

С. С. Дрябина
Ж. Н. Малышева
А. В. Навроцкий
И. А. Новаков



ДЕСТАБИЛИЗАЦИЯ ВОДНЫХ ДИСПЕРСИЙ КАТИОННЫМИ ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТАМИ



МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
ВОЛГОГРАДСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ

С. С. Дрябина, Ж. Н. Малышева
А. В. Навроцкий, И. А. Новаков

ДЕСТАБИЛИЗАЦИЯ ВОДНЫХ ДИСПЕРСИЙ КАТИОННЫМИ ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТАМИ

Монография



Волгоград
2020

УДК 541.18.041.2:678.74

Рецензенты:

кафедра «Физическая и коллоидная химия»
ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский
технологический университет»,
зав. кафедрой д-р хим. наук профессор *Ю. Г. Галяметдинов*;
старший научный сотрудник ВИНТИ РАН
д-р хим. наук *Л. В. Гандурина*;
профессор кафедры «Высокомолекулярные соединения и коллоидная химия»
ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Нижегородский государственный
университет им. Н. И. Лобачевского» д-р хим. наук доцент *А. Е. Мочалова*

Оформление обложки *Т. Е. Малютиной*

Печатается по решению редакционно-издательского совета
Волгоградского государственного технического университета

Дрябина, С. С.

Дестабилизация водных дисперсий катионными полиэлектролитами : монография / С. С. Дрябина, Ж. Н. Малышева, А. В. Навроцкий, И. А. Новаков ; ВолгГТУ. – Волгоград, 2020. – 168 с.

ISBN 978-5-9948-3940-9

В монографии обобщены экспериментальные исследования, создавшие условия для разработки методологии целенаправленного получения высокоэффективных реагентов на основе катионных полиэлектролитов с целью дестабилизации водных дисперсий.

Предназначена для студентов, аспирантов, научных сотрудников, инженеров-технологов, работающих в области управления устойчивостью дисперсных систем с применением высокомолекулярных соединений.

Ил. 57. Табл. 33. Библиогр.: 135 назв.

ISBN 978-5-9948-3940-9

© Волгоградский государственный
технический университет, 2020

© С. С. Дрябина, Ж. Н. Малышева,
А. В. Навроцкий, И. А. Новаков, 2020

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение.....	5
<i>Глава 1.</i>	Полиэлектролиты в процессах дестабилизации дисперсий.....
	10
1.1. Механизмы флокуляции дисперсий высокомолекулярными соединениями.....	12
1.2. Методология и методы оценки флокулирующего действия полиэлектролитов...	17
1.3. Гидродинамические свойства растворов полиэлектролитов.....	22
<i>Глава 2.</i>	Закономерности флокуляции модельных дисперсных систем индивидуальными полиэлектролитами.....
	28
2.1. Изучение механизма флокулирующего действия катионных полиэлектролитов различной природы.....	29
2.2. Особенности дестабилизации водных дисперсий полимерами и сополимерами на основе 1,2-диметил-5-винилпиридинийметилсульфата....	38
2.2.1. Влияние pH среды на флокуляцию индивидуальными катионными полиэлектролитами.....	50
2.3. Изучение устойчивости модельных дисперсных систем различной природы в присутствии полиэлектролитных флокулянтов на основе винилпиридина.....	57
2.4. Кинетика флокуляции суспензии каолина катионными полиэлектролитами.....	66
<i>Глава 3.</i>	Флокуляция комплексными реагентами на основе катионных полиэлектролитов.....
	74
3.1. Флокуляция бинарными смесями катионных полиэлектролитов.....	78
3.1.1. Особенности флокулообразования и формирования осадков.....	88
3.1.2. Гидродинамические свойства растворов бинарных смесей полиэлектролитов.....	94
3.1.3. Флокуляция новыми бинарными смесями катионных полиэлектролитов.....	100

