

УДК 544.7 + 549.25

[http://dx.doi.org/10.15328/chemb\\_2014\\_369-74](http://dx.doi.org/10.15328/chemb_2014_369-74)

<sup>1</sup>Таубаева Р.С.\*, <sup>1</sup>Мусабеков К.Б., <sup>1</sup>Лахбаева Ж.А., <sup>2</sup>Балықбаева Г.Т.

<sup>1</sup>Казахский национальный университет им. аль-Фараби, г.Алматы, Республика Казахстан

<sup>2</sup>Қызылординский государственный университет им. Коркыт Ата, г.Қызылорда, Республика Казахстан

\*E-mail: raushan.taubaeva@mail.ru

## Влияние полиэлектролитов и их смесей на флокуляцию гидросуспензии каолина

Исследовано влияние концентрации и заряда водорастворимых полиэлектролитов (ВРП) на кинетику агрегации частиц каолина. Показано, что скорость перемешивания влияет на образование, размер и прочность флокул. Скорость агрегации и размер минеральных частиц, образующих флокулы, увеличивается с ростом концентрации реагента и плотности заряда полиэлектролитов. Установлено, что при малой концентрации (2,75-3,8 мг/г) для индивидуальных полиэлектролитов (FO 4800 SSH, FO 4650 SSH) и с содержанием бинарных смесей полиэлектролитов в соотношении 1:9 по массе (0,77 мг/г), флокуляция минеральной суспензии увеличивается. С повышением концентрации (более 5,5 мг/г) – минеральная суспензия стабилизируется.

**Ключевые слова:** суспензия каолина; водорастворимые полиэлектролиты; флокулянты; смеси полимеров.

Таубаева Р.С., Мусабеков Қ.Б., Лахбаева Ж.А., Балықбаева Г.Т.

<sup>1</sup>Әл-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университеті, Алматы қ., Қазақстан Республикасы

<sup>2</sup>Қоркыт Ата атындағы Қызылорда мемлекеттік университеті, Қызылорда қ., Қазақстан Республикасы

### Полиэлектролиттер мен олардың қоспаларының каолин гидросуспензияларының флокуляциясына әсері

Суда ерігіш полиэлектролиттердің концентрациясы мен зарядының каолин бөлшектерінің суспензиядан агрегациялану кинетикасына тигізетін әсері зерттелді. Араластыру жылдамдығы флокулалардың түзілуіне, өлшемдеріне және беріктігіне әсер ететіні көрсетілді. Минералды бөлшектердің агрегациялану жылдамдығы және түзілген флокулалардың өлшемдері қосылған реагенттің концентрациясы мен полиэлектролиттердің зарядының тығыздығының өсуіне байланысты артады. Жеке алынған полиэлектролиттердің (FO 4800 SSH, FO 4650 SSH) аз концентрациясы (2,75-3,8 мг/г) және полиэлектролиттердің бинарлы қосылыстарының 1:9 массаға шаққандағы қатынасында (0,77 мг/г) минерал суспензиясының флокуляциялану қабілеті артатындығы анықталды. Ал жоғарғы концентрацияда (5,5 мг/г-нан артқан кезде) минерал суспензиясының тұрақтанатыны байқалды.

**Түйін сөздер:** каолин суспензиясы; суда еритін полиэлектролиттер; флокулянттар; полимерлер қоспалары.

<sup>1</sup>Taubayeva R.S., <sup>1</sup>Musabekov K.B., <sup>1</sup>Lakhbayeva Zh.A., <sup>2</sup>Balykbayeva G.T.

