

УДК: 541: 535.434: 577:182. 145.6

А.А. Асанов, Г.К. Матниязова

**ФЛОКУЛЯЦИЯ ПРИРОДНОЙ МУТНОЙ ВОДЫ
В ПРИСУТСТВИИ АМИД-, КАРБОКСИЛ- ИЛИ АМИН-
СОДЕРЖАЩИХ ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТОВ**

Государственный университет им. М.Х. Дулати,
г. Тараз, Республика Казахстан

Изучена флокуляция природной мутной воды с различным содержанием взвешенных веществ в присутствии высокомолекулярных полиэлектролитов – флокулянтов, отличающихся расположением, плотностью, количеством, знаком заряда функциональных групп в цепи макромолекул, и коагулянта – сульфата алюминия. Показана идентичность процессов взаимодействия флокулянтов с взвешенными веществами природной мутной воды и различие их взаимодействия по сравнению с низкомолекулярным коагулянтом сульфатом алюминия.

Ключевые слова: взвешенные вещества, очистка и осветление природной мутной воды, полиэлектролиты, флокуляция.

Введение. Многие природные мутные воды (ПМВ) рек в мире, в том числе в Средней Азии, содержат взвешенные вещества разного размера [1, 2]. Удаление их из таких вод является наиболее сложным, длительным и трудоемким процессом. Взвешенные вещества самопроизвольно медленно осаждаются, отстаиваются и отделяются от жидкости [3, 4]. Проблема ускорения этого процесса продолжает оставаться актуальной [5, 6].

С этой целью особое значение имеет использование низко- и высокомолекулярных коагулянтов или флокулянтов. Однако они не всегда соответствуют возрастающим требованиям экологии водоочистки [3]. Так как многие реки имеют высокую мутность с различным содержанием мелких взвешенных веществ, устойчивых к осаждению, изменяющих свои свойства в зависимости от сезона, территориальных и погодных условий [4], это усложняет подбор вида и оптимальных концентраций

© А.А. Асанов, Г.К. Матниязова, 2013

полиэлектролитов (ПЭ), позволяющих ускорить очистку воды до необходимой степени осветления.

Один из таких полиэлектролитов (МКАА-3-Н) получен сополимеризацией малеиновой кислоты, имеющей две карбоксильные функциональные группы, расположенные в виде α -, β -, цис-форм с акриламидом (АА) при мольном соотношении 1 : 8 [7]. Другой полиэлектролит (2-М-5-ВП·НСI:АА-3) является продуктом сополимеризации 2-метил-5-винилпиридин гидрохлорида с акриламидом при мольном соотношении 1 : 4 [8, 9].

Полиэлектролит МКАА-3-Н, имеющий достаточно высокую молекулярную массу ($2,56 \cdot 10^6$), получен в водной среде при исходном значении рН реакционной смеси [10]. Он содержит две активные карбоксильные функциональные группы, расположенные в цепи макромолекулы и различающиеся константами ионизации ($K_1 = 1,17 \cdot 10^{-2}$, $K_2 = 2,6 \cdot 10^{-1}$), которые оказывают существенное влияние на сохранение выгодного развернутого конформационного состояния макромолекул до и в момент взаимодействия, а также амидные функциональные группы, положительно влияющие на образование связи макромолекул ПЭ с поверхностью взвешенных веществ ПМВ.

Полиэлектролит 2-М-5-ВП·НСI:АА-3, полученный по [11], имеет достаточно высокую молекулярную массу ($6,58 \cdot 10^5$) и, наряду с амидными группами, содержит более склонные к протонированию аминные функциональные группы ($K = 9,3 \cdot 10^{-9}$), расположенные вдоль цепи. Они обеспечивают не только выгодное развернутое конформационное состояние, но и усиливают взаимодействие макромолекул ПЭ с мелкими, устойчивыми к осаждению, отрицательно заряженными взвешенными веществами.

