

**М.О. ОЛІЙНИК,
Ф.Г. ТАТАРИНОВ**

(Україна, Кривий Ріг, Криворізький національний університет)

АНАЛІЗ ВПЛИВУ РІЗНОМАНІТНИХ ФАКТОРІВ НА ПРОЦЕС ФЛОКУЛЯЦІЇ ЧАСТИНОК

Проблема та її зв'язок з науковими і практичними задачами

Сьогодні однією з найважливіших проблем в області екології стала проблема зниження рівня антропогенного впливу на водний басейн планети – в масштабах річок, озер, морів і океанів. У зв'язку з цим безсумнівно актуальність набувають дослідження з поглибленого і всебічного вивчення закономірностей і відшукання доступних шляхів удосконалення та інтенсифікації різних промислових процесів, пов'язаних з поділом твердих і рідких фаз і, перш за все, в процесах збагачення корисних копалин. В останні роки для регулювання стійкості колоїдних систем все ширше застосовуються різні високомолекулярні речовини. Обумовлено це тим, що досить малі-складові тисячні, а іноді лише мільйонні частки маси дисперсної фази-добавки високомолекулярних сполук можуть радикально змінити стабільність суспензій. Ці сучасні технології з успіхом використовуються в різних технологіях збагачення корисних копалин. В даний час флокуляція є одним з найбільш ефективних і економічних способів концентрування збагачення, зневоднення і поліпшення фільтруємості промислових суспензій, очищення оборотних і стічних вод від дисперсних частинок.

Постановка завдання. На швидкість і ефективність процесу флокуляції істотно впливають багато факторів. Розглянемо вплив основних факторів на процес флокуляції.

Викладення матеріалу та результати. Так, витрати флокулянта залежать від сумарної питомої поверхні частинок дисперсної фази. При незмінному розмірі частинок зберігається пропорційна залежність між оптимальною дозою флокулянта і концентрацією твердих частинок. Досліди з глинистими і латексними частками різного ступеня дисперсності показали, що оптимальна доза флокулянта обернено пропорційна квадрату радіусу частинок. Значне зростання ступеня дисперсності обумовлює збільшення стеричних ускладнень, що знижують ефективність флокуляції [1].

Наявні дані показують, що в присутності гідроксидів кальцію і магнію процес флокуляції поліакриламідом активізується. Хлорид калію і кальцію, а також карбонат калію практично не впливають на процес флокуляції. Великий вміст (більше 1-4 г/л) таких солей, як Na_2CO_3 , K_2SO_4 , Na_2HPO_4 , $\text{Fe}(\text{NH}_4)(\text{SO}_4)_2 \times 12\text{H}_2\text{O}$, Na_2SO_3 , NaOH , $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, різко погіршує процес флокуляції поліакриламідом.

Мабуть, органічні речовини, адсорбуючись на частинках дисперсної фази впливають на сорбцію макромолекул флокулянта. Наприклад, встановлено, що

Екологія

етилловий спирт і гас мають негативний вплив на процеси утворення пластівців.

В даний час не має чітких даних, що дозволяють прогнозувати вплив різних органічних домішок стічних вод на процеси флокуляції.

Концентрація твердої фази (C_d) в промислових дисперсіях може змінюватися в широких межах – від 0,002 до 50%. Наприклад, на суспензіях охри і каоліну показано, що зі збільшенням C_d в присутності ГПАА з різним ступенем гідролізу спостерігалось зниження швидкості седиментації частинок [2]. Ослаблення флокулюючої здібності ГПАА з ростом C_d викликано зменшенням розмірів і числа агрегатів з макромолекул і пов'язаних ними часток дисперсної фази внаслідок зменшення відношення C_p/C_d (при фіксованій концентрації полімеру – C_p).

Більшість дисперсій є багатокомпонентними системами, які містять різні включення, в тому числі низькомолекулярні електроліти і поверхнево-активні речовини (ПАР). Ці включення здатні впливати на стійкість дисперсій, а також на конфірмаційні та адсорбційні властивості макромолекул флокулянтів, що в сукупності позначається на флокулюючій активності ПФ. Проілюструємо вплив сольових добавок і ПАР на флокулюючу дію ПФ.

