

## ХИМИЯ

УДК 628.162.53-628.349

### ИССЛЕДОВАНИЕ ФЛОКУЛЯЦИОННЫХ СВОЙСТВ ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТОВ, ПОЛУЧЕННЫХ ПОЛИМЕРАНАЛОГИЧНЫМ ПРЕВРАЩЕНИЕМ ПОЛИАКРИЛАМИДА

канд. хим. наук, доц. С.Ф. ЯКУБОВСКИЙ,  
канд. хим. наук, доц. Е.В. МОЛОТОК, В.Н. ЛИННИК  
(Полоцкий государственный университет);  
А.А. ПАНКИН  
(ГИАП, Новополоцк)

*Исследуются флокуляционные свойства полиэлектролитов, полученных модифицированием полиакриламида формальдегидом и вторичными аминами по реакции Манниха. Приведены результаты, отражающие зависимость степени очистки дисперсии от концентрации и строения полиэлектролитов. Найдены интервалы концентраций для каждого из исследованных флокулянтов, при которых наблюдается дестабилизация и стабилизация каолиновой суспензии. Установлено, что наиболее хорошими флокулирующими свойствами обладает полиэлектролит, полученный модификацией полиакриламида с использованием диэтилентриамина в качестве аминосоставляющей.*

**Введение.** Одной из важнейших экологических проблем в настоящее время является очистка природных и сточных вод от загрязнений. Во многих отраслях промышленности для повышения эффективности очистки сточных вод, содержащих нерастворимые твердые компоненты, используются высокомолекулярные водорастворимые соединения – флокулянты. Применение флокулянтов в водоочистке позволяет увеличить скорость осветления суспензий, улучшить фильтрование и качество фильтрата, уменьшить содержание мелкодисперсной фазы, что улучшает работу отстойников, повышает производительность осветлителей и увеличивает грязеемкость фильтров. В качестве флокулянтов находят применение полимерные синтетические соединения: полиакриламид, полиэтиленоксид, полиэтиленимин, полистиролсульфокислоты, сополимеры акрилонитрила [1]. Преимущество этих полимерных флокулянтов в том, что они обычно имеют большую молекулярную массу, чем природные, их производство обходится дешевле, чем выделение агентов из природных соединений.

Подавляющее большинство практических задач связано с флокуляцией отрицательно заряженных дисперсий, что во многом стимулирует работы по синтезу катионных полиэлектролитов, которые за счет электростатического взаимодействия хорошо адсорбируются на отрицательно заряженных поверхностях [1 – 5].

В качестве полимерной матрицы амидного варианта для получения катионного флокулянта предложено применять сополимер, содержащий следующие разновидности звеньев: диэтиламинометилакриламид, гидроксиметилакриламид, акриловая кислота, акриламид и др. [6]. Так, например, высокомолекулярные флокулянты катионного типа Праестоны являются сополимерами акриламида и метилхлорида диметиламинопропилакриламида при разном соотношении катионоактивных звеньев в структуре сополимера [7].

Среди промышленных флокулянтов как по практическому применению, так и по объему производства ведущее место занимает полиакриламид (ПАА) и его сополимеры с виниловыми мономерами. Это обусловлено его невысокой стоимостью, относительно низкой токсичностью, достаточно высокой эффективностью во многих флокуляционных процессах, особенно в сочетании с коагулянтами. Имеет значение также и сравнительная несложность его производства, универсальные возможности простых способов его модификации.

Реакционноспособная амидная группировка ПАА позволяет осуществить ряд реакций, в результате которых получают флокулянты различного типа. Подвергая ПАА омылению щелочью при нагревании, получают сополимер акриламида со значительно более резко выраженными анионными свойствами, чем обычный технический ПАА. Метилольные производные ПАА получают при взаимодействии формальдегида с ПАА в водной среде при 45...50 °С и рН 10,0...10,5. Обработка метилольных производных ПАА сульфитами или сернистой кислотой приводит к получению сложного сополимера, содержащего в своем строении наряду с сульфогруппами карбоксильные, амидные и метилольные звенья.

