

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ И ЭКОЛОГИЯ

УДК 661.183.123

ВОДОРАСТВОРИМЫЕ ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТЫ – ФЛОКУЛЯНТЫ В ПРОЦЕССАХ ВОДОПОДГОТОВКИ

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

Процессы коагуляции и флокуляции применяются для выделения взвешенных твёрдых частиц из воды, если скорость их естественного осаждения слишком мала, чтобы обеспечить эффективное осветление воды. Термины «коагуляция» и «флокуляция» часто взаимозаменяют друг друга, однако для того, чтобы получить более точное представление о процессах осветления и обезвоживания, можно рассматривать их как два различных механизма. Эффективными коагулянтами для систем с водной дисперсионной средой являются соли поливалентных металлов (алюминия, железа). Коагулянты дестабилизируют коллоидную систему путём нейтрализации сил различной природы, обеспечивающих её устойчивость. Добавляемый коагулянт нейтрализует заряды, разрушая ионную атмосферу, окружающую центральный ион, и способствует агрегации коллоидных частиц. 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. Процессы нейтрализации зарядов или коагуляции и образования флокул или флокуляции настолько различны, что каждая из этих систем, где проводится удаление твёрдых веществ после химической обработки, имеет свои ограничения по физическим параметрам (таблица).

Таблица – Основные параметры коагуляции и флокуляции

Условия	Коагуляция	Флокуляция
Характер частиц	Многочисленные	Крупные частицы
Тип используемого химического вещества	Нейтрализатор заряда с низкой молекулярной массой	Объединитель частиц с высокой молекулярной массой
Перемешивание	Быстрое	Медленное
Градиент скорости	Высокий	Низкий
Время процесса	Секунды	Минуты

Из синтетических флокулянтов часто применяют полиэлектролиты и полиамидные флокулянты. Полиакриламидные флокулянты применяют для очистки питьевой воды, природных и промышленных сточных вод [1]. Чаще всего природная вода имеет примеси в виде глины и гуминовых веществ. Эти частицы при столкновении друг с другом отталкиваются, так как обладают агрегативной устойчивостью. Агрегативная устойчивость большинства примесей воды обусловлена электростатическими силами отталкивания, т.е. электрическим зарядом за счёт наличия вокруг частиц двойного электрического слоя, состоящего из противоположно заряженных ионов H^+ , Na^+ , K^+ и др. Примеси в природных водах являются, как правило, амфолитами, т.е. веществами, обладающими амфотерными свойствами. Для каждого амфотерного вещества существует значение pH среды (pH изоэлектрической точки – pH и T), при котором заряд частицы равен нулю. Чем больше разница между pH среды и pH и T амфолита, тем больше величина заряда и агрегативная устойчивость. Например, для глины pH и T равен 5, для гуминовых веществ – 3,5 – 4,5, а большинство природных вод

имеют pH 6,5 – 7,5. В этих условиях примеси, содержащиеся в воде, обладают отрицательным зарядом и имеют высокую агрегативную устойчивость. Для обеспечения коагуляции необходимо нарушить агрегативную устойчивость, т.е. довести заряд частицы до минимума. Частицы глины способны к обменной адсорбции катионов диффузного слоя на двух и трехвалентные катионы. При поглощении амфолитами из воды катионов Ca^{2+} , Mg^{2+} их устойчивость понижается. В ещё большей степени их устойчивость снижается при адсорбции катионов Al^{3+} и Fe^{3+} . Поэтому в практике коммунального водоснабжения для снижения агрегативной устойчивости примесей, содержащихся в воде, применяют следующие коагулянты: $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$, $FeCl_3 \cdot 6H_2O$, $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ и высокомолекулярные флокулянты – полиэлектролиты. Полиэлектролиты могут иметь разную молярную массу и ионообменную ёмкость. Ионные свойства полиэлектролитов – это лишь один из факторов, определяющих возможность применения этих веществ в качестве флокулянтов. Другие факторы, например, полярный характер неионных связей в молекуле, размер и форма молекулы также имеют важное значение, а в некоторых случаях – даже более важное, чем заряд и плотность заряда. Высокомолекулярные полимеры, благодаря своей способности притягивать и удерживать коллоидные частицы на полярных участках молекулы, являются эффективными флокулянтами во многих системах.

