**СОДЕРЖАНИЕ**

[ВВЕДЕНИЕ](#_Toc168635471)

[ГЛАВА 1.](#_Toc168635472) [ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ ФЛОКУЛЯНТЫ В ПРОЦЕССАХ ОЧИСТКИ ПРИРОДНЫХ И СТОЧНЫХ ВОД](#_Toc168635473)

[1.1 Очистка природной воды коагулянтами и флокулянтами](#_Toc168635474)

[1.2 Обесцвечивание природной воды коагулянтами и флокулянтами](#_Toc168635475)

[1.3 Очистка сточных вод коагулянтами и флокулянтами](#_Toc168635476)

[1.4 Теоретические представления и экспериментальные данные о механизме флокуляции](#_Toc168635477)

[1.4.1 Механизмы коагуляции](#_Toc168635478)

[1.5 Условия применения флокулянтов для очистки воды](#_Toc168635479)

[ГЛАВА 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ](#_Toc168635480)

[2.1 Методы определения показателей качества питьевой воды](#_Toc168635481)

[2.1.1 Определение цветности воды (качественный визуальный метод, по ГОСТ 1030)](#_Toc168635482)

[2.1.2 Определение запаха воды](#_Toc168635483)

[2.1.3 Органолептический метод определения вкуса](#_Toc168635484)

[2.1.4 Фотометрический метод определения цветности](#_Toc168635485)

[2.2 Определение параметров флокулирующей активности](#_Toc168635486) [катионных полиэлектролитов](#_Toc168635487)

[2.3 Определение бактерицидных свойств сополимеров акриламида с метакрилатом гуанидина](#_Toc168635488)

[ГЛАВА 3. РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ](#_Toc168635489)

[3.1 Исследование флоккулирующих свойств новых сополимеров акриламида](#_Toc168635490)

[3.2 Исследование бактерицидных свойств сополимеров акриламида с метакрилатом гуанидина по отношению к микробиологическим загрязнениям воды](#_Toc168635491)

[3.3 Определение остаточного полимера в очищенной воде](#_Toc168635492)

[ВЫВОДЫ](#_Toc168635493)

[ЛИТЕРАТУРА](#_Toc168635494)

**ВВЕДЕНИЕ**

***Актуальность.*** Охрана окружающей среды от загрязнений является актуальной проблемой современности. В этой связи проблема очистки природных и сточных вод приобретает особо важное значение, так как она тесно связана с охраной водных ресурсов.

Большинство способов очистки природных и производственных сточных вод, а также способов уплотнения и обезвоживания осадков различного типа основано на применении реагентов.

В последние 20 лет в качестве реагентов все большее распространение приобретают водорастворимые высокомолекулярные вещества – флокулянты. Их использование позволяет улучшить качество очистки, повысить производительность очистных сооружений, а некоторые технологические методы, например центрифугирование, вообще невозможно осуществить без применения флокулянтов.

Это в свою очередь стимулирует исследования в области синтеза новых синтетических высокомолекулярных флокулянтов. Особое место среди флокулянтов занимают производные полиакриламида. Перспективными химическими структурами для получения новых производных полиакриламида являются гуанидинсодержащие соединения. Присутствие в элементарном звене полимеров гуанидиновой группы должно придавать им высокую биоцидную активность, так как хорошо известно, что соединения, содержащие в своем составе гуанидиновую группу, обладают широким спектром бактерицидного действия и используются в качестве лечебных препаратов, в том числе антибиотиков.

В связи с этим разработка синтеза и исследование флоккулирующих свойств новых гуанидинсодержащих сополимеров акриламида является, несомненно, актуальной задачей.

***Задачей*** данной работы являлось исследование условий осаждения суспензии каолина в присутствии новых сополимеров акриламида с метакрилатом гуанидина, особенностей формирования флоккул и осадков, а также эффективности использования полученных полиэлектролитов в процессах очистки и обеззараживания природных вод.

**ГЛАВА 1.** **Высокомолекулярные флокулянты в процессах очистки природных и сточных вод**

Очистка природных и сточных вод тесно связана с охраной окружающей среды и является актуальной проблемой современности. В последние десятилетия отмечено значительное повышение в водах открытых водоемов содержания тяжёлых металлов, нефтепродуктов, трудноокисляемых органических соединений, синтетических поверхностно-активных веществ, пестицидов и других загрязнений вследствие сброса промышленными и коммунальными предприятиями недостаточно очищенных сточных вод.

Несмотря на большое число разработок, отраженных в литературе [1 – 4], проблему очистки природных и сточных вод нельзя считать решенной. Это вызывает необходимость совершенствования технологии очистки воды, которая существенно зависит от интенсификации реагентной и, в частности, флокуляционной её обработки. Для этих целей используются водорастворимые высокомолекулярные соединения, среди которых наиболее распространенными и универсальными являются полиакриламидные флокулянты [5 – 10]. В результате их применения достигается эффективность удаления тяжёлых металлов на 95%, соединений фосфора более 90%, взвешенных веществ более 80%, органических веществ более 75% [7]. Кроме того, флокуляционная очистка воды характеризуется низкими капитальными и эксплуатационными затратами по сравнению с другими методами водоочистки [1]. Вопросам флокуляции модельных и реальных дисперсных систем с использованием полиакриламидных флокулянтов посвящены монографии [2 – 4, 6, 9] и обзоры [10 – 14]. С учетом этой информации и наиболее значимых данных последних лет в настоящем литературном обзоре приводятся основные закономерности очистки природных и сточных вод полиакриламидом (ПАА) и его анионными и катионными производными в отсутствие и в присутствии минеральных коагулянтов, а также рассмотрены наиболее эффективные способы интенсификации водоочистки.

## 1.1 Очистка природной воды коагулянтами и флокулянтами

Природная вода является сложной коллоидной системой, содержащей органические и неорганические вещества, а также тонкодиспергированные компоненты. Кроме того, качество природных вод может меняться в зависимости от времени года, химического и дисперсионного состава. Поэтому при производственных испытаниях необходимо учитывать качество исходной воды и индивидуальные особенности водоочистных станций. Влияние этих факторов на водоочистку охарактеризовано в монографиях [1, 3, 4, 15], а влияние коагулянтов – в монографиях [16, 4]. Одной из основных задач в технологии водообработки является выбор оптимальных видов реагентов для конкретного водоисточника, определение условий их применения и необходимых доз. Для очистки природной воды от взвешенных и коллоидно-дисперсных веществ на отечественных водопроводных станциях до последнего времени применялись в основном коагулянт – сульфат алюминия (СА) и флокулянт – ПАА. Отдельные сведения по реагентной обработке воды поверхностных источников с использованием коагулянтов и флокулянтов приведены в работах, опубликованных в последние годы [17 – 19].

Использованная технология очистки воды р. Дон на водопроводной станции г. Новочеркасска предусматривает применение бинарных реагентов – высокомолекулярного флокулянта Феннопола А-321 с коагулянтами - гидроксохлоридом алюминия (ГОХА) и СА (сульфатом алюминия) [20]. Влияние коагулянтов на мутность очищенной воды при отстаивании показано на рис. 1.1.

Рис. 1.1 - Зависимость мутности воды N (мг·л–1) от времени t (мин) при применении гидроксохлорида алюминия (1, 2, 3) и сульфата алюминия (1′, 2′, 3′).

Как видно, в широком интервале концентраций ГОХА обеспечивает более полное осветление воды и его оптимальная доза меньше, чем СА. Добавки Феннопола (доза 0.15-0.2 мг·л–1) эффективно осветляли воду при температуре 200С и снижали дозу коагулянта до 2-4 мг·л–1. Аэрирование воды на стадии её смешения с реагентами ускоряло процесс десорбции углекислоты, образующейся вследствие гидролиза коагулянта, и увеличивало завершённость гидролиза. Удаление углекислого газа из сферы реакции гидролиза способствовало образованию плотных хлопьев, быстрому их осаждению и осветлению воды.

Сопоставление действия СА (К1) и ГОХА (К2) в отсутствие и присутствии ПАА при очистке воды р. Волги на водопроводной станции КУП “Водоканал” г. Казани показано в работе [21]. Результаты испытаний, проведенных в летний период 1999 г., показаны в табл. 1.1.

Табличные данные свидетельствуют об улучшении нормативных показателей очищенной воды при замене СА на ГОХА.

Таблица 1.1 - Влияние сульфата алюминия (К1) и гидроксохлорида алюминия (К2) в сочетании с ПАА на качество очищенной воды в различные дни испытаний [С(AI) = 4 мг·л-1**,** С(ПАА)=0.15 мг·л-1]. Флокулянт вводили после коагулянта через 2 мин

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| Цветность, град. | Мутность, мг·л-1 | Концентрация, мг·л-1 |
| Al | Fe | Mn |
| Исходная вода |
| 62 | 2,5 | 0 | 0,9 | 0,16 |
| (46)\* | (3,8) | (0) | (0,8) | (0,14) |
| Требования СанПиН |
| 20 | 1,5 | 0,5 | 0,3 | 0,2 |
| Очищенная вода. Коагулянт К2 |
| 20 | 0,3 | 0,2 | 0,2 | 0,06 |
| (20) | (0,5) | (0,1) | (0,18) | (-) |
| 15 | 0,1 | 0,1 | 0,15 | 0,08 |
| (23) | (0,4) | (0,1) | (0,22) | (0,05) |
| 17 | 0,2 | 0,2 | 0,2 | 0,07 |
| 20 | 0,3 | 0,2 | 0,2 | 0,05 |
| Коагулянт К1 |
| 22 | 0,9 | 0,2 | - | - |
| (18) | (0,2) | (0,1) | (0,15) | (0,05) |
| 21 | 0,7 | 0,4 | - | - |
| (20) | (0,2) | (0,2) | (0,3) | (0,04) |
| 21 | 1,1 | 0,3 | -- | - |
| 21 | 0,8 | 0,1 | - | - |
| 22 | 0,7 | 0,2 | - | - |
| 20 | 0,7 | 0,2 | 0,25 | 0,04 |

Дополнительное введение после коагулянтов ПАА не эффективно сказывалось на водоочистке, поскольку исходная вода в июле 1999 г. не характеризовалась большой загрязнённостью.

На Рублевской водопроводной станции «Мосводоканала» (москворецкий источник) испытана пилотная установка компании «Дегремон» для очистки воды с применением бинарных реагентов - коагулянтов СА и оксихлорида алюминия (ОХА) с анионным флокулянтом ASP25 [сополимер акриламида (АА) с акрилатом натрия (Na-АК) с содержанием ионогенных звеньев α = 5 мол.%] [18]. Испытания проводились в 1997-1998 гг. в течение всех сезонных изменений качества исходной воды. СА оказался более эффективным в период теплой исходной воды, а в зимний период более эффективным являлся ОХА.

Совместное использование коагулянтов и флокулянта эффективно снижало основные характеристики загрязненности воды после отстаивания: мутность - на 80-85%, цветность – на 50-60%, перманганатная окисляемость – на 40-50%, содержание железа – на 90%, аммония – до 0,1 мг·л–1 и содержание фитопланктона - на 97-98% (даже в период бурного цветения воды).

Влияние интервала между моментом введения СА и анионного флокулянта Магнафлок LT27 на очистку воды рассмотрено в работе [22]. При малой дозе флокулянта (0,02 мг·л–1) и дозе коагулянта 5 мг·л–1интервал времени 30-120 с между дозировкой реагентов не влиял на цветность воды, а при большой дозе флокулянта (0,30 мг·л–1) и той же дозе коагулянта с увеличением интервала времени между дозировками реагентов цветность воды снижалась. Увеличение интервала до момента ввода флокулянта способствовало более полной сорбции гумусовых веществ частицами гидроксида алюминия и последующей сорбции флокулянта (см. табл. 1.2).

В настоящее время в г. Перми компанией ЗАО «Москва-Штокхаузен-Пермь» по немецкой технологии налажено производство высокоэффективных флокулянтов Праестолов, которые имеют высокую молекулярную массу (ММ), 100%-ное содержание основного вещества, а также широкий спектр марок неионного, анионного и катионного полимеров, адаптированных к различным видам суспензий и процессам их разделения. Рассмотрим результаты применения Праестолов в отсутствие и в сочетании с коагулянтами для обесцвечивания и очистки природной воды.

