**«МОДИФИКАЦИЯ ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТОВ НАНОЧАСТИЦАМИ»**

**ВВЕДЕНИЕ**

Процессы коагуляции и флокуляции применяются для выделения взвешенных твердых частиц из воды, если скорость их естественного осаждения слишком мала, чтобы обеспечить эффективное осветление воды.

Эффективность процессов коагуляции и флокуляции зависит от правильного выбора методов осветления воды, ее умягчения известью, уплотнения и обезвоживания шлама. Например, при очистке поверхностных вод следует учитывать, что сырая мутная вода содержит взвешенные вещества, в том числе легко осаждающиеся твердые вещества, частицы которых легко осаждаются благодаря их достаточно большому размеру, и дисперсные твердые вещества, частицы которых трудно поддаются осаждению. Значительная часть этих трудно осаждающихся твердых частиц может находиться в коллоидном состоянии.

Устойчивость каждой из этих частиц обеспечивается отрицательными электрическими зарядами на ее поверхности, благодаря которым соседние частицы отталкиваются друг от друга, подобно тому, как отталкиваются друг от друга одноименные магнитные полюсы. Это препятствует слипанию заряженных частиц с образованием более крупных частиц, так называемых, флокул, и их последующему осаждению. В процессе коагуляции такие коллоидные частицы теряют свою устойчивость за счет нейтрализации сил, удерживающих частицы от слипания. Для этого обычно добавляют химические вещества, которые служат коагулянтами, и проводят перемешивание. В качестве коагулянтов, как правило, используют соли алюминия, железа или полиэлектролиты.

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.

# 1. КОАГУЛЯЦИЯ

В состав коллоидных частиц, встречающихся в сырой воде и сточных водах, входят глина, двуокись кремния, железо и другие тяжелые металлы, пигменты и органические твердые вещества, например, остатки мертвых организмов. Образование коллоидов возможно также в процессах осаждения, например, при умягчении воды известью. В коллоидном состоянии часто находятся масла, содержащиеся в сточной воде.

Содержащиеся в воде коллоидные вещества характеризуются различным гранулометрическим составом. Если на установке очистки воды для осаждения взвешенных твердых частиц требуются слишком большие затраты времени, то при помощи процессов коагуляции и флокуляции можно обеспечить увеличение размера частиц и их достаточно быстрое осаждение с превышением расчетных параметров установки.

Коллоиды подразделяются на гидрофобные (водоотталкивающие) и гидро-"фильные (водолюбивые). Гидрофобные коллоиды не вступают в реакцию с водой; природные глины, как правило, являются гидрофобными.

Гидрофильные коллоиды реагируют с водой; гидрофильными являются органические вещества, придающие воде цветность. Важным моментом при очистке воды является то, что гидрофильные коллоиды могут вступать в химическую реакцию с коагулянтом, используемым в процессе очистки. Из этого следует, что при наличии в воде гидрофильных коллоидов требуется большее количество коагулянта, чем для гидрофобных, не вступающих в химическую реакцию с коагулянтом.

Например, если цветность воды составляет 50 единиц АРНА (АРНА - Американская ассоциация общественного здравоохранения), то требуется более высокая дозировка коагулянта, чем при снижении мутности, составляющей 50 единиц JTU (JTU - единицы мутности по шкале Джексона).

Разработано несколько методов для получения характеристики коллоидных частиц и действующих на них сил. На практике для характеристики коллоидной системы требуется лишь определение природы коллоидных частиц и величины их заряда. От величины заряда коллоидной частицы, который на рис.1 показан в виде окружающего частицу слоя, зависит расстояние, на которое коллоидные частицы могут приближаться друг к другу.

# Дзета-потенциал

Мерой величины заряда является дзета-потенциал. Для коллоидов, присутствующих в природных источниках воды, имеющей величину рН = 5-8, дзета-потенциал обычно составляет от -14 до -30 мВ; чем больше его отрицательная величина, тем больше величина заряда частицы. При уменьшении дзета-потенциала расстояние между частицами может уменьшаться, что увеличивает вероятность их столкновения. В обычной системе очистки воды, имеющей величину рН = 6-8, коагулянты создают положительные заряды, которые снижают отрицательную величину дзета-потенциала.

Коагуляция обычно происходит при небольшой отрицательной величине дзета-потенциала, так что полная нейтрализация заряда обычно не требуется. При передозировке коагулянта поверхность частицы становится положительно заряженной (положительный дзета-потенциал) и частицы вновь переходят в дисперсную фазу. Коагулянты необходимы в системах очистки воды с высокими значениями рН, например, при умягчении воды известью. Частицы карбоната кальция несут отрицательный заряд, а катионные коагулянты могут использоваться для снижения остаточной жесткости, обусловленной присутствием коллоидов. С другой стороны, гидроксид магния несет положительный заряд до тех пор, пока величина рН не превысит 11; поэтому в процессах известкового или известково-со-дового умягчения воды известью, где происходит осаждение и СаСО3, и Mg(OH)2, происходит совместное осаждение противоположно заряженных частиц. Благодаря такому совместному осаждению в прошлые геологические периоды образовался минерал доломит - СаСО3 \*MgCO3 . В Разделе, касающемся процессов осаждения, рассмотрены процессы коагуляции и флокуляции многих других веществ, за исключением ила и пигментов, являющиеся основными в программе водоочистки.

Дзета-потенциал определяется косвенным путем на основе данных, полученных при наблюдении за движением частиц под микроскопом. Данные измерений дзета-потенциала успешно используются для регулирования дозировки коагулянта на установке водоочистки. Однако для выбора оптимального коагулянта нельзя ориентироваться только лишь на измеренную величину дзета-потенциала. Наилучшим способом выбора коагулянта остаются лабораторные испытания.

В качественном отношении следует отметить определенную связь между дзета-потенциалом и протекающим током - электрическим током, возникающим при попадании коллоидных частиц в капиллярную трубку или в ограниченное пространство, где имеет место высокая скорость потока воды. Поглощенные заряды или противоположно заряженные ионы удаляются с поверхности коллоидных частиц и перемещаются с потоком воды до уменьшения его скорости. Поток ионов создает электрический ток, который можно измерить прибором, имеющим название "детектор протекающего тока" (SCD). После нейтрализации заряда на коллоидных частицах ток уменьшается до нуля, как и в случае с дзета-потенциалом. Необходима регулярная проверка детекторов протекающего тока, так как узкие места, через которые проходит вода, могут засоряться. Во многих случаях очистку головки детектора (поршня или плунжера, совершающего возвратно-поступательные движения в закрытом цилиндре), можно производить при помощи ультразвукового очистителя. Регулирование процесса коагуляции проводится по выходному сигналу SCD.

