

0-773262

На правах рукописи

НАДЕЖДИН ИГОРЬ НИКОЛАЕВИЧ

**ВЛИЯНИЕ ПОЛИАКРИЛАМИДА, ЕГО АНИОННЫХ И КАТИОННЫХ
ПРОИЗВОДНЫХ НА ФЛОКУЛЯЦИЮ И СТАБИЛИЗАЦИЮ СУСПЕНЗИЙ
КАРБОНАТА КАЛЬЦИЯ**

02.00.06 -- Высокомолекулярные соединения

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Казань – 2008

Работа выполнена в Государственном образовательном учреждении высшего профессионального образования «Казанский государственный технологический университет» (ГОУ ВПО «КГТУ»).

Научный руководитель: доктор химических наук,
профессор Куренков Валерий Федорович

Официальные оппоненты: доктор химических наук,
профессор Строганов Виктор Федорович

кандидат химических наук
Гоголашвили Эдуард Лаврентьевич

Ведущая организация: ГОУ ВПО «Волгоградский государственный технический университет», г. Волгоград

Защита состоится « 24 » декабря 2008 г. в 10¹⁵ часов на заседании диссертационного совета Д 212.080.01 при ГОУ ВПО «Казанский государственный технологический университет» по адресу: 420015, г. Казань, ул. К.Маркса, 68 (зал заседаний Ученого совета).

С диссертацией можно ознакомиться в фундаментальной библиотеке Казанского государственного технологического университета.

Автореферат разослан «24» ноябре 2008 г.

НАУЧНАЯ БИБЛИОТЕКА КГУ



0000439045

Ученый секретарь
диссертационного совета

Черезова

Черезова Е.Н.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Водорастворимые полимеры широко используются для регулирования устойчивости дисперсных систем. При этом полимеры в зависимости от молекулярных характеристик и вводимой дозы могут вызвать как снижение, так и повышение устойчивости коллоидной системы. Среди различных водорастворимых полимеров наиболее распространёнными, доступными, относительно недорогими, малотоксичными и высокоэффективными являются полиакриламид (ПАА) и его анионные и катионные производные. Благодаря этим особенностям (со)полимеры акриламида (АА) используются для интенсификации процесса флокуляции при очистке природных и сточных вод, концентрировании и обезвоживании минеральных суспензий, а также стабилизации минеральных суспензий при бурении скважин и в производстве бумаги, красок, пластмасс, а также для предотвращения образования нерастворимых осадков на поверхности химического и теплообменного оборудования.

Среди огромного многообразия минеральных суспензий в настоящее время большое применение находит суспензия карбоната кальция. Благодаря широкому распространению в природе, малой стоимости и доступности, карбонат кальция широко применяется в бумажной (в качестве отбеливателя и наполнителя) и пищевой (сахарное и содовое производство) промышленности, при производстве керамики, красок, стекла, продукции бытовой химии и в строительстве.

В связи с этим является актуальным использование (со)полимеров АА для интенсификации процессов флокуляции и стабилизации суспензий карбоната кальция.

Работа выполнена в соответствии с Программой развития приоритетных направлений науки в Республике Татарстан на 2000 – 2005 г.г. [Грант 09-9.7-97/2004(Ф)].

Цель и задачи работы. Основной целью работы является исследование закономерностей седиментации суспензий CaCO_3 под действием ПАА, анионных сополимеров АА с акрилатом натрия (АН) и катионных сополимеров АА с N-акриламидопропил-N,N,N-триметиламмонийхлоридом (АПТМАХ), направленное на установление наиболее эффективных путей управления процессами флокуляции и стабилизации.

В соответствии с поставленной целью необходимо было решить следующие задачи:

- получить образцы (со)полимеров АА с варьируемыми в широких пределах значениями молекулярной массы при неизменном химическом составе;
- изучить закономерности фазового разделения водных растворов сополимеров АА с АН под действием одно- и двухвалентных солей;

Автор выражает глубокую признательность доктору Хартану Х.-Г. и д.х.н., профессору Лобанову Ф.И. за консультации по работе.

— исследовать влияние молекулярных характеристик – концентрации, химического состава, молекулярной массы, природы (со)полимеров АА и размеров макромолекул в растворе на флокуляцию и стабилизацию суспензий CaCO_3 в воде и в водно-солевых средах;

— оценить влияние технологических факторов – порядка и времени ввода в суспензию (со)полимеров АА и их смесей, а также в сочетании с коагулянтом на флокуляцию суспензии CaCO_3 ;

— выявить влияние характеристик дисперсной системы (концентрации и размера частиц дисперсной фазы, содержание солей) на флокуляцию и стабилизацию суспензий CaCO_3 ;

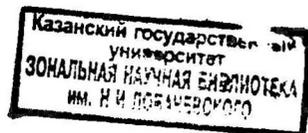
— сравнить флокулирующие и стабилизирующие свойства (со)полимеров АА с промышленными флокулянтами и стабилизаторами дисперсных систем на модельной и производственной суспензиях карбоната кальция.

Объекты и методы исследования. В работе использовались промышленные образцы Праестолов – ПАА и его анионные и катионные производные, а также (со)полимеры полученные деструкцией в лабораторных условиях.

Оценка флокулирующих и стабилизирующих свойств (со)полимеров АА проводилась на суспензиях CaCO_3 методом измерения скорости седиментации дисперсной фазы с помощью фотоседиментометра, торсионных весов и мерных цилиндров. Фракционирование по размеру частиц CaCO_3 осуществлялось при помощи вибросит VEB MLW (Германия). Кинетику деструкции и конформационных превращений макромолекул (со)полимеров АА контролировали вискозиметрическим методом. Значения ζ -потенциала определяли электрофоретическим методом. Адсорбцию полимеров на частицах суспензии CaCO_3 оценивали фотоколориметрическим методом.

Научная новизна работы. Впервые проведены систематические исследования кинетических закономерностей седиментации суспензий CaCO_3 , позволившие получить однозначную информацию о влиянии различных молекулярных характеристик ПАА, его анионных и катионных производных, их смесей и в сочетании с коагулянтом, а также характеристик дисперсной системы – концентрации и размера частиц дисперсной фазы и минерализации на флокуляцию и стабилизацию разбавленной и концентрированной суспензий. Изучены основные закономерности температурного фазового разделения водных растворов сополимеров АА с АН под действием одно- и двухвалентных солей. Установлена возможность стабилизации суспензии CaCO_3 как большими, так и малыми добавками (со)полимеров АА.