Создание полимеров на основе ПАА, содержащих набор различных функциональных групп, дает возможность получать флокулянты, действующие на различные типы суспензий [4, с. 64]. Так, получили

развитие работы, связанные с модификацией ПАА по механизму реакции Манниха взаимодействием амидной группы ПАА с формальдегидом и вторичными аминами с получением полиэлектролита катионного типа, который по флокулирующей активности превосходит исходный полимер [8 – 10]. На основе этой реакции предложены способы получения катионоактивных флокулянтов путем аминотетирования ПАА диметиламином. В результате обработки 1...2 %-ного раствора ПАА-геля (70 °С, 30 мин) получают полимераналоги, содержащие в макромолекуле до 30 мол. % катионных звеньев. В зависимости от параметров технологического процесса в полимере имеются в разных соотношениях амидные, карбоксильные, метилольные и аминогруппы. Синтезированные флокулянты после подкисления до pH 2,3...2,5 обладают более или менее выраженными катионными свойствами. Полученные флокулянты являются хорошими реагентами для подготовки осадков городских и производственных сточных вод, содержащих большое количество органических веществ, к обезвоживанию путем центрифугирования [11 – 14].

При изучении влияния строения аминной компоненты на флокулирующие свойства полимераналогов ПАА было установлено, что укрупнение алкилзаместителей в структуре аминирующих реагентов (трибутиламин, третбутиламин) при модификации ПАА по типу реакции Манниха нецелесообразно, так как полученные полимеры обладают слабой флокулирующей способностью на водных промышленных стоках при дозировке 0,5...2,0 мг/л при pH 6,0...8,0. Отмечено также, что снижение степени замещенности амидных группировок ПАА до 70 % резко ухудшает эффективность полимерного флокулянта при осветлении водных суспензий. Более высокую эффективность показывают аналоги ПАА, полученные его гидроксаминотетированием, с использованием в качестве аминирующего реагента диэтиламина. Полученный продукт оказался достаточно эффективным в условиях дозировки 2 мг/л при pH 7,8...8,0. Также было найдено, что комплексы на основе низкомолекулярного ПАА менее активны в процессах осветления водно-неорганических суспензий, чем комплексы на основе высокомолекулярного полимера. Поэтому в процессах очистки воды распространение получили флокулянты, полученные на основе высокомолекулярного ПАА в качестве полимерной матрицы и вторичных низкомолекулярных аминов [15].

Как правило, эффективность флокуляции характеризуется следующими тремя параметрами: глубиной минимума на кривых устойчивости – концентрация полимера, что свидетельствует о степени осветления дисперсии за определенный период времени; минимальной концентрацией высокомолекулярных соединений (ВМС), вызывающей максимальную флокуляцию, и протяженностью области дестабилизации, так как чем больше интервал, в котором происходит интенсивная флокуляция, тем легче управлять этим процессом и тем меньше опасность ухудшения агрегации частиц при незначительных отклонениях от оптимальной дозы реагента [3, с. 52]. В то же время известно, что в зависимости от количества добавляемого полимера и условий его внесения может происходить как снижение (обычно при низких концентрациях полимера), так и увеличение (при его высоких концентрациях) стабильности дисперсии [1, с. 64; 2, с. 132]. Ширина зон флокуляции и стабилизации зависит от химической природы и молекулярной массы полимера, концентрации дисперсной фазы, содержания в системе электролитов и др. Поэтому хорошими флокулянтами считаются полимеры, позволяющие максимально очистить систему от дисперсных частиц при минимальном расходе реагента, и обеспечивающие достаточно большую протяженность области дестабилизации.

Следует отметить, что приводимые в литературе данные о флокулирующих способностях того или иного полимера ограничиваются, как правило, указанием оптимальной концентрации или диапазона концентраций с указанием условий, при которых происходит эффективное осветление той или иной дисперсной системы. В редких случаях приводятся количественные данные о степени осветления дисперсий, также отсутствует информация о диапазоне концентраций полиэлектролита, при которых возможна область стабилизации. Кроме этого, в публикациях не были найдены сведения о влиянии строения вторичного амина (за исключением диметиламина) на флокулирующие свойства полиэлектролитов, полученных модификацией ПАА алкиламинотетированием.

Настоящее исследование ставило своей целью изучить флокулирующие способности полимераналогов, полученных модификацией ПАА по реакции Манниха, с использованием различных вторичных аминов в качестве аминирующей составляющей и определить концентрационные интервалы работы синтезированных полиэлектролитов в качестве флокулянтов.

**Методики проведения работы.** Для получения сополимеров ПАА по реакции Манниха использовался гель технического аммиачного полиакриламида с концентрацией основного вещества 10,85 % масс. со средневязкой молекулярной массой  $6,9 \cdot 10^5$  г/моль, формалин, содержащий 26,87 % масс формальдегида и вторичные амины: диэтиламин (ДЭА)  $(CH_3 - CH_2)_2NH$ , диэтилентриамин (ДЭТА)  $(H_2N - CH_2 - CH_2 -)_2NH$  и морфолин  $(C_4H_9NO)$ .

