

ЛЕКЦІЯ Метод флокуляції

Флокуляція — процес, при якому дрібні частинки, що знаходяться у зваженому стані у рідкому чи газовому середовищі, утворюють рихлі пластівцеподібні скупчення — *флокули*.

Флокулянти в технології очищення води — речовини, що інтенсифікують процеси пластівцеутворення і коагуляції. Флокулянти зазвичай — високоорганічні речовини з довжиною ланцюга приблизно 100 нм.

1 Класифікація флокулянтів

Флокулянти поділяють на 3 групи:

1. Неорганічні — активний силікат натрію, активна кремнієва кислота.
2. Природні органічні — крохмаль, білкові гідролізні дріжджі, картопляна мізга.
3. Синтетичні органічні флокулянти — високомолекулярні довголанцюгові полімери — ПАА, ВА-2 (бензилтриметиламоній хлорид).

В залежності від складу полімерних груп флокулянти поділяють наступним чином:

- Неіоногенні полімери (-ОН, = С = О) — крохмаль, поліакрилонітрил, поліетиленоксид.
- Аніонні флокулянти — полімери, що містять аніонні групи (-СООН, -СОЗН) — активна кремнієва кислота, поліакрилат натрій.
- Катіонні флокулянти (-NH₂, = NH-) — сополімери вінілпіридину.
- Амфотерні — полімери, що містять одночасно і аніоні, і катіонні групи — гідролізований ПАА, речовини білкового типу.

Основною вимогою до флокулянтів, що використовуються у водоочищенні є те, що вони мають бути водорозчинні. У водному розчині полімери часто приймають випадкову закручену конфігурацію, як показано на рисунку 9.1:

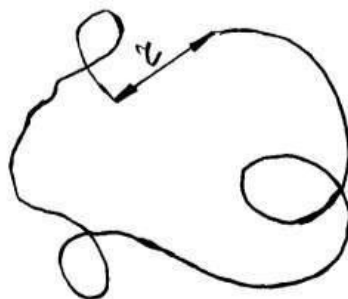


Рисунок 1 – Приклад випадкової конфігурації полімеру у водному розчині

Для полімерів з високою молекулярною масою (ММ) розмір скрученого ланцюга (клубка) зазвичай близько сотні нм, причому розмір пропорційний кореню квадратному з ММ.

Найбільш уживане поняття "діаметра" полімерної молекули є квадратний корінь із значення відстані "r". Для багатьох неіонних полімерів ця величина (в нм) $\approx 0,06 M^{1/2}$, де М - молекулярна маса. Для М = 1 мільйон це дає розмір ≈ 60 нм.

Випадково скручений ланцюг (клубок) - найбільш ймовірна конфігурація. Ступінь скрученості залежить від взаємодії між полімерними сегментами (зигзаг, меандр). Якщо сегменти заряджені, ланцюг може розпрямлятися при зменшенні іонної сили. При високій іонній силі відштовхування між зарядженими сегментами екранується іонами в розчині і розпрямлення витка не надто велике. Коли концентрація солі знижується, відштовхування стає більш значним і полімерний завиток (клубок) приймає більш розгорнуту конфігурацію, як показано на рисунку 9.2).

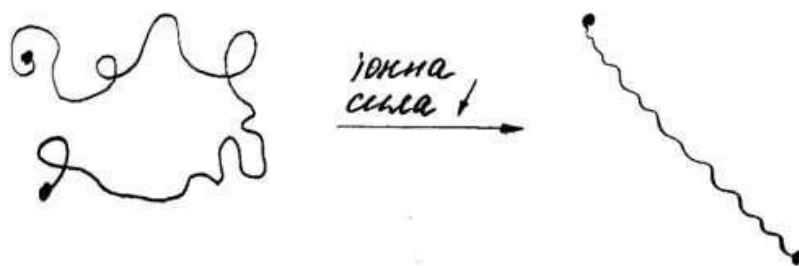


Рисунок 2 – Приклад розгорнутої конфігурації полімерного завитку

Цей ефект надзвичайно важливий для практики водоочищення. Полімерний ланцюг зігнутої конфігурації займає набагато більший обсяг, ніж еквівалентна кількість ізольованих мономерних одиниць, тому що частина водного розчину включена всередину згорнутої конфігурації. Тому розчини полімерів можуть розсіювати світло і мати більш високу в'язкість, ніж вода.

ММ є надзвичайно важливою характеристикою, яка в значній мірі впливає на ефективність флокуляції.

У разі поліелектролітів надзвичайно важливою характеристикою є також щільність заряду, яка виражається в мольних відсотках заряджених груп або як міліеквіваленти на г (мекв / г).