Практическая значимость работы. Установленные закономерности флокулирующего и стабилизирующего действия ПАА и его анионных и катионных производных в модельных и производственных суспензиях CaCO_3 могут использоваться для интенсификации процессов флокуляции и стабилизации, позволяют определять оптимальные условия применения флокулянтов и стабилизаторов, способствуют развитию теории флокуляции и стабилизации водорастворимыми полимерами и могут быть рекомендованы к использованию в учебных целях. Применение деструктурированных катионных сополимеров АА для



стабилизации концентрированных суспензий CaCO_3 позволяет существенно снизить расход полимеров (от 25 до 50 раз) по сравнению с реальным расходом стабилизаторов на производстве.

Личный вклад автора. Основная часть эксперимента, обработка полученных данных и их обсуждение выполнены лично автором или при его непосредственном участии.

Апробация работы. Результаты работы докладывались на следующих конференциях: научных конференциях студентов и аспирантов ЧГУ (Чебоксары, 2005 – 2007); XI и XII Международных конференциях студентов и аспирантов «Синтез, исследование свойств, модификация и переработка ВМС» (Казань, 2005, 2008); XVIII Менделеевском съезде по общей и прикладной химии (Москва, 2007); IV конференции молодых учёных «Современные проблемы науки о полимерах» (Санкт-Петербург, 2008); III Международной научно-технической конференции «Полимерные композиционные материалы и покрытия» (Ярославль, 2008), а также на отчётных научно-технических конференциях КГТУ (Казань, 2006 – 2008).

Публикации. По материалам диссертации опубликовано 7 статей (в том числе 4 статьи по перечню ВАК), 8 тезисов докладов.

Структура и объём диссертации. Диссертация изложена на 147 страницах машинописного текста и состоит из введения, трёх глав, списка публикаций по теме диссертации, выводов, списка цитируемой литературы, содержащего 62 наименования. Диссертация включает 13 таблиц и 76 рисунков.

В первой главе (литературный обзор) кратко рассмотрены общие представления о дисперсных системах и их агрегативной и седиментационной устойчивости и более подробно охарактеризовано влияние водорастворимых полимеров на седиментацию минеральных суспензий. Во второй главе (обсуждение результатов) изложены результаты собственных исследований автора. В третьей главе (экспериментальная часть) приведены характеристики исходных веществ, методики изучения кинетики седиментации суспензии и описаны методы анализа.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Получение ПАА и его анионных и катионных производных с различными молекулярными массами деструкцией высокомолекулярных полимеров. В зависимости от назначения, эффективными являются как высокомолекулярные (например, при использовании в качестве флокулянтов и загустителей), так и низкомолекулярные (со)полимеры АА (например, при использовании в качестве диспергаторов и стабилизаторов дисперсий). Однако на стадии синтеза не всегда реализуется возможность получения (со)полимеров с оптимальными значениями молекулярной массы (*ММ*) и поэтому они могут быть получены деструкцией высокомолекулярных (со)полимеров. В настоящей работе в результате деструкции высокомолекулярных образцов (под действием радикального деструктирующего агента – пероксосульфата калия) в 0,1%-ных растворах в воде при 50 °С получены образцы ПАА (Н) и его анионных (А) и катионных (К) производных с различными

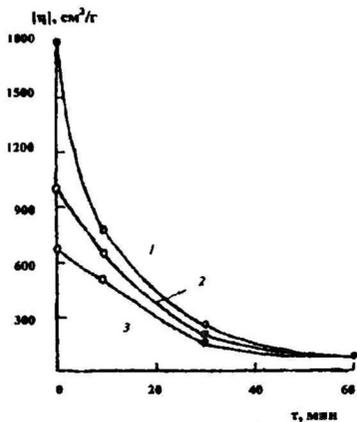


Рис. 1. Изменение характеристической вязкости $[\eta]$ сополимера А (1), ПАА (2) и сополимера К (3) от продолжительности деструкции τ .

$C_{\text{П}} = 0,1\%$; $[\text{ПК}]/[\text{Полимер}] = 0,8$;
 $T = 50^\circ\text{C}$.

ионогенных звеньев ($\alpha = 8-28$ мол.%) при различных температурах и концентрациях солей NaCl , MgCl_2 , CaCl_2 и FeSO_4 , результаты приведены в табл. 1. Согласно данным табл. 1, фазовое разделение растворов ПАА и сополимеров А под действием двухвалентных солей наблюдается в интервале их концентраций 0,25 – 3%. Причиной является уменьшение растворимости сополимеров А вследствие специфического связывания катионов Ca^{2+} , Mg^{2+} и Fe^{2+} полианионами сополимеров, которое разрушает гидратные оболочки макромолекул и способствует образованию внутри- и межмолекулярных солевых связей. Образовавшиеся сшивки между макромолекулами уменьшают растворимость сополимера и вызывают его осаждение. В случае NaCl возможность образования межмолекулярных сшивок исключалась и вследствие меньшей дегидратирующей способности NaCl по сравнению с двухвалентными солями ухудшение растворяющей способности среды по отношению к макромолекулам сополимера А наблюдается только при высоких концентрациях NaCl (3–10%), когда фиксировалось фазовое расслоение. Данные табл. 1 позволяют также отметить уменьшение значений температуры фазового разделения ($T_{\text{ФР}}$) по мере обогащения сополимера АА с АН ионогенными звеньями. Эта зависимость вызвана увеличением концентрации солевых мостиков между акрилат-анионами различных макромолекул, что приводит к осаждению сополимеров.

значениями MM и неизменным химическим составом, которые были использованы для изучения влияния MM на флокулирующее и стабилизирующее действие исследуемых (со)полимеров.

Под действием ПК деструкция сополимера А в течение 1 часа приводит к снижению $[\eta]$, а значит и MM , более чем на порядок (кривая 1), для ПАА (кривая 2) в 12,5 раз, а для сополимера К (кривая 3) в 8 раз (см. рис.1).

