

В. П. Дулеба, З. Я. Гнатів

Національний університет “Львівська політехніка”,
кафедра хімічної інженерії
zorchyk@gmail.com

ВИПРОБУВАННЯ МОДИФІКОВАНОГО ПОЛІАКРИЛАМІДУ ДЛЯ ФЛОКУЛЯЦІЇ ВІДХОДІВ ВУГЛЕЗБАГАЧЕННЯ ТА ПОРІВНЯННЯ ЙОГО ЕФЕКТИВНОСТІ ІЗ ЗАРУБІЖНИМИ АНАЛОГАМИ

<https://doi.org/10.23939/ctas2019.02.148>

Розглянуто питання, які стосуються проблем розділення дрібнодисперсних водних суспензій з використанням коагулянтів та флокулянтів. Розглянуто механізм взаємодії частинок у водному середовищі в присутності коагулянтів та механізм флокулоутворення з використанням флокулянтів різного хімічного складу та відповідно з різною конформацією їх молекул у водному розчині. Проведено випробування модифікованого в лабораторії кафедри поліакриламиду як флокулянту при осадженні відходів вуглезбагачення.

Ключові слова: розділення суспензії, флокулянт, коагулянт, поліакриламід.

Вступ

У різних промислових технологічних процесах необхідним є розділення рідкої і твердої фази (згущення, фільтрування, центрифугування, флотажія) [1, 2]. Як у випадку очищення води від завислих частинок, так у випадку концентрування і розділення фаз у суспензії виникають великі проблеми, зумовлені малим розміром частинок і високою агрегатною і седиментаційною стійкістю системи [3–5]. Інтенсифікувати ці процеси у багатьох випадках можна завдяки укрупненню частинок в агрегати за дії коагулянтів і флокулянтів і особливо їх сумішей. Зростає споживання цих реагентів спостерігається завдяки універсальності і надійності цього методу [6–8].

Отже, актуальною і важливою проблемою є розроблення раціональних технологічних рішень і застосування нових ефективніших коагулянтів і флокулянтів з метою прискорення розділення фаз дисперсних систем за мінімальних витрат та вартості реагентів.

Властивості технічних поліакриламідів широко описані в літературі. Їх застосовують у водопідготовці, очищенні промислових стічних вод, для флокуляції і флокулярної флотації (для флотації з попередньою агрегацією за допомогою флокулянтів) великої кількості мінеральних суспензій – при видобуванні мінералів з різно-

манітних руд, у вуглезбагаченні, в харчовій промисловості і т.д. [1–5].

Залежно від природи модифікуючого полімеру та умов його введення може відбуватися як зниження, так і зростання стабільності системи. Флокулююча дія високомолекулярних сполук (ВМС) залежить від таких факторів: природи і кількості доданого полімеру, його молекулярної маси і заряду, умов введення реагенту, вмісту в системі дисперсної фази і електролітів [10, 11].

Відомо, що лінійні полімери, або полімери з невеликим вигином ланцюга – ефективніші флокулянти, ніж клубкоподібні макромолекули. Цим пояснюється підвищення флокулюючої здатності поліакриламиду в результаті його часткового лужного (30 %) гідролізу. Також доведено, що флокуляційна дія ВМС залежить як від жорсткості макромолекулярного клубка, так і від його розмірів у розчині, які визначаються природою полімеру та його молекулярною масою і зарядом. Важливим фактором, що визначає можливість флокуляції, є достатньо міцне зв'язування макромолекули з частинками, чому сприяє утворення водневих зв'язків, або хімічних з'єднань між активними центрами поверхонь і функціональними групами реагенту [12, 13]. Водночас утворення великої кількості контактів макромолекули (іона) з поверхнею призводить до значної деформації полімеру при адсорбції і

утворення достатньо тонкого адсорбційного шару, що у результаті погіршує умови для флокуляції. Отже, вплив природи ВМС на флокуляцію значною мірою визначається характером адсорбційних взаємодій макромолекули з поверхнею частинки [10–12].

Сильний вплив кінетичних факторів зумовлює також різну залежність флокулюючої дії ВМС від молекулярної маси за їх одночасного додавання до усього об'єму дисперсії і при введенні за методом подвійного додавання. Виявилось, що в першому випадку значно зростає ступінь флокуляції з ростом молекулярної маси [5–8].

Суттєва залежність ефективності флокуляції від молекулярної маси за одночасного додавання ВМС зумовлена ймовірним впливом кінетичного фактора – тим, що час встановлення адсорбційної рівноваги високомолекулярної речовини на частинках значно більший, ніж проміжок між зіткненнями частинок у результаті броунівського руху.

