

УДК.667.633

В.К. Шелег, проф., д-р. техн. наук (БНТУ, г. Минск);
А.С. Ковчур, доц., канд. техн. наук (ВГТУ, г. Витебск);
С.М. Денисенко, магистр техн. наук, инженер-механик
(ООО «ТрейдСервисГрупп», г. Витебск)

ОЧИСТКА ПРОМЫШЛЕННЫХ СТОЧНЫХ ВОД ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТОМ СLP

Рациональная экология и решение экономических проблем XXI века тесно связаны. Как и в других местах, в Беларуси воздействие человека на природу расширяется с каждым годом. Сегодня главными экологическими проблемами нашей страны являются радиационное загрязнение 1/5 ее территории (а это свыше 7 000 км²), а также сточные воды и гальваношламы промышленных предприятий. В результате чернобыльской аварии наша страна была объявлена зоной экологического бедствия.

Решение этих проблем требует времени и немалых затрат. Если негативные последствия чернобыльской катастрофы, в основном, успешно решены, то ликвидация проблем, связанных с загрязнением биосферы ионами тяжелых металлов (хром, никель, медь, цинк, кадмий, молибден) только начинается и приобретает в последние года первостепенное значение.

Данный вид отходов является крупнотоннажным и составляет в России около 3 млн. тонн в год. Для успешного решения этой проблемы необходимы разработка и внедрение малоотходных технологий утилизации гальваноотходов. Ведь даже при наличии полигонов захоронение гальваношламов не является рациональным, поскольку они содержат дорогостоящие цветные металлы, относящиеся к исчерпаемым природным ресурсам.

Решение проблемы утилизации гальваношламов связано с социальным эффектом (улучшение среды обитания человека) и экономическим эффектом, поскольку отпадает необходимость затрат на строительство полигонов-могильников, опасных в экологическом отношении и обеспечивается существенная экономия цветных металлов, извлечение и переработка которых обеспечат немалую прибыль. В связи с этим, исследования по переработке отходов гальванического производства (ОГП), получению из них цветных металлов и их использованию является приоритетной научной и практической задачей.

Среди синтетических полимеров наибольшее распространение и применение получила группа полиакриламидных флокулянтов. Флокулирующая способность водорастворимых полимеров в дисперсных системах зависит от большего числа факторов, поэтому затруднена

оценка влияния отдельных факторов на флокулирующий эффект. В связи с этим возникает необходимость определения флокулирующей активности полиэлектролитов на модельных дисперсных системах, в качестве которых в работе [1] использовали каолин и охру. Оценка влияния отдельных характеристик системы флокулянт–дисперсия на флокуляцию проводилась при сохранении неизменными других характеристик. За меру флокулирующего эффекта принимали показатель флокуляции D_F :

$$D_F = \frac{V - V_0}{V_0}, \quad (1)$$

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

Чем больше значение параметра D_F , тем выше флокулирующий эффект полимерной добавки. Эффективность флокуляции зависит как от характеристик флокулянта – природа и концентрация полимера, молярная масса, химический состав и гидродинамические размеры макромолекул – так и от характеристик дисперсной системы: концентрация дисперсной фазы и состав дисперсионной среды.

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

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

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

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

На флокулирующую способность полиэлектролита влияет не только молекулярная масса, но и молекулярно-массовое распределение полимера. В смесях высоко- и низкомолекулярных фракций полиэлектролита флокулирующая способность определяется высокомолекулярной фракцией, особенно при малых добавках полимера. Эффективная флокуляция наблюдается при определенном соотношении в размерах частиц дисперсии и макромолекул, а при очень большом их различии флокуляция становится невозможной.

У сополимеров сильных кислот и оснований ионогенные группы ионизованы в широкой области рН, поэтому их флокулирующие

свойства мало зависят от pH. В полярных растворителях катионные и анионные полимеры по сравнению с неионогенными полимерами имеют большие гидродинамические размеры макромолекул и поэтому более эффективны как флокулянты.