Фазовое разделение в водных растворах сополимеров. Как известно, получение и применение водорастворимых полимеров часто проводится в средах, содержащих солевые включения и добавки, которые способны оказывать влияние на конформационное состояние и устойчивость макромолекул в растворах, а также на свойства полимеров. Фазовое разделение в растворах сополимеров А оценивали для образцов с различным содержанием

Таблица 1. Температура фазового разделения растворов (со)полимеров в присутствии солей

Образец	Содержание ионогенных звеньев, мол. %	Температура фазового разделения $T_{ф.р.}, ^\circ\text{C}$												
		[NaCl], %			[CaCl ₂], %			[MgCl ₂], %			[FeSO ₄], %			
		3	5	10	0,25	1	3	0,25	1	3	0,25	1	3	
Н-1	0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	71	61	74
А-2	7	-	-	-	76	65	78	-	-	-	56	52	60	
А-3	11	75	66	78	56	51	60	80	69	85	48	45	49	
А-1	20	59	54	60	50	43	58	66	61	72	-	-	-	
А-4	28	48	41	51	-	-	-	52	45	53	-	-	-	

Из табл. 1 видно снижение значений $T_{ф.р.}$ в последовательности $\text{Mg}^{2+} > \text{Ca}^{2+} > \text{Fe}^{2+}$. Полученные данные обусловлены увеличением степени связывания катионов полиакрилат-анионами в ряду $\text{Mg}^{2+} < \text{Ca}^{2+} < \text{Fe}^{2+}$. Увеличение противоионного связывания вызывает образование межмолекулярных сшивок (за счёт солевых связей), что уменьшает растворимость сополимера и приводит к его осаждению, которое фиксируется по снижению значений $T_{ф.р.}$

Влияние молекулярных характеристик (со)полимера на флокуляцию разбавленной суспензии CaCO_3 . В настоящей работе оценено влияние на флокуляцию 1%-ной суспензии CaCO_3 концентрации, ММ, химического состава и конформационного состояния макромолекул в растворах ПАА и его анионных и катионных производных.

Влияние концентрации дисперсной фазы C_D на седиментацию суспензии CaCO_3 в отсутствие (со)полимера оценивали в интервале 0,25 – 5% и 40 – 60%. С увеличением C_D уменьшается скорость осаждения суспензии. Это вызвано увеличением электростатических отталкиваний между отрицательно заряженными частицами CaCO_3 (ζ -потенциал –20 мВ), а также усилением эффекта стеснённого осаждения частиц.

Флокулирующий эффект (со)полимера рассчитывали по формуле: $D = V - V_0/V_0$, где V и V_0 – соответственно скорость седиментации суспензии с добавкой флокулянта и без него. Увеличение значений D свидетельствует о повышении флокулирующей активности полимерной добавки, а снижение D – о её стабилизирующем действии.

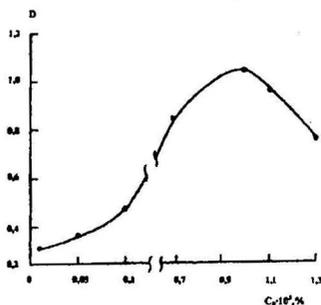


Рис. 2. Зависимость D от $C_{п}$ сополимера А.

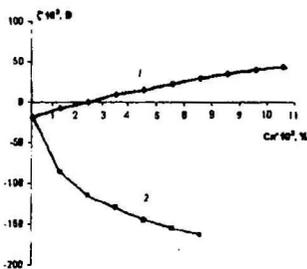


Рис. 3. Зависимость ζ -потенциала частиц CaCO_3 от C_{Π} образцов К(1) и А(2).

Полученная зависимость $D=f(C_{\Pi})$ является кривой с максимумом при $C_{\Pi}=1 \cdot 10^{-3}\%$ (см. рис. 2). Аналогичные по характеру зависимости $D=f(C_{\Pi})$ наблюдались для образца Н и сополимеров К. Первоначальное добавление сополимера увеличивает D вследствие усиления адсорбции макромолекул на поверхности частиц суспензии (подтверждено по данным электрофоретической подвижности частиц [см. рис. 3]) и образования макромолекулярных мостиков между частицами, что способствует увеличению размеров флоккул и ускорению их осаждения. Основной причиной адсорбции для сополимера К является нейтрализация зарядов, а для сополимера А – образование Н-связей между амидными группами макромолекул и карбонатными группами CaCO_3 , а также комплексообразование между карбонильными группами макромолекул и кальцием. В области максимума зависимости $D=f(C_{\Pi})$ поверхность частиц суспензии насыщается полимером. При дальнейшем увеличении C_{Π} значения D уменьшаются в результате усиления стерических затруднений подвижности частиц. Этому способствует заполнение флокулянтном адсорбционного слоя за счёт многоточечной адсорбции макромолекул на поверхности частиц CaCO_3 . Образующаяся вокруг частиц оболочка из адсорбированных сегментов макромолекул создаёт стерические ограничения подвижности частиц.

Выявлено влияние на флокуляцию суспензии CaCO_3 MM (со)полимеров (судили по значениям $[\eta]$ т.к., согласно уравнению Марка-Хаувинка-Куна, $[\eta] \sim MM$). Опыты проводили на образцах с различными значениями $[\eta]$ для образца Н (от 500 до 1000 $\text{см}^3/\text{г}$), для сополимеров А (от 700 до 1800 $\text{см}^3/\text{г}$), а для сополимеров К (от 300 до 690 $\text{см}^3/\text{г}$). Для исключения возможности влияния на флокуляцию состава макромолекул исследуемые образцы (со)полимеров имели одинаковое содержание ионогенных звеньев ($\alpha=20$ мол.%). С увеличением $[\eta]$ значения D возрастали для всех (со)полимеров. Это следствие увеличения эффективных размеров макромолекулярных клубков $(\bar{r}^2)^{1/2}$ и вероятности мостикообразования между частицами суспензии, которое увеличивало размеры флоккул и ускоряло их осаждение.

Влияние химического состава сополимеров оценивали на образцах сополимеров А с содержанием ионогенных звеньев α от 8 до 28 мол.% и сополимеров К с α от 9 до 33 мол.%. Исследуемые образцы сополимеров А и К характеризовались близкими значениями $[\eta]$ ($\sim 1500 \text{ см}^3/\text{г}$ для сополимеров А и $\sim 700 \text{ см}^3/\text{г}$ для сополимеров К), что исключало влияние на флокуляцию MM сополимеров. Зависимости $D=f(\alpha)$ и $(\eta_{\text{пр}}/C_{\Pi})=f(\alpha)$ (при $C_{\Pi}=\text{const}$) являются экстремальными (максимум при $\alpha=20$ мол.%), как для сополимеров А, так и для сополимеров К. Зависимость $D=f(\alpha)$ обусловлена симбатным изменением $(\bar{r}^2)^{1/2}$ от α . Можно полагать, что максимальные значения D и $(\eta_{\text{пр}}/C_{\Pi})$ в области $\alpha=20$ мол.% для обоих сополимеров связаны с реализацией оптимального соотношения между плотностью

зарядов и гибкостью цепей, способствующих максимальным значениям $(\bar{r}^2)^{1/2}$. При этом частицы суспензии связываются макромолекулярными мостиками в крупные агрегаты и ускоряется их седиментация.

