

PREPARAREA SOLUTIILOR DE POLIMERI ORGANICI



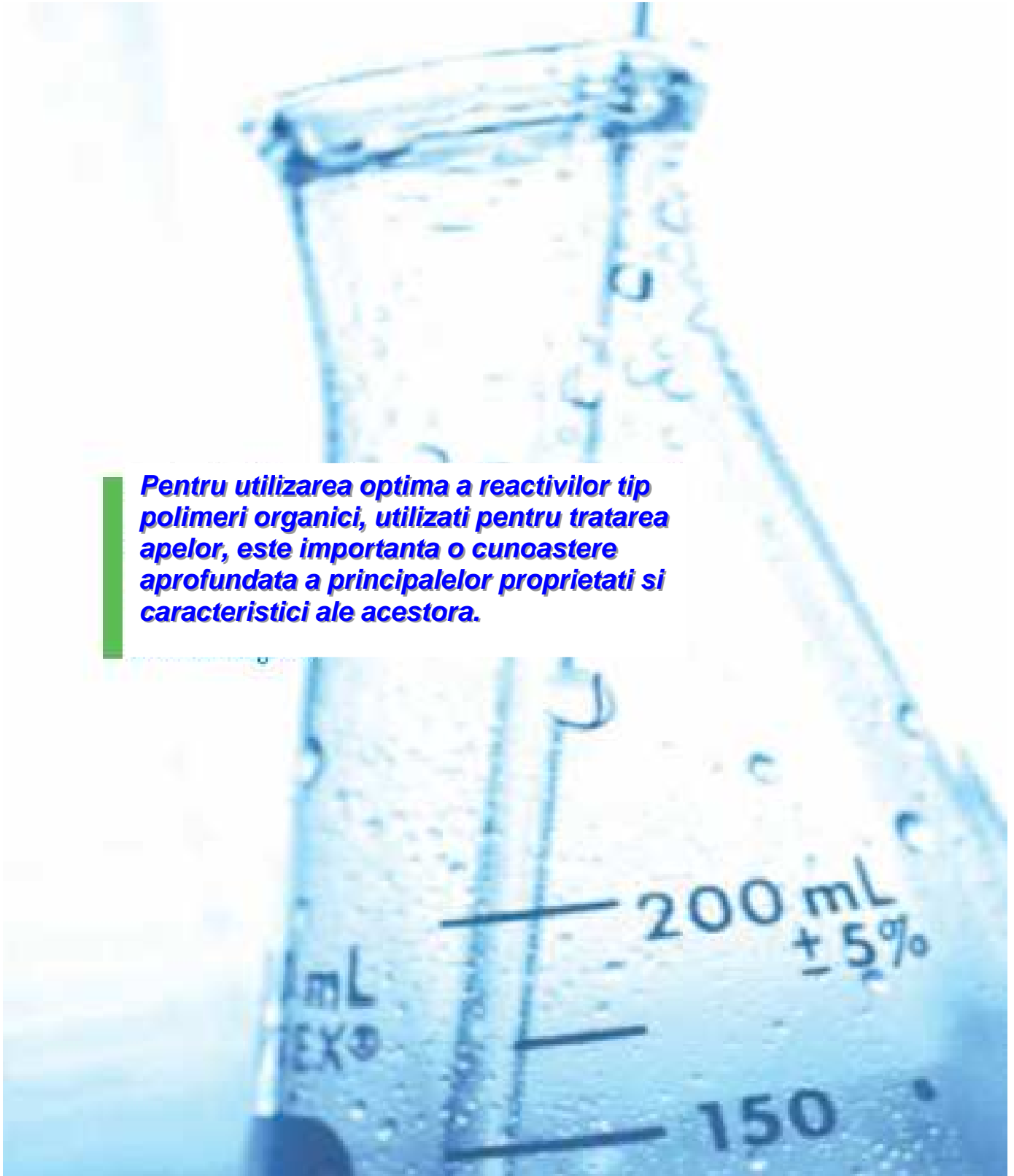
SNF FLOERGER®

CUPRINS

1. Date generale despre coagulantii și flocculantii organici	4
1.1. Coagulantii	4
1.1.1. <i>Caracteristici</i>	4
1.1.2. <i>Mod de actiune</i> ..	5
1.1.3. <i>Utilizare și dozare</i> ..	6
1.2. Flocculantii	6
1.2.1. <i>Caracteristici</i>	6
1.2.2. <i>Mod de actiune</i> ..	8
1.2.3. <i>Utilizare și dozare</i> ..	9
2. Prepararea soluțiilor în laborator	10
2.1. Lichide	11
2.2. Emulsii	12
2.3. Pudre și granule	13
3. Prepararea soluțiilor industriale	14
2.1. Lichide	14
2.2. Emulsii	14
2.3. Pudre și granule	15
4. Stabilitatea soluțiilor de polimer și curățarea instalațiilor	16
4.1. Stabilitatea seriilor de coagulanți <i>FLOQUAT</i> și flocculanți <i>FLOPAM</i> (în forma lor comercială)	16
4.2. Stabilitatea soluțiilor de polimer	16
4.2.1. <i>Pentru coagulanți organici</i>	16
4.2.2. <i>Pentru flocculanți anionici</i>	17
4.2.3. <i>Pentru flocculanți cationici</i>	17
4.3. Curățarea instalațiilor	18
4.3.1. <i>Forma comercială</i>	18
4.3.2. <i>Coagulanți : forma comercială sau în soluție</i> ..	19
4.3.3. <i>Soluția de polimer</i>	19

PREGATIREA POLIMERILOR ORGANICI

Pentru utilizarea optima a reactivilor tip polimeri organici, utilizati pentru tratarea apelor, este importanta o cunoastere aprofundata a principalelor proprietati si caracteristici ale acestora.



