

На правах рукописи



**ЯКОВЧЕНКО МАРИНА АЛЕКСАНДРОВНА**

**РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ  
ВОД С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МОДИФИЦИРОВАННЫХ  
АНИОННЫХ ФЛОКУЛЯНТОВ**

Специальность: 03.00.16

« Экология »

**АВТОРЕФЕРАТ**

**диссертации на соискание ученой степени  
кандидата химических наук**

**Кемерово 2005**

Работа выполнена на кафедре физической и коллоидной химии  
Кемеровского технологического института пищевой промышленности

Научный руководитель: доктор технических наук, профессор  
**Шевченко Татьяна Викторовна**

Официальные оппоненты: доктор технических наук, профессор  
**Байченко Арнольд Алексеевич**

кандидат химических наук  
**Образцова Ираида Ивановна**

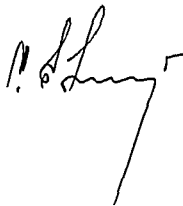
Ведущая организация: **Институт угля и углекими СО РАН**

Защита состоится *«10» февраля* 2006 г. в *11<sup>00</sup>* ч. на заседании регионального диссертационного совета ДМ 212.102.04. в Государственном образовательном учреждении высшего профессионального образования "Кузбасский государственный технический университет" (650026, г. Кемерово, ул. Весенняя, 28).

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Государственного образовательного учреждения высшего профессионального образования "Кузбасский государственный технический университет".

Автореферат разослан *«30» декабря* 2005г.

Ученый секретарь диссертационного совета,  
к.т.н., доцент

 **Евменов С.Д.**

2007-4

9537

3

2427048

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Охрана окружающей среды – важнейшая проблема общества на современном этапе его развития, решение которой основано на создании в промышленном производстве малоотходных и высокоэффективных процессов. К отраслям, вносящим значительный вклад в загрязнение природных ресурсов Кузбасса, относится угольная промышленность, создающая на его территории крупнотоннажные жидкие и твердые отходы при добыче и обогащении угля. Основными экологически опасными среди них при обогащении являются жидкие и твердые хвосты флотации, загрязненные флотореагентами (относящимися ко II и III классу опасности и представляющие собой нефть и нефтепродукты) и мелкодисперсной фракцией угля (являющейся канцерогеном).

К жидким отходам при подземной добыче угля относятся шахтные воды, содержащие тонкодисперсную угольную пыль, из которой при контакте с водой вымываются сопутствующие углю органические вещества ароматического и алифатического ряда, особенно при добыче угля марок Г и ГЖ, гумусовые соединения (придающие цветность шахтным водам), способные своим присутствием увеличивать химическое потребление кислорода в воде и создавать нефтяные пленки в рыбохозяйственных водоемах. Сточные воды, попадая в природные водоемы и на поверхность земли, разрушают естественные экосистемы, угнетают растительный и животный мир, а также через питьевую воду и сельскохозяйственную продукцию повышают заболеваемость и смертность населения.

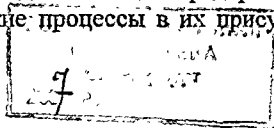
К твердым отходам относятся стуженные при отстое и фильтровании угольные шламы, загрязняющие сельскохозяйственные и лесные угодья.

При очистке сточных вод угольной промышленности широко используются современные высокомолекулярные технические вспомогательные материалы – флокулянты (полиэлектролиты с различной степенью ионогенности), способные при их малом удельном расходе резко увеличивать скорость и эффективность протекания технологических процессов седиментации, осветления, обезвоживания.

Данная работа направлена на интенсификацию процессов очистки сточных вод угольных предприятий, наносящих значительный вред окружающей среде новыми более эффективными модифицированными флокулянтами.

Целью работы является разработка эффективной технологии очистки сточных вод угледобывающей промышленности и процессов углеобогащения с применением модифицированных анионных полиакриламидных флокулянтов разной степени ионизации, позволяющей при резком уменьшении расхода флокулянта снижать время, увеличивать степень очистки сточных вод от загрязняющих компонентов и улучшать экологическую ситуацию в регионе.

Предмет исследования – сточные воды угледобывающих предприятий, модифицированные флокулянты и технологические процессы в их присутствии.



### **Основные задачи исследований:**

- разработать способ и технологию получения новых модифицированных флокулянтов на основе известных, широко используемых анионных полиэлектролитов марки «Магнафлок», определить их физико-химические свойства в зависимости от технологических параметров получения и применения в процессах очистки сточных вод, изучить механизмы процесса модификации алифатическими гликолями и дихлоридами;

- исследовать особенности процессов адсорбции и седиментации дисперсной фазы шламовых вод на модельных растворах оксида меди (II) и угольной суспензии модифицированными полиэлектролитами;

- изучить особенности основного процесса очистки шламовых сточных вод в производственных условиях;

- разработать технологию очистки сточных вод обогатительных предприятий на примере реальных сточных вод «Антоновской» ОФ г. Новокузнецка и шахтных вод шахты «Первомайская».

**Методы исследований.** В работе использовались следующие методы: вискозиметрия, спектрофотометрия, кондуктометрия, оптическая микроскопия, УФ-спектроскопия, ИК-спектроскопия, потенциометрическое титрование. Экспериментальные исследования выполнялись на лабораторном оборудовании.

### **Научные положения, выносимые на защиту:**

1. Использование модифицированных высокомолекулярных флокулянтов для очистки сточных вод технически возможно и экономически целесообразно.