Нами также было проведено сравнение флокулирующей активности на суспензии CaCO_3 (со)полимеров с близкими значениями $[\eta]$ ($\sim 700 \text{ см}^3/\text{г}$) и одинаковыми значениями химического состава ($\alpha=20 \text{ мол.}\%$). Показано увеличение флокулирующего эффекта D в последовательности $\text{H} > \text{A} > \text{K}$. Основной причиной этому являлось увеличение $(\bar{r}^2)^{1/2}$ и вероятности мостикообразования между частицами суспензии.

Влияние смесей анионных и катионных сополимеров АА на флокуляцию разбавленной суспензии CaCO_3 . Для интенсификации процесса флокуляции используются как индивидуальные флокулянты, так и смеси анионных и катионных флокулянтов. Применение смесей флокулянтов по сравнению с индивидуальными флокулянтами обеспечивает более эффективную флокуляцию суспензий каолина и охры, но не изучено на суспензиях CaCO_3 .

Влияние на флокулирующий эффект равных порций анионного и катионного флокулянтов в зависимости от способа (одновременно и последовательно), порядка (А+К и К+А) и времени дозирования флокулянтов показано на рис. 4. Видно, что зависимость $D=f(\tau)$ имеет экстремальный характер, как при порядке ввода (А+К), так и при обратном порядке ввода (К+А). Сравнение данных рис. 4 при $\tau=\text{const}$ свидетельствует о большем флокулирующем эффекте при первоначальном дозировании К по сравнению с первоначальным дозированием А. Согласно данным рис. 4, при одновременном дозировании смеси флокулянтов А и К наблюдаются меньшие значения D по сравнению с последовательным вводом флокулянтов. С целью пояснения полученных данных проведены измерения $(\eta_{\text{уд}}/C_{\text{П}})$ при $C_{\text{П}}=\text{const}$ для смесей флокулянтов А и К в воде и установлено, что характер зависимости $\eta_{\text{уд}}/C_{\text{П}}=f(\tau)$ аналогичен зависимости $D=f(\tau)$.

Отмеченные при одновременном дозировании смеси флокулянтов меньшие значения D по сравнению с последовательным дозированием флокулянтов соответствуют меньшим значениям $\eta_{\text{уд}}/C_{\text{П}}$, а значит и меньшим значениям $(\bar{r}^2)^{1/2}$ по причине образования интерполимерных комплексов за счёт нейтрализации зарядов анионного и катионного флокулянтов. При введении в суспензию первого флокулянта электростатические отталкивания одноимённых зарядов вдоль цепей разворачивают макромолекулярные клубки и увеличивают $(\bar{r}^2)^{1/2}$. Поэтому при последовательном добавлении флокулянтов значения D выше по сравнению с D для одновременного добавления флокулянтов. При порядке ввода компонентов (К+А)

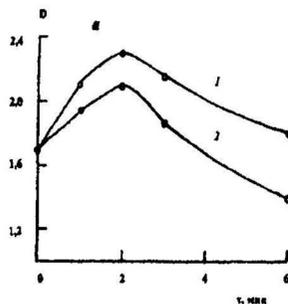


Рис. 4. Зависимость D от времени τ ввода в суспензию второго сополимера.
 $[A]=[K]=1 \cdot 10^{-4} \text{ масс.}\%$
 Способ добавки: 1 – К+А, 2 – А+К.

значения $(\bar{r}^2)^{1/2}$ выше, чем при порядке ввода (А+К). Большие значения $(\bar{r}^2)^{1/2}$ обеспечивают связывание макромолекулярными мостиками большее число частиц суспензии, что повышает скорость седиментации и увеличивает значения D . Максимальные значения D соответствуют наибольшим значениям $\eta_{уд}/C_{П}$, а значит и $(\bar{r}^2)^{1/2}$. Найден оптимальный режим дозировки второго флокулянта в суспензию – через 2 мин после ввода первого флокулянта, который использовался в последующих опытах.

Влияние добавок NaCl и CaCl₂ на седиментацию суспензии оценивали при различных концентрациях $C_{П}$ анионного и катионного флокулянтов. При добавлении NaCl показано снижение значений D для обоих флокулянтов, что вызвано уменьшением значений $(\bar{r}^2)^{1/2}$ и возможности образования полимерных мостиков между частицами CaCO₃, что уменьшает размеры флокул и значения D . Об уменьшении $(\bar{r}^2)^{1/2}$ для сополимеров А и К с увеличением концентрации солей косвенно судили по значениям $\eta_{уд}/C_{П}$ при $C_{П} = \text{const}$. Увеличение концентрации солей увеличивает ионную силу растворов, которая вызывает экранирование отрицательно заряженных звеньев сополимера А противоионами (Na⁺ и Ca²⁺) и положительно заряженных звеньев сополимера К противоионами Cl⁻. Как следствие этого, ослабляются электростатические отталкивания между одноимёнными зарядами вдоль цепей сополимеров А и К и уменьшаются значения $(\bar{r}^2)^{1/2}$. В отличие от NaCl, добавки CaCl₂ увеличивают D для сополимеров А и К. Это следствие образования межмолекулярных сшивок за счёт координационных связей (донором являются группы NH₂ и C=O сополимеров А и К, а акцептором – ион Ca²⁺) или ионной связи (между ионом Ca²⁺ и группировкой COO⁻ сополимера А). Это увеличивает размеры макромолекулярных клубков в растворе и возможность образования полимерных мостиков между частицами CaCO₃. Очевидно увеличение $(\bar{r}^2)^{1/2}$ за счёт образования межмолекулярных сшивок превалировало над снижением $(\bar{r}^2)^{1/2}$ за счёт увеличения ионной силы растворов и являлось причиной увеличения D при добавлении CaCl₂.

Влияние ПАА и его анионных и катионных производных в сочетании с коагулянтом сульфатом алюминия на флокуляцию разбавленной суспензии CaCO₃. В настоящей работе также проведена сопоставительная оценка эффективности осветления 1%-ной суспензии CaCO₃ под действием флокулянтов (Ф) – образцов Н, А и К, а также коагулянтов (КГ) – сульфата алюминия (СА) и гидроксохлорида алюминия.

