

удерживающую способность, и в исследуемом интервале pH отношение объема агрегата в растворе к сухому уменьшается с 3,23 до 2,31. Наибольшей водоудерживающей способностью обладает агрегат при соотношении анионит : катионит, равном 1:1. Также следует отметить, что при pH выше 12 агрегат не образуется.

Выявленные закономерности обусловлены влиянием нескольких факторов: содержанием свободных функциональных групп в агрегате, степенью их ионизации и др. Так, известно, что при возрастании pH раствора растет степень ионизации функциональных групп, что, в свою очередь, приводит к увеличению степени гидратации агрегата. В то же время увеличение pH раствора приводит к возрастанию числа солевых связей между макромолекулами. Эти оба процесса являются конкурирующими. Наибольший вклад в конечном итоге и определяет способность исследуемых агрегатов удерживать воду.

Для агрегата в соотношении анионит: катионит 1:4 способность удерживать воду при увеличении pH раствора незначительно и уменьшается при увеличении pH, что, вероятно, связано с увеличением количества взаимодействующих функциональных групп.

Степень связывания функциональных групп в агрегате, также будет зависеть от ионной силы и солесодержания раствора. Проведены исследования по установлению влияния ионной силы на способность агрегатов удерживать воду. Водоудерживающие свойства в зависимости от солесодержания раствора приведены в табл. 4.

Таблица 4. Влияния ионной силы на водоудерживающие свойства агрегатов

Концентрация NaCl, М	Отношение объема агрегата в водной среде к сухому	Степень уплотнения, в течение 24 часов
Соотношение ионов 4:1		
1	4,31	2,24
0,5	3,62	1,68
0,1	4,15	1,28
0,05	4,23	1,28
0,01	4,46	1,18
Соотношение ионов 1:1		
1	2,46	1,19
0,5	2,50	1,29
0,1	3,08	1,18
0,05	3,31	1,12
0,01	4,08	1,09
Соотношение ионов 1:4		
1	3,85	1,45
0,5	3,23	1,25
0,1	3,38	1,27
0,05	3,46	1,26
0,01	3,69	1,17

Полученные значения для солевых растворов меньше, чем значения, полученные для агрегатов в дистиллированной воде. Из полученных данных видно, что при увеличении солесодержания раствора способность агрегата 1:1 поглощать воду уменьшается. Для агрегатов 4:1 и 1:4 водоудерживающая способность уменьшается с увеличением солесодержания раствора, но в 1 М растворах полученные значения приближаются к значениям для 0,01 М растворов.

Указанные закономерности обусловлены, главным образом, степенью ионизации функциональных групп. При увеличении ионной силы раствора происходит «сжатие» агрегата и снижение степени гидратации. Следует отметить, что частицы агрегата, независимо от условий получения, оседают полностью в течение 1 мин в цилиндре высотой 0,5 м. В течение 120 мин происходит их полное уплотнение (через сутки изменения объема не происходит).

В работе определены водоудерживающие свойства агрегатов, образованных из диспергированных анионита АВ-17-8 и катионита КУ-2-8. Показано, что агрегаты образуются в широком диапазоне pH (1–12). Установлено, что дисперсность, pH и солесодержание раствора оказывают влияние на взаимодействие между частицами. Получаемые агрегаты обладают значительно большими водоудерживающими свойствами по сравнению с исходным ионитом, а это определяет перспективу его использования в качестве коагулянта.

В зависимости от наличия и величины заряда частиц, удаляемых из сточных вод, можно предложить либо совместный ввод измельченных анионита и катионита, либо их последовательный ввод.

