

Представляет большой практический интерес и способ ввода флокулянта (табл. 2). Если вводит флокулянт в сырой рассол или содовый раствор, то скорость разделения суспензии намного больше, чем добав-

ление полимеров в известковое молоко или в реакцию коагуляции. Причем, качество осветления суспензии в 2–3 раза выше, что имеет большое практическое значение.

### Список использованной литературы

1. Агальцов А.М. Способ очистки рассола: А.с. №132616 СССР, Кл. 12 d, I<sub>01</sub> / А.М. Агальцов. – № 661692/23 – заяв. 4.04.60; опубл. 18.10.60, Бюл. № 20.
2. Агальцов А.М. Способ очистки рассола: А.с. №132617 СССР, Кл. 12 d, I<sub>01</sub> / А.М. Агальцов. – № 666538/23 – заяв. 13.05.60; опубл. 18.10.60, Бюл. № 20.
3. Способ интенсификации процесса очистки рассола для электролиза хлористого натрия: А.с. №138223 СССР, Кл. 12 d, I<sub>01</sub> / А.М. Агальцов. – № 676467/23 – заяв. 15.08.61; опубл. 12.05.61, Бюл. № 10.
4. Вейцер Ю.И. Высокомолекулярные флокулянты в процессах очистки природных и сточных вод / Ю.И. Вейцер, Д.М. Минц. — М.: Стройиздат, 1984. — 201 с.
5. Шокин И.Н. Производство кальцинированной соды и очищенного бикарбоната натрия / И.Н. Шокин, С.А. Крашенинников. — М.: Высшая школа, 1972. — 336 с.
6. С.С. Шрайбман, А.А. Фурман, И.Г. Сыркина // Вестник технической и экономической информации: НИИТЭХИМ. – 1960. — № 10. — С. 22–24.
7. Савицька М.М. Нові коагулянти для прискорення очистки розсолів у содовому виробництві / М.М. Савицька, Ю.Д. Холодова, А.І. Посторонко и др. // Хімічна промисловість. — 1963. — № 3. — С. 32–35.
8. Посторонко А.И. Влияние полиэлектролитов на разделение суспензии при очистке природных рассолов / А.И. Посторонко, В.В. Попов, А.Т. Лебедев и др. // Наукові праці ДонНТУ. Серія: Хімія і хімічна технологія. — 2003. — Випуск 61. — С. 58–61.

Надійшла до редколегії 06.09.2011

© Посторонко А.И., Марченко И.Л., 2012

УДК 541.64:544.77.052.22

**Ю. В. Агаркова, А. В. Булавин (ДонНТУ), Т. Г. Тюрина, В. В. Зайцева (ИнФОУ НАНУ)**

### ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД С ПОМОЩЬЮ СОПОЛИМЕРОВ МАЛЕИНОВОГО АНГИДРИДА

*Проведено сравнительное изучение очистки воды (модельная смесь с каолином) от взвешенных частиц с использованием сополимера стирола с малеиновым ангидридом (стиромалея) и его этерифицированного бутиловым спиртом аналога, активной кремниевой кислоты, полиакриламида и полидиаллилдиметиламмоний хлорида в качестве флокулянтов. Лучшие и близкие показатели осветления получены за счет добавок полиакриламида и стиромалея. Обнаружено, что стиромаль может также эффективно связывать бихромат-ионы при pH 2-7.*

**Ключевые слова:** очистка сточных вод, дисперсные примеси, сополимер стирола с малеиновым ангидридом, полимерные флокулянты, связывание хроматов.

*Проведено порівняльне вивчення очищення води (модельна суміш з каоліном) від зв'язаних частинок з використанням кополімера стиролу з малеїновим ангідридом (стиромалея) і його етерифікованого бутиловим спиртом аналогу, активної кремнієвої кислоти, поліакриламід та полідіаліл-диметиламоній хлориду у якості флокулянтів. Найкращі і близькі показники освітління отримані при введенні поліакриламід та стиромалея. Виявлено, що стиромаль може також ефективно зв'язувати біхромат-іони при pH 2-7.*

**Ключові слова:** очищення стічної води, дисперсні домішки, кополімер стиролу з малеїновим ангідридом, полімерні флокулянти, зв'язування хроматів.

