

ТВЕРДОФАЗНАЯ МИКРОВОЛНОВАЯ МОДИФИКАЦИЯ ФЛОКУЛЯНТОВ ДЛЯ ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД

Т.В. Шевченко, Ю.В. Устинова, А.М. Попов, Ш.А. Файрушин, В.П. Юстратов

Кемеровский государственный университет

Представлены результаты исследований по созданию эффективных технических препаратов — флокулянтов на основе полиакриламида, модифицированных физическим воздействием микроволн с частотой 2,45 ГГц на их твердую фазу. Установлено изменение основных физико-химических свойств рабочих растворов флокулянтов (скорость растворения, величины напряжений сдвига, эффективность и скорость седиментации). Предложены механизмы микроволновой твердофазной модификации и особенностей растворения предварительно обработанных партий твердых фракций полиэлектролитов. На основании реологических исследований приготовленных рабочих растворов флокулянта и тестовых опытов по флокуляции суспензий проведена сравнительная оценка эффективности воздействия микроволн на полиэлектролит при его предварительной подготовке методами твердофазной и жидкофазной модификаций.

Ключевые слова: полиакриламид, флокулянт, микроволны, нетепловой режим, твердофазная модификация, физико-химические свойства, конформации

Solid-State Microwave Modification of Flocculants for Wastewater Treatment

T.V. Shevchenko, Yu.V. Ustinova, A.M. Popov, Sh.A. Fairushin, V.P. Yustratov

Kemerovo State University, 650000 Kemerovo, Russia

Presents the results of research on the creation of effective technical preparations – flocculants based on polyacrylamide, modified by the physical action of microwaves with frequency 4.5 GHz on their solid phase. The change in the basic physical properties of the working solutions of flocculants was established (dissolution rate, shear stress values, efficiency and sedimentation rate). Mechanisms of microwave solid phase modification and features of dissolution of pretreated batches of solid polyelectrolyte fractions are proposed. On the basis of rheological studies of prepared working solutions of flocculants and test experiments on the flocculation of suspension a comparative evaluation of effectiveness of the action of microwaves on polyelectrolyte during its preliminary preparation using solid phase and liquid phase modifications.

Keywords: polyacrylamide, flocculant, microwaves, nonthermal mode, solid-state modification, physical-chemical properties, conformations

DOI: 10.18412/1816-0395-2019-08-26-31

В настоящее время в различных областях промышленности широко используется процесс флокуляции — осаждение дисперсной фазы с помощью синтетических полиэлектролитов — флокулянтов, которые являются относительно новыми техническими вспомогательными веществами, так как впервые были получены лишь в 60-х гг. XX в. Флокулянты — органические полиэлектролиты, про-

дукты, предназначенные для повышения степени удаления тонкодисперсных частиц из водных суспензий, полученных на отдельных стадиях различных производств. Большой теоретический и практический интерес к этим материалам объясняется их особыми свойствами — высокой молекулярной массой, разнообразием геометрических и объемных структур в растворах, способностью к студнеобразованию и

др. [1]. В настоящее время эти материалы получают с определенными и необходимыми физико-химическими свойствами (неионогенные, анионные, катионные и др.). Общая стратегия синтеза флокулянтов может быть определена задачей получения экономически оправданным способом из соответствующего мономера или полимера водорастворимого высокомолекулярного соединения (ВМС) определенного

химического строения и с заданной молекулярной массой. Кроме того, полученное вещество должно быть эффективным в эксплуатации, удобным при хранении и транспортировке. В настоящее время расширение ассортимента и увеличение объема производства флокулянтов обеспечивается в основном за счет синтетических, получаемых из сравнительно недорогого нефтяного и угольного сырья. Среди всех промышленных флокулянтов как по практическому применению, так и по объему производства ведущее место занимает полиакриламид (ПАА) с молекулярной массой (ММ), равной 10^6-10^7 а.е.м., и общей структурной формулой полимерной цепи: $[-CH_2-CH(CONH_2)-]_n-[-CH_2-CH-(COOH)-]_m$ [2]. Некоторые области применения ПАА представлены в табл. 1.