При применении полиэлектролитов образуется меньшее количество осадка, чем при применении неорганических солей, так как они не увеличивают массу осадка и не образуют химических связей с другими ионами в воде. Органические полимеры не оказывают влияния на величину pH воды, и при их использовании корректировка этой величины, как правило, не требуется. При использовании органических полимеров удаётся избежать многих проблем, возникающих при применении солей железа. В зависимости от выбора типа мономера и способа его превращения в полимер могут быть получены полимеры различной конфигурации и с различной молекулярной массой.

В настоящей работе в качестве флокулянтов применялись следующие полиэлектролиты: полистиролсульфо кислота (HP) и хлорид поливинилбензилтриметиламмония (CIP).

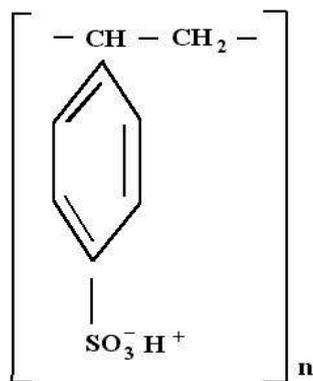


Рисунок 1 а – Химическая формула полистиролсульфо кислоты (HP)

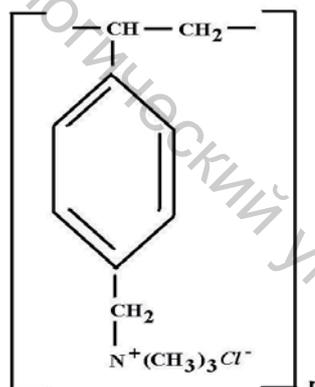


Рисунок 1б – Химическая формула хлорида поливинилбензилтриметиламмония (CIP)

Флокулирующая способность водорастворимых полимеров в дисперсных системах зависит от большого числа факторов, поэтому затруднена оценка влияния отдельных факторов на флокулирующий эффект. В связи с этим возникает необходимость определения флокулирующей активности полиэлектролитов на модельных дисперсных системах, в качестве которых в работе [2] использовали каолин и охру. Оценка влияния отдельных характеристик

системы флокулянт-дисперсия на флокуляцию проводилась при сохранении неизменными других характеристик. За меру флокулирующего эффекта принимали показатель флокуляции D_F :

$$D_F = \frac{V - V_0}{V_0},$$

где V и V_0 – скорости седиментации дисперсии с добавкой флокулянта и без него, м/с.

Значение параметра D_F для *CIP* оказалось на 75 % выше, чем *HP*. Это связано с тем, что поликатионит *CIP* имеет основной характер, способен диссоциировать в широком интервале *pH* среды, а примеси, содержащиеся в воде, – в основном отрицательно заряженные частицы.

В зависимости от величины добавки один и тот же полимер может быть как флокулянтом, так и стабилизатором дисперсной системы. В большинстве случаев в присутствии возрастающих добавок полимеров устойчивость дисперсной системы сначала снижается, а после достижения минимума – возрастает. Снижение устойчивости системы с ростом концентрации флокулянта является следствием усиления агрегации частиц в результате их связывания макромолекулами и соответствует области флокуляции. При избытке полимера происходит структурирование и стабилизация агрегативной и седиментационной устойчивости дисперсной системы. Обычно дестабилизация системы наблюдается при малых добавках полимера (от тысячных до миллионных долей от массы твёрдой фазы), что свидетельствует о высокой эффективности флокулянтов.

Механизм дестабилизации устойчивости дисперсной фазы, являющейся многокомпонентной дисперсной системой, имеет сложный характер. При обработке промышленной воды катионными полиэлектролитами флокуляция может протекать как по нейтрализационному механизму, так и за счет образования мостичных связей между полимерсодержащими частицами с возникновением полимер-полимерных комплексов, что имеет важное значение, так как на эффективность флокуляционной очистки катионными полиэлектролитами может оказывать значительное влияние изменение качественных характеристик самого полиэлектролита.

Катионные полиэлектролиты вызывают активную флокуляцию частиц дисперсной фазы при расходе 15 – 20 мг/л в течение 20 – 30 мин от момента добавления флокулянта. Введение полиэлектролитов методом двойного дозирования (50 + 50 %) позволяет ускорить их флокулирующее действие. По мере увеличения *pH* среды может происходить некоторое снижение эффективности действия полиэлектролита (рисунок 2).