Один из параметров, который необходимо проанализировать в каждой системе, - это фактор времени: скорость или степень нейтрализации зарядов меняется в зависимости от температуры и типа присутствующих в в воде коллоидов. Поэтому анализ проб, взятых непосредственно после добавки коагулянта, не дает представительных результатов. Перед анализом в детекторе SCD пробу обычно выдерживают в течение 5-10 минут для установления равновесия.

Для нарушения устойчивости коллоидной системы после ввода коагулянта следует произвести перемешивание. Для агломерации частиц необходимо обеспечить условия для их столкновений; с этой целью и проводят перемешивание. Благодаря броуновскому движению, которое представляет собой беспорядочное движение мелких частиц, возникающее в результате бомбардировки отдельных молекул воды, всегда действует естественное перемешивающее усилие. Однако, как правило, для перемешивания необходимы дополнительные затраты энергии. Наибольший эффект можно получить в результате очень интенсивного перемешивания, при котором быстро происходит распределение коагулянта по всему объему, что ускоряет столкновения частиц. Эффективность процесса коагуляции в значительной степени зависит также от частоты и числа столкновений частиц. Для увеличения числа столкновений частиц в воде с небольшим показателем мутности может потребоваться добавление твердых веществ, например, глины или возврат твердых веществ, ранее выпавших в осадок.

**2. ФЛОКУЛЯЦИЯ**

Флокулы, образовавшиеся в результате агломерации нескольких коллоидных частиц, не могут иметь размеры, достаточные для их осаждения или обезвоживания в течение заданного периода времени. Флокулянт способствует соединению частиц флокул, образуя мостиковые связи между поверхностями частиц и связывая отдельные частицы в большие агломераты.

В качестве флокулянтов обычно применяются квасцы, соли железа и полимеры с высоким молекулярным весом. Процесс флокуляции ускоряется при медленном перемешивании, когда соединение флокул происходит постепенно; при слишком высокой скорости перемешивания флокулы отделяются друг от друга и при повторном соединении редко достигают оптимального размера и прочности. В процессе флокуляции не только увеличивается размер частиц флокул, но и изменяются их физические свойства. Ил и шлам при флокуляции обезвоживаются на песчаных площадках и в механическом оборудовании для обезвоживания гораздо быстрее, так как флокулы имеют менее студенистую структуру.

Очевидно, что процессы (а) нейтрализации зарядов, или коагуляции, и (b) образования флокул, или флокуляции, настолько различны, что каждая из этих систем, где проводится удаление твердых веществ после химической обработки, имеет свои ограничения по физическим параметрам.

Эти ограничения представлены в **Таблице**

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| Различающиеся условия | Коагуляция | Флокуляция |
| Характер частиц | Многочисленные | Разрозненные мелкие частицы крупные частицы |
| Тип используемого химического вещества | Нейтрализатор заряда, с низким молекулярным весом | Объединитель частиц, с высоким молекулярным весом |
| Необходимая энергия | Быстрое перемешивание | Медленное помешивание |
| Градиент скорости | Высокий | Низкий |
| Время процесса | Секунды | Минуты |

Поставив перед собой задачу разработать математическую модель для выражения некоторых из этих параметров, инженеры-гидравлики изучили эту проблему гидромеханики и разработали принципы определения градиента скорости и скорости сдвига, или "G-фактор".

На Рис. показано, что положено в основу этих принципов. Мы видим, что разность скоростей двух частиц, находящихся на расстоянии 0,01 фута (0,003 м), равна 0,25 фут/с (0,075 м/с), следовательно, скорость сдвига G равна 25 с1. Совершенно очевидно, что такой способ определения G-фактора непрактичен.

Однако в процессе дальнейшего усовершенствования математической модели было установлено, что скорость сдвига зависит также от расхода энергии (мощности) на единицу объема (эквивалентного продолжительности процесса обработки) и от вязкости воды. Последняя оказывает непосредственное влияние на частоту столкновений частиц, этим частично объясняется тот факт, что процессы коагуляции и флокуляции в значительной степени зависят от температуры. Эта зависимость выражается формулой:

G-фактор, обычно рекомендуемый для процессов коагуляции, при продолжительности перемешивания 30 секунд составляет около 900 с-' и изменяется обратно пропорционально времени. Требуемое время перемешивания обычно определяется путем лабораторных испытаний, об этом речь пойдет ниже. Для процессов флокуляции G-фактор должен иметь более низкую величину, в пределах от " 50 для холодной окрашенной воды с очень неустойчивыми флокулами до " 200 при использовании контактного известкового умягчителя для теплой речной воды, содержащей твердые вещества. G-фактор и в этом случае должен быть определен путем лабораторных испытаний, для того чтобы выполнить расчет флокулятора с учетом возможности изменения скорости и расхода энергии в зависимости от состава речной воды и, таким образом, изменять концентрацию твердых частиц и чувствительность флокул к сдвигу.

## 2.1 Химические вещества для коагуляции и флокуляции

При осветлении воды уже давно широко применяют коагулянты на основе металлов (квасцы и соли железа). Эти вещества действуют и как коагулянты, и как флокулянты. При добавлении в воду, которая при осветлении обычно имеет величину рН " 6-7, они образуют положительно заряженные частицы. В ходе такой реакции гидролиза образуются нерастворимый гелеобразный гидроксид алюминия или трехвалентного железа.

