



Теоретичні і практичні аспекти застосування флокулянтів у технологічних процесах виробництва цукру

*Леонід Черноус – заступник голови правління ПрАТ «ЛАН»,
Любомир Хомічак – заступник директора з наукової роботи
ІПР НААН України, д.т.н., проф., член-коресп. НААН*

1. Загальні відомості про флокулянти

Традиційна технологія виробництва цукру передбачає очищення транспортерно-мийної води, соків першої та другої сатурації а також сиропів від легких органічних та нерозчинних неорганічних суспендованих включень. У разі здійснення цих процесів шляхом відстоювання (декантації) у відповідних відстійниках, застосування флокулянтів дозволяє значно покращити якісні та економічні параметри цих процесів. На цукрових заводах галузі України, Білорусі, Молдови та Російської Федерації флокулянти різних торгових марок знайшли досить широке застосування.

Флокулянти – це група розчинних у воді високомолекулярних речовин, що використовуються зазвичай для відділення твердої фази від рідини, здатних до утворення з дисперсними й колоїдними частинками, які перебувають у воді, тривимірних структур (агрегатів, пластівців, комплексів) [1].

У 30-50-х роках ХХ століття флокуляція отримала практичне застосування в багатьох технологічних процесах, пов'язаних з відділенням твердої фази від рідини: для відділення частинок вугілля і глини з шахтних вод, в технології отримання уранових руд, для прояснення виробничих стоків у кольоровій металургії, в калійній, целюлозно-паперовій промисловості, на цементних заводах, у харчовій промисловості та ряді інших областях.

Для флокулянтів характерна ланцюгова структура молекул. Макромолекули речовин складаються з великої кількості груп (ланок), зв'язаних між собою силами хімічної спорідненості. Ланки можуть бути різнорідними (співполімери) і однорідними (гомополімери), їхня кількість у молекулах (ступінь полімеризації) становить величину від 250 до 70000, величина молярної маси при цьому коливається в межах від $1 \cdot 10^4$ до $1 \cdot 10^7$, а подекуди й до $1 \cdot 10^{10}$ а.о.

Всі флокулянти являють собою полімери з різною молекулярною вагою (довжиною ланцюга) та різного заряду, який несе даний ланцюг [2].

Флокулянти зазвичай поділяють на: синтетичні органічні полімери, неорганічні флокулянти та флокулянти на основі природних речовин [3]:

- синтетичні полімери, одержані шляхом полімеризації або поліконденсації мономерів. До цієї найбільш великої групи належать поліакриламід, поліетиленімін, поліетиленоксид, поліметилвінілпіридин, полідиметиламіноетилметакрилат, полівінілсульфокислота ін.;
- до неорганічних належить активна кремінна кислота, одержувана в процесі конденсації низькомолекулярних кремінних кислот або їх малорозчинних солей;
- природні полімери, які виділяють в основному з рослинної сировини (кромхаль, альгінат натрію, гуарові смоли й інші витяжки з насіння рослин) або одержувані при дії на природні полімери хімічних реагентів (модифіковані крохмалі, натрійкарбоксиметилцелюлоза, хітозан тощо) [4].



Неорганічні флокулянти не отримали широкого застосування, оскільки не володіють достатньою гнучкістю, особливо щодо заряду ланцюга, і через це мають обмежене застосування і низьку ефективність. Природні ж полімери зазвичай обмежені в застосуванні через низьку стійкість при зберіганні, високу вартість та обмеженість сировинної бази для їх масового виробництва.

Синтетичні високомолекулярні флокулянти отримали набагато більш широке поширення, ніж флокулянти природного походження, оскільки вони більш ефективні, селективні, обходяться дешевше, краще зберігаються тощо.

У практиці діяльності цукрових заводів використовуються переважно саме синтетичні високомолекулярні флокулянти, які застосовуються для:

- очищення сатураційних соків (поліакриламід (ПАА));
- очищення води II категорії (поліакриламід (ПАА), поліаміни, полідіаллідиметиламоній хлорид (поліДАДМАХ)).