Таблица 1.2 - Влияние интервала между моментами введения сульфата алюминия и Магнафлока LT27 на качество очистки воды (доза коагулянта 5,0 мг·л-1, температура воды 4°С)

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| Доза флокулянта, мг·л-1 | Интервал времени, с | Очищенная вода |
| Цветность, град. | Мутность, мг·л-1 |
| 0 | 0 | 23,5 | 1,3 |
| 0,02 | 30 | 18,0 | 0,4 |
| 0,02 | 60 | 18,0 | 0,4 |
| 0,02 | 120 | 18,0 | 0,4 |
| 0,30 | 30 | 21,0 | 0,4 |
| 0,30 | 60 | 20,0 | 0,4 |
| 0,30 | 120 | 19,0 | 0,4 |

На основании модельных исследований на суспензии каолина [23, 24] проведено сопоставление качества очистки природной воды различными флокулянтами в сочетании с СА [25]. В качестве флокулянтов применяли аммиачный ПАА производства Завода им. Я.М. Свердлова г. Дзержинск, неионный Праестол 2500 (ПАА), анионные Праестолы 2515 TR, 2530 TR и 2540 TR (сополимеры АА с Na-АК) производства компании ЗАО «Москва-Штокхаузен-Пермь». Характеристики флокулянтов приведены в табл. 1.3.

Образцы частично гидролизованного ПАА (ГПАА) − В (Г), Е и гидролизованного Праестола (И) получали в производственных условиях на установке для растворения полимера щелочным гидролизом образцов Б, А и З соответственно.

Таблица 1.3 - Характеристика флокулянтов

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| Образец | Полимер | [η], см3·г-1 | Мη⋅10-6 | Содержание в сополимере звеньев, мол. % |
| акриламида | акрилата натрия |
| А | ПАА | 900 | 4,2 | 100 | 0 |
| Б | ПАА | 580 | 2,3 | 100 | 0 |
| В | ГПАА | 580 | 1,3 | 89 | 11 |
| Г | ГПАА | 580 | 1,2 | 82 | 18 |
| Е | ГПАА | 900 | 2,2 | 82 | 18 |
| Ж | Праестол 2500 | 1550 | 8,7 | 97 | 3 |
| З | Праестол 2515 TR | 1500 | 4,4 | 89 | 11 |
| И | Праестол 2515 TR | 1500 | 4,0 | 83 | 17 |
| К | Праестол 2530 TR | 1800 | 4,6 | 80 | 20 |
| Л | Праестол 2540 TR | 1600 | 4,4 | 72 | 28 |

Щелочной гидролиз использовался для частичного замещения амидных групп ПАА на карбоксилатные и проводился в условиях, установленных на основании ранее выполненных исследований [26-31].

С учетом результатов лабораторных исследований на модельной суспензии каолина [32] были проведены опытно-промышленные испытания бинарных реагентов – ПАА (образец Б), ГПАА (образцы В и Г) и анионного Праестола 2515 (образец З) в сочетании с СА по очистке воды р. Волги на водопроводной станции КУП «Водоканал» г. Казани в осенне-зимний периоды 1998 г. [25, 27]. Согласно приведенным в табл. 1.4 данным, применение Праестола 2515 в осенний период года (температура воды 13°С, цветность 50-52 град, мутность 4,2-5,1 мг·л–1, общая щелочность 1,84-2,00 мг-экв·л–1) обеспечивало очистку воды до требуемых норм [33].

Таблица 1.4 - Влияние ПАА (образец Б), ГПАА (образцы В и Г) и Праестола 2515 (образец З) в сочетании с сульфатом алюминия на качество очищенной воды

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| **Дата** | **Флокулянт** | **СК, мг·л-1** | **СП, мг·л-1** | **Мутность, мг·л-1** | **Al, мг·л-1 после очистки** |
| до очистки | после очистки |
| 01.10 | Праестол (З) | 13 | 0,014 | 4,4 | 0,7 | 0,3 |
| 02.10 | - // - // -  | 13 | 0,012 | 4,9 | 0,9 | 0,2 |
| 03.10 | - // - // - | 17 | 0,014 | 5,1 | 0,8 | 0,3 |
| 04.10 | - // - // - | 17 | 0,014 | 4,2 | 1,0 | 0,2 |
| 02.12 | ПАА (Б) | 35 | 0,15 | 2,1 | 1,7 | 0,8 |
| 21.12 | - // - // - | 34 | 0,15 | 2,2 | 1,2 | 0,8 |
| 28.12 | - // - // - | 34 | 0,15 | 1,9 | 1,2 | 0,4 |
| 03.12 | ГПАА (Г) | 35 | 0,15 | 3,5 | 0,8 | 0,5 |
| 20.12 | - // - // - | 34 | 0,15 | 2,2 | 1,4 | 0,5 |
| 21.12 | ГПАА (В) | 34 | 0,15 | 2,2 | 1,2 | 0,4 |
| 27.12 | - // - // - | 35 | 0,15 | 2,2 | 1,0 | 0,4 |
| 22.12 | Праестол (З) | 34 | 0,014 | 2,2 | 1,2 | 0,5 |
| 23.12 | - // - // -  | 34 | 0,019 | 2,8 | 1,4 | 0,5 |
| 25.12 | - // - // - | 34 | 0,022 | 2,0 | 0,7 | 0,4 |

Сопоставление качества очистки воды р. Волги, обработанной неионным Праестолом 2500 (ПР) и его частично гидролизованным производным (ГПР) проведено на водопроводной станции ОАО «Казаньоргсинтез» в летний период 2000 г [34]. Технологическая схема водоочистки состояла из двух линий с одинаковым составом очистных сооружений (камеры хлопьеобразования, горизонтальные отстойники и кварцевые фильтры) с производительностью 1700 м3·час–1. В одну из линий подавали ПР, а в другую – ГПР и определяли в каждой линии основные показатели очищенной воды (табл. 1.5).

Таблица 1.5 - Влияние флокулянтов ПР и ГПР (содержание звеньев Na-АК 19 мол. %) в сочетании с сульфатом алюминия на качество очищенной воды

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| Дата | СК, мг·л-1 | СП, мг·л-1 | Очищенная вода |
| Мутность, мг·л-1 | Al (III), мг·л-1 |
| ПР | ГПР | ПР | ГПР |
| 1.06 | 13 | 0,015 | 1,10 | 0,97 | 0,33 | 0,28 |
| 2.06 | 13 | 0,017 | 1,16 | 1,09 | 0,32 | 0,27 |
| 3.06 | 14 | 0,013 | 1,12 | 1,02 | 0,30 | 0,24 |
| 5.06 | 13 | 0,010 | 1,34 | 1,26 | 0,38 | 0,29 |
| 10.06 | 16 | 0,017 | 1,16 | 1,15 | 0,24 | 0,17 |
| 11.06 | 14 | 0,013 | 1,20 | 1,11 | 0,19 | 0,16 |
| 12.06 | 16 | 0,016 | 1,01 | 0,90 | 0,21 | 0,15 |
| 13.06 | 16 | 0,013 | 1,31 | 0,61 | 0,18 | 0,16 |

Как видно, очистка воды с применением ПР и ГПР обеспечивает качество питьевой воды согласно требований нормативов [33]. Остальные показатели очищенной воды также отвечали нормам. При этом качественная водоочистка обеспечивалось малыми дозами Праестола 2500. Табличные данные подтверждают, что при замене ПР на ГПР мутность воды снижалась на 18%, а содержание в ней Al+3 – на 26%. При этом достигнуто улучшение качества водоочистки и снижение эксплуатационных затрат.

Применение для водообработки на многих водопроводных станциях СА выявило ряд недостатков, таких как малая эффективность при низкой температуре воды, большие дозировки реагента и опасность превышения в питьевой воде ПДК по алюминию и железу [4].

Поэтому заслуживает внимания поиск для водоочистки новых эффективных реагентов. Поскольку коллоидные примеси в природных и сточных водах, а также частицы большинства суспензий заряжены отрицательно, то для их очистки целесообразно применение катионных флокулянтов.

Флокулирующие свойства анионного (А) и катионного флокулянтов (К) изучены при очистке воды (концентрация дисперсной фазы 2,7%), отобранной из отстойников водопроводной станции [35]. Флокулянтом А являлся сополимер АА с Na-АК, а флокулянтом К – сополимер АА с гидрохлоридом диметиламиноэтилметакрилата (ГХ ДМАЭМА). Количественной характеристикой флокулирующего эффекта служил параметр

*D* = (V – V0) / V0 ,

где V и V0 – соответственно скорости осаждения дисперсной фазы в воде (определяли при седиментации в цилиндрах) в присутствии и в отсутствие флокулянта.

Установлено увеличение значений *D* с повышением концентрации флокулянтов А и К (СП). При близких значениях ММ и содержания ионогенных звеньев в макромолекулах значения *D* возрастали при замене флокулянта К на А. Это следствие более эффективной адсорбции отрицательно заряженных макромолекул флокулянта А на частицах дисперсной фазы по сравнению с положительно заряженными макромолекулами флокулянта К. Увеличение концентрации дисперсной фазы в воде (СД) понижало величину *D* по причине уменьшения отношения СП/ СД при СП = const.

При добавлении в воду поверхностно-активного вещества (ОП-10) значения *D* увеличиваются более существенно для флокулянта К, чем для флокулянта А. Очевидно, молекулы ОП-10, адсорбируясь на дисперсных частицах, способствуют локальной адсорбции макромолекул флокулянта К. Для флокулянта А отмечено уменьшение (в присутствии ОП-10) среднеквадратичных размеров макромолекулярных клубков в растворе (r2)1/2, которое уменьшало величину *D*.

На водоочистной станции г. Кемерово [36] проанализированы причины повышения содержания остаточного алюминия в питьевой воде, и для снижения этого показателя предложена замена реагентов – СА на гидроксосульфат алюминия (ГСА) и аммиачного ПАА на низкомолекулярный катионный флокулянт ВПК-402 (полидиметилдиаллиламмонийхлорид), выпускаемый ПО «Каустик» г. Стерлитамак. Опыты проводили на пилотной установке фирмы Preussag Noell при температуре воды 200 С. Были проанализированы два фильтроцикла при тех же дозах реагентов, что и на очистных сооружениях. На рис. 1.2 приведена зависимость мутности воды и концентрации остаточного алюминия в фильтрованной воде от времени для фильтроциклов по очистке р. Томи при использовании ГСА (2 мг·л–1 Al2O3) с ВПК-402 (0,2 мг·л–1), а также СА с ПАА в тех же дозах.

Рис. 1.2 - Зависимость мутности воды N (мг·л–1) (1-3) и концентрация остаточного алюминия в фильтрованной воде с Al (мг·л–1) (4) от времени t (ч) для фильтроциклов по очистке р. Томи на пилотной установке фирмы Preussag Noell, а - для гидроксосульфата алюминия (2 мг·л–1 Al2O3) и ВПК-402 (0.2 мг·л–1); б - для сульфата алюминия (2 мг·л-1 Al2O3) и ПАА (0,2 мг·л–1). Вода: 1 - исходная, 2 – осветлённая, 3 – фильтрованная

Фильтроцикл на пилотной установке с применением СА и ПАА хорошо моделировал работу очистных сооружений. Мутность воды после отстойника не отличалась от исходной, а после фильтров – сохранялась на уровне 2 мг·л–1, что свидетельствует о неэффективной работе установки. При применении ГСА и ВПК-402 обеспечивалась лучшая работа отстойника и качество фильтрованной воды соответствовало требованиям нормативов по мутности. Содержание остаточного алюминия не превышало 0,1 мг·л–1, тогда как при использовании СА с аммиачным ПАА его величина равнялась 0,2 мг·л–1.

В работе [37] приведены результаты очистки воды р. Дон на водопроводной станции г. Ростова-на-Дону с использованием катионного флокулянта ВПК-402, который применяли как единственный реагент с марта 1994 г. При введении флокулянта в камеры хлопьеобразования осветление воды в отстойниках было слабым, а мутность очищенной воды намного превышала нормы качества питьевой воды. Поэтому флокулянт стали вводить во всасывающие линии насосов на промежуточной насосной станции подкачки, расположенной в 3 км от очистных сооружений. При этом взаимодействие флокулянта с коллоидными загрязнениями в воде проходило уже в трубах и повышало мутность очищаемой воды по сравнению с речной водой, что способствовало последующему эффективному осветлению воды в отстойниках. В табл. 1.6 приведены результаты осветления воды коагулянтом (1993 г) и флокулянтом (1995 г), а в табл. 1.7 сведены показатели качества водоочистки.

Согласно данным табл. 1.6 и 1.7, флокулянт ВПК-402 по сравнению с коагулянтом СА обеспечивал более глубокий и устойчивый в течение всего года эффект осветления воды в отстойниках и фильтрах. Дозирование флокулянта ВПК-402 в воду без разбавления позволило упростить и удешевить конструкцию реагентного хозяйства и его эксплуатацию.