1. DATE GENERALE DESPRE COAGULANTII SI FLOCULANTII ORGANICI

1.1. Coagulantii :

Exista doua categorii principale de coagulanti :

- **Coagulantii minerali**, care sunt saruri metalice simple (FeCl_3 , $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$) sau polimerizate (PAC = *poli-clorura de aluminiu*, PAS = *polisulfat de aluminiu*).
- **Coagulantii organici**, care includ poliaminele, poliDADMAC (*poli-clorura de dialildimetilamoniu*), rasinile tip diciandiamide si rasinile tip melamin – formaldehidice.

1.1.1 Caracteristici :

Caracteristicile principale ale coagulantilor organici sunt :

- o **foarte mare densitate a sarcinilor cationice**, pentru a neutraliza sarcinile negative prezente pe suprafata materialului coloidal ;
- o **greutate moleculara relativ scazuta**, care permite o buna difuzie a sarcinilor cationice in jurul fiecarei particule si, datorita vascozitatii lor scazute, o buna distributie a coagulantului in efluent.

Coagulantii organici se afla de obicei in **forma lichida**, cu exceptia poliDADMAC care poate fi produs si in forma solida (granule de poliDADMAC). Vascozitatea formei lichide este destul de scazuta (< 2 000 cP - centipoise), dar poate ajunge si la 20 000 cP pentru poliDADMAC concentrata.

Concentratiile in substanta activa pot fi intre 8 si 70% (cu exceptia granulelor de poliDADMAC, care sunt 100% active), avand domeniul de concentratii uzual intre 40 si 50%.

Cele mai scazute **greutati moleculare** se obtin pentru rasinile tip diciandiamide (intre 3.000 si 150.000) si cele mai ridicate pentru granulele de poliDADMAC (peste 2.500.000).

1.1.2 Mod de actiune :

Coagulantii, atat cei minerali cat si cei organici, au grupe active : **sarcinile cationice (+)**.

Aceste sarcini cationice ofera un grad mare de afinitate pentru suprafata particulelor coloidale foarte fine, care se gasesc in suspensie in apa, si care sunt inconjurate de sarcini electrice cu semn opus (-).

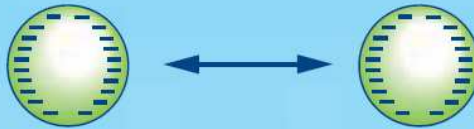
Sarcinile cationice furnizate prin adaugarea coagulantului, contribuie la reducerea fortelor electrice repulsive, prin **neutralizarea sarcinilor in jurul fiecarei particule coloidale**.

Neutralizarea sarcinilor conduce la destabilizarea particulelor foarte fine, ceea ce produce aglomerarea particulelor. Aceste conglomerate se numesc **microflocoane** sau **flocoane**.

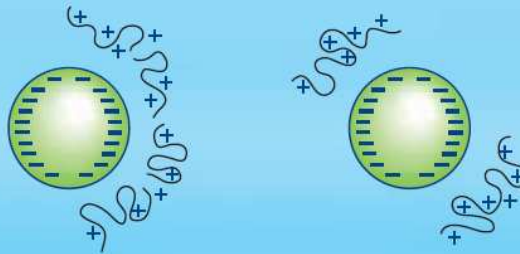
Flocoanele, care sunt compuse dintr-un numar mare de particule elementare, se indeparteaza mai usor din suspensia tratata.

SCHEMA COAGULARII

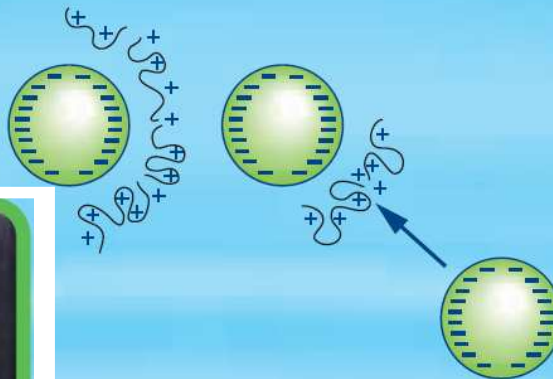
**PARTICULE
COLOIDALE**



**SISTEM
COLOIDAL
INSTABIL**



**FORMAREA
MICROFLOCOANELOR**



1.1.3 Utilizare si dozare :

Coagulantii se utilizeaza **dupa diluare**. Gradul de dilutie depinde direct de parametri solutiei initiale (concentratie, viscozitate) si de echipamentul utilizat (tip de pompa, debit). Injectia directa a coagulantului poate fi luata in considerare, totusi este recomandata **o diluare preliminara intre 0.5 si 10%**.

Doza de coagulant depinde de numarul de sarcini care trebuie neutralizate in mediu, deci de concentratia particulelor coloidale in apa de tratat.

Alti parametri care influenteaza doza sunt :

- **Amestecarea** : o buna dispersare a coagulantului in solutia care trebuie tratata este necesara pentru ca toate sarcinile care inconjoara particulele coloidale sa fie neutralizate (este recomandat un agitator cu gradient de 1.000 s^{-1}).
- **Diluarea coagulantului** : cu cat coagulantul este mai diluat, cu atat se obtine o dispersare mai buna in apa care trebuie tratata si se produce o mai buna neutralizare a sarcinilor.