Концентрация твердой фазы в промышленных дисперсиях может изменяться в широких пределах – от 0,002 до 50 %. В работе [1] на суспензиях охры и каолина показано, что с увеличением концентрации в присутствии флокулянта наблюдалось снижение скорости седиментации частиц. Ослабление флокулирующей способности флокулянта с ростом концентрации вызвано уменьшением размеров и числа агрегатов из макромолекул и связанных ими частиц дисперсной фазы вследствие уменьшения отношения C_n/C_d (при фиксированной концентрации полимера C_n). Большинство дисперсий являются многокомпонентными системами, которые содержат различные включения, в том числе низкомолекулярные электролиты и поверхностно-активные вещества. Эти включения способны влиять на устойчивость дисперсий, а также на конформационные и адсорбционные свойства макромолекул флокулянтов, что отражается на их флокулирующей активности. На суспензиях охры и каолина установлено снижение скорости седиментации частиц в присутствии гидролизованного полиакриламида с увеличением концентрации $NaCl$ по причине уменьшения гидродинамических размеров макромолекул полимера в результате увеличения степени экранирования карбоксилат-анионов противоионами натрия. Однако обнаруженный эффект отрицательного влияния низкомолекулярных электролитов на флокуляцию под действием полиэлектролита не является общим правилом для всех полимерсодержащих дисперсных систем [3]. При добавлении низкомолекулярных электролитов агрегативная устойчивость дисперсий может снижаться в результате нейтрализации зарядов.

Из водорастворимых полиэлектролитов практическое применение в качестве коагулянтов и флокулянтов нашли катионные полиэлектролиты, вследствие того, что большинство промышленных сточных вод содержат отрицательно заряженные частицы. Водорастворимые поликатиониты обладают максимальной обменной емкостью и вязкостью, что обусловлено наличием хлорметильных групп и высокой молекулярной массой [3, 4].

Учитывая, что промышленные воды в основном содержат отрицательно заряженные частицы, в дальнейшем все исследования проводились с использованием поликатионита – хлорида поливинилбензилтриметиламмония. Поликатионит CIP получен в лаборатории из

полистирола со средней молярной массой 86000. Пробы воды подвергались исследованию в день отбора. Влияние поликатионита *CIP* на качество очистки воды оценивалось по величине оптической плотности воды после добавления определённой концентрации полиэлектролита. Оптическая плотность воды измерялась с помощью фотоэлектроколориметра (*ФЭК*). Погрешность в определении оптической плотности не превышала 2 %. В результате эксперимента получены данные об изменении оптической плотности воды (качества воды) в зависимости от концентрации полиэлектролита и его молярной массы. Концентрация полиэлектролита изменялась в пределах от 0,04 % до 0,4 % весовых процентов, в расчёте на сухое вещество. Время отстаивания воды до измерения показателя оптической плотности составляло 2 часа (рисунок 1) [5,6]

Для сравнения проведено измерение оптической плотности на спектрофотометре. При определении оптической плотности воды двумя методами наблюдалось практически полное совпадение результатов в пределах погрешности определения (расхождение составило не более 2–3 %).