Таблица 1.6 - Влияние флокулянта ВПК-402 и сульфата алюминия на качество очистки воды на водопроводной станции г. Ростова-на-Дону

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| В среднем за год | Доза реагентов, мг·л–1 | Мутность воды, мг·л–1 |
| ВПК-402 | сульфат алюминия | исходной  | в смесителе | после отстойника | очищенной |
| 1993 | - | 19,9 | 12,5 | 12,2 | 5,3 | 1,1 |
| 1995 | 0,23 | - | 13,3 | 7,7 | 3,7 | 0,96 |

По данным табл. 1.7 замена коагулянта СА на флокулянт ВПК-402 снизила содержание в очищенной воде остаточного алюминия, а остальные показатели очищенной воды изменялись одинаково. По сравнению с СА при использовании флокулянта ВПК-402 требуемый эффект очистки воды обеспечивался меньшими на порядок дозами.

Испытания катионного флокулянта ВПК-402 на водозаборе г. Новосибирска, проведенные в осенний паводок, показали его высокую эффективность при низкой температуре воды [38].

Влияние флокулянтов – анионного Магнафлока LT27 и катионного Магнифлока LT 573C совместно коагулянтом СА на цветность и мутность очистки воды р. Днепр в условиях Днепровской водопроводной станции г. Киева рассмотрено в работах [22]. Опыты проведены по методике пробного контактного коагулирования-флокулирования [39]. При дозе СА 5 мг·л–1 повышение степени осветления и обесцвечивания воды обеспечивалось лишь небольшими дозами (0,01 – 0,05 мг·л–1) Магнафлока LT27, а превышение этих доз увеличивало цветность очищенной воды (см. табл. 1.8). Магнифлок LT 573С в малых дозах повышал цветность воды и только при больших дозах – 0,5 – 1,25 мг·л–1 (при дозе коагулянта 2,5 – 5,0 мг·л–1) снижал мутность и цветность очищенной воды (см. табл. 1.9). Предварительное озонирование и хлорирование воды не повышало эффективность водоочистки.

Таблица 1.7 - Влияние флокулянта ВПК-402 и сульфата алюминия на качество очистки воды на водопроводной станции г. Ростова-на-Дону

|  |  |
| --- | --- |
| Показатели | Среднегодовые данные |
| 1993 г. (сульфат алюминия) | 1995 г. (ВПК-402) |
| р. Дон | Вода очищенная | р. Дон | Вода очищенная |
| Цветность, град | 17 | 7 | 18 | 8 |
| рН | 8,2 | 7,8 | 8,1 | 7,8 |
| Сухой остаток, мг·л–1 | 928 | 924 | 781 | 780 |
| Жесткость общая, мг·л–1 | 7,75 | 7,75 | 6,57 | 6,57 |
| Щелочность, мг·л–1 | 3,6 | 3,4 | 3,4 | 3,3 |
| Хлориды, мг·л–1 | 154 | 156 | 115 | 117 |
| Сульфаты, мг·л–1 | 280 | 278 | 230 | 229 |
| Аммиак, мг·л–1 | 0,37 | 0,13 | 0,43 | 0,15 |
| Нитриты, мг·л–1 | 0,058 | 0,003 | 0,0057 | 0,005 |
| Нитраты, мг·л–1 | 3,88 | 3,03 | 3,59 | 2,75 |
| Железо, мг·л–1 | 0,40 | 0,17 | 0,58 | 0,23 |
| Алюминий, мг·л–1 | 0,07 | 0,18 | 0,07 | 0,08 |
| Цинк, мг·л–1 | 0,012 | 0,009 | 0,009 | 0,001 |
| Медь, мг·л–1 | 0,021 | 0,016 | 0,020 | 0,016 |
| Марганец, мг·л–1 | 0,054 | 0,028 | 0,110 | 0,084 |
| Нефтепродукты, мг·л–1 | 0,15 | 0,05 | 0,100 | 0,05 |

Таблица 1.8 - Влияние флокулянта Магнафлока LT27 и сульфата алюминия на качество очистки воды при 3°С

|  |  |
| --- | --- |
| Дозы реагентов, мг·л–1 | Очищенная вода |
| Al2(SO4)3 | Магнафлок LT | Цветность, град | Мутность, мг·л–1 |
| 0 | 0 | 23,0 | 0,5 |
| 0,02 | 0 | 21,0 | 0,5 |
| 0,02 | 0,01 | 18,0 | 0,3 |
| 0,02 | 0,02 | 18,0 | 0 |
| 0,02 | 0,05 | 18,0 | 0 |
| 0,02 | 0,07 | 21,0 | 0 |
| 0,02 | 0,10 | 21,0 | 0 |
| 0,02 | 0,30 | 22,0 | 0 |

Таблица 1.9 - Влияние флокулянта Магнафлока LT27 и сульфата алюминия на качество очистки воды при 4°С

|  |  |
| --- | --- |
| Дозы реагентов, мг·л–1 | Очищенная вода |
| Al2(SO4)3 | Магнафлок LT | Цветность, град | Мутность, мг·л–1 |
| 0 | 0 | 23,0 | 4,0 |
| 0,02 | 0 | 18,0 | 0,4 |
| 0,02 | 0,015 | 15,0 | 0,4 |
| 0,02 | 0,025 | 15,0 | 0,4 |
| 0,02 | 0,050 | 15,0 | 0,4 |
| 0,02 | 0,150 | 15,0 | 0,4 |
| 0,02 | 0,250 | 15,0 | 0,4 |
| 0,02 | 0,500 | 14,5 | 0,4 |

В работе [40] оценено качество очистки воды из поверхностных источников в питьевой водоподготовке при совместном использовании СА и различных флокулянтов – катионных Праестолов 611 и 650 (сополимеры АА с *N*-акриламидопропил-*N,N,N*-триметиламмонийхлоридом), анионных Праестолов 2530 и 2540, ПАА производства г. Ленинск-Кузнецкий, неионного ПАА АО «Бератон» (г. Березники), неионного ПАА Н-600 производства Завода им. С.М. Кирова (г. Пермь) и композиционного коагулянта-флокулянта КФ-91 производства КПП г. Волжский. Отмечено наиболее эффективное снижение остаточного алюминия и фитопланктона в воде, а также увеличение скорости седиментации при использовании Праестола 650 в весенний и летний периоды года и Праестола 2515 в зимних условиях (оптимальные дозы флокулянтов составляли 0,05 – 0,2 мг·дм–3).

Результаты опытно-промышленных испытаний бинарных реагентов – СА и ОХА с Праестолом 650 и ПАА Н-600 при водоочистке на водопроводной станции г. Екатеринбурга показаны в табл. 1.10.

Таблица 1.10 - Влияние флокулянта Магнафлока LT27 и сульфата алюминия на качество очистки воды при 4°С

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| Показатели | Двухступенчатая очистка | Контактное коагулирование |
| К2+Ф1 | К2+Ф2 | К1+Ф1 | К1+Ф2 | К2+Ф1 | К2 | К1+Ф1 | К1 |
| Цветность  | 84,3 | 76,3 | 82,4 | 70,0 | 80,5 | 72,4 | 79,5 | 70,0 |
| Мутность  | 72,1 | 65,5 | 69,5 | 64,5 | 78,0 | 74,0 | 60,4 | 55,4 |
| Окисляемость  | 69,7 | 61,3 | 64,4 | 62,2 | 73,0 | 62,0 | 69,9 | 55,9 |
| Железо (общ.) | 86,2 | 79,4 | 84,5 | 80,3 | 83,2 | 78,0 | 77,9 | 75,4 |
| ХПК | 51,2 | 35,1 | 48,2 | 40,1 | 58,9 | 45,2 | 48,6 | 39,8 |
| Гуминовые кислоты | 57,6 | 41,4 | 53,5 | 44,7 | 56,3 | 44,3 | 55,1 | 43,8 |
| Фульвокислоты  | 50,6 | 45,3 | 48,2 | 43,0 | 54,4 | 47,0 | 42,8 | 39,6 |

Обработка воды Праестолом 650 по сравнению с ПАА Н-600 позволила в 2,5 – 3 раза снизить расход флокулянта и получить очищенную воду, качество которой соответствует нормативным показателям. Сочетание при водоочистке Праестола 650 с СА или ОХА обеспечило более высокую очистку воды по цветности, ХПК, окисляемости, содержанию железа, гуминовых и фульвокислот. Содержание статочного алюминия снижено до минимального предела обнаружения в воде, доза коагулянта снижена на 10 – 15% и увеличена производительность очистных сооружений за счет более высокой степени очистки воды.

В работе [41] отмечено, что среди нескольких десятков изученных коагулянтов и флокулянтов наиболее эффективными при водоочистке являются средне- и высокоосновные полихлориды алюминия, которые применялись с катионными Праестолами 611 ВС и 650 ВС.

На стадии предварительной очистки воды на ТЭЦ оценена эффективность использования анионных и катионных Праестолов совместно с сульфатом железа и подщелачивающим агентом гидроксидом кальция [42, 43]. В работе [43] проведен анализ полидисперсности системы по методике [44] и показано, что наименьшая степень полидисперсности частиц дисперсной фазы в воде наблюдается в системе, содержащей анионный Праестол с α = 11 мол.% и катионный Праестол с α = 20 мол.%, эти же системы характеризуются большими размерами частиц.

Эти факты объясняют причины высоких скоростей седиментации дисперсной фазы в воде в присутствии анионного и катионного Праестолов указанного состава. Показано также, что анионные Праестолы обеспечивают больший флоккулирующий эффект по сравнению с катионными Праестолами. При этом катионные Праестолы более эффективно удаляют железо и органические вещества из воды, что может быть следствием образования интерполимерных комплексов [45] между положительно заряженными макромолекулами флокулянта и отрицательно заряженными макромолекулами гуминовых и фульвокислот и их комплексов с железом, содержащемся в воде после подщелачивания её до рН 11. В присутствии катионного Праестола с α = 20 мол.% высокая степень очистки воды сохраняется при уменьшении его концентрации до 0,4 мг·л–1 и концентрации коагулянта до 15 мг·л–1.

## 1.2 Обесцвечивание природной воды коагулянтами и флокулянтами

Важной и недостаточно изученной проблемой при водоочистке является обесцвечивание цветных вод. Для успешного решения этой проблемы необходимо всестороннее и глубокое изучение природы образования цветности с учётом влияния антропогенных примесей для каждого конкретного водоисточника и выяснение влияния различных факторов на интенсификацию обесцвечивания воды. В средней полосе России обесцвечивание природных вод не вызывает значительных проблем, но они возникают при очистке поверхностных вод Сибири, Дальнего Востока и Крайнего Севера с цветностью до 200- 300 град. и мутностью не превышающей 25 мг·л–1. Именно такие воды наиболее трудно поддаются очистке до нормативных показателей. Из двух главных представителей гумусовых веществ – гуминовых и фульвокислот – наиболее растворимы фульвокислоты. Для них характерны высокая степень окисляемости и существенно меньшая молекулярная масса соединений и их ассоциатов [46]. Благодаря высокой растворимости фульвокислоты составляют основную часть растворённых органических веществ в поверхностных водах [47].

На цветность природных вод влияют различные факторы и поэтому для каждого источника водоснабжения возможно применение различных методов обесцвечивания воды. Среди различных методов обесцвечивания природных вод (реагентная, электро- и электрохимическая коагуляция, мембранное фильтрование, флотация, очистка макропористыми ионитами, применение озонирования и сорбции, очистка в биореакторах, комплексное использование окислителей совместно с УФ-излучением) наиболее распространённым является флокуляция с использованием ПАА, коагулянта СА, хлора и, при необходимости, подщелачивания. Качественная очистка воды до нормативных показателей не достигается без применения флокулянта. При хлорировании воды, обогащённой органическими веществами, образуется значительное количество хлороформа и других хлорорганических соединений. Кроме того, воздействие окислителей (хлора и озона) на соединения гумусовых веществ в комплексах с ионами тяжёлых металлов приводит к полному выделению токсичных веществ из нетоксичных комплексов [48]. Устойчивость дисперсных систем, содержащих гуминовые и фульвокислоты, к низкомолекулярным электролитам затрудняет хлопьеобразование и повышает содержание остаточного алюминия в питьевой воде. Увеличение дозы коагулянта для дестабилизации дисперсной системы приводит к несоответствию качества очищенной воды по содержанию ионов алюминия. Кроме того, взаимодействие продуктов гидролиза СА с фульвокислотами способствует образованию растворимых и трудно удаляемых из воды комплексов [49].