За густиною заряду поліелектроліти класифікуються так:

- Низькозаряджені — вміст іонних груп на 1 моль речовини складає приблизно 10%.
- Середньозаряджені — вміст іонних груп 25%.
- Високозарядженні — вміст іонних груп від 50% і вище.

Існує три види механізмів, які використовуються для флокуляції частинок полімерами:

1. Утворення мостів;
2. Нейтралізація заряду, включаючи електростатичні «заплати».
3. Вичерпання флокулюючої здатності. Використовується рідко.

Механізм утворення мостів

При наявності адсорбційної спорідненості відбувається адсорбція полімерних ланцюгів на поверхні частинки. Для довгого полімерного ланцюга шанс, що всі прикріплені сегменти ланцюга можуть відчепитися одночасно, дуже мало ймовірний. З цієї причини адсорбція полімеру розглядається як необоротна. Конфігурація адсорбованого полімерного ланцюга може сильно відрізнятись від згорнутої конфігурації в розчині. Найбільш прийнята модель адсорбованого полімерного ланцюга представлена на рисунку 9.3.

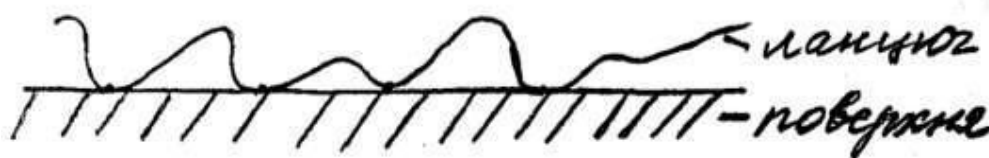


Рисунок 3 – Найбільш прийнята модель адсорбованого полімерного ланцюга

У цій моделі передбачається наявність трьох категорій сегментів:

- 1) прикріплення до поверхні послідовно;
- 2) поширені в обсяг розчину як хвости;
- 3) у формі петлі між прикріпленими сегментами.

Ступінь протяжності хвостів і петель і, отже, ефективна товщина адсорбційного полімерного шару залежить від взаємодії полімерних сегментів з водою і поверхнею. У загальному випадку, якщо взаємодія з поверхнею слабка – сегменти адсорбованого ланцюга більше розповсюджені в розчин.

Зазвичай адсорбційну взаємодію зумовлюють:

1. Електростатична взаємодія;
2. Водневі зв'язки;
3. Молекулярні сили.

Довголанцюгові полімери адсорбуються на частинках відповідно до схеми, представленої на рисунку 9.4.

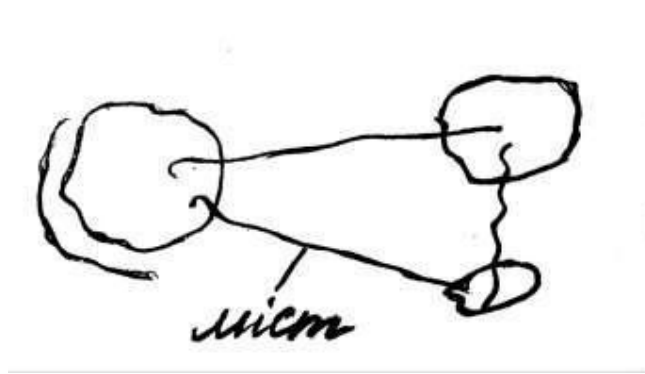


Рисунок 4 – Схема адсорбції довголанцюгових полімерів на частинках

Один кінець молекули сорбується на одній частині, а інший — на другій. Цих частинок може бути багато. За рахунок цього утворюються флокули.

Важливою потребою для утворення мостів флокул є достатня кількість вільної поверхні частинок для прикріплення сегментів полімерного ланцюга, адсорбованих на іншій частинці. З цього випливає, що адсорбована кількість не повинна бути дуже високою. Якщо частинки сильно покриті адсорбованим полімером і на них не буде достатньої кількості адсорбційних центрів, такі частинки рестабілізуються, тобто не зв'яжуться. З іншого боку адсорбована кількість не повинна бути дуже низькою. Тому ввели поняття "оптимальної дози" для "місткової коагуляції".

Оптимальна доза флокулянта для місткової коагуляції визначається як доза, що відповідає половині покритої поверхні. Однак для адсорбованих полімерів важко визначити ступінь поверхневого покриття точно. У загальному випадку вважають, що оптимальна "місткова коагуляція" відбувається набагато нижче насичення моношару поверхні частинки адсорбованим полімером. Типова доза — 1 мг полімеру / 1 г зависі (чи менше, наприклад, нове покоління флокулянтів діє ефективно при дозуванні в 0,1 мг / г суспензії).

Було встановлено (1986 р.), що найбільш ефективними полімерами для утворення "містків" є лінійні ланцюги з високою ММ (до декількох мільйонів).

