

Е.А. Стрельцова, И.В. Пузырева, О.В. Волювач

**ВЛИЯНИЕ ПОЛИАКРИЛАМИДА НА ПОВЕРХНОСТНЫЕ
СВОЙСТВА РАСТВОРОВ ХЛОРИДОВ
АЛКИЛПИРИДИНИЯ ПРИ ИХ ИЗВЛЕЧЕНИИ**

Показано, что в разбавленных водных растворах хлоридов алкилпиридиния (ХАП), содержащих полиакриламид (ПАА), наблюдается синергизм их действия на поверхностное натяжение. Максимальное проявление синергизма в процессе адсорбции компонентов имеет место при их мольном соотношении $n_{\text{ХАП}} : n_{\text{ПАА}} - 1 : 0,25$. По рассчитанным величинам минимальной площади, приходящейся на частицы ХАП – ПАА в поверхностных слоях, предложена схема структуры смешанных слоев на границе с воздухом в зависимости от соотношения компонентов и длины углеводородного радикала ХАП. Установлено, что процесс флотационного извлечения ХАП целесообразно проводить в слабокислых, нейтральных и слабощелочных средах в присутствии ПАА при указанном мольном соотношении.

Изучению взаимодействия ионогенных поверхностно-активных веществ (ПАВ) с противоположно заряженными полиэлектролитами (ПЭ) на границе раздела фаз раствор – воздух посвящен ряд работ [1 – 5]. В них основное внимание направлено на исследование влияния ПАВ на поверхностные свойства природных ПЭ для контроля поверхностной активности образуемых комплексов. Конструирование "новых макромолекул" с заданным составом имеет огромное значение для различных технологических приложений [2 – 4].

На сегодняшний день остается открытым вопрос о влиянии количества введенного ПЭ на поверхностные свойства водных растворов ПАВ. Изучение процесса адсорбции ПАВ из индивидуальных растворов и растворов, содержащих ПЭ, на границе с воздухом представляется достаточно важным. Это позволяет получить полезную информацию о природе указанного процесса и может служить косвенным методом изучения структуры поверхностных слоев. Может быть использовано и для прогнозирования эффективного извлечения ПАВ из разбавленных водных растворов методами, лимитирующей стадией которых является адсорбция. К числу таких методов, в частности, относится флокуляция [6, 7] и флотация [8 – 10].

Данная работа посвящена изучению поверхностных свойств водных растворов хлоридов алкилпиридиния (ХАП), содержащих полиакрила-

мид (ПАА), с целью интенсификации процесса их флотационного извлечения.

Методика эксперимента. Объектами исследования служили ХАП квалификации "х.ч." производства фирмы "Agros Organic", а именно: хлорид додецилпиридиния (ХДДП) и хлорид гексадецилпиридиния (ХГДП) с содержанием основного вещества соответственно 94,8 и 95,7 %. В качестве ПЭ использовали анионный ПАА с молекулярной массой $4,6 \cdot 10^6$ г/моль, которую определяли вискозиметрическим методом с помощью капиллярного стеклянного вискозиметра ВПЖ-1 и рассчитывали по уравнению Марка-Хоувинка [6]. Состав растворов ХАП – ПАА характеризовали отношением количества моль ХАП к осново-моль ПАА $n = [\text{ХАП}] : [\text{ПАА}]$ (моль : осново-моль). Концентрацию ПАА (осново-моль/дм³) рассчитывали с учетом молекулярной массы его мономерного звена. Исходные растворы ХАП и растворы ХАП, содержащие ПАА, готовили на бидистиллированной воде и выдерживали в течение 24 ч. Этого времени было достаточно для установления в системе равновесия.

Поверхностное натяжение исследуемых водных растворов на границе с воздухом измеряли методом Вильгельми в интервале концентраций ХАП $(0,25 - 16,9) \cdot 10^{-2}$ моль/м³ с точностью $\pm 0,5$ мДж/м² при 298 ± 1 К.

Флотационную обработку растворов ХДДП, ХГДП и растворов, содержащих ПАА, осуществляли на лабораторной пневматической установке, описанной в [10]. В процессе флотации исследуемые растворы анализировали на остаточное содержание в них ХАП. Анализ проводили колориметрическим методом при $\lambda = 415$ нм с использованием индикатора метилоранжа [11].

