

Министерство образования и науки Российской Федерации  
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ  
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ  
«САРАТОВСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ  
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ ИМЕНИ  
Н.Г.ЧЕРНЫШЕВСКОГО»

Кафедра полимеров на базе ООО «АКРИПОЛ»

**Влияние молекулярной массы и степени гидролиза  
полиакламида на водно-бентонитовые суспензии**

АВТОРЕФЕРАТ БАКАЛАВРСКОЙ РАБОТЫ

Студенки 4 курса 412 группы


направления 04.03.01 – Химия

Института химии

Калининой Ольги Романовны

Научный руководитель:

доцент, к.х.н., доцент

 17.06.16

Федусенко И.В.

подпись, дата

Зав. кафедрой:

д.х.н., доцент

 17.06.16

Шиповская А.Б.

подпись, дата

Саратов 2016

## Введение

**Актуальность темы.** Защита окружающей среды от загрязняющих веществ является актуальной задачей современности. В связи с этим проблема очистки природных и сточных вод приобретает особо важное значение, так как она тесно связана с охраной водных ресурсов. В последнее время в водах открытых водоемов отмечается повышенное содержание токсикантов органической и неорганической природы вследствие сброса промышленными и коммунальными предприятиями недостаточно очищенных сточных вод [1].

Загрязненная вода представляет собой дисперсную систему, содержащую взвешенные нерастворимые вещества. Взвешенные вещества, в основном, возникают из-за эрозии земель, распада минералов, растительности и от бытовых и промышленных отходов и, как правило, приводят к ухудшению качества воды. Взвеси твердых (суспензии) или жидких веществ (эмульсии) могут быть отделены фильтрованием или отстаиванием. Очистка воды от содержащихся нерастворимых примесей осуществляется такими методами, как коагуляция и флокуляция [2].

Флокуляция – это разновидность коагуляции, при которой более мелкие частицы, находящиеся во взвешенном состоянии в среде, под влиянием специально добавляемых веществ (флокулянтов), образуют интенсивно оседающие агрегаты (флокулы).

В настоящее время промышленность выпускает несколько тысяч различных марок полимерных флокулянтов. При этом ведущую позицию среди водорастворимых высокомолекулярных соединений занимают полиакриламидные флокулянты (ПААФ), что обусловлено их высокой эффективностью, сравнительно невысокой токсичностью и стоимостью, очень широким спектром областей успешного применения на различных по своему профилю промышленных объектах и большими непрерывно растущими объемами их производства. На основе акриламида получен

большой ассортимент как ионогенных (катионных и анионных), так и неионогенных сополимеров [3, 4].

**Целью данной работы** является исследование флокулирующих свойств ПАА с различной молекулярной массой и определение оптимальных условий проведения флокуляции. В соответствии с указанной целью решались следующие **задачи**:

- Изучить флокулирующую способность исходного образца полиакриламида водно-бентонитовой суспензии с добавлением утяжелителя.
- Провести деструкцию полиакриламида в присутствии деструктирующего агента с целью получения образцов с разной ММ.
- Определить влияния молекулярной массы полиакриламида на скорость оседания частиц дисперсной фазы в модельных дисперсных системах.
- Подобрать оптимальные условия проведения флокуляции в водно-бентонитовых суспензиях с утяжелителем.

В качестве **объекта исследования** использовали образцы ПАА неионогенный (Н-150) и катионный (КП-555) с предельными числами вязкости  $[\eta]=14$  дл/г,  $[\eta]=9,4$  дл/г и молекулярной массой 6 млн. и 3,5 млн. соответственно, полученные на базе ООО «АКРИПОЛ». Предельное число вязкости деструктированных образцов с разной молекулярной массой были получены вискозиметрическим методом.

**Структура и объем работы.** Выпускная квалификационная работа состоит из введения, 3 глав, заключения, списка используемых источников, включающего 37 наименований, и 1 приложения. Работа изложена на 54 листах машинописного текста, содержит 20 рисунков, 1 таблицу.

## Основное содержание работы

Из проведенных ранее исследований [5] было установлено, что для фазового разделения исследуемой системы эффективнее совместное использование неионогенного полимера Н-150 и катионного полимера КП-555. Исходя из этого, решили расширить ход исследований с этими же образцами, используя полимеры с разной молекулярной массой катионного полимера КП-555. Для этого была проведена деструкция 1%-го водного раствора полиакриламида (КП-555) под действием персульфата аммония.

Реакцию проводили при перемешивании в течении 3 часов при 50 °С, контролируя процесс деструкции вискозиметрическим методом.

На основании полученных данных построили кинетическую кривую изменения приведенной удельной вязкости раствора ПАА при деструкции в координатах  $\eta_{уд}/c - t$ .

