

УДК 544.774

А. Ф. Тымчук

Одесский национальный университет имени И. И. Мечникова,
кафедра физической и коллоидной химии,
ул. Дворянская, 2, Одесса, 65082, Украина

ИЗУЧЕНИЕ КОЛЛОИДНО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ДИСПЕРСИЙ ГЛИНИСТЫХ МИНЕРАЛОВ

Проведены исследования по изучению элементного состава, проведен микроскопический анализ тонкодисперсных минеральных систем — донных отложений устья реки Дунай. Изучен процесс седиментации дисперсий глинистых минералов в растворах поверхностно-активных веществ и высокомолекулярных соединений. Определены концентрационные интервалы стабилизации исследуемых дисперсий.

Ключевые слова: глинистые минералы, дисперсии, поверхностно-активные вещества, высокомолекулярные соединения.

Введение

Основания природных водоемов, сложенные из широко распространенных глинисто-карбонатных минералов, покрытых активным илом, являются одной из важных составляющих экосистемы. Проведение дноуглубительных работ, как это происходит, например, в устье реки Дунай, как правило, сопровождается поднятием большого количества донных отложений, складированием их, последующим старением и высыханием в береговой зоне с образованием водонепроницаемого слоя с достаточно высокими структурно-механическими характеристиками [1]. Все это негативно сказывается на состоянии экологического равновесия на значительной части прилегающих территорий. Рациональный подход к проблеме последующего использования донных отложений позволит существенно улучшить сложившуюся ситуацию.

Целью работы явилось изучение элементного состава и коллоидно-химических свойств дисперсий глинистых минералов — донных отложений устья реки Дунай.

В состав исследуемых донных отложений входят такие глинистые минералы [2], как высокодисперсный кремнезем, монтмориллонит, каолинит, а также вода, неорганические и органические вещества. Предварительная оценка минерального состава, микроструктуры, коллоидно-химических свойств глинистых минералов позволяет оценить возможность последующего использования их в практических целях. Область применения глинистых минералов довольно обширна: в строительстве, горнодобывающей промышленности, в практике медицинской реабилитации, для производства новых сорбентов в практике очистки воды, в качестве моделей при изучении закономерностей химического модифицирования поверхности, аналитичес-

ких реагентов, катализаторов и т.д. Проблема эффективного регулирования устойчивости дисперсной фазы природных минералов в их водных суспензиях связана с очисткой водной среды от высокодисперсных взвесей, загрязнений органическими соединениями и тяжелыми металлами. Глинистые минералы выполняют роль природных минеральных барьеров против распространения различных загрязнений в природной среде.

Материалы и методы исследований

В качестве объектов исследования использовали донные глинистые отложения из устья реки Дунай в районе острова Ермаков, катионные поверхностно-активные вещества — хлориды алкилпиридиния и четвертичные аммониевые соли, содержащие в углеводородном радикале не более 16 атомов углерода; высокомолекулярные соединения — гидролизованный (ТУ 6.16–1895–74) и негидролизованный полиакриламид.

Содержание тяжелых металлов (в отмученных дисперсиях) проводили с использованием атомно-абсорбционного спектрофотометра С-115-М1. Для определения металлов в пробах донных отложений использовали ААС «Spectr AA-800», пробоподготовку проводили в 4 этапа: сушка образца методом вакуумного вымораживания; разложение навески в смеси кислот в микроволновой печи в тefлоновых кюветах (разложение полное); упаривание или растворение до конечного объема; измерение концентраций элементов. Содержание нефтепродуктов определяли с использованием спектрофотометра UR-20.

Микроскопический анализ дисперсий глинистых минералов проводили при помощи комплект — анализатора типа НРСА-КИТ-О (Pall Industrial Hydraulics Limited) с использованием мембранного фильтра. После высухания мембранного фильтра при 40 — кратном увеличении проверяли равномерное распределение частиц на мембране, в дальнейшем использовали 200-кратное увеличение.

Седиментационный анализ проводили методом определения скорости накопления осадка с помощью торсионных весов.

Электрокинетический (ξ) потенциал частиц глинистых минералов определяли методом микроэлектрофореза, расчет величины ξ -потенциала проводили по формуле Гельмгольца-Смолуховского [3]:

$$\xi = \eta u_{эф} / \epsilon \epsilon_0, \quad (1)$$

где η — динамическая вязкость дисперсионной среды (для воды и разбавленных водных растворов при 18 °С $\eta = 1,002 \cdot 10^{-3}$ Па·с); ϵ — диэлектрическая проницаемость дисперсионной среды; ϵ_0 — диэлектрическая проницаемость вакуума; $u_{эф}$ — электрофоретическая подвижность, которую рассчитывали по формуле:

$$u = h / \tau H, \quad (2)$$

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; τ — время, с.