Потребление водных ресурсов постоянно возрастает, в связи с чем возникает потребность в очистке как природных, так и сбрасываемых в водоемы сточных вод. Все это вызывает необходимость усовершенствования технологии очистки воды, которая существенным образом зависит от интенсификации реагентной и, в частности, флокуляционной ее обработки [1].

Для регулирования стойкости дисперсных систем в последнее время все шире применяются разнообразные водорастворимые полимеры, очень малые добавки которых могут радикально изменить стабильность дисперсий [1–5]. Эти реагенты используются при очистке природных и промышленных сточных вод от дисперсных примесей, концентрировании и обезвоживании суспензий, для улучшения фильтрационных характеристик осадков и структуры грунтов и т.п. [2–5]. Присутствие в воде многозарядных ионов ( $\text{Ca}^{+2}$ ,  $\text{Cr}^{+3}$ ,  $\text{Cr}^{+6}$ ), которые взаимодействуют с анионами полиэлектролитов с образованием нейтральных комплексов, делает возможным протекание процесса флокуляции, наряду с мостикообразованием, по механизму гетерокоагуляции частиц первичных структур с нейтральными комплексами, что способствует эффективности флокулянтов анионной природы при удалении отрицательно заряженных частицы дисперсии [2, 4]. В то же время ионы тяжелых металлов характеризуются специфическими токсичными свойствами и являются загрязнителями с кумулятивным действием [6], что заставляет постоянно искать новые способы их выделения из сточных вод.

Несмотря на наличие промышленно выпускаемых полимерных флокулянтов, потребность комплексной очистки сточных вод от взвешенных частиц и примесей солей тяжелых металлов делает необходимым поиск новых реагентов. Весьма перспективными для этого представля-

ются сополимеры малеинового ангидрида, которые способны связывать катионы металлов и коагулировать дисперсные примеси, как было показано нами ранее [7].

Целью данной работы является исследование возможности использования стиромалея и его этерифицированного бутиловым спиртом аналога в качестве флокулянтов, а также для удаления из воды ионов тяжелых металлов.

В работе была проведена оценка флокулирующей способности полимеров разного типа. Активная кремниевая кислота (АК) была выбрана как наиболее распространенный неорганический флокулянт. Кроме того, было изучено влияние добавок анионного флокулянта полиакриламида (ПАА) — одного из самых известных и часто используемых синтетических полимеров этого типа [2, 5], катионного реагента FLOBEADS DP/DB 45 PWG (полидиаллилдиметиламмоний хлорид) и синтезированного нами сополимера стирола с малеиновым ангидридом (Ст-МА), полученного согласно [7] (в диоксане,  $80^\circ\text{C}$ , АИБН,  $[\eta] = 0,213 \text{ дм}^3/\text{г}$  в ацетоне), а также продукта его этерификации бутиловым спиртом (Ст-МА-Э) [7].

В исследованиях использовалась модель воды, загрязненной взвешенными веществами, которую получали при интенсивном перемешивании на протяжении 20 мин смеси 0,1000 г каолина с 3  $\text{дм}^3$  дистиллированной воды. Оптическая плотность модельной смеси составляла от 0,150 до 0,190, что соответствует концентрации взвешенных веществ  $750 \div 900 \text{ мг}/\text{дм}^3$ . Для каждой серии опытов использовалась свежеприготовленная суспензия глины и проводился эксперимент по природному осветлению воды. В качестве коагулянта использовали  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  при постоянной концентрации 3,125  $\text{мг}/\text{дм}^3$ .

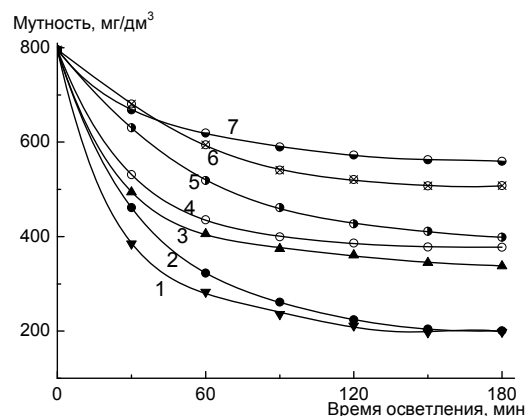
Растворы флокулянтов готовили следующим образом. Рабочий раствор АК получали разбавлением