	3.2. Флокуляция тройными смесями катионных полиэлектролитов.....	108
	3.3. Термодинамическая несовместимость катионных полиэлектролитов.....	116
Глава 4.	Использование катионных полиэлектролитов в реальных дисперсных системах.....	120
	4.1. Обезвоживание активного ила индивидуальными полиэлектролитами.....	121
	4.2. Обезвоживание активного ила с использованием бинарных смесей катионных полиэлектролитов.....	132
	4.3. Изучение процессов структурообразования в суспензиях активного ила с использованием катионных полиэлектролитов.....	141
	4.4. Очистка жиросодержащих сточных вод с использованием бинарных смесей катионных полиэлектролитов.....	146
	4.5. Коагуляция латекса поливинилхлорида катионным полиэлектролитом пиридиниевой природы.....	148
	Заключение.....	151
	Список использованной литературы.....	153

ВВЕДЕНИЕ

Возможность управлять устойчивостью дисперсных систем уже многие десятилетия вызывает интерес ученых. Вопросы стабилизации и дестабилизации дисперсных систем являются неотъемлемой частью большинства технологических процессов. Флокуляция – один из способов целенаправленного регулирования устойчивости различных по природе дисперсий введением специальных реагентов (флокулянтов).

Особое место в ряду реагентов, применяемых для регулирования устойчивости дисперсных систем и процессов обезвоживания осадков, занимают полиэлектролиты [1–12]. Полиэлектролиты являются особым классом полимеров, поскольку сочетают специфические свойства высокомолекулярных соединений и веществ, способных к электролитической диссоциации. Катионные полиэлектролиты являются наиболее перспективными реагентами в процессах дестабилизации дисперсий в современных технологиях, поскольку, наряду с высокой молекулярной массой, обладают зарядом, противоположным по знаку заряду частиц загрязнений. Достаточная длина макромолекулы обеспечивает эффективную одновременную адсорбцию на поверхности различных частиц дисперсной фазы с последующим формированием флокул.

Возможность эффективного регулирования термодинамической и кинетической устойчивости дисперсных систем связана с развитием физико-химических методов, основанных на применении полиэлектролитов в процессах флокуляции. Поэтому они широко применяются в качестве флокулянтов для очистки технических стоков различных промышленных предприятий, городских сточных вод, в процессах подготовки питьевой воды, концентрирования дисперсий и обезвоживания осадков, повышения эффективности флотационного разделения, улучшения фильтрационных свойств осадков и структуры почв и т. д.

Изучению проблемы, связанной с повышением эффективности разделения водных дисперсий катионными флокулянтами и выявлению механизма флокуляции уделяется большое внимание. В то же время открытым остается вопрос разработки подходов по целенаправленному подбору химической природы и молекулярных характеристик полиэлектролитов, составов реагентных композиций, обладающих высокой флокулирующей активностью.

В последнее время в качестве катионных флокулянтов чаще применяются полиэлектролиты *аммониевой природы*. Такие полимеры получают, например, на основе аммониевых солей аминоалкилакрилатов (аминоалкилметакрилатов): поли-N,N,N-триметил[метакрилоксиэтил]аммоний метилсульфат, поли-N,N,N-триметил[метакрилоксиэтил]аммоний хлорид, поли-N,N,N-триметил[акриламидопропил]аммоний хлорид, поли-N-бензил N,N,N-диметил[метакрилоксиэтил]аммоний хлорид, а также используют их сополимеры. Наряду с катионными полимерами, содержащими в качестве катионного центра аммониевые солевые группы, перспективными являются полиэлектролиты *пиридиниевой природы*. К катионным полиэлектролитам, содержащим пиридиниевые катионные центры, относится поли-1,2-диметил-5-винилпиридинийметилсульфат, а также его сополимеры с неионогенными мономерами. Перечисленные полимеры обладают ли-

бо высокой молекулярной массой, либо высокой степенью катионного заряда макромолекулы, что обеспечивает их высокую флокулирующую активность.

Наряду с синтетическими флокулянтами, свойствами которых можно управлять уже на стадии синтеза (молекулярной массой, плотностью заряда, архитектурой макромолекул), в настоящее время широко исследуется возможность применения природных полимеров, обладающих биоразлагаемостью и биосовместимостью, что способствует снижению техногенного воздействия на окружающую среду. Так, хитозан и его производные нашли применение в процессах регулирования устойчивости различных систем – от модельных дисперсий каолина, бентонита и других глин до очистки сточных вод микробиологических производств. Хитозан применяется не только в качестве индивидуального флокулянта, но и в составе различных флокулирующих композиций.