Эффективность проведения процесса флотации оценивали по степени извлечения ХАП из раствора (α , %) и степени выноса раствора (β , %) в пену:

$$\alpha = [(C_0 - C) / C_0] \cdot 100, \quad (1)$$

$$\beta = [(V_0 - V) / V_0] \cdot 100, \quad (2)$$

где C_0 , C – начальная концентрация и концентрация ХАП в растворе; V_0 , V – начальный объем и объем флотируемого раствора соответственно до ($C_0 = 50$ мг/дм³, $V_0 = 50$ см³) и после обработки.

Адсорбцию ХАП из растворов, содержащих ПАА, рассчитывали с помощью уравнения Гиббса:

$$\Gamma = - \frac{C_p}{RT} \frac{d\sigma}{dC_p}, \quad (3)$$

где Γ – равновесная адсорбция ХАП; C_p – равновесная концентрация ХАП в объеме раствора; σ – поверхностное натяжение исследуемых водных растворов; R – универсальная газовая постоянная; T – абсолютная температура.

Минимальные значения площади (S_{\min}), приходящиеся на ионы алкилпиридиния, на частицы ХАП – ПАА в поверхностных слоях, рассчитывали следующим образом:

$$S_{\min} = 1/(N_A \cdot \Gamma_{\rightarrow\infty}), \quad (4)$$

где N_A – число Авогадро; $\Gamma_{\rightarrow\infty}$ – величина адсорбции при концентрации, достаточно близкой к насыщению.

Результаты и их обсуждение. На рис. 1, 2 представлены данные, свидетельствующие о синергизме смеси исследуемых ХАП и ПАА, который проявляется при их воздействии на поверхностное натяжение растворов. Синергетические эффекты особенно ярко выражены при незначительном содержании ПАА в растворах ХАП. Механизм взаимодействия ХАП и ПАА достаточно сложный и определяется электростатическими, гидрофобными взаимодействиями, а также образованием водородных связей, что согласуется с данными [2 – 4].

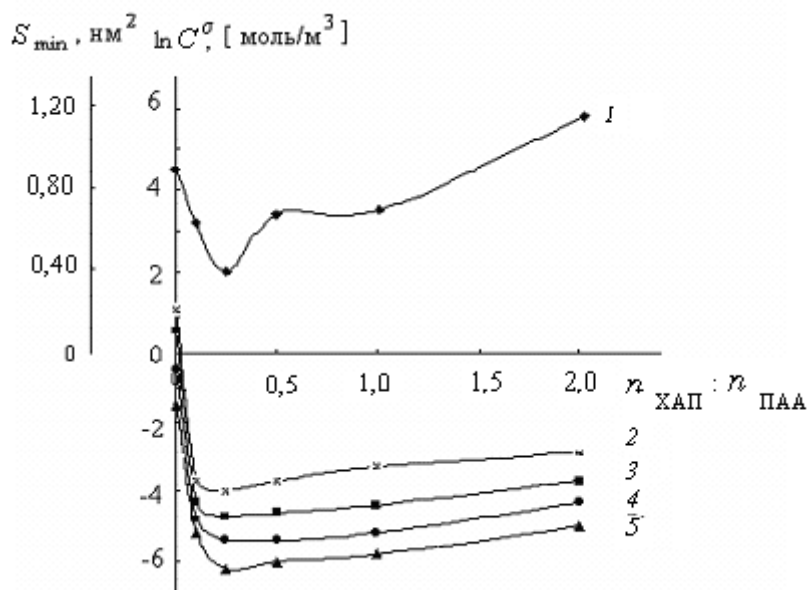


Рис. 1. Значения площади (S_{\min}), приходящейся на частицу в поверхностном слое (1), и логарифма концентраций ($\ln C^\sigma$) водных растворов ХДДП в присутствии ПАА, необходимые для достижения поверхностного натяжения: 70 (2); 68 (3); 64 (4); 57 (5) мДж/м^2 , при разных соотношениях ХАП : ПАА ($n_{\text{ХАП}} : n_{\text{ПАА}}$)