до содержания  $1 \text{ мг/см}^3 \text{ SiO}_2$ , в качестве активатора использовалась 20% серная кислота. Навеску сухого ПАА массой  $2,0000 \text{ г}$  заливали  $20 \text{ см}^3$  воды для набухания и оставляли на сутки, после чего к набухшему полимеру добавляли еще  $178 \text{ см}^3$  дистиллированной воды для получения 1%-ного ( $10 \text{ г/дм}^3$ ) раствора. Растворение проводили при постоянном перемешивании. Навеску флокулянта FLOBEADS DP/DB 45 PWG массой  $2,5000 \text{ г}$  растворяли в  $250 \text{ см}^3$  дистиллированной воды (рекомендованная рабочая концентрация  $10 \text{ г/дм}^3$ ). Сополимер Ст-МА переводили в солевую форму, выдерживая  $1,0200 \text{ г}$  в  $250 \text{ см}^3$  0,16%-ного раствора NaOH в течение двух суток, до получения раствора с концентрацией  $4,5 \text{ г/дм}^3$ , аналогичным образом готовили раствор Ст-МА-Э.

Мутность воды определяли фотоколориметрически. Предварительно получали калибровочную зависимость оптической плотности от концентрации взвеси в воде, для чего измеряли оптическую плотность взвесей, полученных разбавлением стандартного раствора, относительно дистиллированной воды с помощью фотоэлектроколориметра КФК 2МП (540 нм, кювета 5 см) [8, 9].  $1 \text{ дм}^3$  стандартного раствора каолина содержал  $1 \text{ мг}$  взвеси в  $1 \text{ см}^3$  и был стабилизирован  $200 \text{ см}^3$  0,1% раствора гексаметафосфата натрия.

Введение АК в количестве  $2,5\text{--}15 \text{ мг/дм}^3$  за период 90 мин не обеспечило эффект осветления взвесей. Поэтому далее рассматривалось только действие синтетических полимерных флокулянтов. Прежде всего, в условиях данного эксперимента мы изучили осветляющие свойства ПАА, как стандартного эффективного реагента. При совместном использовании с коагулянтом наилучшие результаты по осветлению воды ( $138 \text{ мг/дм}^3$ ) были достигнуты при максимальной дозе ПАА  $1,0 \text{ мг/дм}^3$ , но по-

сле 180 мин отстаивания. За 30 и 60 мин показатели оптической плотности были практически одинаковы для всех доз ПАА и составили около 400 и  $300 \text{ мг/дм}^3$  соответственно. При введении ПАА коагулянта найдено, что вполне удовлетворительные результаты дает добавка  $0,2 \text{ мг/дм}^3$  ПАА: после 180 мин отстаивания мутность составила  $196 \text{ мг/дм}^3$ . Это несколько хуже результата осветления при введении системы ПАА- $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  с дозой ПАА  $1,0 \text{ мг/дм}^3$ , однако лучше, чем при добавке  $0,8 \text{ мг/дм}^3$  ПАА (с  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ ). Сополимер малеинового ангидрида и стирола (Ст-МА) также можно считать анионным флокулянтом. Дозы для исследования его флокулирующих свойств подбирались по аналогии с ПАА. Осветление модельных взвесей без использования коагулянта показало, что мутность воды снижается только при дозе Ст-МА  $0,2 \text{ мг/дм}^3$ , причем действие этого сополимера лишь немногим слабее, чем ПАА (рис. 1, кривые 2 и 1).



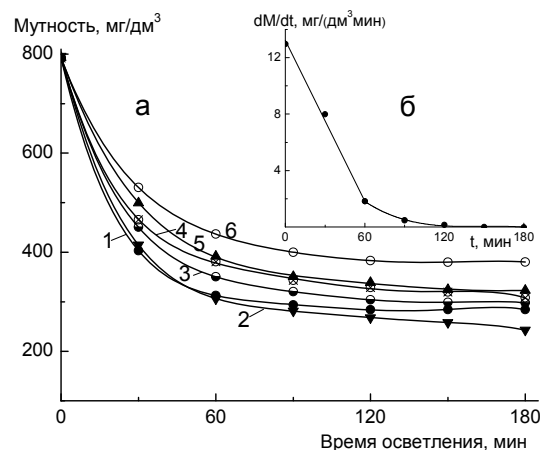
**Рис. 1.** Изменение мутности воды без коагулянта при использовании флокулянта ПАА (1); Ст-МА (2, 5-7); FLOBEADS DP/DB 45 PWG (3) и в отсутствие флокулянта (4). Доза флокулянта – 0,2 (1-3); 0,4 (5); 0,6 (7) и 1,0  $\text{мг/дм}^3$  (6)