1.2. Floculantii :

1.2.1 Caracteristici :

Floculantii organici difera de coagulantii prin :

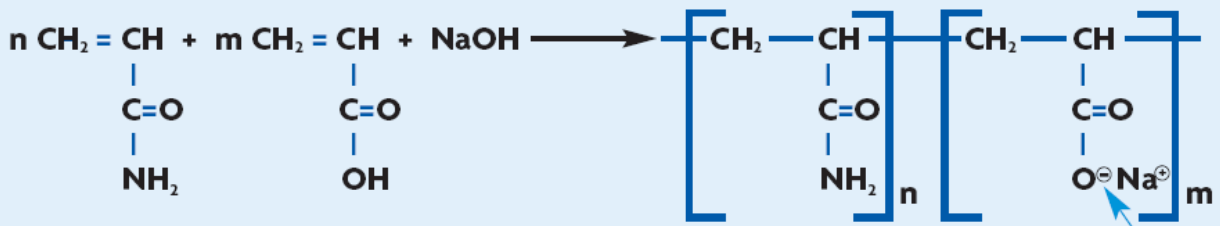
- **Masa moleculara** : mult mai mare, de la 3.000.000 la 20.000.000. Aceasta permite floculantului sa aglomereze rapid particulele destabilizate.
- **Sarcina ionica** : variaza de la 0 la 100 % anionicitate (-) sau cationicitate (+), in functie de efluentul care trebuie tratat.
- **Forme fizice** variate : lichide, pudre, granule, emulsii, dispersii.

Exista doua categorii principale de floculanti :

- **Floculantii anionici** care aduc sarcini negative / anionice (-) in mediul de reactie :

POLIACRILAMIDE NEIONICE SI ANIONICE

Copolimeri ai acrilamidei si acidului acrilic



sarcina anionica (-)

Acrilamida + Acid acrilic + Soda caustica

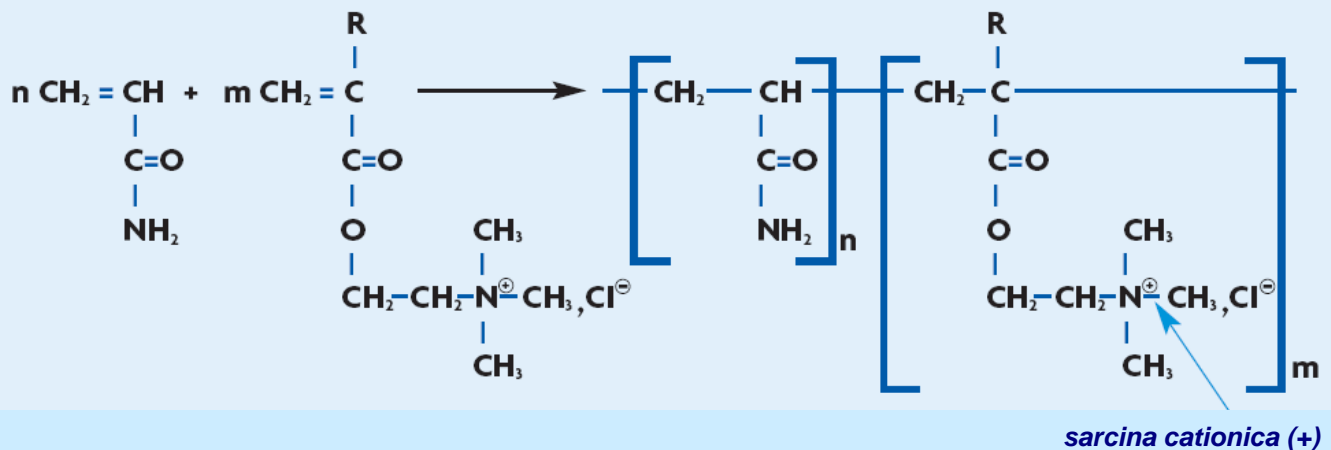
Poliacrilamida anionica

Nota : cu $m = 0$, poliacrilamida este neionica

- **Floculantii cationici** care aduc sarcini pozitive / cationice (+) in mediul de reactie :

POLIACRILAMIDE CATIONICE

Copolimeri ai acrilamidei si ai monomerului clorometilat



Acrilamida + Monomer clorometilat

Poliacrilamida cationica

*Nota : cu R = H : ADAM (dimetil aminoetil acrilat)
cu R = CH₃ : MADAM (dimetil aminoetil metacrilat)*

Sunt disponibile diferite nivele (procentaje) ale **sarcinilor ionice** : de la 0 la 100%.

Formele comerciale existente se obtin prin diferite metode de polimerizare :