СПИСОК ЦИТИРОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Романовский, В.И. Влияние механохимической активации отходов ионитов на дисперсный состав и свойства получаемых продуктов / В.И. Романовский, В.Н. Марцұл // Весці Нацыянальнай акадэміі навук Беларусі. Сер. хім. навук. 2008. – № 2. – С. 111–117.
2. Шибика, Л.А. Синтез и свойства полиэлектролитных комплексов на основе поли-N,N-диметил-N,N-диаллиламмонийхлорида и лигносульфонатов натрия: дис. ... канд. хим. наук: 02.00.06 / Л.А. Шибика. – Минск, 2004. – 137 с.
3. Романовский, В.И. Механохимическая переработка отходов отработанных ионитов в сорбционные материалы и коагулянты / В.И. Романовский, В.Н. Марцұл // Новые технологии рециклинга отходов производства и потребления: материалы докл. Международной науч.-тех. конф. БГТУ, Минск, 28–29 мая 2008 г. / Белорус. гос. техн. ун-т; редкол.: И.М. Жарский [и др.]. – Минск, 2008. – С. 58–61.
4. Зубакова, Л.Б. Синтетические ионообменные материалы / Л.Б. Зубакова, А.С. Тевлина, А.Б. Даванков. – М.: Химия, 1978. – 184 с.
5. Градус, Л.Я. Руководство по дисперсионному анализу методом микроскопии / Л.Я. Градус. – М.: Химия, 1979. – 232 с.

Материал поступил в редакцию 02.02.13

ROMANOVSKY V.I., GRUZINOVA V.L. Water-retaining properties of the units received from waste of fulfilled ion-exchange pitches

In work water-retaining properties of the units formed of dispersed анионита by АВ-17-8 and катионита by КУ-2-8 are defined. It is shown that units are formed in the wide range pH (1–12). It is established that dispersion, pH and salinity of solution has impact on interaction between particles. Received units possess considerably big water-retaining properties in comparison with an initial ionite, and it defines prospect of its use in quality of a coagulant.

УДК 628.544

Романовский В.И., Грузинова В.Л.

ПОВЕРХНОСТНЫЕ СВОЙСТВА АГРЕГАТОВ, ПОЛУЧЕННЫХ ИЗ ОТХОДОВ ОТРАБОТАННЫХ ИОНООБМЕННЫХ СМОЛ

Синтетические иониты по своему составу близки и практически идентичны полиэлектролитам, которые находят применение в технологии очистки природных и сточных вод в качестве флокулянтов. В отличие от синтетических ионитов, они хорошо растворимы в воде. Известно [1], что остаточная обменная емкость отработанных ионитов является весьма значительной и превышает таковую для ряда природных и синтетических сорбционных материалов. В связи с этим авторами [2] были предложены технологии получения сорбентов и коагулянтов из отходов отработанных ионообменных смол.

Для получения сорбционных материалов для очистки сточных вод на основе отработанных ионитов в работе использовали измельчение до определенной степени дисперсности.

Поскольку коллоидно-химические свойства ионитов изменяются в процессе измельчения и зависят от дисперсности, то требуемую степень измельчения материала определяли с учетом направления использования получаемого продукта. Так, для получения продукта, обладающего свойствами коагулянтов, степень измельчения должна быть близкой к дисперсности частиц гидроксокомплексов, образу-

щихся при гидролизе коагулянтов (солей алюминия и железа). Для сорбента она должна быть такой, чтобы в процессе измельчения не происходило значительного уменьшения содержания активных функциональных групп, а после обработки сорбент легко отделялся от очищаемой жидкости.

Цель настоящей работы – определение поверхностных свойств агрегатов, полученных из отходов отработанных ионитов, а также анализ возможности их использования в процессах очистки сточных вод.

Методики эксперимента. Для получения агрегатов брали отработанные синтетические иониты, которые использовались в процессах водоподготовки в течение 2 лет (АВ-17-8 и КУ-2-8) в соотношении анионита к катиониту 1:4, 1:2, 1:1, 2:1, 4:1. Исследования проводили на ионитах в Н- и ОН-формах с различным содержанием связанной воды. Анионит АВ-17-8 и катионит КУ-2-8 имеют схожую структуру (сополимер стирола и дивинилбензола) [3]. Отличие рассматриваемых ионитов наблюдается только в заместителях в параположении. Также следует отметить, что выбранные иониты по составу близки к применяемым в настоящее время водорастворимым флокулянтам.

Измельчение отработанных ионитов проводили в планетарной шаровой мельнице (мощность двигателя – 250 Вт, внутренний диаметр загрузочных барабанов – 40 мм, мелющие тела (металлические шарики) диаметром 7–9 мм, объем загрузки ионита – 25 см³).

Исследование дисперсного состава измельченных ионитов проводили методом микроскопии [4]. Дисперсный состав оценивали для пробы, содержащей не менее 500 частиц. Для каждого образца проводилось исследование не менее 10 проб.