При увеличении дозы Ст-МА осветление ухудшается по сравнению с «холостым» опытом, что может быть связано со стабилизацией взвешенных частиц при добавление полимера, макромолекулы которого

имеют одинаковый с коллоидными частицами взвеси отрицательный заряд. Если осветление воды проводили с использованием коагулянта  $A1_2(SO_4)_3$  и Ст-МА в качестве флокулянта, то в этом случае качество осветления в целом лучше. Максимальный эффект, как и ранее, достигается при введении  $0,2 \text{ мг/дм}^3$  сополимера Ст-МА (рис. 2, кривая 1), а с дозой  $(0,4 \div 1,0) \text{ мг/дм}^3$  эффективность осветления увеличивается в  $(1,5 \div 2,0)$  раз по сравнению с опытом без коагулянта (рис. 2, кривые 3, 4). Такие результаты типичны для анионных флокулянтов в целом. Однако при использовании Ст-МА-Э остаточная мутность воды в процессе осветления была на уровне "холостой" пробы. Возможно, наличие гидрофобных боковых цепей в макромолекуле Ст-МА-Э приводит к его стабилизирующему действию на взвесь.

Катионные флокулянты, к которым относится FLOBEADS DP/DB 45 PWG (полидиаллилдиметиламмоний хлорид), способны снижать агрегативную стойкость дисперсных систем и могут обеспечить осветление без дополнительного введения коагулянта [1, 2]. В проведенных нами опытах наилучшие результаты были получены при дозе FLOBEADS DP/DB 45 PWG  $0,2 \text{ мг/дм}^3$ , причем мутность воды после осветления с использованием коагулянта и без него оставалась на одном уровне (рис.2, кривая 5 и рис.1, кривая 3), что указывает на возможность использования FLOBEADS DP/DB 45 PWG без предыдущего коагулирования. При увеличении дозы Ст-МА осветление ухудшается по сравнению с «холостым» опытом, что может быть связано со стабилизацией взвешенных частиц при добавлении полимера, макромолекулы которого имеют одинаковый с коллоидными частицами взвеси отрицательный заряд. Если осветление воды проводили с использованием коагулянта  $A1_2(SO_4)_3$  и Ст-МА в качестве флокулянта, то в

этом случае качество осветления в целом лучше. Максимальный эффект, как и ранее, достигается при введении  $0,2 \text{ мг/дм}^3$  сополимера Ст-МА (рис. 2, кривая 1), а с дозой  $(0,4 \div 1,0) \text{ мг/дм}^3$  эффективность осветления увеличивается в  $(1,5 \div 2,0)$  раз по сравнению с опытом без коагулянта (рис. 2, кривые 3, 4).



**Рис. 2.** Изменение мутности воды (а) и скорости осветления ( $dM/dt$ , б) в присутствии  $3,125 \text{ мг/дм}^3$  коагулянта  $A1_2(SO_4)_3$  и использовании в качестве флокулянта Ст-МА (1, 3, 4, б); ПАА (2); FLOBEADS DP/DB 45 PWG (5) и без флокулянта (6). Доза флокулянта –  $0,2$  (1, 2, 5, б);  $0,6$  (3) и  $1,0 \text{ мг/дм}^3$  (5)

Такие результаты типичны для анионных флокулянтов в целом. Однако при использовании Ст-МА-Э остаточная мутность воды в процессе осветления была на уровне «холостой» пробы. Возможно, наличие гидрофобных боковых цепей в макромолекуле Ст-МА-Э приводит к его стабилизирующему действию на взвесь.

Катионные флокулянты, к которым относится FLOBEADS DP/DB 45 PWG (полидиаллилдиметиламмоний хлорид), способны снижать агрегативную стойкость дисперсных систем и могут обеспечить осветление без дополнительного введения коагулянта [1, 2]. В проведенных нами опытах наилучшие результаты были получены при дозе FLOBEADS DP/DB 45 PWG  $0,2 \text{ мг/дм}^3$ , причем мутность воды после осветления с использованием коагулянта и без него оставалась

лась на одном уровне (рис.2, кривая 5 и рис.1, кривая 3), что указывает на возможность использования FLOBEADS DP/DB 45 PWG без предыдущего коагулирования.

