

ЗАВИСИМОСТЬ ξ -ПОТЕНЦИАЛА CaCO_3 ОТ ПРИСУТСТВУЮЩИХ В РАСТВОРЕ ОРГАНИЧЕСКИХ КИСЛОТ И ЭЛЕКТРОЛИТОВ

С. П. ОЛЯНСКАЯ, В. А. ЦЕХМИСТРЕНКО,
Л. М. ХОМИЧАК
КТИП

Одним из факторов, влияющих на адсорбцию веществ, является изменение заряда поверхности адсорбента, противоположного по знаку адсорбируемому веществу [1]. Изменение ξ -потенциала CaCO_3 в условиях адсорбции различных веществ при варьировании концентрации последних в растворе позволяет получить общую картину изменения адсорбционной способности CaCO_3 .

В опытах использовали осадок CaCO_3 , полученный при насыщении раствора гидроксида кальция диоксидом углерода. Для этого 40 г CaO (ч. д. а), прокаленного в муфельной печи при 1000°C , гасили водой, доводили до объема 10 л, подогревали до 85°C и насыщали диоксидом углерода до pH_{20} 10,5—11,2. После охлаждения образовавшийся осадок отфильтровывали под вакуумом до 50 % влажности и тщательно перемешивали для получения исходного осадка с одинаковыми электрокинетическими свойствами. К 10 г влажного осадка добавляли по 100 мл растворов веществ определенной концентрации. Такое соотношение жидкости и осадка было принято из расчета получения раствора с концентрацией в нем CaCO_3 , близкой к концентрации его в сатурационном соке. После выдерживания с перемешиванием растворов в течение 15 мин при комнатной температуре осадок отфильтровывали под вакуум и определяли его электрокинетический потенциал методом электроосмоса с учетом поверхностной проводимости [2] при 20°C . В фильтрате определяли концентрацию веществ.

Величина ξ -потенциала исходного CaCO_3 во всех опытах была положительна и составляла 20—25 мВ.

Изучали влияние аспарагиновой и глутаминовой кислот на ξ -потенциал CaCO_3 при их адсорбции, так как они не полностью удаляются из диффузионного сока в процессе известковой очистки [3]. Растворы кислот готовили на дистиллированной воде с массовыми концентрациями от 0,0188 до 0,15 %, что близко к содержанию этих кислот в диффузионном соке (в среднем 105 мг/л аспарагиновой и 120 мг/л глутаминовой кислоты [3]). Концентрацию аминокислот в растворе и в фильтрате определяли медным методом, основанным на способности аминокислот образовывать растворимые комплексные соединения с медью, содержание которой определяется йодометрическим способом [4].

Зависимости ξ -потенциала CaCO_3 и коли-

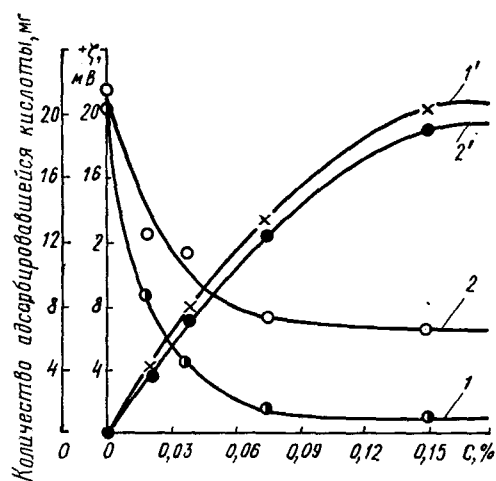


Рис. 1. Изменение ξ -потенциала CaCO_3 1 и 2 и количества адсорбирующихся кислот 1' и 2' в зависимости от содержания в исходном растворе аспарагиновой 1 и 1' и глутаминовой 2 и 2' кислот

чества адсорбированной кислоты от ее содержания в исходном растворе приведены на рис. 1.

Как видно из рис. 1, исследуемые аминокислоты незначительно адсорбируются на поверхности CaCO_3 даже в чистых водно-известковых растворах. Так, аспарагиновой кислоты удаляется 13,3 % (4 мг на 1 г CaCO_3), а глутаминовой 12,5 % (3,7 мг/г CaCO_3) первоначального их количества в растворе. Однако аспарагиновая кислота в большей степени снижает ξ -потенциал частиц CaCO_3 , чем глутаминовая. При увеличении концентрации аминокислот в исходном растворе от 0 до 0,15 % ξ -потенциал снижается с 20,2 до 1,6 мВ для аспарагиновой и с 21,4 до 7,2 мВ для глутаминовой кислоты. Дальнейшее увеличение концентрации кислот практически не влияет на их адсорбцию и изменение ξ -потенциала CaCO_3 .

Аналогично изучали изменение ξ -потенциала CaCO_3 при адсорбции лимонной и молочной кислот. Лимонная кислота в диффузионном соке содержится в значительных количествах (600 мг/л). Содержание молочной кислоты в нормальном соке незначительно (260 мг/л), однако, количество ее по верстату завода может резко возрастать в результате жизнедеятельности микроорганизмов и при щелочном разложении сахаров.