Поверхность гранул, а также элементный состав поверхности отработанных и исходных ионитов исследовали методом сканирующей электронной микроскопии на микроскопе JEOL JSM-5610 LV (рентгенофлуоресцентной энергодисперсионной спектроскопией).

Общий элементный анализ образцов ионитов проводили путем сжигания с последующим анализом образующихся продуктов методом газовой хроматографии с использованием анализатора CHNS фирмы Elementar vario EL III с детектором по теплопроводности.

Сорбционные свойства исследуемых образцов определяли: 1) по сорбции красителей из водных растворов [5]; 2) по сорбции Cu²⁺ для катионита и Cl⁻ для анионита [6]. Удельную поверхность находили по сорбции азота [7].

Заряд частиц ионитов в водной суспензии, который дает представление о наличии на поверхности ионизированных функциональных групп, оценивали по величине дзета-потенциала (электрофоретической подвижности), который определяли методом микроэлектрофореза [8].

Результаты и обсуждение. Используемые отработанные иониты предварительно измельчались в планетарной мельнице в течение 4 мин. Для исследований отбирали фракцию размером менее 250 мкм (составляет более 90% от общей массы).

Полученную фракцию (менее 250 мкм) разделяли на три при помощи сит: менее 50 мкм, 50–150 мкм и 150–250 мкм. Массовое распределение по фракциям представлено на рис. 1.

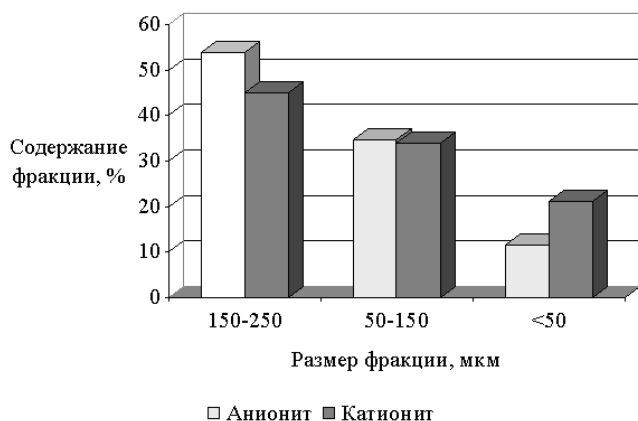


Рис. 1. Результаты фракционирования ионитов после измельчения в шаровой мельнице

Из полученных данных видно, что в сравнимых условиях измельчения катионит измельчается лучше, чем анионит. При времени измельчения 4 мин для катионита доля фракции 150–250 мкм меньше на 8,9%, а доля фракции менее 50 мкм больше на 9,7% чем у анионита. Доля фракции 50–150 мкм практически одинаковая.

Важной характеристикой дисперсных систем является удельная поверхность. Величину удельной поверхности можно использовать для определения структуры и свойств вещества. В работе проведены исследования удельной поверхности агрегатов, образованных при преимущественно электростатическом взаимодействии предварительно диспергированного анионита АВ-17-8 и катионита КУ-2-8, взятых при соотношениях анионит : катионит – 4:1, 2:1, 1:1, 1:2, 1:4. Полученные значения удельной поверхности (рис. 2), определенные методом БЭТ, показали, что удельная поверхность составляет 28–40 м²/г и зависит от соотношений анионита и катионита при приготовлении агрегата. Изотерма снималась по адсорбции–десорбции, кривые совпадали, т.е. гистерезис отсутствует. Эта величина существенно больше, чем для исходных ионообменных смол (0,1–0,2 м²/г). Из полученных результатов можно сделать вывод о незначительной удельной поверхности получаемых агрегатов. Однако она больше, чем рассчитанная (в расчетах принимали, что частицы имеют сферическую поверхность), следовательно, полученные частицы обладают развитой поверхностью.

