

Влияние электролита на устойчивость гидросуспензии каолина в присутствии флокулянта

¹Таубаева Р.С.*, ²Мусабеков К.Б.,
³Кусаинова Ж.Ж., ²Лакхаева Ж.А.

¹Таразский государственный педагогический институт, г. Тараз, Казахстан

²Казахский национальный университет имени аль-Фараби, г. Алматы, Казахстан

³Казахский национальный медицинский университет имени С. Асфендиярова, г. Алматы, Казахстан

*E-mail: raushan.taubaeva@mail.ru

Изучено влияние электролита на устойчивость гидросуспензии каолина в присутствии катионных флокулянтов с различной плотностью заряда. Установлено, что электролиты NaCl и CaCl₂ существенно ускоряют седиментацию коллоидных частиц бентонита. С ростом валентности катиона и концентрации электролита в растворах эта тенденция усиливается. В отсутствие электролита флокулирующее действие катионных флокулянтов FO41159H, Z89 и FO4800SH усиливается по мере роста плотности заряда. Это обусловлено образованием сравнительно крупных флокул при взаимодействии с макромолекулами флокулянта. Смеси электролита и флокулянта обладают более сильным флокулирующим действием, чем отдельно взятые компоненты. Этот эффект зависит от соотношения электролит / флокулянт и порядка внесения компонентов в гидросуспензию.

Ключевые слова: гидросуспензия; каолин; водорастворимые полиэлектролиты; коагулянт; флокулянт; флокуляция.

Электrolиттің флокулянт қатысында каолин гидросуспензиясының тұрақтылығына әсері

¹Таубаева Р.С.*, ²Мусабеков Қ.Б.,
³Кусаинова Ж.Ж., ²Лакхаева Ж.А.

¹Тараз мемлекеттік педагогикалық институты, Тараз қ., Қазақстан

²Әл-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университеті, Алматы қ., Қазақстан

³С. Асфендияров атындағы Қазақ ұлттық медициналық университеті, Алматы қ., Қазақстан

*E-mail: raushan.taubaeva@mail.ru

Электrolиттің заряд тығыздықтары әртүрлі катионды флокулянт қатысында каолин гидросуспензиясының тұрақтылығына әсері зерттелді. Алынған NaCl және CaCl₂ электролиттері бентониттің коллоидты бөлшектерінің тұнуын елеулі түрде жылдамдатады. Катионның валенттілігі мен электролиттің концентрациясы өскен сайын бұл үрдіс күшейеді. FO41159H, Z89 және FO4800SH катионды флокулянттардың флокуляциялау қабілеті олардың заряды өскен сайын күшейе түседі. Бұл біршама үлкен флокулалардың түзілуімен түсіндіріледі. Электролит пен флокулянт қоспасы жеке компоненттерге қарағанда каолин гидросуспензиясын күштірек флокуляциялайды. Бұл құбылыс жүйедегі электролит пен флокулянттың бір-біріне салыстырмалы концентрациясына және компоненттерді гидросуспензияға енгізу тәсіліне тәуелді.

Түйін сөздер: каолин; гидросуспензия; суда ерігіш полиэлектролиттер; коагулянт; флокулянт; флокуляция.

Effect of flocculants and electrolytes on the stability of kaolin hydrosuspension

¹Taubayeva R.S.*, ²Musabekov K.B.,
³Kusainova Zh.Zh., ²Lakhabayeva Zh.A.

¹Taraz State Pedagogical Institute, Taraz, Kazakhstan

²Al-Farabi Kazakh National University, Almaty, Kazakhstan

³S. Asphendiarov Kazakh National Medical University, Almaty, Kazakhstan

*E-mail: raushan.taubaeva@mail.ru

The paper considers the effect of electrolyte on the stability of kaolin hydrosuspension in the presence of cationic flocculants with different charge density. The significant acceleration of bentonite particle sedimentation by the presence of electrolytes NaCl and CaCl₂ was found out. The increase of cation valency and electrolyte concentration leads to increase of this tendency. In the absence of electrolyte the flocculating action of cationic flocculants FO41159H, Z89 and FO4800SH is intensified with charge density increase. It is caused by formation of large floccules. The mixture of electrolyte and flocculant has more intensive flocculating action than the individual components. The flocculating action depends on the electrolyte/flocculant ratio and way of introduction of components into hydrosuspension.