<sup>1</sup>Al-Farabi Kazakh national university, Almaty, Republic of Kazakhstan

<sup>2</sup>Korkyt Ata Kyzylorda State University, Kyzylorda, Republic of Kazakhstan

### The effect of polyelectrolytes and their mixtures on flocculation of kaolin suspensions

The effect of the concentration and charge of the water-soluble polyelectrolytes on the kinetics of aggregation of kaolin particles was studied. It has been shown that the rate of stirring affects formation, size and strength of flocs. The rate of aggregation and the size of the mineral particle forming floccules increase with the increase of reagent concentration and the charge density of the polyelectrolyte. At low concentrations (2.75-3.8 mg/g) of individual polyelectrolytes (FO 4800 SSH, FO 4650 SSH) and content of binary mixtures of polyelectrolytes in the ratio of 1: 9 by mass (0.77 mg/g), the flocculation of mineral suspension increases. Mineral suspension is stabilized at the increase of concentration (>5.5 mg/g).

**Keywords:** suspension of kaolin; water-soluble polyelectrolytes; flocculants; mixture of polymers.

### Введение

Для разделения твердой и жидкой фаз широко используют процессы коагуляции гидролизующимися солями и флокуляции полимерами, что находит применение в водоподготовке и очистке промышленных сточных вод [1]. Важные задачи водоподготовки успешно решаются путем применения синтетических и природных водорастворимых полимерных флокулянтов. Среди синтетических флокулянтов наиболее широко используются сравнительно доступные, недорогие и экологически чистые флокулянты полиакриламидного типа [2].

Основными параметрами полиэлектролитов, способствующих эффективному флокулообразованию, являются наличие в макромолекуле заряда, противоположного по знаку заряду поверхности частиц дисперсной фазы; необходимая и достаточная длина макромолекулярной цепи, при которой происходит одновременная адсорбция макромолекулы на поверхностях различных частиц (механизм мостикообразования) с последующим формированием агрегатов частиц флокул. Состояние поверхности частиц при адсорбции макромолекул в значительной степени влияет на прочность контактов между ними и на формирование пространственной структуры флокул [3].

### Эксперимент

#### Материалы

В качестве флокулянтов использовали:

1) сильнозаряженный FO 4800 SSH (80% заряженных функциональных групп), среднезаряженный FO 4650 SSH (55% заряженных функциональных групп) и слабозаряженный FO 4115 SSH (5% заряженных функциональных групп) катионные полиэлектролиты с молекулярной массой около 6-7 миллионов производства фирмы SNF S.A., Франция. Указанные флокулянты полностью растворяются в воде с образованием высоковязких растворов. Предварительно готовили водные растворы полимеров с концентрацией 0,1 г/л, из которых по мере необходимости готовили рабочие растворы флокулянтов нужной концентрации.

Исследовали флокуляцию дисперсий каолина (Light kaolin BP, Великобритания), предварительно отмученную и фракционированную методом отстаивания в литровых цилиндрах. Использовали фракцию, не оседающую в течение суток. Концентрация исходной фракционированной дисперсии составляла 0,1 г/л.

#### Методы исследования

Для определения кинетики формирования, разрушения и последующего восстановления агрегатов в проточной системе изучали изменение числа и относительного размера агрегатов во времени с помощью прибора PDA2000 (Rank Brothers Ltd, Великобритания). Исследовали

влияние дозы добавленного полимера и условий перемешивания на кинетику агрегации частиц суспензии в проточной системе, циркулирующей через измерительную ячейку (детектор) прибора. Детальное описание и принцип действия установки приведены в работах [4,5].

Суть метода заключается в определении флуктуации интенсивности проходящего света в потоке дисперсии. Переменный флуктуирующий поток, фиксируемый прибором, возникает в результате произвольного изменения числа частиц в детектируемом объёме. Индикатором степени агрегации служил параметр  $R$  – отношение среднеквадратической величины флуктуации интенсивности светопропускания  $rms$  дисперсий к средней интенсивности проходящего света  $dc$ . Параметр  $R$  существенно возрастает при увеличении и размеров кинетических единиц в жидкой среде в процессе агрегации. Указанные изменения могут быть зафиксированы задолго до визу-