Необхідно підкреслити, що адсорбція полімеру на частинках твердої фази необов'язково супроводжується флокуляцією. Для флокуляції необхідна адсорбція на деяких частинках і утворення полімерних містків, що можливо тільки за певного співвідношення між концентраціями полімеру і твердих частинок, а також за певної конформації молекул полімеру і довжини його ланцюга [6–8].

Розглядаючи питання про природу адсорбційних сил, необхідно зауважити, що адсорбується не вся макромолекула, а частина її сегментів, розмір яких на кілька порядків менший від розмірів колоїдних частинок. Разом з тим потрібно врахувати роль самої макромолекули загалом, зміни адсорбційних сил і сфери їх дії залежно від розмірів, ефективного об'єму, молекулярної маси і конформації макромолекули. Для міжмолекулярних сил характерна невелика енергія зв'язку (від 2 до 10 ккал/моль). Енергія зв'язку хімічних сил від десятків до сотень ккал/моль. При флокуляції утворюються міцніші агрегати, ніж при коагуляції, тому сили, що утримують молекулу полімеру, адсорбовану на твердих частинках, повинні бути більші від звичайних сил Ван-дер-Ваальса, які приводять до злипання твердих частинок між собою. Також

слід зазначити, що важливе значення для адсорбції і подальшої флокуляції макромолекул має електростатична взаємодія. Електростатичне притягання з утворенням електровалентного зв'язку розглядається часто як основна причина адсорбції катіонних полімерів на негативно заряджених частинках мінеральних суспензій, вуглеглинистих частинках та ін. Якщо колоїдні частинки і молекули флокулянту мають протилежний за знаком заряд, то полімер під впливом електростатичних сил адсорбується на поверхні, витісняючи звідти іони простих електролітів, що знаходяться в адсорбційному шарі. Це витіснення проходить завдяки більшому електричному заряду полімеру порівняно з зарядом простих іонів [8–10].

При поясненні адсорбції полімеру на твердих частинках, які мають такий самий за знаком заряд, припускають, що поверхня частинок неоднорідна і на ній є місця з різним за величиною і знаком термодинамічним потенціалом. Адсорбція полімеру проходить внаслідок електростатичного притягання тільки в місцях з зарядом, протилежним до заряду полімеру.

Синтетичні високомолекулярні флокулянти отримали ширше застосування, ніж флокулянти природнього походження. Введенням в них різного роду заміників і функціональних груп можна змінювати їх хімічний склад, просторову структуру, заряд і відповідно флокулюючу здатність відносно конкретних дисперсних систем [11, 12].

Розміри частково адсорбованого мікроланцюга можуть суттєво відрізнятись від таких в умовах рівноваги. Що вищим є ступінь полімеризації, то повільніше встановлюється рівновага адсорбції полімеру і то довша петля і хвостик на поверхні в перший момент адсорбції. Відповідно ймовірність захоплення частинок, що наближаються, в цих умовах буде вищою для високомолекулярних взірців, що і пояснює збільшення ступеня агрегації із зростанням молекулярної маси флокулянту [12, 13].

Метою роботи було експериментально дослідити швидкість осадження відходів вуглезабачення на Червоноградській центральній збагачувальній фабриці із використанням як флокулянта одержаного в лабораторії кафедри модифікованого поліакриламід, який відрізня-

ється від вихідного збільшенням молекулярної маси та частковим “зшиванням” існуючих ланцюгів полімеру, що приводить до просторової зміни конформації молекул у водному розчині полімеру та інтенсифікації процесу флокулювання. А також порівняти ефективність роботи одержаного модифікованого флокулянту із різними зарубіжними аналогами.

Матеріали та методи досліджень

Експериментальне визначення швидкості осадження флокульованої суспензії відбувалося за методикою Дорра [2].

Робочий розчин модифікованого поліакриламід (ПААМ) готували у ємності, до якої заливали воду та додавали поліакриламід. Розчин перемішували за допомогою мішалки, швидкість обертання якої не повинна перевищувати 400–500 об/хв; вміст ПААМ 0,2–0,5 % мас. Потім до готового розчину додавали каустичну соду для проведення гідролізу ПААМ до необхідного ступеня. Після перемішування ПААМ протягом двох годин розчин переливали в проміжну ємність, в якій готували робочий розчин флокулянту до концентрації 0,15 %, який використовували в процесі флокулювання для осадження відходів флотації.