Анализ полученных зависимостей (рис. 1, 2) показывает, что оптимальной дозой флокулянтов для выбранных условий проведения процесса осветления является  $0,2 \text{ мг/дм}^3$ . При сравнении результатов изменения мутности, полученных в присутствии этого количества трех изученных полимеров можно сделать вывод об одинаковом эффекте осветления при использовании сополимера Ст-Ма и ПАА (рис. 2, кривые 1 и 2) и существенно меньшей эффективности взятого здесь катионного флокулянта (рис. 2, кривая 3).

Для количественной оценки эффективности флокуляции в рамках программы Origin нами была рассчитана скорость процесса оседания частиц ( $dM/dt$ ) путем дифференцирования полученных значений мутности  $M$ , т.е. остаточной концентрации взвешенных примесей, по времени осветления  $t$ . Как оказалось, величина  $dM/dt$  максимальна в начале

осветления и линейно уменьшается с увеличением продолжительности процесса в течение 60 мин, а затем быстро снижается до 0, и мутность системы по достижении 120 мин остается практически неизменной. Пример такой зависимости для флокуляции с добавкой  $0,2 \text{ мг/дм}^3$  Ст-МА и  $3,125 \text{ мг/дм}^3 \text{ Al}_2(\text{SO}_4)_3$  приведен на рис. 2б. В присутствии других флокулянтов и без них кривые « $dM/dt - t$ » имеют аналогичный вид. Полученные значения скорости оседания взвешенных частиц для всех систем представлены в табл. 1. Как видим, наилучшие и примерно равные величины  $dM/dt$  в момент времени 30 мин были получены при применении таких флокулянтов, как ПАА и Ст-МА, причем для сополимера Ст-МА лучший результат получен при введении в исследуемую воду коагулянта. Такой же вывод следует из сопоставления данных наклона линейного участка зависимостей « $dM/dt - t$ ». Таким образом, стиромаль является эффективным флокулянтном для очистки воды от дисперсных примесей.

**Таблица 1.** Скорость оседания коллоидных частиц под действием добавки  $0,2 \text{ мг/дм}^3$  полимеров разного типа

Тип флокулянта	Скорость осветления ( $dM/dt$ , за 30 мин), $\text{мг}/(\text{дм}^3 \cdot \text{мин})$		Наклон зависимости « $dM/dt - t$ » (0–60 мин)	
	без коагулянта	с $3,125 \text{ мг/дм}^3 \text{ Al}_2(\text{SO}_4)_3$	без коагулянта	с $3,125 \text{ мг/дм}^3 \text{ Al}_2(\text{SO}_4)_3$
ПАА	13,7	12,7	0,19	0,18
Ст-МА	11,1	13,0	0,13	0,19
FLOBEADS DP/DB 45 PWG	10,0	9,8	0,13	0,12
без флокулянта	8,8	8,7	0,11	0,11

Сополимер Ст-МА был опробован также в качестве адсорбента ионов  $\text{Cr}^{+6}$ . Содержание ионов хрома (+6) определяли колориметрическим методом [8, 9] по образованию фиолетового окрашивания в присутствии дифенилкарбазида, используя калибровочный график зависимости оптической плотности раствора от концентрации иона дихромата. Для его по-

строения готовили серию растворов дихромата калия. Навеску  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$   $0,7071 \text{ г}$  растворяли в мерной колбе емкостью  $250 \text{ см}^3$ , получая содержание ионов  $\text{Cr}^{+6}$   $1 \text{ мг/см}^3$ , а затем добавляли до  $0,002 \text{ мг/см}^3$  (рабочий раствор). Внося от 1 до  $50 \text{ см}^3$  этого раствора в мерные колбы емкостью  $100 \text{ см}^3$ , получали растворы с концентрацией  $[\text{Cr}^{+6}]$  от  $0,8 \cdot 10^{-6}$  до  $4 \cdot 10^{-5} \text{ мг/см}^3$ .

В них также добавляли по 3 см<sup>3</sup> серной кислоты (1:3) и 0,5 см<sup>3</sup> раствора дифенилкарбазида. Через 10 минут на КФК 2МП в кюветах толщиной 5 мм определяли оптическую плотность растворов при 540 нм, которая составляла от 0,039 до 0,170.