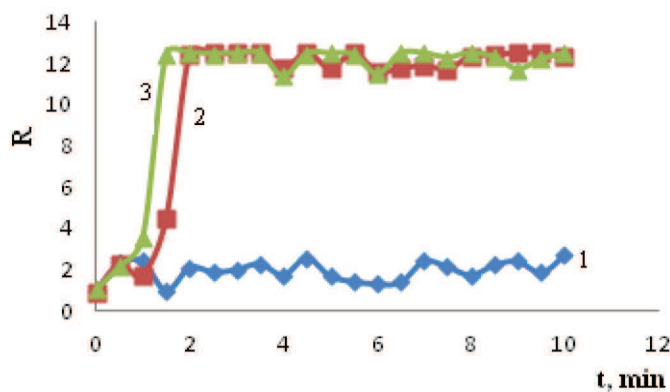
ального обнаружения слипания частиц [6].

### Результаты и обсуждение

Макромолекулы водорастворимых полимеров (ВРП), адсорбируясь на поверхности частиц дисперсной фазы (ДФ), могут существенно её изменять, способствуя взаимному сцеплению частиц ДФ (при малых концентрациях) или, наоборот, предотвращая их агрегацию (при больших концентрациях). Наиболее четко это явление может проявиться при взаимодействии макромолекул ВРП с частицами бентонита в разбавленных гидродисперсиях [7].

В связи с этим нами было изучено влияние перспективного класса ВРП катионного типа и их смесей на устойчивость гидросуспензии каолина.

На первом этапе при постоянстве содержания ДФ и концентрации добавляемого флокулянта нами была исследована кинетика роста и разрушения агрегатов в суспензии во времени (рисунок 1).



1 – FO 4115 SSH; 2 – FO 4650 SSH; 3 – FO 4800 SSH

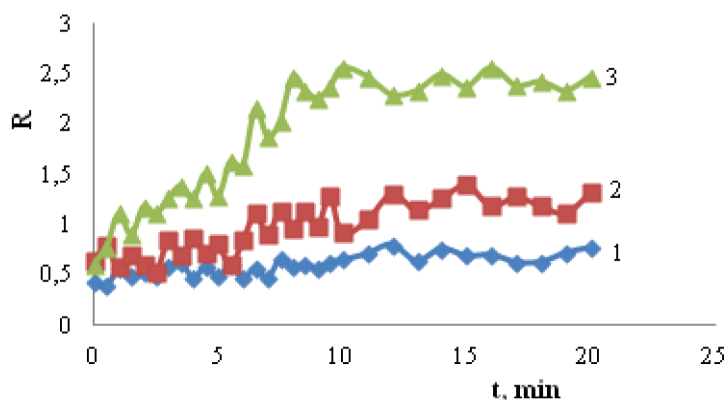
**Рисунок 1** – Кинетика изменения размеров агрегатов в 0,05%-ной суспензии каолина в присутствии катионных полимеров с концентрацией 3,8 мг/г при постоянном перемешивании системы со скоростью 90 об/мин

Обнаружено, что после короткого индукционного периода, необходимого для адсорбции макромолекул на поверхности частиц, начинается быстрый рост размера агрегатов. Небольшое количество (3,8 мг/г) слабозаряженного катионного полимера FO4115SSH не вызывает заметной агрегации частиц ( $R$  достигает малых значений 2-2,7 – кривая 1), тогда как такое же количество средне- и сильнозаряженных катионных полимеров FO 4650 SSH, FO 4800 SSH приводит к образованию более крупных агрегатов (достигается предельно измеряемое значение  $R=12$  – кривые 2,3) и выходом кривых на

плато. В условиях максимальной флокуляции жидкость над осевшими флокулами (в образцах, собранных после проведения опытов в используемой проточной системе) становится прозрачной. Необходимо подчеркнуть, что проведенные нами опыты по адсорбции полиэлектролитов свидетельствуют о том, что в исследованной области концентраций полимеров введенное в суспензию количество полимера с концентрацией 3,8 мг/г (кроме слабозаряженного катионного FO 4115 SSH) полностью адсорбируется частицами каолина, и измеримых остатков реагента в растворе не обнаружено.