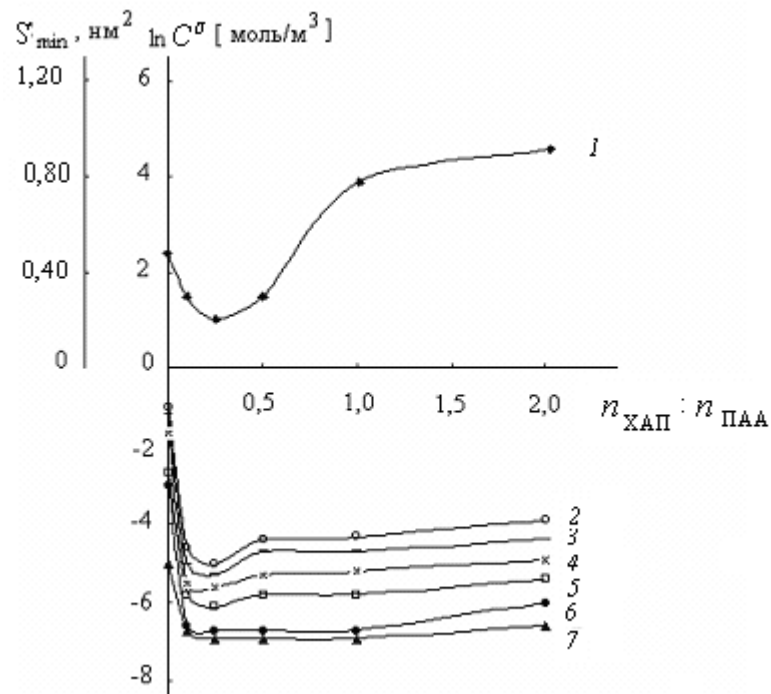


Рис. 2. Значения площади (S_{min}), приходящейся на частицу в поверхностном слое (1), и логарифма концентраций ($\ln C^\sigma$) водных растворов ХГДП в присутствии ПАА, необходимые для достижения поверхностного натяжения: 70 (2); 68 (3); 65 (4); 58 (5); 54 (6); 50 (7) мДж/м², при разных соотношениях ХАП : ПАА ($n_{\text{ХАП}} : n_{\text{ПАА}}$)

С уменьшением значения поверхностного натяжения (при заданном соотношении ХАП и ПАА) и снижением концентрации ПАА в смешанном растворе (при фиксированном значении поверхностного натяжения) взаимодействие между компонентами усиливается. Максимальное проявление синергизма имеет место при мольном соотношении $n_{\text{ХАП}} : n_{\text{ПАА}} = 1 : 0,25$ (рис. 1, 2). Необходимо отметить, что степень проявления синергетического эффекта в процессе адсорбции ХАП из водных растворов, содержащих ПАА, зависит не только от мольного соотношения компонентов, но и от концентрации смешанного раствора. Определенное значение поверхностного натяжения растворов ХАП, содержащих ПАА, достигается при их меньших общих концентрациях в смешанном растворе, чем в растворах индивидуальных ХАП (рис. 1, 2).

Величина адсорбции ХДДП и ХГДП из растворов, содержащих ПАА, при разных соотношениях компонентов в исследуемом концентрационном диапазоне ($C \leq 1 \cdot 10^{-2}$ моль/м³) соответственно в 3 – 8 и 3 – 11 раза больше по сравнению с величиной адсорбции индивидуальных ХАП (рис. 3). При высокой концентрации ПАА в растворах ХАП ($n_{\text{ХАП}} : n_{\text{ПАА}} = 1 : 1; 1 : 2$) адсорбция несколько снижается. Это связано с изменением ориентации пиридинового кольца в поверхностном слое и обволакиванием ХАП макромолекулами ПАА.