Keywords: kaolin; hydrosuspension; water-soluble polyelectrolytes; coagulants; flocculant; flocculation.



Влияние электролита на устойчивость гидросуспензии каолина в присутствии флокулянта

¹Таубаева Р.С. *, ²Мусабеков К.Б., ³Кусаинова Ж.Ж., ²Лахбаева Ж.А.

¹Таразский государственный педагогический институт, г. Тараз, Казахстан

²Казахский национальный университет имени аль-Фараби, г. Алматы, Казахстан

³Казахский национальный медицинский университет имени С. Асфендиярова, г. Алматы, Казахстан

*E-mail: raushan.taubaeva@mail.ru

1. Введение

Очистка природных и сточных вод от взвешенных тонкодисперсных частиц часто осуществляется с помощью флокулянтов [1-6]. Флокулирующее действие водорастворимых полимеров зависит от присутствия коагулянтов [7].

В предыдущей работе [8] было показано, что флокулирующая способность катионных полиэлектролитов усиливается при использовании смесей слабо- и сильно заряженных полиэлектролитов.

Согласно современным представлениям флокуляция осуществляется в результате взаимодействия макромолекулы флокулянта с несколькими частицами дисперсной фазы с образованием полимерных «мостиков» и снижения заряда [9].

В этом процессе значительную роль играет природа заряда поверхности частиц, их плотность, а также конформационное состояние макромолекул флокулянта. Низкомолекулярный электролит может оказать существенное влияние на конформацию макромолекул флокулянта и плотность заряда частиц дисперсной фазы.

В связи с этим в настоящей работе изучено влияние электролита на флокулирующее действие катионных полиэлектролитов, обладающих различной плотностью заряда.

2. Эксперимент

В работе использован каолин (Light kaolin BP, Великобритания), диспергированный в воде при pH=7 и фракционированный методом седиментации. Применена фракция, не оседающая в течение 1 суток, со средним диаметром частиц $1,4 \pm 0,2$ мкм, измеренным на приборе Zeta Sizer (Malvern-Nano ZS).

В качестве флокулянтов были взяты порошкообразные коммерческие продукты Zetag 89 фирмы Allied Colloids (UK) (ныне Ciba Specialty Chemicals (Швейцария)), FO 4800SSH, FO 4115SSH (SNF S.A., Франция), с высокой молекулярной массой и различным катионным зарядом (таблица 1).

Устойчивость суспензий каолина изучали турбидиметрическим методом. Оптическую плотность (D) измеряли на спектрофотометре PD-303 (Япония), при длине волны 540 нм.

Таблица 1 – Физико-химические свойства флокулянтов

Коммерческое название полиэлектролита	Тип	Молекулярная масса, 10^6 , Да	Плотность заряда (содержание функциональных групп мол.%)
Zetag 89	Катионный	5 – 7	80
FO 4800 SSH	Катионный	6 – 7	80
FO 4115 SSH	Катионный	6 – 7	5

Размеры флокул (R) определяли на приборе Zeta Sizer (Malvern), используя проточную систему PDA 2000 (Rank Brothers Ltd, Великобритания) при постоянном ее перемешивании магнитной мешалкой со скоростью 90 об/мин. Мерой степени флокуляции служил параметр R , представляющий собой отношение среднеквадратичного значения флукуирующего светового сигнала (V_{rms}) к светопропусканию исходной системы V_{dc} . [10].

Электрофоретическую подвижность частиц каолина измеряли на приборе Malvern-Nano ZS-Zeta Sizer при комнатной температуре, в диапазоне градиента внешнего электрического поля 6-15 В/см.

3. Результаты и обсуждение

Изучено влияние катионных флокулянтов и электролитов NaCl, CaCl₂ на оседание частиц каолина в его гидросуспензиях.

Установлено, что в присутствии электролитов, в особенности CaCl₂, существенно ускоряется седиментация частиц глин. С ростом концентрации электролита эта тенденция усиливается (рисунок 1).

Изучение влияния NaCl и CaCl₂ на устойчивость гидросуспензии каолина показало лучшее коагулирующее действие ионов Ca²⁺ по сравнению с ионами Na⁺, что согласуется с известным правилом Шульце-Гарди (рисунок 1).