Эффективность осветления суспензии повышается с увеличением концентрации коагулянтов. При добавлении в суспензию коагулянтов образуются нерастворимые в воде положительно заряженные частицы гидроксида алюминия, адсорбция которых на отрицательно заряженных частицах CaCO₃ за счёт нейтрализации заряда приводит к образованию крупных агрегатов и последующему их осаждению. Сопоставление данных, проведённое для фиксированных концентраций Al₂O₃ в коагулянтах, показывает большую эффективность осветления суспензии под действием СА (использовался в последующих опытах) по сравнению с гидроксохлоридом алюминия.

С увеличением C_{Π} для всех флокулянтов (при различных способах ввода: Ф+КГ, КГ+Ф и одновременно КГ с Ф) повышается скорость осаждения суспензии и увеличивается D . Это следствие увеличения количества полимерных мостиков, наведённых за счёт адсорбции макромолекул между частицами CaCO_3 и агрегатами CaCO_3 с гидроксидом алюминия. В результате возрастают размеры флокул и усиливается их осаждение. Сопоставление данных при $C_{\Pi}=\text{const}$ показывает, что во всех способах ввода в суспензию КГ и Ф значения D усиливаются в последовательности: $K < H < A$. Это вызвано увеличением $MM(\text{co})$ полимеров и $(\bar{r}^2)^{1/2}$ макромолекул в растворе, которое повышает вероятность охвата полимерными мостиками большего числа частиц суспензии, увеличивает размеры образующихся флокул и их осаждение.

Необходимо также отметить, что при раздельном вводе КГ и Ф значения D выше по сравнению с одновременным вводом КГ и Ф. Сопоставление данных при $C_{\Pi}=\text{const}$ показывает увеличение D при начальном вводе КГ по сравнению с начальным вводом Ф. Можно полагать, что при первоначальном введении КГ обеспечивается полнота его гидролиза с образованием положительно заряженных коллоидных частиц, которые нейтрализуют отрицательно заряженные частицы CaCO_3 , что интенсифицирует осаждение частиц.

Нами также было установлено, что наибольшие значения D достигаются при введении Ф после КГ через 1 мин, когда полностью завершился гидролиз КГ. Поэтому в последующих опытах использовался указанный режим ввода компонентов (КГ+Ф) в суспензию.

С целью интенсификации процесса осветления 1%-ной суспензии CaCO_3 при совместном применении Ф и КГ исследовалась зависимость D и адсорбции Γ от MM ($[\eta]=50-1800 \text{ см}^3/\text{г}$) и химического состава ($\alpha=8-28 \text{ мол.}\%$) сополимера А.

С увеличением $[\eta]$ значения D и Γ симбатно возрастают. Это обусловлено увеличением значений $(\bar{r}^2)^{1/2}$ [судили по значениям $\eta_{\text{уд}}/C_{\Pi}$] и вероятности мостикообразования между частицами CaCO_3 , что укрупняет размеры флокул и ускоряет их седиментацию. Зависимости D и Γ от содержания звеньев АН в сополимере А являются экстремальными (см. рис. 5). При этом максимум реализуется при $\alpha=20 \text{ мол.}\%$, когда достигается оптимальное соотношение между плотностью зарядов макромолекулы и её гибкостью и в результате обеспечиваются наибольшие значения $(\bar{r}^2)^{1/2}$. Следствием этого является охват полимерными мостиками большого числа частиц суспензии, что ускорило её седиментацию.

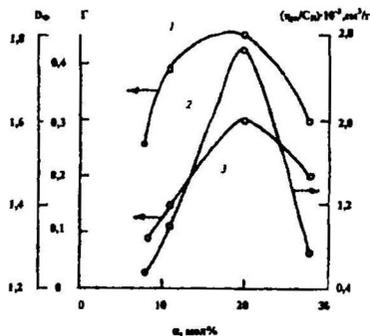


Рис. 5. Зависимость D (1), $\eta_{\text{уд}}/C_{\Pi}$ (в воде) (2) и Γ (3) от α в сополимере А.
 $C_{\Pi} = 5 \cdot 10^{-4}\%$ (1, 2, 3);
 $C_{\text{K}} = 4 \cdot 10^{-4}\%$ (1).

Способ ввода: КГ-Ф через 1 мин.

Влияние ПАА и его анионных и катионных производных на стабилизацию разбавленной и концентрированной суспензий CaCO_3 . В настоящей работе нами также оценена эффективность стабилизации разбавленной и концентрированной суспензий CaCO_3 катионными сополимерами в зависимости от их концентрации, MM и химического состава, в присутствии солей (NaCl и CaCl_2), а также от размера частиц дисперсной фазы и в сравнении с анионным сополимером, промышленным стабилизатором Полистабиль и катионными полимерами фирмы SNF.

Устойчивость 1%-ной суспензии CaCO_3 оценивали в интервале $C_{II}=(0,0015-1,06)\cdot 10^{-2}\%$ для сополимера К, а устойчивость 60%-ной суспензии CaCO_3 – в интервале $(0,1-5)\cdot 10^{-3}\%$ для сополимера А, и в интервале $(0,03-60)\cdot 10^{-3}\%$ для сополимера К.

Было обнаружено, что с увеличением α у сополимера К от 20 до 30 мол.% (при неизменных значениях MM) значения D возрастали. Можно полагать, что это следствие увеличения эффективности нейтрализации зарядов частиц CaCO_3 поликатионами, которое увеличивает адсорбцию макромолекул на частицах и их агрегацию.

Влияние содержания ионогенных звеньев АН у сополимера А на седиментацию 60%-ной суспензии оценивали в интервале α от 9 до 55 мол.% на образцах с близкими значениями $[\eta]$ (~ 300 см³/г). Величина D уменьшалась с увеличением значений α и эта закономерность соблюдалась при различных значениях C_{II} . Очевидно, повышение заряженности макромолекул сополимера, адсорбированного на частицах CaCO_3 , усиливало электростатические эффекты отталкивания одноименно заряженных частиц CaCO_3 с адсорбированным сополимером и повышало стабильность суспензии.

