

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»

ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССА ФЛОКУЛЯЦИИ В ВОДНО-БЕНТОНИТОВЫХ СУСПЕНЗИЯХ

АВТОРЕФЕРАТ МАГИСТЕРСКОЙ РАБОТЫ

магистрантки 2 курса 251 группы

направления 04.04.01 – «Химия»

Институт химии

Федорец Оксаны Сергеевны

Научный руководитель

к.х.н., доцент

Федусенко И.В.

Зав. кафедрой

д.х.н., доцент

Шиповская А.Б.

Саратов 2017

Введение

Актуальность работы. В настоящее время в связи с обострением экологических проблем требуется создание малоотходных и безотходных технологических процессов, ограничение сброса и повышение качества очистки сточных вод. Решение подобных проблем связано с необходимостью интенсификации процессов разделения твердой и жидкой фаз. Одним из наиболее распространенных методов очистки является флокуляция. Существует огромное разнообразие водорастворимых полимеров. Однако, самыми распространёнными и относительно недорогими, малотоксичными и высокоэффективными являются полиакриламид (ПАА) и его анионные, и катионные производные. Неограниченный потенциал ПАА делает их применимым практически для любых задач.

Среди огромного многообразия минеральных суспензий в настоящее время большое применение находят суспензия карбоната кальция. Благодаря широкому распространению в природе, малой стоимости и доступности, карбонат кальция широко применяется в нефтяной (в качестве утяжелителя), бумажной (в качестве отбеливателя и наполнителя) и пищевой (сахарное производство) промышленности.

Цель работы. Исследование флокулирующих свойств ПАА с разной степенью гидролиза и молекулярной массой в модельных дисперсных системах на основе бентонита.

В соответствии с поставленной целью решались следующие задачи:

- изучить флокулирующую способность ПАА в модельных дисперсных системах на основе бентонита;
- определить влияние молекулярной массы ПАА на скорость оседания частиц дисперсной фазы;
- подобрать оптимальные условия проведения флокуляции в водно-бентонитовых суспензиях.

Научная новизна заключается в подборе полимерных реагентов на основе акриламида для интенсификации процессов фазового разделения в водных суспензиях.

Практическая значимость. Полученные исследования могут быть использованы для повышения эффективности флокуляции в процессах очистки технологических жидкостей.

На защиту выносятся:

- результаты исследования процессов фазового разделения в водных суспензиях в присутствии реагентов полиакриламида
- результаты исследования влияния степени гидролиза и молекулярной массы полиакриламидных реагентов на скорость фазового разделения в водно-бентонитовых суспензиях
- результаты исследования эффективности процессов фазового разделения в водных суспензиях бентонита и карбоната кальция

Объем и структура магистерской диссертации.

Диссертация состоит из введения, 3 глав (1 глава – обзор литературы по теме исследования, 2 глава – характеристика объектов и методов исследования, 3 глава – обсуждение полученных результатов), выводов, техники безопасности и списка литературы.

Работа изложена на 74 стр., включает 17 рисунков, 1 таблицу, список литературы из 48 источников и приложения.

Основное содержание работы

Во **введении** обоснована актуальность выбранной темы диссертационной работы, сформулирована цель и задача исследования.

В **первой главе** представлен обзор научных работ, посвящённых полиакриламиду, флокуляции, а также влиянию флокулянтов и коагулянтов на модельные дисперсные системы.

Во **второй главе** представлена характеристика объектов и методов исследований. В качестве объектов исследования использовали образцы ПАА:

- неионогенный (Н-150), предельное число вязкости $[\eta]=14$ дл/г и молекулярная масса $6 \cdot 10^6$ Да;
- анионный (А-930), предельное число вязкости $[\eta]=15$ дл/г и молекулярная масса $9 \cdot 10^6$ Да;
- катионный (К-555), предельное число вязкости $[\eta]=9,4$ дл/г (3,6 дл/г; 2,9 дл/г и 2,4 дл/г) и молекулярная масса $4 \cdot 10^6$ Да (870 тыс.; 640 тыс. и 490 тыс.).

Реагенты, используемые для модельной системы:

- бентонит «Зырянского месторождения», ТУ 4191-003-01424676-2014;
- мел (CaCO_3), ГОСТ 8253-79;
- РЕАСТАБ (REASTAB), ТУ 2458-003-17137233-2011;
- дистиллированная вода H_2O .

Для процесса флокуляции растворы ПАА готовили 0,1%-ной концентрации. Модельную дисперсную систему готовили следующим образом: $60 \pm 0,01$ г бентонита «Зырянского месторождения» смешивали миксером ХВ с $1376 \text{ см}^3 \pm 5 \text{ см}^3$ дистиллированной воды на установленной скорости 1300 об/мин. Время перемешивания бентонитовой суспензии 20 ± 1 мин (это время диспергирования бентонита). В полученную суспензию при постоянном перемешивании добавляли 4 г «РЕАСТАБ». Время перемешивания после добавления полимера составило 15 ± 1 мин. Раствор использовали сразу после приготовления.

