

УДК 541.183.12:66

ГУМИНОВЫЕ ПОЛИМЕРНЫЕ КОМПЛЕКСЫ В ОЧИСТКЕ МИНЕРАЛИЗОВАННОЙ ВОДЫ

З.Г. Аккулова, А.К. Амирханова, А.Х. Жакина, А.Ж. Ахметова

ТОО «Институт органического синтеза и углехимии РК,
г. Караганда, Казахстан, akkul@inbox.ru

Проведена оценка и показана эффективность применения новых сорбентов на основе полимерных комплексов гуминовых соединений с природными и синтетическими полимерами для снижения минерализации шахтных вод Карагандинского угольного бассейна в модельных условиях.

Угольная промышленность Республики Казахстан характеризуется большим объемом сбрасываемых шахтных вод /1, 2/. Шахтные воды формируются в результате вскрытия водоносных горизонтов подземными горными выработками в процессе ведения очистных и подготовительных работ и проникновения поверхностных вод в выработанное пространство. Они содержат минеральные, органические и бактериальные загрязнения. Некоторые шахты Карагандинского региона характеризуются повышенным солесодержанием. Такие воды нельзя использовать для питья и технических целей. Реагентные и безреагентные методы очистки шахтных вод предусматривают только удаление из них взвешенных веществ, частично органических загрязнений и обеззараживание. Общее же содержание растворенных минеральных веществ при очистке шахтных вод практически не изменяется, что приводит к нарастанию солевого загрязнения воды в водоемах. Сбросы шахтных вод без соответствующей очистки приводят к существенному экологическому ущербу, связанному с деградацией качества водных источников и засолением почв. Проблема очистки и сокращения сбросов минерализованных шахтных вод является серьезной проблемой региона. Вопросы создания новых эффективных и доступных ионитных реагентов для очистки шахтных вод на базе местных сырьевых ресурсов продолжают оставаться для угольной промышленности Центрально-Казахстанского региона актуальными.

Очищенные шахтные воды необходимы в процессе угледобычи для пылеподавления, и дегазации, для предупреждения и локализации взрыва угольной и породной пыли, орошения забоя при работе очистных и подготовительных комбайнов, при бурении дегазационных скважин и т.д. Значительный объем шахтной воды необходим поверхностным комплексам шахт и обогащательным фабрикам /3-4/.

Шахтные воды Карагандинского бассейна относятся к щелочным соленым водам с минерализацией в пределах 3-5 г/л. Основную минеральную часть воды составляют катионы Na^+ и K^+ , (до 1400 мг/л), анионы Cl^- , SO_4^{2-} и HCO_3^- (до 3000 мг/л).

Ранее нами для деминерализации шахтных вод региона были предложены функциональные производные гуминовых кислот, полученные путем химической модификации окисленных углей и гуминовых кислот /5/. Дополнительные ионогенные группы в их составе позволили повысить деминерализующую способность гуминовых кислот и угля в 1,6-2,3 раза. Однако при длительном выдерживании в слабощелочных средах производные гуминовых кислот (кроме гуминоминеральных и гуминополимерных образцов) были подвержены частичному гидролизу и продукты их распада загрязняли воду. Синтетические иониты в сравнении с модифицированными образцами более прочны и имели на несколько процентов выше сорбционные показатели, однако их высокая стоимость и дефицитность сдерживает их применение для очистки питьевой, шахтных и сточных вод в регионе.

В настоящей работе приведены результаты испытаний ряда новых полимерных сорбентов, представляющих поликомpleксы гуминовых кислот (ГК) или аминокуминовых кислот (АГК) с природными и синтетическими полимерами. Для их получения использован экономичный и технологичный метод совмещения водных растворов солей гуминовых кислот и их производных с растворами природных и синтетических полимеров. Показано, что при совмещении растворов вступают различные силы межмакромолекулярного взаимодействия и реализуются самоорганизующие возможности гумата и смешиваемого с ним природного или синтетического полимера /6-7/. Этот метод, получивший широкое применение для создания новых полимерных композиций с улучшенными свойствами на основе синтетических полимеров, был впервые использован нами для гуминовых кислот – природных полимеров, относящихся к самоорганизующимся анионным полифункциональным