Методика эксперимента. Изучали влияние исследуемых ПЭ на процессы флокуляции и осветления ПМВ, содержащих 250; 500; 1000; 2500; 5000; 10000 мг/дм³ взвешенных веществ, путем измерения оптической плотности (D), объема осадков ($V_{ос}$), удельной скорости фильтрации ($v_{уд}$), вычисленной по уравнению

$$v_{уд} = \frac{t_0}{t_1} - 1,$$

где t_0 — продолжительность фильтрации определенного количества жидкости без добавления агрегирующего вещества, t_1 — то же при его добавлении.

Флокулирующее действие ПЭ сравнивали с широко известным в настоящее время и используемым при очистке и осветлении различных природных мутных и производственных сточных вод флокулянт — полиакриламидом (ПАА) [3, 12], а также коагулянтом — сульфатом алюминия [13].

Процесс взаимодействия взвешенных веществ с флокулирующими и коагулирующими реагентами оценивали по изменению значений вязкости, оптической плотности, электропроводности и величины рН фильтратов.

Результаты и их обсуждение. Опыты показали, что скорость разделения агрегированных частиц, накопление осадков, а также осветление воды зависят от содержания взвешенных веществ ПМВ и вида флокулирующих и коагулирующих реагентов. Очистка ПМВ в присутствии МКАА-3-Н и 2-М-5-ВП·НСl:АА-3 происходит более эффективно по сравнению с ПАА и сульфатом алюминия (рис 1).

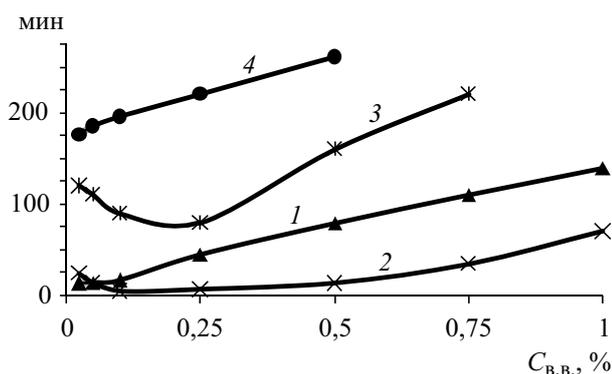


Рис. 1. Зависимость флокулирующего действия добавок 2-М-5-ВП·НСl:АА-3 (1), МКАА-3-Н (2), ПАА (3), $Al_2(SO_4)_3$ (4) от концентрации взвешенных веществ при массовом соотношении 1:1000. Оптическая плотность обработанной воды — 0,12 (см. пояснения в тексте).

Однако при меньшем или большем содержании взвешенных веществ скорость их разделения и осветление воды несколько замедлены в присутствии МКАА-3-Н, особенно ПАА. В отличие от этого, указанные параметры под влиянием 2-М-5-ВП·НСl:АА-3 изменяются, сохраняя высокую скорость и пропорциональность в зависимости от концентрации взвешенных веществ. Отметим при этом, что в при-

существовании сульфата алюминия вода очищается очень медленно во всем исследованном интервале концентрации взвешенных веществ. Кроме того, концентрация последних также оказывает существенное влияние на оптимальную дозу и эффект флокулирующего действия (ЭФД) реагентов, необходимый для достижения определенного значения оптической плотности при одинаковой продолжительности отстаивания (рис. 2, а, б). При этом в граничных интервалах концентрации взвешенных веществ наблюдается незначительное увеличение оптимальной дозы МКАА-3-Н (особенно ПАА), необходимой для достижения максимальной степени осветления воды. Однако, в отличие от МКАА-3-Н и ПАА, оптимальная доза 2-М-5-ВП·НСI:АА-3 по мере снижения концентрации взвешенных веществ постепенно уменьшается и, соответственно, эффективность полиэлектролитов повышается (рис. 2, а).