2. Вещества, используемые в качестве модификаторов, обладают химическим сродством к полимерной матрице за счет образования водородных или ковалентных связей, что позволяет более эффективно использовать модифицированные флокулянты для очистки сточных вод.

3. Целенаправленное технологическое управление процессами очистки сточных вод осуществляется за счет изменения химической природы и гидрофильно - гидрофобных свойств полиэлектролита и модификатора, способов и параметров процесса модификации.

4. Разработанная технология очистки сточных вод модифицированными полиакриламидными флокулянтами позволяет очищать сточные воды угледобывающей промышленности от загрязняющих экологически опасных компонентов до безопасного уровня и снижать ущерб, наносимый природной среде.

### **Научная новизна работы:**

- определены научные принципы подбора модификаторов для обработки исходных матричных анионных полиэлектролитов, позволяющих повысить качество и улучшить их эксплуатационные свойства по отношению к основным компонентам промышленных угольно-минеральных суспензий, предложен механизм модификации исходных флокулянтов химически активными органическими веществами (гликолями, дихлоридами);

- разработан способ получения новых модифицированных полиэлектролитов, проведен сравнительный анализ физико-химических свойств модифицированных и немодифицированных анионных полиакриламидных флокулянтов

марки «Магнафлок» английской фирмы «Ciba». Определены основные технологические параметры процесса модификации;

- установлены особенности процессов адсорбции и седиментации на стадии очистки сточных вод угледобывающей промышленности с использованием модифицированных флокулянтов; изучено влияние различных физико-химических факторов на скорость и степень очистки сточных вод;

- разработаны физико-химические основы и технология очистки шламовых вод модифицированными флокулянтами («Антоновская» ОФ) и разработаны физико-химические основы технологии очистки шахтных вод (шахта «Первомайская»).

#### **Практическая значимость работы:**

- разработана технология очистки сточных вод угледобывающих и обогащательных предприятий Кузбасса с использованием модифицированных флокулянтов;

- разработана технология получения новых модифицированных полиэлектролитов на основе доступных матричных анионных флокулянтов;

- предложена принципиальная технологическая схема очистки шламовых вод «Антоновской» ОФ с использованием модифицированных флокулянтов, позволяющая повысить эффективность процессов отделения твердой фазы минерально-угольных суспензий от воды;

- изучена возможность использования модифицированных флокулянтов в технологии очистки сточных вод угольных предприятий от мелкодисперсной фракции угля и минералов; проведены испытания на примере шахтных вод шахты «Первомайская»;

- ожидаемый эколого-экономический эффект от внедрения предлагаемой технологии на ОФ «Антоновская» составит 750000 руб в год.

#### **Реализация результатов работы.**

Результаты диссертационной работы приняты к использованию при разработке процессов получения модифицированных флокулянтов в промышленных условиях.

#### **Личный вклад автора:**

- разработаны варианты модификации флокулянтов, предложены механизмы модификации пропиленгликолем, дихлорэтаном и дихлорпропаном;

- проведены экспериментальные исследования и обработаны результаты;

- предложены теоретические основы процессов очистки сточных вод.

**Апробация работы.** Результаты исследований обсуждались на III Международной научно-практической конференции «Пища. Экология. Качество.» (Новосибирск, 2003), III Всероссийской конференции «Химия и химическая технология на рубеже тысячелетий» (Томск, 2004).

**Публикации.** Основное содержание диссертации изложено в двенадцати научных публикациях.

**Структура и объем работы.** Диссертация состоит из введения, обзора литературы (глава 1), экспериментальной части (главы 2-4), заключения, списка литературы, включающего 127 библиографические ссылки, и приложе-

ние. Основной текст работы изложен на 148 страницах, он включает таблиц и рисунок.

## КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность выбранной темы, сформулированы цели и задачи исследований, а также представлены научные положения выносимые на защиту.

В первой главе, являющейся литературным обзором, дан анализ основным методам очистки сточных вод и особенностям их применения в практике промышленного производства. Представлены различные типы флокулянтов, показано их влияние на процессы разделения микрогетерогенных систем в существующих отраслях промышленности. Показаны основные области применения флокулянтов, описаны существующие процессы модификация флокулянтов. На основании литературного обзора определены направления исследований диссертационной работы, установлено, что наиболее перспективным направлением в интенсификации промышленных процессов является метод целенаправленной модификации полиэлектролитов органическими соединениями, позволяющие получить технические вспомогательные вещества с улучшенными эксплуатационными свойствами.

Во второй главе изложены методологические основы изучения процесса модификации полиэлектролитов, даны методики исследования свойств полученных модифицированных флокулянтов и представлены методы определения эффективности процессов адсорбции, седиментации при очистке сточных вод, приведены основные расчетные уравнения для обработки результатов экспериментов.