На основании анализа литературных данных выявлено, что одним из эффективных коагулянтов для обесцвечивания воды является ГОХА. С целью интенсификации работы водопроводной станции и повышения качества питьевой воды в работе [50] предложено проводить обесцвечивание природной воды (цветность 98 град, мутность 0,9 – 1,2 мг·л–1, щелочность 0,98 мг-экв·л–1) под действием бинарных реагентов – СА и ГОХА с ПАА. Методом И. В. Тюрина [51]. Результаты лабораторных исследований хорошо согласуются с производственными испытаниями по обесцвечиванию высокоцветной воды р. Ваха (цветность – 154 град, мутность – 10,4 мг·л–1, щелочность 0,2 мг-экв·л–1) [50]. ГОХА лучше снижает цветность, чем СА. При дозе ГОХА 10 мг·л–1 цветность снижается до 10 град., а в случае СА эффективного снижения цветности не происходит даже при дозе 20 мг·л–1.

Для обесцвечивания воды могут использоваться анионные и катионные флокулянты в сочетании с СА. Для успешного применения флокулянтов необходимы данные, характеризующие взаимосвязь флокулирующих свойств с характеристиками полимеров, которые освещены в литературе недостаточно. Поэтому в работах [52, 53] изучено влияние молекулярных характеристик флокулянтов и технологических факторов на обесцвечивание водных растворов гумусовых веществ (с цветностью 226 град. по бихромат-Со шкале) при совместном действии бинарных реагентов – анионных и катионных флокулянтов с СА (табл. 1.11).

Таблица 1.11 - Влияние сульфата алюминия и гидроксохлорида алюминия совместно с ПАА на качество очистки воды

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| Показатель | Исх. вода | Коагулянты |
| гидроксохлорид алюминия | сульфат алюминия |
| Доза по Al2O3, мг·л–1  |  | 5 | 15 | 25 | 35 | 45 | 5 | 15 | 25 | 35 | 45 |
| Доза ПАА, мг·л–1 |  | 0,5 | 0,5 | 0,5 | 0,5 | 0,5 | 0,5 | 0,5 | 0,5 | 0,5 | 0,5 |
| Цветность, град | 98 | 115 | 20 | 11 | 12 | 12 | 104 | 25 | 18 | 15 | 25 |
| Концентрация взв. в-в, мг·л–1 | 1,3 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| рН | 7,28 | 7,30 | 7,24 | 7,10 | 7,05 | 6,80 | 7,15 | 6,75 | 5,2 | 4,62 | 4,5 |
| Алюминий, мг·л–1 | - | 0,5 | 0 | 0 | 0 | 2,15 | 2,1 | 0,45 | 2,25 | 4,48 | 6,22 |

Ввод катионного флокулянта [53] после коагулянта способствовал образованию сложных мостиков типа коагулянт – гумусовые вещества – флокулянт, последнее звено которых образовано интерполимерными комплексами [45] за счёт взаимодействия свободных (не связанных с коагулянтом) карбоксильных и гидроксильных групп гуминовых кислот с аминогруппами катионного флокулянта. По мере увеличения концентрации и ММ у анионного Праестола [52] и катионного флокулянта [53] значения цветностивозрастают по причине увеличения концентрации полимерных мостиков и увеличения (r2)1/2 макромолекул флокулянта, которое способствовало охвату полимерными мостиками большого числа молекул гумусовых веществ, увеличивало размеры флокул и ускоряло их осаждение.

Отмечены большие значения цветности у катионного Праестола по сравнению с анионным Праестолом, несмотря на большие значения ММ у анионного Праестола [52]. Это следствие более эффективного связывания гуминовых кислот катионным Праестолом в интерполимерных комплексах [45]. Выявленные закономерности обесцвечивания воды на модельных растворах гумусовых веществ под действием СА с анионными и катионными флокулянтами, несомненно, должны проявляться в реальных дисперсных системах.

## 1.3 Очистка сточных вод коагулянтами и флокулянтами

На очистку сточных вод и обезвоживание осадков существенное влияние оказывает природа и концентрация загрязнений, технологические параметры флокуляции и молекулярные характеристики органических флокулянтов [3, 4, 19, 54].

Однако флокулирующие свойства полиакриламидных флокулянтов при очистке сточных вод изучены недостаточно.

В работе [55] рассмотрено осветление сточных вод текстильного производства (средний размер частиц дисперсной фазы 6×10–5м) анионным (А) и катионным флокулянтами (К). В качестве флокулянта А применяли сополимер АА с Na-АК, а К – сополимер АА с ГХ ДМАЭМА.

Отмечено также усиление флокулирующего эффекта с ростом ММ у флокулянта А в результате увеличения (r2)1/2, которые повышали способность макромолекул связывать большее число частиц дисперсной фазы посредством мостикообразования. В широкой области содержания ионогенных звеньев в макромолекуле α для флокулянта А (α = 7 – 30 мол.%) флоккулирующий эффект максимален и не зависит от α. В отличие от флокулянта А применение флокулянта К оказалось нецелесообразным для очистки сточных вод текстильного производства.

Эффективность применения анионных и катионных флокулянтов в сочетании совместно с СА при очистке промывных вод, загрязнённых полимерными наполнителями, оценена в работе [56]. Наиболее качественная очистка воды обеспечивалась анионным флокулянтом Флотином (смесь ПАА и полиакриловой кислоты) в сочетании с СА, а использование катионного флокулянта Тимаксола-П (полимер диметилсульфата ДМАЭМА) не позволяло дестабилизировать загрязнения в воде. Однако осаждение взвешенных веществ в контактных осветлителях при очистке промывных вод выявило значительное преимущество катионного флокулянта по сравнению с сульфатным ПАА и Флотином [57]. Эффект очистки промывных вод Тимаксолом-П без коагулянта выше, чем Флотином с СА (наблюдается меньшее содержание взвешенных веществ и ионов алюминия). Как видно из табл. 1.12, использование анионного флокулянта без коагулянта не даёт заметного эффекта очистки промывных вод.

Таблица 1.12 - Влияние сульфата алюминия и гидроксохлорида алюминия совместно с ПАА на качество очистки воды

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| Вид флокулянта | Доза, мг·л–1 | Показатели качества воды |
| ПАА | Al2(SO4)2 | Взвешенные вещ-ва, мг·л–1 | рН | Al3+, мг·л–1 | Fe(общ.), мг·л–1 |
| ПАА | 2 – 3 | 30 – 60 | 6 – 10 | 4,0 – 4,6 | 2,6 –7,1 | 0,20 –0,28 |
| Флотин | 3 – 4 | - | 26 – 42 | 6,2 – 7,0 | 2,1 –2,5 | 0,18 –0,29 |
| Тимаксол-П | 4 – 5 | - | 2 – 4 | 6,5 – 7,3 | 0,8 –1,2 | 0,20 –0,23 |

Максимальное осветление воды отмечено при использовании Тимаксола-П и при совместном применении ПАА и СА. При этом оптимальная доза ПАА составляла 2-3 мг·л–1 при применении с СА (дозы 30-60 мг·л–1), а Тимаксола-П 4-5 мг·л–1 (при концентрации в промывных водах взвешенных веществ 42-172 мг·л–1, содержании железа 0.65 мг·л–1, ионов алюминия 12 мг·л–1). Очищенная вода при обработке ПАА совместно с коагулянтом, а также Тимаксолом-П по всем показателям [кроме Al3+ (0.8-7.1 мг·л–1)] соответствовала требованиям нормативов.

В работе [58] оптимизирован процесс очистки сточных вод красильного цеха обойной фабрики от водорастворимых красителей, казеинового клея, каолина и латекса при применении флокулянта и коагулянта. Определены оптимальные гидродинамические условия флокуляции: время перемешивания в отстойнике 10 мин при градиенте скорости перемешивания 15-20 мин-1, которые сократили продолжительность отстаивания загрязнений с 16-18 час до 2-3 час. Проведены производственные испытания очистки сточных вод с применением неионного ПАА с невысокой М, неионного ПАА Н-150, а также анионного флокулянта А-930 с высокой М. Выявлена наилучшая флокулирующая активность анионного флокулянта по сравнению с другими полимерами, который существенно снижает цветность воды при изменении состава сточных вод. Введение флокулянта А-930 увеличивало эффективность задержания взвешенных веществ при центрифугировании с 55-63 до 90-95% для влажности обезвоженного осадка 75-78%. Отмечено, что для повышения эффективности процесса осветления стоков необходимо поддерживать рН обрабатываемой воды в пределах 7.5-8.0.

Обработка сточных вод дубильных операций кожевенного производства с применением флокулянта Феннопола А-321 (сополимер АА с Na-AK с α = 6 мол %) с кальцинированной содой позволяло интенсифицировать процесс разделения суспензии гидроксида хрома [59]. Введение флокулянта и подогрев смеси до 80°С сокращало время осаждения в 4 раза, уменьшало объём образующего осадка в 2 – 2,5 раза и приводило к содержанию в сливной воде концентрации 1090 трёхвалентного хрома не более 10 мг·л–1.

Технология очистки нефтесодержащих сточных вод, описанная в работе [60], предусматривает совместное использование флокулянта Феннопола А-321 с СА. Подача растворов реагентов производилась перед отстойниками в трубопровод сточной воды (на расстоянии 0.5 км от распределительной камеры) с временем пребывания реагентов 5-6 мин (1 вариант) и непосредственно в распределительную камеру с временем пребывания реагентов 0.6 мин (2 вариант). Дозы флокулянта 0,3 мг·л–1 и коагулянта 2,5-9 мг·л–1 обеспечивали удаление нефтепродуктов на 60% (при 1 варианте) и 42% (при 2 варианте), снижение ХПК на 80% (при 1 варианте) и на 30% (при 2 варианте), а без реагентной очистки эффективность удаления нефтепродуктов в отстойниках составляла 25%, а по ХПК-30%. При вводе реагентов по первому варианту на 25% возрастала производительность отстойников по сравнению с проектными данными. Таким образом, более длительный контакт реагентов с нефтесодержащими сточными водами при интенсивном перемешивании способствовал интенсификации процесса флокуляции, а применение в схемах очистки оптимальных конструкций смесителей и хлопьеобразователей повышало эффективность удаления загрязнений в 1.5-3 раза и снижало расход реагентов.

Влияние извести и катионных флокулянтов (ВПК-402, выпускаемых ПО «Каустик» г. Стерлитамак и К100, К131, КНФ, Ф100, Ф200, выпускаемых Волжским филиалом НИИ Химполимер) на процесс обезвоживания осадков на очистных сооружениях канализации г. Харькова рассмотрено в работе [61]. Исследования проводили с сырым осадком из первичных отстойников, смесью осадков из первичных отстойников и избыточного активного ила, уплотнённым активным илом, сброженной смесью сырого осадка и избыточного активного ила, аэробно-стабилизированным активным илом. Дозы флокулянтов составляли 0,05 – 1%, а коагулянта 0,75 – 1% от массы сухого вещества в зависимости от вида осадка. Скорость обезвоживания осадков определяли на воронке Бюхнера. Обработка осадков коагулянтом совместно с флокулянтами вызывала нейтрализацию поверхностного заряда и укрупнение частиц осадка, приводила к резкому снижению их удельного сопротивления фильтрации и способствовала интенсификации процесса фильтрации. Так, при небольших дозах флокулянта (0,1 – 0,2%) скорость фильтрации возрастала в 3 – 5 раз для сырого осадка, в 4 раза – для сброженной смеси и в 2,5 раза – для активного ила по сравнению с безреагентным фильтрованием, а также в 1,5 раза для всех осадков по сравнению с обработкой их только флокулянтами. Добавление флокулянтов совместно с коагулянтом изменяло структуру осадков и уменьшало содержание связанной воды. При этом использование коагулянта позволяло значительно сократить дозу флокулянта. Анионный Праестол 2540 (доза 6 мг·л–1) в сочетании с СА (доза 60 мг·л–1) [62] повышал скорость осаждения частиц при очистке отходов флотации в 1,5 раза по сравнению с опытами без коагулянта. Аналогичные результаты достигались и при использовании смеси анионного Праестола 2540 и катионного флокулянта ВПК-402 при их весовом соотношении 3:1. Добавки Праестола без коагулянта способствовали увеличению скорости осаждения частиц в 1,3 – 1,6 раза и снижению концентрации твёрдой фазы в осветлённом слое на 20-40% по сравнению с аммиачным ПАА и полиэтиленоксидом. Однако в другой работе [63] зафиксирован сильный антагонистический эффект действия смеси анионных и катионных флокулянтов, который, по мнению авторов, обусловлен селективными взаимодействиями между противоположно заряженными макромолекулами.

## 1.4 Теоретические представления и экспериментальные данные о механизме флокуляции

###

### 1.4.1 Механизмы коагуляции

Коагуляция представляет собой комплекс химических и физических воздействий между отрицательно заряженными коллоидными частицами и катионами, т.е. положительно заряженными химическими реагентами. Она использует различные силы отталкивания и притяжения, которые обеспечивают устойчивость или наоборот, неустойчивость коллоидной взвеси, а именно:

* силы электростатического отталкивания;
* броуновское движение;
* силы притяжения Ван-дер-Ваальса;
* силу всемирного тяготения.