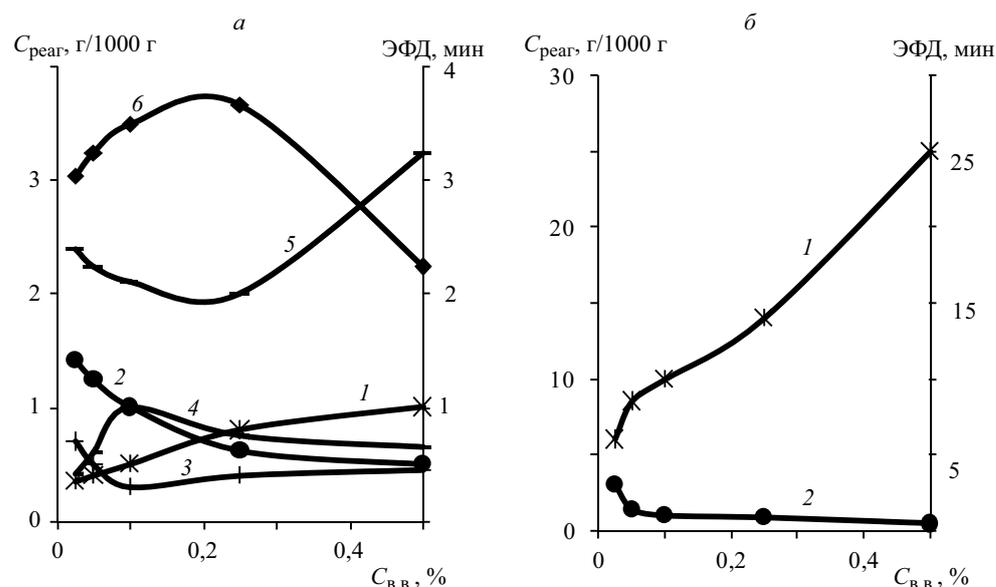


Рис. 2. Зависимость оптимальной концентрации реагентов и их флокулирующего действия от концентрации взвешенных веществ через 15 мин отстаивания в присутствии 2-М-5-ВП·НСI:АА-3 (1, 2), МКАА-3-Н (3, 4) и ПАА (5, 6) – (а) и в присутствии тех же флокулянтов и $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ (1, 2) – (б). Оптическая плотность обработанной воды – 0,22 (см. пояснения в тексте).

В отличие от высокомолекулярных флокулянтов, эффективность сульфата алюминия является очень низкой. Вследствие этого оптимальная доза, необходимая для достижения одинаковой степени осветления

всех образцов ПМВ, заметно больше и растет почти пропорционально по мере повышения концентрации взвешенных веществ (см. рис. 2, б). Такое различие можно объяснить особенностью механизма взаимодействия макромолекул этих флокулянтов, а также сульфата алюминия с взвешенными веществами ПМВ. Некоторое увеличение оптимальной дозы МКАА-3-Н, особенно ПАА, при более низком содержании взвешенных веществ может быть связано с определенным расширением толщины диффузного слоя вследствие увеличения электрокинетического потенциала отрицательно заряженных мелкодисперсных частиц ПМВ [12]. Наряду с этим, снижение концентрации взвешенных веществ также может привести к увеличению расстояния между ними, что должно снижать мостикообразующие способности и затруднять образование связи отрицательно заряженных макромолекул полиэлектролитов МКАА-3-Н, особенно ПАА, с поверхностью отрицательно заряженных частиц ПМВ. Обнаруженные закономерности свидетельствуют о наличии некоторых особенностей взаимодействия макромолекул исследуемых флокулянтов и коагулянта со взвешенными веществами. Это видно при сравнении изменения оптимальной концентрации и ЭФД полиэлектролитов 2-М-5-ВП·НСl:АА-3, МКАА-3-Н, ПАА и сульфата алюминия в зависимости от концентрации взвешенных веществ ПМВ.