Иногда углекислый газ нарушает процесс коагуляции, выделяясь из раствора и адсорбируясь на водном осадке, в результате чего происходит не осаждение, а флотация флокул. Полиалюминийхлорид - продукт, широко используемый в Японии, устраняет проблему снижения щелочности. В структуру флокул, образующихся при гидролизе этого вещества, внедряется ион хлорида, таким образом, он уже не может вызывать образование кислоты, снижение щелочности и выделение в качестве побочного продукта СО2. Даже если первоначально в воде отсутствуют взвешенные твердые частицы, коагулянты на основе металлов образуют флокулы, которые захватывают дестабилизированные коллоидные частицы. Однако при добавлении коагулянтов на основе металлов образуется большое количество осадка и возникает проблема его утилизации, так как такой осадок обычно трудно\* поддается обезвоживанию. Поэтому в целях повышения кпд центрифуг, фильтр-прессов и других устройств, применяемых для обезвоживания, квасцы и соли железа используются довольно редко.

Коагулянты на основе металлов особенно чувствительны к величине рН и щелочности. Если значение рН не соответствует заданным пределам, то качество осветления воды будет низким, а железо и алюминий в такой воде могут стать растворимыми, создавая водопользователю определенные проблемы. Чем ниже дозировка коагулянта, тем выше чувствительность флокул к изменению значения рН.

В 40-х годах стали вводить активированную двуокись кремния, что привело к значительному улучшению свойств квасцов и солей железа, применяемых в качестве коагулянтов и флокулянтов при осветлении воды. В последующее десятилетие начали применять различные органические полимеры, получившие название "полиэлектролиты", что явилось еще более значительным вкладом в технологию водоочистки.

Полиэлектролиты представляют собой крупные водорастворимые молекулы органических веществ, которые образованы небольшими блоками - мономерами, соединенными в длинную цепь. В их структуре обычно имеются центры ионообмена, которыми определяется заряд молекулы-иона. Молекулы, имеющие положительный заряд, - это молекулы-катионы, а молекулы, имеющие отрицательный заряд - молекулы-анионы. Эти молекулы реагируют с присутствующими в воде коллоидными веществами, нейтрализуя их заряд и образуя мостиковые связи (соединения) между отдельными частицами, что приводит к образованию видимого нерастворимого осадка или флокул.

## Модификации полиэлектролитов

Свойства этих веществ можно модифицировать в зависимости от характера удаляемых из воды коллоидов. Полиэлектролиты могут иметь разный молекулярный вес и ионообменную емкость. Кроме того, можно получить полиэлектролиты, не имеющие заряда иона; их называют неионными полимерами. Несмотря на то, что неионные полимеры, строго говоря, не являются полиэлектролитами, при растворении их в воде они обладают почти всеми свойствами флокулянтов, и их, как правило, относят к основному семейству соединений-полиэлектролитов.

Хотя полиэлектролиты - это в основном синтетические органические вещества, в природе тоже существует огромное разнообразие таких веществ. Некоторые из них поступают в продажу после химической обработки с целью улучшения их свойств.

К катионным полиэлектролитам относятся полиамины или четвертичные амины. Ниже показана реакция гидролиза полиамина в воде:

При высоких значениях рН реакция гидролиза ввиду образования ионов ОН- смещается влево, и образуется неионный полимер. На Рис. показано, как определенный полиамин теряет свою ионообменную емкость при повышении рН.

В отличие от этого, свойства четвертичных полимеров почти не зависят от величины рН, эти полимеры остаются положительно заряженными в широких пределах значений рН.

В структуре анионных полимеров имеется карбоксильная группа (-СООН); ионизация этих полимеров происходит следующим образом:

R-COOH <-> R-COO" + Н+

Ионы водорода смещают реакцию влево, и при низких значениях рН анионные полимеры становятся неионными. Ионные свойства полиэлектролитов - это лишь один из факторов, определяющих возможность применения этих веществ в качестве коагулянтов и флокулянтов. Другие факторы, например, полярный характер неионных связей в молекуле, размер и форма молекулы, также могут иметь важное значение, а в некоторых случаях - даже более важное, чем заряд и плотность заряда. Отсюда следует, что высокомолекулярные неионные полимеры, благодаря своей способности притягивать и удерживать коллоидные частицы на полярных участках молекулы, являются эффективными флокулянтами во многих системах. Более того, благодаря размеру их молекул, они способны к образованию мостиковых связей между многочисленными мелкими частицами. При применении органических полимеров 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, что могло бы привести к образованию осадка. Органические полимеры не оказывают влияния на величину рН воды, и при их использовании корректировка этой величины, как правило, не требуется.

На основе вышесказанного можно сделать вывод, что катионные полимеры, как правило, используются при низких значениях рН, а анионные - при высоких. Величина рН почти не оказывает влияния на свойства неионных и четвертичных полимеров. Однако из этого общего правила не следует, что анионные полимеры не могут применяться при низких значениях рН; просто это означает, что эти полимеры уже не являются ионными. Они могут успешно использоваться в процессах флокуляции твердых частиц при низких значениях рН благодаря лишь своим неионным связям. То же самое можно сказать о катионных полимерах; даже если они при высоких значениях рН не приобретают заряда, они могут служить эффективными коагулянтами благодаря своим полярным группам.

При использовании органических полимеров удается избежать многих проблем, возникающих при применении квасцов и солей железа. Эти полимеры состоят из длинноцепочечных органических молекул, которые образованы из множества одинаковых небольших структурных блоков, называемых мономерами. В зависимости от выбора типа мономера и способа его превращения в полимер могут быть получены полимеры самой различной конфигурации и с разным молекулярным весом. Молекулярный вес пропорционален длине цепи полимера. Широкий выбор структур и молекулярных весов обеспечивает возможность получения полимера с заданными свойствами в зависимости от условий каждого конкретного процесса коагуляции и флокуляции, однако это не практикуется из экономических соображений.

При очистке воды используются органические полимеры двух основных типов - коагулянты и флокулянты. Коагулянты состоят из положительно заряженных молекул с относительно низким молекулярным весом. Хотя среди них и наблюдается некоторая тенденция к созданию мостиковых связей, они не относятся к эффективным флокулянтам. Молекулярный вес полимеров-флокулянтов намного выше, они создают длинные мостиковые связи между небольшими флокулами, увеличивая тем самым размер частиц. Флокулянты могут быть катионными, анионными или неионными. Оптимальный выбор флокулянта для любой системы возможен только на основе результатов лабораторного анализа и испытаний на установке. В отличие от коагулянтов, полимеры-флокулянты не используются для нейтрализации.