Методика виконання роботи:

1. Відібрати 5 проб хвостів флотації з масою 100 г.
2. Висипати проби хвостів флотації в мірні циліндри (кожну в окремий).
3. Заповнити мірні циліндри водою до відмітки 1000 см³.
4. У мірному циліндрі вручну за допомогою мішалки ретельно перемішати суміш хвостів флотації з водою.
5. Після перемішування суміші встановити мірні циліндри на рівну поверхню і додати задану кількість флокулянту, знов перемішати суміш.
6. Вимірювати висоту освітленого шару під час дослідження впливу на процес флокуляції через кожні 10–30 с.

У лабораторії проведено випробування різних типів флокулянтів фірми “Sanyo” (Японія): “Sanflok”, N-540P, C-509P, C-609P.

Результати досліджень та їх обговорення

Відомо, що розділення полідисперсних суспензій у полі масових сил можна значно інтенсифікувати, застосовуючи різного роду водорозчинні полімери-флокулянти. Найчастіше у виробничих умовах як флокулянт застосовують

поліакриламід (ПАА). Основною його перевагою є: широке розповсюдження, універсальність дії, невелика витрата. Однак він має й недоліки: відносно високу вартість, невеликий розмір утворених флокул (1,5–2,5 мм), чутливість до рН середовища. Наявність у суспензії великої кількості твердої фази дрібних фракцій (до 100 мкм) приводить до невиправдано великої витрати ПАА. У зв'язку з цим в лабораторії кафедри ХІ проводили випробування нових водорозчинних полімерів щодо використання їх як флокулянтів. Результати досліджень порівнювали з ПАА. Як модельну полідисперсну суспензію використовували відходи флотації Червоноградської (ЦЗФ).

Флокулянт типу N-540P впливає на швидкість осадження флокульованих суспензій аналогічно ПАА, забезпечуючи чистоту зливу 82–96 % залежно від витрати. Слід відзначити, що витрата флокулянтів фірми “Sanyo” трохи менша (35–50 %) порівняно з промисловою витратою ПАА.

Флокулянт типу C-509P забезпечує чистоту зливу згущувачів до 99,5 %, але швидкість осадження твердої фази на 30–45 % нижча, ніж у випадку застосування ПАА.

Флокулянт типу C-609P збільшує швидкість осадження твердої фази флокульованої суспензії на 50–60 %, забезпечуючи чистоту зливу в межах 89–96 % порівняно з ПАА (ПАА забезпечує чистоту зливу в межах 92–95 % при витраті 0,15–0,20 %-го розчину 2–7 кг на тону осадженої речовини в перерахунку на абсолютно суху вагу останнього).

Для інтенсифікації процесу розділення системи хвостів флотації-вода було випробувано багато перспективних флокулянтів, розроблених працівниками Львівської політехніки. Досліджено флокулотвірну здатність нових флокулянтів за різних способів приготування. Слід зазначити, що утворені за допомогою флокулянтів фірми “Sanyo” агломерати при великих розмірах (5–7 мм) мають доволі низьку міцність. У турбулентному потоці флокульованої суспензії такі агломерати легко руйнуються. Агломерати, утворені за дії модифікованих поліакриламідів, володіють трошки меншими розмірами (3,5–5,5 мм), але більшою міцністю.

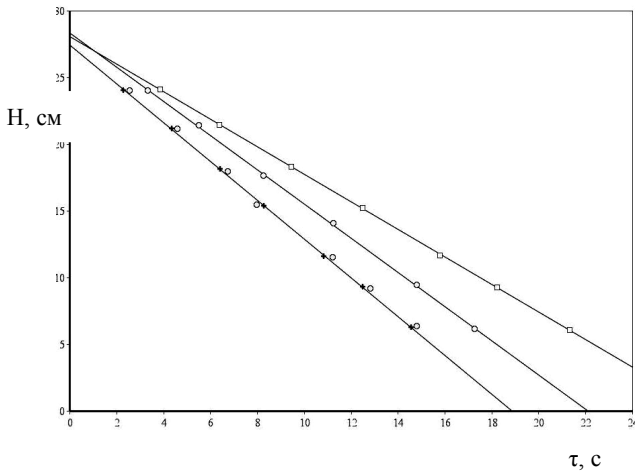


Рис. 1. Типові криві осадження хвостів фракції (прямолінійні ділянки)

Типові криві осадження суспензії хвостів флотації показано на рис. 1, з яких видно, що швидкість осадження флокульованої суспензії зростає зі збільшенням кількості добавленого реагенту до певної величини, а потім залишається практично постійною.

Залежність швидкості осадження від витрати флокулянту має складний характер і визначається як природою флокулянту, так і природою суспензії, яка підлягає розділенню.