Молярное соотношение ПАА : формальдегид : вторичный амин в реакционной смеси соответствовало 1,0 : 1,0...1,05 : 1,0...1,05.

Аминоалкилирование ПАА осуществлялось в колбе, снабженной мешалкой, обратным холодильником и термометром, в которой готовился 1 %-ный раствор ПАА в воде. Полученный раствор ПАА защелачивался концентрированным раствором гидроксида натрия до pH 11,0...12,0, нагревался до 60 °С, с последующей продувкой воздуха для удаления аммиака.

Для исключения образования метилольного производного ПАА при раздельном введении в реакцию формальдегида и амина отдельно смешивались предварительно охлажденные до температуры 5...10 °С формалин и вторичный амин. Образование аминметанола сопровождается помутнением и разогреванием раствора, который через некоторое время становится прозрачным, и запах амина исчезает, что свидетельствует об окончании реакции. Полученный раствор аминметанола приливался к теплomu раствору ПАА и смесь перемешивалась в течение 40...50 мин при температуре 60...70 °С. По окончании реакции содержимое колбы охлаждалось до комнатной температуры и концентрированным раствором соляной кислоты устанавливалось pH смеси 2,3...2,7.

Анализ за ходом реакции и полнотой использования реагентов проводился с помощью тонкослойной хроматографии. Адсорбентом служил Sorbfil, элюентом – система хлороформ : метанол : 25 %-ный раствор аммиака в соотношении 2,0 : 1,0 : 0,8, проявитель – йод.

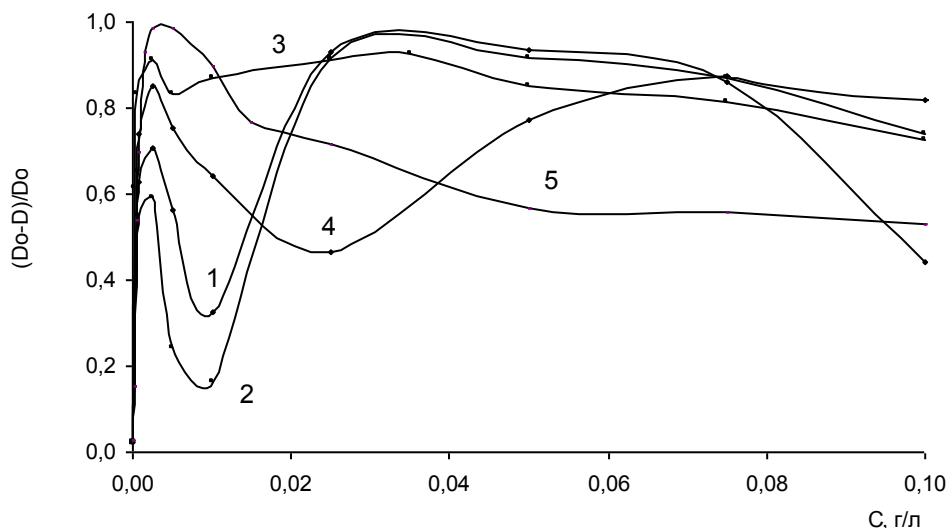
Из полученной реакционной массы отбиралось необходимое количество смеси и из неё готовились растворы для изучения флокулирующей способности полученных полиэлектролитов.

Оценка флокулирующей способности проводилась по изменению оптической плотности раствора при седиментации дисперсной фазы [1, с. 124; 2, с. 131]. В качестве модельной системы использовали суспензию отмученной глины с концентрацией твердой фазы 200 мг/л [16, с. 305]. В качестве объектов сравнения при исследовании служили исходный ПАА и сополимер ПАА производства Германии Седипур CF-504. За меру флокулирующей способности принимали степень очистки, которая определяется по формуле:

$$CO = \frac{D_o - D}{D_o},$$

где  $D_o$  – оптическая плотность исходного раствора отмученной глины;  $D$  – оптическая плотность раствора после добавления флокулянта.

**Результаты исследований и их обсуждение.** Зависимость степени очистки от концентрации полиэлектролитов приведена на рисунке, из которого видно, что они не в равной степени флокулируют твердую фазу отмученной глины в изученном диапазоне концентраций.