Влияние молочной кислоты на изменение ξ -потенциала идентично влиянию аминокислот (рис. 2, кривая 1). Падение ξ -потенциала несколько меньше, чем при аналогичной концентрации аспарагиновой кислоты в исходных растворах. Так, при изменении концентрации молочной кислоты с 0 до 0,15 % ξ -потенциал снижается с 25,7 до 8,2 мВ. Количество адсорбированной молочной кислоты при насыщении составляет 5,4 % к исходной концен-

трации (1,6 мг/г CaCO_3), что значительно ниже этого показателя для аминокислот.

Из рассмотренных нами амино- и оксикислот наибольшее влияние на изменение ξ -потенциала оказывает лимонная кислота. Уже при концентрации ее в исходном растворе около 0,0188 % происходит падение ξ -потенциала с 19,9 мВ до 0. Дальнейшее увеличение концентрации ее в растворе ве-

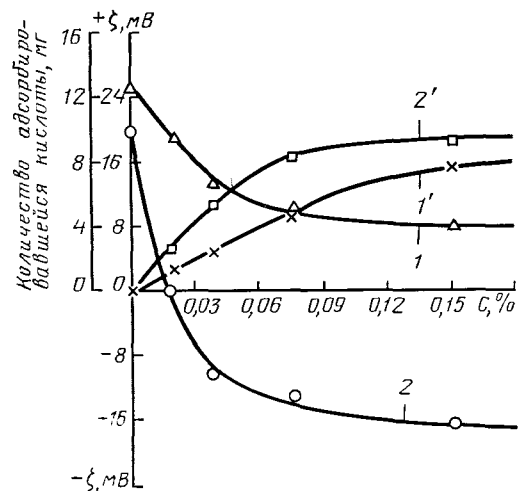


Рис. 2. Изменение ξ -потенциала CaCO_3 1 и 2 и количества адсорбирующихся кислот 1' и 2' в зависимости от содержания в исходном растворе молочной 1 и 1' и лимонной 2 и 2' кислот

дет к перезарядке поверхности CaCO_3 . При концентрации кислоты 0,15 % величина ξ -потенциала равна 16,1 мВ. Такое резкое изменение ξ -потенциала CaCO_3 в связи с присутствием в растворе лимонной кислоты возможно объясняет в некоторой степени изменение формы кальцитов при кристаллизации последних из растворов, содержащих лимонную кислоту. Количество адсорбированной лимонной кислоты в растворе при насыщении составляет 10,2 % к исходному количеству (1,86 мг/г CaCO_3).

Проведены также опыты при наличии в растворе амино- и оксикислот. В исходном растворе присутствовало 24 мг аспарагиновой и 24 мг молочной кислоты (0,06 %-ные растворы кислот). После выдерживания раствора с осадком равновесная концентрация аспарагиновой кислоты составляла 0,025 %, т. е. адсорбировалось 4 мг кислоты; молочной — 0,029 %, адсорбировалось 1 мг кислоты. В пересчете на 1 г абсолютно сухого адсорбента CaCO_3 аспарагиновой кислоты адсорбировалось 1 мг, молочной — 0,25 мг.

При данной концентрации амино- и оксикислот в растворе величина ξ -потенциала равна 12,5 мВ (величина ξ -потенциала исходного осадка 20,8 мВ), т. е. занимает среднее положение между таковыми зависимостями для растворов каждой отдельной кислоты. Полученные данные свиде-

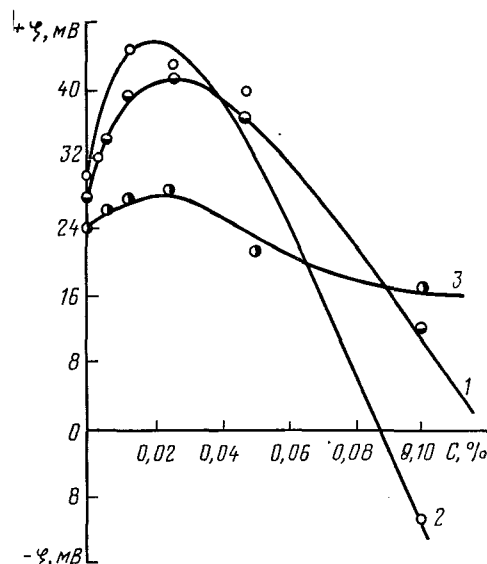


Рис. 3. Зависимость ξ -потенциала CaCO_3 от содержания в исходном растворе соединений K^+ . 1 — KOH; 2 — K_2CO_3 ; 3 — K_2SO_4

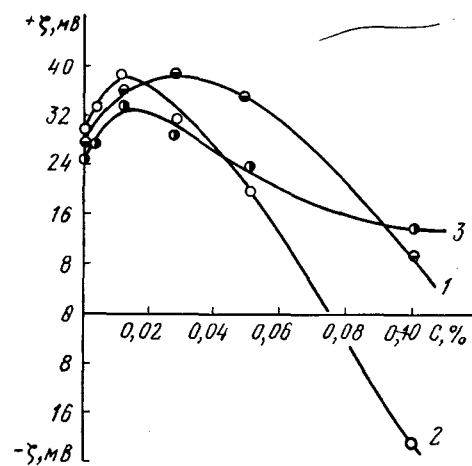


Рис. 4. Зависимость ξ -потенциала CaCO_3 от содержания в исходном растворе соединений Na^+ : 1 — NaOH; 2 — Na_2CO_3 ; 3 — Na_2SO_4

тельствуют об избирательной адсорбции карбонатом кальция.