С целью совершенствования процессов очистки воды и обработки осадков в сложных многокомпонентных дисперсиях, в которых возможно присутствие большого числа различных примесей в последнее время все чаще стали использоваться комплексные флокулирующие реагенты, в том числе смеси разноименно заряженных полимеров или неионогенных полимеров.

Однако количество работ в области флокуляции дисперсных систем в присутствии смесей одноименно заряженных катионных полиэлектролитов невелико. При использовании смесей одноименно заряженных полиэлектролитов проявляется более сложный механизм флокуляции, при этом изменяются конформационные параметры макромолекул и условия их адсорбции на частицах дисперсной фазы. Все перечисленные параметры оказывают влияние на эффективность флокуляционной очистки. Поэтому установление наличия и природы полимер-полимерных взаимодействий

макромолекул в растворах их смесей поможет объяснить явления, наблюдаемые при изучении процессов флокуляции в присутствии смесей катионных полиэлектролитов.

В данной монографии обобщены результаты исследований авторов в области дестабилизации модельных и реальных дисперсных систем различной природы с применением катионных полиэлектролитов и их бинарных и тройных смесей. Особое внимание уделено установлению взаимосвязи между природой катионного центра полиэлектролитов, их гидродинамических свойств, закономерностями формирования флокул и осадков и возможными механизмами флокуляции, что является новой основой методологии при выборе и получении эффективных реагентов для процессов дестабилизации водных дисперсных систем.

Первая глава монографии посвящена общим вопросам применения катионных полиэлектролитов в процессах дестабилизации (флокуляции) дисперсий. Приведен обзор классических механизмов флокуляции, а также методов оценки флокулирующего действия. Особое внимание уделено прямым методам оценки, позволяющим определять размеры и плотность флокул.

Во второй главе рассмотрены особенности дестабилизации модельных и реальных дисперсных систем различной природы в присутствии индивидуальных катионных полиэлектролитов. Представлены данные систематических исследований флокулирующей активности полиэлектролитов пиридиниевого и аммониевого типа, которые указывают на различие в механизмах флокуляции. Кроме этого, показана возможность управления параметрами флокулообразования путем получения сополимеров с включением гидрофобных звеньев. Синтезированные сополимеры на основе 1,2-диметил-5-винилпиридинийметилсульфата с винилпиролидоном и винилацетатом характеризуются высокими значениями коэффициента набу-

хания макромолекул, что создает оптимальные условия для формирования мостиков между частицами дисперсий.

В третьей главе представлены результаты флокуляции комплексными реагентами на основе композиций из катионных полиэлектролитов. Определенным образом подобранные компоненты таких композиций позволяют достичь синергетического эффекта флокулянтов за счет их термодинамической несовместимости. Поэтому в этой же главе приведены данные расчетов количественной оценки термодинамической совместимости катионных полиэлектролитов в растворе.

Четвертая глава содержит результаты использования катионных полиэлектролитов в реальных условиях для обезвоживания активного ила и изучения структурообразования в суспензии активного ила, а также для очистки жиросодержащих сточных вод и коагуляции латекса поливинилхлорида.

В монографии имеется заключение и список литературы из 135 источников.

Глава 1

ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТЫ В ПРОЦЕССАХ ДЕСТАБИЛИЗАЦИИ ДИСПЕРСИЙ

Флокулирующая способность полиэлектролитов является предметом исследования большого числа научных работ, посвященных механизмам агрегации и применению их в технологии разделения дисперсий. В результате обобщения экспериментальных данных в монографиях и обзорах [1–19] сформулированы основные теоретические положения флокуляции. Изучение флокуляции на модельных системах позволяет получить количественные соотношения по влиянию различных параметров на процессы флокуляции: состав исходной дисперсной системы, ее частичная концентрация, электроповерхностные свойства, показатель pH, природа и количество добавленного полимера, а также его молекулярно-массовые и электрические характеристики, условия введения и режим перемешивания [1, 3, 5, 6, 14].