2. Властивості та принцип дії флокулянтів

Всі флокулянти характеризуються **зарядом** (катіонні, аніонні, неіонні та амфотерні, останні містять в ланцюгу аніонні і катіонні групи, які нейтралізують в цілому заряд молекули), **його величиною**, що залежить від кількості мономерних ланок в складі сополімеру, які несуть заряд (низькозаряджені, середньозаряджені, високозаряджені), та **молекулярною вагою**, за якою оцінюється довжина полімерного ланцюга (низькомолекулярні, середньомолекулярні і високомолекулярні) [4]. Ці розподіли є досить умовними і слугують швидше для відносного розподілу флокулянтів, числові межі класифікацій у різних виробників значно відрізняються і не є доцільними для наведення. На рисунках 1-4 представлено хімічні формули найбільш розповсюджених флокулянтів.

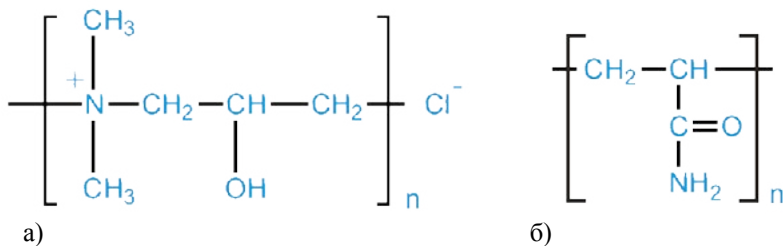


Рис. 1. Поліаміни: а) катіонні флокулянти б) неіонний флокулянт

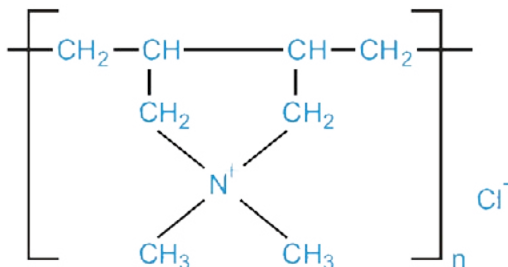


Рис 2. Полідіаллідиметиламоній хлорид (поліДАДМАХи)

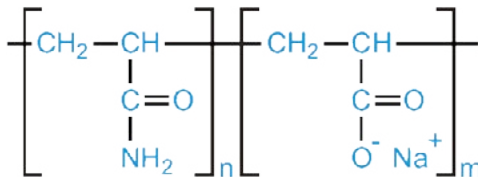


Рис 3. Полиакриламід (ПАА) – аніонний флокулянт

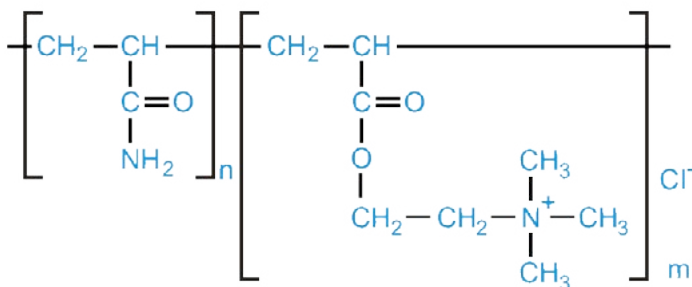


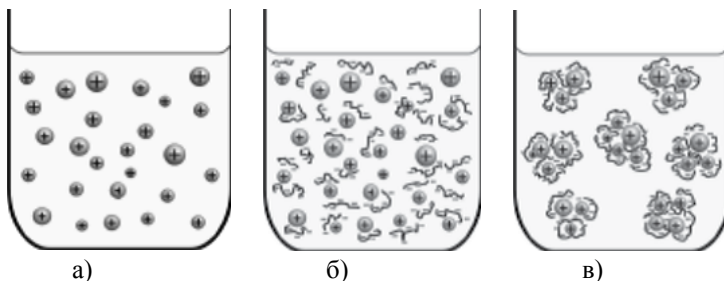
Рис 4. Сополімер метилАДАМу з акриламідом

Суспензії дрібнодисперсних частинок, основними представниками в цукровому виробництві є сатураційні соки, вапняне молоко і транспортерно-мийні води, характеризується високою стійкістю розподілу частинок по об’єму завдяки силам електростатичного відштовхування однойменних зарядів між собою, що в свою чергу значно сповільнює (до годин і навіть діб) процес гравітаційного осадження осаду у відстійниках, а подекуди й зовсім запобігає відстоюванню.