В исходном диффузионном соке присутствует ряд щелочных, щелочноземельных и тяжелых металлов. Соли K^+ и Na^+ относятся к солям натуральной щелочности. Учитывая важность этих солей, которые обуславливают протекание адсорбционных процессов на II сатурации, были проведены опыты по изучению зависимости ξ -потенциала CaCO_3 , полученного путем сатурации чистого водно-известкового раствора до рН₂₀ 9,2—9,5 от введенных в раствор солей K^+ и Na^+ . Опыты проводились аналогично вышеописанному. Полученные данные приведены на рис. 3 и 4.

Как видно из рис. 3 и 4, влияние соответствующих солей K^+ и Na^+ аналогично, что подтверждает сходство опытов и достоверность полученных результатов. Первоначальный подъем кривых объясняется адсорбцией положительно заряженных катионов. С увеличением концентрации электролита в растворе происходит сжатие двойного электрического слоя (ДЭС), а также внедрение в него отрицательно заряженных анионов, в результате чего ξ -потенциал уменьшается.

При определенной концентрации в растворе щелочей и карбонатов происходит перезарядка поверхности $CaCO_3$. Так, $\xi=0$ при концентрации раствора 0,12 % КОН (24 мг на 1 г $CaCO_3$) и 0,11 % NaOH (22 мг на 1 г $CaCO_3$), а также при 0,085 % K_2CO_3 (17 мг/г $CaCO_3$) и 0,075 % Na_2CO_3 (15 мг/г $CaCO_3$). Как видно, перезарядка карбонатами K^+ и Na^+ происходит при меньших концентрациях, чем для щелочей. Это связано с увеличением в растворе, а соответственно и в ДЭС концентрации иона CO_3^{2-} , являющегося противоионом.

Видно также, что ион K^+ ввиду большего радиуса и следовательно большей поляризуемости, чем ион Na^+ , интенсивнее переходит в перреновский слой, сдвигая перезарядку поверхности частиц $CaCO_3$ в область более высоких концентраций соответствующих электролитов. Первоначальный подъем кривых зависимости $\xi=f(c)$ для солей K^+ более крутой, чем для соответствующих солей Na^+ , что свидетельствует об увеличении адсорбционной способности частиц $CaCO_3$.

Таким образом, установлено, что ξ -потенциал частиц $CaCO_3$ снижается при увеличении в равновесном растворе концентрации органических кислот. При этом молочная кислота оказывает наименьшее понижающее действие положительного ξ -потенциала $CaCO_3$ и удаляется путем адсорбции очень незначительно. Аспарагиновая и глутаминовая кислоты удаляются приблизительно в одинаковых количествах, но аспарагиновая кислота оказывает более сильное понижающее действие положительного заряда поверхности, чем, видимо, можно объяснить более высокую степень удаления ее адсорбцией по сравнению с глутаминовой при совместном присутствии их в растворе. Лимонная кислота даже при незначительных концентрациях ее в исходном растворе резко уменьшает положительный ξ -потенциал $CaCO_3$, а при увеличении концентрации способна перезарядить поверхность адсорбента, чем резко снижает его адсорбционную способность.

Соли K^+ и Na^+ в небольших количествах (до 4 мг на 1 г $CaCO_3$) приводят к росту положительного заряда поверхности $CaCO_3$, чем улучшают адсорбцию на осадке II сатурации. Однако увеличение их концентрации в растворе, особенно соответ-

ствующих карбонатов и щелочей, приводит к понижению заряда и даже к перезарядке поверхности. При этом соли K^+ оказывают более сильное поляризующее действие.

Список использованной литературы

1. Рабинерсон А. И. Проблемы коллоидной химии. Л.: ОНТИ «Химтеорет», 1937.—379 с.
2. Бойко Ю. П., Алексеев О. Л., Овчаренко Ф. Д. Методика исследования электроповерхностных свойств высокодисперсных систем.— Коллоидный журнал, 1977, т. 39, № 3, с. 433—437.
3. Загайкевич Л. В. Исследование поведения некоторых азотистых несахаров свеклы в процессе очистки и сгущения сока свеклосахарного производства. Автореф. канд. дисс.— Киев, 1967.— 20 с.
4. Бенин Г. С., Шнайдер Е. Е. Углубленное исследование несахаристых веществ, содержащихся в продуктах сахарного производства.— Киев, Труды ЦИНСа, 1953, вып. II, с. 222—245.