Третья глава посвящена разработке физико-химических основ получения модифицированных флокулянтов при химической модификации макромолекул исходных матричных анионных полиакриламидных флокулянтов марки «Магнафлок» трех видов (24, 156, 919) с различной (10-30 млн. а.е.м.) молекулярной массой и различной (30- 70%) степенью ионизации специально подобранными видами химических реагентов (модификаторов) и изучению их физико-химических свойств. Экспериментально установлено, что модификаторы, имеющие в своем составе короткие (2-3 атома углерода) углеводородные цепи и одновременно две одинаковые активные функциональные группы (например, гидроксил, атом хлора): пропиленгликоль – (ПГ), дихлорэтан – (ДХЭ), дихлорпропан – (ДХП), способные химически взаимодействовать с макромолекулами выбранных флокулянтов полиакриламидного типа, содержащие в себе элементарные звенья:  $-\text{CH}_2-\text{CH}_2(\text{CONH}_2)-$ ,  $-\text{CH}_2-\text{CH}_2(\text{COOH})-$ . При модификации образуются комплексы повышенной молекулярной массы, способные интенсифицировать процессы очистки сточных вод. Разработанная технология модификации основана на двух типах обработки исходных флокулянтов – «сухим» и «мокрым», название которых определяются способом дозирования модификатора – если подача осуществляется на сухой флокулянт – «сухой» способ, если в его раствор – «мокрый». Модификация состоит из двух стадий - модификации и сорбирования. На основании экспериментальных данных с помощью графических

зависимостей для всех типов флокулянтов, полученных вискозиметрическим способом, подобраны оптимальные условия модификации: расход модификатора (0,3-30% от массы флокулянта), интервал температур проведения процесса (15-25 С°), время модификации (10 час.), угловая скорость перемешивания растворов флокулянтов при их получении (0,04 – 0,07 м/с). Экспериментально установлено, что при «сухом» методе обработки расход модификаторов в 10 раз ниже, чем при «мокром». В диссертационной работе были изучены физико-химические свойства модифицированных флокулянтов, необходимые для определения структуры макромолекул и молекулярной массы полиэлектролита, установлены механизмы модификации и др.

*Характеристическая вязкость* для модифицированных и немодифицированных флокулянтов (табл. 1.) определена с помощью капиллярного вискозиметра (типа ВПЖ-2) по расчетным величинам.

Из табличных данных следует, что в результате модификации характеристическая вязкость полиэлектролитов увеличилась в 1,4-4 раза; наибольший эффект наблюдается при использовании пропиленгликоля.

Таблица 1 - Характеристическая вязкость модифицированных флокулянтов.

Флокулянт	Модификатор	$[\eta]$
М 24	без модификатора	16,7
	ПГ	18,0
	ДХЭ	17,5
	ДХП	20,4
М 156	без модификатора	25,0
	ПГ	99,1
	ДХЭ	61,9
	ДХП	74,3
М 919	без модификатора	81,3
	ПГ	222,0
	ДХЭ	148,0
	ДХП	177,6

Для управления технологическими процессами и их пониманием необходима информация о структурной организации полученных ассоциатов макромолекул: расстояние между концами ( $h$ ), гидродинамический объем ( $V_M^F$ ), гибкость ( $\Gamma$ ). Они определены расчетным путем по известным зависимостям. Установлено, что в результате модификации расстояния между концами макромолекул увеличились в пределах 1,1-1,8, гидродинамический объем – в 1,2-12,8 раза при незначительном снижении гибкости. Полученные данные указывают на разворот и стабилизацию исходных клубковых структур макромолекул за счет их химической сшивки молекулами модификаторов. Наибольший эффект модификации отмечен для высокоанионного флокулянта М 919.

*Структурно-механические свойства* изучались реологическими методами по кривым течения с использованием ротационного вискозиметра «Реотест-2», что позволило на основе зависимости напряжения сдвига ( $\tau$ ) от скорости

сдвиговой деформации ( $\dot{\gamma}$ ) оценить структуру и прочность полученных ассоциатов. Кривые течения для высокоанионного флокулянта (М 919) представлены на рис. 1, с помощью которых определены различные величины напряжений сдвига ( $\Theta_f$  - при начале разрушения,  $\Theta_B$  - напряжение сдвига по Бингаму,  $\Theta_{\max}$  - максимальное напряжение сдвига при переходе к ньютоновскому течению), необходимые для оценки прочности структурированных систем в растворе полиэлектролита. Подобные кривые построены для всех модифицированных и немодифицированных флокулянтов.



Рис. 1. Кривые течения гидрогелей для флокулянта М 919, модифицированного ДХП, с концентрацией (%): 1-0,3, 2-0,5, 3-0,7, 4-1,0, 5-1,2, 6-1,7, 7-2,0.

Сравнение реологических кривых доказало, что на протяжении всего (0,3-2,0%) диапазона концентраций полиэлектролитов величины напряжений сдвига ( $\Theta_f$ ,  $\Theta_B$ ,  $\Theta_{\max}$ ) при используемых скоростях деформации для всех модифицированных полиэлектролитов (ПЭ) выше, чем для немодифицированных, и эта разница увеличивается при повышении их концентрации. Наиболее прочные комплексы

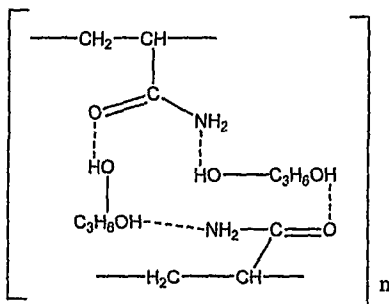
образуются у М 919 - высокоанионного флокулянта, модифицированного ДХП

Реологические исследования позволяют предположить, что при модификации гликолями (ПГ) соединение двух макромолекул происходит за счет сетки водородных связей между гетероатомами полиакриламида (N, O) и атомами водорода функциональных групп модификаторов по предлагаемой схеме:

Известно, что энергия таких связей невелика, на что указывают реологические исследования, но при их большом количестве полученные сшитые макромолекулы обладают достаточной прочностью и могут быть успешно использованы в производственных процессах.