Зависимость степени очистки от концентрации полиэлектролитов в растворе:  
1 – исходный ПАА; 2 – ПАА, модифицированный ДЭА; 3 – ПАА, модифицированный ДЭТА;  
4 – ПАА, модифицированный морфолином; 5 – Седипур CF-504

Из рисунка также хорошо видно, что все изученные полимеры дестабилизируют дисперсную систему уже при их концентрации в растворе 0,0025 г/л, но степень очистки зависит от строения аминной компоненты полиэлектролита и колеблется в широких пределах (таблица).

Влияние строения полиэлектролита  
на степень очистки каолиновой суспензии ( $C = 0,0025$  г/л)

Полиэлектролит	Степень очистки
ПАА, модифицированный ДЭА	0,6
ПАА	0,7
ПАА модифицированного морфолином	0,85
ПАА модифицированного ДЭТА	0,92
Седипур CF-504	0,97

Как показывают данные таблицы и рисунка, наиболее эффективно суспензию глины в интервале концентраций 0,0025...0,01 г/л флокулирует раствор Седипура. Полимераналоги ПАА проявляют более низкие флокулирующие свойства и дестабилизируют суспензию в более узком диапазоне концентраций. Полученные результаты не являются неожиданными, так как известно, что наиболее эффективный флокулянт для той или иной дисперсной фазы подбирается опытным путем, а его флокулирующие свойства зависят не только от количества добавляемого полимера и его молекулярной массы, но и от строения и величины заряда на активных центрах макромолекулы полиэлектролита.

При увеличении концентрации раствора флокулянтов, полученных модифицированием ПАА по реакции Манниха, наблюдается уменьшение флокулирующих свойств этих полиэлектролитов. Степень очистки имеет минимальное значение для ПАА, модифицированного диэтиламиноом и ПАА 0,15 и 0,35 соответственно, при концентрации полимера 0,01 г/л, для морфолинсодержащего ПАА 0,45 при  $c = 0,025$  г/л. Незначительное понижение флокулирующей способности наблюдается для ПАА, содержащего ДЭТА, она уменьшается до 0,82 при  $c = 0,005$  г/л. Начиная с концентрации 0,005 г/л происходит также плавное снижение флокулирующих способностей и у Седипура, достигая степени очистки 0,6 при  $c = 0,05$  г/л, которая с увеличением концентрации флокулянта практически не изменяется.

Дальнейшее повышение концентрации ПАА и его модифицированных аналогов приводит к увеличению степени очистки раствора от твердой фазы. При этом максимальный флокулирующий эффект у ПАА и его диэтиламино- и диэтилентриаминомодификаций достигается при концентрации полимеров 0,003 г/л и незначительно изменяется при повышении концентрации флокулянтов. Для морфолинсодержащего аналога ПАА возрастание флокулирующих свойств происходит медленнее, и достигает своего максимального значения лишь при концентрации 0,0725 г/л. Следует отметить, что степень очистки раствора от твердой фазы довольно высока в широком диапазоне концентрации полимераналогов ПАА. Она изменяется от 0,9 и выше при концентрации флокулянтов 0,03 г/л до 0,8 при концентрации полиэлектролитов 0,1 г/л.

Таким образом, при исследовании влияния дозы флокулянта на степень очистки каолиновой суспензии при использовании ПАА и его полимераналогов установлено, что в изученном диапазоне концентраций полимера-флокулянта 0...0,1 г/л существует два интервала, при которых наблюдается оптимальное осветление. Первый интервал дестабилизации дисперсии довольно узкий и примыкает к области значений концентрации полиэлектролитов равной 0,0025 г/л. Вторая область дестабилизации дисперсии под действием флокулянтов более широкая и в зависимости от строения полиэлектролита находится в диапазоне концентраций от 0,02 г/л и до конца изученного диапазона.

При анализе экспериментальных данных также хорошо виден диапазон концентраций, при которых каждый из полиэлектролитов в определенной мере стабилизирует дисперсную систему. Для самого ПАА и его диэтиламинопроизводного эта область довольно узкая и максимальная стабилизация дисперсии наблюдается при концентрации полимера 0,0075 г/л. Для морфолинсодержащего аналога ПАА, наоборот, концентрационная зона стабилизации довольно широкая (см. рисунок).