Так, на суспензіях охри і каоліну встановлено зниження швидкості седиментації частинок в присутності ГПАА зі збільшенням концентрації NaCl через зменшення гідродинамічних розмірів макромолекул ГПАА в результаті збільшення ступеня екранування карбоксилат-аніонів протионами Na^+ [2]. Проте, виявлений ефект негативного впливу низькомолекулярних електролітів на флокуляції під дією ГПАА не є загальним правилом для всіх полімервмісних дисперсних систем. Так, флокулююча активність ГПАА при концентруванні дріжджів *Candida scottii* і клітин *E.coli* збільшується при додаванні іонів Al^{3+} . Це наслідок зменшення агрегативної стійкості дисперсії в результаті нейтралізації заряду поверхні клітин. Іншим прикладом є введення низькомолекулярних неорганічних солей в дисперсію до ПФ при очищенні природних і стічних вод з метою зниження стійкості дисперсій, поліпшення адсорбції флокулянта та економії реагентів.

Ефективність процесу флокуляції, розмір і щільність утворених пластівців у великій мірі залежать від інтенсивності та тривалості перемішування. Інтенсивне перемішування скорочує час досягнення адсорбційного рівноваги, але при цьому зменшується кількість адсорбованого флокулянта, а також руйнується частина утворених при флокуляції агрегатів. Розмір стійких пластівців, визначений Ла Мером з умови, що швидкості їх утворення і руйнування рівні, визначається рівнянням [3]:

$$R = Kn^2Q^2(1-Q)^2,$$

де K – коефіцієнт; n – число частинок в одиниці об'єму рідини; Q – частина поверхні частинок, зайнятої адсорбованими молекулами флокулянта; $(1-Q)$ – вільна поверхню.

З рівняння випливає, що розмір стійких пластівців залежить від частки по-

верхні частинки Q , зайнятої макромолекулами флокулянта. Зі збільшенням Q розмір стійких пластівців зростає і при деяких оптимальних дозах флокулянта досягає максимального значення.

Зміна структури пластівців при перемішуванні відбувається внаслідок:

а) більш рівномірного розподілу макромолекул флокулянта, прикріплення великого числа рухомих сегментів до більшого числа частинок;

б) адсорбції вільних сегментів на тих же частках і скорочення довжини полімерних містків;

в) руйнування агрегатів з укороченими містками з подальшою адсорбцією макромолекул на звільнених поверхнях частинок.

Очевидно, що в первинний момент перемішування більше значення має перший процес, в результаті якого утворюються відносно великі пластівці. При подальшому перемішуванні домінують другий і третій процеси. Це підтвердили експериментальні дослідження, які показали, що зі збільшенням середнього градієнта швидкості G відбувається спочатку збільшення, потім зменшення розміру пластівців [3].

Слід відзначити також, що при додаванні невеликої кількості флокулянтів різко збільшується міцність пластівців, котра оцінюється за величиною градієнта швидкості, необхідної для повного руйнування пластівців.

При оптимальній кількості доданого флокулянта утворюється не пов'язані між собою агрегати, здатні до швидкого осадження. При дуже малих і великих кількостях полімеру може спостерігатися не флокуляція, а, навпаки, стабілізація дисперсної системи. При надмірній кількості флокулянта в воді може також утворитися густа сітка асоційованих молекул полімеру, що перешкоджає зближенню і агрегації частинок суспензії [1].

На процес флокуляції впливає розмір макромолекул флокулянта (молекулярна маса). Зі збільшенням розміру макромолекул зростає кількість сегментів, здатних до адсорбції на частинках. Це призводить до утворення більш великих агрегатів. Однак значне зростання молекулярної маси флокулянтів збільшує стеричні ускладнення.

Найбільш ефективна флокуляція повинна спостерігатися при певному співвідношенні між розмірами частинок і макромолекул полімеру. Для зазвичай застосовуваних діапазонів молекулярних мас полімерів (до декількох мільйонів) збільшення розмірів макромолекул призводить до зниження оптимальної дози полімеру. При значному розходженні в розмірах часток і макромолекул флокуляція ускладнюється [2].

