J., Noss Y.Y. *Toxicity of polyacrylamide and acrylamide monomer*. Rev. Environ. Health, 1989. vol. 8, no 1-4, pp. 3-16.

6. Khranchenkov M.G. *Jelementy fiziko-himicheskoy mehaniki prirodnyh poristyh sred* [Elements of physical and chemical mechanics of natural porous media]. Kazan Univ. Kazan Mat. Company, 2003, 183 p. (in Russian).
7. Skryabin K.G., Vikhoreva G.A., Varlamov V.P. *Hitin i hitozan* [Chitin and chitosan]. Moscow, Science, 2002, 360 p. (in Russian).
8. Vochkov A.F., Afanasiev V.A., Zaikov G.E. *Uglevody* [Carbohydrates]. Moscow, Science, 1980, 176 p. (in Russian)
9. Baranova V.I., Bibik E.E., Kozhevnikova N.M. *Praktikum po kolloidnoj himii: Ucheb. Posobie dlja him-tehnol. spec. vuzov*. Pod red. I.S. Lavrova. [Workshop on Colloid Chemistry: Textbook. Allowance for chemical-primary process. specialist. Universities. ed. Lavrov I.S.]. Moscow, Higher. wk, 1983, 216 p. (in Russian).
10. Shilova S.V., Desyatnikova O.A., Tretyakova A.J. Barabanov V.P. *Vlijanie kompleksov hitozan-dodecilsul'fat natrija na ustojchivost' suspensij kaolina*. Bulletin of Kazan Technological University, 2011, no 3, pp. 74-78. (in Russian).
11. Bratskaya S.Y., Chervonetsky D.V., Perfilyev A.V., Yudakov A.A., Avramenko V.A. *Primenenie hitozana i ego proizvodnyh v pit'evom vodosnabzhenii i pererabotke stochnyh vod razlichnogo sostava*. Vestnik of the Far East Branch of the Russian Academy of Sciences, 2010, no 2, pp. 58 – 62. (in Russian).
12. Tymchuk A.F. *Mehanizm utvorenya kompleksiv v sistemi poverhnevo-aktivna rehovina-polielektrolit*. Voprosy Khimii i Khimicheskoi Tekhnologii, 2015, vol. 3(101), pp. 49-54.
13. Burcket H. *Die Bestimmung von Spuren Polyacrylamid in Wasser*. Gas und Wasserflach. 1970, vol. 3, pp. 5-9.