Зависимость размера агрегатов от дозы добавленного реагента при различном содержании твердой фазы приведена на рисунке 2. Видно, что добавки катионных полимеров всегда при-

водят к росту размера фиксируемых агрегатов. При этом, чем выше содержание флокулянта в суспензии, тем выше скорость агрегации.

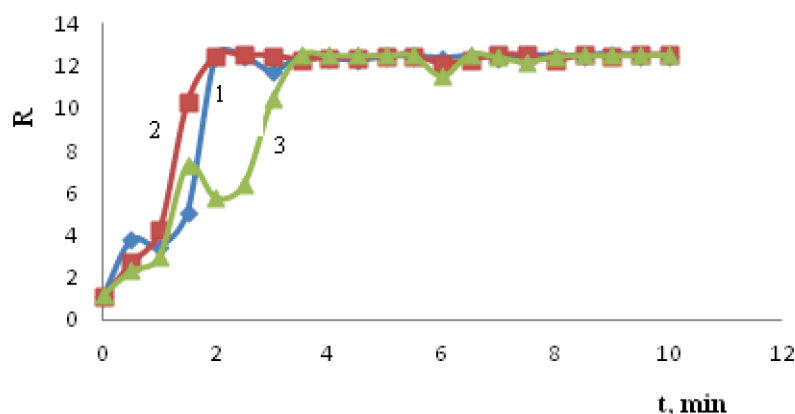


1 – 0,55 мг/г; 2 – 1,1 мг/г; 3 – 2,75 мг/г.

**Рисунок 2** – Кинетика изменения размеров агрегатов в 0,05%-ной суспензии каолина в зависимости от количества добавляемого слабозаряженного катионного полимера FO 4115 SSH

Известно [8], что смеси полиэлектролитов проявляют синергический эффект, что позволяет их эффективно использовать для флокуляции. В связи с этим нами также детально изучено влияние добавок смесей полиэлектролитов на агрегацию частиц суспензии каолина в зависимости от дозы добавленной смеси, ее состава, соотношения положительных и отрицательных

звеньев/зарядов в смеси, последовательности прибавления компонентов. В результате проведенных исследований найдены оптимальные соотношения смесей флокулянтов с высокой скоростью хлопьеобразования и осаждения, приводящие к минимальному количеству осадка и высокой прозрачности осветленного слоя воды за короткое время (рисунок 3).



**Рисунок 3** – Временная зависимость изменения размера агрегатов в 0,05%-ной суспензии каолина в присутствии заранее приготовленных смесей катионных полимеров (FO 4115 SSH и FO 4800 SSH) с концентрацией 0,77 мг/г в соотношении: 1 – 1:1, 2 – 1:9, 3 – 9:1

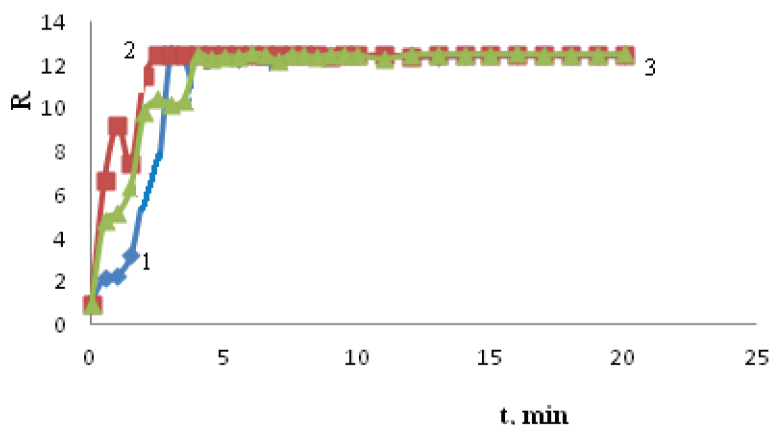
В результате анализа зависимости размера агрегатов в суспензии каолина в присутствии заранее приготовленных смесей катионных полимеров (FO 4800 SSH и FO 4115 SSH) в разных соотношениях было установлено, что наиболее

оптимальным соотношением для суспензии каолина является 1:9 по массе смеси. Уже на 2 минуте индукционного времени замечается формирование крупных хлопьев.

