

Наукові праці ОНАХТ. – Одеса, 2014. – Вип. 45. – Т. 2. – С. 25–30. 3. Гумницький Я. М. Сорбційне вилучення амонію з рідкої фази / Я. М. Гумницький, В. В. Сабадаш // Одеська Національна академія харчових технологій “Наукові праці” – Вип. 41. – Т. 2. – Одеса, 2012. – С. 197–200. 4. Петрушка І. М. Кінетика внутрішньодифузійної сорбції органічних розчинників природними сорбентами / І. М. Петрушка, М. С. Мальований, Я. М. Гумницький // “Вісник Кременчуцького національного університету імені Михайла Остроградського”. – №3(74). – 2012. – С. – 131–134.

УДК 66.045

В. П. Дулеба, М. Р. Жаровська, Ю. М. Климишин
Національний університет “Львівська політехніка”,
кафедра хімічної інженерії

ДОСЛІДЖЕННЯ ПРОЦЕСУ ОСАДЖЕННЯ ПОЛІАКРИЛАМІДУ З ВОДНОГО РОЗЧИНУ З МЕТОЮ ОДЕРЖАННЯ ЙОГО В СУХОМУ ВИГЛЯДІ

© Дулеба В. П., Жаровська М. Р., Климишин Ю. М., 2015

Наведено результати експериментальних досліджень процесу осадження поліакриламід з 8 % водного розчину органічними розчинниками без перемішування з метою одержання висококонцентрованого осаду полімеру, що дасть змогу значно зменшити кількість вологи, що випаровується під час його сушіння, покращити якість у сухому вигляді з подальшим використанням як флокулянту в різних галузях народного господарства. Одержані результати досліджень дають змогу використати їх для розроблення технологічного процесу та проектування апаратів в технології одержання гранульованого сухого поліакриламід.

Ключові слова: поліакриламід, розчинники, флокулянт в сухому вигляді.

The article describes the results of experimental studies of polyacrylamide deposition from aqueous solution (8 %) by the addition of organic solvents without stirring. It has been undertaken in order to produce a highly concentrated polymer precipitate, which allows for significantly reducing the amount of moisture that evaporates during the drying process, as well as to improve the quality of the dry outcome to subsequently use it as a flocculant in different sectors of national economy. The investigation results enable to use them for the process and technology development, as well as for the equipment design within the technology of obtaining granular powder polyacrylamide.

Keywords: polyacrylamide, solvents, dry flocculant.

Постановка проблеми. Полімери та співполімери акриламід – це доступні та відносно недорогі водорозчинні полімери з унікальним комплексом прикладних властивостей Вони є високоефективними флокулянтами при добуванні та збагаченні руд, вугілля, мінеральних солей при очищенні питної та промислових стічних вод. Поліакриламідні реагенти випускаються у вигляді розчинів, дисперсій, гранул або порошку. В Україні існує сірчанокислотний метод одержання акриламід, за якого отримують низькоконцентровані водні розчини мономеру (8–10 %) і відповідно такої самої концентрації полімери. Складування, транспортування, приготування робочих розчинів створює низку економічних проблем. Тому отримання полімерів та співполімерів акриламід в сухому вигляді є дуже важливим народногосподарським завданням.

Аналіз останніх публікацій. Для промислового використання флокулянтів на основі поліакриламідру найзручніші порошкоподібні або гранульовані форми. Застосування традиційних методів сушіння 8 % водного розчину поліакриламідру приводить до значних енергетичних втрат. Крім цього, в полімері відбуваються деструкційні процеси, які суттєво знижують якість кінцевого продукту та його розчинність у воді. Модифікований поліакриламід із застосуванням реакції амінометилування при сушінні вказаними методами повністю втрачає розчинну здатність, що унеможливило його подальше використання як флокулянту. Для підготовки таких полімерів до сушіння необхідно провести попередній процес осадження за допомогою органічних речовин, які є водорозчинними і не розчиняють полімери акриламідру.

