

## **ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ИНТЕРПОЛИМЕРНЫХ РЕАКЦИЙ ДЛЯ ВЫДЕЛЕНИЯ ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТОВ ИЗ ОТРАБОТАННЫХ РАСТВОРОВ И СТОЧНЫХ ВОД**

В.Н. Марцунь, Л.А. Шибека  
(БГТУ, г. Минск)

Полиэлектролиты находят применение в процессах очистки сточных вод, сгущения и обезвоживания концентрированных суспензий, осадков сточных вод, производстве бумаги, картона, волокнистых плит и других материалов. Следствием этого является присутствие полиэлектролитов в сточных водах, что создает определенные проблемы с их очисткой. Одним из перспективных методов удаления полиэлектролитов из отработанных жидкостей и сточных вод является использование интерполимерных реакций (ИПР), приводящих к образованию нерастворимых стехиометричных (СПЭК) и нестехиометричных полиэлектролитных комплексов (НПЭК).

В работе использовался сильный катионный полиэлектролит – поли-N,N-диметил-N,N-диаллиламмонийхлорид (ПДМДААХ) производства ПО „Каустик“ (г. Стерлитамак) с молекулярной массой около 70000. Содержание четвертичных аммонийных групп в ПДМДААХ по результатам потенциометрического титрования составило 5,6 мг-экв/г.

Соли лигносульфоновых кислот являются отходом производства целлюлозы по сульфитному способу. В работе использовались лигносульфонаты технические жидкие (ЛСТ) марки «А» на натриевом основании (ЛС-Na). Общее содержание сульфо- и гидроксильных групп в лигносульфонатах по результатам потенциометрического титрования составило 1,36 мг-экв/г.

Особенностью этой пары полиэлектролитов является высокая степень ионизации функциональных групп в широком диапазоне рН, а для ЛС-Na – широкое молекулярно-массовое распределение (ММР) и гетерофункциональность.

В связи с широким молекулярным распределением лигносульфонатов (по литературным данным от нескольких тысяч до 200 000), использование для характеристики состава реакци-

онной смеси (Z) отношение условных грамм-эквивалентов полиэлектролитов по средней молекулярной массе, может привести к ошибочным выводам в части условий образования НПЭК, и стехиометричного состава реакционной смеси. Поэтому в работе выполнены исследования ИПР с участием как исходных ЛС-Na, так и отдельных фракций, характеризующихся более узким ММР. Характеристика отдельных фракций ЛС-Na представлена в таблице 1.

Таблица 1 – Характеристика лигносульфонатов

Образец ЛС-Na	Молекулярная масса		Массовая доля ЛС-Na в диапазоне молекулярных масс		
	средне-массовая	средне-нечисловая	свыше 60000	60000–8000	менее 8000
Нефракционированные ЛС-Na	14200	9800	39,7	23,5	36,7
I фракция ЛС-Na	35200	11400	63,8	17,5	18,7
II фракция ЛС-Na	20400	17500	55,5	27,0	17,5
III фракция ЛС-Na	10600	5200	16,0	25,9	58,1

Несмотря на прогнозируемую по молекулярной массе и содержанию функциональных групп полиэлектролитов, способных участвовать в образовании межмолекулярных связей, возможность, образование растворимых НПЭК, для нефракционированных лигносульфонатов не наблюдается. В ИПР в широком диапазоне соотношений исследуемых полиэлектролитов в реакционной смеси образуется НПЭК. Это обусловлено полидисперсностью и присутствием в ЛС-Na как высокомолекулярных, так и низкомолекулярных фракций. То есть часть лигносульфонатов по отношению к поли-N,N-диметил-N,N-диаллиламмонийхлориду выступает в роли лиофилизующего полиэлектролита, а часть – в роли блокирующего.

В тоже время для низкомолекулярной фракции ЛС-Na можно однозначно установить основные параметры ИПР. Таким образом, при интерпретации результатов исследования интерполимерной реакции с участием ЛС-Na необходимо учитывать различия в условных грамм-эквивалентах для отдельных фракций.