Влияние природы полиэлектролита на флокуляцию в значительной мере определяется характером адсорбционных взаимодействий макромолекулы с поверхностью частицы. Молекулярно-массовые характеристики полимера, размеры макромолекулярного клубка, степень его развернутости и изменение конформации клубка под действием различных факторов (изменение pH среды, температуры, ионной силы, присутствия электроли-

та, ПАВ) непосредственным образом влияет на способность макромолекулы адсорбироваться на частицах дисперсной фазы и, как следствие, воздействовать на устойчивость дисперсий. У полимеров, слабо взаимодействующих с поверхностью, число адсорбированных сегментов пропорционально квадратному корню из молекулярного веса, а у сильно взаимодействующих с поверхностью полимеров – молекулярному весу. По данным А. Зильберберга, представленным в работе [9], длина простирающихся вглубь раствора концов макромолекул определяется не столько их молекулярным весом, сколько гибкостью.

Необходимо заметить, что при исследовании флокуляции процессы адсорбции макромолекул на поверхности частиц дисперсной фазы можно считать практически необратимыми [13], количественная оценка процессов адсорбции и десорбции [1] указывает на очень низкие значения степени десорбции. Однако при изучении адсорбции высокомолекулярных флокулянтов из многокомпонентной полимерсодержащей системы, сильное влияние оказывает наличие в растворе молекул, способных к конкурирующей адсорбции [15].

Итак, при изучении флокуляции дисперсных систем полиэлектролитами важными аспектами являются: формирование адсорбционных слоев, изменение поверхностного заряда, изменение формы макромолекул в микрообъеме флокулы и, как следствие, изменение плотности флокул и кинетических свойств дисперсных систем.

1.1. МЕХАНИЗМЫ ФЛОКУЛЯЦИИ ДИСПЕРСИЙ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫМИ СОЕДИНЕНИЯМИ

Для решения актуальной с практической точки зрения задачи, такой как разработка подходов по целенаправленному регулированию устойчивости дисперсий, необходимо обратить внимание на подбор химической природы и молекулярных характеристик полиэлектролитов. С приме-

нением водорастворимых полиэлектролитов в качестве флокулянтов появились различные математические модели и механизмы флокуляции [1–13]. Установлено, что флокуляция одной и той же дисперсии полиэлектролитами в зависимости от количества добавленного реагента, концентрации дисперсной фазы, ионной силы раствора, продолжительности контакта макромолекул с частицами и т. п. может протекать по различным механизмам как за счет снижения заряда и потенциала частиц, так и вследствие образования мостичных связей. При этом в ряде работ [2, 6, 14–19] были установлены основные факторы, определяющие роль нейтрализационного и мостичного механизма дестабилизации. При флокуляции сильно заряженными ПЭ не очень высокой молекулярной массой (ММ) и при небольших величинах адсорбции полимера превалирует нейтрализационный фактор. С увеличением ММ, снижением заряда макромолекулярной цепи определяющую роль начинает играть мостикообразование.

Согласно мостичной модели, впервые предложенной Ла-Мером [19], флокуляция состоит, во-первых, в закреплении фрагментов макромолекул на поверхности частиц и, во-вторых, в адсорбции, простертых в глубину раствора сегментов, на вакантных участках соседних частиц. В результате были сформулированы следующие закономерности процесса флокуляции:

а) оптимальные условия флокуляции достигаются при дозах ВМС, обеспечивающих половинное покрытие участков поверхности твердых частиц;

б) пересыщение поверхности частиц молекулами полимера приводит к ухудшению флокуляции;

в) при интенсивном перемешивании происходит разрушение сфлукулированных частиц;

г) между оптимальной дозой полимера и площадью, доступной для адсорбции существует линейная зависимость.

С помощью мостичного механизма удастся объяснить наблюдавшиеся на опыте закономерности флокуляции дисперсий полимерами: образование в присутствии ВМС более объемистых и рыхлых осадков, рост флокулирующего действия полимеров по мере увеличения их молекулярной массы, зависимость степени флокуляции от условий ее проведения, возможность флокуляции частиц добавками одноименно заряженных ПЭ [3], наступление агрегации при высоких значениях электрокинетического потенциала полимерсодержащих частиц, обеспечивающих стабилизацию системы [1].