В залежності від заряду ланцюга та молекулярної ваги флокулянти підбираються для конкретних потреб очищення відповідних розчинів від дисперсних колоїдних забруднень.

Заряд ланцюга в більшості підбирається протилежним від заряду колоїдних часточок - це дозволяє нейтралізувати електростатичні сили відштовхування між часточками, дестабілізувати колоїдну систему в об’ємі, та за рахунок процесів коагуляції та флокуляції призводить до утворення флокул.

Флокуляція – як процес агрегації колоїдних часточок в дуплети, триплети, мультиплети більш високого рівня с послідуною седиментацією останніх під дією гравітаційного поля - схематично продемонстрована на рис. 5.



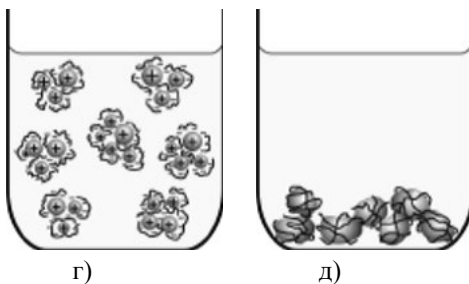


Рис. 5 Схематичне представлення процесу флокуляції

а) дисперсна система, б) дисперсна система + розчин флокулянту, в) укрупнення часточок, дестабілізація дисперсної системи, г) формування флокул, д) седиментація флокул.

Саме такі процеси сприяють повному, швидкому або практично миттєвому (секунди, хвилини) укрупненню дрібних частинок і їх відділенню від рідини шляхом відстоювання, центрифугування, чи покращують фільтрування.

3. Підбір флокулянтів та приготування їх робочих розчинів

Ефективність застосування флокулянту залежить від цілого ряду умов – це рН, густини та температури розчину, питомої ваги, статичного заряду та інших особливостей складових колоїдного розчину, співвідношення різних типів твердих домішок та інше. Виходячи з цього у кожному конкретному випадку потрібно виконати підбір флокулянта для поточної задачі та визначити його оптимальні



Рис. 6. Пристрої для приготування розчину флокулянту



витрати. Потрібно враховувати, що як занижені так і завищені дози флокулянту призводять до погіршення результату його застосування. Тому при зміні параметрів процесу необхідно повторювати визначення оптимальної дози. Підбір флокулянту, як правило, здійснює представник виробника, що має у своєму розпорядженні зразки (іноді до 300 найменувань) та відповідні методики підбору та визначення витрат.

Для отримання потрібного ефекту не менш важливо забезпечити правильне приготування розчину флокулянту, визначити оптимальну точку вводу розчину та забезпечити дотримання визначеної оптимальної дози флокулянту у виробничому процесі. Як правило, це потребує розробки та здійснення відповідних заходів за участі компетентних спеціалістів.

Для правильного облаштування таких заходів, використовуються спеціальні автоматичні лінії для приготування розчину флокулянту та відповідні насоси дозатори, наприклад фірми ProMinent та інших (Рис. 6).

4. Відділення суспендованих і завислих речовин від розчинної фази у відстійниках

На більшості цукрових заводів з гідравлічною подачею буряків застосовуються вертикальні (Рис. 7), радіальні (Рис. 8) або секційні відстійники для освітлення транспортерно-мийної води, – ТМВ. Застосування флокулянтів на цій стадії дозволяє видалити до 99% твердих (органічних та неорганічних) забруднень з ТМВ уже у першому обороті. Це дозволяє на порядок знизити накопичення у ТМВ продуктів життєдіяльності мікроорганізмів, що є основним фактором піноутворення та зниження рН ТМВ. Відповідно зменшується потреба у піногасниках, дезінфекторах та лужних добавках на цій ділянці.