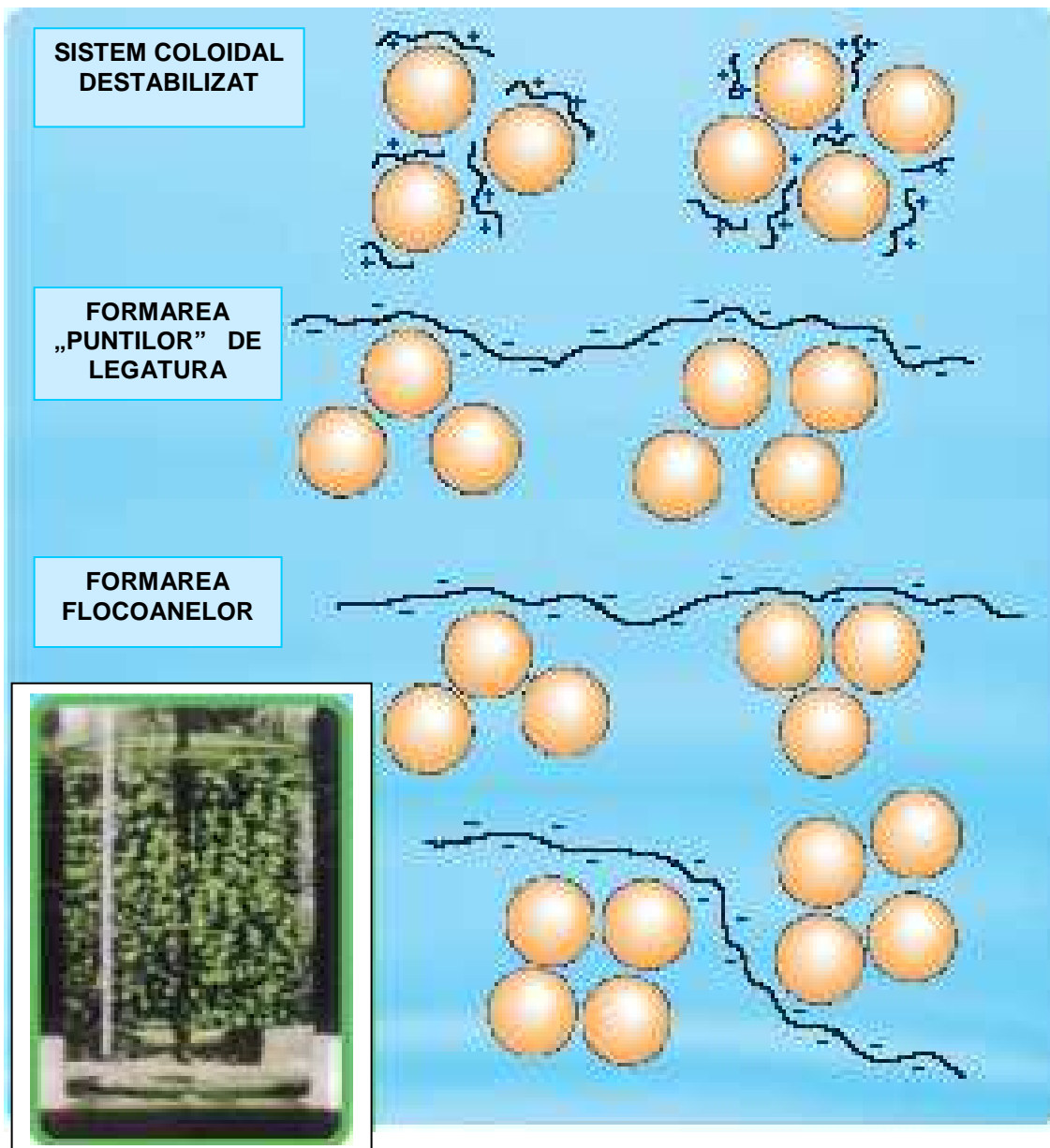
- **Pudre** : Monomerii sunt polimerizati in forma de gel. Gelul obtinut este apoi maruntit si uscat. Principalul avantaj al acestor produse este continutul de substanta activa de 100%.
- **Granule** : Monomerii se gasesc in suspensie in solvent si apoi polimerizati. Solventul este apoi evaporat pentru a obtine microsfere. Principalul avantaj al acestor produse este absenta prafului si o dizolvare rapida.
- **Emulsii** : Monomerii sunt emulsionati intr-un solvent si apoi polimerizati. La sfarsitul polimerizarii, este adaugat un agent activ de suprafata (numit si agent de inversare). Acesta transforma emulsia intr-o forma care poate fi diluata cu apa. Principalul avantaj al acestor produse sunt forma lor lichida (usor de manevrat) si o eficacitate crescuta pentru anumite utilizari (posibilitatea obtinerii unor structuri moleculare specifice).
- **Lichide** : Monomerii sunt polimerizati la concentratii scazute, in solutii apoase. Principalul avantaj al acestor produse este modul simplu de utilizare.
- **Dispersii** : Monomerii sunt dispersati intr-o solutie salina (saramura) si apoi polimerizati, obtinandu-se astfel dispersii in apa care nu contin solventi sau agenti activi de suprafata. Principalul avantaj al acestor produse este capacitatea acestora de a fi alimentate direct in-line, fara echipamente scumpe pentru preparare sau atingerea duratei de imbatranire. Produsele sunt de asemenea eficiente in separarea fazelor din procesele de flotatie.

1.2.2 Mod de actiune :

Odata ce se gasesc in solutie apoasa, flocculantii au grupari active : sarcini (+) sau sarcini (-). In functie de faptul ca flocculantul are un caracter mai mult sau mai putin ionic, interactiunea cu particulele se realizeaza prin **legaturi ionice** sau **de hidrogen** (ca la polimerii ne-ionici). Tipul si ponderea sarcinilor electrice alese pentru flocculare trebuie testate in laborator, pentru a asigura rezultate favorabile in tratarea specifica a particulelor prezente in apa : compusi minerali, substante organice, s.a.

Datorita greutatii lor moleculare foarte mari, flocculantii conduc la cresterea particulelor deja destabilizate (prin coagulare sau pe cale naturala) si astfel **este accelerata separarea lichid/solid**.

SCHEMA FLOCCULARII



1.2.3 Utilizare si dozare :

Floculantii trebuie sa fie complet dizolvati inainte de utilizarea lor. Dizolvarea depinde de forma comerciala de livrare :

- Pentru produsele in **forma solida** : dupa dispersia fiecarei granule in apa, este necesara o agitare de aproximativ o ora pentru a se atinge maturarea. Agitarea trebuie sa fie suficienta pentru a mentin produsul in suspensie, dar nu prea puternica, pentru a preveni degradarea mecanica a polimerului. Dupa maturare trebuie sa se obtina o solutie uniforma si vascoasa.
- Pentru **emulsii** : in momentul in care emulsia ajunge in contact cu apa este nevoie de o agitare foarte puternica. Maturarea se produce rapid si solutia se poate utiliza imediat. Se recomanda totusi o perioada de imbatranire de 10 min.
- Pentru **lichide** : este suficienta o diluare in-line cu un amestecator static.
- Sunt recomandate concentratii de substanta activa de **1 g/l pentru floculantii anionici** si de **3 g/l pentru floculantii cationici**. Deseori este realizata o **post-diluare** pentru a facilita amestecul floculantului si solutiei de tratat, prin reducerea concentratiei si prin urmare, a vascozitatii solutiei de floculant.