При флокуляции по данному механизму адсорбированные полимерные макромолекулы должны простираться в раствор значительно дальше действия сил взаимодействия между частицами, т. е. «мост» должен иметь размер порядка эффективного радиуса сил отталкивания между ними. Поэтому флокулянтами в этом случае могут быть лишь ВМС, которые, закрепляясь на поверхности малым числом контактов, слабо деформируются при адсорбции или содержат достаточно длинные петли и хвосты. Еще одним условием флокуляции по этому механизму является наличие свободной поверхности на соседних сближающихся частицах, где могли бы адсорбироваться несвязанные участки макромолекул.

Убедительные доказательства мостичного механизма флокуляции минеральных суспензий полиэлектролитами впервые получены учеными А. Ivanauskas, К. Muhle и К. Domasch, результаты исследований которых представлены в работах [20, 21].

Другой часто обсуждаемый в литературе [1–9, 12,14, 18] механизм флокуляции дисперсий – это механизм нейтрализации или компенсации заряда поверхности частиц за счет адсорбции противоположно заряженных ПЭ. Очевидно, данный эффект может наблюдаться при накоплении в поверхностном слое достаточно большого числа (соизмеримого с плотностью зарядов на частицах) противоположно заряженных звеньев, обу-

славливающих существенное снижение электрокинетического и штерновского потенциалов.

Данный механизм сходен с нейтрализационной коагуляцией лиофобных коллоидов многозарядными противоионами. С помощью механизма нейтрализации удалось объяснить многие закономерности флокуляции, в частности, тот факт, что флокуляция проходит в очень узкой области концентраций реагента. Это обусловлено тем, что за пределами этой области частицы несут достаточный заряд для обеспечения устойчивости. Как известно, при низких ионных силах раствора низкие значения поверхностного потенциала частиц обеспечивают устойчивость дисперсной системы за счет электростатического механизма стабилизации. Поэтому уже небольшой избыток положительного или отрицательного заряда на поверхности стабилизирует частицы в воде или разбавленных растворах электролитов. По мере увеличения содержания соли в системе область флокуляции ПЭ расширяется вследствие нейтрализации части поверхностного заряда противоионами.

Итак, причиной дестабилизации дисперсий противоположно заряженными полиэлектролитами является как снижение заряда и потенциала частиц, так и образование мостичных связей между частицами через адсорбированные макроионы. В пользу этого говорят и данные о росте степени флокуляции по мере увеличения молекулярной массы реагента и концентрации твердой фазы. В то же время многие результаты свидетельствуют о том, что электрический фактор дестабилизации может доминировать при флокуляции дисперсий сильно заряженными ПЭ не очень низкой молекулярной массой и небольших величинах адсорбции полимера, когда толщина адсорбционного слоя невелика (первые порции добавленных флокулянтов), и в разбавленных дисперсиях. С ростом молекулярной массы и снижением заряда макроцепи вклад электрического фактора в механизм флокуляции будет уменьшаться [3].

В монографии Д. Неппера [18] были развиты представления о вытеснительной флокуляции дисперсных систем, т. е. флокуляции, происходящей в условиях, когда добавленные полимеры не присоединяются к поверхности, а находятся в свободном состоянии в растворе. Суть этого механизма состоит в том, что, если в дисперсии расстояние между частицами меньше эффективного диаметра полимерного клубка, то макромолекулы не проникают в межчастичное пространство, а исключаются из него. При этом со стороны раствора действует сила, обусловленная осмотическим давлением раствора полимера, стремящаяся сблизить эти частицы. Причина вытеснения макромолекул в этих условиях следующая: полимерный клубок мог бы попасть в пространство между частицами лишь ценой изменения своей конформации, что привело бы к росту свободной энергии системы, т. е. к термодинамически нереализуемому процессу. Таким образом, между частицами существует микрорезервуар почти чистого растворителя. При дальнейшем сближении частиц часть этого чистого растворителя вытесняется в объемную фазу, что термодинамически выгодно и приведет к понижению свободной энергии системы. В результате происходит вытеснительная флокуляция. Вытеснительная флокуляция и стабилизация происходит, как правило, при более высоких концентрациях полимеров, чем при других механизмах агрегации частиц.