Различия во взаимодействии со взвешенными веществами ПМВ сказываются на изменении оптимальных доз флокулянтов и коагулянта, необходимых для достижения одинаковой степени осветления. При этом оптимальная доза МКАА-3-Н во всех случаях несколько меньше, чем 2-М-5-ВП·НСl:АА-3 и ПАА. Это может быть связано с тем, что агрегирование взвешенных веществ под влиянием 2-М-5-ВП·НСl:АА-3 протекает в основном по коагуляционно-флокуляционному механизму. В отличие от этого, их агрегирование в присутствии макромолекул МКАА-3-Н происходит в основном по механизму, присущему карбоксил- и амидсодержащим ПЭ [3].

Следует также отметить, что различия в процессе взаимодействия взвешенных веществ с исследуемыми флокулянтами и коагулянтом были выявлены и при определении изменения объема осадков одинаковой флокулированной массы в зависимости от концентрации указанных веществ (рис. 3).

Данные рис. 3 свидетельствуют, что по мере роста концентрации взвешенных веществ объем флокулированного осадка одинаковой массы сначала несколько увеличивается, а затем постепенно уменьшается.

При этом наиболее заметный объем осадка во всем исследованном интервале концентрации взвешенных веществ образуется под влиянием 2-М-5-ВП·НСl:АА-3 по сравнению с МКАА-3-Н и ПАА. Это может быть связано с тем, что присутствие 2-М-5-ВП·НСl:АА-3, имеющего в цепи макромолекул ПЭ, наряду с амидными, достаточно хорошо ионизируемые аминные функциональные группы, способствует образованию не только крупных флокулированных агрегатов, но и рыхлых, плохо уплотняемых гидрофилизированных масс с частицами ПМВ, вовлекающими большее количество молекул H_2O [2, 3]. Меньший объем флокулированной массы, образованной в присутствии МКАА-3-Н, относящегося к карбоксил-, амидсодержащим ПЭ, в отличие от 2-М-5-ВП·НСl:АА-3, связан с формированием плотно агрегированных гидрофобизированных флокул, относительно хорошо уплотняющихся при отстаивании [3].

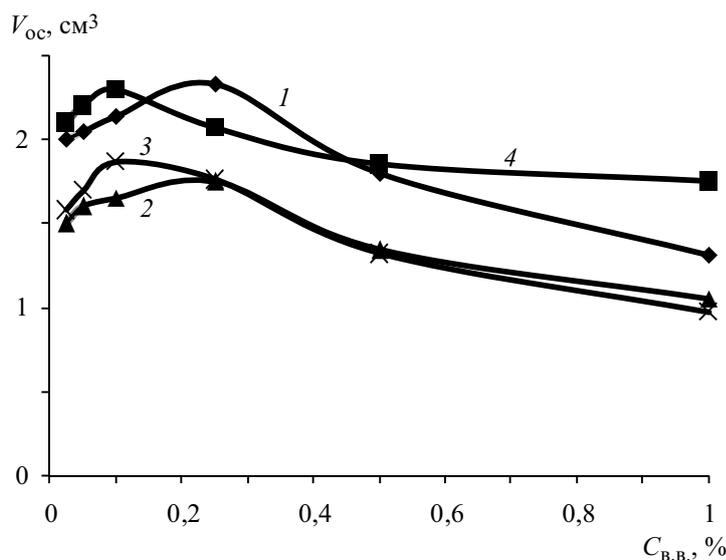


Рис. 3. Зависимость объема осадка ($V_{ос}$) одинаковой флокулированной массы взвешенных веществ от их содержания через 15 мин отстаивания в присутствии 2-М-5-ВП·НСl:АА-3 (1), МКАА-3-Н (2), ПАА (3) и $Al_2(SO_4)_3$ (4).

Различия между исследуемыми ПЭ в процессе их взаимодействия также выявлены при определении скорости фильтрации ПМВ в зависимости от содержания взвешенных частиц. Ее определение при

наличии ПЭ и сульфата алюминия с различными концентрациями осуществляли при давлении $3,92 \pm 0,19$ кПа по методике [14].

Во всех случаях с ростом количества добавляемых ПЭ скорость фильтрации сначала стремительно повышается, достигнув максимального предела, затем при дальнейшем увеличении добавляемого количества ПЭ несколько замедляется. При добавлении сульфата алюминия с увеличением дозы скорость фильтрации сначала постепенно повышается, а затем также замедляется (рис. 4).