В кислой среде ($pH < 7$) в результате избытка H^+ ионов силы Ван-дер-ваальсового притяжения преобладают над силами отталкивания, наблюдается экранирование зарядов цепи, макромолекула всё более свёртывается в клубок, удельная вязкость уменьшается.

В щелочной среде ($pH > 7$) низкомолекулярные ионы OH^- притягиваются к макромолекуле и вызывают экранирование зарядов цепи. Силы электростатического отталкивания уменьшаются, макромолекула частично сворачивается в клубок и удельная вязкость уменьшается.

В слабощелочной среде ($pH = 7,5 - 8,0$) ионизация функциональных групп возрастает. В этом случае по всей длине макромолекулы разбросаны ионизированные функциональные группы, макромолекула в результате возрастания сил отталкивания стремится выпрямиться, удельная вязкость возрастает.

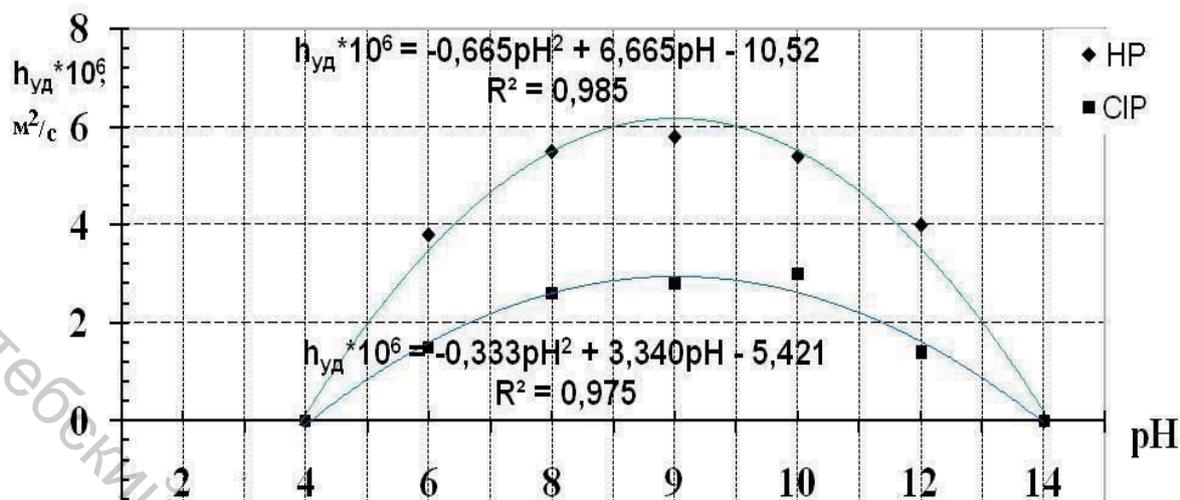


Рисунок 2 – Экспериментальные данные и линии уравнения регрессии зависимости удельной вязкости растворов полиэлектролитов HP и CIP от pH среды

Одной из наиболее важных характеристик флокулянтов, существенно влияющих на седиментационную устойчивость дисперсных систем, является их молекулярная масса. Значение молекулярной массы у полиэлектролитов может варьировать в пределах от сотен тысяч до нескольких миллионов. Как правило, с увеличением молекулярной массы флокулирующая способность полиэлектролитов возрастает. Это обусловлено возможностью больших макромолекул связывать большее число частиц в крупные хлопья посредством полимерных мостиков между частицами. Расчеты показывают, что только двукратное увеличение размеров макромолекул должно вызывать увеличение скорости флокуляции на один-два порядка. Следовательно, флокулирующая способность полимера определяется не столько степенью полимеризации, сколько размерами, занимаемыми макромолекулами в растворенном состоянии. Установлено, что для эффективной флокуляции суспензий протяженность цепочек должна составлять 7 – 10 мкм, что соответствует характеристической вязкости раствора полимера $\eta > 500 \text{ см}^3/\text{г}$. На суспензиях каолина показано, что у привитых сополимеров, основная цепь построена из звеньев акриловой кислоты, а боковые цепи состоят из звеньев акриламида, флокулирующее действие снижается с уменьшением гидродинамических объемов макромолекул. Образцы частично гидролизованного полиакриламида с разветвленными макромолекулами значительно уступают по флокулирующей активности образцам с линейными макромолекулами, поскольку имеют меньшие гидродинамические размеры.