Из табл. 1 следует, что ПАА широко используется в различных отраслях промышленности. За рубежом выпускается большое количество флокулянтов на основе полиакриламида: Сепараны и Суперфлоки (США), Магнафлоки (Великобритания), Праестолы, Седипуры (ФРГ) и др.

Все макромолекулы ВМС (в данных исследованиях — ПАА) обладают достаточной гибкостью и находятся в воде обычно в свернутом состоянии, в виде молекулярных клубков, которые могут иметь различные размеры и форму (конформацию). Они оцениваются гидродинамическим объемом, длиной, шириной клубков, расстоянием между концами макромолекул. В отличие от биополимеров макромолекулы флокулянтов не обладают определенным фиксированием конформации — они могут постоянно меняться, их количество и устойчивость определяется внутренней энергией системы (рис. 1).

Из рис. 1 следует, что каждая макромолекула полимера в растворе имеет сложную геометрическую конфигурацию и

Таблица 1. Основные области применения ПАА [3]
Table 1. The main areas of application of PAA [3]

Область применения	Технологические процессы	Тип ионной активности
Получение: адгезивов	Замена животных клеев, самоклеющиеся ленты	Анионные
асбестовых панелей	Фильтрация (повышение скорости)	Анионные, неионогенные
Выщелачивание	Добыча урана, меди, обработка минералов	То же
Гальваническая промышленность	Обработка гидроокисей	Катионные
Переработка глины, производство глин для фарфора	Концентрирование, очистка оборотных вод	Анионные, неионогенные
Добыча: золота	Удаление примесей	Катионные, анионные
нефти	Укрепление призабойных зон, буровые жидкости, вторичная добыча нефти	Неионогенные
угля	Декантации, уплотнение концентратов, флотация	Катионные, анионные

благодаря вращению вокруг единичных связей может находиться в состоянии сложного статистического клубка. ПАА имеет малую скорость растворения с первоначальным набуханием и особые (аномальные) струйно-механические (реологические) свойства, образует интерполимерные комплексы и отличается высокой скоростью осаждения.

Набухание — это сложный процесс взаимодействия полимеров с растворителем за счет

поглощения последнего образцом высокомолекулярного соединения (ВМС), в результате которого резко (в 10–15 раз) увеличиваются объем и масса образца полимера. Скорость набухания полимеров зависит от структуры и химического состава их макромолекул и свойств растворителя.

Главной реологической характеристикой растворов ВМС является вязкость. Причинами аномальных реологических свойств являются вторичные

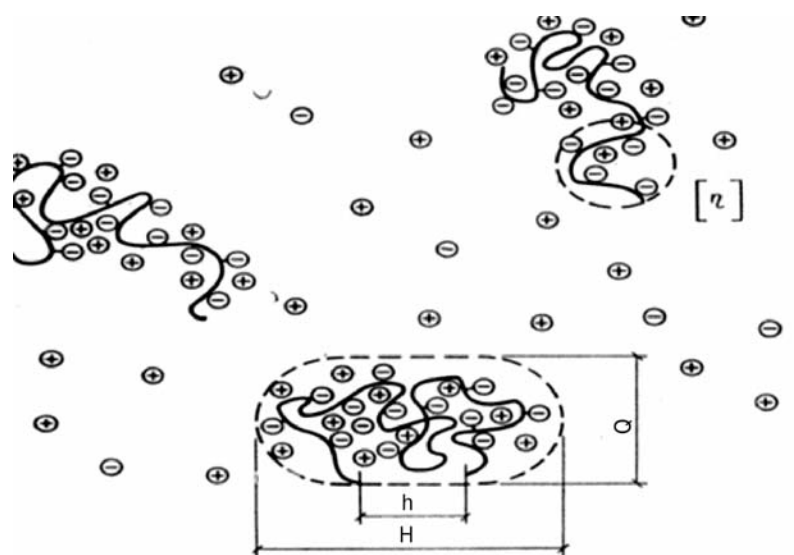


Рис. 1. Параметры молекулярного клубка ПАА:

H и Q — длина и ширина; h — расстояние между концами макромолекул; $[\eta]$ — гидродинамический объем, занимаемый единицей массы полимера

Fig. 1. Parameters of the molecular tangle of PAA:

H and Q — length and width; h is the distance between the ends of the macromolecules; $[\eta]$ — the hydrodynamic volume occupied by the unit mass of the polymer

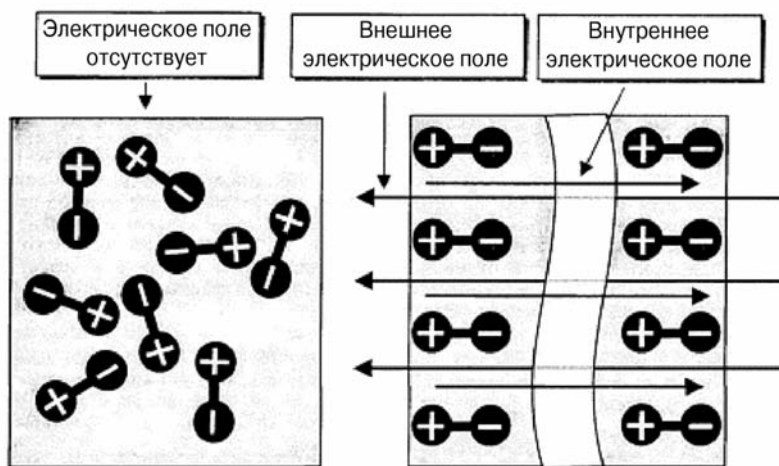


Рис. 2. Дипольная поляризация диэлектрика

Fig. 2. Dipole polarization of the dielectric

надмолекулярные структуры (ассоциаты), которые образуются при набухании [3]. Они возникают за счет дополнительных связей между полярными группами различных молекулярных цепочек (за счет водородных связей, сил Ван-дер-Вальса, электростатических сил) и сольватации (гидратации) макромолекул. Полиэлектролиты на основе акриловой кислоты и ее производных способны к образованию сложных межмолекулярных комплексов без посредника или с его помощью. Они стабилизированы ионными или одновременно ионными и водородными связями. Такие структуры возникают за счет конформаций. Высокая скорость осаждения определяется скоростью осветления исходной суспензии за счет действия двух механизмов — нейтрализации и мостикообразования.

Проблема качества ПАА в настоящее время обостряется из-за увеличения объемов промышленного производства и добычи полезных ископаемых с использованием воды. Так, при обогащении 1 т угля требуется до 4 м³ воды. Наличие большого количества мельчайших частиц в технологической воде, их дополнительная размокаемость, липкость усложняют процесс очистки оборотной воды и увеличивают расход дорогостоящих импортных флокулянтов. Поэтому ведутся постоянные поиски технологических приемов, способствующих снижению расхода флокулянта с одновременным повышением скорости и качества очистки воды [4]. Приготовление раствора флокулянта в промышленных условиях состоит из стадии получения его концентрированного раствора методом растворения в воде и стадии разбавления концентрированного раствора до рабочих концентраций.

Цель исследований — разработка новых физико-химических способов модификации ПАА с помощью предварительной обработки его твердой формы микроволнами (МВИ) с частотой 2.45 ГГц, способствующих образованию полимерных структур, обладающих улучшенными эксплуатационными свойствами (скорость набухания, скорость и степень

осветления) и пониженными нормами расхода.

Результаты экспериментов и их обсуждение

Основным техническим приемом выбранной твердофазной модификации ПАА являлась кратковременная обработка его твердой фракции микроволнами. Подобный прием теоретически и практически разработан недостаточно.