Светопоглощение изучали оптическими методами: ИК-, УФ- спектроскопией, оптической спектроскопией. Каждый из этих методов дает определенную информацию, способную более детально расшифровать строение и структуру изучаемых флокулянтов.

ИК-спектроскопия, используемая лишь для качественного анализа продуктов «сухой» обработки флокулянтов, доказала, что во время этого процесса при контакте сыпучих форм флокулянта с модификатором происходит лишь





пропитка его частиц. В последующих исследованиях было доказано, что только при контакте пропитанного образца с водой наблюдается модификация за счет химического взаимодействия модификатора и полиэлектролита.

*Уф-спектроскопия* дополнила информацию по особенностям образования ассоциатов макромолекул в растворах ПЭ. Электронные спектры при этом из-за наложения большого количества колебательных и вращательных энергетических переходов широки, т.е. отсутствуют отдельно разрешенные пики. Наибольший интерес при этом представляют такие характеристики спектра, как число и высота максимумов областей поглощения, их положение на шкале длин волн, особенности формы графических зависимостей. На основании экспериментальных данных для всех вариантов модификации построены сравнительные графические зависимости оптической плотности растворов флокулянтов ( $D$ ) от длины волны ( $\lambda$ ) в интервале 200-240 нм., построена обобщенная таблица оптических характеристик (табл. 2).

Таблица 2 - Значения  $\lambda_{\max}/D$  флокулянтов при различных концентрациях.

Флоку- лянт	Модифи- каторы	Концентрация флокулянтов С, %					
		0,05	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5
М 24	-	210/0,2021	215/0,20	212/0,40	215/0,50	217/0,75	223/1,15
	ПГ	0/0,50	210/0,50	215/1,30	217/1,45	220/1,80	222/2,10
	ДХЭ	210/0,50	210/0,60	215/1,10	215/1,40	218/1,60	223/1,80
	ДХП	210/0,20	210/0,30	213/0,60	217/0,90	217/0,90	224/1,40
М 156	-	207/0,25	207/0,30	213/0,45	213/0,60	215/0,90	217/1,20
	ПГ	210/0,25	210/0,30	212/0,60	213/0,78	219/0,90	220/1,2
	ДХЭ	210/0,55	210/0,60	214/1,55	215/1,60	218/2,00	218/2,25
	ДХП	210/0,55	210/0,60	212/1,50	215/1,80	219/2,10	220/2,50
М 919	-	210/0,70	210/1,05	220/1,60	222/1,80	222/2,48	222/2,80
	ПГ	210/0,70	210/1,00	215/1,50	215/1,80	220/2,20	225/2,50
	ДХЭ	210/0,70	210/1,05	220/1,60	222/1,80	223/2,50	223/2,80
	ДХП	210/1,10	210/1,20	218/2,10	220/2,50	223/2,70	223/2,80

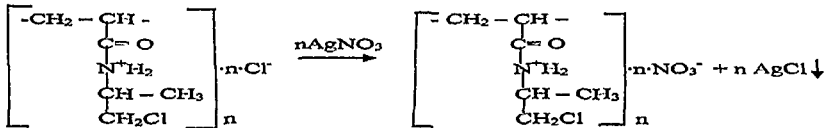
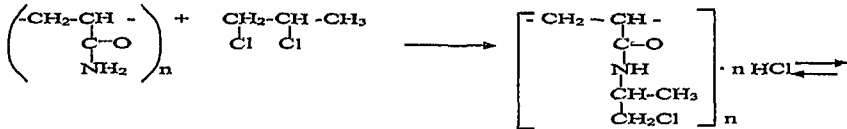
Анализируя полученные данные, установлено, что максимумы областей поглощения модифицированных флокулянтов ( $\lambda_{\max}$ ) за счет уплотнения полученных структур сдвинуты в длинноволновую область спектра, что дополнительно подтвердило ранее полученные результаты по сравнительной модификационной активности используемых модификаторов (ДХП>ДХЭ>ПГ)

*Методом оптической микроскопии* образцов модифицированных и немодифицированных среднеанионных флокулянтов М 156 качественно подтвердили тот факт, что при пропитке гранул флокулянта органическими модификаторами наблюдается лишь адсорбция его малых капель на внешней поверхности гранул, приводящей к увеличению расстояния между частицами полиэлектро-

лита и уменьшению межконтактных взаимодействий, способствующих увеличению скорости растворения модифицированных образцов полимеров в воде и отсутствию при этом комкования порошка флокулянта.

*Определение ионов хлора* в растворах флокулянтов методом argentометрического титрования нитратом серебра до и после их модификации, позволило предположить механизм модификации. Этот процесс происходит в две стадии.

Известно, что в макромолекулах, используемых полиакриламидных флокулянтов, содержатся первичные аминогруппы  $NH_2$  - (амидные группы), способные вступать в реакцию с дихлоридами (на примере ДХП) по схеме (I стадия, промежуточная):

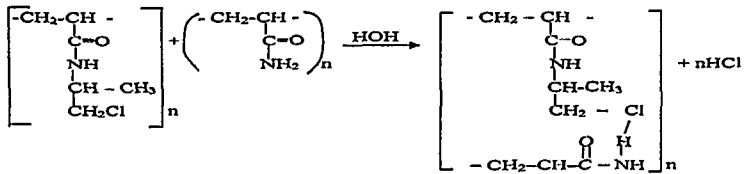


На основании результатов кондуктометрического титрования (по методу материального баланса) проведены расчеты, позволяющие определить степень модификации аминогрупп в макромолекулах модифицированных флокулянтов (табл. 3).