Из рисунка также видно, что ПАА, модифицированный диэтилентриамином, стабилизирует дисперсию в довольно узком интервале и в основном проявляет высокие флокулирующие свойства в изученной области концентраций. При этом, если при низких значениях концентраций его свойства как флокулянта несколько ниже, чем у Седипура, то начиная с  $C = 0,01$  г/л они выше.

Полученные в результате исследования данные о зависимости степени осветления суспензии глины от концентрации полиэлектролитов, полученных модификацией ПАА, можно объяснить, если принять за основу наиболее распространенные представления по интерпретации закономерностей флокуляции дисперсий.

Большинство авторов [1, с. 76 – 97; 2, с. 142 – 149] считает, что флокуляция дисперсий может происходить по следующим двум причинам. Первая из них – это нейтрализация поверхностного заряда дисперсных частиц противоположно заряженными полиэлектролитами. При этом считается, что эффектив-

ность флокуляции будет зависеть от величины плотности зарядов макромолекулярных цепей. В то же время снижение заряда поверхности и  $\zeta$ -потенциала может наступать не только за счет накопления достаточно большого числа противоположно заряженных звеньев, но и вследствие различного рода химического взаимодействия между функциональными группами полиэлектролита и ионами самих частиц дисперсной системы [2, с. 146]. На основании этих представлений объясняется тот факт, что флокуляция происходит в очень узкой области концентраций реагента, а нулевые значения электрокинетического потенциала соответствуют оптимальным дозам полимера и области наиболее активной флокуляции. Это и позволяют объяснить наличие первого пика интенсивной флокуляции на кривых зависимости степени очистки от концентрации полиэлектролита, так как различное строение группировок, несущих положительный заряд как в самом ПАА, так и в его модификациях, должно по-разному сказываться на степени очистки, оставляя при этом довольно узкую ширину зоны интенсивной флокуляции.

Уменьшение флокулирующей способности при увеличении концентрации некоторых полиэлектролитов (см. рисунок) можно объяснить постепенной стабилизацией дисперсной системы под действием ВМС. Причиной стабилизирующего действия полиэлектролита является адсорбция его макромолекул на поверхности твердой фазы [1, с. 64]. В результате адсорбции и в зависимости от строения активного центра ВМС и его концентрации возможно увеличение заряда поверхности и усиление электростатических сил отталкивания между частицами дисперсной фазы. Так как макромолекулы при адсорбции прикрепляются к твердой поверхности только несколькими звеньями, то большая часть их располагается в пространстве около частиц и мешает им приблизиться на расстояние, где действуют силы притяжения, т.е. в данном случае проявляется эффект стерической защиты. Кроме этого, адсорбированные гибкие вытянутые макромолекулы ВМС могут образовать сетчатые структуры, которые удерживают отдельные частицы в неподвижном состоянии на расстоянии друг от друга и мешают коагуляции [1, с. 65]. В этом, по-видимому, и заключается причина уменьшения флокулирующей способности ПАА и его диэтиламино- и морфолинзамещенных производных. При этом, как видно из полученных нами экспериментальных данных, зона стабилизации имеет различную протяженность и зависит от строения полиэлектролита. В то же время для флокулянта, полученного модификацией ПАА диэтилентриамином, стабилизирующее действие характерно в очень незначительной степени и, в отличие от других полимераналогов, зона стабилизации очень узкая.

Второй причиной флокуляции дисперсных систем считается образование мостиков между дисперсными частицами через макромолекулы (ионы) адсорбированного ВМС. В этом случае для флокуляции необходима адсорбция полиэлектролита на нескольких частицах и образование полимерных мостиков, что возможно только при определенном соотношении между концентрациями полимера и твердых частиц, а также при определенной конформации и строении молекул ВМС и длине его цепочки.

По-видимому, в этом и заключается появление второй области концентраций полиэлектролитов, где они проявляют флокулирующую способность. При этом осветляющую способность проявляет как сам ПАА, так и его модифицированные аналоги. Однако диапазон концентраций, где полученные полимеры хорошо флокулируют глинистую суспензию, для всех различен. Наиболее широкую область концентраций, где происходит хорошая степень очистки, имеет полиэлектролит, полученный модификацией ПАА диэтилентриамином, несколько уступая при этом производимому в Германии Седипуру CF-504.

Полученные в результате исследования данные послужили основой для получения патента Республики Беларусь на способ получения флокулянта [17].