Precizari :

- Solutiile, chiar si diluate, sunt extrem de vascoase. Vascozitatea unei solutii de floculant este dependenta in principal de greutatea sa moleculara.
- Polimerii sunt sensibili la degradarea mecanica (prin agitare).
- Granulele tind sa se aglomereze daca nu sunt bine dispersate.
- Aceste produse raspandite pe suprafete umede sunt extrem de alunecoase.
- Viteza de dizolvare a pudrelor este influentata de :
 - gradul de ionizare,
 - dimensiunea particulelor,
 - concentratie,
 - temperatura apei.
- Timpul de dizolvare pentru floculantii **neionici** sub forma de pudra poate atinge si **4 ore**.
- Solutiile floculantilor cationici nu sunt foarte stabile in timp (**fenomenul de hidroliza**) datorita duritatii apei, si pentru a avea o solutie proaspata, ea trebuie preparata in fiecare zi, cu controlul pH-lui solutiei. Se recomanda un **pH mai mic de 5.5** . Toate solutiile de floculanti sunt sensibile la prezenta Fe^{2+} .

2. PREPARAREA SOLUTIILOR IN LABORATOR

La nivel de laborator se fac teste pentru a alege polimerii adecvati si a stabili performantele acestora in tratarea efluentului care face obiectul experimentului. Un proces optim de preparare a solutiilor de polimer furnizeaza rezultate orientative, chiar daca nu pot fi reproduse identic la scara industriala.

Pentru a pregati cantitati mici de solutie (100 - 200 ml), este necesar un echipament simplu :

- **Agitatoare** (magnetice sau mecanice) : se folosesc in scopul crearii unei agitari suficiente pentru dispersarea produselor in apa.
- **Pahare gradate de laborator** : din plastic sau sticla, cu volume de 200 – 1.000 ml.
- **Balante de precizie pentru cantarire** : cu o precizie gravimetrica de 0,001 grame.
- **Spatule** pentru produsele in forma solida.
- **Seringi de plastic** : pentru injectarea produselor in forma lichida.



Cele trei metode principale de preparare a solutiilor sunt urmatoarele :

2.1 Lichide :



Injectarea coagulantului nu necesita masuri speciale atata timp cat produsul este deja in forma apoasa.



Dupa o amestecare completa, solutia este gata imediat pentru a fi utilizata.



Aspectul final al solutiei trebuie sa fie : fara vascrozitate vizibila, transparent (cu exceptia prezentei sarurilor de fier) si omogen.

2.2 Emulsii :



*Emulsia este injectata in vartejul creat prin agitare.
Intreaga cantitate de emulsie trebuie adaugata cat mai repede posibil.*



Dupa injectie, vartejul se micsoreaza treptat, pe masura ce creste viscozitatea solutiei (conform paragrafului 3.2 : reprezentarea fazei de inversare).



Dupa 10 minute, solutia trebuie sa fie vascoasa, alba si omogena.

2.3 Pudre si granule :

In contrast cu emulsiile, produsele solide se adauga usor si in interiorul vartejului, scopul fiind de a hidrata fiecare granula separat, pentru a evita aglomerarea.



Dupa adaugarea particulelor solide, acestea tind sa se dilate si sa devina transparente, pe masura ce se hidrateaza. Vartejul se diminueaza si se produce o crestere de viscozitate.

Dupa o agitare de 40 min pentru granule si de minim 60 min pentru pudre, solutia trebuie sa aiba o viscozitate vizibila si sa nu contina particule transparente (particule de polimer nedizolvate).



3. PREPARAREA SOLUTIILOR INDUSTRIAL

Pregatirea si utilizarea industriala depind in principal de forma comerciala a polimerilor.