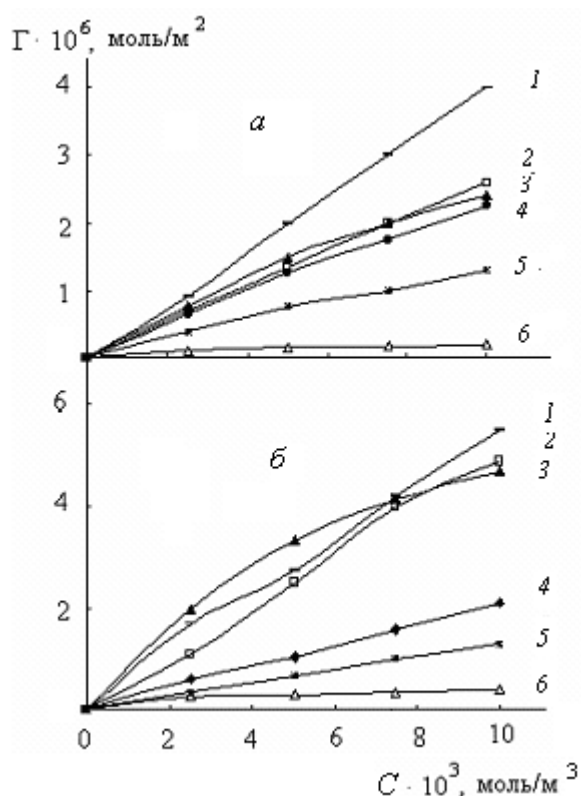
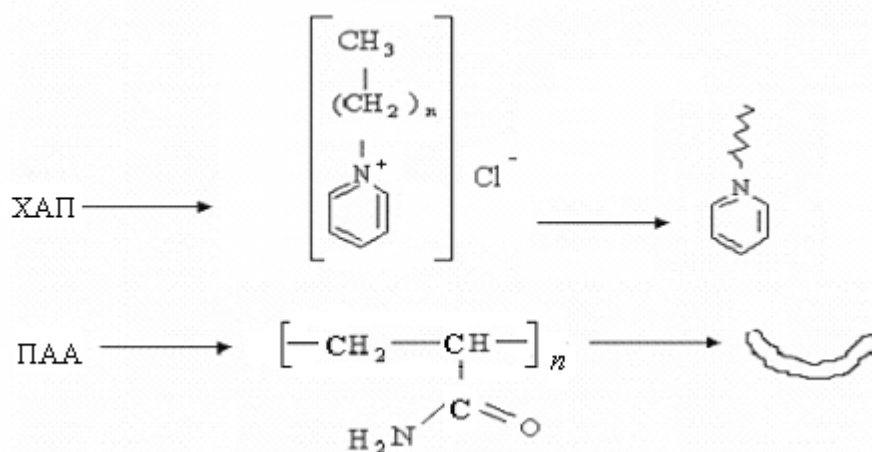
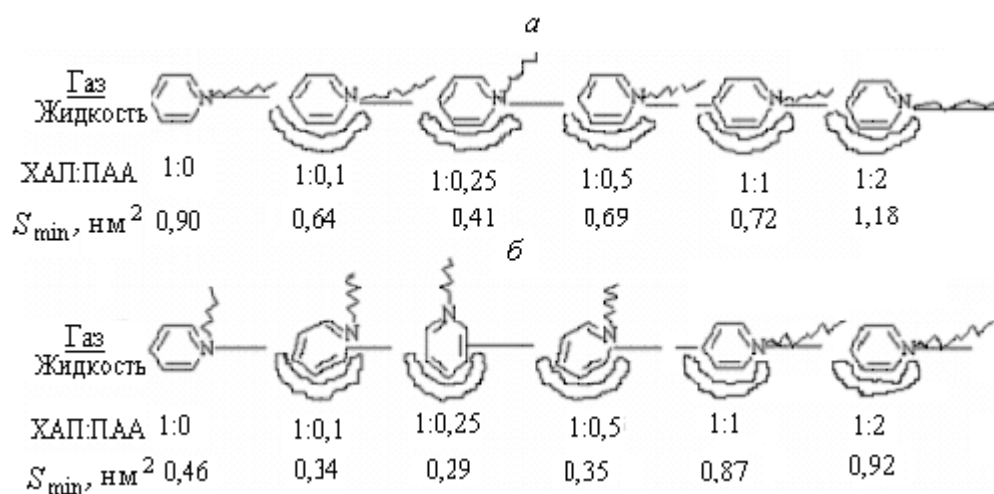


Рис. 3. Изотермы адсорбции ХДДП (а), ХГДП (б) из водных растворов, содержащих ПАА при соотношениях ХАП : ПАА ($n_{\text{ХАП}} : n_{\text{ПАА}}$) – 1 : 0,25 (1); 1 : 0,1 (2); 1 : 0,5 (3); 1 : 1 (4); 1 : 2 (5), и из индивидуальных водных растворов (6)

Полученные минимальные значения площади (S_{min}), приходящиеся на ионы алкилпиридиния, на частицы ХАП – ПАА при разных соотношениях компонентов (речь идет об ассоциатах переменного состава) в поверхностных слоях, позволили схематически изобразить их ориентацию на границе раздела фаз (ХДДП – а, ХГДП – б):