Механізм нейтралізації заряду

У багатьох практичних випадках, частинки в воді мають негативний заряд і, в цьому випадку найбільш ефективним є катіонний поліелектроліт. Електростатична взаємодія призводить до сильної адсорбції і може відбуватися нейтралізація заряду чи навіть перезарядка поверхні. В результаті цього флокуляція відбувається в результаті зниження електростатичного відштовхування між частинками.

Оптимальна флокуляція спостерігається при дозі ПЕ, яка необхідна для нейтралізації заряду частинки, тобто $\xi = 0$ (2005). ПЕ з високою щільністю заряду є більш ефективними. Так як високо зарядні полімери прагнуть адсорбуватись в плоскій конфігурації, залишається лише невелика можливість для прояву "місткового механізму". Часто буває, що досить низькомолекулярні ПЕ з високою щільністю заряду є дуже ефективними флокулянтами. Вони часто відомі як "коагулянти" на відміну від полімерних флокулянтів, що працюють по "містковому" механізму.

Утворення електростатичної заплати

Коли високо зарядний ПЕ адсорбується на негативних поверхнях з низькою щільністю заряджених центрів, з'являється інша можливість, відома як механізм "електростатичної заплати" (Gareg Gregogy 1973). Основна ідея полягає в тому, що коли високо заряджений катіонний полімер адсорбується на зарядженій негативно поверхні, то нейтралізація фізично неможлива для кожної зарядженої поверхневої групи.

Причина цього полягає в тому, що відстань між поверхневими центрами більше, ніж середня відстань між зарядженими сегментами ланцюга. З цього випливає, що хоча поверхня може в загальному мати

заряд, близький до нейтрального, існують "заплати" чи "острова" позитивних зарядів між непокритою негативно зарядженою поверхнею

Важливим наслідком заплатної адсорбції є те, що частинки близько наближаються внаслідок електростатичного притягання між позитивними заплатами і негативними областями, що призводить до прилипання та флокуляції.

Отримані таким чином флокули не такі сильні, як ті, що утворені за "містковим" механізмом, але сильніше ніж флокули, отримані простою нейтралізацією. Рефлокуляція після розбивання флокул відбувається легше в разі електростатичних "латок", ніж при "містковому" механізмі.

Отже, при флокуляції глинистих частинок збільшуються дози катіонного флокулянта і відбувається поступове зниження ξ -потенціалу до нуля з подальшим перезарядженням і поступовим збільшенням ξ - потенціалу. Нульові значення ξ -потенціалу відповідали оптимальним дозам реагенту. Введення в воду, що містить негативно заряджені частинки колоїдних домішок, аніонних поліелектролітів (наприклад ПАА) не призводить до утворення пластівців незалежно від дози флокулянта і умов флокуляції (рН, температури і т.д.). Для успішної флокуляції необхідно попереднє зниження агрегативної стійкості дисперсної системи шляхом коагуляції електролітами, гетерокоагуляції і т.п. Так наприклад, флокуляція ПАА може відбуватися лише після зниження ξ -потенціалу нижче 30-40 мВ.

Катіонні флокулянти здатні знижувати агрегативну стійкість дисперсних систем і в ряді випадків можуть забезпечити їх коагуляцію без введення коагулянтів.

4 Фактори, які впливають на процес флокуляції

На швидкість та ефективність процесу флокуляції впливають наступні фактори:

- Концентрація частинок та властивості їх поверхні.

- Розчинені у воді домішки.
- Перемішування.
- Послідовність введення коагулянтів та флокулянтів.

Витрата флокулянту залежить від сумарної питомої поверхні частинок. При незмінному розмірі частинок зберігається пропорційна залежність між оптимальною дозою коагулянту і концентрацією твердих частинок.

Зазвичай оптимальна доза коагулянту обернено пропорційна квадрату радіусу частинок.

Іноді флокулюючу здатність полімеру характеризують відношенням $\Phi = V/C_{\min}$, де V - швидкість освітлення суспензії, C_{\min} - мінімально необхідна для цього концентрація ВМС. Тому хорошими флокулянтами слід вважати полімери, що забезпечують максимальну очистку системи від дисперсних частинок при мінімальній витраті реагенту і досить великої протяжності області флокуляції

Чим більший інтервал C_{\min} , в якому перебігає флокуляція тим легше керувати процесом і тим менше небезпека погіршення агрегації частинок при незначному відхиленні від оптимальної дози реагенту.

Флокулююча дія високомолекулярних сполук (ВМС) залежить від наступних факторів:

1. Природа та кількість полімеру, який додається;
2. Молекулярна маса полімеру та його заряд;
3. Умова введення реагенту;
4. Вміст в системі дисперсної фази і електролітів.