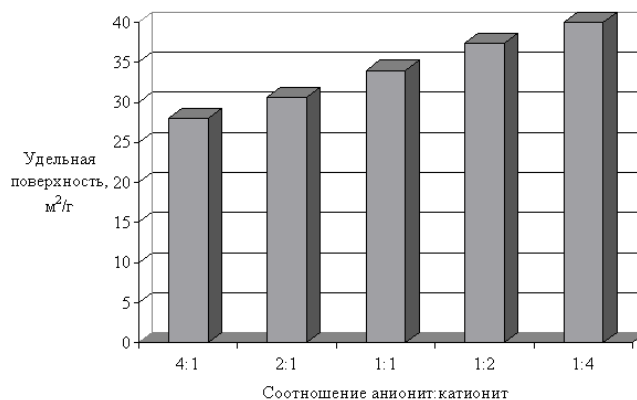


Рис. 2. Удельная поверхность агрегатов в зависимости от соотношения анионит : катионит

С увеличением степени дисперсности изменяется распределение функциональных групп, расположенных на поверхности и в объеме частиц ионита [1]. Это, а также меньшие размеры частиц должны сказаться на кинетике процессов сорбции.

Важной характеристикой коагулянтов и флокулянтов является величина заряда частицы в водной среде (дзета-потенциала). При измельчении ионитов для получения агрегатов происходит активация и абсолютное значение дзета-потенциала увеличивается до 100 мВ (например, значение дзета-потенциала для частиц Fe(OH)₃, получаемых в результате гидролиза коагулянта FeCl₃, составляют около минус 50 мВ).

Сорбционные свойства агрегата по небольшим по размеру ионам (например, катионов металлов или анионов кислот) будут определяться наличием функциональных групп, а для больших по размеру (например красителей) и значением удельной поверхности.

В табл. 1 приведены данные элементного анализа исходных ионообменных смол и исследуемых агрегатов.

Таким образом, важными свойствами, определяющими возможность использования агрегата, образованного при взаимодействии диспергированных ионитов, являются удельная поверхность и сорбционная емкость.

Для определения сорбционной емкости находили величину полной статической обменной емкости агрегатов по ионам меди и хлора, а также по ионам органических красителей.

Таблица 1. Содержание углерода, серы и азота в исследуемых пробах на поверхности, мас. % от массы образца

Проба	Углерод	Гетероатомы (N для анионита : S для катионита)	Отношение содержания гетероатома к углероду
Анионит АВ-17-8			
Исходный	70,1	4,2	0,060
Отработанный	80,9	3,6	0,045
Катионит КУ-2-8			
Исходный	53,3	11,9	0,223
Отработанный	51,8	13,1	0,253
Агрегат			
4:1	76,1	2,8:2,8	0,074
2:1	72,6	2,3:4,6	0,095
1:1	68,3	1,8:6,9	0,127
1:2	64,0	1,2:9,2	0,163
1:4	60,5	0,7:11,0	0,193

* *Примечание:* измельчение в шаровой планетарной мельнице

Методом потенциометрического титрования было установлено, что ПСОЕ емкость по Cu^{2+} измельченного отработанного катионита 2,53 ммоль-экв/г, отработанного анионита АВ-17-8 по Cl^- – 0,87 ммоль-экв/г. Измельчение ионитов сопровождалось повышением температуры до 60–70 °С. Известно, что аминогруппы $-\text{N}(\text{CH}_3)_3$ отщепляются при температурах выше 60 °С, а сульфогруппы $-\text{SO}_3\text{H}$ при температурах выше 80 °С [9–18], этим можно объяснить относительно низкую по значению ПСОЕ для анионита.

Используя полученные данные, можно определить количество групп в связях, образующих агрегаты (рис. 3).

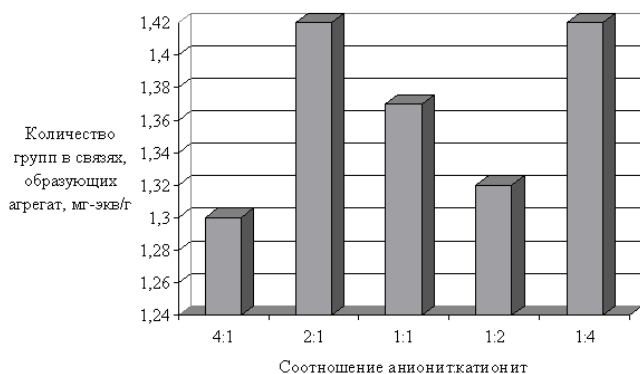


Рис. 3. Количество групп в связях, образующих агрегат

По полученным результатам можно сделать вывод, что при образовании агрегата активные функциональные группы, например анионита, могут участвовать в кооперативном взаимодействии с одной или сразу с несколькими макромолекулами катионита.