Взаємна розчинність речовин залежить від їхньої хімічної будови. Якщо речовини не полярні і між ними виникають тільки дисперсійні сили, то вони добре змішуються одна з однією у широкому діапазоні температур. З цього погляду можна сподіватися доброго розчинення аморфних неполярних полімерних вуглеводнів в насичених низькомолекулярних вуглеводнях, що спостерігається реально. Такі полімери не розчиняються і не набухають у полярних рідинах (ацетоні та ін.). Натомість полімери, які містять полярні групи (поліакрилонітрил, нітрат целюлози та ін.), не розчиняються у неполярних розчинниках і схильні до взаємодії з рідинами, які близькі до них за полярністю. Полярність речовини характеризується величиною постійного дипольного моменту, який, однак не є ефективною мірою полярності. Для кількісної характеристики міжмолекулярної взаємодії часто використовують параметр розчинності, який пов'язаний з густиною енергії когезії (ГЕК). Кращим розчинником заданого полімеру вважається рідина, ГЕК якої близький до ГЕК полімеру. Параметр розчинності незначний для неполярних речовин і збільшується для речовин, що володіють більшими дипольними моментами

Мета досліджень. Оскільки ПАА є неіогенним, тобто кількість амідних ($-\text{NH}_2$) і гідроксильних (ОН) груп є однаковою, його модифікацією можна отримати полімер з різним співвідношенням зазначених груп. Недоліком отриманого ПАА є те, що він залишається у вигляді 8 % водного розчину. Крім цього, флокулянти, отримані полімераналогічними перетвореннями, можуть бути нестабільними у водному розчині, а за тривалого зберігання можуть повністю втрачати свої властивості. Тому одним із важливих завдань є дослідження процесу одержання ПАА в органічних розчинниках для подальшого його сушіння зі збереженням розчинності і флокуляційних властивостей

Експериментальна частина. Експериментальна частина дослідження процесу осадження полягає у визначенні зміни процентного вмісту компонентів в осаді та рідкій фазі протягом певного проміжку часу при початковому співвідношенні поліакриламід-осаджувач 1:2 та при інших співвідношеннях. У попередньо зважені скляні бюкси вносили однакову кількість 8 % водного розчину поліакриламідру, додавали осаджувач у вказаному співвідношенні і герметично закривали. Через певні проміжки часу (4, 8, 24, 72, 120 і т. д. год) відділяли рідку фазу від осаду. Рідку фазу аналізували на вміст осаджувача і води за допомогою газової хроматографії. На основі одержаних результатів складала матеріальний баланс процесу і аналізували зміни маси осаду і складу рідкої фази від часу взаємодії фаз.

При осадженні полімеру розчинник і осаджувач повинні бути взаєморозчинні. Отже, густина енергії когезії σ для розчинника і осаджувача повинні бути близькими. Характеристики вибраних осаджувачів наведено у табл. 1.

З таблиці видно, що полімери, які містять амідні групи, до яких належить і поліакриламід, мають високу когезію, тобто високий параметр розчинності. Низькомолекулярні спирти і ацетон мають нижчий параметр σ від поліакриламідру і добре розчинні у воді, а також легко доступні. Тому їх вибрано для осадження полімеру.

При додаванні розчинників до водного розчину поліакриламідру відбувається перехід від ізольованих макромолекул до асоціатів, а відтак до флуктуаційної сітки, утворення якої супроводжується різким зростанням в'язкості. Із подальшим зростанням концентрації при

збільшенні контакту полімер-полімер сітка стає густішою і більш упорядкованою, кількість вільного розчинника зменшується і весь розчинник стає зв'язаним утвореними структурами полімеру. Густина флуктуаційної сітки залежить від якості розчинника. У середовищі розчинників поганої якості можливість контактів полімер – полімер зростає. Тому при додаванні поганого розчинника до розчину полімеру у доброму розчиннику густина асоціатів і флуктуаційної сітки зростає, і полімер випадає з розчину, тобто осаджується.

Таблиця 1

Параметри розчинності і енергія когезії функціональних груп

№ з/п	Назва речовини	$\sigma 10^{-3}$ (Дж/м ³) ^{0.5}	Енергія когезії	
			група	кДж/моль
1	2	3	4	5
1	Вода	46.4	-ОН	24.5
2	Метанол	29.0	-CONH-	35.6
3	Етанол	25.4	-CONH ₂	30.1
4	Н-пропанол	24.7	-NO ₂	30.1
5	Ацетон	20.0	-СНОН-	21.4

Взаємна розчинність речовин залежить від їхньої хімічної будови. Якщо речовини не полярні і між ними виникають тільки дисперсійні сили, то вони добре змішуються одна з однією у широкому діапазоні температур. Аморфні неполярні полімерні вуглеводні не розчиняються і не набухають у полярних рідинах (ацетоні та ін.) Полярність речовини характеризується величиною постійного дипольного моменту. За одного і того самого значення дипольного моменту чим довший алкільний радикал в молекулі спирту чи кетону, тим краще в них розчиняються чи набухають неполярні і – гірше – полярні полімери.