Результаты исследований

На первом этапе исследований методом атомно-абсорбционной спектроскопии было определено наличие наиболее распространенных для подобных систем загрязнителей — тяжелых металлов и нефтепродуктов как в водной вытяжке (таблица 1), так и непосредственно в составе глинистых минералов (таблица 2).

Таблица 1

Содержание металлов в водной вытяжке

Конц. мет., (мг/л)	V	Pb	Hg	Cd	Cu	Cr
Проба №1	0,027	0,0019	<0.001	<0.00050	0.0025	0.0071
Проба №2	0.099	0.0180	<0.001	<0.00052	0.0360	0.0180

Таблица 2

Содержание металлов в глинистых минералах*

№ п/п	Конц., мкг/г	Номер пробы		
		1	2	3
1	нефтепродукты	110	-	-
2	Hg	0,026	0,076	0,028
3	Cd	0.15	0.27	0.17
4	Pb	12.5	27.7	12.5
5	Cu	10.7	28.3	20.1
6	Zn	48,0	99,1	59,2
7	As	5,20	12,3	18,5
8	Ni	15,9	49,1	21,9
9	Co	7,10	13,0	11,0
10	Cr	58,2	94,4	45,9

Исследуемые пробы отличались местом их пребывания в экосистеме.

Проба № 1 — донные отложения отобраны непосредственно при углублении устья, проба № 2 — донные отложения отобраны с поверхности береговой зоны, проба № 3 — донные отложения с поверхности береговой зоны, выдержанные в течение продолжительного времени в природных условиях.

Полученные данные сравнивали и оценивали согласно классификации донных грунтов (табл. 3).

* Исследования проводились совместно с ИБКХ им. Ф. Д. Овчаренко НАН Украины.

Таблица 3

**Классификация донных грунтов по степени их загрязненности
для Азово-Черноморского бассейна на территории Украины**

№	Загрязнители (мкг/г)	Классы				
		A	I	II	III	IV
1	Кадмий	<1.0	1.0 — 2.0	2.0 — 3.0	3.0 — 5.0	>5.0
2	Ртуть	<0.1	0.1 — 0.2	0.2 — 0.3	0.3 — 0.5	>0.5
3	Свинец	<10	10 — 20	20 — 100	100 — 200	>200
4	Цинк	<60	60 — 80	80 — 150	150 — 400	>400
5	Медь	<30	30 — 50	50 — 100	100 — 250	>250
6	Мышьяк	<5.0	5.0 — 6.0	6.0 — 8.0	8.0 — 10	>10
7	Общий фосфор	<670	670 — 800	800 — 1000	1000–1200	>1200
8	Общий фтор	<200	300 — 400	400 — 500	500 — 600	>600
9	Нефтепродукты	<100	100 — 200	200 — 300	300 — 1000	>1000
10	Фенолы	<1.0	1.0 — 1.5	1.5 — 2.0	2.0 — 3.0	>3.0
Интегральный коэффициент загрязнения по отношению к эталону			<15	<30	<60	>60

Согласно классификации донных грунтов по степени их загрязненности для Азово-Черноморского бассейна на территории Украины их подразделяют на четыре класса: природно чистый грунт (эталон, класс А); условно чистый грунт, который является безопасным для морской среды (класс I); умеренно загрязненный грунт (класс II), рекомендована утилизация или рациональное использование (береговые насыпи, строительные материалы); очень загрязненный грунт (класс III), рекомендована утилизация; токсичный грунт (класс IV), складирование на берегах возможно после детоксикации. Анализ исследуемых донных отложений показал целесообразность разработки современных технологических решений для их практического использования, поскольку исследуемые донные отложения относятся к классу «условно чистый грунт», следовательно, являются экологически безопасными

Микроскопический анализ показал, что исследуемые системы полидисперсны с разбросом частиц от 8 до 80 мкм, имеют различную геометрическую форму. Соотношение частиц различного размера меняется для исследуемых проб 1, 2 и 3. Это соответственно 40–80 мкм; 8–50 мкм и 16–40 мкм, что определяется условиями пребывания глинистых минералов в экосистеме.