Таблица 3 - Степень модификации макромолекул флокулянтов

Флокулянт	Степень ионности, %	Модификатор	Степень модификации аминогрупп, %
М 24	30	ДХЭ	16
		ДХП	30
М 156	50	ДХЭ	30
		ДХП	70
М 919	70	ДХЭ	50
		ДХП	90

Из представленных результатов следует, что процесс модификации приводит к образованию новых ковалентных N-C связей, способствующих образованию сложных, упрочненных ассоциатов макромолекул ПЭ. Второй стадией процесса модификации является соединение макромолекул полиакриламида с помощью водородных связей по схеме (II стадия, конечная):



Такой смешанный механизм химического соединения, проведенный при определенных условиях, обеспечивающий повышенную прочность и водорастворимость полученных структур является наиболее оптимальным, при более прочном соединении макромолекул за счет двух ковалентных (C - N) связей возможно образование нерастворимых в воде соединений, что резко снижает качество полученных продуктов.

Кондуктометрическим методом измерена электрическая проводимость растворов флокулянтов. Этот метод позволяет сравнить количество ионогенных (-COOH; -COONa) групп в модифицированных и немодифицированных флокулянтах. На основании экспериментальных данных для высокоанионного флокулянта М 919 построены

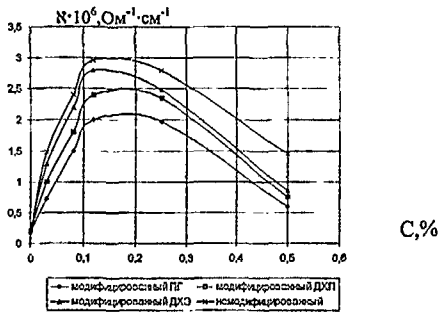


Рис.2. Зависимость удельной электрической проводимости от концентрации флокулянта М 919.

графические зависимости удельной электропроводности ( $K$ ) от концентрации ( $C$ ), представленные на рис.2. Экспериментально установлено, за счет связывания при модификации части ионогенных групп электропроводность модифицированных флокулянтов ниже электропроводности немодифицированных и зависит от ионизации полиэлектролитов. Установлено различное влияние модификаторов на электропроводность флокулянтов:  $\text{ПГ} > \text{ДХЭ} > \text{ДХП}$ .

Глава четыре посвящена изучению технологических свойств (набухание, адсорбция, флокуляция угольных суспензий) при использовании модифицированных флокулянтов, знание которых необходимо для разработки технологической схемы очистки сточных вод угольных предприятий.

Набухание ПЭ происходит за счет проникновения молекул растворителя в пространство между макромолекулами полимера с последующим разрушением межмолекулярных связей.

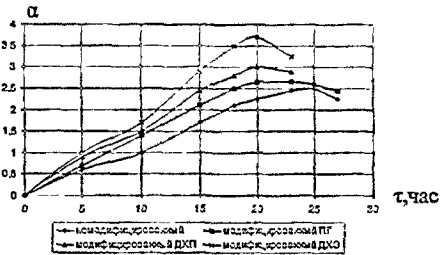


Рис.3. Кривые набухания исходного и модифицированного флокулянта М 919.

для исходных (непосредственное набухание) и короткой нисходящей (растворение) частями кривой, имеют ярко выраженный максимум. На основании полученных данных сделан вывод о том, что при близких значениях  $\alpha$  время набухания для исходных и модифицированных флокулянтов убывает в ряду: М 919 > М 156 > М 24. Относительное влияние модификаторов на время набухания ПЭ представлено последовательностью: ПГ > ДХП > ДХЭ. Такой порядок расположения используемых модификаторов объясняется особенностями их физико-химических свойств. Так пропиленгликоль, имеющий максимальное время набухания, при его дозировке на сухой порошковый флокулянт за счет своей высокой гигроскопичности вызывает стеклование (комкование) полимера, которое понижает скорости набухания и полного растворения такого продукта. При использовании дихлоридов за счет повышенной гидрофобности ДХП и ДХЭ это явление отсутствует.

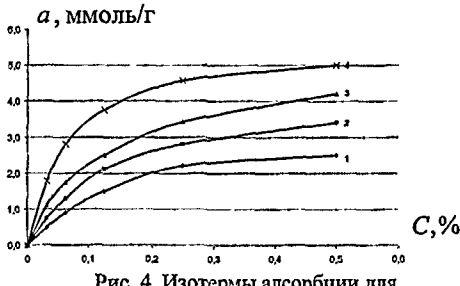


Рис. 4. Изотермы адсорбции для флокулянта М 156  
1 - исходный; 2, 3, 4 - модифицированный ПГ, ДХЭ, ДХП соответственно.

флокулянта М 156 представлены изотермами адсорбции (рис.4). При анализе полученных графических зависимостей установлено, что они в пределах исследуемых концентраций описываются уравнениями Фрейндлиха. Для растворов модифицированных и немодифицированных флокулянтов при их фиксированной концентрации (0,5%) рассчитаны величины адсорбции ( $\alpha$ ) и коэффициенты их увеличения ( $N$ ) за счет модификации (табл. 4).

Для детального изучения этого процесса были проведены эксперименты и построены необходимые сравнительные графические зависимости степени набухания ( $\alpha$ ) от времени ( $\tau$ ) (рис.3).