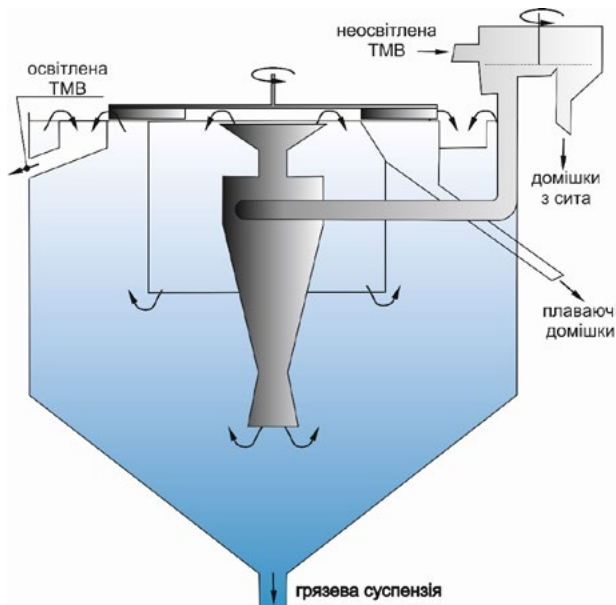


Рис. 7. Вертикальний відстійник ТМВ

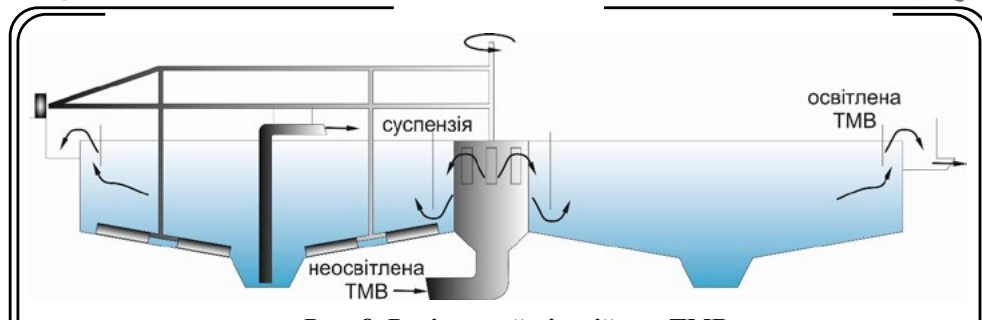


Рис. 8. Радіальний відстійник ТМВ

На вертикальних та радіальних відстійниках ТМВ застосування флокулянтів дозволяє отримати густину видаленої суспензії 1,16÷1,20 кг/л. Це значно зменшує обсяг води третьої категорії та витрат, пов'язаних з її очищенням та зливом у відкриті водойми.

Відстійник з фільтруючим шаром осаду для соку першої сатурації (Рис. 9) дозволяє отримати мутність проясненого соку на рівні 20÷40 мг/л, що дозволяє направляти його на другу сатурацію без контрольної фільтрації. У таких відстійниках достатній час перебування соку складає від 10 хвилин. Незначна висота відстійника та ефективний фактор розділення дає можливість відмовитись від нагрівання соку перед відстійником та виключити зі схеми станцію перекачування нефільтрованого соку першої сатурації за рахунок подачі соку на відстійник самопливом. Низька, порівняно з альтернативними варіантами, вартість капіталовкладень та експлуатаційних витрат, а також можливість монтажу під відкритим небом визначають значні економічні переваги застосування такого рішення.