Коагуляция дестабилизирует коллоидную взвесь посредством двух различных механизмов: нейтрализация заряда и химическое связывание.

***Нейтрализация заряда***

Положительно заряженные коагулянты нейтрализуют отрицательный заряд, окружающий коллоидные частицы. Когда заряд вокруг каждой частицы нейтрализован, они постепенно сближаются, уменьшая свой эффективный радиус, становятся в конце концов неустойчивыми и могут сталкиваться друг с другом. При столкновении частицы соединяются друг с другом за счет водородных связей или, например, сил Ван-дер-Ваальса, образуя большие массы, или хлопья.

Энергия перемешивания, применяемая в процессе очистки, увеличивает количество и частоту этих столкновений частиц, усиливая агломерацию твердого вещества и способствую образованию хлопьев.

***Химическое связывание***

Образованию хлопьев способствует полимерная природа коагулянтов. Их длинные молекулярные цепочки подхватывают агломерированные частицы, образуют мостики от одной поверхности к другой, связывая вместе отдельные хлопья в крупные, легко удаляемые массы.

Из двух механизмов, участвующих в процессе коагуляции, нейтрализация заряда играет гораздо более важную роль, чем химическое связывание. [64]

Адсорбция полимера на частицах твердой фазы не всегда приводит к флокуляции. Необходимым условием последней является адсорбция одной макромолекулы или ассоциата макромолекул на нескольких частицах и образования хлопьев, состоящих из частиц, связанных полимерными мостиками [65-67].

Основанная на этих представлениях теория флокуляции нейтральных частиц была разработана Ла Мером. Согласно Ла Меру, при флокуляции сначала происходит первичная адсорбция и каждая макромолекула прикрепляется несколькими сегментами к одной коллоидной частице. Адсорбированные молекулы занимают часть θ поверхности частиц (точнее, активных центров, на которых возможна адсорбция), а остальная поверхность (1 - θ) остается свободной. Затем в процессе вторичной адсорбции свободные сегменты адсорбированных молекул закрепляются на поверхности других частиц, связывая их полимерными мостиками [68].

При оценке возможности адсорбции уже закрепленных макромолекул на свободной поверхности других частиц нужно учитывать следующие факторы: 1) соотношение площадей свободной поверхности частиц и поверхности, занятой макромолекулами; 2) конкуренцию макромолекул, находящихся в растворе, и сегментов макромолекул, уже адсорбированных на этих же частицах; 3) стерические затруднения, препятствующие подходу частиц с адсорбированными макромолекулами к свободной поверхности других частиц.

В теории флокуляции Ла Мера принимают во внимание только соотношение свободной и занятой макромолекулами поверхностей частиц.

Скорость флокуляции зависит от числа взвешенных частиц, расстояния, на которое должны приблизиться частицы для того, чтобы произошла адсорбция, сферы действия аттракционных сил и скорости движения частиц, которая определяет вероятность такого сближения.

Сближение частиц на расстояние, достаточное для проявления аттракционных сил, может происходить вследствие броуновского движения, перемещения частиц с микровихрями, образующимися при механическом перемешивании (микротурбулентность потока воды), неодинаковой скорости движения частиц при оседании или фильтровании, а также вращения и движения свободных сегментов адсорбированных макромолекул.

В развитии представлений Ла Мера с учетом электрического заряда коллоидных частиц и макроионов и природы адсорбционных сил по аналогии с коагуляцией скорость флокуляции может быть выражена уравнением

uф = dn / dt = – Кф Rф φф θ(1 - θ) n2,

где Кф – коэффициент, характеризующий условия сближения частиц;

Rф – сфера действия аттракционных сил – расстояние между центрами частиц, при котором происходит флокуляция, Rф = 0,5 (d1+ d2)χ (рис II.6,a);

φф – коэффициент, учитывающий суммарное действие возникающих между частицами и макромолекулами ван-дер-ваальсовых и кулоновских сил;

θ(1 - θ) – фактор, определяющий вероятность того, что свободная поверхность одной частицы расположится около макромолекул, адсорбированных на поверхности другой частицы;

n – счетная концентрация взвешенных частиц.

Флокуляция частиц, размер которых достаточно велик, происходит под воздействием возникающих в движущемся потоке и перемещающихся с различной скоростью микрообъемов жидкости [69].

Описаны два возможных механизма коагуляции и флокуляции частиц в движущемся потоке. Один из них протекает в условиях развитой турбулентности, в потоке, где имеется широкий спектр турбулентных пульсаций.

Существенное значение имеет происходящее во время перемешивания изменение структуры хлопьев, их прочности и плотности. Это изменение происходит по следующим причинам:

а) из-за более равномерного распределения полимера, который после дозирования находится в избытке в отдельных местах суспензии, и адсорбции каждой из его молекул на все большем числе твердых частиц; с возрастанием интенсивности перемешивания перераспределение полимера происходит более быстро;

б) вследствие адсорбции свободных сегментов макромолекул на тех же твердых частицах и сокращения длины полимерных мостиков;

в) из-за разрушения агрегатов с укороченными мостиками на более мелкие и их взаимодействия между собой путем дальнейшей адсорбции макромолекул на свободной поверхности разорванных агрегатов.

Разрушение агрегатов происходит преимущественно в местах соприкосновения коллоидных частиц между собой, так как действующие между частицами силы Ван-дер-Ваальса менее прочны, чем силы, обусловливающие адсорбцию макромолекул полимера.

Наличие оптимальных доз полимера при флокуляции устанавливается различными методами: по изменению мутности коллоидного раствора или суспензии после добавления флокулянта (уменьшение мутности в грубодисперсных), по скорости седиментации, по мутности или прозрачности суспензии после оседания сфлокулированного взвешенного вещества, по объему осевшего осадка, по скорости фильтрования через пористую перегородку с образованием слоя кека (максимальная скорость соответствует образованию наиболее крупных хлопьев), по качеству фильтрата и по времени защитного действия фильтрующей загрузки из зернистого материала.

Несомненное влияние на процесс флокуляции должен оказывать размер макромолекул (молекулярная масса полимера): чем больше размер макромолекул, тем относительно больший процент сегментов адсорбированных макромолекул остается свободным и способным к адсорбции на других частицах. Большая макромолекула может связать большее число твердых частиц, образуя, таким образом, более крупные хлопья.

Вместе с тем по мере возрастания размеров макромолекул усиливаются стерические явления и затрудняется подход частиц с адсорбированными макромолекулами к свободной поверхности других частиц.

Совместное действие обоих факторов приводит к тому, что наиболее эффективная флокуляция и максимальный размер хлопьев должны наблюдаться при определенном размере макромолекул, точнее – определенном соотношении между размером коллоидных частиц и макромолекул полимера [70-74].

## 1.5 Условия применения флокулянтов для очистки воды

На основании всей совокупности обнаруженных закономерностей следует отметить, что полиакриламидные флокулянты в отсутствие и в сочетании с минеральными коагулянтами могут успешно использоваться для очистки природных и сточных вод от взвешенных и коллоидно-дисперсных веществ. Оптимизация процесса водоочистки не является чётким алгоритмом и зависит от множества факторов. На водоочистку влияют характеристики флокулянта (природа, химический состав, молекулярная масса, конформация макромолекул и концентрация флокулянта) и коагулянта (природа и концентрация), технологические факторы (способ и момент дозировки флокулянта и коагулянта, эффективность перемешивания, продолжительность смешения и др.), а также качество исходной воды (химический и дисперсионный состав, величина рН и температура). Несомненно, что с учетом этих факторов можно интенсифицировать очистку и обесцвечивание природных и сточных вод, а также осуществлять процесс управляемой водоочистки с целью получения очищенной воды соответствующей нормам качества питьевой воды и требованиям потребителей.

# ГЛАВА 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

##

## 2.1 Методы определения показателей качества питьевой воды

### 2.1.1 Определение цветности воды (качественный визуальный метод, по ГОСТ 1030)

Методика качественного определения основана на установлении цвета воды при толщине слоя 10 см. Исследуемую воду наливают в пробирку до высоты слоя 10 см. Вместо пробирки можно использовать мерный цилиндр. Стекло пробирки (или цилиндра) не должно иметь окраски. Пробирка (или цилиндр) должна быть достаточно освещена. Рассматривают воду сверху, на белом фоне. Отмечают цвет воды: слабо-желтоватая, светло-желтоватая, желтая, интенсивно желтая, коричневатая, красно-коричневатая, другая (указать цвет или оттенок).

### 2.1.2 Определение запаха воды

Запах воды описывается субъективно, по ощущениям аналитика. Для определения запаха воды плоскодонную коническую колбу объемом 250 ÷ 500 мл заполняют исследуемой водой на 1/3 объема, закрывают пробкой. Далее вращательным движением руки взбалтывают содержимое колбы при закрытой пробке. Пробку открывают и сразу же определяют запах, осторожно вдыхая воздух (выполнять правила техники безопасности такие же, как при определении запаха химических веществ). Если запах не обнаруживается явно, не отчетливый, то определение повторяют, нагрев предварительно колбу с водой на водяной бане до 600С (При нагревании пробка должна быть приоткрыта). Далее интенсивность запаха оценивается по пятибалльной шкале (интенсивность запаха: нет – 0 баллов, очень слабая – 1 балл, слабая – 2 балла, заметная – 3 балла, отчетливая – 4 балла, очень сильная – 5 баллов).

Интенсивность запаха можно определить количественно как степень разбавления анализируемой воды другой чистой водой без запаха. Пороговое число запаха N определяется из соотношения:

****

*V1* - начальный объем пробы воды, взятой для определений ( с запахом),

*V2 -* конечный объем воды после разбавления пробы чистой водой до исчезновения запаха.

В качестве чистой воды без запаха можно использовать дистиллированную воду.

Характер запаха воды определяют ощущением воспринимаемого запаха (землистый, хлорный, нефтепродуктов и др.)

Таблица 2.1 - Оценка интенсивности запаха

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| Интенсивность запаха | Характер проявления запаха | Оценка интенсивности запаха, балл |
| Нет | Запах не ощущается | 0 |
| Очень слабая | Запах не ощущается потребителем, но обнаруживается при лабораторном исследовании | 1 |
| Слабая | Запах замечается потребителем, если обратить на это его внимание | 2 |
| Заметная | Запах легко замечается и вызывает неодобрительный отзыв о воде | 3 |
| Отчетливая | Запах обращает на себя внимание и заставляет воздержаться от питья | 4 |
| Очень сильная | Запах настолько сильный, что делает воду непригодной к употреблению | 5 |

### 2.1.3 Органолептический метод определения вкуса

Различают четыре основных вида вкуса: соленый, кислый, сладкий, горький. Все другие виды вкусовых ощущений называются привкусами.

*Проведение испытания*

Характер вкуса или привкуса определяют ощущением воспринимаемого вкуса или привкуса (соленый, кислый, щелочной, металлический и т.д.)

Испытываемую воду набирают в рот малыми порциями, не проглатывая, задерживая 3-5 с. Интенсивность вкуса и привкуса определяют при 200С и оценивают по пятибалльной системе согласно требованиям таблицы.

Таблица 2.2

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| Интенсивность вкуса и привкуса | Характер вкуса и привкуса | Оценка интенсивности вкуса и привкуса, балл |
| Нет | Вкус и привкус не ощущаются | 0 |
| Очень слабая | Вкус и привкус не ощущается потребителем, но обнаруживается при лабораторном исследовании | 1 |
| Слабая | Вкус и привкус замечаются потребителем, если обратить на это его внимание | 2 |
| Заметная | Вкус и привкус легко замечаются и вызывают неодобрительный отзыв о воде | 3 |
| Отчетливая | Вкус и привкус обращают на себя внимание и заставляют воздержаться от питья | 4 |
| Очень сильная | Вкус и привкус настолько сильный, что делает воду непригодной к употреблению | 5 |

### 2.1.4 Фотометрический метод определения цветности

Цветность воды определяют фотометрически – путем сравнения проб испытуемой жидкости с растворами, имитирующими цвет природной воды.

*Построение градуировочного графика*

Градуировочный график строится по шкале цветности. Полученные значения оптических плотностей и соответствующие им градусы цветности наносят на график.