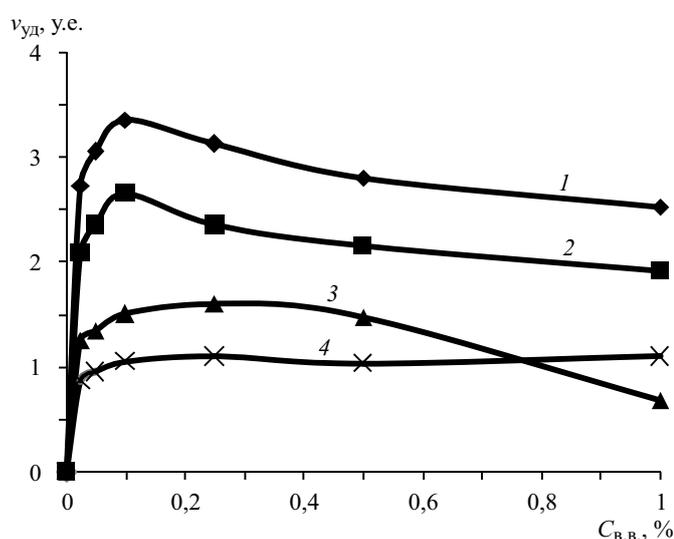


Рис. 4. Зависимость удельной скорости фильтрации ($v_{уд}$) от концентрации взвешенных веществ в присутствии 2-М-5-ВП-НСI:АА-3(1), МКАА-3-Н(2), ПАА(3), $Al_2(SO_4)_3$ (4). Массовое соотношение реагент : взвешенные частицы – 1 : 1000.

Изменение удельной скорости фильтрации в зависимости от содержания взвешенных веществ в присутствии образцов ПЭ, имеющих одинаковые дозы (1,0 г/1000 г), хотя и идентично, однако имеет свои особенности. При этом она коррелирует с изменением объема осадка в зависимости от содержания взвешенных частиц. Обнаружено, что максимальный объем осадка и скорость фильтрации во всех исследованных интервалах концентрации взвешенных веществ наблюдается в присутствии 2-М-5-ВП-НСI:АА-3. Несколько меньший объем осадков и низкую удельную скорость фильтрации, наблюдаемые в присутствии МКАА-3-Н, можно объяснить формированием хорошо агрегирован-

ных гидрофобизированных флокул, образующих относительно плотно упакованные осадки.

При добавлении исследуемых флокулянтов и коагулянта с постоянной концентрацией удельная скорость фильтрации по мере повышения содержания взвешенных частиц сначала растет, а затем плавно снижается. В отличие от ПЭ, в присутствии сульфата алюминия при более низкой концентрации взвешенных частиц происходит повышение удельной скорости фильтрации, а при ее дальнейшем росте существенного изменения не наблюдается. Эту закономерность можно связать с проявлением эффекта массы, который способствует уплотнению осадка при росте концентрации взвешенных веществ и особенно заметно усиливается при увеличении количества грубодисперсных частиц в составе ПМВ.

Такие же особенности взаимодействия взвешенных веществ с изучаемыми флокулянтами и коагулянтом наблюдали при определении вязкости, электропроводности, оптической плотности фильтратов ПМВ в зависимости от содержания взвешенных веществ при различных концентрациях флокулянтов и коагулянта. Величина удельной вязкости в области оптимальной дозы ПЭ была незначительной, что свидетельствует о его полном закреплении на поверхности взвешенных веществ. На вязкость, оптическую плотность и изменение рН фильтратов содержание взвешенных веществ влияет незначительно. В основном данные параметры изменяются в зависимости от количества добавляемых ПЭ. При этом значения удельной электропроводности несколько увеличиваются по мере роста содержания взвешенных веществ и количества добавляемого ПЭ.