В отличие от неорганических солей, полимеры не приводят к образованию гелеобразных флокул большого размера. В тех случаях, когда результаты улучшаются при добавке твердых частиц, может возникнуть необходимость в использовании наряду с полимерами неорганических коагулянтов или глины. Полимеры не оказывают такого влияния на величину рН и не являются такими чувствительными к изменению величины рН обрабатываемой воды, как коагулянты на основе металлов.

## 2.2 Активированная двуокись кремния

Некоторые неорганические соединения могут полимеризоваться в воде с образованием неорганических полимеров-флокулянтов. Примером может служить активированная двуокись кремния (иногда обозначаемая как ~ SiO2~ ). При разбавлении содержащего щелочь силиката натрия до концентрации 1,5 или 2,0% с последующей частичной нейтрализацией (обычно хлором или бикарбонатом натрия) двуокись кремния переходит в коллоидное состояние, а затем происходит ее постепенная полимеризация. Через 15-30 минут раствор разбавляют до концентрации SiO2 примерно 0,5-1,0% для прекращения дальнейшей полимери-зациц с целью получения активированной двуокиси кремния. Хотя эта процедура является достаточно сложной, получаемый флокулянт является очень эффективным средством, которое применяется вместе с квасцами для обесцвечивания воды и для повышения качества воды в процессе ее умягчения, если вода содержит органические вещества.

## 2.3 Применение процессов коагуляции и флокуляции

Проба мутной воды, помещенная в мерный конический сосуд, разделяется на два слоя, один из которых содержит осаждающиеся твердые вещества, а другой - твердые вещества в коллоидном состоянии (Рис. 3). При осветлении сырой воды почти всегда применяется коагулянт; это необходимо для удаления из воды коллоидных частиц и снижения показателя мутности до значений, которые обычно требуются в процессах, где используется вода. При очистке сточных вод коагулянт необходимо добавлять только в тех случаях, когда присутствие в воде взвешенных твердых веществ делает невозможным выполнение рекомендаций по качеству отводимых сточных вод; в этом случае для ускорения процесса осаждения может потребоваться добавление флокулянта.

Для того чтобы определить, какое химическое вещество и в каких количествах обеспечит получение наилучших результатов при осветлении воды, проводят два типа лабораторных испытаний: (1) испытание в широкогорлом сосуде и (2) испытание в специальном цилиндрическом сосуде. Испытание в широкогорлом сосуде проводят в тех случаях, когда концентрация взвешенных твердых частиц в потоке воды, подлежащей осветлению, не превышает примерно 5000 мг/л. Такая концентрация обычно имеет место при осветлении сырой воды, осаждении активного ила и первичной очистке сточных вод. Испытание в специальном цилиндрическом сосуде проводится для сильно загрязненных потоков воды, где количество взвешенных твердых веществ превышает "5000 мг/л. Примером сильно загрязненных сточных вод могут служить сточные воды предприятий, но подготовке и обогащению углей и других полезных ископаемых, а также шлам, образующийся при первичной очистке сточных вод.

В ходе испытания в широкогорлом сосуде имитируются условия перемешивания и осаждения, характерные для очистных сооружений. Лабораторное устройство для таких испытаний позволяет проводить до шести отдельных испытаний одновременно. Устройство для испытаний в широкогорлых сосудах имеет электродвигатель с регулированием частоты вращения, что обеспечивает возможность регулирования энергии перемешивания в сосудах.

Результаты осветления воды зависят от дозировки химического вещества, расхода энергии и продолжительности перемешивания. Введение коагулянта осуществляется при большом расходе энергии, что необходимо для диспергирования коагулянта в воде и обеспечения частых столкновений частиц. Продолжительность перемешивания может быть небольшой - менее 1 минуты. Фактическое время перемешивания уточняется в ходе дальнейшего испытания - по существу, для определения оптимальной величины G-фактора. Полимер-флокулянт, если это необходимо, добавляется в последние несколько секунд быстрого перемешивания. В последующий период медленного перемешивания происходит образование флокул, этот процесс продолжается до тех пор, пока флоккулы не достигнут таких размеров, при которых под действием сдвигающих усилий начинается разрушение мостиковых связей между флоккулами и их отделение друг от друга. Таким образом ограничиваются размеры образующихся флоккул. После медленного перемешивания в течение оптимального периода времени, который может быть определен только в результате серии повторных испытаний (как правило, продолжительность такого периода составляет от 5 до 20 минут), воду в широкогорлых сосудах отстаивают в течение 5-10 минут.

Испытание в широкогорлых сосудах с водой, в которую добавлены разные химические вещества или одно и то же вещество в различных количествах, проводится одновременно, после чего полученные результаты сравнивают. При этом сравнивают скорость осаждения флокул, прозрачность воды после отстаивания или содержание в ней взвешенных твердых частиц, а также объем полученного осадка (если можно его определить) в разных сосудах. Несмотря на то, что прозрачность можно определить визуально, при помощи нефелометра проводят более точные стандартные замеры. Для подтверждения стандартов качества воды после осветления проводят и другие анализы, например, для определения величины рН, ВПК (биологическая потребность в кислороде), цветности, ХПК (химическая потребность в кислороде) и концентрации растворимых металлов.

Для испытаний в специальном цилиндрическом сосуде с целью определения скорости оседания взвешенных твердых частиц требуется мерный цилиндр с пробкой емкостью 500 мл, секундомер и лабораторно-химическая посуда для дозирования испытываемого химического вещества. Пробу грязной воды помещают в цилиндрический сосуд, добавляют химическое вещество и несколько раз медленно переворачивают сосуд. В данном случае расход энергии на перемешивание намного меньше, чем при испытании в широкогорлом сосуде. Так как концентрация твердых частиц здесь гораздо выше, то для того чтобы обеспечить нужную частоту столкновений частиц, перемешивание можно осуществлять с меньшими затратами энергии. После перемешивания цилиндрический сосуд устанавливают вертикально и наблюдают за выделением из воды фракции оседающих твердых частиц. Продолжительность процесса оседания и содержание твердых частиц регистрируют и полученные данные наносят на график. Как и при испытании в широкогорлом сосуде, выполняют ряд анализов уже очищенной воды; тем не менее основная задача обычно заключается в том, чтобы обеспечить быстрое осаждение. После проверки действия коагулянтов и флокулянтов при различных дозировках и сравнения скоростей осаждения из них выбирают те химические вещества, которые обеспечивают наибольший эффект.[1-5]

## Обесцвечивание воды

Выбор эффективной программы обработки химическим веществом для обесцвечивания воды осуществляется в ходе испытаний в таких же широкогорлых сосудах, как и в случае удаления взвешенных твердых веществ, однако результаты этих испытаний имеют существенные различия. Флокулы, образующиеся в процессе коагуляции органического вещества, легко разрушаются, поэтому очень важно, чтобы при проведении испытаний в широкогорлых сосудах энергия, расходуемая на перемешивание, и сдвигающие усилия в процессе флокуляции были такими же, как на промышленных водоочистных установках.