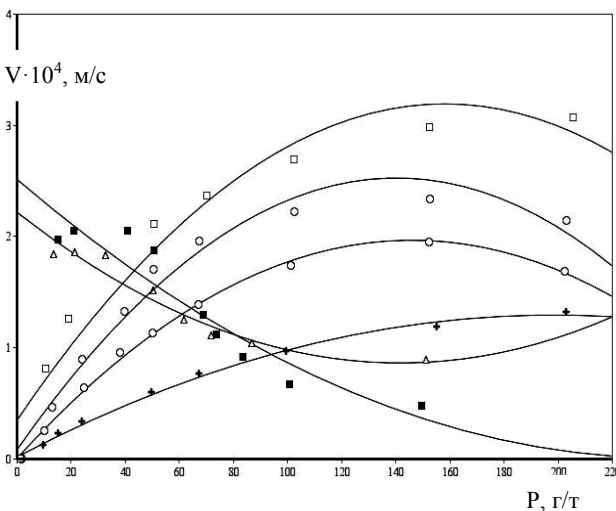


Рис. 2. Залежність швидкості осадження від витрати флокулянту: □ – флокулянт “Sanflos” C-509P; ○ – флокулянт поліакриламід (ПАА); ◻ – флокулянт поліакриламід модифікований ПААМ-50; ◼ – флокулянт “Sanflos” C-609P; ◼ – флокулянт “Sanflos” C-540P; ◊ – флокулянт поліакриламід модифікований ПААМ-50

При флокуляції суспензії хвостів флотації із співвідношенням твердої і рідкої фази 1:3 витрата флокулянту доволі значна. Це пояс-

нюється частково і тим, що близько 60 % твердої фази суспензії має дисперсність 0,074 мм. Залежність швидкості осадження твердої фази суспензії від витрати флокулянту має екстремальний характер. Максимум швидкості спостерігається в області 150 г/т для флокулянтів 1–4 (рис. 2) Для флокулянтів 5,6 максимум швидкості спостерігається при витраті 50 г/т. Подальше зростання витрати флокулянту сприяє стабілізації суспензії, внаслідок чого значною мірою сповільнюється її розділення. У разі подачі надлишкової кількості флокулянту утворюється захисна полімерна оболонка навколо частинок твердої фази суспензії, внаслідок чого флокулювання припиняється. У разі додавання флокулянту знову спостерігається ріст швидкості осадження, особливо для реагентів 5 і 6. Тут вже спостерігається процес флокуляційної агломерації, що є предметом окремого дослідження.

Досліджувались швидкості осадження твердої фази суспензії при застосуванні модифікованих флокулянтів на основі поліакриламід ПААМ-50 і ПААМ-52, одержаних в нашій лабораторії. ПААМ-50 являє собою поліакриламід, модифікований із застосуванням суміші епоксидованих жирних кислот. ПАМ-52 являє собою поліакриламід, частково зшитий формальдегідом, що приводить до збільшення молекулярної маси поліакриламід і, відповідно, збільшує швидкість осадження твердої фази суспензії хвостів флотації за одночасного зменшення витрат флокулянту. Однак у випадку використання для розділення суспензії хвостів флотації вуглезбагачення ефективнішим є ПААМ-50. Його застосування дозволяє одержати найбільшу швидкість осадження твердої фази і отримати найчистіший злив на згущувачах.

Оптимальні режими очищення адсорбованої води поліакриламідними флокулянтами спостерігаються при концентрації твердих частинок у суспензії в межах 20–60 г/л. У цих умовах спостерігається максимальна швидкість осадження зважених частинок при мінімальній витраті флокулянтів. У деяких випадках використання композицій поліакриламідних флокулянтів із різним ступенем гідролізу і молекулярною масою дозволяє суттєво підвищити ефективність флокуляцій і зменшити витрату реагенту.

Аналіз залежності швидкості осадження твердих частинок у суспензії від кількості адсорбованого поліакриламідю показує, що кожній концентрації твердої фази відповідає оптимальна кількість адсорбованого реагенту. Із подальшим збільшенням кількості адсорбованого реагенту швидкість осадження твердих частинок зростає незначно.

Аналіз ізотерм адсорбції при різній концентрації зважених частинок показує, що із збільшенням кількості зважених частинок спостерігається зменшення величини граничної адсорбції в умовах флокуляції суспензії. Це пояснюється зменшенням відстані між частинками, при якому менша кількість першочергово адсорбованих макромолекул до того моменту, поки решта макромолекул адсорбуються на вільних ділянках поверхні частинок. Надалі адсорбція проходить тільки на зовнішній стороні утвореної флокули, а вільні поверхні часток всередині флокули недоступні для адсорбції макромолекул з розчину.