Выводы. Выявлено, что процесс флокуляции природной мутной воды с различным содержанием взвешенных веществ зависит от вида исследуемых высокомолекулярных полиэлектролитов — флокулянтов, концентрации, плотности и расположения, количественного соотношения, знака заряда функциональных групп в цепи макромолекул. При этом обнаружена идентичность взаимодействия полиэлектролитов с взвешенными веществами природных мутных вод, а также отличие их взаимодействия под влиянием низкомолекулярного коагулянта — сульфата алюминия, на что указывает изменение величин вязкости, оптической плотности, удельной электропроводности фильтратов и значений рН.

Резюме. Вивчено флокуляцію природної мутної води з різним вмістом завислих речовин в присутності високомолекулярних поліелектролітів – флокулянтів, що відрізняються розташуванням, густиною, кількістю, знаком заряду функціональних груп в ланцюгу макромолекул, та сульфата алюмінію. Показано ідентичність процесів взаємодії поліелектролітів – флокулянтів із завислими речовинами природної мутної води у відсутності сульфата алюмінію та їх різниця при його присутності.

A.A. Asanov, G.K. Matniyazova

FLOCCULATION OF NATURAL TURBID WATER BY MEANS OF AMIDE-, CARBOXYL- OR AMINE CONTAINING POLYELECTROLYTES

Summary

Flocculation of natural turbid water with different content of suspended solids in the presence of high molecular polyelectrolytes-flocculants, differing in the location, density, quantity, charge sign, of functional groups in the macromolecule chain, and coagulant – aluminum sulfate, has been studied. The identity of interaction processes of polyelectrolyte-flocculant with suspended solids of natural turbid water in the absence of sodium sulfate and the difference of the process in its absence has been shown.

Список использованной литературы

- [1] *Кульский Л.А., Строкач П.П.* Технология очистки природных вод. – К.: Вища шк., 1986. – 351 с.
- [2] *Клячко В.А., Апельцин И.А.* Очистка природных вод. – М.: Стройиздат, 1971. – 578 с.
- [3] *Вейцер Ю.И., Мици Д.М.* Высокомолекулярные флокулянты в процессах очистки природных и сточных вод.– М.: Стройиздат, 1984. – 200 с.
- [4] *Николадзе Г.И.* Технология очистки природных вод. – М.: Высш. шк., 1987. – 479 с.
- [5] *Torove L.* // J. Environ. Sci.– 2009. – **21**, N1. – P. 8.
- [6] *Li F.T., Zhang S.F., Zhao Y.* Coagulants and Flocculants. – Beijing: Chemical Industry Press, 2005.

- [7] *Асанов А.А., Погорельский К.В., Ахмедов К.С.* //Узбек. хим. журн. – 1974. – №3. – С. 31 – 33.
- [8] *Асанов А.А., Нуриллина В.Р., Ахмедов К.С.* // Докл. Акад. наук Республики Узбекистан. – 1995.– № 9/10. – С. 29 – 31.
- [9] *Tridib Tripathy, Bhudeb Ranjan* //J. Phys. Sci. – 2006. –**10**. – Р. 93 – 127.
- [10] *Пат. 18913 РК, МКИ С08F222/02*/А.А. Асанов, Ж.Т. Сулейменов, К.К. Шилибек, А.А. Асанов. – Бюл. №12, Оpubл. 15.12.2009.
- [11] *Пат. 23165 РК, МКИ С09К 17/00*/А.А. Асанов, А.С. Ахметов. – Бюл. №1, Оpubл. 15.11.2010 г.
- [12] *Небера В.П.* Флокуляция минеральных суспензий. – М.: Недра, 1983. – 283 с.
- [13] *Запольский А.К., Баран А.А.* // Коагулянты и флокулянты в процессах очистки воды. – Л.: Химия, 1987. – С. 42 – 67.
- [14] *Григоров О.Н., Карпова И.Ф., Козьмина З.П. и др.* //Руководство к практическим работам по коллоидной химии. – М.: Химия, 1964. – С. 275 – 277.

Поступила в редакцию 15.03.2012 г.