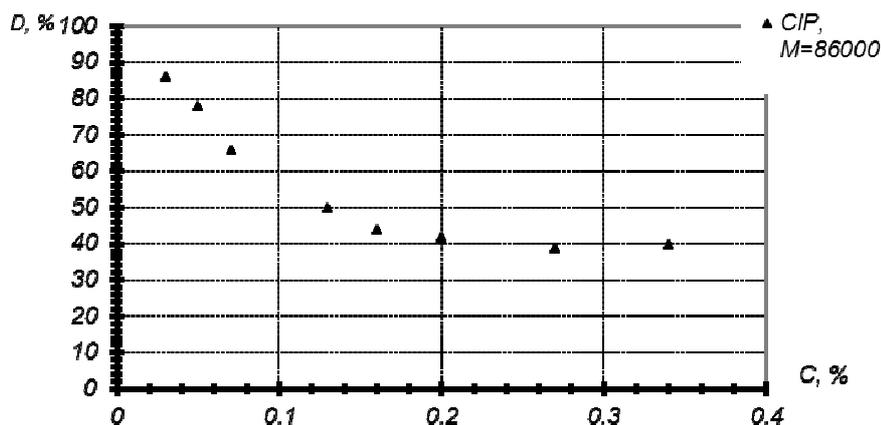
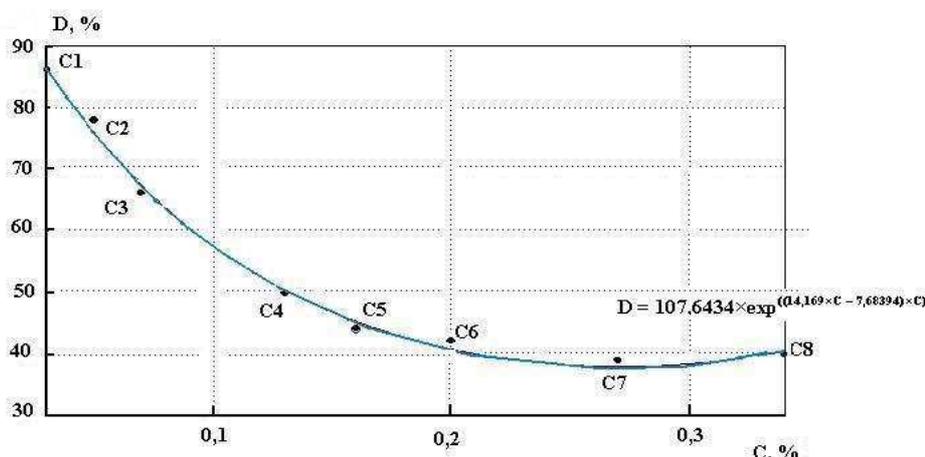


Рисунок 1 – Оптическая плотность промышленной воды при использовании полиэлектролита *CIP* различной молекулярной массы и концентрации

Аппроксимирующая функция, отражающая эту зависимость, имеет следующий вид (рисунок 2).

В результате анализа экспериментальных данных и полученного эмпирического уравнения регрессии зависимости величины оптической плотности промышленной воды при использовании полиэлектролита *CIP* различной молекулярной массы установлено, что увеличение молярной массы полиэлектролита повышает его флокулирующую способность. Это объясняется возможностью больших макромолекул адсорбировать большее количество частиц, содержащихся в дисперсии [7, 8, 9].



Полиэлектролит *CIP* с молекулярной массой $M = 86\ 000$

Рисунок 2 – Аппроксимирующие функции, отражающие зависимости величины оптической плотности промышленной воды от концентрации полиэлектролита *CIP* различной молекулярной массы

Дальнейшие исследования влияния концентрации полиэлектролита на качество очистки промышленной воды происходили для поликатионита молекулярной массой 86 000. Концентрация полиэлектролита изменялась в пределах от 0,04 % до 0,4 % весовых процентов, в расчете на сухое вещество. Время отстаивания воды до измерения показателя оптической плотности составляло также 2 часа.

Анализ полученных экспериментальных уравнений регрессии показал, что влияние концентрации полиэлектролита *CIP* на величину оптической плотности промышленной воды подчиняется также экспоненциальной закономерности.

Но, проводя дальнейший анализ, получаем, что в изменении величины оптической плотности промышленной воды наблюдается минимум, после достижения которого, при дальнейшем увеличении концентрации *CIP*, оптическая плотность промышленной воды также увеличивается. Это можно объяснить тем, что при увеличении концентрации полиэлектролита существенное значение приобретает ван-дерваальсово взаимодействие между макромолекулами. Такое взаимодействие превосходит кулоновское взаимодействие между одноимённо заряжёнными звеньями цепи, макромолекула приобретает клубкообразную форму, и эффективность полиэлектролита как флокулянта уменьшается. Это ещё раз подтверждает то, что конформация молекул полиэлектролитов в основном зависит от их концентрации.

Выводы. Наличие минимума в аппроксимирующей кривой позволяет сделать вывод о том, что существует такая концентрация полиэлектролита, при которой оптическая плотность промышленной во-

ды имеет наименьшее значение. При решении задачи установлено, что наиболее эффективная концентрация полиэлектролита *СІР* составляет 0,25 масс. %. При такой концентрации поликатионита образуются крупные хлопья, которые быстро выпадают в осадок. Сравнивая эффективность действия полиэлектролитов *NaP* и *СІР* установили, что преимущества полиэлектролита *СІР* по сравнению с полиакриламидом, заключаются в следующем:

- уменьшается расход минерального коагулянта (сульфат алюминия, сульфат железа);
- сокращается время отстаивания;
- снижается жесткость очищенной воды.