Изотерма сорбции по красителю, на примере красителя цибакрона суперчерного R, представлена на рис. 4, на рис. 5 – кривые кинетики сорбции красителя.

Полученные величины сорбционной емкости отработанных измельченных ионитов для красителей весьма значительны, что позволяет использовать их для очистки окрашенных сточных вод. ПСОЕ агрегата почти на 20% превышает значение для измельченного анионита АВ-17-8. Это обусловлено механическим связыванием частиц красителя в структуру агрегата.

Данные по сорбционной емкости, полученные для неорганических ионов, существенно отличаются от данных по сорбции органических ионов, характеризующихся значительно большим объемом. Проведенные исследования показали, что сорбционная емкость отработанных ионитов по красителям до 40 раз превышает сорбционную емкость по катионам металлов и анионам кислот. Это обусловлено увеличением доступности функциональных групп ионитов в процессе диспергирования.

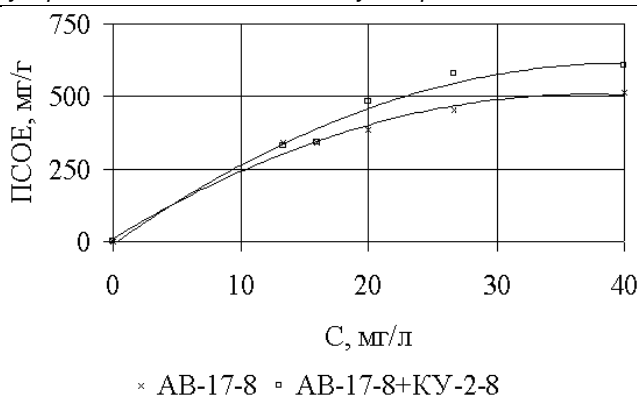


Рис. 4. Изотерма сорбции красителя цибакрона суперчерного R

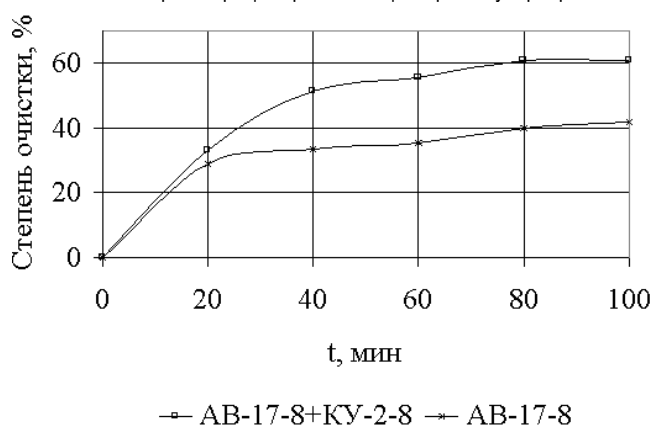


Рис. 5. Кинетика сорбции красителя цибакрона суперчерного R

Исследование влияния pH на очистку окрашенных сточных вод от красителя отработанным ионитом, в частности анионитом АВ-17-8, показало, что изменение pH незначительно влияет на степень очистки, и только для кислотных красителей при значениях pH 1–2 степень очистки снижается в 2 раза.

Сорбционные и ионообменные свойства исследуемых агрегатов находятся на уровне и по некоторым показателям превышают таковые для некоторых природных и синтетических материалов.

Результаты исследований свидетельствуют о том, что измельченные отработанные иониты, а также агрегаты, образованные на их основе представляют перспективный материал для использования в процессах очистки сточных вод от растворенных и взвешенных минеральных и органических соединений.