В рамках классических механизмов флокуляции возможно эффективно интенсифицировать процесс применением полимером с высокой молекулярной массой и достаточной плотностью заряда. Однако, чтобы контролировать и оптимизировать процесс флокуляции, важно знать и понимать: как меняется механизм в процессе; как, изменяя химическую структуры полимеров, возможно управлять параметрами образующихся флокул и осадков, а также их седиментационными характеристиками и устойчивостью дисперсной системы в целом. Большое значение в этом случае приобретает целенаправленная методология анализа и оценки агреги-

рующей способности полиэлектролитов на основе комплексного подхода к установлению взаимосвязи химической природы реагентов и их способности к эффективной флокуляции.

1.2. МЕТОДОЛОГИЯ И МЕТОДЫ ОЦЕНКИ ФЛОКУЛИРУЮЩЕГО ДЕЙСТВИЯ ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТОВ

Существующие методологии изучения флокуляции зачастую сводятся к определению таких макропараметров, как степень осветления (мутность) дисперсии, скорость фильтрования, влажность осадка др. [1–9]. Данные параметры, безусловно, являются важными с технологической точки зрения при выборе реагентов и условий проведения эффективной флокуляции.

Однако с научной точки зрения для выявления особенностей флокулообразования, механизма флокуляции, важно оценивать микроскопические параметры процесса. Таковыми являются размер и форма частиц, их структура и плотность, кинетика уплотнения осадков и их плотность (пористость). Поэтому в исследованиях при установлении закономерностей флокулообразования в присутствии катионных полиэлектролитов авторы опираются на количественные данные о размерах, плотности флокул, что позволяет целенаправленно регулировать устойчивость дисперсных систем.

Для нахождения характеристик устойчивости дисперсных систем при изучении процессов флокуляции применяют различные методы. Количественная оценка флокулирующего действия зависит от конкретного метода оценки. Все методы можно условно разделить на «прямые» и «косвенные». Прямые методы изучают непосредственно агрегацию частиц в дисперсии, а «косвенные» изучают не саму агрегацию частиц, а ее последствия.

Макроскопические параметры системы позволяют оценить методы косвенного характера. При этом осуществляется контроль оптической

плотности надосадочной жидкости, скорости седиментации, изменения концентрации суспензии по высоте и во времени, электрокинетических характеристик и пр. Одним из методов изучения флокуляции может служить измерение электрической проводимости и диэлектрической проницаемости дисперсий. В ряде работ обнаружена высокая чувствительность диэлектрических параметров и относительной электропроводимости дисперсий к степени агрегации частиц, что позволяет рекомендовать эти методы для исследования флокуляции. Следует подчеркнуть, что электрические методы не нашли должного применения для изучения флокуляции по причине недостаточной разработанности теоретических основ их использования для этих целей.

Микроскопические параметры возможно оценить только с помощью «прямых» методов. К таким методам относятся: оптические методы светорассеяния, в том числе малоугловое лазерное светорассеяние; методы, позволяющие измерять число частиц в единице объема с помощью счетчика Коултера или поточного ультрамикроскопа [22, 23]. А. А. Баран и Д. Грегори [23–25] для оценки флокуляции использовали величину степени агрегации (флокуляции) R , определяемую в динамических условиях с помощью фотометрического анализатора, который с большой точностью фиксирует интенсивность светопропускания, чувствительную к началу агрегации частиц. В качестве дополнительных характеристик те же авторы оценивали коэффициенты адсорбции полимеров на частицах глины, находили вязкость суспензии и ее электрокинетические параметры.

К числу «прямых» методов относится изучение гранулометрических параметров дисперсий в присутствии различных флокулянтов методом оптической микроскопии (ОМ) [26–28]. Гранулометрический состав дисперсий определяется размером сформировавшихся флокул. Размеры, форма и плотность флокул являются очень важными характеристиками седимен-

тационной устойчивости дисперсий, необходимыми для моделирования процесса флокуляции.