Определение электрокинетического потенциала частиц отмученных глинистых минералов проводили методом микроэлектрофореза. Значение рН среды существенно влияет на растворимость компонентов, входящих в состав природных глинистых минералов, а следовательно и на величину и знак заряда частиц. Было изучено влияние рН на величину электрокинетического потенциала частиц водной дисперсии глинистых минералов (рис. 1), точка нулевого заряда наблюдается при рН 3; область наиболее

оптимальных значений рН для стабилизации дисперсий составила 6–10. Наличие электролитов в дисперсии глинистых минералов при рН ниже 4 или 5 сравнительно слабо влияет на заряд частиц дисперсии

Для определения концентрационных интервалов устойчивости дисперсий глинистых минералов были проведены опыты по изучению их седиментации в дистиллированной воде, в растворах низкомолекулярных и высокомолекулярных веществ.

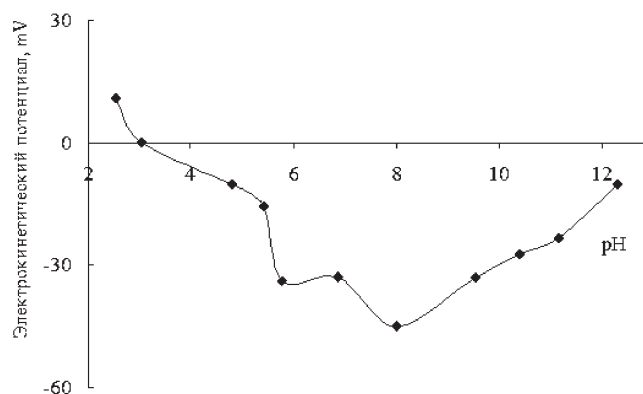


Рис. 1. Влияние рН раствора на величину электрокинетического потенциала частиц глинистых минералов

Согласно седиментационным исследованиям, в дистиллированной воде наиболее вероятный радиус частиц дисперсии глинистых минералов составляет 20–25 мкм (рис. 2, 3). Для стабилизации водных дисперсий глинистых минералов были использованы высокомолекулярные соединения. Для исследований был выбран полиакриламид, поскольку из большого количества известных водорастворимых синтетических флокулянтов наибольшее распространение получили полиакриламидные по причине их широкого ассортимента (анионные, катионные, неионогенные), хороших экологических и санитарно-гигиенических показателей, высокой флокулирующей способности, доступности и сравнительно невысокой стоимости. В зависимости от соотношения между концентрациями вводимой полимерной добавки и дисперсной фазы процесс осаждения взвешенных частиц может ускоряться или замедляться.

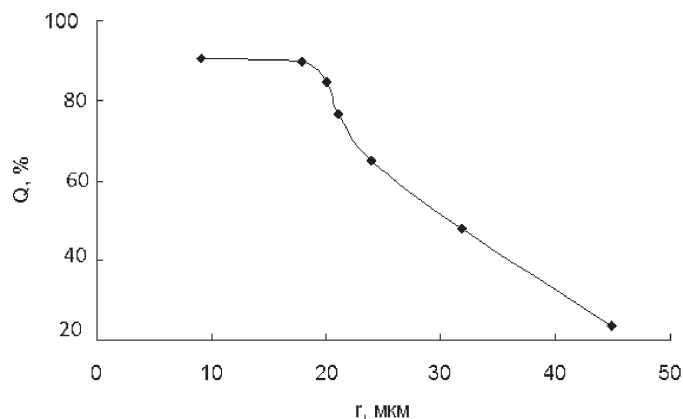


Рис. 2. Интегральная кривая распределения по размеру частиц глинистых минералов

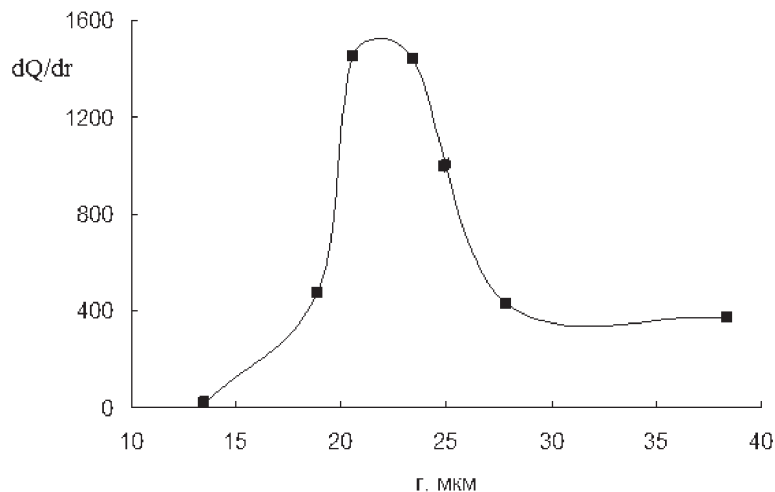


Рис. 3. Дифференциальная кривая распределения по размеру частиц глинистых минералов

Один и тот же полимер, в зависимости от его дозировки может выступать либо с функцией флокулянта, либо стабилизатора дисперсной фазы. [4–5]. Седиментационная устойчивость исследуемых дисперсий определяется природой функциональных групп макромолекул полимера и активных центров поверхности частиц глины, определенную роль играет и конформация макромолекул в растворе, которая определяет механизм формирования и структуру создаваемых флокулов [6–8].