В залежності від величини добавки один і той же полімер може бути як флокулянтом, так і стабілізатором даної дисперсної системи. У більшості випадків в присутності зростаючих добавок полімерів стійкість дисперсій спочатку знижується, а після досягнення мінімуму зростає. Спостерігається зниження стійкості системи (низхідні гілки кривих) з ростом концентрації ПАА є наслідком посилення агрегації частинок в результаті їх зв'язування макромолекулами і відповідає області флокуляції. При надлишку ПАА відбуваються структурвання і стабілізація агрегативної та седиментаційної стійкості дисперсної сис-

Екологія

теми (висхідні гілки кривих). Зазвичай дестабілізація системи спостерігається при малих добавках полімеру (від тисячних до мільйонних часток від маси твердої фази), що свідчить про високу ефективність флокулянтів.

Однією з найбільш важливих характеристик флокулянтів, що істотно впливає на седиментаційну стійкість дисперсних систем, є молекулярна маса (ММ) флокулянта. Значення ММ у ПФ може варіювати в межах від десятків тисяч до декількох мільйонів. Як правило, зі збільшенням ММ флокулююча здатність ПФ зростає, що дозволяє знизити дозу полімеру. Це обумовлено можливістю великих макромолекул зв'язувати більше число часток у великі пластівці за допомогою полімерних містків між частинками. Розрахунки показують, що тільки дворазове збільшення розмірів макромолекул повинно викликати збільшення швидкості флокуляції на один-два порядки. Отже, флокулююча здатність полімеру визначається не стільки ступенем полімеризації, скільки розмірами, зайнятими макромолекулами в розчиненому й адсорбованому стані. Розраховано, що для ефективної флокуляції суспензій довжина ланцюжків повинна становити 10^7 м, що відповідає характеристичній в'язкості розчину полімеру $h > 500$ см³/г. На суспензіях каоліну показано, що у щеплених сополімерів, основний ланцюг, яких побудовано з ланок акрилової кислоти, а бічні ланцюги складаються з ланок АА (з рівним ступенем полімеризації і однаковими функціональними групами, а також з ідентичними адсорбційними властивостями), флокулююча дія знижується зі зменшенням гідродинамічних обсягів макромолекул. Встановлено, що зразки частково гідролізованого ПАА (ГПАА) з розгалуженими макромолекулами значно поступаються за флокулюючою активністю зразкам з лінійними макромолекулами, оскільки мають менші гідродинамічні розміри [2].

На флокулюючу здатність ПФ впливає не тільки ММ, але і молекулярно-масовий розподіл полімеру. У сумішах високо-і низькомолекулярних фракцій ГПАА флокулююча здатність визначається високомолекулярною фракцією, особливо при малих добавках полімеру. Встановлено, що ефективна флокуляція спостерігається при певному співвідношенні в розмірах часток дисперсії і макромолекул, а при дуже великій їх відмінності флокуляція стає неможливою.

Флокулююча активність ПФ може зменшуватися в процесі приготування, зберігання та застосування їх у вигляді водних розчинів. Це обумовлено не тільки зменшенням ММ внаслідок деструкції макромолекул, яка відбувається в результаті хімічних, фізичних і мікробіологічних впливів, але і збільшенням компактності макромолекулярних клубків в результаті внутрішньо молекулярного перерозподілу водневих зв'язків.

Крім неіоногенного флокулянту – ПАА успішне застосування знаходять аніонні і катіонні ПФ, які отримують сополімеризацією АА з іоногенними мономерами (кислотами, основами та їх солями) або полімераналогічними перетвореннями ПАА та інших полімерів.

Аніонні ПФ поділяються на слабо-і сильнокислотні, а катіонні – на слабо-і сильноосновні. Прикладом слабокислотних флокулянтів є сополімери АА з акрилатом натрію, а сильнокислотного – сополімери АА з 2-акриламідом-2-