Типичные кривые набухания (на примере высокоанионного флокулянта М 919) представлены на рис. 3. Полученные кривые асимметричны с протяженной восходящей

Адсорбция является первым и определяющим процессом разделения суспензий, предшествующим непосредственно стадии седиментации, т.к. от ее скорости и механизма зависит общее время и эффективность процессов флокуляции и фильтрования гетерогенных систем. Адсорбция изучалась на суспензиях угля марки ГЖ (гидрофобная поверхность) традиционным вискозиметрическим методом. Результаты сравнительных испытаний на примере растворов

Таблица 4 -  $a/N$  для модифицированных и немодифицированных флокулянтов.

Флокулянт	Модификатор			
	-	ПГ	ДХЭ	ДХП
М 919	2,0	2,5/1,25	3,3/1,65	3,9/1,95
М 156	2,5	3,4/1,34	4,2/1,68	5,0/2,00
М 24	1,7	2,1/1,24	2,7/1,59	3,2/1,89

$N = \frac{a}{a_0}$ , где  $a_0$  - величина адсорбции исходных флокулянтов.

Из представленных результатов следует, что наибольшая адсорбция наблюдается на среднеанионном флокулянте М 156, модифицированном ДХП.

*Седиментационная активность* (скорость осаждения) и загущающая способность (высота и плотность осадка) исследуемых флокулянтов по отношению к гидрофильной (оксид меди) и гидрофобной поверхностям (угольная суспензия) твердой фазы определена в лабораторных условиях по известным традиционным методикам. На основании экспериментальных данных по седиментации суспензии оксида меди (II) составлен убывающий ряд для растворов флокулянтов с использованием модификаторов: ПГ > ДХЭ > ДХП. Максимальный эффект седиментации при использовании в качестве модификатора пропиленгликоля объясняется повышенной гидрофильностью этих образцов, которая необходима для осаждения гидрофильных частиц оксида меди.

Исследование седиментации угольных суспензий проводилось по тем же

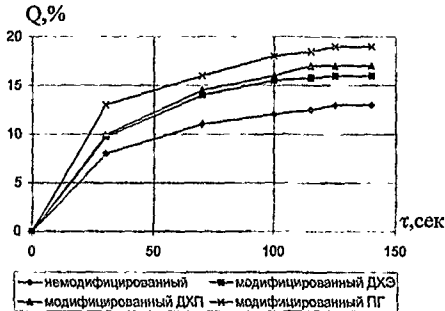


Рис.5. Кинетические кривые седиментации угольной суспензии для М 919.

методикам, что и в случае суспензий оксида меди, результаты испытаний представлены на рис.5. На основании кинетических зависимостей рассчитан флокулирующий эффект  $D$

( $D = 1 - \frac{V_0}{V}$ , где  $V_0$  и  $V$  - средние

скорости осаждения дисперсной фазы угольной суспензии соответственно в присутствии исходного и модифицированного флокулянтов) и флокулирующая

активность  $\lambda$  ( $\lambda = \left(1 - \frac{V_0}{V}\right) \cdot \frac{1}{C} = \frac{D}{C}$ ,

где  $C$  - концентрация полимера,

%, построена комплексная таблица (табл. 5). Анализ экспериментальных данных свидетельствует о том, что наибольшая скорость осаждения гидрофобной угольной суспензии наблюдается при использовании высокоанионного флокулянта, модифицированного гидрофобным ДХП. Высокая ММ, повышенная адсорбционная активность модифицированных ПЭ приводит к образованию крупных быстро оседающих хлопьев. Наибольшие загущающие свойства осадков, характеризующие их плотность, наблюдаются так же у флокулянтов, модифицированных ДХП.

Таблица 5 - Кинетические параметры седиментации угольной суспензии для модифицированных флокулянтов всех видов.

Флокулянт	Модификатор	Скорость осаднения, мм/с	Высота осадка, мм	$D$	$\lambda$
M 919	ДХП	70	16	0,64	2,57
	ДХЭ	60	20	0,58	2,33
	ПГ	52	22	0,52	2,08
M 156	ДХП	50	28	0,60	2,40
	ДХЭ	38	32	0,47	1,90
	ПГ	30	36	0,33	1,33
M 24	ДХП	25	40	0,40	1,60
	ДХЭ	20	43	0,25	1,00
	ПГ	18	45	0,12	0,48

*Технологическая схема* очистки шламовых вод с использованием модифицированных флокулянтов разработана для ОФ «Антоновская», вариант которой представлен на рис.6. Технологическая схема состоит из трех основных функциональных узлов (узел приготовления— концентрированных и рабочих растворов флокулянтов  $E_1$ ,  $E_2$ ,  $E_3$ , сгуститель  $E_4$ , ленточный пресс-фильтр  $F_1$ , соединенных между собой трубопроводами) и промежуточных (емкости для разбавления, хранения и перемешивания технологических потоков). Стадия приготовления рабочих растворов флокулянтов имеет особое технологическое значение, т.к. соединяет в себе несколько физико-химических процессов: набухание и растворение модифицированных порошкообразных ПЭ с последующим разбавлением полученных растворов и их созреванием. В качестве емкости для приготовления исходных (0,5-0,7%) растворов ПЭ наиболее целесообразно использовать емкость, разделенную на две секции  $E_2$  и  $E_3$ , в одну из которых  $E_2$  одновременно подаются расчетные количества модифицированного ПЭ и воды. Полученная смесь перемешивается при выбранных ранее параметрах в течение 1 часа и оставляется для полного растворения и модификации на 8 часов. Далее этот раствор через вентиль подают на разбавление (до 0,05-0,03%) во вторую секцию емкости  $E_3$ , откуда дозируется в технологические потоки на соответствующие стадии флокуляции. При этом необходимо учитывать двойственную природу флокулянтов, способных при различных концентрациях проявлять себя в качестве дестабилизаторов (малые концентрации) и стабилизаторов (большие концентрации) суспензий. Процесс флокуляции проводится в объемном сгустителе  $E_4$  с определенным гидродинамическим режимом жидкостных потоков, полученный сгущенный осадок удаляется через центральный разгрузочный конус, а осветленная вода направляется на сливной желоб и используется в последующих стадиях производства. Сгущенная пульпа по трубопроводу поступает на фильтрование.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Диссертация является законченной науч.по-квалификационной работой, в которой представлено решение актуальной технической проблемы по интенсификации