Цветность воды, в большинстве случаев обусловлена присутствием смеси коллоидных органических соединений, являющихся продуктами распада высокомолекулярных веществ, выделяемых клетками живых организмов. По своим свойствам эти вещества сходны с полиэлектролитами, которые используются при очистке воды. В действительности, самые первые технологии очистки воды были основаны на использовании природных органических веществ, например, крахмала, в качестве диспергаторов и флокулянтов. Среди них - гуминовая кислота (полимер, содержащий фенольные группы), полисахариды (полимеры, подобные сахару и целлюлозе), полипептиды (белковые полимеры), а также лигнин и дубильные вещества (тоже имеющие отношение к целлюлозе). Почти все эти вещества являются анионными или неионными полимерами. Поэтому не удивительно, что для их коагуляции можно использовать катионные вещества, а необходимое количество коагулянта находится в прямой зависимости от цветности воды.

При проведении испытаний в широкогорлом сосуде в качестве коагулянта в первую очередь, как правило, выбирают квасцы. Если вводить квасцы в большем количестве, чем это требуется для коагуляции, то происходит формирование флокул из частиц, образовавшихся в процессе коагуляции. Пределы изменения величины рН очень небольшие, обычно примерно 4,8 - 5,5, а изменения величины рН приводят к дисперсии флокул и помутнению воды. В большинстве случаев вода природных источников, характеризующаяся какой-либо цветностью, является слабощелочной, а используемые для коагуляции квасцы, часто снижают природную щелочность, так что может потребоваться добавка щелочи для корректировки величины рН. После коагуляции и образования флокул под действием квасцов для повышения устойчивости флокул и ускорения их осаждения добавляют анионный полимер. Важным влияющим фактором является температура; в Канаде и в северных районах США обнаружено много природных источников с окрашенной водой, а выбранная технология обработки должна обеспечивать получение хороших результатов при температуре 32°F (0°С), когда вязкость значительно увеличивает сдвигающие усилия и препятствует осаждению, значительно усложняя процедуру испытаний в широкогорлых сосудах. Другим потенциальным осложняющим фактором обычно является необходимость корректировки величины рН очищенной воды, для того чтобы сделать ее менее агрессивной, чем вода, имеющая рН = 5,5. Вещество, которым обусловлена цветность воды, является как бы кислотно-основным индикатором (рН-индикатором), и повышение величины рН приводит к изменению цветности, что, в большинстве случаев не представляет собой серьезную проблему.

При обесцвечивании воды вместо квасцов частично можно использовать некоторые катионные полиэлектролиты, что позволит проводить обработку воды при более высоких значениях рН и не приведет к снижению щелочности за счет увеличения дозировки квасцов, которое потребовалось бы в противном случае. В Таблице 8.5 приведено сравнение результатов, полученных при применении обычной технологии обработки квасцами, и результатов, полученных при обработке квасцами в сочетании с полиамином.

Обработка сточных вод, имеющих определенный показатель цветности, например, сточных вод целлюлозно - бумажных заводов, иногда связана с большими трудностями, чем обработка воды из природных источников. Для того чтобы выбрать подходящие коагулянты, необходимы опыт и изобретательность; это - такая проблема водоочистки, для решения которой пока еще требуется творческий подход, а не научные знания. Примером может служить проведенный анализ сточных вод текстильной промышленности, показатель цветности которых не уменьшался после обработки квасцами с последующей корректировкой величины рН путем добавления щелочи; потребовалась дополнительная обработка алюминатом с последующей корректировкой величины рН путем добавления кислоты. Теоретическое объяснение этому было дано только после того, как исследователь методом проб и ошибок нашел правильное решение проблемы.

**3. ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ О ФЛОКУЛЯНТАХ (ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТАХ)**

Флокулянтами называют высокомолекулярные вещества (ВМВ), способствующие коагуляции и принимающие участие в процессе хлопьеобразования (флокуляции). Способность ВМВ флокулировать была открыта в начале ХХ века.

В 30-50-х годах флокуляция получила практическое применение во многих технологических процессах, связанных с отделением твердой фазы от жидкости: для отделения частиц угля и глины из шахтных вод, в технологии получения урановых руд, для осветления производственных стоков в цветной металлургии, в калийной, целлюлозно-бумажной промышленности, на цементных заводах, в пищевой промышленности и ряде других областей.

Высокомолекулярные флокулянты обычно делят на три группы: активная кремниевая кислота; синтетические органические полимеры (полиакриламид, полиоксиэтилен, полиакрилат, полиэтиленимин и др.); флокулянты на основе природных веществ (крахмал, эфиры целлюлозы, гуаровые смолы, хитозан и др.).

Синтетические высокомолекулярные флокулянты получили гораздо более широкое распространение, чем флокулянты природного происхождения, поскольку они более эффективны, селективны, обходятся дешевле, лучше хранятся.

Отличительным признаком полимеров, в частности, водорастворимых флокулянтов, является цепочечная, линейная или разветвленная структура макромолекул. Полимеры могут быть однородными (гомополимеры) и разнородными (сополимеры), количество звеньев-мономеров может составлять 250-70000, а общая длина молекулярной цепочки достигать 7,5х10 – 110х103 нм. Синтетические полимеры получают путем полимеризации или поликонденсации мономеров или полимераналогичных превращений уже имеющихся полимеров.