При деструкции с увеличением времени приведенная удельная вязкость уменьшается. За 2,5 часа молекулярная масса уменьшилась с 3,5 млн. до 400 тыс. Для проведения флокуляции полимера КП-555 с разной молекулярной массой во время деструкции отбирали пробы через 30 мин, 90 мин и 120 мин.

Экстраполяцией полученных прямых к нулевой концентрации, получили предельные числа вязкости  $[\eta]$ , затем рассчитали молекулярную массу по формуле Марка-Куна-Хаувинка ( $[\eta]=2,5 \cdot 10^{-4} \cdot M^{0,7}$ ). Предельное число вязкости и молекулярная масса представлены в табл. 1.

**Таблица 1**

Время отбора пробы, мин	Предельное число вязкости, дл/г	ММ
30 мин	3,6	$8,7 \cdot 10^5$
90 мин	2,9	$6,4 \cdot 10^5$
120 мин	2,4	$4,9 \cdot 10^5$

**Флокуляция в водно-бентонитовой суспензии.** Дальнейший эксперимент проводили при совместном введении в водно–бентонитовую суспензию двух различных образцов ПАА. Первая серия экспериментов сводилась к следующему. К 250 мл глинистой суспензии добавили 5 мл 0,1%-го Н-150, концентрация которого составила  $4,2 \cdot 10^{-4}$  г/мл водно – бентонитовой суспензии. Затем в систему добавляли КП-555 с  $MM = 8,7 \cdot 10^5$  (в количестве от 1-60 мл в концентрационном диапазоне  $0,83 \cdot 10^{-4} – 50 \cdot 10^{-4}$  г/мл водно – бентонитовой суспензии), и измеряли скорость флокуляции. Аналогичный эксперимент проводили при добавлении КП-555 с  $MM = 6,4 \cdot 10^5$  и  $MM = 4,9 \cdot 10^5$ .

Из полученных данных видно, что при добавлении в систему определенного количества Н-150, а затем КП-555, происходит изменение скорости оседания флокул. Наибольшая скорость седиментации 10 мм/с достигается при концентрации катионного полимера с  $MM=8,7 \cdot 10^5$  в суспензии, равной  $50 \cdot 10^{-4}$  г/мл водно – бентонитовой суспензии. Для полимеров с молекулярными массами  $M=6,4 \cdot 10^5$  и  $M= 4,9 \cdot 10^5$  скорость седиментации практически одинакова (2 мм/с). С увеличением концентрации катионного полимера скорость седиментации не меняется.

Скорость оседания частиц катионного полимераа с молекулярной массой  $M=8,7 \cdot 10^5$  в пять раз выше, чем с  $MM=6,4 \cdot 10^5$  и  $MM=4,9 \cdot 10^5$ . Можно предположить, что это обусловлено возможностью больших макромолекул связывать большее число частиц в крупные хлопья за счет полимерных мостиков между частицами, что способствует ускорению их оседания.

**Флокуляция в водно – бентонитовой суспензии с добавлением утяжелителя.** Далее проводили серию аналогичных экспериментов при добавлении в водно – бентонитовую суспензию утяжелителя. В качестве утяжелителя использовали  $CaCO_3$  (как самый простой и эффективный утяжелитель). Для этого, к объему глинистой суспензии 250 мл добавили 0,25 г (0,001 г/мл) мела и 5 мл 0,1%-го Н-150. Затем в систему добавляли

КП-555 с  $MM = 8,7 \cdot 10^5$  в количестве от 1-50 мл в концентрационном диапазоне  $0,83 \cdot 10^{-4} - 41,6 \cdot 10^{-4}$  г/мл водно – бентонитовой суспензии. Вторую и третью серии экспериментов проводили аналогично с полимерами разной молекулярной массой КП-555  $MM=6,4 \cdot 10^5$  и  $MM=4,9 \cdot 10^5$ .

Максимальная скорость оседания частиц составила 15,6 мм/с при концентрации полимера  $31,6 \cdot 10^{-4}$  г/мл бурового раствора, что соответствует введению в систему КП-555 с  $MM=6,4 \cdot 10^5$ . Дальнейшее увеличение концентрации КП-555 в системе нецелесообразно, так как происходит стабилизация системы за счёт увеличения вязкости.

Скорость флокуляции при добавлении в систему утяжелителя сравнительно выше, чем без него.

Введение карбоната кальция в водно – бентонитовую суспензию способствует утяжелению хлопьев и быстрому их выпадению в осадок.