Далее изучалось влияние флокулянтов на устойчивость гидросуспензии каолина. Полученные результаты позволили установить, что изученные флокулянты по активности можно расположить в следующий ряд: FO4115SH < Z89 < FO4800SH. В этом ряду наблюдается усиление флокулирующей способности полиэлектролитов по мере роста плотности заряда макромолекул и их молекулярной массы (рисунок 2). Интересно отметить, что катионные флокулянты FO4800SH

и Z89, имея одинаковую плотность, тем не менее, заметно отличаются по эффективности - предельные значения D составляют 0,2 - для первого полиэлектролита и 0,3 - для второго полиэлектролита, соответственно.

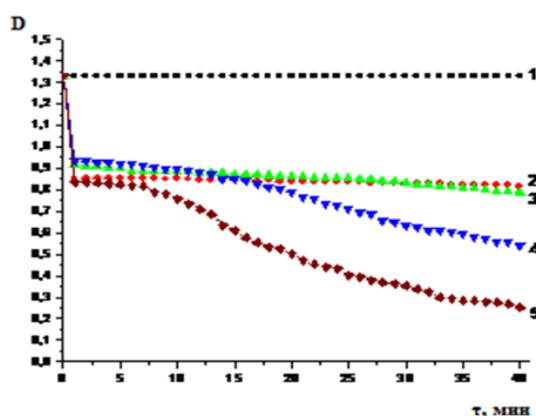
Для получения дополнительной информации о флокуляции гидросуспензии каолина катионными полиэлектролитами изучена кинетика роста флокул. Эти опыты проводились при постоянной концентрации гидросуспензии и флокулянта (рисунок 3).

Установлено, что полиэлектролит FO4800SH обладает большей, по сравнению с Z89, способностью к формированию крупных флокул ($R \approx 12$): такие флокулы формируются за 1 мин в присутствии FO4800SH, а в присутствии Z89 – за 4 мин (рисунок 3).

Известно, что эффективность процесса флокуляции высокомолекулярными соединениями повышается при добавлении в систему низкомолекулярных электролитов. Ионы низкомолекулярных электролитов способствуют сжатию двойного электрического слоя (ДЭС) поверхности коллоидных частиц, что приводит к снижению ζ -потенциала, и, следовательно, понижению электростатической составляющей энергии их взаимодействия. При этом возможно также существенная компактизация макромолекул полиэлектролита.

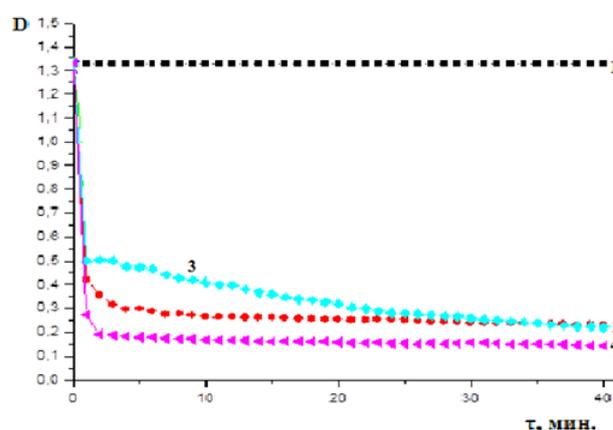
Таким образом, совместное действие электролита и флокулянта на устойчивость гидросуспензии каолина зависит от относительного вклада каждого из указанных факторов. В этой связи изучено влияние CaCl₂ на кинетику флокуляции частиц каолина полиэлектролитом FO4800SH (рисунок 4).

Из рисунка 4 видно, что наименьшее значение оптической плотности наблюдается при концентрации электролита $1,67 \cdot 10^{-2}$ н (кривая 6). Видно, что при данной концентрации частицы глины осаждаются наиболее быстро



Чистая суспензия (1), $5 \cdot 10^{-2}$ н NaCl (2), $5 \cdot 10^{-1}$ н NaCl (3); $5 \cdot 10^{-2}$ н (4) CaCl₂, $5 \cdot 10^{-1}$ н (5) CaCl₂

Рисунок 1 – Кинетика коагуляции 0,05% гидросуспензии каолина в присутствии NaCl и CaCl₂



1 – чистая суспензия; 2 – Z 89; 3 – FO 4115SH; 4 – FO 4800SH, где $C_{фл.} = 3,3 \cdot 10^{-7}$ %

Рисунок 2 – Кинетика флокуляции 0,05% гидросуспензии каолина катионными полиэлектролитами

за короткий промежуток времени (3-4 мин). Следовательно, можно сделать вывод об усилении дестабилизирующего эффекта при совместном действии коагулянта и флокулянта.