Макромолекулы флокулянтов могут находиться в воде в неионизированном состоянии или диссоциировать в той или иной степени на ионы. В соответствии с этим, различают неионогенные флокулянты и флокулянты-полиэлектролиты. К полиэлектролитам относятся полимеры, имеющие в молекуле группы с кислотными или основными свойствами: -СООН, -SO2OH, -PO(OH)2, -NH2, =NOH и др. При диссоциации полиэлектролитов образуется один сложный высокомолекулярный поливалентный ион и большое количество простых маловалентных ионов. По знаку заряда высокомолекулярного иона различают анионные и катионные полиэлектролиты.

Обработка питьевой воды с использованием высокомолекулярных реагентов стала активно использоваться в 1950-х годах в Соединенных Штатах Америки после внедрения в США в 1955 году промышленного производства акриламида и синтеза полиакриламида (ПАА) и его производных.

В настоящее время химия флокулянтов насчитывает большое число препаратов. Наиболее широкое применение для очистки питьевой воды получили синтетические флокулянты, которые в зависимости от функциональных групп, можно разделить на следующие химические классы**.**

**3.1 Классификация флокулянтов**

Термин «флокуляция» различные авторы трактуют по-разному. В одном случае под флокуляцией понимают процесс хлопьеобразования – взаимодействие высокомолекулярных веществ с частицами, находящимися в воде, с образованием агрегатов (хлопьев, комплексов), имеющих трехмерную структуру. Это определение, охватывая практически все случаи взаимодействия высокомолекулярных веществ с частицами, не раскрывает механизма процесса.

В другом случае под флокуляцией понимают процесс хлопьеобразования с помощью высокомолекулярных веществ, который в отличие от процесса коагуляции протекает без изменения электрических свойств частиц (двойного электрического слоя ионов).

Флокуляция получила практическое применение для отделения твердых частиц от жидкости в различных технологических процессах в 30-е годы. В настоящее время флокуляция широко используется в технологии очистки природных и сточных вод.

Флокулянты представляют собой растворимые в воде линейные полимеры, состоящие из большого числа групп, с длиной цепочки до 1 мкм. Молекулярная масса флокулянтов может достигать нескольких миллионов, степень полимеризации 500-5000 и более [2].

Обычно флокулянты применяют в дополнение к минеральным коагулянтам, так как они способствуют расширению оптимальных областей коагуляции (по рН и температуре), повышают плотность и прочность образующихся хлопьев, снижают расход коагулянтов, повышают надежность работы и пропускную способность очистных сооружений.

При растворении в сточных водах флокулянты могут находиться в неионизированном и ионизированном состоянии. Последние носят название растворимых полиэлектролитов. В зависимости от состава полярных групп флокулянты бывают:

- неионогенные — полимеры, содержащие неионогенные группы: —ОН, >СО (крахмал, оксиэтилцеллюлоза, поливиниловый спирт, полиакрилонитрил и др.);

- анионные — полимеры, содержащие анионные группы: — СООН, — S03Н, —0S03Н (активная кремниевая кислота, полиакрилат натрия, альгинат натрия, лигносульфонаты и др.);

- катионные — полимеры, содержащие катионные группы: —NН2, =NН (полиэтиленимин, сополимеры винилпиридина, ВА-2, ВА-102, ВА-212 и др.);

- амфотерные — полимеры, содержащие одновременно анионные и катионные группы: полиакриламид, белки и др [3].

При диссоциации полиэлектролитов образуется сложный высокомолекулярный поливалентный ион и простой маловалентный ион. Флокулянты анионного типа дают сложный полимерный органический или неорганический анион, а флокулянты катионного типа – сложный полимерный органический катион. Флокулянты амфотерного типа в зависимости от рН среды диссоциируют по кислотному или основному механизмам [2].

**3.2 Физико-химические основы процесса флокуляции**

Механизм действия флокулянтов основан на следующих явлениях: адсорбции молекул флокулянта на поверхности коллоидных частиц; ретикуляции (образование сетчатой структуры) молекул флокулянта; слипании коллоидных частиц за счет сил Ван-дер-Ваальса. При действии флокулянтов между коллоидными частицами образуются трехмерные структуры, способные к более быстрому и полному отделению жидкой фазы. Причиной возникновения таких структур является адсорбция макромолекул флокулянта на нескольких частицах с образованием между ними полимерных мостиков [4].

Процесс адсорбции протекает в две ступени: сначала каждая макромолекула прикрепляется несколькими сегментами к одной частице (первичная адсорбция), затем свободные сегменты закрепляются на поверхности других частиц, связывая их полимерными мостиками (вторичная адсорбция).

Возможны различные механизмы закрепления макромолекул флокулянтов на поверхности частиц. Неионогенные полиэлектролиты закрепляются на частицах с помощью полярных групп (чаще всего гидроксильных) благодаря образованию водородных связей между водородом гидроксила и кислородом, азотом и другими атомами, находящимися на поверхности частиц. Наличие водородных связей установлено экспериментально с помощью инфракрасной спектроскопии. Хотя энергия водородной связи значительно меньше энергии химической связи, большое количество гидроксильных групп способствует прочному закреплению молекул флокулянта.

Анионные флокулянты способны закрепляться на поверхности частиц не только с помощью водородных связей, но и благодаря химическому взаимодействию (хемосорбции) анионов с катионами, находящимися на поверхности частиц.

Катионные полиэлектролиты, помимо образования агрегатов по механизмам, аналогичным вышеизложенным, способствуют флокуляции благодаря нейтрализации отрицательного заряда частиц.

Многочисленные опыты показывают, что введение в воду, содержащую отрицательно заряженные частицы коллоидных примесей, анионных полиэлектролитов (например, полиакриламида) не приводит к хлопьеобразованию независимо от дозы флокулянта и условий флокуляции (рН, температуры и т.д.). Для успешной флокуляции необходимо предварительное снижение агрегативной устойчивости дисперсной системы путем коагуляции электролитами, гетерокоагуляции и т.п.

Катионные флокулянты способны снижать агрегативную устойчивость дисперсных систем и в ряде случаев могут обеспечить их коагуляцию без введения коагулянтов [2].

**Флокулянты, применяемые для очистки**

В настоящее время для очистки сточных вод применяется значительное число различных флокулянтов как неионогенных, так и полиэлектролитов. Много новых марок испытано и внедряется в промышленность.

При подборе наиболее приемлемого флокулянта следует учитывать природу частиц дисперсной фазы и свойства макромолекул флокулянта.

Флокулянты обычно подразделяют на три группы:

1) неорганические;

2) природные органические;

3) синтетические органические.

