

ФЛОКУЛЯЦИОННАЯ ОЧИСТКА МУТНЫХ ВОД С ПОМОЩЬЮ КАРБОКСИЛЬНО-АМИДНЫХ ВОДОРАСТВОРИМЫХ ПОЛИМЕРОВ

А.А. Асанов, Г.К. Матниязова

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

Поступила 06. 09. 2011 г.

Изучено действие нескольких водорастворимых полимеров в качестве флокулянтов в условиях очистки природных мутных вод и суспензий бентонита. Наиболее эффективным флокулянтом оказался полимер, содержащий карбоксильные и амидные группировки. Исследована связь между структурой полимеров и их эффективностью в процессах водоочистки.

Ключевые слова: водорастворимые полимеры, гидросуспензия бентонита, природная мутная вода, флокулянт, флокуляция.

Введение. Исследование флокуляции взвешенных частиц в мутных водах в присутствии водорастворимых полимеров (ВРП) имеет важное значение [1, 2]. Наиболее трудноосаждаемыми являются мелкие отрицательно заряженные глинистые частицы [3]. Известно, что для ускорения процесса разделения и осаждения различных частиц [4, 5] и обезвоживания осадков [6] используют ВРП, макромолекулы которых содержат гидрофильные функциональные группы [7]. Для этой цели часто применяют карбоксил- и амидсодержащие соединения, полученные путем полимеризации, сополимеризации акриловых мономеров либо продуктов их частичного гидролиза [8]. Однако подобные ВРП, содержащие в каждом звене только одну активную функциональную группу, не всегда удовлетворяют экологическим и производственным требованиям [9].

Цель данной работы – исследование процесса флокуляции взвешенных частиц под влиянием нового водорастворимого полимера (МКАА-5-Н), полученного путем сополимеризации малеиновой кислоты (МК) с акриламидом (АА) в водной среде при исходном значении рН указанных компонентов и оптимальном мольном соотношении мономерных звеньев (1:8).

Данный ВРП имеет молекулярную массу $1,56 \cdot 10^6$ [10] и большую плотность активных функциональных групп. В цепи макромолекулы наряду с акриламидным звеном, содержащим амидные функциональные

группы со слабым положительным зарядом, существует также звено малеиновой кислоты, в котором находятся способные к ионизации две карбоксильные группы. Последние могут увеличивать растворимость полимера в воде и обеспечивать устойчивость развернутого конформационного состояния макромолекул к воздействию внешних факторов (рН и ионная сила растворов). Это способствует усилению флокулирующего действия ВРП [11].

Методика эксперимента. Флокулирующее действие МКАА-5-Н сравнивали с известным водорастворимым полимерным флокулянтom – полиакриламидом (ПАА) [1] и продуктом частичного гидролиза – полиакрилонитрилом (ПАНГ) [12]. В качестве модельных вод выбраны гидросуспензия бентонита (ГСБ), а также природная мутная вода (ПМВ), имеющие высокую мутность и устойчивость. Процесс взаимодействия водорастворимых полимеров с ГСБ и ПМВ контролировали по изменению оптической плотности (A) осветленной воды, объему накопленного осадка (V) в зависимости от продолжительности отстаивания и концентрации ВРП, а также по удельной скорости фильтрации ($v_{уд}$).

Оптическую плотность измеряли на фотометре КФК-3 при длине волны 490 нм в кювете с толщиной слоя 1,07 см. Величину рН определяли на иономере ЭВ-74, объем осадка – в градуированном цилиндре с притертой пробкой, скорость фильтрования – на приборе, действующем по схеме Ребиндера.

