

НОВЫЕ КОАГУЛЯНТЫ И ФЛОКУЛЯНТЫ В ПРОЦЕССАХ ВОДОПОДГОТОВКИ

А.В. Гречаников, А.П. Платонов, С.Г. Ковчур, А.С. Ковчур

Проблема водоподготовки на станциях обезжелезивания и теплоэлектроцентралях, заключающаяся в очистке сточных вод от тонкодисперсных примесей, может быть решена и практически решается при использовании процесса коагуляции или флокуляции. Процессы коагуляции и флокуляции применяются для выделения взвешенных твердых частиц из воды, если скорость их естественного осаждения слишком мала, чтобы обеспечить эффективное осветление воды.

Цель работы – исследование свойств водорастворимых полимерных коагулянтов и флокулянтов.

Процессы коагуляции и флокуляции представляют собой укрупнение мелких частиц под действием электролитов или полиэлектролитов [1]. Образовавшиеся в результате этого процесса частицы, имеющие значительно большую по сравнению с исходными частицами скорость седиментации, легко удаляются обычными механическими способами. Термины «коагуляция» и «флокуляция» часто взаимозаменяют друг друга, однако для того, чтобы получить более точное представление о процессах осветления и обезжелезивания, можно рассматривать их как два различных механизма. В отсутствие коагулянта или флокулянта многие дисперсные системы являются агрегативно-устойчивыми [2]. Причина – наличие заряда на частицах и обусловленного им двойного электрического слоя, а также значительная гидрофильность, препятствующая подходу частиц на близкие расстояния, на которых преобладают молекулярные силы притяжения. Добавление коагулянта или флокулянта приводит к сжатию двойного электрического слоя, к уменьшению электрического потенциала частиц, что вызывает уменьшение ионно-электростатических сил отталкивания, в результате снижается агрегативная устойчивость.

Теоретически коагуляция должна наступить в изоэлектрической точке, когда потенциал частиц равен нулю. На практике коагуляция наступает не в изоэлектрической точке, а при достижении некоторого критического потенциала (дзета-потенциала). Значение критического потенциала мало зависит от вида электролита, с помощью которого он был достигнут. Для многих систем этот потенциал близок к 30 мВ. Для коллоидов, присутствующих в природной воде, имеющей величину $pH = 5 - 8$, дзета-потенциал обычно составляет от -14 до -30 мВ. Чем больше его отрицательная величина, тем больше величина заряда частицы. При уменьшении дзета-потенциала расстояние между частицами может уменьшаться, что увеличивает вероятность их столкновения. В системе водоподготовки, имеющей величину $pH = 6 - 8$, коагулянты создают положительные заряды, которые снижают отрицательную величину дзета-потенциала. Коагуляция обычно происходит при небольшой отрицательной величине дзета-потенциала, так что полная нейтрализация заряда обычно не требуется. При передозировке коагулянта поверхность частицы становится положительно заряженной (положительный дзета-потенциал) и частицы вновь переходят в дисперсную фазу.

Для нарушения устойчивости коллоидной системы после добавления коагулянта необходимо провести перемешивание. Эффективность процесса коагуляции в значительной степени зависит от частоты и числа столкновений частиц. Для агломерации частиц необходимо обеспечить условие для их столкновений, с этой целью проводят перемешивание. Максимальный эффект можно получить в результате интенсивного перемешивания, при котором быстро происходит распределение коагулянта по всему объёму, что ускоряет процесс столкновения частиц. Так как большинство загрязнений в воде в процессе водоподготовки на ТЭЦ заряжено отрицательно, коагулирующим действием обладают катионы добавленного коагулянта, причём чем больше заряд катиона, тем выше его коагулирующая способность [3].

Наиболее широкое распространение в качестве коагулянтов в процессах водоподготовки получили соединения алюминия и железа. Сульфат алюминия $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$ получил широкое распространение в Республике Беларусь для очистки природных и сточных вод. В зависимости от состава примесей сточных вод процесс коагуляции солями алюминия рекомендуется проводить в пределах $pH = 4 - 8$. Основные соли алюминия плохо растворяются в воде. Для быстрого и полного протекания гидролиза сульфата алюминия (для связывания ионов водорода, выделяющихся при гидролизе) в воду необходимо добавить щелочные реагенты – гашёную известь, кальцинированную или каустическую соду. Железный купорос $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ применяется при $pH = 9 - 9,5$. Для уменьшения концентрации растворённого гидроксида железа (II) производят окисление двухвалентного железа в трёхвалентное. Соли железа, как коагулянт, обеспечивают получение плотных тяжёлых хлопьев, оседающих с большой скоростью. С целью повышения эффективности очистки воды можно использовать коагулянт, состоящий из смеси растворов сульфата алюминия и хлорида железа в соотношении 1:1 (по массе).