В работе [11] установлено снижение скорости седиментации частиц в суспензиях охры и каолина в присутствии гидролизованного полиакриламида (ГПАА) с увеличением концентрации NaCl. Обнаруженный эффект объясняется уменьшением гидродинамических размеров макромолекул ГПАА в результате увеличения степени экранирования его карбоксилат-анионов противоионами Na^+ . Однако, обнаруженное явление стабилизирующего действия низкомолекулярных электролитов на флокуляцию под действием ГПАА не является общим правилом для всех полимерсодержащих дисперсных систем [12]. Другим примером является введение низкомолекулярных неорганических солей в природные и

сточные воды при их очистке [13].

При использовании флокулянтов Zetag 89, FO 4115SH, FO 4800SSH наблюдается частичное усиление седиментации каолиновых частиц в присутствии малых концентраций CaCl_2 .

Эффективность флокуляции также зависит от последовательности введения реагентов. В связи с этим изучено совместное действие коагулянта и флокулянта на устойчивость гидросуспензии каолина при различных режимах введения компонентов смеси в соотношениях 1:1, 2:1. Для этого были проведены две серии опытов. В первой серии опытов в гидросуспензию вводилась заранее приготовленная смесь коагулянта и флокулянта (на рисунках 5-7 кривые 2, 3). Во второй серии опытов сначала вводили коагулянт, затем флокулянт (на рисунках 5-7 кривые 4, 5).

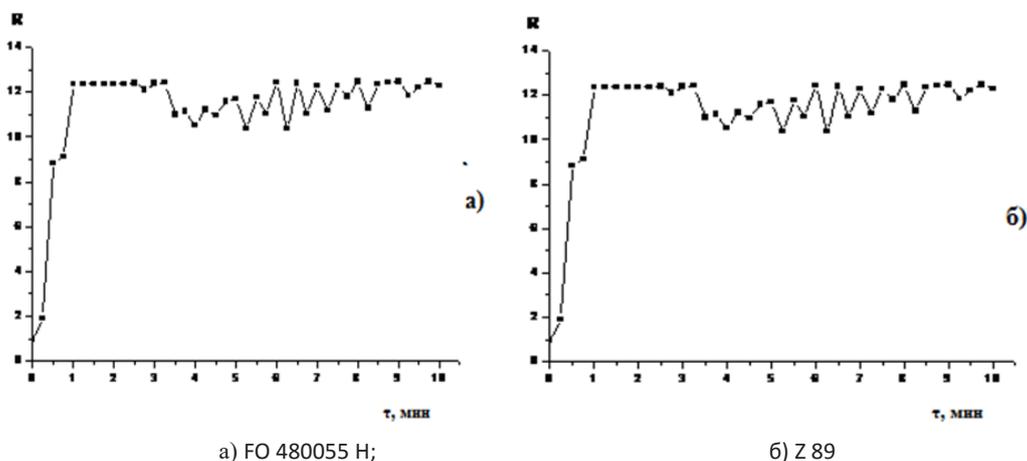


Рисунок 3 – Кинетика роста размера агрегатов в 0,05% гидросуспензии каолина в присутствии катионных флокулянтов