метилпропансульфонатом натрію. Прикладом слабкоосновного флокулянту є сополімери АА з N, N-диетиламіноетилметакрилатом, а його четвертинні солі – прикладом сильноосновного флокулянту. Ступінь іонізації йоногенних груп у сополімерів слабких кислот і основ дуже залежить від рН середовища. Так, при збільшенні рН зростає ступінь нейтралізації лугом сополімеру АА з акриловою кислотою і збільшується ступінь дисоціації карбоксильних груп. Накопичення однойменних зарядів у ланцюзі посилює між ними електростатичні відштовхування, і в результаті збільшення розмірів макромолекулярних клубків підвищується флокулююча активність ПФ. При цьому найкращі флокулюючі властивості досягаються при $\text{pH} > 7$ і 30-40% ступеня нейтралізації карбоксильних груп. У сополімерів сильних кислот і основ іоногенні групи іонізованого в широкій області рН, тому їх флокулюючі властивості мало залежать від рН. Отже, в іонізуючих середовищах аніонні і катіонні ПФ в порівнянні з ПАА (при рівній мірі полімеризації) мають великі гідродинамічні розміри макромолекул і тому більш ефективні як флокулянти. Сильнокислотні ПФ (сополімери АА з натрієвої сіллю з 2-акриламід-2-метилпропансульфокислоти) мають більш високу флокулюючу активність в порівнянні з слабокислотними ПФ – сополімерами АА з натрієвою сіллю акрилової кислоти [2].

Зазвичай флокулянти (наприклад, поліакриламід) діють в широкому інтервалі рН води. В середовищах з різним значенням рН утворюються неоднакові за розмірами і щільністю флокули. Так, при флокуляції вугільних шламів аніонним поліелектролітів – поліакриламідом, найбільш щільні флокули утворюються при $\text{pH} = 5-7$. Швидкість осадження флокул при цьому значенні рН виявилася найбільшою, а обсяг осадка – найменшим.

Оптимальний діапазон рН для різних флокулянтів різний. Наприклад, гідролізований поліакриламід слід використовувати в кислому або лужному середовищах, натрієві солі поліакрилової і поліметакрилових кислот – в області $\text{pH} = 3-7$ і т.д.

Температура, очевидно, повинна впливати на процес флокуляції, хоча в тих діапазонах температур, в яких здійснюється коагуляційне і флокуляційне очищення природних і стічних вод, помітного впливу її на процес флокуляції не виявлено. Проте при низьких температурах води ($0-10\text{ }^\circ\text{C}$) рекомендується застосовувати флокулянти, що різко прискорюють утворення пластівців, при цьому, наприклад, дозу активної кремнієвої кислоти при температурі менше $3-7\text{ }^\circ\text{C}$ слід підвищити в 1,5 рази [3].

На ефективність очищення води може впливати послідовність введення коагулянту і флокулянту. Зазвичай попередня коагуляція дисперсної системи з подальшою флокуляцією забезпечує більш високу ступінь очистки осадження часток.

Попереднє введення в суспензію флокулянту може привести до зниження швидкості кристалізації коагулянту, а також зменшення розмірів утворених кристалів. В результаті знизиться ефективність осадження, а також збільшиться об'єм і вологість осадів, що утворюються. Вводити флокулянт в суспензію доцільно після завершення коагуляції колоїдних домішок (зазвичай через 0,5-5 хв

після введення коагулянту).

Слід зазначити, що в деяких випадках послідовність введення коагулянту і флокулянту не робить істотного впливу на селективність розділення часток.

Висновки та напрямок подальших досліджень

Отже в результаті аналізу факторів, що впливають на процес флокуляції, показано, що на швидкість і ефективність процесу флокуляції впливають характеристики дисперсної системи: концентрації дисперсної фази, складу дисперсійного середовища, властивостей його поверхні, розчинених у воді домішок і умов проведення процесу: перемішування, послідовність введення коагулянтів і флокулянтів та ін., а також характеристик флокулянта: природи і концентрації полімеру, молекулярної маси, хімічного складу і гідродинамічних розмірів макромолекул.

Список літератури

1. Вейцер Ю.И. Минц Д.М. Высокомолекулярные флокулянты в процессах очистки воды. – М.: Стройиздат, 1975. – 191 с.
2. Кульский Л. А. Теоретические основы и технология кондиционирования воды. – К.: Генеза, 1971. – 138 с.
3. Воюцкий С.С. Курс коллоидной химии. – М.: Химия, 1975. – 512 с.

© Олійник М.О., Татаринів Ф.Г. 2012

*Надійшла до редколегії 08.05.2012 р
Рекомендовано до публікації д.т.н. Т.А. Олійник*