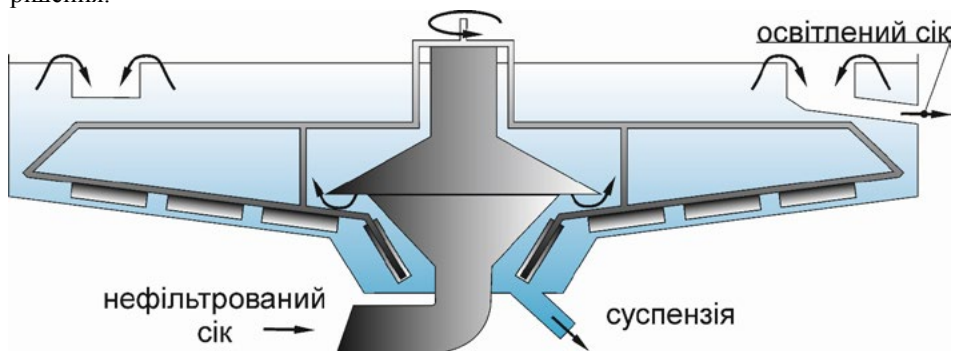


Рис. 9. Схема відстійника з фільтруючим шаром осаду

У разі наявності у технологічній лінії відстійника соку другої сатурації використання незначних доз флокулянту дозволяє, за потреби, привести мутність декантату до норми. Крім цього, застосування відстійника для соку II сатурації має переваги перед застосуванням рекристалізатора (дозрівача) в тому, що одночасно зі



зняттям пересичення соку II сатурації по карбонату кальцію відбувається ефективне розділення твердої та рідкої фаз, що дозволяє виключити зі схеми одну станцію фільтрації та отримати стабільну в часі кількість суспензії соку II сатурації.

Заслуговує уваги також досвід цукрових заводів ПАР, Зімбабве та Австралії та інших по облаштуванню технологічної схеми флотаторами (Рис. 10) для знебарвлення сиропів та їх очищення від твердих домішок за допомогою флокулянтів. Видалення твердих домішок на такому флотаторі досягає 80÷95% [7,8]. Ефект знебарвлення, що відбувається за рахунок адсорбції барвних сполук на поверхні утворених флокул та частково під дією окиснення за рахунок аерації сиропу залежить від кольоровості сиропу і у конкретних випадках досягає суттєвих для виробництва значень 5÷15%.

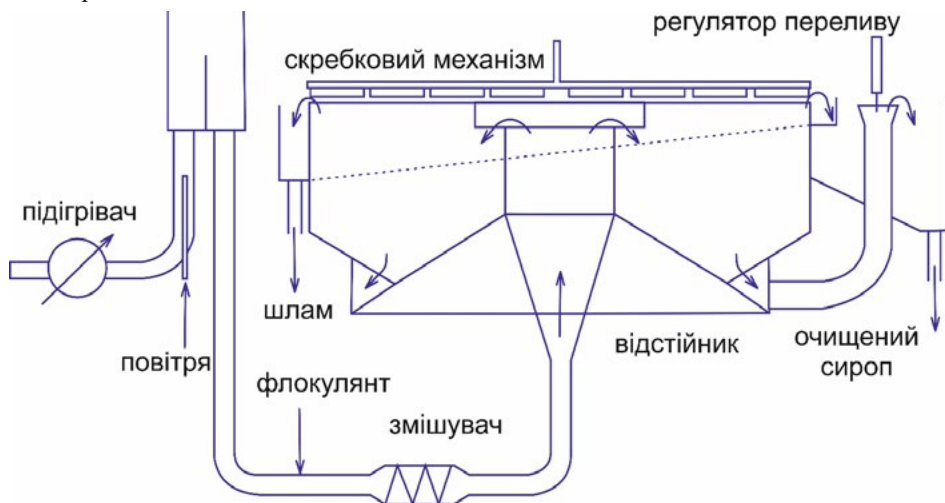


Рис. 10. Схема флотатора для очищення сиропу

Для флотатора характерними є густина сиропу 65%, температура сиропу 85°C та тривалість перебування 10÷15 хвилин.

5. Безпечність та екологічні аспекти застосування флокулянтів

Ризики щодо безпеки при застосуванні флокулянтів можна розділити умовно на три групи:

- вимоги безпеки щодо впливу препаратів на очищуванні середовища;
- вимоги безпеки при роботі з флокулянтами працівників;
- вимоги безпеки для довкілля.