Катионный полиакриламид с разной молекулярной массой получали из исходного образца полимера в результате его деструкции. Для проведения деструкции был приготовлен 0,1%-ый водный раствор катионного полимера К-555. Деструкция 0,1%-го водного раствора катионного полиакриламида (К-555) проводилась под действием персульфата калия. Реакцию проводили при перемешивании в течении 3 часов при $50 \text{ }^\circ\text{C}$, контролируя процесс деструкции вискозиметрическим методом. Во время деструкции отбирали пробы через 30 мин, 90 мин и 120 мин. Экстраполяцией полученных прямых к нулевой концентрации, получали предельные числа вязкости $[\eta]$. Молекулярную

массу (MM) сополимера определяли по формуле Марка-Куна-Хаувинка:
 $[\eta] = (2,5 \cdot 10^{-4}) \cdot MM^{0,7}$.

Изучение процесса флокуляции проводили на разбавленных системах, поскольку в концентрированных системах, концентрация твёрдой фазы настолько велика, что в лабораторных условиях скорость оседания частиц дисперсной фазы определить не удастся. Поэтому была выбрана система с разбавлением водой 1:20. Растворы с разбавлением 1:20 готовили следующим образом: к 12 мл бурового раствора добавляли 238 мл воды, тщательно перемешивали дисковой мешалкой до получения равномерной суспензии и фиксировали перемещение границы раздела фаз в суспензии от верхней до нижней контрольной метки на цилиндре.

В **третьей главе** приводятся и обсуждаются результаты, полученные при изучении процесса флокуляции в водных суспензиях высокомолекулярными соединениями.

Изучено влияние ПАА с разной степенью гидролиза и молекулярной массой на следующие модельные системы:

- водно-бентонитовая;
- водно-бентонитовая суспензия с добавлением карбоната кальция;
- водная суспензия карбоната кальция.

При использовании анионного (А-930) или катионного (К-555) полиакриламида в изучаемых системах чёткой границы раздела между осветленной и неосветлённой частями суспензии бентонита зафиксировано не было. При добавлении в исследуемые суспензии неионогенного полиакриламида наблюдали укрупнение частиц, и на основании этого измеряли скорость оседания частиц дисперсной фазы. Для водно-бентонитовой и водной суспензии карбоната кальция скорость процесса оседания частиц дисперсной фазы и эффективность процесса фазового разделения при добавлении неионогенного полимера (Н-150) относительно невысока (скорость составила до 10 мм/с) во всём изучаемом диапазоне концентраций, что позволяет предположить, что данный полимер выступает для этих систем в качестве коагулянта.

Механизм предположительно заключался в следующем, частицы бентонитовой глины в целом заряжены отрицательно, а макромолекулы неионогенного полимера нейтральны, за счёт сил адсорбции происходит укрупнение частиц. Использование в качестве флокулянта неионогенного полимера для изучаемых систем нецелесообразно.

Известно, что некоторые водорастворимые полимеры, в том числе и полимеры полиакриламидного ряда, могут выступать как в роли коагулянтов, так и в роли флокулянтов. В этой связи в работе изучали совместное влияние на водные суспензии двух типов полимеров: сначала в водные суспензии вводили неионогенный ПАА (определенной концентрацией), а затем анионный ПАА или катионный ПАА в изучаемом концентрационном диапазоне 0,1 до 2,9 мг/мл бурового раствора. Выбор концентрации неионогенного полимера обусловлен тем, что именно в этом концентрационном диапазоне происходит увеличение скорости седиментации.

При введении двух полимеров (неионогенного и анионного ПАА) в различные суспензии существенного изменения скорости не наблюдали. Скорость фазового разделения двумя полимерами (Н-150 и А-930) в 4 раза меньше, чем при использовании только неионогенного полимера. Выяснили, что увеличение концентрации анионного полимера более 1 мг/мл бурового раствора в системах нецелесообразно, из-за увеличения вязкости, скорость уменьшается.

Аналогичный эксперимент проводили при совместном введении неионогенного и катионного ПАА в модельные системы. Последовательность введения полимеров и концентрационный диапазон полимеров оставался таким же, как и в серии предыдущих экспериментов. Полученные зависимости для водно-бентонитовой и водно-бентонитовой суспензии с добавлением карбоната кальция имеют вид, характерный для процесса флокуляции, т.е. экстремальную зависимость с максимумом в точке, соответствующей наивысшей скорости оседания. Максимальная скорость процесса флокуляции составила более 20 мм/с в водно-бентонитовой суспензии.

Показано, что скорость седиментации частиц дисперсной фазы в водно-бентонитовых суспензиях при совместном использовании неионогенного полимера и катионного полимера существенно выше, чем при совместном использовании неионогенного и анионного полимера. Таким образом катионный ПАА выступает в качестве эффективного флокулянта для изучаемых водных суспензий. Предположили, что механизм действия этих двух полимеров (Н-150 и К-555) заключается в следующем: частицы бентонитовой глины, в целом заряжены отрицательно, а макромолекулы катионного полимера – положительно. При введении в систему неионогенного полимера, происходит коагуляция, в системе сохраняется отрицательный поверхностный заряд частиц бентонита, которые притягиваются к положительным частицам катионного полимера, тем самым образуя флокулы. Данную систему полимеров можно рассматривать в качестве флокулянта.