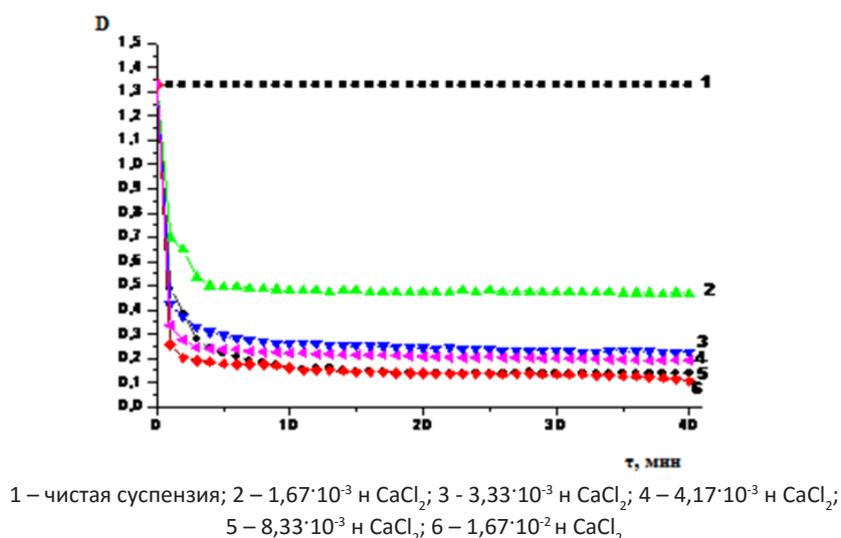
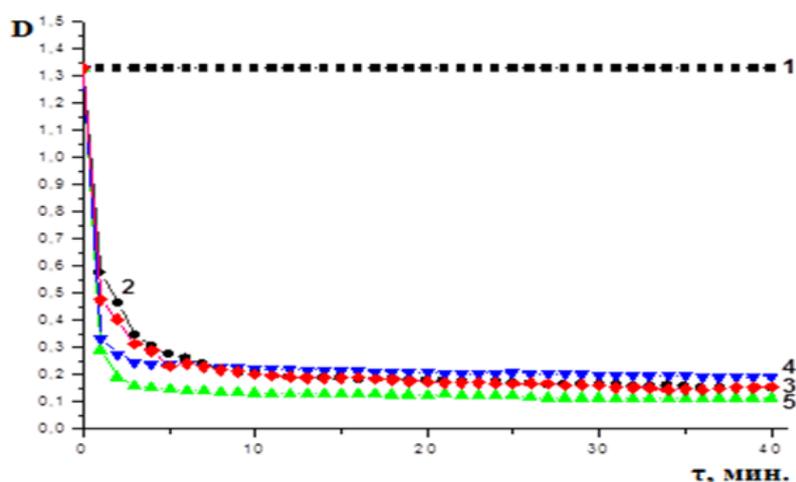
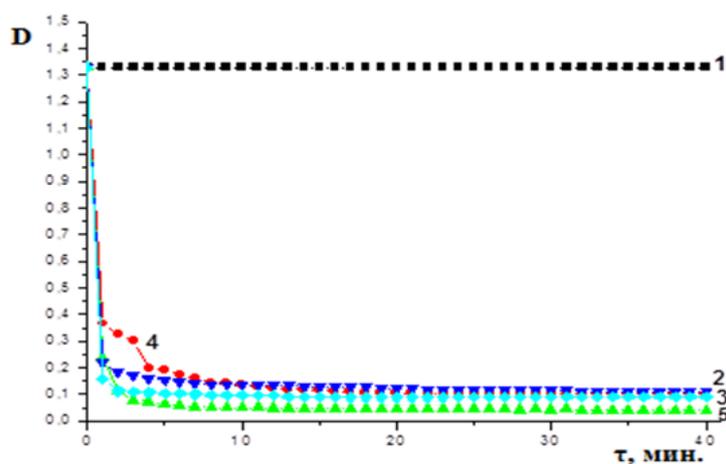


Рисунок 4 – Кинетика изменения оптической плотности 0,05% гидросуспензии каолина в присутствии CaCl_2 различной концентрации и флокулянта FO 4800SH с концентрацией $3,33 \cdot 10^{-7}\%$



1 – чистая суспензия; 2 – смесь CaCl₂/Zetag 89 в соотношении 1:1; 3 – смесь CaCl₂/Zetag 89 в соотношении 2:1;
4 – CaCl₂ + Zetag 89 (1:1); 5 – CaCl₂ + Zetag 89 (2:1)

Рисунок 5 – Кинетика флокуляции 0,05%-ной гидросуспензии каолина в присутствии CaCl₂ с концентрацией $1,18 \cdot 10^{-3} \%$ и флокулянта Zetag 89 с концентрацией $3,3 \cdot 10^{-7} \%$



1 – чистая суспензия; 2 – смесь CaCl₂/ FO 4115SH в соотношении (1:1); 3 – смесь CaCl₂/ FO 4115SH в соотношении 2:1;
4 – CaCl₂ + FO 4115SH (1:1); 5 – CaCl₂ + FO 4115SH (2:1)