Неорганические флокулянты. Основным неорганическим высокомолекулярным флокулянтом является активная кремниевая кислота (АК). АК представляет собой частично структурированный коллоидный раствор (золь) диоксида кремния и отвечает общей формуле xSiO2\*yH2O.

АК не является промышленным продуктом, ее приготовляют на месте применения. Сырьем служит силикат натрия (жидкое стекло) и активирующий агент – минеральные кислоты, хлор, диоксид углерода или серы, сульфат или оксихлорид алюминия, алюминат натрия и др.

Флоккулирующая способность золей АК зависит преимущественно от образования в процессе их созревания агрегатов коллоидных размеров, представляющих собой цепеобразные, разветвленные структуры, способные взаимодействовать с коллоидными частицами и грубодисперсными взвесями гидроксидов алюминия, железа, магния и других металлов с образованием крупных, прочных и тяжелых хлопьев.

АК является анионным полиэлектролитом и отрицательный заряд макроиона АК облегчает адсорбционное и адгезионное взаимодействие АК с положительно заряженными частицами.

Природные органические флокулянты. К природным высокомолекулярным органическим флокулянтам относятся: крахмал, декстрин, эфиры целлюлозы, альгинат натрия и гуаровые смолы.

Растворимый в воде крахмал является смесью линейного полимера – амилозы и разветвленного полимера – амилопектина и относится к неионогенным флокулянтам. Флоккулирующая способность крахмала зависит от его молекулярной массы и содержания амилозы и амилопектина, которые определяются видом растения (например, картофель, кукуруза), из которого получен крахмал.

Декстрины получают кислотной обработкой крахмала при различных температурах, концентрациях кислоты и т.д. Получаемые анионные полиэлектролиты обладают значительной флоккулирующей способностью.

За рубежом выпускают флокулянты на основе крахмала: Виспрофлок 20, Виспрофлок 75, Флокгель, Азим и др.

Альгинат натрия – полиэлектролит анионного типа, получаемый из морских водорослей. Молекулярная масса 15-170 тыс. Применяют в Японии, Англии, США под названием: Велгум, Келкзоль, Келджин W.

Карбоксиметилцеллюлоза (КМЦ) – полиэлектролит анионного типа, получаемый путем обработки щелочной целлюлозы хлоруксусной кислотой. В воде растворяется со степенью этерификации более 40%. Молекулярная масса 40-110 тыс. За рубежом КМЦ выпускается под названиями: Флокулес, СМС.

Гуаровые смолы получают из семян бобовых растений. Флокулянты на основе гуаровых смол – неионогенные полимеры. Выпускаются за рубежом под названиями: Джагуар WP, MRL, Суперзоль.

Синтетические органические флокулянты. В настоящее время выпускается большое число неионогенных, анионных и катионных синтетических органических высокомолекулярных флокулянтов, которые постепенно вытесняют природные флокулянты.

Полиакриламид (ПАА) получил наиболее широкое распространение. ПАА получают обработкой акрилонитрила 85% раствором серной кислоты с последующей полимеризацией акриламида. Выпускаемый ПАА имеет молекулярную массу (1-6)\*106, хорошо растворяется в воде. Концентрированные растворы ПАА представляют собой гелеобразную массу; разбавленные водные растворы имеют значительную вязкость. ПАА в присутствии кислот и щелочей частично гидролизуется с образованием акриловой кислоты и ее солей.

Для очистки воды используют сополимеры акриламида и акрилатов: технический полиакриламид (часто называемый просто ПАА) – сополимер с содержанием акрилатов менее 10% и гидролизованный полиакриламид (ГПАА) – сополимер, содержащий более 10% акрилатов.

Технический ПАА благодаря наличию карбоксильных групп в молекуле является анионным полиэлектролитом, диссоциирующим в водных растворах. Токсичность ПАА очень велика.

ГПАА, являясь амфотерным полиэлектролитом, может диссоциировать в зависимости от рН среды по основному и кислотному механизмам. Применение ГПАА в некоторых случаях дает положительные результаты.

Полиакриламидные флокулянты получили широкое применение для очистки сточных вод химических и нефтехимических производств. ПАА успешно используется в процессах очистки сточных вод от эмульгированных частиц нефтепродуктов и смол, сточных вод производств полистирольных пластмасс, поливинилхлорида, сульфатной целлюлозы идр.

Полиэтиленимин – эффективный катионный флокулянт, хорошо растворимый в воде; молекулярная масса достигает 100 тыс. За рубежом флокулянты на основе полиэтиленимина выпускают под названием: Седипур-КА, Сепаран С-120 и др.

Натриевые соли полиакриловой и полиметакриловой кислот являются анионными полиэлектролитами, эффективными в области рН=3-7. Молекулярная масса этих флокулянтов может достигать нескольких миллионов [2].

**Cовременные коагулянты и флокулянты**

Органические коагулянты и флокулянты - синтетические полимеры (полиэлектролиты), используемые для механической очистки воды от взвешенных и коллоидных частиц.

Коагулянты - дестабилизируют коллоидную систему путем нейтрализации сил различной природы, обеспечивающих ее устойчивость.

Флокулянты - увеличивают размер хлопьев, образовавшихся в ходе коагуляции, и агломерация взвешенных частиц для их механического удаления.

Прежде коагуляция производилась с использованием неорганических коагулянтов, таких как сульфат алюминия и хлорид железа (до появления в 60-х годах синтетических органических полимеров). Вначале полимеры использовались как добавка к неорганическим коагулянтам для более интенсивного образования хлопьев. Сегодня эти полимеры применяются как основные коагулянты, полностью или частично заменяя неорганические.

Полимерные коагулянты оказались более экономичными в широком диапазоне процессов, включая осаждение, флотацию и фильтрацию. Для данных процессов полимерные коагулянты доказали свою способность стабильно обеспечивать качество очищенной воды, соответствующее установленным стандартам, при оптимальной надежности, эффективности и экономичности.

**Неионный полиэлектролит**

Эти флокулянты представляют собой акриламидные гомополимеры, получаемые путем полимеризации акриламидных мономеров. Плотность их заряда нулевая, т.е. они не имеют ни положительного, ни отрицательного электрического заряда. Они могут поставляться с молекулярной массой от 5 до 15 миллионов.