полиэлектролитам, способных участвовать в донорно-акцепторных, кулоновских и гидрофобных взаимодействиях. В полученных полимерных комплексах гуматы и их производные закреплены в массе полимеров межмолекулярными связями, в результате чего композиции приобретают нерастворимость в воде, прочность, гидролитическую устойчивость в воде и щелочных растворах. Согласно данным проведенного эксперимента активность сорбционных кислотных центров в поликомплексах при этом сохраняется, а в некоторых случаях даже возрастает (синергетический эффект). В качестве основных желирующих полимеров для поликомплексов выбраны водорастворимые и промышленно доступные природные полимеры: крахмал (КЛ), желатин (ЖЛ) и синтетические полимеры: поливиниловый спирт (ПВС), мочевино-(МФС) и фенолоформальдегидные смолы (ФФС)). Модифицирующим и действующим компонентом деминерализующих сорбентов выступают гуминовые или аминокуминовые кислоты. Полимерные комплексы на основе гуминовых кислот проявляют катионнообменные свойства, на основе аминокуминовых кислот – полиамфолитные. Комплексы испытаны в виде высушенных нерастворимых в воде порошков в водородной форме.

Для испытаний новых гуминовых реагентов в процессе обессоливания выбран модельный водный раствор смеси хлористого калия и бикарбоната натрия с минерализацией 3,5 г/л, имитирующий шахтные воды, содержащий катионы калия и натрия, анионы хлора и бикарбоната. Соотношение катионов и анионов в воде составляет 2:3. Щелочность солевого раствора равна pH 8,8-8,9 и обусловлена гидролизом аниона бикарбоната натрия до гидроксильных ионов: $\text{HCO}_3^- + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{H}_2\text{CO}_3 + \text{OH}^-$.

Деминерализация модельного раствора поликомплексами разного состава проведена в статических условиях при 25°C и жидкостном модуле Т : Ж (гуминовый комплекс : исходная вода) 0,07-1,0:100. Полученные результаты сравнены с показателями исходных гуминовых соединений. Деминерализация солевого раствора под действием гуминовых поликомплексов определена по изменению удельной электропроводности растворов на электронном кондуктометре. Величина удельной электропроводности является приблизительным показателем суммарной концентрации электролитов. Проведен расчет суммарного содержания катионов и анионов в модельном растворе для оценки обессоливающей способности поликомплексов по катионам. Результаты некоторых исследований приведены в таблице и для наглядности на диаграмме.

Таблица – Деминерализация шахтных вод поликомплексов гуминовых кислот с природными и синтетическими полимерами в модельных условиях

Основной полимер	Полимер-ГК, мас.ч.	Т:Ж по ГК	УЭП, мСм/см		Степень деминерализации, %			
			1 сут	3 сут	1 сут	3 сут	1 сут	3 сут
Исходная вода			4,74	4,74	Общая		По катионам	
	ГК	1,0 : 100	3,97	3,85	16,2	18,8	40,7	46,6
		0,2 : 100	4,09	3,98	13,7	16,0	34,3	40,1
Крахмал	КР : ГК, 1:1 10:1	1,0 : 100	3,29	2,84	30,6	40,3	76,5	100,0
		0,2 : 100	3,72	3,35	21,5	29,3	53,8	73,3
Желатин	ЖЛ : ГК, 1:1 3:1 5:1	0,2 : 100	3,79	3,54	20,0	25,3	50,3	63,3
		0,11 : 100	3,76	3,63	20,7	23,4	51,9	58,5
		0,07 : 100	3,72	3,51	21,5	25,9	53,8	64,9
Поливинил. спирт	ПВС : ГК 3:2 10:1	0,4 : 100	3,63	3,54	23,4	25,3	58,5	63,3
		0,1:100	3,72	3,72	21,5	21,5	53,8	53,8
	АГК	1,0 : 100	3,64	3,40	23,2	28,3	58,0	70,5
МФС	МФС:АГК, 1:1	0,5 : 100	3,42	3,11	27,8	34,4	69,6	86,0
ФФС	ФФС:АГК, 1:1	0,5 :100	3,75	3,39	20,9	28,5	52,2	76,3

Как видно из таблицы, общая степень деминерализации модельного раствора колеблется в пределах 20-40%, по катионам - 54-100% и зависит от состава поликомплекса, природы основного желирующего полимера, дозы и природы гуминового соединения, времени контакта сорбента с раствором. Электропроводность модельного раствора при этом снижалась в 1,2–1,7 раза, что соответствовало снижению катионной минерализации от 3,5 г/л до 2,9-2,0 г/л. Следует отметить эффективность катионитной обработки при небольших загрузках сорбентов в очищаемом растворе (от 0,1 до 0,5 г на 100 мл). При использовании полиамфолитных поликомплексов (МФС-АГК и ФФС-АГК), способных выполнять функции катионита и анионита, достаточно увеличить их загрузку до 1,0–1,5 г в 100 мл модельного раствора.