На рисунке 4 показана временная зависи-

мость изменения размеров флокул в суспензии каолина, содержащих сильнозаряженные (80% заряженных функциональных групп) и слабозаряженные (5% заряженных функциональных групп) катионные полиэлектролиты и их бинарные по массе 1:9 смеси при различных способах добавления растворов полимеров и компонентов смеси. Видно, что после короткого индукционного периода, необходимого для адсорбции макромолекул на поверхности частиц, начинается быстрый рост размера агрегатов. Добавление заранее приготовленной смеси полимеров приводит к формированию крупных флокул за 3 минуты от начала индукционного периода (значение  $R = 12$ , кривая 1). Если к суспензии добавить сначала раствор сильноза-

ряженного катионного полимера FO 4800 SSH, а по истечении 30 сек ввести такое же количество слабозаряженного полимера FO 4115 SSH, то наблюдается резкий рост размера агрегатов. В этом случае, величина  $R$  достигает значений 12 (кривая 2 – за 2,5 мин.). При добавлении в раствор смеси полимеров после 3-х минут от индукционного времени, увеличение размера флокул происходит гораздо медленнее (кривая 3), т.е. за 4 мин. Во всех случаях, при которых достигается предельно измеряемое значение  $R$ , жидкость над осадком становится прозрачной. Соответственно, более эффективная флокуляция происходит во втором случае, когда второй реагент вводится в систему после 30 сек. от начала индукционного периода.



**Рисунок 4** – Временная зависимость изменения размера агрегатов в 0,05%-ной суспензии каолина в присутствии смесей катионных полимеров (FO 4800 SSH и FO 4115 SSH) с концентрацией 0,77 мг/г в соотношении 1:9 при различной последовательности прибавления компонентов:

- 1 – заранее приготовленная смесь полимеров, 2 – FO 4800 SSH + через 30 сек. FO 4115 SSH, 3 – FO 4800 SSH + через 3 мин. FO 4115 SSH

С ростом плотности заряда флокулянта от 5 до 80 мол. % наблюдается как ускорение агрегации, так и увеличение размера агрегатов. Одновременно с этим увеличивается и длина, и число макромолекулярных мостиков между частицами. Таким образом, кинетика флокуляции суспензии каолина полимерами и размер образующихся флокул определяется не только дозой реагента, но и плотностью заряда полиэлектролита, обуславливающей сродство макромолекул к поверхности.

Постоянное медленное перемешивание (90 об/мин.) приводит к стабилизации размеров агрегатов, которые начинают немного уменьшаться лишь при продолжительном (более 20

мин.) перемешивании. В это время, возможно, происходит перестройка структуры, «компактизация» достаточно прочных агрегатов, которые остаются практически неизменными во времени [1,6, 8,10].

#### Заключение

1. Выявлено, что наиболее выраженными флокуляционными свойствами обладает сильнозаряженный катионный флокулянт FO 4800 SSH с концентрацией 3,8 мг/г.

2. Бинарные смеси катионных полиэлектролитов действуют эффективнее по сравнению с их отдельными компонентами при очистке воды от взвешенных частиц.

3. Обнаружено повышение скорости осаждения частиц дисперсной фазы в 2-3 раза при оптимальных соотношениях катионных полиэлектролитов (1:9 по массе).