Материалы и реактивы. В исследованиях использовали полиакриламид анионный Магнафлок М-345 со степенью ионизации 35 % и молекулярной массой 15 млн а.е.м. (производитель — фирма BASF-Германия), вода дистиллированная, суспензии угля марки Д с концентрацией твердой фазы 70 г/л.

Исследования проводили с помощью микроволновой бытовой печи "Samsung" (Корея) с частотой 2,45 ГГц и управляемой мощностью до 700 Вт, реологической установки "Реотест-2" (Россия) и магнитной мешалки.

Методика эксперимента. Представленный в публикации эксперимент состоял из 4-х стадий: микроволновая обработка порошка ПАА, его набухание и растворение, реологические исследования полученных растворов, проведение теста на флокуляцию.

Активирование твердой фазы ПАА. В качестве основного физико-химического метода воздействия на ПАА впервые использовано МВИ — электромагнитное излучение с частотой 2,45 ГГц, включающее сантиметровые и миллиметровые диапазоны радиоволн (от 30 см до 1 мм) [5]. Обработка МВИ проведена кратковременно в течение 0–15 с в бытовой микроволновой печи при мощности 100 Вт. Известно, что при микроволновом воздействии на твердые материалы возникает два вида поляризации: 1 — ионная поляризация — упругое смещение противоположно заряженных ионов в уз-

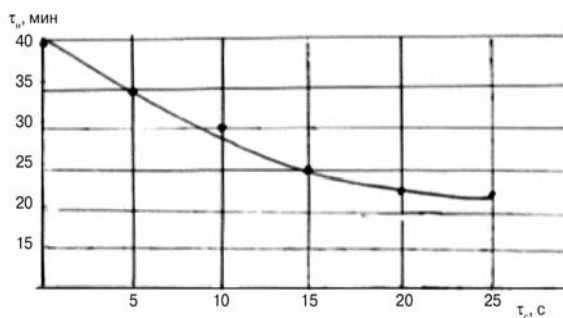


Рис. 3. Зависимость времени растворения ПАА (τ_d) от времени обработки его твердой фазы МВИ (τ_c)

Fig. 3. Dependence of PAA dissolution time (τ_d) on the processing time of its solid phase MVI (τ_c)

лах кристаллической решетки, которая происходит без потерь энергии; 2 — дипольная поляризация, при которой полярные молекулы имеют несимметричное строение и происходит пространственное разделение зарядов (рис. 2).

Следует отметить, что для порошка ПАА наиболее вероятной является второй тип поляризации, так как его макромолекулы при обезвоживании растворов во время сушки не создают кристаллическую структуру в твердой фазе, располагаясь хаотично в пространстве. Поэтому при наложении электрического (электромагнитного) поля происходит разделение положительных и отрицательных зарядов, что создает благоприятные условия для повышения степени гидратации макромолекул с одновременным увеличением их гидродинамического объема.

Из рис. 2 следует, что под действием внешней электромагнитной энергии наблюдается объемное разделение положительных и отрицательных зарядов [6].

Особенности набухания и растворения ПАА. На второй стадии эксперимента готовили рабочие растворы из активированного флокулянта. Предполагалось, что предварительная обработка полиэлектролита позволит изменить скорость его растворения. Известно, что растворению полимера всегда предшествует процесс набухания, характерный для всех высокомолекулярных соединений. Набухание сводится, в основном, к двум различным процессам: сольватации и процессу проникновения и распределения в полимере используемой низкомолекулярной жидкости (в данном случае — воды). Набухание и растворение ПАА проведено при перемешивании на магнитной мешалке при скорости 300 мин⁻¹ при комнатной температуре. Для сравнительной оценки был дополнительно приготовлен раствор ПАА из его по-

Таблица 2. Реологические характеристики растворов ПАА
Table 2. Rheological characteristics of PAA solutions

Раствор флокулянтов (см. рис. 6)	Время обработки системы МВИ, с	Q_{\max}^*	$Q_{\text{в}}^{**}$	$Q_{\text{г}}^{***}$
		Па		
1	15	16/2,7	7/1,15	4/2
2	15	14/2,3	7/1,15	4/2
3	15	11/1,8	8/1,33	4/2
4	10	7/1,1	7/1,15	3/1,5
5 (контроль)	0	6/1	6/1	2/1