Таблиця 2

Вплив тривалості взаємодії ПАА-гелю і метанолу на склад осаду і рідкої фази

№ з/п	Маса ПАА 8 % кг·10 ³	Маса метанолу кг·10 ³	Час осадження с·10 ⁻³	Рідка фаза			Осад			
				Маса Зливу кг·10 ³	Склад, в %		Маса Осаду кг·10 ³	Склад, в %		
					Метанол	Вода		ПАА	Метанол	Вода
1	7,79	15.58	14.4	15.87	78.2	21.8	7.5	8.3	21.5	70.2
2	8,45	16.90	28.8	17.15	75.1	24.9	8.2	8.3	28.4	63.3
3	7,93	15.86	86.4	14.29	69.1	30.9	9.5	6.6	46.2	47.2
4	8,23	16.46	172.8	15.69	67.3	32.7	9.0	7.3	47.2	45.5
5	7,98	15.96	259.2	15.44	66.0	34.0	8.5	7.5	49.1	43.4
6	7,93	15.86	432.0	18.89	63.8	36.2	4.9	12.9	45.3	41.8

Таблиця 3

Вплив тривалості взаємодії ПАА-гелю і етанолу на склад осаду і рідкої фази

№ з/п	Маса ПАА 8 % кг·10 ³	Маса етанолу кг·10 ³	Час осадження с·10 ⁻³	Рідка фаза			Осад			
				Маса Зливу кг·10 ³	Склад, в %		Маса Осаду кг·10 ³	Склад, в %		
					Етанол	Вода		ПАА	Етанол	Вода
1	8.12	16.24	18.0	17.22	82.60	17.4	7.14	8.96	5.60	85.44
2	8.18	16.36	25.2	17.46	80.20	19.8	7.08	9.04	10.00	80.96
3	8.17	16.34	86.4	18.99	72.56	27.44	5.52	11.77	16.77	71.46
4	8.10	16.20	172.8	19.87	69.75	30.25	4.43	14.45	16.17	69.38
5	7.93	15.86	259.2	20.26	67.86	32.16	3.53	17.85	14.78	67.37
6	8.04	16.10	432.0	20.94	67.10	32.90	3.20	20.00	7.03	72.97

Таблиця 4

Вплив тривалості взаємодії ПАА-гелю і ізопропанолу на склад осаду і рідкої фази

№ з/п	Маса ПАА 8 % кг·10 ³	Маса ізопропанолу кг·10 ³	Час осадження с·10 ⁻³	Рідка фаза			Осад			
				Маса Зливу кг·10 ³	Склад, в%		Маса Осаду кг·10 ³	Склад, в%		
					Ізопропанол	Вода		ПАА	Ізопропанол	Вода
1	8.08	16.16	14.4	18.41	80.60	19.4	6.81	9.5	7.2	83.3
2	7.99	15.98	28.8	17.46	78.01	21.99	6.51	9.8	11.72	78.5
3	8.02	16.04	86.4	16.44	73.97	26.03	5.60	11.4	19.40	69.2
4	7.94	15.88	172.8	18.62	71.31	28.69	5.22	12.1	19.30	68.6
5	7.92	15.84	259.2	19.26	70.40	29.60	4.50	14.1	15.50	70.5
6	7.95	15.90	518.4	21.45	66.10	33.90	2.41	26.7	4.84	68.5