Таблица 2.3

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Раствор №1, мл | 0 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 8 | 18 | 12 | 14 |
| Раствор №2, мл | 100 | 99 | 98 | 97 | 96 | 95 | 94 | 92 | 90 | 88 | 85 |
| Градусы цветности | 0 | 5 | 10 | 15 | 20 | 25 | 30 | 40 | 50 | 60 | 70 |

*Проведение испытаний*

В цилиндр Несслера отмеривают 100 мл профильтрованной через мембранный фильтр исследуемой воды и сравнивают со шкалой цветности, производят просмотр сверху на белом фоне. Если исследуемая проба воды имеет цветность выше 700С, то пробу следует разбавить дистиллированной водой в определенном соотношении до получения окраски исследуемой воды, сравниваемой с окраской шкалы цветности.

Полученный результат умножают на число, соответствующее величине разбавления.

При определении цветности с помощью электроколориметра используют кюветы с толщиной поглощающего свет слоя 5-10 см. Контрольной жидкостью служит дистиллированная вода, из которой удалены взвешенные вещества путем фильтрации через мембранные фильтры №4.

Оптическая плотность фильтрата исследуемой пробы воды измеряется в синей части спектра со светофильтром при λ – 413 нм.

Цветность определяют по градуировочному графику и выражают в градусах цветности.

*Фотометрический метод определения мутности*

Определение мутности производят не позднее, чем через 24 после отбора пробы.

Проба может быть законсервирована добавлением 2-4 мл хлороформа на 1 л воды.

Мутность воды определяют фотометрическим путем сравнения проб исследуемой воды со стандартными суспензиями.

*Построение градуировочного графика*

Градуировочный график строят по стандартным рабочим суспензиям. Полученные значения оптических плотностей и соответствующие им концентрации стандартных суспензий (мг/л) наносят на график.

Проведение испытания

Перед проведением испытания во избежание ошибок производят калибровку фотоколориметров по жидким стандартным суспензиям мутности или по набору твердых стандартных суспензий мутности с известной оптической плотностью (рис. 2.1).

В кювету с толщиной поглощающего свет слоя 5-10 см вносят хорошо взболтанную испытуемую пробу, измеряют оптическую плотность при длине волны λ = 364 нм. Контрольной жидкостью служит испытуемая вода, из которой удалены взвешенные вещества путем центрифугирования или фильтрования через мембранные фильтры №4 (обработанные кипячением).

Содержание мутности в мг/л определяют по градуировочному графику.



*D*

Концентрация, мг/л

Рис. 2.1 - Калибровочный график определения мутности воды

**2.2 Определение параметров флоккулирующей активности** **катионных полиэлектролитов**

Флоккулирующую активность катионных полиэлектролитов определяли на модельных и реальных дисперсных системах. Одной из модельных систем является водная суспензия каолина, которая в поверхностном слое частиц имеет отрицательный заряд за счет силанольных групп. Каолин представляет собой вид белой глины, состоящий из оксидов кремния (30-70%) и алюминия (10-40%). Главная составная часть каолина - минерал каолинит (подкласс слоистых силикатов) Al4[Si4O10](OH)8, плотность 2500 - 2700 кг/м3.

Каолин сушили до постоянного веса при 100 °Си хранили в эксикаторе.

Суспензию готовили за 1 сутки до проведения измерений, концентрация дисперсной фазы в суспензии составляла 0,8 % (масс). Перед проведением анализа суспензию перемешивали с целью равномерного распределения частиц.

Для исследования процесса флокуляции в водную суспензию каолина с концентрацией 0,5 и 0,8 % вводили флокулянты, концентрация которых в системе составляла 0,01 – 1,0 масс.% и определяли зависимости мутности надосадочной жидкости от концентрации полимера и состава полимера.

При исследовании флокулирующей активности полиэлектролитов применяли метод турбидиметрии.

При проведении *турбидиметрических измерений* полученные полимерсодержащие суспензии перемешивали в течение 2-х мин со скоростью 100 об/мин, не допуская попадания воздуха. Через определенные промежутки времени отбирали надосадочную жидкость и измеряли оптическую плотность (D) на приборе КФК-3 при длине волны λ = 364 нм против дистиллированной воды.

**2.3 Определение бактерицидных свойств сополимеров акриламида с метакрилатом гуанидина**

**Методика 1.** Для определения числа колоний кишечной палочки производят посев исследуемой воды, обработанной гуанидиновыми препаратами, на мясо-пептонную среду и выращивают колонии E.coli в течение 48 часов при 22єС, после чего колонии пересчитываются. Таким образом определяются бактерицидные свойства гуанидинсодержащих полимеров непосредственно в воде.

**Порядок анализа.** Расплавляют в баке с теплой водой (35єС) стерильную питательную среду.

Ставят на стол в один ряд 4 стерилизованных чашки Петри и, слегка приподнимая только один край крышки, наливают в них при помощи стерилизованной пипетки по порядку: 0,1 – 0,2 – 0,5 – 1,0 см3 исследуемой воды. Затем в каждую из чашек прибавляют около 10 см3 питательной среды и плавными движениями смешивают ее с водой, равномерно распределяя массу по дну чашки Петри и не пачкая ее краев. Затем чашки ставят на холодную горизонтальную поверхность и дают желатиновой среде застыть. При посеве и концы пипеток должны быть фламбированы.

Чашки с застывшей средой помещают на 48 часов в термостат при температуре 20-22єС. По истечении этого времени производят подсчет выросших колоний. Для облегчения подсчета рекомендуется применять разграфленную на квадратные сантиметры пластинку, на которую ставят чашку Петри с колониями.

Если число выросших колоний небольшое (не превышает 300), их сосчитывают полностью все. Если выросло очень много колоний, то сосчитывают их только на 20-30 отдельных квадратах, расположенных равномерно по всей площади чашки Петри. Полученные цифры колоний складывают вместе, делят на число подсчитанных квадратиков и таким образом определяют среднее число их на 1 см3 . Подсчет колоний производят лупой (увеличение 6-8 раз).

Затем вычисляют по формуле πr2 площадь чашки Петри в квадратных сантиметрах и, умножив полученную величину на среднее число колоний на 1 см2 , находим общее число их в том количестве воды, которое было взято для посева в данной чашке.

**Методика 2.** Для количественной оценки биоцидного действия гуанидинсодержащих полимеров пользовались методом диффузии в агар. Для проведения теста с диффузией чашки заполняли до определенной высоты агаризированной средой, содержащей суспензию тест-организма (E.coli). Затем в чашки вносили минимальные количества исследуемого полимера (1 мг для гуанидинсодержащих полимеров). Это количество вносили в лунки питательной среды. При положительной реакции во всех случаях после инкубации становится заметной зона подавления роста тест-организма. Диаметр этой зоны при соблюдении постоянных условий опыта (состав питательной среды, толщина слоя агара, плотность посева, время инкубации, температура и т.д.) пропорционален логарифму концентрации биоцидного полимера.

# ГЛАВА 3. РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

##

## 3.1 Исследование флоккулирующих свойств новых сополимеров акриламида

Одним из наиболее широко применяемых методов снижения количества взвеси является седиментация под воздействием сил тяжести частиц. Поскольку частицы взвеси, обусловливающие мутность природных вод, отличаются малыми размерами, их осаждение происходит крайне медленно; кроме того, наличие примесей коллоидного характера еще более осложняет процесс седиментации.

Для интенсификации процесса осаждения и повышения его эффективности применяется обработка воды коагулянтами. Несмотря на большую эффективность, технология очистки воды, основанная на применении коагулянтов, обладает рядом недостатков. Важнейший из них – малая прочность хлопьев, образующихся при коагуляции, не позволяющая работать при высоких скоростях потока воды и приводящая к выносу загрязнений из фильтующей загрузки. При применении высокомолекулярных флокулянтов устраняются основные недостатки коагулирования, повышается прочность хлопьев и ускоряется процесс их образования. Это позволяет увеличить эффективность осветления воды: сократить время отстаивания, повысить производительность осветлителей с взвешенным осадком, увеличить грязеемкость фильтров и контактных осветлителей.

В настоящее время сополимеры акриламида являются наиболее распространенными флокулянтами. В связи с этим синтез и исследование флоккулирующих свойств новых сополимеров акриламида является, несомненно, актуальной задачей.

В данной работе были проведены исследования флокулирующей активности новых сополимеров акриламида с метакрилатом гуанидина, синтезированных в работе [75] по схеме:

Выбор в качестве объекта исследования именно этих сополимеров обусловлен совокупностью причин: во-первых, полимеры, содержащие ионогенные группы являясь полиэлектролитами, обладают, несомненно, широким спектром практически полезных свойств и применяются, как известно, в самых разнообразных отраслях промышленности, начиная от техники и заканчивая медициной, а во-вторых, гуанидиновая группировка обладает собственной биоцидной активностью, что может придавать флокулянтам одновременно обеззараживающие свойства.

Обычно определение эффективности флокулянтов по отношению к определенному виду загрязняющих воду веществ заключается в определении концентрации этих веществ в воде до и после обработки флокулянтами.

Для оценки флокулирующей активности полиэлектролитов необходимо использование модельных систем. В качестве моделей чаще всего используют водные суспензии каолина, охры и бентонита. Причем именно на суспензиях каолина описаны закономерности флокулирующего действия большого числа катионных полиэлектролитов [76 – 79, 80 – 82]. В литературе также отмечается [83], что при концентрации каолина ~ 0,8 % и ниже частицы суспензии способны осаждаться в свободном режиме, и в этих условиях результаты экспериментов могут использоваться для изучения закономерностей флокуляции.

Так как на флоккулирующую способность оказывает влияние величина заряда макромолекулы, то для исследования выбрали сополимеры с различной степенью содержания звеньев метакрилата гуанидина в макромолекулярной цепи. В качестве объекта сравнения использован широко применяемый для очистки воды полиакриламид. Флоккулирующую активность исследовали как в присутствии и отсутствии коагулянтов. В качестве коагулянта использовали органомодифицированную глину месторождения Герпегеж.

На рис. 3.1. показано влияние концентрации флокулянтов разного состава на флокулирующий эффект (*D*), который рассчитывали по формуле

D= (n0 - n) / n ,

где n0 и n - соответственно оптическая плотность воды (определена турбидиметрическим методом) в отсутствие и в присутствии флокулянта (и коагулянта) [29].

Опыты, проведенные на одной партии природной воды (мутность 4,2 мг·л–1, цветность 48,5 градусов) показали увеличение флоккулирующего эффектас ростом концентрации сополимера для всех флокулянтов. Это следствие увеличения концентрации макромолекулярных мостиков, образованных при адсорбции макромолекул на поверхности частиц дисперсной фазы, что формировало крупные агрегаты из частиц дисперсной фазы и макромолекул и снижало устойчивость системы.

Также на рисунке видно, что образцы сополимера АА:МАГ (кривые 2, 3, 4) характеризуются большими величинами *D* по сравнению с ПАА (кривая 1). Сопоставление данных рис. 3.1 при постоянной концентрации флокулянтов, свидетельствует о возрастании значений *D* при переходе к сополимерам с более высоким содержанием звеньев МАГ (кривые 2, 3, 4).

Из рис. 3.1 также следует, что отвечающий норме *D* = 0,7 (определен при n = 0,172 и λ = 364 нм, соответствующей мутности очищенной воды) достигается при меньших значениях концентрации сополимера АА: МАГ по сравнению с ПАА.

На рисунке видно, что максимальный флоккулирующий эффект наблюдается у сополимера состава 70:30. Очевидно, при этом реализуется оптимальное соотношение между плотностью заряда и гибкостью макромолекул, которое обеспечивает охват полимерными мостиками большего числа частиц дисперсной фазы, увеличению размера флоккул и *D*.

Рис. 3.1 - Зависимость флокулирующего эффекта D от концентрации и состава сополимеров 1- ПАА , 2 – сополимер АА:МА (90:10) , 3– сополимер АА:МАГ (60:40), 4 - сополимер АА:МАГ (70:30)

Несомненное влияние на процесс флокуляции должен оказывать размер макромолекул или молекулярная масса полимера. Чем больше размер макромолекул, тем относительно больший процент сегментов адсорбированных макромолекул остается свободным и способным к адсорбции на других частицах. Большая макромолекула может связать большее число твердых частиц, образуя, таким образом, более крупные хлопья.

Для выяснения влияния молекулярной массы на степень флоккулирующего действия нами были исследованы образцы сополимеров с различными молекулярными массами. О величине молекулярной массы судили по характеристической вязкости растворов сополимеров.

Таблица 3.1 - Влияние характеристической вязкости на процесс осветления модельного раствора

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| СополимерАА:МАГ | [η], дл/г | концентрация сополимера,% | Степень осветления |
| 70:30 | 3,2 | 0,05 | 75,8 |
| 70:30 | 2,2 | 0,05 | 95,8 |
| 70:30 | 1,6 | 0,05 | 72,4 |
| 60:40 | 2,8 | 0,05 | 77,5 |
| 60:40 | 1,7 | 0,05 | 82,8 |
| 60:40 | 1,0 | 0,05 | 66,9 |

Рассматривая влияние молекулярной массы полиэлектролитов, было обнаружено, что наибольшие скорости и степени осветления суспензии получены с использованием сополимера, имеющего промежуточное значение молекулярной массы. Образцы с меньшей и с большей молекулярной массой проявляют несколько пониженную активность.