*Числитель — максимальное напряжение сдвига, знаменатель — степень увеличения этой величина по сравнению с данным параметром при использовании раствора без МВИ; **числитель — напряжение сдвига по Бингаму, знаменатель — степень увеличения этой величина по сравнению с данным параметром при использовании раствора ПАА без МВИ; ***числитель — напряжение сдвига в начале течения гелей знаменатель — степень увеличения этой величина по сравнению с данным параметром при использовании раствора ПАА без МВИ.

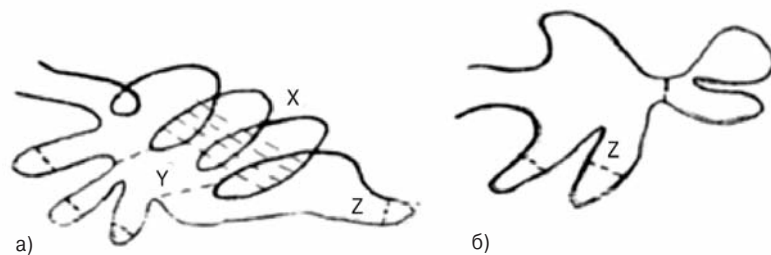


Рис. 4. Конформационные превращения макромолекул ПАА (X, Y, Z — различные виды связей между отдельными участками макромолекул без воздействия (а) и с воздействием (б) микроволн

Fig. 4. Conformational transformations of PAA macromolecules (X, Y, Z — various types of bonds between individual sections of macromolecules without exposure (a) and with exposure (b) to microwaves

рошка без активации. Для нахождения наиболее рационального времени твердофазной активации ПАА время воздействия МВИ менялось в интервале 5–20 с. Критерием оптимизации являлось время полного растворения флокулянта. Экспериментально установлено, что оптимальным временем воздействия МВИ является 15 с (рис. 3).

При этом подтвердилось и сделанное ранее предположение, что скорость растворения активированного ПАА должна увеличиваться, а время растворения — снижаться. Установлено, что в условиях проведенного эксперимента время растворения флокулянта снизилось в 1,6 раза.