Результаты и их обсуждение. Экспериментальные данные свидетельствуют, что в процессе осветления ГСБ и ПМВ при добавлении исследуемых ВРП степень мутности воды возрастает с увеличением продолжительности отстаивания (рис. 1) и количества добавленного ВРП (рис. 2). Наиболее интенсивное и глубокое осветление происходит в основном в течение 10 – 15 мин в присутствии оптимальных количеств ВРП, особенно в случае МКАА-5-Н. По-видимому, при низких концентрациях добавляемых ВРП для укрупнения мелких частиц ГСБ и ПМВ количества вводимого полимера оказывается недостаточно. Многие мелкие частицы остаются во взвешенном состоянии, оптическая плотность осветленной воды еще имеет достаточно высокое значение, а объем накопленного осадка незначителен (рис. 3). По мере роста дозы ВРП постепенно усиливается агрегирование за счет улучшения мостикообразующей способности макромолекул. Указанный процесс особенно интенсивно протекает при добавлении оптимальных количеств МКАА-5-Н. Причина этого, согласно [13], заключается в том, что в указанных условиях поверхность мелких частиц покрыта примерно наполовину, что способствует образованию прочно упакованных гидрофобизированных крупных и бесформенных флокул, которые быстро разделяются, однако плохо уплотняются в жидкой среде.