Поликомплексы обессоливают воду в 1,1-2,1 раза эффективнее, чем гуминовые или аминокислоты. По деминерализующей способности новые сорбенты можно расположить в порядке возрастания в ряду гуминовых кислот и аминокислот следующим образом:



На диаграмме зависимости степени очистки от природы сорбента наглядно показано более высокое обессоливающее действие поликомплексов гуминовых кислот с полимерами по катионам в сравнении с гуминовой и аминокислотами.

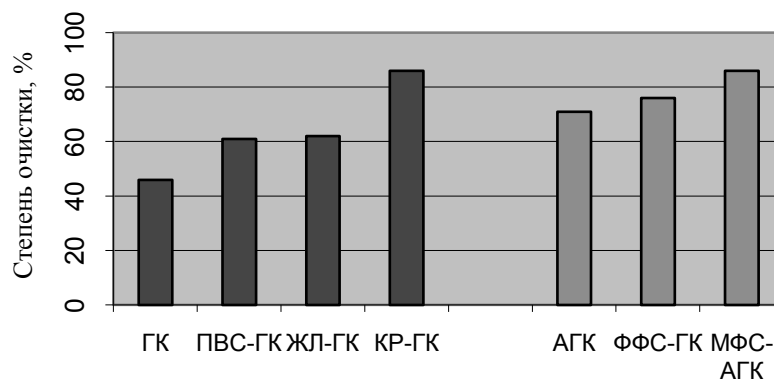


Рисунок – Деминерализация шахтных вод поликомплексами гуминовых кислот с природными и синтетическими полимерами

Исследованиями отмечено, что промышленные катиониты (КУ-1, КУ-2) в выбранных условиях снижают содержание солей на 84-87% по катионам. Полимерные комплексы гуминовых кислот сопоставимы с синтетическими ионитами, выгодно отличаясь от них доступностью, дешевизной и несложной технологией получения. Полученные предварительные данные показывают перспективность изучения и применения гуматных полимерных комплексов как реагентов для деминерализации воды.

Литература

- 1 Арсенов Г.П. Ресурсосбережения и экология на предприятиях угольного департамента ОАО "Испат Кармет" // Материалы межд. науч.-практ. конф. «Состояние и перспективные направления развития углехимии». - Караганда, 2004. - С. 60-64.
- 2 Арсенов Г.П. Шахтные воды – проблемы и решения // Материалы межд. науч.-практ. конф. «Физико-химические процессы в газовых и жидких средах». - Караганда, 2005. - С.59-61.
- 3 Омельченко Н.П. Очистка шахтных вод. - М.: Недра, 1999. - 200 с.
- 4 Гребенюк В.Д., Мазо А.А. Обессоливание воды ионитами. - М.: Химия, 1980. - 256 с.
- 5 Аккулова З.Г., Амиханова А.К., Жакина А.Х., Утегенова А.С. Новые гуминовые сорбенты для очистки минерализованных вод угольных шахт // Химический журнал Казахстана. - 2010. - №3. - С. 126-132.
- 6 Амиханова А.К., Аккулова З.Г., Валитов Д.А. Крахмал-гуматные полимерные комплексы // Известия НТО «Казах». - 2010. - № 3 (28). - С.15-19.
- 7 Аккулова З.Г., Бектемисова А.У., Жакина А.Х., Амиханова А.К., Жолболсынова А.С. Полимерные комплексы желатина с гуматами // Сборник статей XI Междунар. научн. - практ. конф. «Фундаментальные и прикладные исследования, разработка и применение высоких технологий в промышленности» - Санкт-Петербург: Изд-во Политехн. ун-та, 2011. - Т.3. - С. 126-128.