Определению таких характеристик уделялось мало внимания, главным образом, по причине длительности и трудоемкости обработки результатов. С созданием программного обеспечения эти прямые измерения параметров флокул стали более широко применяться для изучения устойчивости модельных и реальных систем. Реже применяется фото- и видеосъемка флокул в реакторе для нахождения их размеров. Изучению связи между плотностью и размерами флокул посвящены работы А. Ivanauskas, К. Domasch [20, 21], в которых определялся эквивалентный радиус флокул, распределение частиц по объему и поверхности, а также анизометрия (асферичность) флокул.

Для выявления особенностей механизма флокулирующего действия индивидуальных катионных полиэлектролитов и особенно сополимеров и смесей полимеров, авторами был использован комплексный подход с применением прямых методов анализа. Определение размеров флокул, их формы и плотности в значительной мере определяют скорость седиментации, прочность и структуру флокул, и в целом эффективность флокуляции. Параметры флокул находились с помощью метода оптической микроскопии.

Метод оптической микроскопии (ОМ) заключается в изучении дисперсионного состава системы с помощью оптического микроскопа. Он относится к «прямым» методам и состоит в визуальном определении размеров и формы агрегатов в поле зрения микроскопа.

Экспериментально в методе ОМ находятся линейные размеры частиц и рассчитываются основные гранулометрические характеристики системы: средние размеры частиц, а также функции распределения по размерам. Способы усреднения могут быть различными, в зависимости от того, какие параметры полидисперсной системы и заменяющей ее монодисперсной

системы предполагаются одинаковыми (число частиц, поверхность, масса или объем). Наиболее часто используют следующие виды усреднения:

среднечисленный радиус R_n (одинаковое число частиц)

$$R_n = \frac{\sum n_i \cdot R_i}{\sum n_i}, \quad (1.1)$$

среднеповерхностный R_s (одинаковая суммарная поверхность)

$$R_s = \frac{\sum n_i \cdot R_i^3}{\sum n_i \cdot R_i^2}, \quad (1.2)$$

среднемассовый R_m (одинаковая общая масса или объем частиц)

$$R_m = \frac{\sum n_i \cdot R_i^4}{\sum n_i \cdot R_i^3}, \quad (1.3)$$

где n_i – число частиц данной фракции с радиусом R_i ;

$\sum n_i$ – суммарное число частиц в системе.

Отношение

$$K_{II} = R_n / R_m \quad (1.4)$$

называется коэффициентом полидисперсности.

Степени агрегации находили как отношение средних размеров флокул в присутствии флокулянтов R и в их отсутствии R^0 . Например, для среднеповерхностной величины α_s :

$$\alpha_s = R_s / R_s^0. \quad (1.5)$$

Важным параметром является коэффициент асферичности флокул (фактор формы), необходимый для дальнейшего определения их плотности. Коэффициент находили по формуле [20, 21]:

$$\psi = R_m^2 / R_s^2. \quad (1.6)$$

Осаждение частиц суспензии изучали методом седиментации [29, 30], при этом скорости осаждения V_s рассчитывали для фиксированной степени осаждения $Q_{0,3} = 0,3Q_{\max}$:

$$V_s = \frac{Q_{0,3}}{\tau}, \quad (1.7)$$

где τ – время осаждения 30 % от всей массы осадка. Этот временной интервал соответствует начальному линейному участку седиментационной кривой.

Плотность образующихся флокул с учетом фактора формы определяли по уравнению Стокса:

$$\rho_F - \rho_0 = \frac{9 \cdot V_s \cdot \eta}{2 \cdot g \cdot \psi^{3/2} \cdot R_s^2}, \quad (1.8)$$

где ρ_F , ρ_0 – плотности флокул и дисперсионной среды;

g – ускорение свободного падения;

η – вязкость дисперсионной среды.

Применяя «прямые» методы оценки флокулообразования мы получили такие количественные характеристики как плотности флокул и осадков. Оказалось, что эти изменения параметров флокул зависят от определенной структуры вводимых полимеров. Изменение конформации макромолекул в растворе и на поверхности частиц при адсорбции способны влиять на механизм и эффективность флокуляции. Систематические комплексные исследования позволили разработать методологию целенаправленного создания высокоэффективных флокулянтов, которая заключается в установлении взаимосвязи закономерностей синтеза полиэлектролитов определенной химической структуры, гидродинамических свойств их растворов и флокулирующей активности.