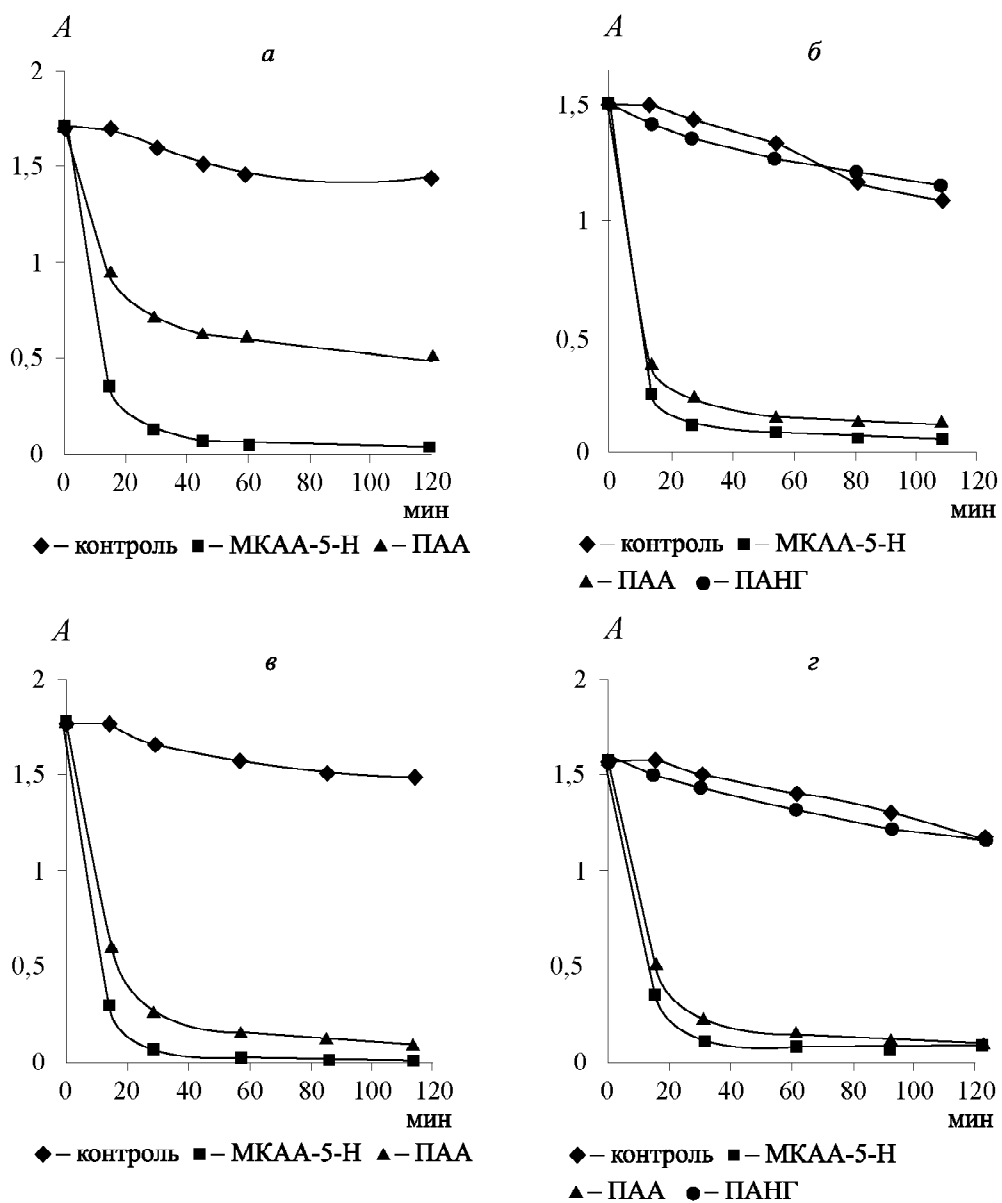


Рис. 1. Зависимость оптической плотности ПМВ (а, в) и ГСБ (б, г) от продолжительности отстаивания добавленного водорастворимого полимера при концентрации 1 (а, б) и 2,5 мг/дм³ (в, г).

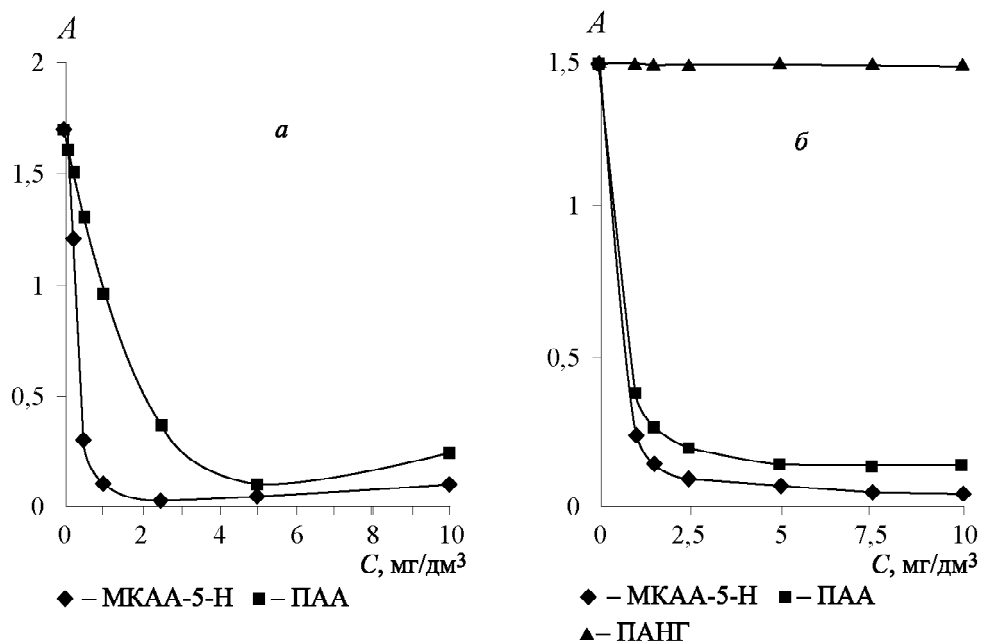


Рис. 2. Зависимость оптической плотности ПМВ (а) и ГСБ (б) от концентрации водорастворимого полимера через 15 мин после его добавления.

При дальнейшем росте концентрации ВРП скорость разделения фаз существенно не изменяется или несколько замедляется, что приводит к некоторому увеличению оптической плотности осветленного раствора и уменьшению объема накопленного осадка. Согласно данным [1] это связано с тем, что в присутствии больших количеств макромолекул имеет место уменьшение объема флокул, и одновременно протекает процесс частичной гидрофилизации поверхности флокул, происходящей из-за переориентации адсорбированной макромолекулы на поверхности частицы. Это приводит к затруднению отделения твердой фазы от жидкой среды. Кроме того, частичная гидрофилизация поверхности флокул усиливает скатывающие свойства флокул по отношению друг к другу, что способствует их уплотнению и замедлению скорости фильтрования [14].