3.1 Lichide :

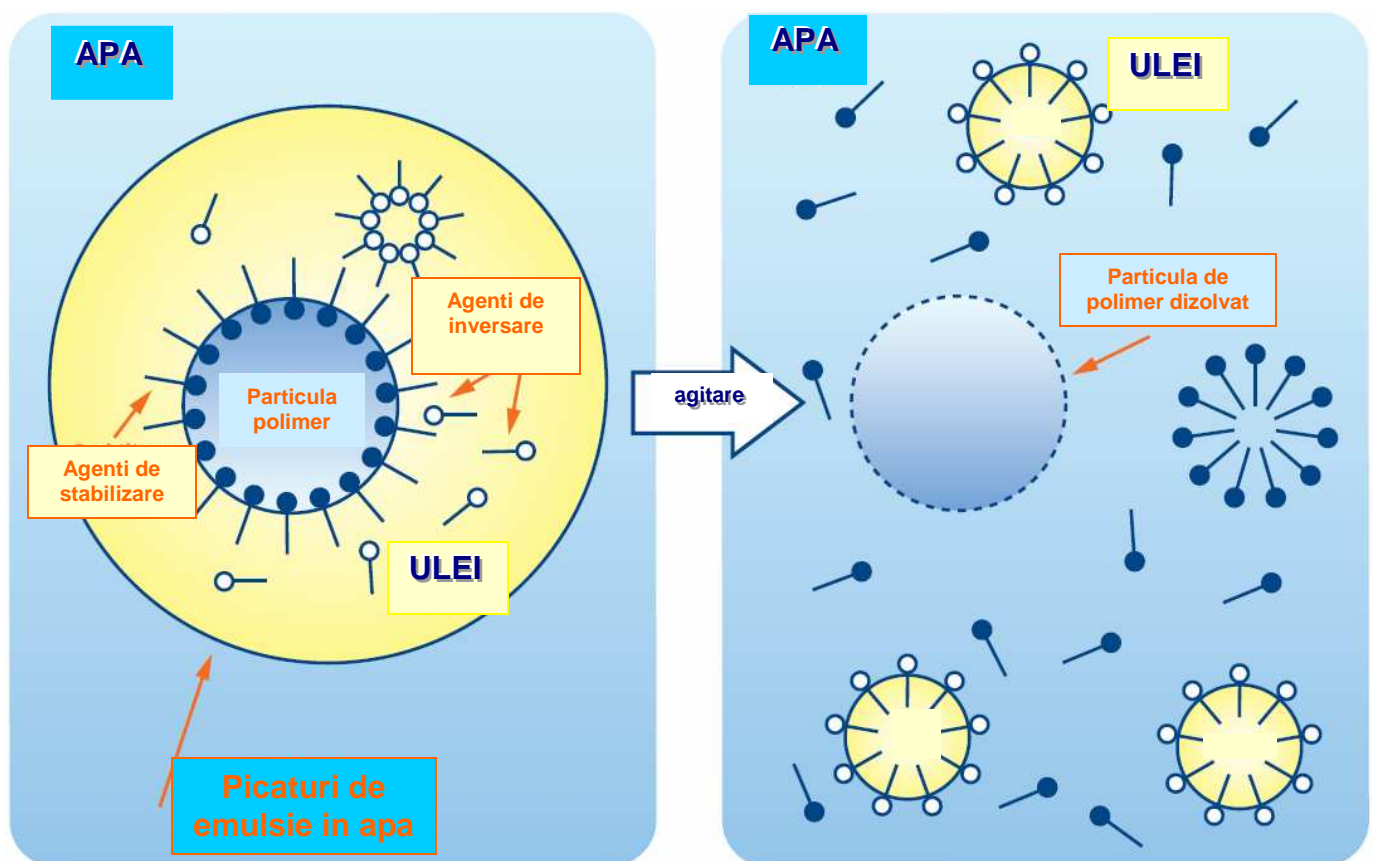
Produsele lichide, asa cum sunt coagulantii si flocculantii organici rezultati dintr-o reactie Mannich, necesita un echipament relativ simplu. Produsele pot fi pompate si diluate cu usurinta fie in sistem **in-line cu un amestecator static**, fie intr-un **rezervor cu agitare**.

3.2 Emulsii :

Pentru flocculantii in forma emulsionata, simpla dilutie in apa este imposibila. De fapt, in timpul prepararii unei solutii de polimer obtinuta dintr-o emulsie, se produc doua fenomene :

- O faza de **inversie** : flocculantul trece din faza continua uleioasa in faza continua apoasa.
- O faza de **dizolvare** : care se produce foarte repede

FAZA DE INVERSIE

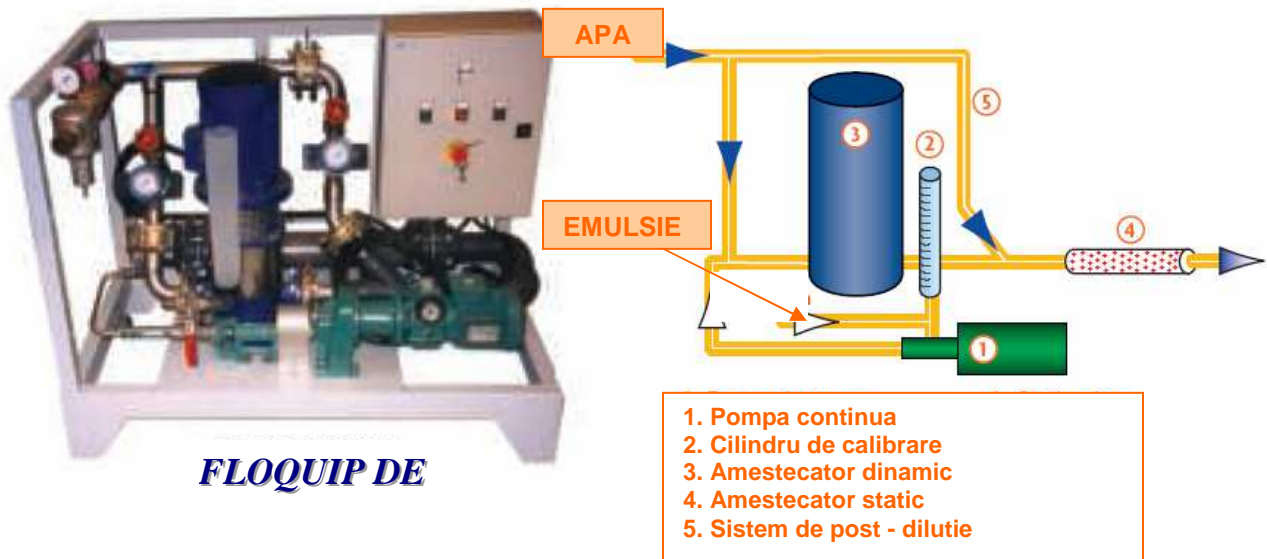


Calitatea desfasurarii fazelor de inversare / dizolvare depinde de urmatoarele reguli :

- Emulsia trebuie adaugata in apa si nu invers.
- Cand emulsia ajunge in contact cu apa trebuie aplicata o agitare intensa, pentru a preveni formarea unor aglomerari.

Pe piata exista diferite tipuri de echipamente de preparare a solutiilor de polimeri. SNF recomanda utilizarea instalatiilor din gama **FLOQUIP DE**.