Оптимальное время отстаивания должно составлять 1,5–2 часа. С повышением мутности воды эффект действия полиэлектролитов увеличивается, т. к. усиливается процесс коагуляции, в результате которого крупные агрегаты при седиментации захватывают более мелкие, ускоряя процесс осветления. Степень осветления сточных вод при использовании *СІР* выше, чем у *NaP* или сульфата железа (II).

Флокулирующее действие *СІР* выше по сравнению с *NaP* по следующим причинам:

- поликатионит является монофункциональным и имеет основной характер;
- *СІР* способен диссоциировать в широком интервале рН среды;
- катионные водорастворимые полиэлектролиты обладают большой обменной емкостью и вязкостью, что обусловлено наличием хлорметильных групп;
- промышленные сточные воды в основном содержат отрицательно заряженные частицы.

ЛИТЕРАТУРА

1. Куренков, В.Ф. Полиакриламидные флокулянты / В.Ф. Куренков // Статьи Соросовского образовательного журнала в текстовом формате / Химия [Электронный ресурс]. – 1997. – Режим доступа: <http://www.pereplet.ru/obrazovanie/Stsoros/362.html>. – Дата доступа: 03.04.2005.

2. Новые экологически безопасные высокомолекулярные флокулянты – катионные полиэлектролиты / В. Н. Сюткин [и др.] // Химия растительного сырья. – 2000. – № 2. – С. 61-66.

3. Вейцер, Ю. И. Высокомолекулярные флокулянты в процессах очистки природных и сточных вод / Ю. И. Вейцер, Д. М. Минц. – Москва : Стройиздат, 1984. – 202 с.

4. Юхновский, И. Р. Статистическая теория классических

равновесных систем / И. Р. Юхновский, М. Ф. Головки. – Киев : Наукова думка, 1980. – 372 с.

5. Платонов, А. П. Исследование осмотических и ионообменных процессов в растворах полиэлектролитов / А. П. Платонов, С. Г. Ковчур. – Витебск : УО «ВГТУ», 2005. – 117 с.

6. Khokhlov, A. R. On the collapse of weakly charged polyelectrolytes // J. Phys. A: Math. Gen, 1980. – V. 13. – P. 979-987.

7. Прогнозирование процесса водоподготовки на теплоэлектроцентралях с использованием полиэлектролитов / А.С. Ковчур [и др.] // Вестник учреждения образования «Витебский государственный технологический университет». – 2008. – Выпуск 14. – С. 159–163.

8. Новые коагулянты и флокулянты в процессах водоподготовки / А.С. Ковчур [и др.] // Вестник Витебского государственного технологического университета. – 2012. – Выпуск 23. – С. 102–107.

9. Дорожные строительные и лакокрасочные материалы: монография / А.С. Ковчур [и др.]; УО «ВГТУ». – Витебск, 2012. – 100 с.

УДК 504.064.47:628.386

В.И. Чепрасова, асп.; О.С. Залыгина, доц., канд. техн. наук
(БГТУ, г. Минск)

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ВРЕМЕНИ СТАРЕНИЯ НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА ПИГМЕНТОВ, ПОЛУЧЕННЫХ ИЗ ОТРАБОТАННЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ ЦИНКОВАНИЯ

Пигменты – это окрашенные дисперсные вещества, нерастворимые в дисперсионных средах и способные образовывать с пленкообразующим веществом защитное, декоративное или защитно-декоративное покрытие. Несмотря на успешную разработку новых светостойких органических пигментов, неорганические пигменты составляют важную группу материалов, отвечающих современным требованиям. Объемы производства и применения пигментов белого цвета составляют 70-80% от объема всех выпускаемых пигментов [1]. В настоящее время среди таких пигментов широкое применение нашли цинковые белила, литопон, фосфат цинка, диоксид титана.

Природные неорганические пигменты получают механической переработкой (измельчением, отмучиванием) горных пород, содержащих окрашенные минералы. Однако по разнообразию и яркости цвета природные пигменты значительно уступают искусственным неорганическим пигментам, производимым путем химической переработки минерального сырья, которое характеризуется высокой стоимо-