фикации стадии очистки сточных вод угледобывающей и углеобогащительной промышленности с использованием флокулянтов, модифицированных пропиленгликолем, дихлорэтаном и дихлорпропаном.

Основные научные и практические результаты работы заключаются в следующем:

1. Разработана схема эффективной утилизации сточных вод углеобогащительных производств на стадии обогащения, содержащих шламовые воды, с использованием модифицированных флокулянтов марки «Магнафлок» на примере М 156, позволяющая в 1,5 – 2 раза снизить расход флокулянта, в 1,5 – 2 раза повысить скорость флокуляции, на 3 – 5% уменьшить влажность полученного осадка с одновременным уменьшением его объема, увеличить в 2 раза чистоту слива, что создает предпосылки для создания промышленного водооборотного цикла и снижения выброса в природные водоемы загрязнителей, содержащихся в промышленных сточных водах.
2. На основании адсорбционных и седиментационных испытаний для гидрофильных и гидрофобных частиц твердой фазы угольных суспензий установлены особенности воздействия на них модифицированных флокулянтов и доказана зависимость процессов от гидрофобности макромолекул флокулянтов, величиной которой можно управлять с учётом гидрофильно - липофильного баланса модификаторов.
3. Разработана технология получения модифицированных полиэлектролитов, основанная на взаимодействии макромолекул промышленных образцов флокулянтов «Магнафлок» с органическими веществами (пропиленгликоль, дихлорэтан и дихлорпропан), приводящем к изменению физико-химических характеристик макромолекул полиэлектролита: молекулярной массы, гидродинамического объема, расстояния между концами макромолекулы, гибкости.
4. Изучено два варианта технологии приготовления модифицированных полиэлектролитов - «сухой» и «мокрый» и определены оптимальные параметры. Представлен механизм их модификации гликолями и дихлоридами.
5. Ожидаемый эколого-экономический эффект от внедрения технологии с использованием модифицированных флокулянтов на примере «Антоновской» ОФ составляет 750000 руб. в год.
6. Экологическая безопасность предлагаемых модифицированных флокулянтов подтверждена гигиеническим сертификатом на использование модифицированных к флокулянтов (ФМ-1) в промышленности.

### **ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ ИЗЛОЖЕНО В СЛЕДУЮЩИХ РАБОТАХ:**

1. Шевченко, Т.В. К вопросу о свойствах, получении и применении сверхвысокомолекулярных флокулянтов в процессах обогащения угля [Текст] / Т.В. Шевченко, В.Л. Осадчий, Е.В. Ульрих, М.А. Яковченко // Техника и технология разработки месторождений полезных ископаемых: международный научно-технический сборник. – Новокузнецк, 2003. – Вып.6. – С. 209 – 216.

2. Шевченко, Т.В. Влияние модификации на устойчивость флокулянтов при хранении [Текст] / Т.В. Шевченко, М.А.Яковченко, Е.В. Ульрих // Пища. Экология. Качество: труды III Международной научно-практической конференции. – Новосибирск, 2003. – С. 103 – 104.
3. Яковченко, М.А. Особенности получения модифицированных флокулянтов [Текст] / М.А. Яковченко, Т.В. Шевченко, Е.В. Ульрих // Пища. Экология. Качество: труды III Международной научно-практической конференции. – Новосибирск, 2003. – С. 104 – 105.
4. Яковченко, М.А. Интенсификация процесса очистки воды модифицированными флокулянтами [Текст] / Т.В. Шевченко, М.А. Яковченко, Е.В. Ульрих // сборник тезисов докладов аспирантско-студенческой конференции КемТИПП. – Кемерово, 2003. – С. 27.
5. Шевченко, Т.В. Деструкция флокулянтов на основе полиакриламида в водных растворах [Текст] / Т.В. Шевченко, Е.В. Ульрих, М.А. Яковченко / /сборник тезисов докладов аспирантско-студенческой конференции КемТИПП. – Кемерово, 2003. – С. 26.
6. Шевченко, Т.В. Изучение физико-химических свойств модифицированных полиэлектролитов на основе полиакриламида [Текст] / Т.В. Шевченко, М.А. Яковченко, Е.В. Ульрих // Химическая промышленность сегодня. – 2004. - № 10. – С. 27 – 31.
7. Шевченко, Т.В. Стабилизация гидрогелей на основе полиакриламида [Текст] / Т.В. Шевченко, Е.В. Ульрих, М.А. Яковченко // Технология и техника пищевых производств: сборник научных работ / КемТИПП. – Кемерово, 2004. – С. 238 – 241.
8. Шевченко, Т.В. Способ повышения основных технологических характеристик флокулянтов [Текст] / Т.В.Шевченко, М.А. Яковченко, Е.В. Ульрих // Продукты питания и рациональное использование сырьевых ресурсов / КемТИПП. – Кемерово, 2004. – С. 245.
9. Шевченко, Т.В. Реологические свойства гидрогелей на основе полиакриламида [Текст] / Т.В. Шевченко, Е.В. Ульрих, М.А. Яковченко, А.Н. Пирогов, О.Е. Смирнов // Коллоидный журнал. – 2004. – Т.66. - № 6. – С. 1 – 4.
10. Шевченко, Т.В. Влияние сшитых катионных флокулянтов на процессы седиментации и уплотнения осадков гидрофильных суспензий [Текст] / Т.В. Шевченко, Е.В. Ульрих // Химическая промышленность. – 2004. – Т.81. - № 11. – С. 563 – 565.
11. Шевченко, Т.В. Применение сверхвысокомолекулярных флокулянтов в процессах обогащения угля [Текст] / Т.В. Шевченко, В.Л. Осадчий, Е.В. Ульрих, М.А. Яковченко // Химическая промышленность сегодня. – 2004. - № 11. – С. 38 – 41.
12. Патент №2252233 RU, С2, С08 L 33/26. Композиция на основе полиакриламида./ Шевченко Т.В., Ульрих Е.В., Яковченко М.А., Осадчий В.Л., Аменленко В.П.–опубл. 20.06.2005, Бюл. №14.