Основний небезпечний фактор флокулянтів є залишковий вміст в їх складі мономерів, які не полімеризовані. Практично всі виробники флокулянтів за ступенем їх очищення від мономерних сполук поділяють флокулянти як допустимо використовувати для очищення питної води і відповідно в технологіях харчових виробництв та менш очищені – для інших промислових процесів.



При використанні флокулянтів для очищення потрібно усвідомлювати наступні чинники:

- чи дозволено флокулянт певного хімічного складу використовувати для очистки відповідного розчину?
- чи чистота препарату достатня для застосування його для очищення того чи іншого розчину?
- яке дозування препарату є безпечним?

Як вже зазначалось, для очистки соків після I та II сатурацій найбільш ефективними є флокулянти - полімери акриламідну з відносно високим аніонним зарядом та достатньо високою молекулярною масою. На їх прикладі і спробуємо дати відповіді на вищенаведені запитання.

Поліакриламідні флокулянти допущені до використання для очищення в цукровому виробництві, як в Україні так і за кордоном. В Україні в Правилах ведення технологічного процесу виробництва цукру з цукрових буряків ПУП 15.83-37-106-2007 допускається використання поліакриламідних флокулянтів для очистки соків, а саме флокулянтів торгової марки Magnafloc серії LT і відповідно їх аналогів того ж типу інших торгових марок. За кордоном також є дозвіл на їх використання який наведено в FDA 21 Sec. 173.10, де більш чітко дозволено використання речовини поліакриламідну, не прив'язуючись до торгових марок певних виробників, в якості флокулянту в цукровому виробництві. Саме в цій статті FDA існують і чіткі **обмеження для використання поліакриламідну в цукровому виробництві**. Ці обмеження і дають відповідь на поставлені запитання.

По-перше, наведено норматив на вміст залишкового несполімеризованого мономера акриламідну на рівні не більше ніж 0,05%. **По-друге** наведено норматив використання: «Поліакриламідний полімер використовувати в якості флокулянту при освітленні бурякового чи тростинного цукрового соку в кількості 5 частин мільйон по вазі соку», що відповідає 5 г на 1 тону соку. В ПУП 15.83-37-106-2007 наведено рекомендацію щодо витрати на рівні 0,2-5 г/т буряку, яка є відповідно дещо нижчою ніж дозволений рівень FDA з очевидних причин (соку відкачується з дифузії приблизно 130% від маси буряку). В рекомендаціях комісії Кодекс Аліментаріус (CX/FA 09/41/8) при Всесвітній організації охорони здоров'я наведено дозвіл на використання поліакриламідну в якості флокулянту для очистки цукрового соку в дозі не більше 10 мг/кг соку.

Зазначимо, що молекула флокулянту реагуючи з дисперсними частинками сильно збільшує масу агломерату і тому легко виділяється з розчину з осадом. При введенні флокулянту в значному надлишку до розчину з дисперсною фазою, здатність флокулянту укрупнювати частки подекуди змінюється на протилежну – диспергуючу здатність. Це зумовлено тим, що частинок забруднювача не вистачає для заповнення активних центрів молекул флокулянту, їх укрупненню і осадженню, а гідратовані молекули флокулянту зависають в розчині у вигляді ди- та тримерних агломератів. При такій ситуації спостерігається погіршення ефекту очищення та збільшення залишкової кількості флокулянту в розчині. З вищевикладеного



можна зробити наступний висновок: при виборі флокулянту для очистки соку потрібно обирати поліакриламідний (інший дозволений полімер) рекомендований виробником для очистки питної води чи для використання в технологіях харчових виробництв з залишковим вмістом мономеру не більше 0,05% та відповідно використовувати в мінімальних кількостях для забезпечення технологічного ефекту, не перевищуючи дозволеного рівня в 5-10 г/тону соку.

Для очистки води II категорії можна обирати флокулянти не лише допущені до контакту з харчовим продуктом, а й для промислового використання, дотримуючись принципу використання в мінімальній достатній кількості для досягнення прийняттого технологічного ефекту. В ПУП 15.83-37-106-2007 наведено рекомендацію щодо витрати флокулянту на очистку води II категорії на рівні 0,5-5 г/т буряку, що є досить умовною величиною. Зазвичай витрата флокулянтів на очищення води II категорії становить від 0,5 г/м³ до 5,0 г/м³ неочищеної води.