Коагулянты дестабилизируют коллоидную систему путём нейтрализации сил различной природы, обеспечивающих её устойчивость. Добавляемый коагулянт нейтрализует заряды, разрушая «облако», окружающее коллоидные частицы (рисунок 1 а). Флокулянты увеличивают размер хлопьев, образовавшихся в ходе коагуляции. Благодаря тому, что флокулянт образует мостиковые связи между слипшимися коллоидными частицами, формируются крупные и легко осаждающиеся флокулы (рисунок 1 б).

В качестве высокомолекулярных водорастворимых флокулянтов используют неорганические полимеры (например, полимерную кремниевую кислоту), природные полимеры (производные целлюлозы, крахмала) и синтетические органические полимеры (полиэтиленоксид, поливиниловый спирт, поливинилпиридины, полиакриламиды). Из синтетических органических полимеров наиболее часто применяют полиэлектролиты и полиамидные флокулянты. Полиакриламидные флокулянты применяются для очистки питьевой воды, природных и промышленных сточных вод [4].

Для определения эффективности полиэлектролитов как коагулянтов и флокулянтов большое значение имеет конформация их молекул. Особенностью растворов полиэлектролитов является то, что даже при стремлении их концентрации к нулю степень диссоциации не стремится, в отличие от обычных электролитов, к единице, а стремится к некоторой предельной величине $\alpha_0 < 1$. Это обусловлено тем, что при бесконечном разбавлении раствора заряжённые группы, расположенные на макроионе, не удаляются друг от друга. Полиионы создают вокруг себя сильное электрическое поле, являющееся суперпозицией вклада полей фиксированных зарядов, в результате чего потенциальная энергия низкомолекулярного иона, находящегося вблизи цепи, оказывается в несколько раз больше кинетической энергии его теплового движения. Поэтому к растворам полиэлектролитов неприменимы теории растворов низкомолекулярных электролитов в обычном виде.

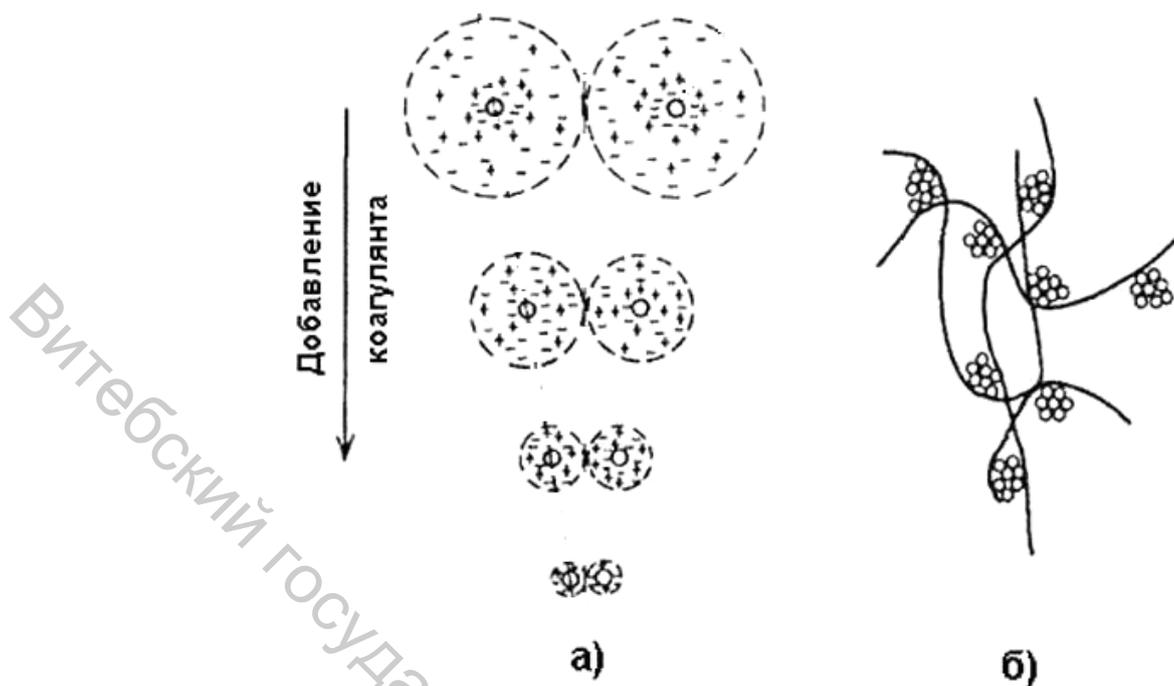


Рисунок 1 – Схемы процессов коагуляции и флокуляции: а) коагуляция, б) флокуляция