Наименьшее значение S_{\min} соответствует соотношению компонентов $n_{\text{ХАП}} : n_{\text{ПАА}} = 1 : 0,25$. При высокой концентрации ПАА в растворах ХАП ($n_{\text{ХАП}} : n_{\text{ПАА}} = 1 : 1; 1 : 2$) величина S_{\min} существенно увеличивается (см.схему) за счет горизонтального расположения пиридиниевого кольца. В случае ХДДП углеводородный радикал вытягивается и ложится на поверхность раздела фаз раствор – воздух, а в случае ХГДП несколько сжимается (часть групп $-\text{CH}_2-$ располагается в воздушной фазе). Согласно [12, 13] значения площади, занимаемой молекулами ХДДП и ХГДП в насыщенном поверхностном слое при горизонтальной ориентации их пиридиниевого кольца, составляют соответственно 0,9 и 0,46 нм^2 ($S_{\min} = 0,24 \text{ нм}^2$ (C_6H_6 , вертикальная ориентация); $S_{\min} = 0,355; 0,40 \text{ нм}^2$ (C_6H_6 , горизонтальная ориентация); $S_{\min} = 0,06 \text{ нм}^2$ ($-\text{NH}_2$); $S_{\min} = 0,055 \text{ нм}^2$ ($-\text{CH}_2-$)).

Такое представление строения поверхностного слоя позволяет количественно характеризовать поверхностное концентрирование и извлечение ХАП с помощью ПАА. На это указывают результаты экспериментальных исследований по флотации.

Эффективность процесса флотационного извлечения ХАП из индивидуальных растворов, а также растворов, содержащих ПАА, определяется длиной углеводородного радикала ХАП и соотношением компонентов.

Введение небольших количеств ПАА ($n_{\text{ХАП}} : n_{\text{ПАА}} - 1 : 0,25$) в растворы ХАП оказывает положительное влияние на процесс флотации. Степень флотационного извлечения ХАП из раствора повышается от 25 до 35 % для ХДДП и от 65 до 90 % – для ХГДП, что соответствует горизонтальному расположению частиц и их плотной упаковке в поверхностном слое (см. схему). Степень выноса раствора в пену снижается с 7 до 4 % для ХДДП и с 61 до 18 % – для ХГДП за счет стабилизации пенных слоев (рис. 4).

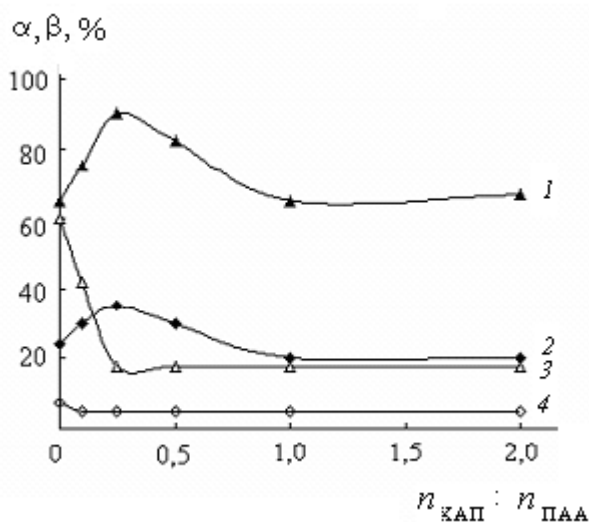


Рис. 4. Влияние соотношения ХАП : ПАА ($n_{\text{ХАП}} : n_{\text{ПАА}}$) на степень флотационного извлечения (α) ХГДП (1), ХДДП (2) и степень выноса растворов (β) ХГДП (3); ХДДП (4) в пену

Повышение концентрации ПАА ($n_{\text{ХАП}} : n_{\text{ПАА}} - 1 : 1; 1 : 2$) в растворах ХАП приводит к незначительному снижению степени флотационного извлечения ХАП за счет изменения ориентации частиц в поверхностном слое, увеличения вязкости растворов и конкуренции компонентов за поверхность раздела фаз жидкость – газ. Во всех случаях в растворах после флотационной обработки содержание ПАА соответствует его предельно-допустимой концентрации [14].