СПИСОК ЦИТИРОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Романовский, В.И. Влияние механохимической активации отходов ионитов на дисперсный состав и свойства получаемых продуктов / В.И. Романовский, В.Н. Марцуль // Вестник Национальной академии наук Беларуси. Сер. хим. наук. – 2008. – № 2. – С. 111–117.
2. Романовский, В.И. Механохимическая переработка отходов отработанных ионитов в сорбционные материалы и коагулянты / В.И. Романовский, В.Н. Марцуль // Новые технологии рециклинга отходов производства и потребления: материалы докл. Международной науч.-тех. конф. БГТУ, Минск, 28–29 мая 2008 г. / Белорус. гос. техн. ун-т; редкол.: И.М. Жарский [и др.]. – Минск, 2008. – С. 58–61.
3. Зубакова, Л.Б. Синтетические ионообменные материалы / Л.Б. Зубакова, А.С. Тевлина, А.Б. Даванков. – М.: Химия, 1978. – 184 с.
4. Градус, Л.Я. Руководство по дисперсионному анализу методом микроскопии / Л.Я. Градус. – М.: Химия, 1979. – 232 с.
5. Смирнов, А.Д. Сорбционная очистка воды / А.Д. Смирнов. – Л.: Химия, 1982. – 168 с.
6. Вулих, А.И. Ионообменный синтез / А.И. Вулих. – М.: Химия, 1973. – 232 с.

7. Грег, С. Адсорбция, удельная поверхность, пористость / С. Грег, К. Синг. – М.: Мир, 1984. – 310 с.
8. Фролов, Ю.Г. Курс коллоидной химии. Поверхностные явления и дисперсные системы: учебник для вузов. – 2-е изд., перераб. и доп. – М.: Химия, 1988. – 232 с.
9. Исследование термостойкости ионитов методом термографического и термогравиметрического анализа / В.С. Солдатов, З.Р. Павловская, И.Ф. Глейм; под ред. Г.В. Самсонова, Н.И. Никитина // Ионный обмен и иониты. – Л.: Наука, 1970. – С. 64–70.
10. О механизме изменения обменной емкости анионита АВ-17 при нагревании в воде и некоторых спиртах / М.А. Шабуров, К.М. Салдадзе // Журнал прикл. хим. – 1966. – Т. 39, № 1. – С. 106–113.
11. Термическая устойчивость в воде сульфокатионитов на основе ароматических соединений с конденсированными ядрами / П.Е. Тулупов, А.И. Касперович / Ионный обмен и иониты. – Л.: Наука, 1970. – С. 75–79.
12. Полянский, Н.Г. Методы изучения термической устойчивости сульфокатионитов в органических средах / Н.Г. Полянский, П.Е. Тулупов // Исследование свойств ионнообменных материалов; под ред. К.В. Чмутова. – М.: Наука, 1964. – С. 145–151.
13. Кинетика термического разложения сульфокатионитов на основе стирола и дивинилбензола по данным термогравиметрического анализа / П.Е. Тулупов, О.Н. Карпов // Журнал физ. хим. – 1973. – Т. 47, № 6. – С. 1420–1423.
14. Исследование методом инфракрасной спектроскопии изменения химической структуры при термическом разложении анионита АВ-17 / Е.Д. Киселева [и др.] // Журнал физ. хим. – 1971. – Т. 45, № 9. – С. 2302–2304.
15. О механизме термического десульфирования водородной формы катионита КУ-2 в углеводородных средах / Полянский Н.Г. [и др.] // Журнал прикл. хим. – 1965. – Т. 38, № 4 – С. 910–918.
16. Радиационная и термическая устойчивость образцов сульфокатионита КУ-2 на основе чистых мономеров / П.Е. Тулупов, С.И. Бельфер, К.М. Салдадзе / Ионный обмен и иониты. – Л.: Наука, 1970. – С. 53–58.
17. О влиянии степени поперечной связанности на устойчивость сульфополистирольного катионита КУ-2 к нагреванию на воздухе / В.М. Тютюнник; под ред. Г.В. Самсонова, П.Г. Романкова // Иониты и ионный обмен. – Л.: Наука. – 1975. – С. 22–27.
18. Исследование режима сушки ионитов КУ-2 и АВ-17 / И.Ф. Глейм, В.А. Мойченко, В.С. Солдатов; под ред. Г.В. Самсонова, Н.И. Никитина // Ионный обмен и иониты. – Л.: Наука, 1970. – С. 58–64.

Материал поступил в редакцию 02.02.13

ROMANOVSKY V.I., GRUZINOVA V.L. Superficial properties of the units received from waste of fulfilled ion-exchange pitches

The main results of researches on determination of superficial properties of units are presented in article, such as a specific surface and sorption capacity on various ions by the size, depending on the sizes initial dispersed анионита and катионита, their ratios, the dzeta-potential of initial components is determined. It is noted that the received substances can find application as coagulants at sewage treatment.