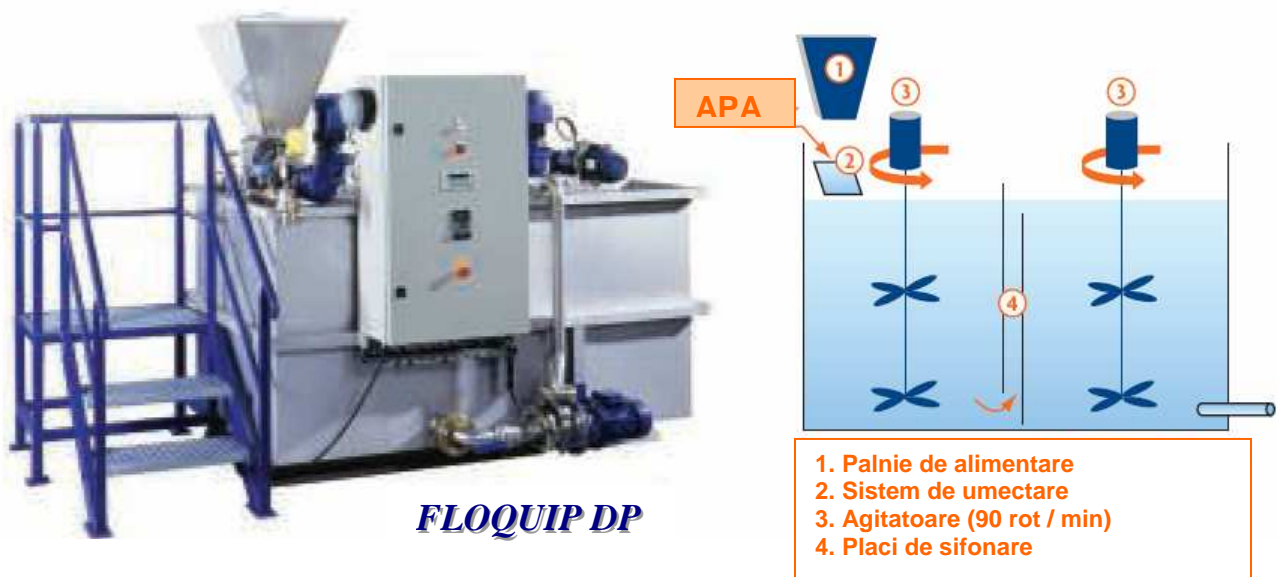
INSTALATIE DE PREPARARE A POLIMERILOR SUB FORMA DE EMULSIE



3.3 Pudre si granule

Floculantii solizi necesita un echipament specific pentru dizolvare cu cel puțin un dispozitiv pentru dispersia floculantului si un rezervor de amestecare prin agitare. In plus, este important sa se ia in considerare timpul de maturare. Din aceasta cauza se utilizeaza de obicei cel puțin 2 rezervoare, unul pentru dizolvare si altul pentru alimentarea solutiei.

INSTALATIE DE PREPARARE A POLIMERILOR SUB FORMA DE PUDRA



Nota : Echipamentele prezentate sunt forma cea mai simpla. SNF poate livra si instalatii mult mai complexe din gama **FLOQUIP**.

4. Stabilitatea solutiilor de polimer si curatarea instalatiilor

4.1. Stabilitatea coagulantilor *FLOQUAT* si flocculantilor *FLOPAM* in forma lor comerciala :

	<i>Coagulant lichid</i>	<i>Floculant pudra / granule</i>	<i>Floculant lichid</i>	<i>Emulsie de floculant</i>	<i>Dispersie de floculant</i>
Stabilitate (luni)	24	24	12 *	6 **	3

* *Floculantul obtinut prin reactia Mannich are o stabilitate de 3 luni*

** *Emulsiile deshidratate au o stabilitate de 12 luni*

4.2. Stabilitatea solutiilor de polimer :

Depinde direct de **concentratia solutiei** si de **calitatea apei** utilizate pentru dizolvare.

4.2.1 Pentru coagulantii organici :

Desi coagulantii organici aduc si ei sarcini cationice in mediul care trebuie tratat, aceste produse sunt mai putin sensibile la hidroliza decat flocculantii cationici.

	<i>Poliamine</i>	<i>Poli DADMAC</i>	<i>Rasina dicianamida</i>	<i>Melamin formaldehida</i>	<i>PAC</i>	<i>Serie FLB</i>
Concentratie	1 %	1 %	1 %	1 %	1 %	1 %
Stabilitate observata in mod frecvent	sub 24 h	sub 24 h	24 h *	1 h *	10 min	10 min