**Заключение.** В результате проведенного исследования установлено, что полиэлектролиты, полученные путем модификации ПАА формальдегидом и вторичными аминами по реакции Манниха, являются эффективными флокулянтами каолиновой суспензии. При этом степень очистки дисперсии зависит как от концентрации полиэлектролитов, так и от строения их макромолекул. Наиболее высокую флокулирующую способность при низких значениях концентраций имеет Седипур CF-504 и ПАА, модифицированный диэтилентриамином, при более высоких концентрациях более эффективными флокулянтами являются сам ПАА и его модифицированные ДЭА, ДЭТА и морфолином аналоги.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Вейцер, Ю.И. Высокомолекулярные флокулянты в процессах очистки природных и сточных вод / Ю.И. Вейцер, Д.М. Минц. – М.: Стройиздат, 1984. – 200 с.
2. Запольский, А.К. Коагулянты и флокулянты в процессах очистки воды: свойства, получение, применение / А.К. Запольский, А.А. Баран. – Л.: Химия, 1987. – 208 с.
3. Баран, А.А. Флокулянты в биотехнологии / А.А. Баран, А.Я. Тесленко. – Л.: Химия, 1979. – 146 с.

4. Николаев, А.Ф. Водорастворимые полимеры / А.Ф. Николаев, Г.И. Охрименко. – Л.: Химия, 1979. – 146 с.
5. Получение катионных полиэлектролитов-флокулянтов на основе отходов производства акриловых полимеров / А.А. Шункевич [и др.] // Ресурсосберегающие и экологически чистые технологии: тр. второй науч.-техн. конф. – Гродно: Гродн. отделение инж.-техн. акад., 1997. – Ч. I. – С. 179 – 185.
6. Способ очистки сточных вод: а.с. 935481 (СССР) МКИС 02 F 1/52; заявитель Горьк. ин-т по проектированию предприятий нефтеперерабатывающей и нефтехимической промышленности / В.П. Соколов [и др.]; опубл. // Бюл. изобретений. – 1982. – № 22.
7. Куренков, В.Ф. Обесцвечивание водных растворов гумусовых веществ в присутствии катионного Праестола и сульфата алюминия / В.Ф. Куренков, С.В. Снигирев, Л.С. Когданина // Журнал прикл. химии. – 2001. – Т. 74, № 1. – С. 83 – 86.
8. Савицкая, Л.Н. Полиакриламид / Л.Н. Савицкая, Ю.Д. Холодова. – Киев: Техника, 1969. – 190 с.
9. Полиакриламид / Л.И. Абрамова [и др.]. – М.: Химия, 1992. – 211 с.
10. Глубиш, П.А. Применение полимеров акриловой кислоты и ее производных в текстильной и легкой промышленности / П.А. Глубиш. – М.: Легкая индустрия, 1975. – 205 с.
11. Способ получения полимера для флокуляции осадков сточных вод: а.с. 1199761 СССР МКИС 08 220/56, 8/28 / Ю.И. Вейцер, Р.Я. Аграноник, С.В. Фирсина; НИИ коммунального водоснабжения и очистки воды Акад. коммун. хоз-ва; опубл. // Бюл. изобретений. – 1985. – № 47.
12. Тавризов, О.А. Получение водорастворимого катионного полимера полимераналогичным превращением полиакриламида по реакции Манниха / О.А. Тавризов, Ю. Вейцер, Ю.А. Клячко // Журнал Всесоюзного химического общества. – 1986. – Т. 31, № 1. – С. 110 – 112.
13. Способ получения флокулянта: а.с. 689220 (СССР) / Ю.И. Вейцер, Р.Я. Аграноник, Е.Е. Дорофеев [и др.]; опубл. // Бюл. изобретений. – 1980. – № 11.
14. Шнайдер, М.А. Синтез N-диметиламинометилполиакриламида / М.А. Шнайдер, Ю.А. Клячко, Э.В. Каменская // Журнал Всесоюзного химического общества. – 1973. – Т. 18, № 3.
15. Синтез полимерных флокулянтов: отчет о НИР / Воронеж. гос. ун-т; рук. В.Л. Лапенко. – № гос. рег. 0182.9052738. – Воронеж, 1985. – С. 62.
16. Строкач, Н.М. Практикум по технологии очистки природных вод / Н.М. Строкач, Л.А. Кульский. – Минск: Выш. шк., 1980. – 320 с.
17. Способ получения флокулянта: пат: 11166 Респ. Беларусь / А.А. Панкин, С.Ф. Якубовский; заявитель Полоц. гос. ун-т; заявл. 12.07.2006. – № заявки а 20060717.

Поступила 12.05.2009