Для изучения добавок сополимера Ст-МА добавляли 1 см<sup>3</sup> его раствора к тем, что готовились из рабочего раствора аналогично калибровочным. После перемешивания и выдержки в течении 30 мин определяли оптическую плотность и рассчитывали остаточную концентрацию Cr<sup>+6</sup> в растворе, а также степень снижения концентрации по формуле (1)

$$n = \frac{C_{\text{исх}} - C_{\text{ост}}}{C_{\text{исх}}} \cdot 100\%, \quad (1)$$

где C<sub>исх</sub>, C<sub>ост</sub> — исходная и остаточная концентрация Cr<sup>+6</sup> в исследуемой воде соответственно, мг/дм<sup>3</sup>.

Оказалось, что при постоянной добавке Ст-МА, равной 0,45 мг/дм<sup>3</sup>, и изменении pH среды в диапазоне 2–7 оптическая плотность раствора составляет 0,288–0,094, что соответствует остаточной концентрации Cr<sup>+6</sup> 0,081–0,027 мг/дм<sup>3</sup>, тогда как C<sub>исх</sub> =

100 мг/дм<sup>3</sup>. Таким образом, наблюдается высокая степень очистки воды от ионов хрома, которая незначительно увеличивается при возрастании pH и превышает 99%. Влияние количества добавки Ст-МА на изменение концентрации ионов Cr<sup>+6</sup> было изучено при постоянном pH=7. Наилучший результат был достигнут при введении 1,35 мг/дм<sup>3</sup> сополимера (D = 0,090; [Cr<sup>+6</sup>] = 0,025 мг/дм<sup>3</sup>), хотя снижение концентрации хрома (+6) незначительно зависело от добавки Ст-МА в диапазоне 0,45–2,70 мг/дм<sup>3</sup> и во всех опытах было стабильно высоким, более 99%. В то же время остается неясным участие сополимера в комплексообразовании со всеми компонентами раствора и влияние этих факторов на результат определения.

Таким образом, полученные результаты можно рассматривать как предварительные, указывающие на возможность успешного использования сополимера стирола с малеиновым ангидридом очистки воды от ионов Cr<sup>+6</sup>, однако требующие усовершенствования методики определения.

### Список использованной литературы

1. Гетманцев С.В. Очистка промышленных сточных вод коагулянтами и флокулянтами М.: АСВ, 2008 // <http://ecology.qf6.ru/60974-getmancev>
2. Вейцер Ю. И., Минц Д. М. Высокомолекулярные флокулянты в процессах очистки воды / Ю. И. Вейцер, Д. М. Минц. — М., 1975. — 472 с.
3. Панарин Е. Ф. Водорастворимые полимеры для очистки сточных вод / Е. Ф. Панарин // Усп. химии. — 1991. — Т. 60, № 3. — С. 629–630.
4. Полиэлектролиты в решении экологических проблем / В. А. Кабанов, А.Б. Зезин, В. А. Касаикин и др. // Усп. химии. — 1991. — Т. 60, № 3. — С. 595–601.
5. Куренков В.Ф. Флокулирующие свойства полимеров / В.Ф. Куренков, С.В. Снигирев. — Казань: Казан. гос. технол. ун-т, 2000. — 32 с.
6. Гончарук В.В. Современные проблемы технологии подготовки питьевой воды / В.В. Гончарук, Н.А. Клименко, Л.А. Савчина // Химия и технология воды. — 2006. — Т. 28, № 1. — С. 3–95.
7. Синтез и этерификация сополимеров стирола с малеиновым ангидридом / Т.Г. Тюрина, В.В. Зайцева, А.В. Булавин и др. // Вопросы химии и химической технологии. — 2008. — № 2. — С. 78–81.
8. Методичні вказівки до виконання лабораторного практикуму з курсу «Технологія очищення стічних вод» / Укл. О.А.Трошина, І.Л.Жисліна, Г.В.Чудаєва. — Донецьк: ДонНТУ, 2002. — 37 с.
9. Справочник по свойствам, методам анализа и очистке воды: в 2 т. / Л.А. Кульский, И.Т. Горонковский, А.М. Когановский и др. — К.: Наукова думка, 1980. — Т. 1. — 848 с.

Надійшла до редколегії 03.11.2011

© Агаркова Ю.В., Булавин А.В., Тюрина Т.Г., Зайцева В.В., 2012