Эффективность очистки ПАА образцами во всех изучаемых нами системах, высока (приблизительно 99%). Скорость фазового разделения тоже высока. Данную систему полимеров можно рекомендовать в качестве эффективных систем для проведения процессов флокуляции.

Молекулярная масса полимеров может оказывать существенное влияние на процесс флокуляции. Поэтому изучали влияние молекулярной массы катионного полиакриламида на процесс фазового разделения. Образцы катионного ПАА с разной молекулярной массой были получены путём деструкцией исходного полимера. Эксперимент проводили аналогичным образом. Концентрационный диапазон полимеров оставался такой же, что и в предыдущих экспериментах.

Показано, что уменьшение молекулярной массы катионного ПАА снижает скорость и эффективность процесса фазового разделения в исследуемых системах. Скорость фазового разделения (10 мм/с) с молекулярной массой катионного полимера 870 000 тыс. уменьшилась в 2,5 раза по сравнению с применением катионного полимера с молекулярной массой 4млн.

В ходе проведенных исследований было установлено, что введение карбоната кальция в водно-бentonитовую суспензию способствует утяжелению хлопьев и быстрому их оседанию. Ускорение процесса флокуляции заключается в повышении скорости формирования хлопьев, их адгезионной способности, в сокращении времени выделения хлопьев вместе с примесями обрабатываемой воды, что имеет большое значение для повышения эффективности очистки воды.

Поскольку единого мнения о механизме флокуляции нет, разные авторы делают разные предположения о механизмах этого процесса, в магистерской работе были высказаны предположения о схеме взаимодействия частиц бентонита, полимера и карбоната кальция (рис.2).

Выводы

1. Изучены флокулирующие свойства ПАА с различной молекулярной массой и разной степенью гидролиза в модельных дисперсных системах.
2. Установлено, что ПАА не для всех модельных систем выступает в качестве эффективного флокулянта. В качестве эффективного флокулянта целесообразно использовать два полимера одновременно: сначала в водно – бентонитовую систему вводить неионогенный ПАА, а затем катионный ПАА.
3. Установлено, что высокая скорость седиментации 20-30 мм/с зафиксирована при добавлении К-555 в концентрационном диапазоне $10,8 \cdot 10^{-4}$ – $20,8 \cdot 10^{-4}$ г/мл бурового раствора, при постоянной концентрации Н-150 ($8,3 \cdot 10^{-4}$ г/мл бурового раствора) в системе.
4. Показано, что введение в водно – бентонитовую суспензию карбоната кальция способствует укрупнению размера флокул и ускорению процесса седиментации.
5. Молекулярная масса катионного ПАА незначительно влияет на скорость фазового разделения частиц ДФ.

6. Использование ПАА в процессе очистки для систем на основе бентонита даёт положительный эффект, ускоряет процесс коагуляции и флокуляции.

Список публикаций по теме исследования

1. Федорец О. С., Федусенко И. В. Влияние неионогенного полиакриламидного реагента на водно – глинистые суспензии // Современные проблемы теоретической и экспериментальной химии: Межвуз. сб. науч. трудов X Всерос. конф. молодых учёных с международ. участием. Саратов: Изд-во «Саратовский источник». 2015. С. 90-94.
2. Федорец О. С., Федусенко И. В. Влияние флокулирующей способности полиакриламидных реагентов на водно – глинистые суспензии // Современные проблемы теоретической и экспериментальной химии: Межвуз. сб. науч. трудов X Всерос. конф. молодых учёных с международ. участием. Саратов: Изд-во «Саратовский источник». 2015. С. 95-100.
3. Федорец О. С. Флокуляция водно-бентонитовых суспензий полиакриламидными реагентами // XXVI Менделеевская конференция молодых учёных: сб. тезисов. Самара: Изд-во «Сам.ГТУ». 2016. С. 113.
4. Федусенко И. В., Федорец О. С. Влияние полиакриламидного реагента на бентонитовые водно-глинистые суспензии // Современная химия: успехи и достижения: материалы II Междунар. науч. конф. (г. Чита, апрель 2016 г.). Чита: Изд-во «Молодой ученый». 2016. С. 38-42.
5. Федорец О. С., Федусенко И. В. Очистка водно – бентонитовых систем неионогенным и анионным полиакриламидом // Современные проблемы теоретической и экспериментальной химии: Межвуз. сб. науч. трудов XI Всерос. конф. молодых учёных с международ. участием. Саратов: Изд-во «Саратовский источник». 2016. С. 101-104.

6. Федорец О. С., Федусенко И. В. Влияние молекулярной массы и степени гидролиза полиакриламида на водно-бентонитовые суспензии // Международ. науч. журнал «Инновационная наука». Уфа: Изд-во «Аэтерна». 2017. №4. С. 32-35.