Таблиця 5

Вплив тривалості взаємодії ПАА-гелю і ацетону на склад осаду і рідкої фази

№ з/п	Маса ПАА 8 % кг·10 ³	Маса ацетону кг·10 ³	Час осадження с·10 ⁻³	Рідка фаза			Осад			
				Маса Зливу кг·10 ³	Склад, в%		Маса Осаду кг·10 ³	Склад, в%		
					Ацетон	Вода		ПАА	Ацетон	Вода
1	7.98	15.91	14.4	16.92	71.12	28.88	7.02	9.1	35.5	55.4
2	7.97	15.94	28.8	17.30	70.11	28.89	6.61	9.7	36.1	54.2
3	7.99	15.98	86.4	21.42	61.97	38.03	2.55	24.9	43.5	31.6
4	8.04	16.08	172.0	21.65	61.02	38.98	2.37	27.1	53.7	19.1
5	7.98	15.96	259.2	21.59	60.31	39.69	2.35	27.2	57.55	15.4
6	7.99	15.98	345.6	21.63	59.70	40.30	2.34	27.3	62.40	10.3

Аналізуючи процес осадження ПАА органічними розчинниками без перемішування, спостерігаємо тривалий в часі дифузійний процес переходу води з гелю ПАА в рідку фазу осаджувача. Процес осадження починається практично через 1–2 доби, коли водний розчин ПАА втрачає прозорість. Цей процес проходить нерівномірно по об'єму розчину ПАА і починається від поверхні, яка контактує з осаджувачем. Тривалий час початку осадження свідчить про те, що процес починається при певній концентрації осаджувача у водному розчині полімеру. Осаджувач дифузійно проникає у водний розчин полімеру, а вода з розчину – в рідку фазу осаджувача. Так система наближається до рівноваги.

Як показують результати експериментів, концентрація різних осаджувачів у рідкій фазі зливу є різною. Це свідчить про утримання осадом ПАА певної кількості води як ближньої, так і дальньої сольватації, яку не відбирає розчинник при певній його концентрації.

Аналізуючи процентний склад рідкої фази в зливі та згущеному осаді, можна зробити висновок, що осаджувач в рідкій фазі, що залишилась в осаді, розподілений нерівномірно. Оскільки при осадженні полімеру рідка фаза при настанні рівноваги має певний процентний вміст осаджувача, а вміст осаджувача в рідкій фазі, що міститься в осаді, значно відрізняється, що підтверджується дослідженням. При застосуванні етанолу та ізопропанолу для осадження, концентрації осаджувачів у рідкій фазі осаду та рідкій фазі зливу різні при досягненні рівноважних концентрацій. Одержані результати дозволяють зробити висновок про те, що ПАА утримує велику кількість води як ближньої, так і дальньої сольватації при даному співвідношенні ПАА–осаджувач, яка в подальшому і визначає фізико-хімічні властивості одержаного осаду. Натомість при додаванні до ПАА-гелю ацетону спостерігається постійне зростання його концентрації у рідкій фазі осаду, що свідчить про значно більшу спорідненість ацетону до води, що не характерно для етанолу та ізопропанолу. Тому цей осаджувач може значно краще замінити сольватовану воду, ніж вищеназвані спирти.

На сушіння поліакриламід у впливає щільність осаду, яка зумовлена певною структурою макромолекул в осадженому полімері за допомогою різних осаджувачів. Низька щільність сприяє кращому випаровуванню рідин, полімер менше злипається при зберіганні, швидше розчиняється у воді під час приготування робочого розчину для флокуляції суспензій. Проте більше ущільнення осаду вигідніше тому, що при його сушінні необхідно випаровувати меншу кількість рідкої фази і відповідно зменшувати енергетичні затрати.

Висновок. Одержані результати досліджень дають змогу використати їх для розроблення технологічного процесу та проектування апаратів в технології одержання сухого гранульованого поліакриламід у.

Отриманий сухий поліакриламід, осаджений з 8 % водного розчину, показав високу ефективність при використанні його як флокулянту для розділення суспензій відходів вуглезабагачення на Червоноградській збагачувальній фабриці порівняно з вихідним поліакриламідом та деякими іноземними флокулянтами.

Також встановлено, що осаджений модифікований поліакриламід містить незначну кількість мономеру акриламід у та низькомолекулярного полімеру, що уможлиблює його застосування, окрім гірничо-збагачувальної, хімічної, також в харчовій галузі.

1. Запольский И. П., Баран А. А. Коагулянты и флокулянты в процессах очистки воды. – Л.: Химия, 1987. – 208 с.
2. Небера В. П. Флокуляция минеральных суспензий. – М.: Недра, 1983. – 288 с.
3. Дулеба В. П. Фільтраційне сушіння осадженого поліакриламід у: Дис. ... канд. техн. наук 05.17.08. – Львів, 1997. – 175 с.