Можно предположить, что ускорение процесса флокуляции заключается в повышении скорости формирования хлопьев, их адгезионной способности, в сокращении времени выделения хлопьев вместе с примесями обрабатываемой воды, что в конечном итоге играет решающую роль для повышения эффективности осветления и обесцвечивания воды [6].

Дальнейшие серии экспериментов проводили с изменением порядка введения в систему полимеров (КП-555 + Н-150).

К объему глинистой суспензии 250 мл добавляли 0,25 г (0,001 г/мл)  $CaCO_3$  и 5 мл 0,1%-го КП-555 с  $MM = 8,7 \cdot 10^5$ . Затем в систему вводили неионогенный полимер Н-150 в количестве от 1-20 мл в концентрационном диапазоне  $0,83 \cdot 10^{-4} - 16,7 \cdot 10^{-4}$  г/мл бурового раствора. Вторую и третью серии экспериментов проводили аналогично с полимерами разной молекулярной массой КП-555  $MM=6,4 \cdot 10^5$  и  $MM=4,9 \cdot 10^5$ .

С увеличением молекулярной массы скорость седиментации возрастает, но незначительно. Наибольшая скорость оседания частиц составила 17-22 мм/с (максимальная скорость оседания при использовании

Н-150 составила 25 мм/с), в концентрационном диапазоне  $6,7 \cdot 10^{-4}$  –  $16,7 \cdot 10^{-4}$  г/мл.

Дальнейший эксперимент проводили при введении 10 мл, 25 мл и 30 мл ПАА катионного полимера (КП-555), концентрация которых в суспензии составила  $8,3 \cdot 10^{-4}$  г/мл,  $20,8 \cdot 10^{-4}$  г/мл и  $25 \cdot 10^{-4}$  г/мл соответственно.

**Введение КП-555 с концентрацией  $8,3 \cdot 10^{-4}$  г/мл.** К объему глинистой суспензии 250 мл добавили 0,25 г (0,001 г/мл)  $\text{CaCO}_3$  и 10 мл 0,1%-го КП-555 с  $\text{MM} = 8,7 \cdot 10^5$  концентрация которого, в буровом растворе составила  $8,3 \cdot 10^{-4}$ . Затем в систему добавляли Н-150 в количестве от 1-14 мл в концентрационном диапазоне  $0,83 \cdot 10^{-4}$  –  $11,7 \cdot 10^{-4}$  г/мл бурового раствора. Вторую и третью серии экспериментов проводили аналогично с полимерами разной молекулярной массой КП-555 с  $\text{MM}=6,4 \cdot 10^5$  и  $\text{MM}=4,9 \cdot 10^5$ .

Максимальная скорость седиментации (24 мм/с) достигается при концентрации полимера  $1,1 \cdot 10^{-3}$  г/мл бурового раствора, что соответствует введению в систему 10 мл КП-555 с молекулярной массой  $\text{MM}=6,4 \cdot 10^5$ .

**Введение КП-555 с концентрацией  $2,1 \cdot 10^{-4}$  г/мл.** Аналогично проводили серии экспериментов с той разницей, что к объёму раствора 250 мл добавляли 0,25 г (0,001 г/мл) мела и 25 мл 0,1%-го КП-555 с  $\text{MM} = 8,7 \cdot 10^5$ . Вторую и третью серии экспериментов проводили аналогично с полимерами разной молекулярной массой КП-555 с  $\text{MM}=6,4 \cdot 10^5$  и  $\text{MM}=4,9 \cdot 10^5$ .

Максимальная скорость седиментации (27 мм/с) достигается при концентрации полимера  $1 \cdot 10^{-3}$  г/мл бурового раствора, что соответствует введению в систему 25 мл КП-555 с молекулярной массой  $\text{MM}=4,9 \cdot 10^5$ .

При сравнении исходного образца катионного полимера с деструктурированный, можно сделать вывод, что при уменьшении молекулярной массы катионного полимера, скорость оседания частиц уменьшается.

**Введение КП-555 с концентрацией  $2,5 \cdot 10^{-4}$  г/мл.** Аналогично проводили серии экспериментов с той разницей, что к объёму раствора 250 мл добавляли 0,25 г (0,001 г/мл) мела и 30 мл 0,1%-го КП-555 с  $MM = 8,7 \cdot 10^5$ . Вторую и третью серии экспериментов проводили аналогично с полимерами разной молекулярной массой КП-555 с  $MM=6,4 \cdot 10^5$  и  $MM=4,9 \cdot 10^5$ .

Максимальная скорость седиментации (25 мм/с) достигается при концентрации  $9,2 \cdot 10^{-4}$  г/мл бурового раствора, что соответствует введению в систему 30 мл КП-555 с молекулярной массой  $MM=8,7 \cdot 10^5$ .