Конформация молекул водорастворимых полиэлектролитов в основном зависит от их концентрации, степени заряженности, присутствия низкомолекулярных электролитов. В настоящее время нет универсальной теории, удовлетворительно описывающей поведение полиэлектролитов. Зависимость характеристической вязкости полиэлектролитов от их молекулярной массы показывает, что их молекулы даже при максимальных степенях ионизации представляют собой не жёсткие стержни, а сильно набухшие клубки. Термодинамическая теория конформационных свойств молекул полиэлектролитов подтверждает, что электростатические силы отталкивания не способны превратить клубкообразную макромолекулу в стержнеобразную. Макромолекула всегда имеет промежуточную форму, являющуюся суперпозицией двух указанных форм. При увеличении концентрации возрастает вклад сферической формы, увеличивается симметрия поля, создаваемого полиионом, а при разбавлении растёт вклад цепной формы.

Определение формы молекулы полиэлектролита имеет важное значение для процессов коагуляции и флокуляции при очистке промышленных вод, поскольку эти процессы протекают в присутствии низкомолекулярных электролитов, что значительно усложняет нахождение оптимальной концентрации полиэлектролита. До настоящего времени не разработана теория, позволяющая устанавливать форму молекулы полиэлектролита в зависимости от его концентрации и присутствия низкомолекулярных электролитов.

В настоящей работе использовались следующие полиэлектролиты: полистиролсульфокислота (**HP**) и её соли, а также хлорид поливинилбензилтриметиламмония (**CIP**). Полистиролсульфокислота получена сульфированием полистирола с молярными массами 80 000, 120 000, 200 000. Степень сульфирования составила практически 100 %. Очистка **HP** осуществлялась с помощью диализа через целлофановую мембрану, а также пропусканием через катионит КРС в H^+ -форме. При хранении вязкость растворов **HP** уменьшается, что обусловлено её частичной деструкцией. Вискозиметрические измерения растворов полиэлектролитов не дают возможность точно определить их молярную массу, поскольку для таких растворов отсутствуют калибровочные кривые. Поэтому в качестве характеристики **HP** целесообразно использовать её вязкость. Вязкость стабилизированной **HP** не меняется со временем. Соли щелочных и щелочноземельных металлов получены обработкой кислоты

до $pH = 7$. Полиэлектrolит **CIP** получен хлорметилированием полистирола монохлорметиловым эфиром и аминированием водным раствором триметиламина. Степень аминирования составила 0,98. Молярные массы полистирола: 80 000, 120 000, 200 000. Очистка и стабилизация **CIP** осуществлялась также, как и **HP**. Концентрирование растворов полиэлектролитов проводилось их упариванием при 50 °С.

Эффективность действия флокулянтов оценивали по количеству дисперсных частиц, находящихся во взвешенном состоянии, в осветлённом слое воды, весовым и фотоколориметрическим методами. В качестве флокулянтов использовали хлорид поливинилбензилтриметиламмония (**CIP**) и полистиролсульфанат натрия (**NaP**), а также коагулянт – сульфат железа (II). Концентрации **CIP** и **NaP** составили 30 мг/л соответственно, а **FeSO₄** – 100 мг/л. Результаты исследований приведены на рисунке 2.

Лучшие результаты достигаются при применении в качестве флокулянта **CIP**. Это связано с тем, что водорастворимые полиэлектролиты обладают особенностями из-за наличия активных ионизирующихся функциональных групп в цепи макромолекулы, а также со следующими факторами:

- поликатионит является монофункциональным и имеет основной характер;
- **CIP** способен диссоциировать в широком интервале pH среды;
- катионные полиэлектролиты обладают большой обменной ёмкостью, что обусловлено наличием хлорометильных групп;