Некоторое снижение скорости осветления и степени осветления с ростом молекулярной массы вероятно связано с влиянием диффузионных ограничений, которые влияют на распределение макромолекул по частицам дисперсии. Особенно эффект снижения эффективности осветления проявляется для сополимера с наиболее высокими значениями характеристической вязкости. Хотя скорость осветления для этих сополимеров выше в очень широком диапазоне концентраций, что указывает на формирование крупных флоккул, степень осветления не превышает 76 %.

Видимо, в системе остается достаточно большое количество несфлокулированных частиц. Вероятно, по мере возрастания размеров макромолекул усиливаются стерические явления и затрудняется подход частиц с адсорбированными макромолекулами к свободной поверхности других частиц.

Причины невозможности флокуляции в случае больших размеров макромолекул объяснены в работе [71]. Авторы отмечают, что при большом различии в размерах коллоидных частиц и макромолекул полимера флокуляция вообще становится невозможной вследствие малой вероятности образования полимерных мостиков, что наглядно показано на рис. 3.2.

а) б)

Рис. 3.2 - Влияние соотношения размеров макромолекул и коллоидных частиц на процесс флокуляции: а) макромолекулы намного больше коллоидных частиц; б) коллоидные частицы намного больше макромолекул; h- статистический размер макромолекул, d-размер коллоидных частиц

Таким образом, для флокуляции необходимо, чтобы молекулы полимера и твердые частицы приближались друг к другу на расстояние, достаточное для осуществления адсорбции и образования полимерных мостиков (рис. 3.3, 3.4).

Сочетание высокой скорости осветления и наибольшей степени осаждения частиц достигается при использовании сополимера акриламида с метакрилатом гуанидина состава 70:30. Так в интервале доз полиэлектролита 0,05 – 0,12 масс.% максимальная эффективность осаждения составляет 95 – 96%.

Оптимальные концентрации полиэлектролитов на основе сополимеров АА: МАГ, исходя из турбидиметрических кривых, составляют 0,5 – 1,0%.

Рис. 3.3 - Зависимость оптической плотности суспензии каолина от времени отстаивания и концентрации сополимера состава 70:30

Рис. 3.4 - Зависимость оптической плотности суспензии каолина от времени отстаивания и состава флокулянта

Для изучения механизма образования флоккул и осадков необходимо использование методов, непосредственно характеризующих кинетическую и агрегативную устойчивость флоккулированных дисперсий. К таким методам относятся определение кинетических параметров осаждения дисперсий.

На рис. 3.5 представлены кинетические кривые осветления суспензии каолина с концентрацией 0,5 масс. %.

Рис. 3.5 - Кинетические кривые осветления суспензии каолина при введении 0,01 (кривая 1), 0,03 (кривая 2) и 0,05 масс. % сополимера АА: МАГ (70:30)

Из рис. 3.5 видно, что резкое снижение мутности суспензии каолина проходит в течение 100-150 с. Этот период времени соответствует осаждению основного количества сформированных в ходе предварительного перемешивания флокул. Далее оптическая плотность надосадочной жидкости снижается с меньшей скоростью. После осаждения в течение 500 – 600 с остаточная мутность не изменяется.

Начальные скорости осветления суспензии каолина закономерно повышаются при увеличении концентрации полиэлектролита. Скорость осветления в присутствии полимерных добавок выше в 3 – 4 раза, чем скорость осветления в отсутствие полимеров. Наибольшие значения скорости достигаются при дозах 0,05-0,10 мг/г.

Полученные результаты по осаждению 0,5 % суспензии каолина недостаточны для анализа механизма снижения устойчивости при введении исследуемых сополимеров. Представлялось необходимым изучить процессы осаждения при более высокой концентрации дисперсной фазы (0,8 %). Повышенное содержание дисперсной фазы позволяет не только оценивать скорость осаждения флокул, но и определять динамические параметры образующегося осадка. В таблице 3.2 представлены зависимости объема осадка от времени в присутствии сополимера АА: МАГ состава 70:30.

Таблица 3.2

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| Образец | Время осаждения, мин. | Объем осадка, мм2 | Остаточная мутность, % |
| 1:99 | 35 | 3,4 | 63 |
| 5:95 | 60 | 4,0 | 56 |
| 70:30 | 15 | 4,5 | 34 |
| Дист. вода+ каолин | 140 | 2,0 | 55 |

Скорость осаждения (накопления осадка) и уплотнения осадка закономерно увеличиваются с повышением количества введенного сополимера.

Сравнивая параметры кинетической устойчивости сополимеров АА с МАГ и ПАА, можно видеть, что сополимеры проявляют значительно большую активность, судя по значениям объема и времени уплотнения осадка. Исходя из известных закономерностей динамики дисперсий, можно предположить, что под действием сополимеров образуются флокулы большего размера или большей плотности, чем в присутствии полиакриламида.

Известно, что эффективность процесса флокуляции высокомолекулярными соединениями повышается при добавлении в систему низкомолекулярных электролитов [3]. Низкомолекулярные электролиты, сжимая слой противоионов у поверхности коллоидных частиц и нейтрализуя заряд на их поверхности, облегчают подход макромолекул и их адсорбцию. Одновременно происходит изменение структуры макромолекул. Экранирование заряженных звеньев полимера и уменьшение сил внутримолекулярного отталкивания приводит к сжатию макромолекул. Сжатые макромолекулы, занимая меньший объем, плотнее укладываются на поверхности частиц, в результате чего общее количество адсорбированного полимера возрастает.

В качестве коагулянта использовали органомодифицированную бентонитовую глину месторождения Герпегеж. Выполненные нами опыты показали, что при добавлении флокулянтов к суспензии каолина, к которой предварительно был добавлен органомодифицированный монтмориллонит (ОМ) резко уменьшалась оптическая плотность раствора, происходило образование и быстрое оседание агрегатов частиц. Этот процесс усиливался с повышением количества добавленного ОМ. Эффективность флокуляции также зависела от того, в какой последовательности дозируются реагенты – коагулирующий электролит и сополимер. Выявлено, что предварительное введение коагулирующего реагента вызывает более эффективную флокуляцию (таблица 3.3)

Таким образом, предварительная агрегация коллоидных частиц позволяет получать крупные хлопья с повышенным содержанием твердой фазы. Однако, хотя процесс флокуляции протекает достаточно быстро, остаточное значение мутности немного выше при добавлении коагулянта-органоглины.

Таблица 3.3 - Влияние порядка дозирования коагулирующего реагента и сополимеров на эффективность флокуляции

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| Коагулянт | Порядок дозирования | Концентрация сополимера | Остаточная мутность, % |
| ОМ | ОМ+сополимер 70:30 | 0,5 % | 10 % |
| ОМ | сополимер 70:30+ОМ | 0,5 % | 28 % |

## 3.2 Исследование бактерицидных свойств сополимеров акриламида с метакрилатом гуанидина по отношению к микробиологическим загрязнениям воды

Как известно, радикальная сополимеризация акриламида с виниловыми мономерами используется для получения сополимеров, которые обладают лучшими потребительскими свойствами по сравнению с полиакриламидом, который является промышленным флокулянтом и используется в самых разных отраслях промышленности.

Предполагалось, что сополимеры АА, содержащие гуанидиновые группы будут обладать не только флоккулирующими, но биоцидными свойствами.

Биоцидную активность определяли по методикам подсчета выросших колоний после обработки воды флокулянтами и методом диффузии в чашке (см. экспериментальную часть).

В результате исследований было выявлено, что полученные сополимеры обладают значительной биоцидной активностью по отношению к кишечной палочке, при этом биоцидная активность повышается с увеличением содержания гуанидинового фрагмента.

Таблица 3.4

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| Полимеры и сополимеры | Число колоний, выросших на 1 см3 воды | Качественная оценка биоцидности |
| 1 | 1206 | неудовлетворительная |
| 2 | 31 | хорошая |
| 3 | 35 | хорошая |
| 4 | 103 | удовлетворительная |

Таблица 3.5

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| Полимеры и сополимеры\* | Диаметр зоны задержки роста (мм) | Качественная оценка биоцидности |
| 1 | 2 | неудовлетворительная |
| 2 | 15 | отлично |
| 3 | 10 | хорошая |
| 4 | 6 | удовлетворительная |

Как видно из полученных результатов, синтезированные гуанидинсодержащие сополимеры проявляют бактерицидную активность в отношении изученных клеточных структур, причем у сополимеров с большим содержанием гуанидиновых групп наблюдается наиболее выраженная биоцидная активность.

##

## 3.3 Определение остаточного полимера в очищенной воде

Для очистки воды могут применяться полимеры, не действующие на человека, животных, фауну и флору водоемов, нетоксичные и малотоксичные.

Существенное влияние на токсичность оказывает количество непрореагировавшего мономера и реагентов используемых при синтезе. Токсичность этих веществ значительно превышает токсичность полимеров. Увеличение молекулярной массы и разветвленность полимера, затрудняющие его диффузию, приводят, по некоторым данным, к снижению токсичности.

Полиакриламид практически нетоксичное вещество [3], а акриламид сильнотоксичное вещество, действующее на центральную нервную систему и ткани дыхательных путей. ПДК для акриламида составляет 156 – 280 мг/кг.

В связи с этим перед использованием для очистки воды высокомолекулярные флокулянты следует тщательно очищать от низкомолекулярных фракций. В данной работе полученные полимеры многократно переосаждали из воды в ацетон и очищали методом диализа.

При правильно подобранной дозе очищенного от низкомолекулярных веществ флокулянта и условиях смешения в воде остаются только следы сополимера, который обладает низкой токсичностью по данным исследований с использованием биотестирования на личинках хирономид.

Для определения остаточного сополимера в очищенной воде использовали метод Буркета [84]. Метод основан на добавлении в исследуемую воду суспензии каолина; такое же количество добавляют в стандартные растворы с известным содержанием сополимера. Сопоставляя скорость осаждения или остаточное количество глины в осветленной воде, определяют количество находящегося в ней полимера. Метод позволяет устанавливать содержание высокомолекулярных флокулянтов до 0,001 – 0,002 мг/л.

Данные, полученные этим методом, показали отсутствие в очищенной воде полимера, что свидетельствует о том, что в исследованных условиях сополимеры практически полностью взаимодействуют с коллоидными частицами.

Использование исследованных реагентов для очистки воды, особенно в хозяйственно-питьевом водоснабжении, требует более углубленного изучения токсичности, а также тщательного контроля содержания мономеров.

Таким образом, сочетание в полученных сополимерах высокой бактерицидной активности (за счет содержания гуанидиновых групп) и флоккулирующих свойств позволило нам выявить новые эффективные гуанидинсодержащие биоцидные флокулянты для очистки и обеззараживания воды.

**ВЫВОДЫ**

Таким образом, на основании проведенных исследований можно сделать следующие выводы:

1. В работе впервые исследованы флоккулирующие свойства сополимеров акриламида с метакрилатом гуанидина и выявлена возможность их эффективного использования в процессах очистки и обеззараживания воды;
2. Найдены оптимальные условия применения сополимеров акриламида с метакрилатом гуанидина, обеспечивающие максимальный флоккулирующий эффект;
3. Выявлено, что наиболее выраженными флокуляционными свойствами обладает сополимер акриламида с метакрилатом гуанидина состава 70:30;
4. Изучены процессы флокуляции сополимерами в присутствии органомодифицированного монтмориллонита и обнаружена значительная интенсификация процесса флокуляции;
5. Исследованы кинетические особенности флокуляции дисперсий каолина сополимерами и показано, что они подчиняются классическим закономерностям процесса флокуляции высокомолекулярными полиэлектролитами;
6. Оценены бактерицидные свойства сополимеров и обнаружена их высокая биоцидная активность по отношению к микробиологическим загрязнениям воды, в частности к кишечной палочке.