УДК 667.637.222:625.75

Тур Э.А., Голуб Н.М.

АНТИКОРРОЗИОННАЯ ЗАЩИТА СТАЛЬНЫХ КОНСТРУКЦИЙ ПРЕДПРИЯТИЙ МАШИНОСТРОЕНИЯ АКРИЛОВЫМИ МАТЕРИАЛАМИ

Введение. Защита от коррозии стальных конструкций предприятий машиностроения является важнейшей практической задачей. Согласно международному стандарту ISO 8044, под коррозией понимают физико-химическое или химическое взаимодействие между металлом (сплавом) и средой, приводящее к ухудшению функциональных свойств металла (сплава), среды или включающей их технической системы. На поверхности стальных конструкций в результате коррозии образуется ржавчина – слой частично гидратированных оксидов железа. Имеется большое количество различных состояний поверхности металла, которые требуют защиты от коррозии. Расположение объекта, его возраст, степень разрушения металла, качество поверхности, тип агрессивных воздействий, количество дефектов, свойства старого покрытия — это факторы, которые оказывают влияние на подготовку поверхности и выбора системы защиты металла от коррозии. В настоящее время разработаны и внедрены в производство на предприятиях машиностроительной отрасли многочисленные способы защиты от коррозии: гальванические покрытия, ингибиторы защитные смазки, металлизация, электрохимическая катодная защита и разнообразные лакокрасочные покрытия.

На лакокрасочные покрытия ложится главная ответственность за защиту от коррозии, так как ими защищают более 80% поверхностей всех металлических изделий, начиная от детских игрушек и кончая огромными океанскими лайнерами. Эффективность применения лакокрасочных покрытий целесообразна при условии долговечности эксплуатации не более 10 лет и скорости коррозии металла до 0,05 мм/год. Если требуется повышение долговечности или скорость коррозии металла составляет 0,5–1,0 мм/год, то следует применять комбинированные покрытия.

Защита металла от коррозии заключается в создании на поверхности металлического изделия сплошной беспористой пленки, которая препятствует агрессивному воздействию окружающей среды и предохраняет металл от разрушения. Краски должны обладать низкой газо-

и паропроницаемостью, водонепроницаемостью. Покрытие поверхности металла лакокрасочным слоем не исключает коррозию, а служит для нее лишь преградой, а значит, лишь тормозит процесс коррозии. Именно поэтому важное значение имеет качество покрытия – толщина слоя, пористость, равномерность, проницаемость, способность набухать в воде, прочность сцепления (адгезия). Качество покрытия зависит от тщательности подготовки поверхности и способа нанесения защитного слоя. Окалина и ржавчина должны быть удалены с поверхности покрываемого металла. В противном случае они будут препятствовать хорошей адгезии покрытия с поверхностью металла. Низкое качество покрытия нередко связано с повышенной пористостью. Часто она возникает в процессе формирования защитного слоя в результате испарения растворителя и удаления продуктов отверждения и деформации (при старении пленки). Поэтому обычно наносят не один толстый слой, а несколько тонких слоев покрытия. Во многих случаях увеличение толщины покрытия приводит к ослаблению адгезии защитного слоя с металлом. Большой вред наносят воздушные полости, пузыри. Они образуются при низком качестве выполнения операции нанесения покрытия [1].

В зависимости от состава пигментов и пленкообразующей основы лакокрасочные покрытия могут выполнять функции барьера, пассиватора или протектора. Барьерная защита – это механическая изоляция поверхности. Нарушение целостности покрытия даже на уровне появления микротрещин предопределяет проникновение агрессивной среды к основанию и возникновение подпленочной коррозии. Пассивация поверхности металла с помощью ЛКМ достигается при химическом взаимодействии металла и компонентов покрытия. К этой группе относят грунты и эмали, содержащие фосфорную кислоту (фосфатирующие), а также составы с ингибирующими пигментами, замедляющими или предотвращающими процесс коррозии. Протекторная защита металла достигается добавлением в материал покрытия порошковых металлов, создающих с защищае-