Время, необходимое для полного извлечения ХАП из растворов, содержащих ПАА, не превышает 10 мин. Кинетика процесса флотации ХАП описывается уравнением, аналогичным уравнению реакции первого порядка [10]:

$$\ln(\alpha - x) = \ln \alpha - kt, \quad (5)$$

где x – количество извлекаемого ХАП за время t ; k – константа скорости.

Значения k определяли графически по тангенсу угла наклона прямой зависимости $\ln(\alpha - x)$ от t . Константы скорости флотации ХДДП и ХГДП из растворов, содержащих ПАА, соответственно равны $1,2 \cdot 10^{-2}$ и $2,0 \cdot 10^{-2}$ мин⁻¹.

Анализ данных о влиянии концентрации ионов водорода на флотационное извлечение ХГДП показал, что наиболее полно ХАП извлекаются из растворов в сильноокислой (за счет подавления гидролиза) и сильнощелочной средах (рис. 5). Это можно объяснить тем, что в слабокислых и нейтральных средах соли гексадецилпиридиния в результате гидролиза превращаются в неустойчивые свободные основания, которые, в свою очередь, переходят в псевдооснования. Псевдооснования, не содержащие полярные группы, плохо адсорбируются на поверхности пузырьков воздуха, а следовательно, и флотируются. В сильнощелочной среде (при $\text{pH} > 10$) происходит гидролитическое расщепление пиридиниевого кольца с образованием 5-гидрокси-2,4-пентадиенала (енольная форма глутаконового альдегида) и достаточно хорошо флотируемого (на 70 – 75 %) первичного амина [15].

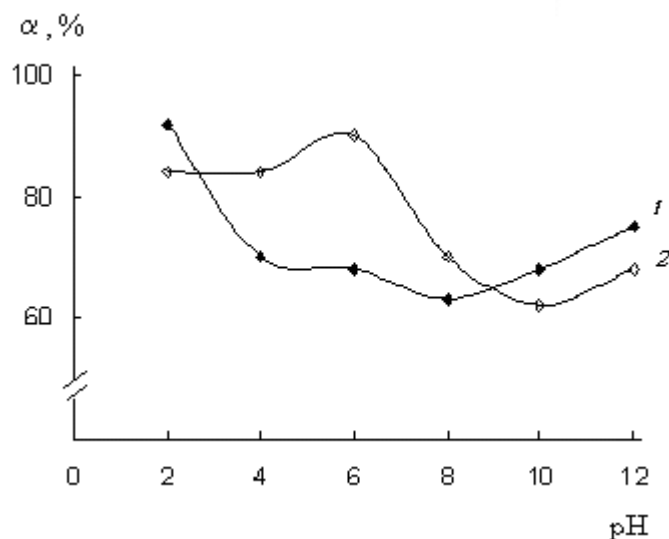


Рис. 5. Влияние pH среды на степень флотационного извлечения (α) ХГДП из индивидуальных растворов (1) и растворов, содержащих ПАА при соотношении $n_{\text{ХАП}} : n_{\text{ПАА}} = 1 : 0,25$ (2)

Введение ПАА в водные растворы ХГДП при соотношении ХАП : ПАА – 1 : 0,25 меняет ход кривой зависимости степени флотационного извлечения ХАП от рН среды. Наиболее эффективно процесс флотации протекает в области значений рН 4 – 8, где ХГДП и ПАА находятся в ионизированном состоянии. И степень флотационного извлечения ХГДП достигает 90 % (рис. 5).

Выводы. Таким образом, установлено, что введение небольших количеств ПАА ($n_{\text{ХАП}} : n_{\text{ПАА}} - 1 : 0,1; 1 : 0,25; 1 : 0,5$) в растворы ХАП улучшает их поверхностные свойства и способствует интенсификации процесса флотационного извлечения ХАП. Это открывает новые перспективы совершенствования флотационных методов очистки сточных вод. Расширяется область значений рН, оптимальных для флотационного извлечения ХАП, и уменьшается их концентрация в обрабатываемом растворе.