# ЛИТЕРАТУРА

1. Кульский Л.А., Строкач П.П. Технология очистки природных вод. Киев: Вища школа. 1981. 328 с.
2. Небера В.П. Флокуляция минеральных суспензий. М.: Недра. 1983. 288 с.
3. Вейцер Ю.И., Минц Д.М. Высокомолекулярные флокулянты в процессах очистки природных и сточных вод. М.: Стройиздат. 1984. 202 с.
4. Запольский А.К., Баран А.А. Коагулянты и флокулянты в процессах очистки воды: Свойства. Получение. Применение. М.: Химия. 1987. 208 с.
5. Николаев А.Ф., Охрименко Г.И. Водорастворимые полимеры. Л.: Химия. 1979. 144 с.
6. Абрамова Л.И., Байбурдов Т.А., Григорян Э.П., Зильберман Е.Н., Куренков В.Ф., Мягченков В.А. Полиакриламид. Под. ред. В.Ф. Куренкова. М.: Химия. 1992. 192 с.
7. Яковлев С.В., Мясников И.Н., Потанина В.А., Буков Ю.В., Ляхтеэнмяки Х., Кескинен Т. Водоснаб. и сантехника. 1995. №3. С. 28.
8. Куренков В.Ф. Соросовский образовательный журнал. 1997. №7. С.57-63.
9. Мягченков В.А., Баран А.А., Бектуров Е.А., Булидорова Г.В. Полиакриламидные флокулянты. Казань: Из-во Каз. гос. технол. ун-та. 1998. 288 с.
10. J. Vostrcil, F. Juracka. Commercial organic flocculants. Park (N.Y.). Noyes data corp. 1976. V.7. 173 p.
11. Unno Hajime. Кагаку когё. Chem.Ind. 1984. V.35. No.2. С.171-179.
12. Попов Х.Я. Флокулянты. София: Техника. 1986. 267 с.
13. V.A. Myagchenkov, V.F. Kurenkov. Polym.-Plast.Technol.Eng. 1991. V.30. No.2-3. P.109-135.
14. M.B. Hocking, K.A. Klimchuk, S.J. Lowen. Macrom. Sci.Part C. 1999. Vol.39. No 2. P.177-203.
15. Фрог Б.Н., Левченко А.П. Водоподготовка. Под ред. Г.И. Николадзе. М.: Изд-во МГУ. 1996. 680 с.
16. Бабенков Е.Д. Очистка воды коагулянтами. М.: Наука. 1977. 356 с.
17. Драгинский В.Л., Алексеева Л.П. Водоснабжение и сан. техника. 2000. №5. С.11-14.
18. Герасимов Г.Н. Водоснаб. и сан. техника.. 2001. №3. С.26-31.
19. Гандурина Л.В. Вода и экология. 2001. №2. С.60-75.
20. Линевич С.Н., Игнатенко С.И., Гулевич Е.П., Пасюкова М.А. Водоснаб. и сантехника. 1996. №7. C.16-17.
21. Куренков В.Ф., Снигирев С.В., Чуриков Ф.И. ЖПХ. 2000. Т.73. №8. С.1346-1349.
22. Ярошевская Н.В., Муравьев В.Р., Соскова Т.З. Химия и технология воды. 1997. Т.19. №3. С.308-314.
23. Куренков В.Ф., Чуриков Ф.И., Снигирев С.В. ЖПХ. 1999. Т.72. .№5. С.828-831.
24. Куренков В.Ф., Снигирев С.В., Дервоедова Е.А., Чуриков Ф.И. ЖПХ. 1999. Т.72. №11. С.1892-1896.
25. Куренков В.Ф., Чуриков Ф.И., Снигирев С.В. ЖПХ. 1999. Т.72. №9. С.1485-1489.
26. Куренков В.Ф., Ильина И.В., Геркин Р.В., Карнаухов Н.А. Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1996. Т.39. №1-2. С.71-73.
27. Куренков В.Ф., Чуриков Ф.И., Снигирев С.В. Вестник Казанского технологического университета. 1998. №2. С.104-108.
28. Куренков В.Ф., Хартан Х.Г., Лобанов Ф.И. ЖПХ. 2001. T.74. №4. С.529-540.
29. Куренков В.Ф., Cнигирев С.В. Флокулирующие свойства полимеров. Казань: Казан. гос. технол. ун-т. 2000. 32 с.
30. Моравец Г. Макромолекулы в растворе. М.: Мир. 1969. 398 с.
31. T.G. Fox, P.J. Flory. J.Fm.Chem.Soc. 1951. V.73. No.5. P.1904-1908.
32. Куренков В.Ф., Снигирев С.В., Ленько О.А., Чуриков Ф.И. Вестник Казанского технологического университета. 1999. №1-2. С.97-101.
33. СанПиН 2.1.4.559. Питьевая вода. Гигиенические требования к качеству воды централизованных систем питьевого водоснабжения. Контроль качества. М.: Госкомсанэпиднадзор. 1996. 112 с.
34. Куренков В.Ф., Снигирёв С.В., Чуриков Ф.И., Рученин А.А., Лобанов Ф.И. ЖПХ. 2001. Т.74. №3. С.435-438.
35. Куренков В.Ф., Нурутдинова Н.С., Чуриков Ф.И., Мягченков В.А. Химия и технология воды. 1991. Т.13. №4. С.309-312.
36. K. Muhle, K. Domash. J. Colloid Polym. Sci. 1980. V.258. №11. P.1296-1298.
37. Михайлов В.А., Бутко А.В., Лысов В.А., Моктар А.А., Самоследов О.А., Ивлев В.С., Боридько В.А. Водоснаб. и сантехника. 1997. №7. С.15-19.
38. Котовская А.И., Белоусова Т.В., Наконечный А.Н. Водоснаб. и сантехника. 1999. №3. С.17-18.
39. Строкач П.П., Кульский Л.А. Практикум по технологии очистки природных вод. Минск: Высшая школа. 1980. 320 с.
40. Брусницына Л.А., Пьянков А.А., Богомазов О.А., Лобанов Ф.И., Хартан Х.Г. Вода и экология. 2000. Т.1. С.40-47.
41. Пальгунов П.П., Ищенко И.Г., Миркис В.И.,Садова Н.И., Благова О.Е. Водоснабжение и сан. техника. 1996. №6. С.4-5.
42. Куренков В.Ф., Гоголашвилли Э.Л., Сайфутдинов Р.Р., Снигирев С.В., Исаков А.А. ЖПХ. 2001. T.74. №9. С.1551-1554.
43. Куренков В.Ф., Гоголашвилли Э.Л., Исаков А.А. Сб. Структура и динамика молекулярных систем. Йошкар-Ола. 2001. № 2. Ч. 2. С. 116-120.
44. Цюрупа Н.Н. Коллоидный журнал. 1964. Т.26. №1. С.117-125.
45. Бектуров Е.А., Бимендина Л.А. Интерполимерные комплексы. Алма-Ата: Наука. 1977. 264 с.
46. Орлов Д.С. Гумусовые кислоты почв и общая теория гумификации. М.: МГУ. 1990. 324 с.
47. Серышев В.А. Субаквальный диагноз почв. Автореф. дисс.д-ра техн. наук. Новосибирск. 1992. 32 с.
48. Чернышова Н.Н., Свинцова Л.Д., Гиндулина Т. М. Хим. и технол. воды. 1995. Т.17. №6. С.601-608.
49. Апельцина Е.И. Водоснаб. и сан. техника. 1986. №2. С.8-10.
50. Никитин А.М., Курбатов П.В. Водосн. и сан. техника. 1999. №3. С.26-28.
51. Гончарук В.В., Герасименко Н.Г., Соломенцева И.М., Пахарь Т.А. Хим. и технол. воды. 1997. Т.19. №5. С.481-488.
52. Куренков В.Ф., Снигирев С.В., Шишкарева Л.С. ЖПХ. 2000. Т.73. №2. С.257-261.
53. Куренков В.Ф., Снигирев С.В., Когданина Л.С. ЖПХ. 2001. Т.74. №1. С.83-86.
54. Hogg R. Flocculation and dewatering. Int. J.Miner.Process. 2000. Vol.58. P. 223-236.
55. Нагель М.А., Куренков В.Ф., Мягченков В.А. ЖПХ. 1986. Т.59. №7. С. 1579-1584.
56. Буцева Л.Н., Гандурина Л.В., Штондина В.С. Водоснаб. и сан. техника. 1996. №4. С. 8-9.
57. Феофанов Ю.А., Смирнова Л.Ф. Водоснаб. и сан. техника. - 1995. №7. С. 5-6.
58. Буцева Л.Н., Гандурина Л В., Керин А.С., Штондина В.С., Черняк В.Д., Юдин В.Г. Водоснаб. и сантехника. 1998. №8. C. 27-30.
59. Цао Чжун Хуа. Водоснаб. и сан. техника. 1999. №2. C. 37-38.
60. Мясников И.Н., Потанина В.А., Демин Н.И., Леонов Ю.М., Попов В.А. Водоснаб. и сан. Техника. 1999. №1. C. 8-9.
61. Эпоян С.М., Пантелят Г.С. Водоснаб. и сан. техника. 1996. №9. С.22-23.
62. Клейн М.С., Байченко А.А., Иванов Г.В. Материалы Всесоюзной конференции «Коагулянты и флокулянты в очистке природных и сточных вод». 14-17 окт. 1988. Одесса. С. 126-127.
63. Проскурина В.Е., Мягченков В.А. ЖПХ. 1999. Т.72. №10. С. 1704-1708.
64. Гроздова Г.В. Современные тенденции в разработке и развитии использования синтетических полиэлектролитов. – Химическая промышленность за рубежом. – 1981. - №5.
65. Коростелева Е.А., Дымарчук Н.П. Способ получения эффективного полиакриламидного флокулянта. – Журнал прикладной химии. – 1976. –т.49. - № 6.
66. Липатов Ю.С., Сергеева Л.М. Адсорбция полимеров. – Киев: Наукова думка, 1972.
67. Яминский В.В. и др. Коагуляционные контакты в дисперсных системах. – М.: химия, 1982.
68. Фридрихсберг Д.А. Курс коллоидной химии. – М.: Химия, 1974.
69. Небера В.П. Флокуляция минеральных суспензий. – М.: Недра, 1983.
70. Левич В.Г. Физико-химическая гидродинамика. М: Физмат, 1959.
71. Баран А.А., Соломенцева И.М. Флокуляция дисперсных систем водорастворимыми полимерами и ее применение в водоочистке. – Химия и технология воды. – 1983. – т.5. – 32.
72. Бектуров Е.А., Бимендина Л.А. Интерполимерные комплексы. – Алма-Ата: Наука, 1977.
73. Вейцер Ю.И. и др. Использование катионных полиэлектролитов для очистки воды от вирусов. Гигиена и санитария. – 1976. – 3.
74. Эпштейн С.И., Пантелят Г.С. К вопросу разрушения хлопьев взвешенных веществ в турбулентном потоке. – В кн.: Вопросы технологии обработки воды промышленного и питьевого водоснабжения. – Киев: Будивельник, 1969.
75. С.Ю. Хаширова, З.Р. Курманова. Полимеры и сополимеры акриламида – эффективные флокулянты для очистки воды. // Сб. науч. тр. молодых ученых. Нальчик. 2006 г. Каб.-Балк. гос. университет. с. 311 – 314.
76. Булидорова Г.В., Мягченков В.А. Кинетические особенности седиментации каолина в присутствии анионного и катионного полиакриламидного флокулянтов // Коллоид, журн. - 1995. - Т.57, N6. -С. 778-782.
77. Булидорова Г.В., Мягченков В.А. Кинетика седиментации каолина при совместном введении флокулянта (катионного полиакриламида) и коагулянта // Коллоид, журн. - 1996. - Т.58, N1. - С.29-34.
78. Gregory J. Turbidity fluctuations in flowing suspentions // J. Colloid and Interface Sci. - 1985. - V.105, N2 - p. 357.
79. Барань Ш. (Баран A.A.), Грегори Д. Флокуляция суспензии каолина катионными полиэлектролитами // Коллоид, журн. - 1996. -Т.58, N1.-С. 13-18.
80. Куренков В.Ф., Чуриков Ф.И., Снегирев СВ. Седиментация суспензии каолина в присутствии частично гидролизованного полиакриламида и А12(804)з. // ЖПХ, 1999 - т. 72, № 5. - С. 828-833.
81. Куренков В.Ф., Шарапова З.Ф., Хайрулин М.Р и др. Влияние молекулярных характеристик натриевой соли 2-акриламидо-2-метилпропан сульфокислоты с N-винилпирролидоном на флокулирующие свойства. // ЖПХ, 1999. - т . 72, № 8. - с. 1374-1379.
82. Куренков В.Ф., Снегирев СВ., Древоедова Е.А, Чуриков Ф.И. Исследование флокулирующих свойств полиакриламидных флокулянтов марки Praestol. // ЖПХ, 1999. - т. 72, № П. - с. 1892-1899.
83. Мягченков В.А, Баран А.А, Бектуров Е.А. и др. Полиакриламидные флокулянты.- Казань.: Казан, гос. тех. ун-т.-1998,-288 с.
84. Burcket H. Die Bestimung von Spuren Polyacrylamid in Wasser, Gas und Wasserflach, 1970, III, 5.