В настоящей работе использовались следующие полиэлектролиты: полистиролсульфо кислота (**HP**) и её соли, а также хлорид поливинилбензилтриметиламмония (**CIP**). Полистиролсульфо кислота получена сульфированием полистирола с молярными массами 80 000, 120 000, 200 000. Степень сульфирования составила практически 100 %. Очистка **HP** осуществлялась с помощью диализа через целлофановую мембрану, а также пропусканием через катионит КРС в H^+ -форме. При хранении вязкость растворов **HP** уменьшается, что обусловлено её частичной деструкцией. Вискозиметрические измерения растворов полиэлектролитов не дают возможность точно определить их молярную массу, поскольку для таких растворов отсутствуют калибровочные кривые. Поэтому в качестве характеристики **HP** целесообразно использовать её вязкость. Вязкость стабилизированной **HP** не меняется со временем. Соли щелочных и щелочноземельных металлов получены обработкой кислоты до $pH = 7$. Полиэлектrolит **CIP** получен хлорметилированием полистирола монохлорметиловым эфиром и аминированием водным раствором триметиламина. Степень аминирования составила 0,98. Молярные массы полистирола: 80 000, 120 000, 200 000. Очистка и стабилизация **CIP** осуществлялась также, как и **HP**. Концентрирование растворов полиэлектролитов проводилось их упариванием при 50 °С.

Эффективность действия флокулянтов оценивали по количеству дисперсных частиц, находящихся во взвешенном состоянии, в осветлённом слое воды, весовым и фотоколориметрическим методами. В качестве флокулянтов использовали хлорид поливинилбензилтриметиламмония (**CIP**) и полистиролсульфанат натрия (**NaP**), а также коагулянт – сульфат железа (II). Концентрации **CIP** и **NaP** составили 30 мг/л соответственно, а **FeSO₄** – 100 мг/л. Результаты исследований приведены на рисунке 2.

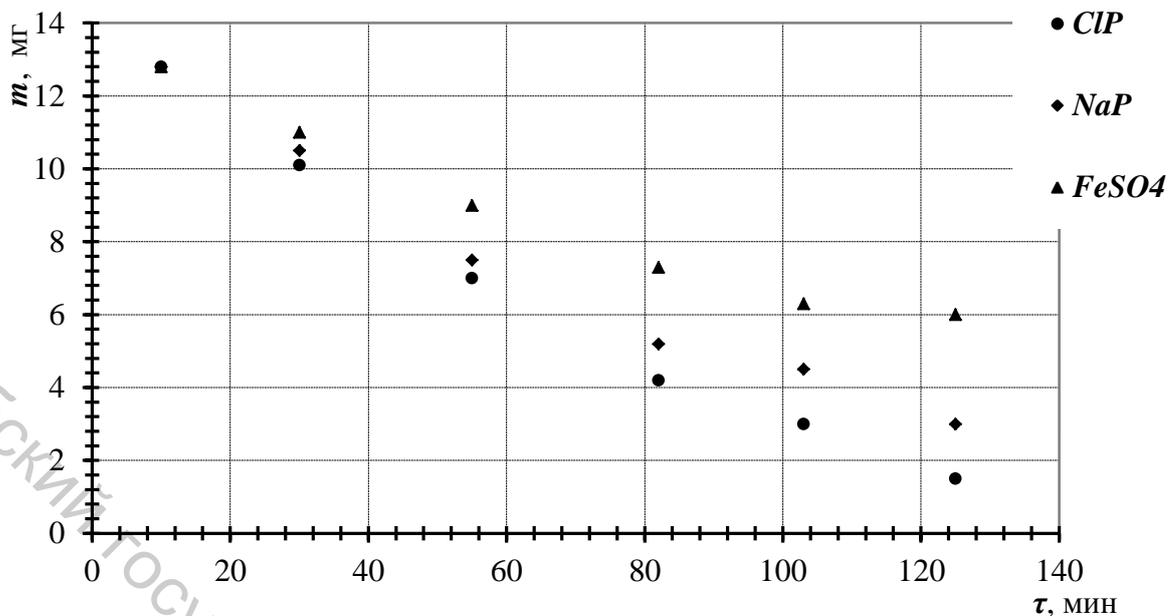


Рисунок 2 – Изменение массы дисперсных частиц, находящихся во взвешенном состоянии в воде, от времени осаждения