В большинстве исследований в области ИПР принимается, что при определенных условиях полиэлектролиты, участвующие

в реакции, практически полностью связываются в СПЭК. Однако для полимеров, характеризующихся широким ММР, когда в растворе одновременно присутствуют макромолекулы, которые отличаются как молекулярной массой, так и содержанием функциональных групп такое допущение будет некорректным. Для пар полиэлектролитов, один из компонентов которых характеризуется широким ММР, интерес представляет определение остаточного содержания полиэлектролитов, которые не участвуют в образовании ПЭК. Это особенно важно при определении возможностей использования ИПР для удаления полимеров из сточных вод.

По остаточному содержанию реагентов, не принявших участия в образовании ПЭК, можно для каждого полиэлектролита определить такой показатель как степень связывания. Степень связывания полиэлектролита рассчитывали как отношение разности между исходной и остаточной концентрациями реагента в реакционной смеси к исходной концентрации полиэлектролита. Определение остаточного содержания полиэлектролитов проводили для значения  $Z$  в диапазоне 0,13–1,00. При расчете  $Z$  использовали средний грамм-эквивалент ЛС-Na равный 646. Определение остаточного содержания и степени связывания производили как по ЛС-Na, так и по ПДМДААХ.

Установлено, что степень связывания, рассчитанная по остаточному содержанию ЛС-Na, имеет выраженный максимум. Можно предположить, что для ПЭК, образованных с участием высокомолекулярной фракции ЛС-Na, будет наблюдаться наибольшая степень связывания, поскольку, известно, что в кооперативном взаимодействии участвуют прежде всего макромолекулы с наибольшей степенью полимеризации. Однако, I фракция ЛС-Na характеризуется наименьшими значениями степени связывания, одной из причин этого могут быть стерические факторы, поскольку, известно, что с увеличением молекулярной массы лигносульфонатов возрастает степень разветвленности макромолекул. Исходя из этого, можно ожидать наибольшее значение степени связывания для ПЭК на основе III фракции ЛС-Na. Однако этого не наблюдается, что, вероятно, обусловлено меньшей степенью комплементарности низкомолекулярных ЛС-Na с

ПДМДААХ и отсутствием кооперативного взаимодействия между поли-*N,N*-диметил-*N,N*-диаллиламмонийхлоридом и молекулами ЛС-*Na* с низкой молекулярной массой.

Максимальные значения степени связывания в рассматриваемом диапазоне соотношений полиэлектролитов в реакционной смеси наблюдаются для II фракции ЛС-*Na*. Причем закономерности изменения степени связывания в зависимости от состава реакционной смеси для II фракции и нефракционированных лигносульфонатов практически идентичны. То, что максимум степени связывания не соответствует стехиометричному составу реакционной смеси, свидетельствует о неоднородности характеристик отдельных фракций лигносульфонатов и необходимости их учета. Как указывалось выше, исследуемые фракции лигносульфонатов значительно отличаются по условным грамм-эквивалентам, которые максимальны для низкомолекулярной и минимальны для высокомолекулярной фракции. Если учесть условные грамм-эквиваленты для каждой фракции, то изменится характер зависимостей степени связывания от  $Z$ .

Для низко- и высокомолекулярной фракций лигносульфонатов характерен определенный диапазон соотношений полиэлектролитов, при котором наблюдается максимальная степень связывания. Для высокомолекулярной фракции лигносульфонатов она соответствует стехиометричному соотношению реагентов, для низкомолекулярной фракции ЛС-*Na* – значению  $Z=0,5$ . Вероятно, это объясняется полидисперсностью низкомолекулярной фракции лигносульфонатов и присутствием в ней низкомолекулярных соединений (мономеров), не принимающих участие в кооперативном взаимодействии и не входящих в состав ПЭК.

Установлено, что для полиэлектролитного комплекса, соответствующего стехиометричному составу реакционной смеси ( $Z=1,00$ ), характерно преобладание среднемолекулярной, для  $Z=0,75$  – преобладание высокомолекулярной, а для  $Z=0,50$  – низкомолекулярной фракции ЛС-*Na*. Это объясняется особенностями надмолекулярной структуры и различием в содержании функциональных групп, способных участвовать в кооперативном взаимодействии для различных фракций лигносульфонатов.