Природа флокулянта. Флокулянтами дисперсій можуть служити ВМС, які мають досить високу молекулярну масу, добре адсорбуються частинками і при цьому розчиняються у воді. Лінійні полімери або полімери із злегка зігнутим ланцюгом - кращі флокулянти, ніж клубкоподібні макромолекули.

Доза флокулянта. Процеси стабілізації і флокуляції дисперсій ВМС взаємопов'язані. Зазвичай у міру зростання вмісту полімеру в системі її стійкість спочатку знижується (флокуляція), а потім зростає (стабілізація). Ширина зон флокуляції та стабілізації залежить від хімічної природи і молекулярної маси реагенту, концентрації дисперсної фази, вмісту в системі електролітів.

Важливим фактором, що визначає можливість флокуляції, є досить міцне зв'язування макромолекули з частинками, чому сприяє утворення водневих зв'язків або хімічних з'єднанні між активними центрами поверхні і функціональними групами реагенту.

У той же час утворення великої кількості контактів макромолекули (іона) з поверхнею, що призводять до значної деформації полімеру при адсорбції і утворення досить тонкого адсорбційного шару, погіршує умови для флокуляції. Таким чином, вплив природи ВМС на флокуляцію значною мірою визначається характером адсорбційних взаємодій макромолекули з поверхнею частинки.

Молекулярна маса. Флокулююча здатність на іонних полімерів і одноіменно заряджених полімерів як правило зростає зі збільшенням степеня їх полімеризації, що призводить до зменшення оптимальної флокулюючої дози реагентів. Якщо молекули флокулянтів мають протилежні заряди, то молекулярна маса реагентів відіграє меншу роль. Ефективність цих речовин більш залежить від величини заряду макромолекул. Як правило, коли флокуляція - результат нейтралізації заряду поверхні, ступінь полімеризації полімеру грає меншу роль.

Концентрація дисперсної фази. У розбавлених дисперсіях між концентрацією твердої фази і кількістю полімеру, що викликає максимальну флокуляцію, існує прямо пропорційна залежність. Подібна залежність служить непрямим доказом поглинання частинками всього введеного в дисперсію ВМС в тих його концентраціях, які відповідають області флокуляції.

Спосіб внесення полімеру. Флокулююча дія ВМС залежить не тільки від її концентрації в дисперсії, а й від способів внесення. Флокулююча дія поліпшується при додаванні ВМС в дві стадії і практично рівними порціями. Це пов'язано з тим, що флокули, що утворилися після початкового додавання полімеру, флокулюються макромолекулами, внесеними з другої добавкою. Отримані вторинні флокули за розмірами перевершують первинні і осідають з більшою швидкістю. Ефективність флокуляції залежить також від тривалості та інтенсивності перемішування систем після внесення в неї полімеру. Короткочасне і не дуже інтенсивне перемішування сприяє досягненню макромолекулами частинок дисперсної фази, в результаті чого утворюються флокули, а тривале і інтенсивне перемішування їх руйнує.

Концентрація електроліту. Добавки електролітів зазвичай покращують флокулюючу дію як заряджених, так і незаряджених полімерів. При цьому зменшується доза реагенту, яка необхідна для досягнення певної міри флокуляції, одночасно з цим розширюється зона флокуляції. Це пояснюється, з одного боку, додатковим зменшенням агрегативної стійкості дисперсії внаслідок стиснення подвійного електричного шару і зниження заряду і потенціалу частинок, а з іншого - тим, що внаслідок зменшення адсорбції неіонних полімерів з ростом іонної сили розчину збільшується концентрація ВМС, що відповідає стабілізації системи (тобто не досягається поріг стабілізації). Таким чином, поділ фаз методом флокуляції в сільномінералізованих водах протікає легше і повніше, ніж в слабомінералізованих або немінералізованих.

Вплив електролітів на флокуляцію дисперсій ВМС обумовлено так само змінами електричних і геометричних макроіонів і електроповерхневих характеристик самих частинок. Це істотно впливає на величину адсорбції і структуру адсорбційних шарів макроіонів і відповідно умови флокуляції.

4.1 Подача флокулянтів

Подача флокулянтів здійснюється:

- У камерах утворення пластівців та відстійниках. Флокулянти прискорюють формування пластівців та їх осадження, покращують ефект освітлення води, збільшують швидкість її руху в спорудах.
- В освітлювачі зі зваженими осадами. Флокулянт сприяє концентрації частинок у зваженому шарі, зменшує винесення зважених речовин при підвищенні швидкості потоку води.
- В фільтри і контактні освітлювачі. Флокулянти збільшують час захисної дії завантаження, покращують якість фільтрату, підвищують швидкість фільтрування і зменшують витрати промивної води.
- Перед відстійниками та освітлювачами. Флокулянти інтенсифікують роботу цих споруд.