Такое изменение свойств ПАА можно объяснить особы-

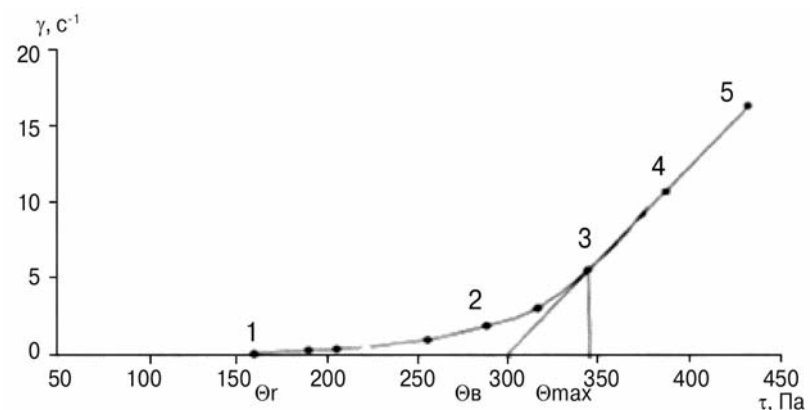


Рис. 5. Пределы текучести при различных напряжениях сдвига

Fig. 5. Yield strength at different shear stresses

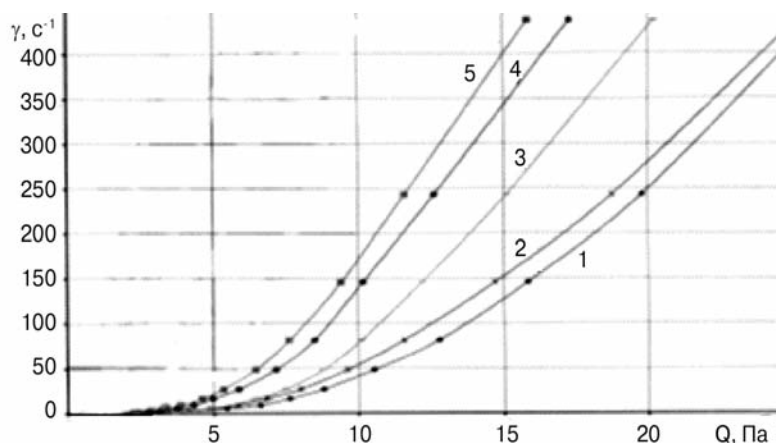


Рис. 6. Зависимость напряжения сдвига (Q) от скорости деформации (γ) 0,1 %-ных растворов флокулянтов:

1 – раствор на активированной воде с МВИ 15 с; 2 – раствор ПАА+МВИ на весь раствор, время обработки МВИ 15 с; 3 – воздействие МВИ на ПАА в сухом виде, время обработки 15 с; 4 – воздействие МВИ на кристаллический ПАА, время обработки 9 с; 5 – раствор ПАА на неактивированной воде

Fig. 6. Dependence of shear stress (Q) on strain rate (g) of 0.1% solutions of flocculants:

1 – solution on activated water with MWR 15 s; 2 – PAA + MWR solution for the whole solution, MWR treatment time 15 s; 3 – the effect of MWR on PAA in dry form, the processing time of 15 s; 4 – effect of MWR on crystalline PAA, treatment time 9 s; 5 – PAA solution on non-activated water

ми стабильными конформационными изменениям за счет разделения зарядов (см. рис. 2) [7]. Отдельные участки возможной измененной макромолекулярной цепи можно наглядно представить на рис. 4.

Из рис. 4 следует, что под действием МВИ в растворах ПАА, имеющих первоначально 3 вида связей (X,Y,Z), происходит разрыв X,Y-связей и распрямление геометрической структуры с увеличением гидродинамического объема и повышением степени гидратации макромолекул флокулянта.

Особенности ускоренного растворения ПАА можно дополнительно объяснить экспериментально с помощью реологических исследований.

Реологические исследования. Известно, что реологиче-

ские свойства характеризуют поведение систем в условиях напряжённого состояния. При этом изменение внешних форм воздействий объективно отражают внутренние связи между микрочастицами в самой системе. Структурно-механические свойства (напряжения сдвига) растворов ПАА изучались реологическими методами по кривым течения. Зависимость напряжения сдвига от скорости деформации растворов флокулянтов измеряли на ротационном вискозиметре "Реотест-2", содержащем цилиндрическую измерительную систему, у которой отношение диаметров цилиндров составляло 0,94 [8]. Скорость деформации изменяли в пределах от 1,5 до 450 с⁻¹.

Представлены сравнительные кривые течения для растворов ПАА, прошедших обработку МВИ в различных условиях, что позволяет сделать выводы по поводу оптимального воздействия микроволн (см. рис. 3). Способ обработки результатов реологических исследований представлен на кривой течения (рис. 5), на которой показаны пределы и области текучести при различных напряжениях сдвига: 0–1 – зона упругих деформаций; 1–2 – зона пластического течения с наибольшей вязкостью; 2–3 – зона лавинного разрушения структуры; 3–4 – зона вязко-пластичного течения; 4–5 – зона ньютоновского течения с постоянной вязкостью предельно разрушенной структуры.

Кривые течения (реологические кривые) для различных рабочих растворов ПАА представлены на рис. 6.

Из рис. 6 следует, что напряжения сдвига в растворах ПАА с его одинаковой концентрацией имеют различные значения. Обобщенные результаты исследований представлены в табл. 2.

Флокуляция. Проведена сравнительная флокуляция на суспензиях угля с использованием активированных и неактивированных порошков флокулянтов с содержанием твердой фазы 100 г/л в каждой.