Для всех фракций и нефракционированных ЛС-На не удается достичь 100 % степени связывания. Максимальная степень связывания составляет для нефракционированных лигносульфонатов 87 %, для I фракции ЛС-На – 80 %, для II фракции ЛС-На – 94 %, для III фракции ЛС-На – 78 %.

Степень связывания, рассчитанная по остаточному содержанию ПДМДААХ, также изменяется в широком диапазоне. Причем, для всех рассмотренных образцов ЛС-На высокие значения степени связывания по ПДМДААХ наблюдается для полиэлектролитных комплексов, образованных при  $Z > 0,6$ . Полученные результаты свидетельствуют о том, что при приближении соотношения полиэлектролитов к стехиометричному для всех образцов лигносульфонатов натрия степень связывания по ПДМДААХ приближается к максимальному значению.

Результаты определения степени связывания можно использовать при выводе оптимальных условий выделения полиэлектролитов из раствора (очистке сточных вод от ЛС-На и ПДМДААХ). Для прогнозирования степени очистки от исследуемых полиэлектролитов при осаждении их в виде полиэлектролитного комплекса необходимо учитывать не только среднее значение молекулярной массы, но и ММР. Наилучшие результаты могут быть получены при использовании достаточно однородных по молекулярной массе фракций лигносульфонатов. При этом для нефракционированных ЛС-На, исходя из полученных результатов, предельное значение степени очистки не превысит 90%, а для поли-N,N-диметил-N,N-диаллиламмонийхлорида можно обеспечить практически полное связывание лигносульфонатами в независимости от их молекулярной массы.

При очистке сточных вод от полиэлектролитов образуются осадки ПЭК, которые необходимо утилизировать. Поэтому в работе выполнены исследования свойств полиэлектролитных комплексов, в том числе и сорбционных. Установлено, что ПЭК, выделенный в виде осадка из раствора, характеризуется сорбционной емкостью по ионам меди – 1,5 ммоль-экв/г и никелю – 0,7 ммоль-экв/г. В свою очередь, ПЭК, с сорбированными ионами металлов может служить источником дозированного внесения элементов в почву.

## ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ ПОДСУШКИ ИЗБЫТОЧНОГО АКТИВНОГО ИЛА НА ЕГО СВОЙСТВА

А.В. Лихачева, О.А. Борисенкова, В.Н. Мардуль  
(БГТУ, г. Минск)

При проектировании новых и реконструкции уже существующих систем обращения с осадками сточных вод в первую очередь учитывают технологические параметры обработки осадки и факторы воздействия на окружающую среду (ОС).

При характеристике воздействия иловой площадки (ИП) на ОС возникают проблемы связанные, прежде всего с тем, что исследованиям данного объекта и процессам, протекающим на нем, уделялось очень мало внимания, поскольку до недавнего времени считалось, что это довольно безопасный объект.

Проблема анализа во многом связана с тем, что не ясно какие параметры и как необходимо контролировать, как учитывать временной фактор воздействия, поскольку ИП служит для циклического процесса подсушки избыточного активного ила (ИАИ), т.е. налив осадка осуществляется несколько раз. Влажность ИАИ при этом изменяется. Кроме того, увлажнение происходит при выпадении атмосферных осадков. В этом случае очень трудно определить насколько подсыхает осадок от одного увлажнения до другого, какая у него влажность непосредственно в момент измерения (т.к. ил подсыхает неравномерно по толщине слоя). В то же время, мало изучено как изменяются свойства ИАИ при его подсушке; отсутствуют данные о влиянии на свойства ИАИ стабилизирующих агентов (влияние на подвижность тяжелых металлов, на интенсивность выделения газообразных продуктов распада и пр.); что происходит со стабилизирующими агентами в течение длительного времени.

В связи с этим были проведены исследования, целью которых стало изучение влияния цикличности подсушки и увлажнения ИАИ, а также способа предварительной обработки на его свойства и на параметры подсушки на ИП.

Для этого была воспроизведена технология подсушки ИАИ на ИП с подробным разбором факторов, влияющих на процесс обезвоживания ила. В качестве объекта исследования выступал