Висновки

Дослідження впливу витрати ПАА на швидкість осадження глинистих частинок при різних концентраціях твердої фази суспензії показало, що при концентрації твердої фази до 15 г/л швидкість осадження зростає до 7,5 мм/с. Зменшення концентрації твердої фази призводить до зменшення швидкості осадження глинистих частинок, що можна пояснити утворенням флокул меншого розміру, оскільки відстань між частинками різко зростає.

Цей ефект показує, що концентрація твердої частки понад 20 г/л створює найпродуктивніші умови для флокуляції, тобто за менших витрат поліакриламідю на одиницю маси твердої фази утворюються флокули оптимального розміру.

Література

1. Abramova, L. I. et al. *Poliakrilamid. Khimiya*. 1992.
2. Veytser, Yu. I. and D. M. Mints. *Vysokomolekulyarnyye Flokulyanty v Protsessakh Ochistki Prirodnykh i Stochnykh Vod.* Khimiya. 1979.
3. Zapolskiy, A. K. and A. A. Baran. *Koagulyanty i Flokulyanty v Protsessakh Ochistki Vody: Svoystva. Polucheniye. Primeneniye.* Khimiya. 1987.
4. Kulskiy, L. A. and P. P. *Tekhnologiya Ochistki Prirodnykh Vod.* Vishcha Shkola. 1981.
5. Nebera, V. P. *Flokulyatsiya Mineralnykh Suspenziy.* Nedra. 1983.
6. Nikolayev, A. F. and G. I. Okhrimenko. *Vodorastvorimyie Polimery.* Khimiya. 1979.
7. Aguilar, M.i., et al. "Improvement of Coagulation–Flocculation Process Using Anionic Polyacrylamide as Coagulant Aid." *Chemosphere*, vol. 58, no. 1, 2005, pp. 47–56, doi:10.1016/j.chemosphere.2004.09.008.
8. Nasser, M.s., and A.e. James. "The Effect of Polyacrylamide Charge Density and Molecular Weight on the Flocculation and Sedimentation Behaviour of Kaolinite Suspensions." *Separation and Purification Technology*, vol. 52, no. 2, 2006, pp. 241–252., doi:10.1016/j.seppur.2006.04.005.
9. Owen, A.t, et al. "The Impact of Polyacrylamide Flocculant Solution Age on Flocculation Performance." *International Journal of Mineral Processing*, vol. 67, no. 1–4, 2002, pp. 123–144, doi:10.1016/s0301-7516(02)00035-2.
10. Sen, Gautam, et al. "A Novel Polymeric Flocculant Based on Polyacrylamide Grafted Carboxymethylstarch." *Carbohydrate Polymers*, vol. 77, no. 4, 2009, pp. 822–831, doi:10.1016/j.carbpol.2009.03.007.
11. Solberg, Daniel, and Lars Wågberg. "Adsorption and Flocculation Behavior of Cationic Polyacrylamide and Colloidal Silica." *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, vol. 219, no. 1–3, 2003, pp. 161–172, doi:10.1016/s0927-7757(03)00029-3.
12. Wong, S, et al. "Treatment of Pulp and Paper Mill Wastewater by Polyacrylamide (PAM) in Polymer Induced Flocculation." *Journal of Hazardous Materials*, vol. 135, no. 1–3, 2006, pp. 378–388, doi:10.1016/j.jhazmat.2005.11.076.
13. Yang, Zhen, et al. "Flocculation of Both Anionic and Cationic Dyes in Aqueous Solutions by the Amphoteric Grafting Flocculant Carboxymethyl Chitosan-Graft-Polyacrylamide." *Journal of Hazardous Materials*, vol. 254–255, 2013, pp. 36–45, doi:10.1016/j.jhazmat.2013.03.053.

V. P. Duleba, Z. Ya. Hnativ
Lviv Polytechnic National University,
Department of Chemical Engineering

**TESTING OF MODIFIED POLYACRYLAMIDE FOR FLOCCULATION
OF CARBON WASTE AND COMPARISON EFFICIENCY TO FOREIGN ANALOGUES**

In the article the results of experimental researches of process of desiccation of modified polyacrylamide are resulted from water solution by organic solvents with the purpose of receipt of him in a dry kind with the subsequent use as to flocculant in the process of dressing coal. The got results of researches enable to use them for development of technological process and planning of vehicles in technology of receipt of granular dry polyacrylamide.

Key words: polyacrylamide desiccation solvents dry flocculant. dressing coal granular.