Тест на флокуляцию проводят традиционным способом, описанном в литературе [9]. В мерный цилиндр помещается 1000 мл гомогенной пробы, добавляется флокулянт и перемешивается пятикратным опрокидыванием цилиндра до образования хлопьев. Затем пробе дают отстояться до постоянной высоты шламового слоя. Результаты испытаний представлены в табл. 3.

Из табл. 3 следует, что использование предварительной обработки твердой фазы флокулянта МВИ способствует повышению скорости осветления суспензии в 2 раза и степени очистки суспензий угля в 1,5

Таблица 3. Количественные характеристики флокуляции

Table 3. Quantitative characteristics of flocculation

Вид раствора флокулянта	Время осаждения*, мин	Степень осветления**	Расход флокулянта***
		%	
0,1 %-ный раствор ПАА с МВИ в твердой фазе и обработкой в течение 15 с)	3	90	100
0,1 %-ный раствор ПАА без обработки	6	60	140

* Время осаждения основной массы твердой фазы; **определена спектрофотометрически по оптической плотности; ***сравнительный объемный расход флокулянта.

раза с одновременным снижением его расхода в 1,4 раза. Эти результаты можно объяснить поляризацией макромолекул полиэлектролита под действием МВИ, увеличенной степенью их гидратации и повышенным гидродинамическим объемом за счет создания устойчивой конформационной структуры под действием микроволн.

Заключение

Представлены теоретические основы флокуляции технологических суспензий в присутствии флокулянта и строения макромолекул полиэлек-

тролита на основе ПАА, главной характеристикой которых является их гидродинамический объем.

Описаны результаты исследований по получению рабочих растворов ПАА с использованием твердофазной модификации с помощью микроволн с частотой 2,45 ГГц и мощностью 100 Вт, в результате которой возможна конформация макромолекул в твердой фазе, сохраняющаяся при контакте с водой и позволяющая снижать время растворения.

Сняты кривые течения и определены реологические характеристики различных рас-

творов ПАА, которые доказывают увеличение напряжений сдвига в растворах, приготовленных из порошков ПАА, предварительно обработанных микроволнами.

Проведено тестирование на флокуляцию, при которой установлено повышение эффективности использования ПАА, обработанного заранее микроволнами твердофазным способом.

Впервые определена технология повышения флокуляционной активности ПАА за счет твердофазной модификации его порошковой фракции [10].

Литература

1. **Запольский А.К., Баран А.А.** Коагулянты и флокулянты в процессах очистки воды. Свойства. Получение. Применение. Л., Химия, 1987. 208 с.
2. **Стрепихеев А.А., Деревицкая В.А.** Основы химии высокомолекулярных соединений. М., Химия, 1976. 410 с.
3. **Шевченко Т.В.** Прикладная коллоидная химия. Флокулянты и флокуляция. Монография. Кемерово, Кемеровский технологический институт пищевой промышленности, 2004. 145 с.
4. **Шевченко Т.В., Яковченко М.А., Ульрих Е.В.** Изучение физико-химических свойств модифицированных полиэлектролитов на основе полиакриламида. Химическая промышленность сегодня. 2004. № 10. С. 27–31.
5. **Бердонос С.С., Бердонос Д.Г., Знаменская И.В.** Микроволновое излучение в химической практике. Хим. технология. 2000. № 3. С. 2–8.
6. **Устинова Ю.В., Шевченко Т.В.** Характеристика и применение микроволнового излучения. Монография. Кемерово, КемТИПП, 2015. 141 с.
7. **Барабаш Ю.М.** Динамика параметров водных систем под действием слабого электромагнитного излучения. М., Наука, 2010. 285 с.
8. **Пирогов А.Н., Дonya Д.В.** Инженерная реология. Учебно-методический комплекс для студ. спец. 271100 "Технология молока и молочных продуктов" и 270300 "Технология хлеба, кондитерских и макаронных изделий" всех форм обуч. Кемерово, КемТИПП, 2004. 110 с.
9. **Пат. № 2644861 РФ.** Способ приготовления флокулянта на основе полиакриламида. Шевченко Т.В., Устинова Ю.В.; заявл. 05.07.2016; опубл. 14.02.2018. Бюл. № 5.
10. **Пат. № 2529229 РФ.** Способ модификации флокулянта. Шевченко Т.В., Устинова Ю.В., Токмакова И.О., Кучер Н.А.; заявл. 04.03.2013; опубл. 27.09.2014. Бюл. № 27.