Седиментацию проводили в диапазоне концентраций добавляемого полиакриламида от 5 до 200 мг/л. В разбавленных суспензиях между концентрацией дисперсной фазы и оптимальной дозой ПАА, вызывающий максимальную флокуляцию системы, наблюдалась прямопропорциональная зависимость. Это объясняется полным поглощением введенного в дисперсию полимера и достижением одной и той же степени покрытия поверхности частиц. В концентрированных суспензиях эта пропорциональность нарушается: чем выше содержание твердой фазы, тем меньше количество полимера, в расчете на единицу массы, требуется для достижения данной степени дестабилизации. Флокулирующее действие в разбавленных суспензиях оказывают добавки ПАА как гидролизованного, так и негидролизованного в количестве от 30 до 50 мг/л. Добавка гидролизованного ПАА в количестве 48 мг/л приводит к резкой потере седиментационной устойчивости системы в течение 2 — 3 секунд. Механизм действия полиэлектролита состоит в том, что амидные группы ПАА образуют водородные связи с поверхностными гидроксильными группами глинистых частиц, в результате чего происходит связывание частиц с образованием более крупных агрегатов. Негидролизованный полиакриламид оказывает флокулирующее действие на дисперсию как неионный флокулянт, адсорбируясь на нескольких частицах, агрегируя их по механизму «мостикообразования» [5]. При высоких концентрациях ПАА (выше 100 мг/л) имеет место уменьшение скорости осветления суспензии. Это объясняется тем, что при высоких концентрациях ПАА образуются рыхлые по структуре флокулы, разрушающиеся при седиментации.

Действие ПАА на скорость осветления глинистой суспензии усиливается в присутствии ПАВ. Это обусловлено тем, что молекулы ПАВ, адсорбируясь на поверхности частиц глины, гидрофобизируют их. Увеличение концентрации ПАВ (рис. 4) сокращает время потери устойчивости дисперсии. Так, например, проведение седиментации глинистых суспензий при последовательном разбавлении раствора ПАВ в 20 раз (от концентрации $2,88 \cdot 10^{-5}$ моль/л до концентрации $1,44 \cdot 10^{-6}$ моль/л) приводит к замедлению осветления суспензии.

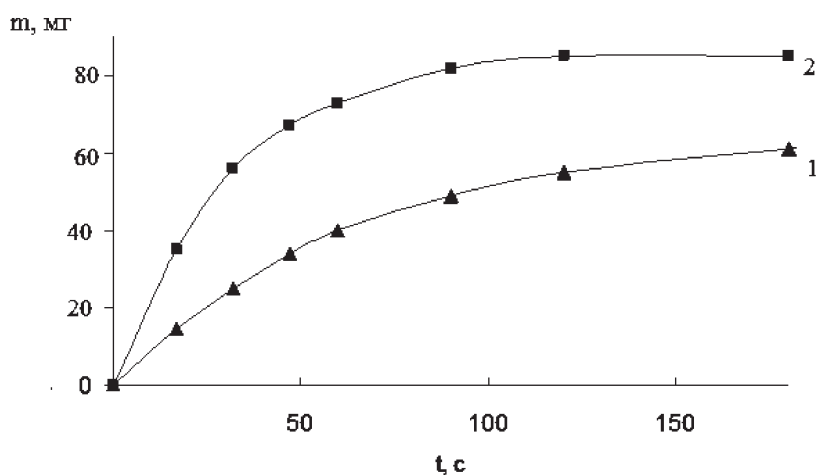


Рис. 4. Седиментационные кривые дисперсий глинистых минералов в присутствии ПАВ с концентрацией $1,44 \cdot 10^{-6}$ моль/л (1) и $2,88 \cdot 10^{-5}$ моль/л (2)

В системах, содержащих одновременно ПАВ и ПАА, потеря устойчивости может происходить вследствие адсорбции молекул ПАВ на образующихся в системе агрегатах. Агрегирование подтверждается данными по седиментации — увеличением наиболее вероятного радиуса частиц глинистых минералов (рис. 5).