* *functie de pH*

4.2.2 Pentru floculantii anionici :

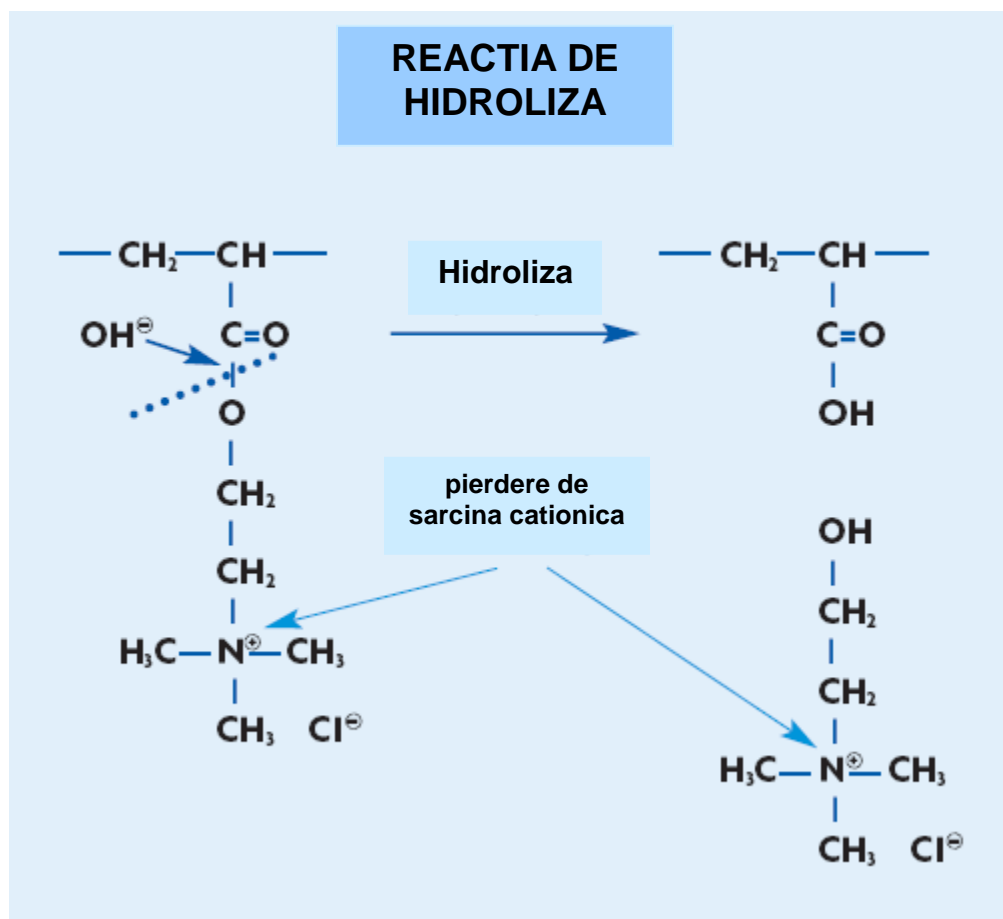
Stabilitatea solutiilor de floculanti anionici este semnificativ mai mare decat a solutiilor de floculanti cationici.

	<i>Pudra</i>		<i>Emulsie</i>	
Concentratie de substanta activa	1 g / l	5 g / l	1 g / l	5 g / l
Stabilitate observata in mod frecvent	24 – 48 h	8 zile	8 h	8 zile

4.2.3. Pentru floculantii cationici :

Pentru floculantii cationici, fenomenul de **hidroliza** a sarcinilor cationice se produce imediat ce valoarea **pH** a solutiei devine **mai mare de 5.5**.

Acest fenomen conduce la o pierdere a sarcinilor cationice grefate pe structura de baza a polimerului.



Sarcinile anionice ale fiecarui monomer sufera procesul de hidroliza. Aceste sarcini reactioneaza cu sarcinile cationice, conducand la o accelerare a degradarii polimerului. Performantele la utilizarea acestuia scad imediat.

Pentru a rezolva aceasta problema este posibil sa se faca o **corectie de pH cu acid**, pentru obtinerea dupa dizolvare a unei valori corespunzatoare de pH a solutiei de flocculant.

Stabilitatea solutiilor de polimeri cationici depinde si de calitatea apei utilizate pentru dizolvare (efect de tamponare cu apa dura) :

	APE MOI				APE DURE			
	Pudra		Emulsie		Pudra		Emulsie	
Concentratia de substanta activa	1 g/l	5 g/l	1 g/l	5 g/l	1 g/l	5 g/l	1 g/l	5 g/l
Stabilitate observata in mod frecvent fara modificare de pH	4 h	24 h	1 h	8 h	50 % scadere a eficientei	30 % scadere a eficientei	10 min	30 min

4.3. Curatarea instalatiilor :

4.3.1 Forma comerciala :

Pentru pudrele sau emulsiile varsate accidental pe podea, este important ca acestea sa fie **adunate si sterse cat mai bine** posibil inainte de spalarea cu apa. Intradevar, aceste produse au tendinta de a se umfla in contact cu apa, crescand cantitatea care ar trebui curatata si transformand zona intr-una alunecoasa si periculoasa.

Pentru indepartarea polimerului remanent (dupa strangerea si curatarea preliminara a ariei afectate) pot fi utilizati diversi reactivi :

- Solutie de curatare **Flopam**
- Clorura de var
- Clorura de sodiu
- Rumegus sau alti absorbanti

4.3.2 Coagulanti - forma comerciala sau in solutie :

Coagulantii, in forma lor comerciala, sunt deja in solutie apoasa astfel ca, simpla spalare cu apa este suficienta.

4.3.3 Solutia de polimer :

Polimerii sub forma de pudra si emulsie care se gasesc deja in solutie (< 20 g/l) nu ridica probleme deosebite de curatare.

Spalarea suprafetei cu apa sub presiune asigura inlaturarea oricaror urme de solutie de polimer.

Nota :

Niciodata nu se amesteca o solutie de flocculant anionic cu o solutie de flocculant cationic.

Se produce imediat o precipitare a polimerilor in forma de firisoare albe si ambele solutii devin nefolositoare oricarei utilizari.





SNF FLOERGER®

SNF S.A.

Zac de Milieux, 42163, Andrezieux Cedex, France

Telefon : +33 (0)4 77 36 86 00

Fax: +33 (0)4 77 36 86 00

E-mail : info@snf.fr

www.snf-group.com

Flochem Romania

Str. Mihail Cioranu 4, sector 5, Bucuresti

Telefon : +40 (0) 21 410 78 09

+40 (0) 744 567 466

+40 (0) 744 425 079

Fax : +40 (0) 21 410 30 26

E-mail : flochem@floerger.ro

office@snf.ro

www.snf.ro