Рассмотрим зависимость седиментационной устойчивости 1%-ной суспензии CaCO_3 от MM сополимера К. Для образцов сополимера К с одинаковым химическим составом ($\alpha=20$ мол.%) с увеличением $[\eta]$ от 40 до 400 см³/г значения D уменьшаются. По-видимому, это обусловлено увеличением вязкости дисперсионной среды, которая повышает устойчивость дисперсной системы.

В случае концентрированной суспензии CaCO_3 влияние MM сополимеров К на значения D оценивали на образцах со значениями $[\eta]$ в пределах 179–690 см³/г и неизменным химическим составом макромолекул. В области малых концентраций сополимера $(0,05-0,2)\cdot 10^{-3}\%$ параметр D возрастает с увеличением $[\eta]$. Увеличение MM способствует охвату макромолекулярными мостиками большего числа частиц CaCO_3 , это увеличивает размеры флокул из частиц CaCO_3 и полимера и вызывает их осаждение. В области больших концентраций сополимера $C_{II}=(6,3-60)\cdot 10^{-3}\%$ величина $[\eta]$ практически не влияет на D , то есть во всех случаях наблюдается стабилизация суспензии CaCO_3 .

Нами также было оценено влияние добавок NaCl и CaCl_2 в присутствии сополимера К на седиментационную устойчивость разбавленной и концентрированной суспензий CaCO_3 . При добавлении NaCl и CaCl_2 значения D уменьшаются. Добавление электролитов в суспензию вызывает сжатие двойного электрического слоя у поверхности частиц CaCO_3 , вследствие чего они сближаются

на расстояние, при котором усиливались силы притяжения Ван-дер-Ваальса. Это способствует агрегации частиц и уменьшает их седиментационную устойчивость. При добавлении CaCl_2 и увеличении её концентрации значения D возрастают. Это следствие гидролиза CaCl_2 в водных растворах с образованием малорастворимых в воде гидроксидов. Положительно заряженные гидроксокомплексы нейтрализуют отрицательно заряженные частицы CaCO_3 , которые объединяются и осаждаются. В присутствии полимера образование сложных мостиков типа «частица – макроион – Ca^{2+} – макроион – частица» приводит к агрегации флоккул и их осаждению. В отличие от ионов Ca^{2+} ионы Na^+ не образуют таких сложных мостиков и в их присутствии образуются меньшие по размеру агрегаты из частиц и макромолекул и поэтому значения D являются меньшими, чем в присутствии CaCl_2 . Кроме того, при добавлении NaCl происходит экранирование противоионами Cl^- акрилат-анионов макромолекул катионного сополимера. В результате уменьшается размер макромолекулярных клубков и вероятность образования мостиков между частицами. Это снижает размеры агрегатов и уменьшает значения D .

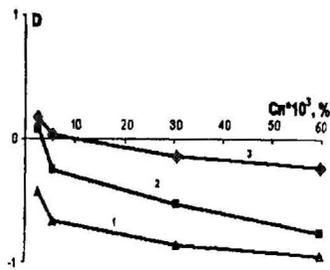


Рис. 6. Зависимость D от C_{II} сополимера К в отсутствие (2) и в присутствии 0,5 М NaCl (1) и 0,5 М CaCl_2 (3). $C_D=60\%$.

Одним из факторов, способных влиять на седиментацию минеральных суспензий, является размер частиц дисперсной фазы. Для выяснения влияния размера частиц CaCO_3 на седиментацию суспензии определяли её скорость в отсутствие и в присутствии сополимеров А и К и находили флокулирующий эффект D . С уменьшением размера частиц суспензии значения D уменьшались. Очевидно это следствие увеличения площади поверхности частиц CaCO_3 и вероятности адсорбции на ней макромолекул сополимера, а следовательно и её заряженности, которая усиливала электростатический эффект отталкивания частиц с адсорбированным на её поверхности полимером, что стабилизировало суспензию, то есть уменьшало D .

В работе также было проведено сравнение стабилизирующего эффекта катионных сополимеров с промышленным стабилизатором дисперсных систем — Полистабилем С140, а также катионными полимерами других классов — FL28P3 (поли-2-оксипропилдиметиламмонийхлорид) и FL45C (полидиаллилдиметиламмонийхлорид) фирмы SNF Floedger (Франция). Опыты проводили в 1%-ной суспензии CaCO_3 при $C_{II} = 5\%$.

Значения скорости седиментации уменьшаются в последовательности Полистабиль С140 > FL28P3 > FL45C > сополимер К. Как видно, среди использованных полимеров наибольшей стабилизирующей активностью обладают добавки FL45C. Поэтому было сопоставлено влияние на стабилизацию суспензии CaCO_3 добавок FL45C с использованными в настоящей работе катионными и анионными сополимерами.

Практически полная седиментационная устойчивость суспензии CaCO_3 достигается при малых добавках сополимера К различного состава. В случае сополимера А и образца Н седиментационная устойчивость суспензии обеспечивается при больших значениях $C_{\text{П}}$ по сравнению с образцом К и возрастает с увеличением $C_{\text{П}}$. Показано, что образцы сополимера К характеризуются большей эффективностью стабилизации суспензии CaCO_3 по сравнению с FL45C (полная седиментационная устойчивость обеспечивается значительно большими значениями $C_{\text{П}}$ для FL45C).

Влияние анионных и катионных сополимеров АА на стабилизацию производственной 40%-ной суспензии CaCO_3 . Исследования проводили в суспензии CaCO_3 производства ОМУА (Франция) с размером частиц $\bar{d}=0,0008$ мм.

Исходная суспензия без добавок полимера после 15 часового отстаивания осветляется на ~28 %, т.е. является не устойчивой. Для придания устойчивости суспензии оценивали действие добавок катионного сополимера. Стабилизация суспензии CaCO_3 наблюдалась в области как малых ($C_{\text{П}} = 0,003-0,06\%$), так и больших концентраций ($C_{\text{П}}=0,3-1,0\%$) сополимера К. В области больших концентраций сополимера ($C_{\text{П}}=0,3-1,0\%$) было оценено влияние ионной силы растворов (при добавлении NaCl) на устойчивость суспензии CaCO_3 . При добавлении NaCl степень осветления суспензии уменьшается при всех исследованных значениях $C_{\text{П}}$.

Нами также было определено влияние на стабилизацию суспензии CaCO_3 значений MM ($[\eta]=26-690$ см³/г) сополимера К в широкой области $C_{\text{П}}$ с использованием образцов сополимеров, имеющих одинаковый химический состав ($\alpha=20$ мол.%).