Сравнение флокулирующего действия исследованных ВРП показало, что наиболее высокие агрегирующие и осветляющие способности проявляет водорастворимый полимер МКАА-5-Н, наименьшие – продукт частичного гидролиза ПАНГ. Водорастворимый полимер ПАА проявляет более высокую агрегирующую способность, чем ПАНГ, но эффективная флокуляция наблюдается при его высоких концентрациях по сравнению с МКАА-5-Н, а степень осветления в 2 – 2,5 раза ниже.

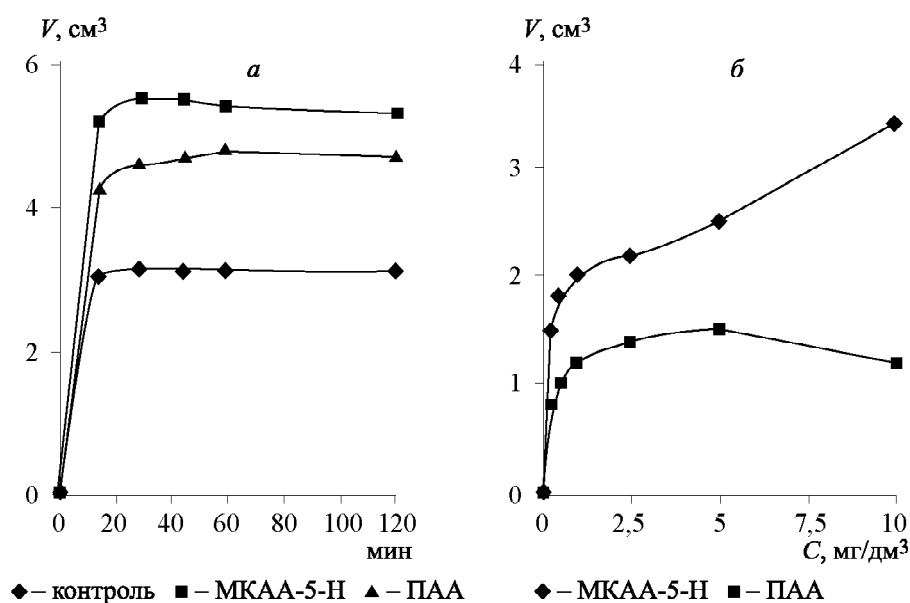


Рис. 3. Зависимость объема накопленного осадка природной мутной воды от продолжительности его отстаивания (при $C_{\text{ВРП}}=2,5 \text{ мг/дм}^3$) (а) и концентрации водорастворимого полимера через 15 мин после его добавления (б).

По-видимому, высокая флокулирующая способность МКАА-5-Н связана с большим количеством активных функциональных групп в цепи макромолекулы из-за наличия звена МК, содержащего две карбоксильные группы, отличающиеся диссоциирующей способностью. При этом обеспечивается устойчивое и выгодное конформационное состояние макромолекулы, положительно влияющее на процесс взаимодействия с частицами твердой фазы. Кроме того, наличие в качестве противоионов карбоксильных групп подвижных ионов водорода способствует сжатию диффузного слоя и облегчает закрепление макромолекул на поверхности и мостикообразование между частицами. Слабую флокулирующую способность ПАА можно объяснить его полифункциональностью, которая приводит к быстрому изменению конформационного состояния макромолекулы и уменьшению количества свободных активных групп, образующих связи между частицами твердой фазы. Относительно невысокое флокулирующее действие водорастворимого полимера ПАА по сравнению с МКАА-5-Н связано с меньшей плотностью и слабой диссо-

цирующей способностью карбоксильных групп в цепи, что не может обеспечить выгодное развернутое конформационное состояние макромолекулы. На это указывают относительно низкие значения степени осветления жидкой среды и объема накопленного осадка во всем исследованном интервале концентраций ПАА. Изменяется также удельная скорость фильтрования ГСБ и ПМВ (рис. 4).