Для данной системы молекулярная масса вводимого катионного полимера (КП-555) не влияет на скорость оседания частиц. Однако из графиков следует, что катионный полимер с молекулярной массой  $M=6,4 \cdot 10^5$  и  $M=4,9 \cdot 10^5$  смещается в области меньшей концентрации, в отличие от катионного полимера с  $MM=8,7 \cdot 10^5$ .

Можно предположить, что механизм действия полимера заключается в следующем: отрицательно заряженные частицы бентонита притягивают к себе положительные частицы катионного полимера, а молекула неионогенного полимера в этом случае играет роль мостика. Эти мостики формируются вследствие химического взаимодействия многозарядных ионов с функциональными группами адсорбированного на частицах флокулянта. В результате чего возрастают размеры флокул и усиливается их оседание [7-12].



## Выводы

1. Изучены флокулирующие свойства ПАА с различной молекулярной массой и разной степенью гидролиза в модельных дисперсных системах.

2. Установлено, что скорость флокуляции в модельных дисперсных системах зависит от порядка введения полимера в систему. Показано, что целесообразно сначала в водно – бентонитовую систему вводить катионный ПАА, а затем неионогенный ПАА.

3. Установлено, что введение в водно – бентонитовую суспензию карбоната кальция способствует укрупнению размера флокул и ускорению процесса седиментации.

4. Установлено, что высокая скорость седиментации зафиксирована при добавлении катионного ПАА с концентрациями  $20,8 \cdot 10^{-4}$  г/мл и  $25 \cdot 10^{-4}$  г/мл бурового раствора.

5. Установлено, что при уменьшении молекулярной массы катионного полимера (КП-555), скорость седиментации уменьшается.

6. Показано, что при введении карбоната кальция в водно-бентонитовую суспензию, молекулярная масса катионного полимера (КП-555) не влияет на скорость седиментации частиц дисперсной фазы.

## Список литературы

1. Яцик Б. П. и др. Производные полиакриламида как реагенты для очистки вод от U (VI) и Cr (VI) // Химия и технология воды. – 2013. – Т. 35, № 6. – С. 482 – 496.
2. Сахибгареева Р. Р., Ермолаева А. П. Очистка воды от взвешенных веществ // Вестник науки и образования. – 2015. – № 10 (12). – С. 13 – 14.
3. Мягченков В. А. и др. Кинетика флокуляции суспензии бентонитовой глины в водно-солевой среде в присутствии полиакриламидных флокулянтов // Вестник Казанского технологического университета. – 2000. – № 1 – 2. – С. 24 – 29.
4. Проскурина В. Е., Фахрутдинова Р. Р. Влияние природы электролита на флокулирующие показатели (по бентонитовой глине) анионного сополимера акриламида // Вестник Казанского технологического университета. – 2010. – № 11. – С. 36 – 42.
5. Федусенко И. В., Федорец О. С. Влияние полиакриламидного реагента на бентонитовые водно-глинистые суспензии [Текст] // Современная химия: Успехи и достижения: материалы II междунар. науч. конф. (г. Чита, апрель 2016 г.). — Чита: Издательство Молодой ученый, - 2016. — С. 38 – 42.
6. Хиршиева И. В. Интенсификация процесса коагуляции маломутных цветных вод с введением добавок – утяжелителей // Современные проблемы науки и образования. – 2014. – № 2. – С. 24 – 30.
7. L. Järnström, L. Lason, M. Rigdahi Flocculation of Kaolin Suspension Induced by Modified Starches. 1. Cationically Modified Starch – Effects of Temperature and Ionic Strength // Colloids and Surfaces, A, Physicochemical and engineering aspects. – 1995. – V.104. – N.2–3. – P. 191–205.
8. Гомеля Н. Д., Шаблий Т.А. Влияние анионных флокулянтов на процессы умягчения и осветления воды // Энерготехнологии и ресурсосбережение. 2008. №4. – С. 70 – 75.
9. Петухов В. Н., Субботин В. В. Исследование влияния эффективности действия флокулянтов при обогащении угольного шлама // Вестник

Магнитогорского государственного технического университета им. ГИ Носова. – 2014. – № 2 (46). – С. 20 – 24.

10. Ю. С. Липатов, Л. М. Сергеева Адсорбция полимеров // Киев : Наук. думка, 1972. – 195 с.

11. Де Жен П. Идеи скейлинга в физике полимеров / Пер. с франц. под ред. И. М. Лифшица. – М.: Мир, 1982. – 368 с.

12. Шевченко, Т.В. Курс лекций по коллоидной химии: учеб.пособ. Тескт. // КемТИПП. Кемерово, 2000. – 55 с.