Резюме. Показано, що в розбавлених водних розчинах хлоридів алкілпіридинію (ХАП), що містять поліакриламід (ПАА), спостерігається синергізм їхньої дії на поверхневий натяг. Максимальний прояв синергізму в процесі адсорбції компонентів має місце при мольному співвідношенні компонентів $n_{\text{ХАП}} : n_{\text{ПАА}} - 1 : 0,25$. За розрахунковими величинами мінімальної площі, що припадає на частинки ХАП – ПАА в поверхневих шарах, запропоновано схематичне зображення структури змішаних шарів на межі з повітрям в залежності від співвідношення компонентів і довжини вуглеводневого радикалу ХАП. Встановлено, що процес флотационного вилучення ХАП доцільно проводити в слабко кислому, нейтральному і слабко лужному середовищах у присутності ПАА при мольному співвідношенні $n_{\text{ХАП}} : n_{\text{ПАА}} - 1 : 0,25$.

E.A. Streltsova, I.V. Puzyryova, O.V. Voluvach

INFLUENCE OF POLYACRYLAMIDE ON SURFACE PROPERTIES OF SOLUTIONS OF ALKYLPIRIDINIUM CHLORIDES IN THE PROCESS OF ISOLATION

Summary

It is shown, that in the diluted aqueous solutions of alkyipyridinium chlorides (APC), containing polyacrylamide (PAA), it is observed synergism a surface tension. The maximal display synergism in process adsorption of components takes place at their molar ratio $n_{\text{APC}} : n_{\text{PAA}} - 1 : 0,25$. On calculated values of the minimal area, falling a particles APC – PAA in a surface layers, the schematic image of structure of the mixed layers on interface with air is

offered depending on a ratio of components and length of a hydrocarbon radical APC. Set, that process flotation of isolation APC is expedient for spending isolation APC in subacidic, neutral and alkaline condition at presence PAA at molar ratio $n_{\text{APC}} : n_{\text{PAA}} = 1 : 0,25$.

1. *Holmberg K., Jonson B., Kronberg B. Lindman B.* // Surfactants and Polymer in Aqueous Solution. – New York, 2004. – P. 250.
2. *Баран А.А.* Полимерсодержащие системы. – Киев: Наук. думка, 1986. – 204 с.
3. *Бабак В.Г., Анчиполовский М.А., Вихорева Г.А., Лукина И.Г.* // Коллоид. журн. – 1996. – **58**, № 2. – С. 155 – 162.
4. *Барань Ш.* // Там же. – 2002. – **64**, № 5. – С. 591 – 595.
5. *Noskov V.A., Lin S.-Y., Loglio G., Miller R.* // Abstract of XIII Int. Conf. "Surface Forces" (Moscow, June 28 – July 04, 2006). – Moscow, 2006 – P. 44.
6. *Вейцер Ю.И., Минц Д.М.* Высокомолекулярные флокулянты в процессах очистки природных и сточных вод. – М.: Стройиздат, 1984. – 168 с.
7. *Запольский А.К., Баран А.Н.* Коагулянты и флокулянты в процессах очистки воды: Свойства. Получение. Применение. – Л.: Химия, 1987. – 208 с.
8. *Козуб Г.А., Тарасевич Ю.И., Дорошенко В.Е.* // Химия и технология воды. – 1996. – **18**, № 3. – С. 313 – 322.
9. *Гончарук В.В., Максимюк М.Р., Побережный В.Я. и др.* // Там же. – 2002. – **24**, № 5. – С. 402 – 418.
10. *Стрельцова Е.А., Тымчук А.Ф., Пузырева И.В.* // Обработка дисперсных материалов и сред.– Одесса: НПО "ВОТУМ", 2001. – № 11. – С. 165 – 167.
11. *Поверхностно-активные вещества: Синтез, анализ, свойства, применение* / Под ред. А.А. Абрамзона. – Л.: Химия, 1998. – 200 с.
12. *Таубман А.Б.* // Докл. АН СССР. – 1940. – **29**, № 1. – С. 23 – 27.
13. *Баранова В.И., Волкова М.В., Лавров И.С., Польшкина С.И.* // Коллоид. журн. – 1976. – **38**, № 3. – С. 423 – 437.
14. *Лурье Ю.Ю., Рыбникова А.И.* Химический анализ производственных сточных вод. – М.: Химия, 1974. – 335 с.
15. *Химическая энциклопедия: В 33 т.* – М.: Гос. науч. изд-во "Сов. энцикл.", 1998. – Т. 5. – 783 с.

Нац. ун-т им. И.И. Мечникова,
г. Одесса, Украина

Поступила 06.12.2007