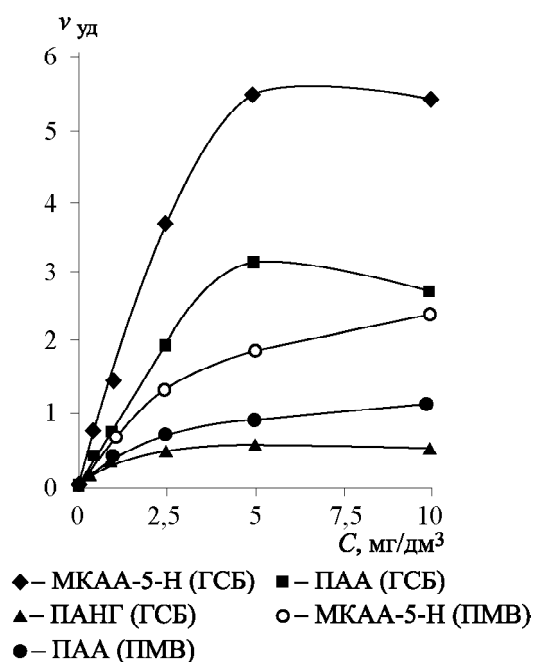


Рис. 4. Зависимость удельной скорости фильтрования очищенной воды (в условных единицах) от концентрации водорастворимого полимера.

Высокую скорость фильтрования при добавлении МКАА-5-Н можно объяснить образованием прочно упакованных гидрофобизированных (крупных и бесформенных) флокул, которые быстро разделяются, но плохо уплотняются в жидкой среде. Поэтому жидкость быстро проходит через слой накопленного осадка.

Различие в составе функциональных групп ВРП сказывается и на изменениях величин удельной электропроводности ($\Delta \chi_{уд}$) и ΔpH фильтратов (рис. 5). По мере роста концентраций ВРП в результате диссоциации функциональных групп, участвующих в ионообменном процессе, увеличиваются значения $\Delta \chi_{уд}$ и ΔpH .

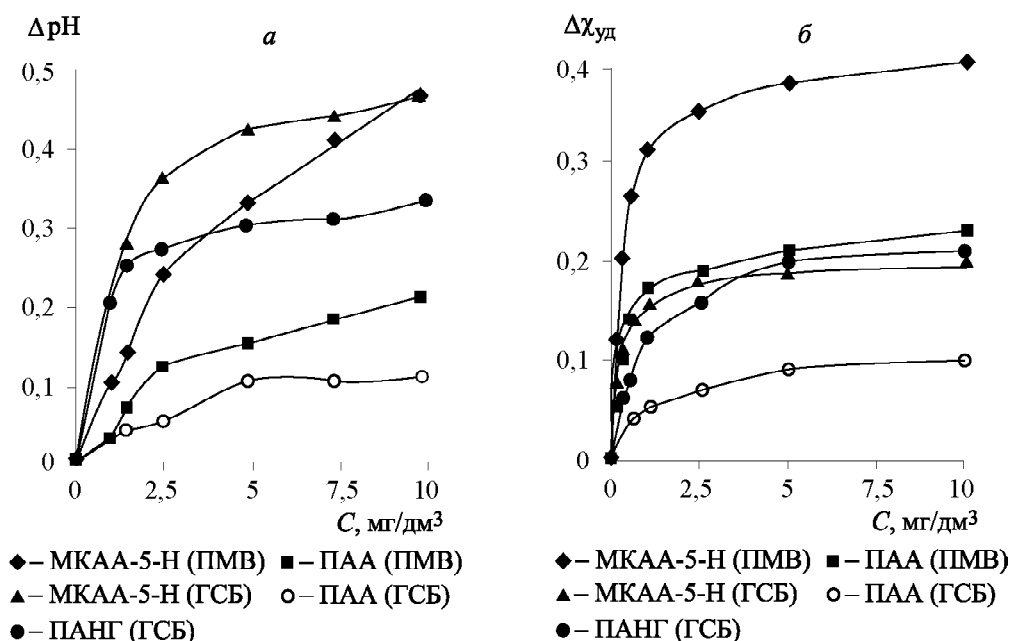


Рис. 5. Зависимость величин ΔpH (а) и удельной электропроводности фильтратов (б) (в условных единицах) от концентрации водорастворимых полимеров.