#### Литература

- 1 Месарош Р., Барань Ш., Соломенцева И. Влияние гидродинамических условий на кинетику флокуляции суспензий бентонита катионными полиэлектролитами и прочность образующихся флокул // Коллоидный журнал. – 2010. – Т.72, №3. – С.400-408.
- 2 Вейцер Ю.М., Минц Д.М. Высокомолекулярные флокулянты в процессе очистки природных и сточных вод. – 2-е изд., перераб. и доп. – М.: Стройиздат, 1984. – 200 с.
- 3 Малышева Ж.Н., Зубрева Ю.С., Навроцкий А.В., Новаков И.А. Композиции катионных полиэлектролитов для дестабилизации дисперсий // Известия ВолгГТУ. – Вып. 7: межвуз. сб. науч. ст. / – ВолгГТУ. – Волгоград, 2010. – № 2. – С. 140-146.
- 4 Gregory J. Turbidity fluctuations in flowing suspensions // Journal of Colloid and Interface Science. – 1985. Vol.105. – P. 357.
- 5 Барань Ш. (Баран, А.А.) Флокуляция суспензии каолина катионными полиэлектролитами / Ш. Барань (А.А. Баран), Д. Грегори // Коллоидный журнал. – 1996. – Т.58. – С.1318.
- 6 Барань Ш., Месарош Р., Козакова И., Шкварла И. Кинетика и механизм флокуляции суспензий бентонита и каолина полиэлектролитами и прочность образующихся флокул // Коллоидный журнал. – 2009. – Т.71, №3. – С.291-298.
- 7 Бектурганова Н.Е. Структурирование эрозивноопасных почв водорастворимыми полиэлектролитами и их интерполимерными комплексами. Автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата химических наук. Алматы, 2006. – 21 с.
- 8 Баран А.А. Полимерсодержащие дисперсные системы. – Киев: Наукова думка, 1986. – 204 с.
- 9 Новаков И.А. Комплексы полиэлектролитов с электрокинетически комплементарными поверхностно-активными веществами. // Известия ВолгГТУ. – №10. – С.5-16.
- 10 Проскурина В.Е., Чичканов С.В., Мягченков В.А. Кинетика флокуляции суспензии диоксида титана в водно-солевых средах в присутствии катионных ПАВ // Химическая технология воды. – 2008. – Т.29, №1. – С.205-219.

#### References

- 1 Meszaros R, Barany S, Solomentseva I (2010) Colloid J+ 72:400-408.
- 2 Veytser YM, Mints DM (1984) High-Molecular Flocculants in the process of treatment of natural and waste waters [Vysokomolekulyarnye flokulyanty v processe ochistki prirodnyh i stochnyh vod]. Stroyizdat, Moscow, Russia. (In Russian)
- 3 Malysheva ZhN, Zubreva YS, Navrotskiy AV, Novakov IA (2010) Proceedings of VolgGTU [Izvestija VolgGTU] 2:140 146. (In Russian).
- 4 Gregory J (1985) J Colloid Interface Sci 105:357.
- 5 Baran' Sh, Gregori J (1996) Colloid J+ 58:13. (In Russian).
- 6 Baran' Sh, Mesarosh R, Kozakova I, Shkvarla I (2009) Colloid Journal [Kolloidnyi Zhurnal] 71:291-298.
- 7 Bekturganova NE (2006) Structuring of erosion-dangerous soils by water-soluble electrolytes and their inter-polymer complexes [Strukturirovanie erozionnoопасnyh pochv vodorastvorimymi polielektrolitami i ih interpolimernymi kompleksami] Abstract of Dissertation for Candidate of Chemical Science Degree, Almaty, Kazakhstan. (In Russian)
- 8 Baran AA (1986) Polymer-Containing Dispersive Systems [Polimersoderzhashhie dispersnye sistemy]. Naukova Dumka, Kyiv, Ukraine. (In Russian)
- 9 Novakov IA (2005) Izvestija VolgGTU 10:5-16. (In Russian).
- 10 Proskurina VE, Chichkanov SV (2008) Chemical Technology of Water [Himicheskaya tehnologiya vody] 29:205-219. (In Russian).