При роботі з поліакриламідними флокулянтами потрібно зважати й на ризики для персоналу. Ці ризики зумовлені потраплянням пилу флокулянту та залишкового неполімеризованого мономеру в повітря робочої зони при виконанні робіт з сухим флокулянтом. Гранично допустима концентрація (ГДК) пилу поліакриламідну в робочій зоні згідно з ГОСТ 12.1.005 складає 10 мг/м³, відповідно акриламідну – 0,2 мг/м³. Зважаючи на мізерний рівень вмісту залишкового акриламідну в флокулянті, навіть з чистотою для промислового використання, та дотримання елементарних заходів промислової гігієни, шкідливі впливи на персонал при використанні флокулянту практично відсутні.

Ризики для довкілля та ризики при аваріях і надзвичайних ситуаціях від використання флокулянту описуються виробником в паспорті безпеки матеріалу, який надається з супровідними документами.

Поліакриламід в довкіллі може потрапляти до водойм, але зважаючи на мізерні дози його використання в процесах очищення та дотримання рекомендацій виробника, небезпека для довкілля зведена до мінімуму. Характеристиками безпечних рівнів в воді водних об'єктів господарчо-питного та культурно-побутового призначення є також ГДК, яка складає - 0,1 мг/дм³ (для залишкового акриламідну – 0,01 мг/дм³, згідно з СанПиН 4630. Для води водних об'єктів рибогосподарського водокористування гранично-допустима концентрація поліакриламідну складає - 0,8 мг/дм³, (для залишкового акриламідну – 0,35 мг/дм³) згідно з ГН 2.1.5.2280. В ґрунті поліакриламід піддається біорозкладу та знезаражується.

З огляду на викладене можна зробити висновки: підібраний флокулянт при використанні його з дотриманням рекомендацій виробника та дотриманні правил техніки безпеки та виробничої санітарії не чинить негативних впливів та не має суттєвих обмежень в використанні на цукрових заводах; використовуючи викладену методологію оцінки безпеки флокулянту та базуючись на супровідних документах можливо легко оцінювати та порівнювати флокулянти з позицій безпеки.



Література:

1. Максимкина Л.М. Применение метацида для очистки шахтных вод [Текст] / Л.М. Максимкина, В.А. Журавлев // Водоснабжение и санитарная техника. - 1995. - № 10. - С. 13.
2. Рафиков С. Р. Введение в физико-химию полимеров [Текст] / С.Р. Рафиков, В.П. Будтов, Ю.Б. Монаков // М.: Наука, 1978. - 328 с.
3. Вейцер Ю. И. Высокомолекулярные флокулянты в процессах очистки природных и сточных вод [Текст] / Ю.И. Вейцер, Д.М. Минц // М.: Стройиздат, 1984. - 200 с.
4. Гандурина Л.В. Органические флокулянты в технологии очистки природных и промышленных сточных вод и обработки осадка [Текст] / Л.В. Гандурина // М.: ВНИИТПИ сер. «Инженерное обеспечение объектов строительства». Вып. 2. - 2000. - 59 с.
5. МУ 2.1.4.1060-01 Санитарно-эпидемиологический надзор за использованием синтетических полиэлектролитов в практике питьевого водоснабжения [Текст] / - Москва, 2001 – 38 с.
6. Т.А. Байдуrows, А.Б. Шиповская Синтез, химические и физические свойства полимером акриламида. [Текст] / – Саратов, 2014 – 67 с.
7. Proceedings of The South African Sugar Technologists' Association - June 1987, I.G.Montocchio.
8. REVIEW OF PROVEN TECHNOLOGIES AVAILABLE FOR THE REDUCTION OF RAW SUGAR COLOUR, MADHO S and DAVIS SB. *Sugar Milling Research Institute, c/o University of KwaZulu-Natal, Durban, 4041, South Africa*