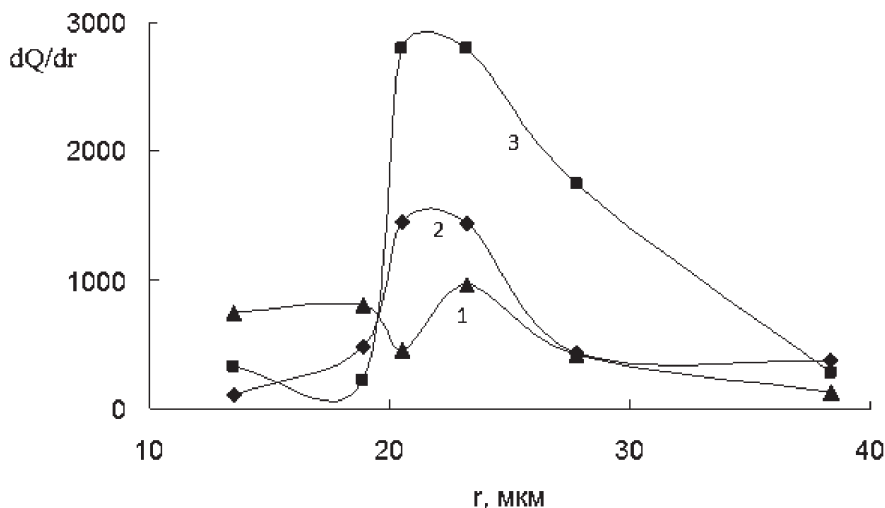


Рис. 5. Дифференциальные кривые распределения по размеру частиц глинистых минералов в дистиллированной воде (1); в растворе ПАА (2); в растворе, содержащем ПАА и ТМОДАХ (3)

Литература

1. Храмченков М. Г. Элементы физико-химической механики природных пористых сред. — Казань: Изд. Казанского матем. общества, 2003. — 183 с.
2. Осипов В. И., Соколов В. Н., Румянцева Н. А. Микроструктура глинистых пород. — М.: Недра, 1989. — 211 с.
3. Электроповерхностные явления в дисперсных системах / Под ред. О. Н. Григорова, Д. А. Фридрихсберга. — М.: Наука, 1972. — 348 с.
4. Баран А. А. Полимерсодержащие дисперсные системы. — К.: Наук. Думка, 1986. — 208 с.
5. Мягченков В. А. и др. Полиакриламидные флокулянты. — Казань: Изд-во КГТУ, 1988. — 188 с.
6. Запольский А. К., Баран А. А. Коагулянты и флокулянты в процессах очистки воды. — Л.: Химия, 1987. — 236 с.
7. Вейцер Ю. И., Минц Д. М. Высокомолекулярные флокулянты в процессах очистки воды. — М.: Стройиздат, 1984. — 189 с.
8. Kouzun I. G., Pertsov N. V., Protsenko I. T., Koryakina E. V. Dynamics and Mechanisms of Changes in the Properties of Disperse Structures in Water Body Floors // Colloid Journal. — 2003. — Vol. 65, No. 3. — P. 327–335.

А. Ф. Тимчук

Одеський національний університет імені І. І. Мечникова,
кафедра фізичної та колоїдної хімії,
вул. Дворянська, 2, Одеса, 65082, Україна

ВИВЧЕННЯ КОЛОЇДНО-ХІМІЧНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ ДИСПЕРСІЙ ГЛИНИСТИХ МІНЕРАЛІВ

Резюме

Вивчено елементний склад, проведено мікроскопічний аналіз тонкодисперсних мінеральних систем — донних відкладень гирла ріки Дунай. Вивчено процес седиментації дисперсій глинистих мінералів в розчинах поверхнево-активних речовин та високомолекулярних сполук. Визначено концентраційні межі стабілізації досліджуваних дисперсій.

Ключові слова: глинисті мінерали, дисперсії, поверхнево-активні речовини, високомолекулярні сполуки.

А. Ф. Tymchuk

Odessa National University by I. I. Mechnikov,
Department of physical and colloidal chemistry,
Dvoruanskaya St., 2, Odessa, 65082, Ukraine

THE STUDYING OF COLLOIDAL — CHEMICAL PROPERTIES OF CLAY MINERALS DISPERSIONS

Summary

The element structure is studied, the microscopic analysis of fine-dispersed mineral systems (ground sediments of a mouth of the river Danube) is carried out. The sedimentation process of clay minerals dispersions in solutions of surfactants and macromolecular substances is studied. Concentration intervals of stabilization of investigating dispersions were defined.

Key words: clay minerals, dispersions, surface-active substances.