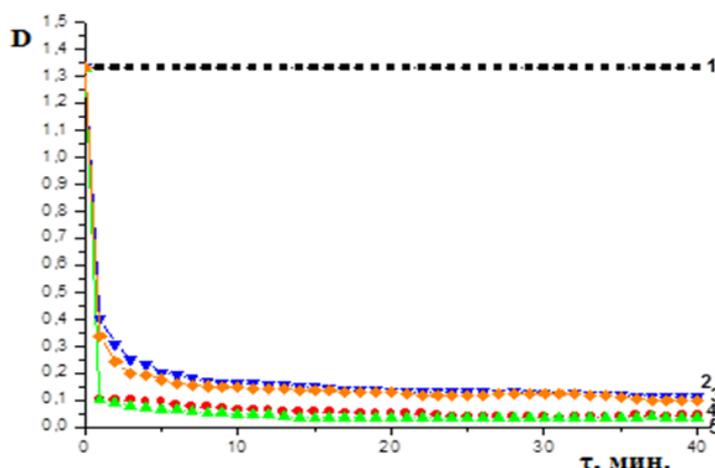
Рисунок 6 – Кинетика флокуляции гидросуспензии каолина в присутствии CaCl₂ с концентрацией $1,18 \cdot 10^{-3} \%$ и флокулянта FO 4115SH с концентрацией $3,3 \cdot 10^{-7} \%$

По результатам, представленным на рисунках 5-7, видно, что при одновременном введении компонентов эффективность осаждения частиц меньше, чем при их раздельном введении, причем наибольшая эффективность процесса достигнута при соотношении компонентов смеси 2:1. По всей вероятности, при предварительном введении электролита происходит снижение отрицательного заряда коллоидных частиц. Последующее введение флокулянта способствует образованию мостиков макромолекул в результате их адсорбции на частицах глины. Это приводит к

формированию более крупных хлопьев и заметно усиливает процесс осаждения.

Таким образом, введение флокулянта после коагулянта содействует быстрому формированию крупных хлопьев, повышает степень осветления воды. При такой оптимизации процесса уменьшается доза реагента, необходимая для достижения определенной степени флокуляции.

Это явление может быть с успехом использовано на практике для интенсификации процесса очистки природных и сточных вод от взвешенных коллоидно-дисперсных частиц.



1 – чистая суспензия; 2 – смесь $\text{CaCl}_2/\text{FO 4800 SSH}$ в соотношении 1:1; 3 – смесь $\text{CaCl}_2/\text{FO 4800 SSH}$ в соотношении 2:1; 4 – $\text{CaCl}_2 + \text{FO 4800 SSH}$ 1:1; 5 – $\text{CaCl}_2 + \text{FO 4800 SSH}$ 2:1

Рисунок 7 – Кинетика флокуляции гидросуспензии каолина в присутствии коагулянта с концентрацией $1,18 \cdot 10^{-3} \%$ и флокулянта FO 4800SSH с концентрацией $3,3 \cdot 10^{-7} \%$

4. Заключение

Выявлены оптимальные условия снижения устойчивости гидросуспензии каолина. Установлено, что в присутствии электролитов (NaCl , CaCl_2) коагуляция отрицательно заряженных коллоидных частиц каолина усиливается с ростом валентности коагулирующего катиона. Флокулирующее

действие катионных полиэлектролитов усиливается с ростом плотности заряда их макромолекул. Это обусловлено формированием макромолекулами этих полиэлектролитов крупных ($R=12$) флокул. Предварительное введение в гидросуспензию каолинита электролита (CaCl_2) усиливает флокулирующее действие катионных полиэлектролитов.