У сополимеров сильных кислот и оснований ионогенные группы ионизованы в широкой области pH, поэтому их флокулирующие свойства мало зависят от pH. В полярных растворителях катионные и анионные полимеры по сравнению с неионогенными полимерами имеют большие гидродинамические размеры макромолекул и поэтому более эффективны как флокулянты.

Большинство дисперсий являются многокомпонентными системами, которые содержат различные включения, в том числе низкомолекулярные электролиты и поверхностно-активные вещества. Эти включения способны влиять на устойчивость дисперсий, а также на конформационные и адсорбционные свойства макромолекул флокулянтов, что отражается на их флокулирующей активности. На суспензиях охры и каолина установлено снижение скорости седиментации частиц в присутствии гидролизованного полиакриламида с увеличением концентрации по причине уменьшения гидродинамических размеров макромолекул полимера в результате увеличения степени экранирования карбоксилат-анионов противоионами натрия. Однако обнаруженный эффект отрицательного влияния

низкомолекулярных электролитов на флокуляцию под действием полиэлектролита не является общим правилом для всех полимерсодержащих дисперсных систем [2]. При добавлении низкомолекулярных электролитов агрегативная устойчивость дисперсий может снижаться в результате нейтрализации зарядов. В связи с этим возникает необходимость изучения закономерностей взаимодействия в смешанном растворе полиэлектролит-низкомолекулярный электролит. Такое исследование необходимо для определения оптимальной, эффективной концентрации полиэлектролита как флокулянта. В работе [3] на основании расчёта второго вириального коэффициента установлено, что оптимальная концентрация полиэлектролита должна составлять не более 0,5 % (масс.) и не превышать 20 – 25 % от концентрации низкомолекулярного электролита. В этом случае форма макромолекулы близка к линейной.

Применение водорастворимых полиэлектролитов в процессе водоподготовки на теплоэлектроцентралях является эффективным и даёт возможность достичь высокой степени осветления воды.

Список использованных источников

1. Полиакриламид / под ред. В. Ф. Куренкова. – Москва : Химия, 1992.
2. Вейцер, Ю. И. Высокомолекулярные флокулянты в процессах очистки природных и сточных вод / Ю. И. Вейцер, Д. М. Минц. – Москва : Стройиздат, 1984. – 202 с.
3. Платонов, А. П. Второй вириальный коэффициент полиэлектролитов / А. П. Платонов, С. Г. Ковчур // Вестник ВГТУ. – 2005. – № 8. – С. 143-145.

Статья поступила в редакцию 13.10.2010 г.

SUMMARY

The precipitation process of a suspended particles descending in brightening agents of shop water reclamation by using of various coagulants and flocculents is investigated. The influence of polyelectrolytes (polystyrenesulphoacid and polybenzyltrimethylammonium chloride) on the quality of water purification studied. The advantages of polyelectrolyte CIP in comparison with HP as a result of investigation of action efficiency are determined.

УДК 544.57

НЕКОТОРЫЕ ОСОБЕННОСТИ ИЗМЕНЕНИЯ СВОЙСТВ ОЛЕИНОВОЙ КИСЛОТЫ ПОСЛЕ УЛЬТРАЗВУКОВОЙ ОБРАБОТКИ

***И.В. Дребенкова, Е.С. Максимович, В.Н. Сакевич, И.П. Фалюшина,
Т.Я. Царюк, Ю.А. Шиенок***

Ежегодно из-за коррозии теряется около четверти всего произведенного в мире железа. Многолетний опыт борьбы с коррозией в различных отраслях промышленности показал, что наиболее эффективным и экономичным способом защиты является применение ингибиторов коррозии. Механизм защитного действия ингибиторов коррозии в основном заключается в образовании на поверхности металлов защитных пленок, с помощью которых осуществляется разделение агрессивной среды и металла.

Маслорастворимые ингибиторы коррозии представляют собой органические соединения, содержащие в молекуле углеводородный радикал, обеспечивающий их растворимость в минеральном масле, и одну или несколько функциональных групп, способных к адсорбционно-хемосорбционному взаимодействию с