МИНЕРАЛДАНҒАН СУДЫ ГУМИН ПОЛИМЕР КОМПЛЕКСТЕРМЕН ТАЗАРТУ

З.Г. Аккулова, А.К. Әмірханова, А.Х. Жакина, А.Ж. Ахметова

Гумин қышқылдарының табиғи және синтетикалық полимерлер комплекстері негізінде алынған жаңа сорбенттердің Қарағанды көмір бассейніндегі суларды моделді жағдайда минералсыздандыруға баға беріліп және оның тиімділігі көрсетілді.

THE HUMIC POLYMER COMPLEXES FOR CLEANING OF MINERALIZED WATER

Z.G. Akkulova, A.K. Amirchanova, A. Ch. Zhakina, A.Zh. Achmetova

The Estimation and shown to be effective of new sorbents based on polymer complexes of humic acids with natural and synthetic polymers to reduce the mineralization of mine water of the Karaganda coal basin in the of model conditions

УДК 543:541.138.3

ОЦЕНКА ТЕРМИЧЕСКОЙ СТАБИЛЬНОСТИ МЕТАЛЛСОДЕРЖАЩИХ ПОЛИМЕРНЫХ ПЛЕНОК

Ш.К. Амерханова¹, Р.М. Шляпов¹, А.С. Уали¹, Л.Н. Сиромаха²

¹ Карагандинский государственный университет им. академика Е.А. Букетова, Караганда, Казахстан, amerkhanova_sh@mail.ru

² Павлодарский государственный педагогический институт, Павлодар, Казахстан, siromakha_ln@mail.ru

Проведен дериватографический анализ металлсодержащей полимерной пленки на основе поливинилового спирта, по результатам рассчитаны кинетические параметры термодеструкции исследуемого материала.

Изучение полимерных металл содержащих пленок как исходных компонентов для получения наночастиц металлов является предметом дискуссий ведущих ученых ближнего и дальнего зарубежья. Известно, что внедрение наполнителей в полимерную матрицу позволяет существенно изменить весь комплекс свойств материала: структурные, физико-механические, эксплуатационные, физико-химические и др. Наноккомпозиты проявляют свойства, нетипичные для обычного наполненного композита /1/. Одним из методов получения наноккомпозитов служит термический обжиг при 400 – 600 °С, в некоторых случаях до 1200 °С, который позволяет получать композиты содержащие наночастицы металла от 10 – 20 нм /1/.

В работе /2/ методами ДТА исследованы углеродсодержащие наноккомпозиты на основе никеля и железа полученные путем бесконтактной левитационной плавки металлов в магнитном поле в токе инертного газа, содержащего углеводород. Показано, что никель начинает окисляться с образованием оксида при ~160° С. Интенсивный экзоэффект в узком диапазоне температур (260-270 °С), который сопровождается резким уменьшением массы образца и появлением в составе отходящего газа продуктов окисления углерода, можно связать с каталитическим окислением углеродной оболочки на поверхности оксида NiO образовавшегося в результате нагревания образца на воздухе. Этот процесс возможен при тесном контакте углерода с частицами оксида никеля, что по данным ПЭМВР (просвечивающая электронная микроскопия высокого разрешения), характерно для исследуемых систем. В результате проведения ДТА образуются мелкодисперсные темно-зеленые порошки оксида никеля. По остаточной массе образца рассчитаны содержание никеля и углерода 71,2 и 28,8% d < 10 nm. В случае железосодержащего композита ДТА кривые отвечают оксидам различного состава, в том числе и нестехиометрических, в неизвестных соотношениях. Также в работах /3-4/ приведены результаты исследования процессов формирования наночастиц металлов, показано, что указанные композиты в углеродной оболочке могут обладать каталитической активностью.

В нашем случае для получения полимерно-солевых композиций использованы сульфат кобальта (II), раствор поливинилового спирта в дистиллированной воде. Растворы смесей высушивались на воздухе при комнатной температуре. ИК спектры сняты на приборе марки Thermo Nicolet Avatar 360 FTIR. С целью получения данных о процессах координирования ионов металлов высокомолекулярным веществом, были сняты ИК-спектры поглощения комплексов Co(II) с поливиниловым спиртом. Полученные результаты представлены на рисунке 1.