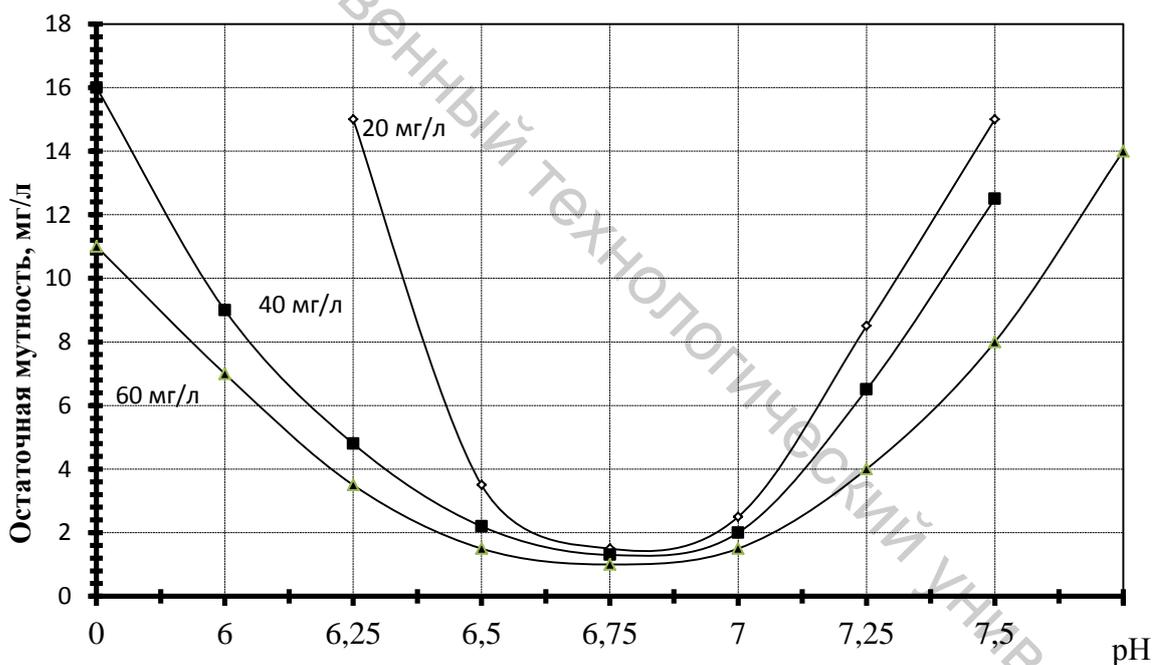


Рисунок 3 – Чувствительность флокул к изменению значения pH в зависимости от дозировки коагулянта $FeSO_4 \cdot 7H_2O$

Лучшие результаты достигаются при применении в качестве флокулянта *CIP*. Это связано с тем, что водорастворимые полиэлектролиты обладают особенностями из-за наличия активных ионизирующихся функциональных групп в цепи макромолекулы, а также со следующими факторами:

- поликатионит является монофункциональным и имеет основной характер;
- *CIP* способен диссоциировать в широком интервале pH среды;
- катионные полиэлектролиты обладают большой обменной ёмкостью, что обусловлено наличием хлорометильных групп;
- промышленные воды в основном содержат отрицательно заряжённые частицы.

Коагулянты и флокулянты на основе солей металлов особенно чувствительны к величине рН. Если значение рН не соответствует заданным пределам, качество осветления воды будет низким. Чем ниже дозировка коагулянта, тем выше чувствительность флокул к изменению рН (рисунок 3).

На основании проведённых исследований можно сделать вывод о том, что при подборе наиболее приемлемого флокулянта следует учитывать природу частиц дисперсной фазы и свойства макромолекул флокулянта.

Список использованных источников

1. Гречаников, А. В. Водорастворимые полиэлектролиты-флокулянты в процессах водоподготовки / А. В. Гречаников, А. П. Платонов, А. А. Трутнёв, С. Г. Ковчур // Вестник ВГТУ. – 2010. – № 19. – С. 107–111.
2. Гайнулина, М. Р. Получение сополимеров малеинового ангидрида и стирола и использование их в качестве флокулянта / М. Р. Гайнулина, А. В. Булавин, Т. Г. Тюрина // Охрана окружающей среды и рациональное использование природных ресурсов : материалы V Междунар. науч. конф. студ. и аспирантов, ДонНТУ. – Донецк, 2006. – Т.1 – С. 78–79.
3. Проскуряков, В. А. Очистка сточных вод в химической промышленности / В. А. Проскуряков, Л. И. Шмидт. – Ленинград : Химия, 1977. – 464 с.
4. Полиакриламид / под ред. В. Ф. Куренкова. – Москва : Химия, 1992. – 192 с.

Статья поступила в редакцию 04.10.2012