В области малых значений $C_{\text{П}}$ (0,003–0,06%) степень осветления суспензии возрастает с увеличением MM полимеров, сравнение данных проведено при $C_{\text{П}} = \text{const}$. Увеличение MM полимера способствовало охвату полимерными мостиками большего числа частиц CaCO_3 , увеличивало размер образующихся агрегатов и их седиментацию.

В области больших концентраций ($C_{\text{П}} = 0,3-0,5\%$) влияние MM полимера на седиментацию изменяется. При уменьшении значений MM , а значит и $[\eta]$, увеличивается степень осветления суспензии, когда стабилизация меняется на флокуляцию. Очевидно, эти изменения являются следствием уменьшения степени покрытия поверхности частиц CaCO_3 макромолекулами малого размера, что снижает степень заряженности частиц и электростатические отталкивания между ними, что способствует снижению седиментационной устойчивости суспензии.

Проведено сравнение влияния анионного и катионного сополимеров на стабилизацию 40%-ной суспензии CaCO_3 . Добавки анионного сополимера вызывают флокуляцию, а катионного сополимера – стабилизацию седиментационной устойчивости суспензии. Увеличение степени осветления суспензии при замене катионного на анионный сополимер (сравнение при $C_{\text{П}}=\text{const}$) является следствием большей MM у сополимера А по сравнению с сополимером К. Увеличение MM полимера способствует охвату макромолекулярными мостиками

большого числа частиц CaCO_3 , увеличивает размеры флокул из частиц CaCO_3 и полимера и вызывает их осаждение.

С уменьшением $C_{\text{П}}$ катионного и анионного сополимеров (см. рис. 7) степень осветления суспензии уменьшается. Из рис. 7 также следует, что в широкой области значений $C_{\text{П}}$ низкомолекулярные образцы катионного сополимера обладают лучшей стабилизирующей способностью по отношению к суспензии CaCO_3 по сравнению с анионным сополимером. Установлено, что применение деструктурированных катионных сополимеров для стабилизации концентрированных суспензий CaCO_3 позволяет существенно снизить расход полимеров (от 25 до 50 раз) по сравнению с реальным расходом стабилизаторов на производстве.

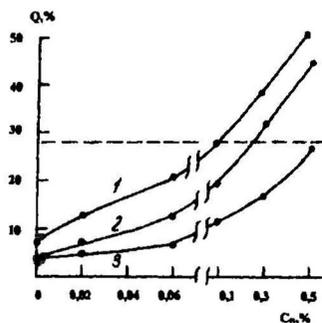


Рис.7. Зависимость степени осветления Q суспензии CaCO_3 от $C_{\text{П}}$ образца К(2,3) и А(1). $[\eta]$ ($\text{см}^3/\text{г}$): 1 – 1910, 2 – 300, 3 – 26.

В результате проведённых исследований выявлены особенности и закономерности флокуляции и стабилизации суспензий CaCO_3 под действием неионного, анионного и катионного Праестола, их смесей и в сочетании с коагулянтом. Показано, что изменения характеристик полимеров, коагулянта и суспензии, а также технологических факторов позволяют эффективно управлять процессами флокуляции и стабилизации суспензий CaCO_3 и определять наиболее эффективные условия применения полимеров. Результаты изучения флокуляции суспензий CaCO_3 могут быть использованы для очистки промышленных сточных вод, концентрирования и обезвоживания суспензий, а результаты изучения стабилизации суспензий CaCO_3 – для предотвращения образования нерастворимых осадков на поверхности химического и теплообменного оборудования, а также в производстве бумаги, красок, пластмасс и керамики. На основании изучения модельных и производственных высококонцентрированных суспензий CaCO_3 установлено, что уменьшение MM катионного Праестола повышает эффективность стабилизации суспензий при одновременном снижении расхода полимера, что обуславливает экономическую целесообразность замены на производстве стабилизатора на низкомолекулярный катионный Праестол. Установленные закономерности флокулирующего и стабилизирующего действия неионного, анионного и катионного Праестола на суспензиях CaCO_3 несомненно способствуют развитию теоретических представлений о влиянии водорастворимых полимеров на седиментационную устойчивость дисперсных систем.

ВЫВОДЫ

1. Установлена возможность интенсификации процессов флокуляции и стабилизации модельных и производственных суспензий CaCO_3 под действием ПАА и его анионных и катионных производных, их смесей и в присутствии коагулянта, путём направленного изменения характеристик полимеров, коагулянта и суспензии, а также технологических факторов.
2. Радикальной деструкцией высокомолекулярных (со)полимеров в растворе получены образцы ПАА и его анионных и катионных производных с варьируемыми в широких пределах значениями молекулярной массы и неизменным химическим составом.
3. Установлено, что в интервале 20 – 100 °С анионные сополимеры устойчивы к фазовому разделению при концентрациях 3 – 10% NaCl , 0,25 – 3% CaCl_2 и MgCl_2 и неустойчивы при 0,25 – 3%-ных добавках FeSO_4 . Температура фазового разделения снижается с увеличением содержания ионогенных звеньев в сополимере и в ряду $\text{Mg}^{2+} > \text{Ca}^{2+} > \text{Fe}^{2+}$.
4. Показано экстремальное изменение флокулирующего эффекта от концентрации (максимум при $C_{\text{П}}=1 \cdot 10^{-3}\%$) сополимеров и с увеличением содержания ионогенных звеньев в их составе. Выявлен симбатный характер зависимости флокулирующего эффекта и приведённой вязкости (при $C_{\text{П}}=\text{const}$) от характеристической вязкости, состава сополимера и в ряду ПАА > анионный сополимер > катионный сополимер. Флокулирующий эффект усиливается при добавлении NaCl (CaCl_2) и в последовательности: $\text{NaCl} < \text{CaCl}_2$. Получены зависимости флокулирующего эффекта, адсорбции и молекулярной массы анионных сополимеров от химического состава и конформации макромолекул.
5. Обнаружено, что флокулирующий эффект смеси анионных (А) и катионных (К) сополимеров усиливается с увеличением доли А в смеси, концентрации А, К и (А+К), при замене порядка ввода (А+К) на (К+А), а также от одновременного к последовательному вводу компонентов смеси.
6. Установлено усиление седиментации суспензии CaCO_3 с уменьшением концентрации дисперсной фазы и увеличением концентрации коагулянтов и флокулянтов, в последовательности для коагулянтов: гидроксохлорид алюминия < сульфат алюминия и для флокулянтов: катионный сополимер < ПАА < анионный сополимер, а также при замене одновременного на последовательный ввод коагулянта и флокулянта и от порядка ввода (Ф+КГ) к порядку (КГ+Ф).
7. Установлено повышение стабилизации разбавленных суспензий CaCO_3 с уменьшением размера частиц CaCO_3 , содержания ионогенных звеньев в сополимерах и увеличением молекулярной массы флокулянтов. В концентрированных суспензиях стабилизация возрастает с увеличением содержания ионогенных звеньев в сополимерах и при уменьшении молекулярной массы флокулянтов.
8. Выявлено, что замена промышленного стабилизатора концентрированной суспензии CaCO_3 на деструктированный катионный сополимер позволяет сократить расход стабилизатора в 25 – 50 раз.