Наиболее глубокое осветление мутной воды происходит под воздействием водорастворимого полимера МКАА-5-Н. Изменение величины вязкости фильтратов свидетельствует о том, что в результате взаимодействия с частицами твердой фазы макромолекулы ВРП почти полностью адсорбируются на поверхности частицы и выпадают в осадок.

Выводы. Исследование изменения оптической плотности, объема накопленного осадка, скорости фильтрования и других характеристик фильтратов ГСБ и ПМВ показали, что интенсивность процесса флокуляции зависит не только от концентрации добавляемых ВРП, но и от содержания и диссоциирующей способности функциональных групп, расположенных вдоль цепи водорастворимого полимера. При этом изменяется конформационное состояние и взаимодействие макромолекулы с частицами твердой фазы. Наиболее эффективным флокулянт среди исследованных полимеров оказался МКАА-5-Н.

Резюме. Вивчена дія декількох водорозчинних полімерів як флокулянтів в умовах очищення природних каламутних вод і суспензій бентоніта. Найбільш ефективним флокулянт виявився полімер, що містить карбоксильні і амідні угруповання. Досліджений зв'язок між структурою полімерів і їх ефективністю в процесах водоочистки..

A.A. Asanov, G.K. Matniyazova

**INVESTIGATION OF CHANGES IN THE STABILITY OF
ARTIFICIAL AND NATURAL TURBID WATERS IN THE OF
PRESENCE CARBOXIDE-, AMIDE CONTAINING
WATER-SOLUBLE POLYMERS**

Summary

The flocculation activity of several water soluble polymers for purification of natural turbid waters and suspensions of bentonite has been studied. Carboxide amide containing polymer demonstrated the highest activity The relation between polymer structure and its effectiveness in the purification processes has been studied.

Список использованной литературы

- [1] *Вейцер Ю.И., Минц Д.М.* // Высокомолекулярные флокулянты в процессах очистки воды. – М.: Стройиздат, 1984. – С. 4 – 67.
- [2] *Запольский А.К., Баран А.А.* // Коагулянты и флокулянты в процессах очистки воды. – Л.: Химия, 1987. – С. 130 – 132.
- [3] *Ахмедов К.С., Асанов А.А.* Устойчивость и структурообразование в дисперсных системах. – Ташкент: Изд-во ФАН, 1976. – 36 с.
- [4] *Небера В.П.* // Флокуляция минеральных суспензий. – М.: Недра, 1983. – С. 5 – 7.
- [5] *La Mer V.K., Smellie R.H.* // J. Colloid. Sci. – 1956. – **11**, N6. – P.704.
- [6] *Багаев Ю.Г., Иванов Н.А., Иванова М.Г.* // Водоснабж. и сантехника. – 2009. – №3. – С.44 – 47.
- [7] *Охрименко Г.И., Николаев А.Ф.* // Водорастворимые полимеры. – Л.: Химия, 1979. – С. 61 – 65.
- [8] *Куренков В.Ф.* Полиакрилоамид. – М.: Химия, 1992. – 192 с.
- [9] *Клячко В.А., Апельцин И.Э.* // Очистка природных вод. – М.: Стройиздат, 1971. – С.105 – 107.
- [10] *Определение молекулярных весов водорастворимых полимеров методом светорассеяния // ДАН Узбек. ССР. – 1970. – №3. – С. 28 – 30.*
- [11] *Асанов А.А., Погорельский К.В., Ахмедов К.С.* // Узбек. хим. журн. – 1974. – №3. – С. 39 – 42.
- [12] *Заявка 14010 РК, МКИ С09К 17/00/А. Асанов, К.К. Шилибек, А.А. Асанов. – Оpubл. 16.02.2004, Бюл. №2.*
- [13] *La Mer V.K., Healy T.W.* // Rev. Pure and Appl. Chem. –1963. – **13**, N5. – P. 13.
- [14] *Ахмедов К.С., Арипов Э.А., Вирская Г.М.* Водорастворимые полимеры и их взаимодействие с дисперсными системами. – Ташкент: Изд-во ФАН, 1969. –14 с.