**Анионный полиэлектролит**

Эти флокулянты получаются путем сополимеризации мономеров акриламида и акрилата натрия в различных пропорциях. Пригодность каждого продукта из серии для флокуляции конкретной суспензии определяется количеством функциональных групп.

Они отрицательно заряжены с плотностью заряда от <1 до 50% и могут поставляться с молекулярной массой от 5 do 22 миллионов.

**Катионные полиэлектролиты**

Эти флокулянты получаются путем сополимеризации мономеров акриламида и метилхлорида ADAM триметиламмонийэтилакрилат хлорид).

Они положительно заряжены, имеют плотность заряда в диапазоне от >0 до <15% и поставляются с молекулярными массами от З до 15 миллионов.

**4. О РАСПРЕДЕЛЕНИИ НАНОЧАСТИЦ В ПОЛИМЕРНЫХ МАТРИЦАХ**

Нанотехнология - это технология, оперирующая величиной, порядка нанометра, т.е. одной миллиардной доли метра [1], это процесс получения и использования материалов, состоящих из наночастиц (наноматериалы, нанокристаллы, нанокомпозиты) [2]. Одним же из наиболее перспективных направлений нанотехнологии является разработка принципов получения полимерных нанокомпозитов [3]. Их создание базируется на фундаментальных исследованиях физико-химических процессов формирования материалов и эволюции их структуры, обеспечивающей широкий спектр функциональных свойств. В ряде работ убедительно показана эффективность использования в качестве модификаторов полимерной матрицы соединений различной химической природы, имеющих нанометровые размеры [4, 5]

Используя сверхчистый диоксид углерода, ученым удалось внедрить наночастицы в больших концентрациях, что привело к значительному улучшению свойств полимерных материалов, таких как модуль упругости и относительная деформация при сжатии [6].

Хорошо распределенные в полипропилене и поликарбонате частицы глины способствуют ориентированию или выравниванию полимерных цепочек, и, следовательно, замедляют процесс потери их ориентации. В результате, примеси из наночастиц заставляют полимерные цепочки вести себя как более длинные или более высокомолекулярные цепочки. Материал оказывается намного прочнее, чем можно было бы ожидать исходя из длины цепей [7].

Очень часто как наполнитель применяют углеродные нанотрубки (УНТ). Важно отметить, что при их добавлении в полимерную матрицу особое внимание следует обращать на ориентацию УНТ. Как правило, УНТ в композитах ориентированы случайным образом и в значительной степени переплетены, что в значительной мере влияет на свойства КМ.

Для диспергирования нанотрубок обычно используют ультразвуковую обработку в растворителях типа ацетона, однако она недостаточно эффективна - либо нанотрубки остаются спутанными, либо, при длительной обработке, они разламываются на короткие куски, что приводит к образованию дефектов. К тому же трудно сделать армированный композит, используя короткие нанотрубки. Более того, важно получать композиты с однонаправленными нанотрубками [8]. Для текстурирования нанотрубок предлагали различные методы, например, механическое вытягивание [10], ориентирование в магнитном поле [11] использование центрифугирования [12]. Но никто раньше не учитывал, что как на разделение, так и на текстурирование большое влияние должна оказывать вязкость матрицы [9]. Поэтому исследователи из University Sydney (Австралия), рассмотрев воздействие вязкости матрицы на микроструктуру композитов, предложили эффективный механический метод одновременного разделения и текстурирования длинных переплетенных нанотрубок в эпоксидной смоле [13]. Они приготовили композиты из эпоксидной смолы и многостенных нанотрубок (МСНТ), поместили их между двумя стальными дисками и подвергли постоянному сдвиговому усилию со скоростью 0.22с -1 (рис. 3).

Рис.1. Схема текстурирования нанотрубок в матрице в результате приложения сдвиговых усилий: а) направление ориентации УНТ; б) ожидаемая ориентация УНТ; в) вращение стального диска

Выяснено, что для эффективного текстурирования и разделения требуется определенная вязкость матрицы, которая может быть достигнута при добавлении нужного количества отвердителя. Как и ожидалось, характеристики композита с однонаправленными нанотрубками оказались лучше. Кроме того, обнаружено, что добавление УНТ снижает скорость образования поперечных связей в эпоксидной смоле [13].

**ЛИТЕРАТУРА:**

1. Гайнулина М.Р., Булавин А.В., Тюрина Т.Г. «Получение сополимеров малеинового ангидрида и стирола и использование их в качестве флокулянта». V Международная научная конференция студентов и аспирантов «Охрана окружающей среды и рациональное использование природных ресурсов». Т.1 – Донецк: ДонНТУ, ДонНУ, 2006.
2. Проскуряков В.А., Шмидт Л.И. Очистка сточных вод в химической промышленности. – Л.: Химия, 1977. – 464 с.
3. Яковлев С.В., Карелин Л.А. и др. Очистка производственных сточных вод: Учебное пособие для вузов / Под ред. С.В. Яковлева, 2-е изд., перераб. и доп.-М.: Стройиздат, 1985. – 335 с.
4. Родионов А.И. и др. Техника защиты окружающей среды: Учебное пособие для вузов. 2-е изд., перераб. и доп.-М.: Химия, 1989. – 512 с.
5. Золотухин И.В., Калинин Ю.Е., Стогней О.В. Новые направления физического материаловедения: Издательство Воронежского государственного университета, 2000.-360с.
6. Планкина С.М. Углеродные нанотрубки. Описание лабораторной работы по курсу "Материалы и методы нанотехнологии". Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского. Кафедра физики полупроводников и оптоэлектроники. Нижний Новгород, 2006.-12с.
7. Харрис, П. Углеродные нанотрубы и родственные структуры. Новые материалы XXI века. /П.Харрис - М.: Техносфера, 2003.-336 с.
8. Охлопкова А.А., Адрианова О.А., Попов С.Н. Модификация полимеров ультрадисперсными соединениями. – Якутск: ЯФ изд-ва Наука, 2003. – 224 с.
9. Булдык Е.П., Ревяко М.М. //Докл. НАН Беларуси.–1999. – 43, № 5.–С. 119
10. Чвалун С.Н. Полимерные нанокомпозиты //Журнал «Природа», № 7, 2000