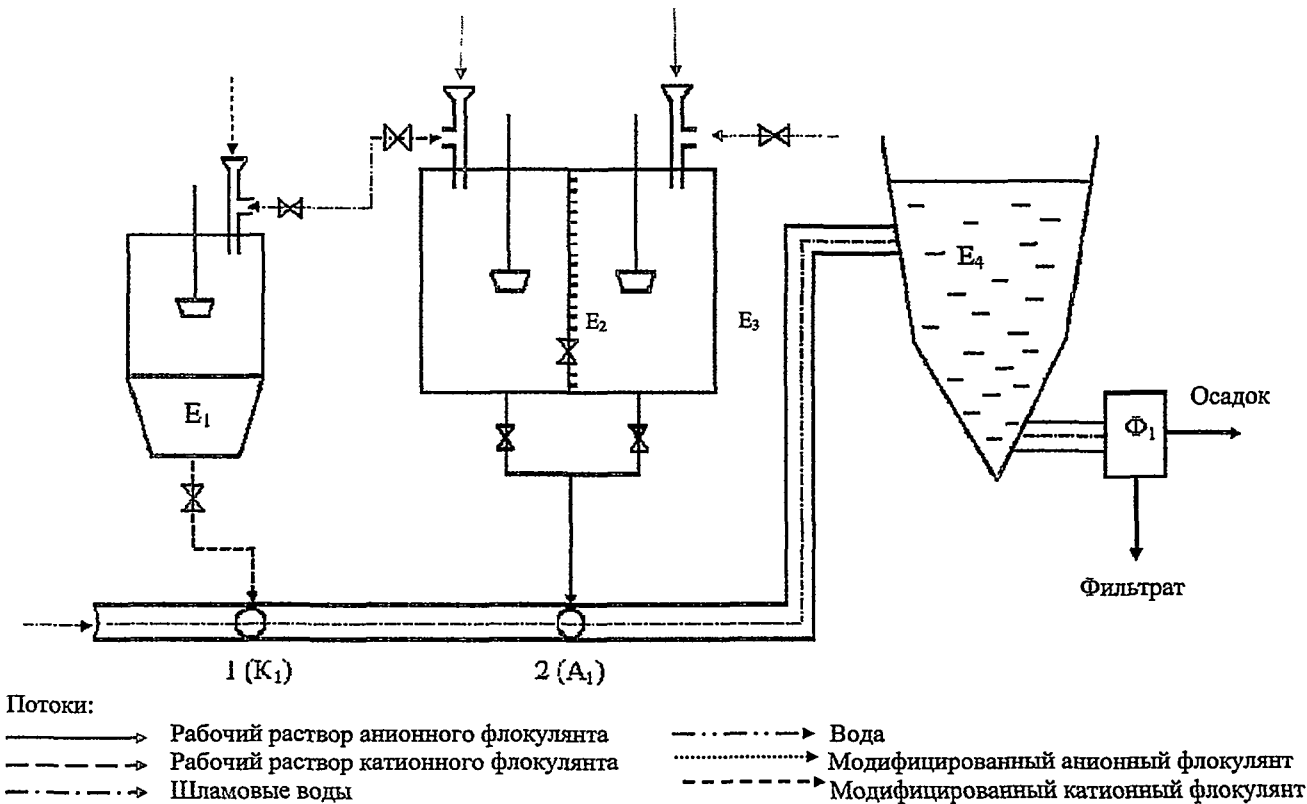


Рис.6. Технологическая схема очистки шламовых вод углеобогатительных предприятий.

ЛР №020524 от 02.06.97  
Подписано в печать 28.12.05 .Формат 60x84<sup>1/16</sup>  
Бумага типографская. Гарнитура Times.  
Уч.-изд.л.6.Тираж 100 экз.  
Заказ № 218

Оригинал – макет изготовлен в редакционно – издательском отделе  
Кемеровского технологического института пищевой промышленности  
650056, г.Кемерово, б-р Строителей, 47

ПЛД № 44-09 от 10.10.99.  
Отпечатано в лаборатории множительной техники  
Кемеровского института пищевой промышленности  
650010, г.Кемерово, ул. Красноармейская, 52.



0500

РНБ Русский фонд

2007-4

9537