ПУБЛИКАЦИИ В ИЗДАНИЯХ РЕКОМЕНДОВАННЫХ ВАК ДЛЯ РАЗМЕЩЕНИЯ МАТЕРИАЛОВ КАНДИДАТСКИХ ДИССЕРТАЦИЙ:

1. Куренков, В.Ф. Фазовое разделение в водных растворах бинарных сополимеров акриламида с 2-акриламидо-2-метилпропансульфонатом натрия и акрилатом натрия / В.Ф. Куренков, И.Н. Надеждин, О.А. Антонович, Ф.И. Лобанов // Журнал прикладной химии. – 2004. – Т.77. – №5. – С.809-813.
2. Куренков, В.Ф. Седиментационная устойчивость суспензии карбоната кальция в присутствии катионных Праестолов / В.Ф. Куренков, И.Н. Надеждин, А.В. Куренков, Х.Г. Хартан, Ф.И. Лобанов // Химическая технология. – 2006. – Т.7 – №5. – С.12-16.
3. Куренков, В.Ф. Влияние катионных Праестолов на седиментацию концентрированных суспензий карбоната кальция / В.Ф. Куренков, И.Н. Надеждин, А.В. Куренков, Х.Г. Хартан, Ф.И. Лобанов // Журнал прикладной химии. – 2007. – Т.80. – №5. – С.827-831.
4. Куренков, В.Ф. Влияние анионного Праестола на устойчивость концентрированной суспензии карбоната кальция / В.Ф. Куренков, И.Н. Надеждин, Х.Г. Хартан, Ф.И. Лобанов // Химическая технология. – 2008. – Т.9. – №2. – С.53-58.

НАУЧНЫЕ СТАТЬИ И МАТЕРИАЛЫ КОНФЕРЕНЦИЙ:

5. Куренков, В.Ф. Устойчивость к фазовому разделению сополимеров N-винилпирролидона с натриевой солью 2-акриламидо-2-метилпропансульфонокислоты в водно-солевых растворах / В.Ф. Куренков, Т.А. Желонкина, И.Н. Надеждин, Х.Г. Хартан, Ф.И. Лобанов // Бутлеровские сообщения. – 2005. – Т.6. – №1. – С.33-36.
6. Куренков, В.Ф. Регулирование устойчивости концентрированной суспензии карбоната кальция катионным Праестолом / В.Ф. Куренков, И.Н. Надеждин, Х.Г. Хартан, Ф.И. Лобанов // Энциклопедия инженера химика. – 2008. – №8. – С.30-34.
7. Куренков, В.Ф. Флокуляция разбавленной суспензии карбоната кальция под действием анионного и катионного Праестола / В.Ф. Куренков, И.Н. Надеждин, Х.Г. Хартан, Ф.И. Лобанов // Энциклопедия инженера химика. – 2008. – №11. – С.24-28.
8. Надеждин, И.Н. Очистка речной воды алюмосиликатным коагулянтном совместно с полиакриламидными флокулянтами / И.Н. Надеждин, В.Ф. Куренков // Труды научной конференции студентов и аспирантов, ЧГУ, 2005. – С.244-245.
9. Надеждин, И.Н. Фазовое разделение в водных растворах сополимеров N-винилпирролидона с натриевой солью 2-акриламидо-2-метилпропансульфонокислоты / И.Н. Надеждин, В.Ф. Куренков // Материалы XI Международной конференции студентов и аспирантов «Синтез, исследование свойств, модификация и переработка ВМС», Казань, 2005. – С.81.
10. Надеждин, И.Н. Влияние катионных Праестолов на седиментационную устойчивость суспензии карбоната кальция / И.Н. Надеждин, В.Ф. Куренков // Труды научной конференции студентов и аспирантов, ЧГУ, 2006. – С.253-254.

11. Надеждин, И.Н. Влияние анионного Праестола на устойчивость концентрированной суспензии карбоната кальция / И.Н.Надеждин, В.Ф.Куренков // Сборник научных трудов молодых ученых и специалистов, Чебоксары, 2007. – С.204-205.
12. Надеждин, И.Н. Сополимеры акриламида с акрилатом натрия – регуляторы устойчивости суспензии карбоната кальция / И.Н.Надеждин, В.Ф.Куренков, Х.Г.Хартан, Ф.И.Лобанов // Тезисы докладов XVIII Менделеевского съезда по общей и прикладной химии, Москва, 23-28 сентября 2007. – С.357.
13. Надеждин, И.Н. Катионные Праестола – регуляторы устойчивости суспензии карбоната кальция / И.Н.Надеждин, А.Р.Садыков, В.Ф.Куренков // Тезисы докладов IV конференции молодых ученых «Современные проблемы науки о полимерах», Санкт-Петербург, 15-17 апреля 2008. – С.62.
14. Надеждин, И.Н. Стабилизация концентрированной суспензии карбоната кальция катионным Праестолом / И.Н.Надеждин, В.Ф.Куренков // Материалы III Международной научно-технической конференции «Полимерные композиционные материалы и покрытия», Ярославль, 20-22 мая 2008. – С.224-225.
15. Надеждин, И.Н. Влияние анионного и катионного Праестолов на флокуляцию разбавленной суспензии карбоната кальция / И.Н.Надеждин, В.Ф.Куренков // Тезисы докладов XII Международной конференции молодых ученых, студентов и аспирантов «Синтез, исследование свойств, модификация и переработка ВМС – IV Кирпичниковские чтения», Казань, 2008. – С.32.

Соискатель



Надеждин И.Н.

Заказ № 338

Тираж 80 экз.

Офсетная лаборатория КГТУ
420015, г.Казань, ул.К.Маркса, 68.