References

1. **Zapol'skii A.K., Baran A.A.** Koagulyanty i flokulyanty v protsessakh ochistki vody. Svoistva. Poluchenie. Primenenie. L., Khimiya, 1987. 208 s.
2. **Strepikheev A.A., Derevitskaya V.A.** Osnovy khimii vysokomolekulyarnykh soedinenii. M., Khimiya, 1976. 410 s.
3. **Shevchenko T.V.** Prikladnaya kolloidnaya khimiya. Flokulyanty i flokulyatsiya. Monografiya. Kemerovo, Kemerovskii tekhnologicheskii institut pishchevoi promyshlennosti, 2004. 145 s.
4. **Shevchenko T.V., Yakovchenko M.A., Ul'rikh E.V.** Izuchenie fiziko-khimicheskikh svoistv modifitsirovannykh polielektrolitov na osnove poliakrilamida. Khimicheskaya promyshlennost' segodnya. 2004. № 10. S. 27–31.
5. **Berdonosov S.S., Berdonosova D.G., Znamen'skaya I.V.** Mikrovolnovoe izluchenie v khimicheskoi praktike. Khim. tekhnologiya. 2000. № 3. S. 2–8.
6. **Ustinova Yu.V., Shevchenko T.V.** Kharakteristika i primenenie mikrovolnovogo izlucheniya. Monografiya. Kemerovo, KemTIPP, 2015. 141 s.
7. **Barabash Yu.M.** Dinamika parametrov vodnykh sistem pod deistviem slabogo elektromagnitnogo izlucheniya. M., Nauka, 2010. 285 s.
8. **Pirogov A.N., Donya D.V.** Inzhenernaya reologiya. Uchebno-metodicheskii kompleks dlya stud. spets. 271100 "Tekhnologiya moloka i molochnykh produktov" i 270300 "Tekhnologiya khleba, konditerskikh i makaronnykh izdelii" vseh form obuch. Kemerovo, KemTIPP, 2004. 110 s.
9. **Pat. № 2644861 RF.** Sposob prigotovleniya flokulyanta na osnove poliakrilamida. Shevchenko T.V., Ustinova Yu.V.; zayavl. 05.07.2016; opubl. 14.02.2018. Byul. № 5.
10. **Pat. № 2529229 RF.** Sposob modifikatsii flokulyanta. Shevchenko T.V., Ustinova Yu.V., Tokmakova I.O., Kucher N.A.; zayavl. 04.03.2013; opubl. 27.09.2014. Byul. № 27.

Т.В. Шевченко – д-р техн. наук, профессор, Кемеровский государственный университет, 650000 Россия, г. Кемерово, ул. Красная 6 • Ю.В. Устинова – канд. техн. наук, доцент, e-mail: yul48888048@yandex.ru • А.М. Попов – д-р техн. наук, профессор • Ш.А. Файрушин – аспирант • В.П. Юстратов – д-р техн. наук, зав. кафедрой

T.V. Shevchenko – Dr. Sci. (Eng.), Professor, Kemerovo State University, 650000 Russia, Kemerovo, Krasnaya Str. 6 • Yu.V. Ustinova – Cand. Sci. (Eng.), Assistant Professor, e-mail: yul48888048@yandex.ru • A.M. Popov – Dr. Sci. (Eng.), Professor • Sh.A. Fairushin – Post-graduate Student • V.P. Yustratov – Dr. Sci. (Eng.), Head of Department