Список литературы

- 1 Аксенов В.И, Гринев Д.И. Вопросы переработки химически загрязненных стоков // Экологические проблемы промышленных регионов: сб. науч. трудов междунар. науч.-техн. конф. – Екатеринбург, 2003. – С.242-243.
- 2 Небера В.П. Флокуляция минеральных суспензий. – М.: Недра, 1983. – 288с.
- 3 Вейцер Ю.И., Минц Д.М. Высокомолекулярные флокулянты в процессах очистки природных и сточных вод. – М.: Стройиздат, 1984. – 191с.
- 4 Гречаников А.В., Платонов А.П., Трутнев А.А., Ковчур С.Г. Водорастворимые полиэлектролиты - флокулянты в процессах водоподготовки // Вестник Вятского государственного гуманитарного университета. – 2010. – №19. – С.107-111.
- 5 Куренков В.Ф., Снигирев С.В., Чуриков Ф.И. Сравнение эффективности при очистке гидрохлорида и сульфата алюминия в отсутствие и в присутствии полиакриламида // Журнал прикладной химии. – 2000. – Т.78, № 8. – С.104-108.
- 6 Баран А.А., Соломенцева И.М. Флокуляция дисперсных систем водорастворимыми полимерами и ее применение в водоочистке // Химия и технология воды. – 1983. – Т.5, №3. – С.120-137.
- 7 Малышева Ж.Н. Многокомпонентные флокулирующие системы на основе катионных полиэлектролитов // Журнал прикладной химии. – 2009. – Т.82, №11. – С.1881-1886.
- 8 Таубаева Р.С., Мусабеков К.Б., Лахбаева Ж.А., Балыкбаева Г.Т. Влияние полиэлектролитов и их смесей на флокуляцию гидросуспензии каолина // Вестник КазНУ. Серия Химическая. – 2014. – №3. – С.69-75.
- 9 Petzold G., Schwarz S. Polyelectrolyte complexes in flocculation applications // Advances in Polymer Science. – 2014. – Vol.256. – P.25-66.
- 10 Гандурина Л.В. Флокулирующие свойства водных растворов органических флокулянтов // Вода и экология. – 2001. – №2. – С.60-75.
- 11 Barany S., Meszaros R., Kozakova I., Skvarla I. Kinetics and mechanism of flocculation of bentonite and kaolin suspensions with polyelectrolytes and the strength of floccs // Colloid Journal. – 2009. – Vol.71, Is.3. – P.285-292.
- 12 Таубаева Р., Месарош Р., Мусабеков К., Барань Ш. Электрокинетический потенциал и флокуляция суспензий бентонита

в растворах пав, полиэлектролитов и их смесей // Коллоидный журнал. – 2015. – Т.77, №1. – С.100-108.

13 Малышева Ж.Н., Зубрева Ю.С., Навроцкий А.В., Новаков И.А. Композиции катионных полиэлектролитов для дестабилизации дисперсий // Известия ВолгГТУ. – 2010. – №7. – С.140-146.

References

- 1 Aksenov VI, Griner DI (2003) Problems of processing of chemical polluted drainage [Voprosy pepepabotki khimichecki zagpy-aznennykh ctokov]. Proceedings of International Scientific Technical Conference “Ecological Problems of Industry Regions [Ekologicheskie problemy promyshlennykh regionov]”, Ekaterinburg, Russia. P.242-243. (In Russian)
- 2 Nebera VP (1983) Flocculation of mineral suspensions [Flokylyatsiya minepal’nykh syspenziy]. Nedra, Moscow, Russia. P.288. (In Russian). ISBN 5-06-004266-9
- 3 Veizer YI, Mintc DM (1984) High molecular flocculants in the processes of cleaning of natural and west waters [Vysokomolekulyarnye flokulyanty v protsessakh ochistki prirodnykh i stochnykh vod]. Stroiizdat, Moscow, Russia. P.191. (In Russian).
- 4 Gretchanikov AV, Platonov AP, Trutnev AA, Kovchur SG (2010) Bulletin of Vyatka State University of Humanities 19:107-111. (In Russian)
- 5 Kurenkov VF, Snigirev SV, Churikov FI (2000) Russ J Appl Chem+ 8:104-108. (In Russian)
- 6 Baran AA, Solomentceva IM (1983) Chemistry and Technology of Water [Khimiya i tekhnologiya vody] 3:120-137. (In Russian)
- 7 Malysheva JN (2009) Russ J Appl Chem+ 11:1881-1886. (In Russian)
- 8 Taubaeva R, Musabekov K, Lakhbayeva Zh, Balykbaeva G (2014) Chemical Bulletin of Kazakh National University 3:69-75. (In Russian). http://dx.doi.org/10.15328/chemb_2014_369-74
- 9 Petzold G, Schwarz S (2014) Adv Polym Sci 256:25-66. http://dx.doi.org/10.1007/12_2012_205
- 10 Gandurina LV (2001) Water and Ecology [Voda i ekologiya] 2:60-75. (In Russian)
- 11 Barany S, Meszaros R, Kozakova F, Skvarla I (2009) Colloid J+ 71:285-292. <http://dx.doi.org/10.1134/S1061933X09030016>
- 12 Taubaeva R, Meszaros R, Musabekov K, Barany S (2015) Colloid J+ 77:91-98. <http://dx.doi.org/10.1134/S1061933X14060179>
- 13 Malysheva JN, Zubareva YS, Navrotsky AV, Novakov IA (2010) Izvestia VSTU 2:140-146. (In Russian)