1.3. ГИДРОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА РАСТВОРОВ ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТОВ

Для прогнозирования и объяснения флокулирующей активности полиэлектrolитов в различных средах важно знать поведение полимера в растворе. Информация об этом очень важна для оптимизации условий их практического использования при регулировании устойчивости дисперсных систем. Основное внимание при изучении водорастворимых полимеров и полиэлектrolитов, как правило, уделяется образованию их растворов и гидродинамическим свойствам.

Растворы полимеров образуются самопроизвольно и являются термодинамически устойчивыми и обратимыми системами. С точки зрения термодинамики очевидно: для того чтобы произошло самопроизвольное растворение полимера, изменение энергии Гиббса в этом процессе должно быть отрицательным. Поскольку $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$, то при $\Delta G < 0$, $\Delta H - T\Delta S < 0$. Это может быть в случае, если $\Delta H < 0$, т. е. теплота при растворении выделяется. Если же $\Delta H > 0$, то необходимо, чтобы $T\Delta S > \Delta H$, а изменение энтропии было бы больше нуля ($\Delta S > 0$).

Первое условие (отрицательный тепловой эффект) – выделение тепла – соблюдается при растворении полярных полимеров в полярных растворителях.

Некоторые полимеры способны растворяться с поглощением тепла ($\Delta H > 0$), поэтому для них играет основную роль энтропийный фактор. Например, при растворении неполярных полимеров в углеводородах. Действительно, изменение энтропии при растворении практически всегда больше нуля, что объясняется ростом термодинамической вероятности состояния макромолекул при растворении, причем энтропий-

ный член может достигать достаточно больших значений, особенно для макромолекул с гибкими цепями.

Однако и отрицательное изменение энтропии не исключено. Тогда растворение становится возможным только для $\Delta H < 0$ и при достижении критической температуры $T > \Delta H / \Delta S$. Такая температура в ряде случаев недостижима и полимер оказывается нерастворимым [58].

Свойства растворов полиэлектролитов ПЭ привлекают внимание исследователей по ряду причин.

Во-первых, изучение поведения полиэлектролитов в разбавленных и концентрированных растворах дает важную информацию о комплексе внутри- и межмолекулярных взаимодействий цепей, электростатических взаимодействий заряженных звеньев между собой и с контрионами. Эта информация необходима для глубокого понимания природы полиэлектролитных эффектов и взаимодействий.

Во-вторых, сведения о конформации полиионов и межмолекулярных взаимодействиях очень ценны при анализе особенностей взаимодействия полиионов с частицами, которые ведут к потере устойчивости (флокуляции) или к стабилизации дисперсий.

В-третьих, учет физико-химических свойств растворов необходим при разработке технологических процессов получения полиэлектролитов и приготовлении растворов для флокуляции дисперсий. В связи с этим необходимо рассмотреть основные закономерности поведения полиэлектролитов в растворах.

Важно отметить, что флокулирующие свойства полимеров напрямую зависят от размеров макромолекулярного клубка и от степени его развернутости. Изменение конформации клубка под действием различных факторов (изменение рН среды, температуры, ионной силы) непосред-

ственным образом влияет на способность макромолекулы адсорбироваться на частицах дисперсной фазы и, как следствие, воздействовать на устойчивость дисперсий.

При исследовании молекулярных характеристик и физико-химических свойств полиэлектролитов необходимо учитывать множество факторов, связанных с взаимным влиянием конформационных параметров макромолекулярных клубков и ионизационного состояния групп, способных к диссоциации, различным образом проявляющихся в зависимости от природы и ионной силы растворителя.

Важной характеристикой гидродинамического поведения растворов является их вязкость, которая обусловлена взаимодействием молекул жидкости и проявляется при ее течении.

Характеристическая вязкость $[\eta]$ определяет поведение изолированных молекул и зависит от их размеров в растворе, от природы растворителя и температуры раствора [31, 32]. С улучшением качества растворителя увеличиваются размеры клубка макромолекулы (т. е. происходит набухание полимера).

В разбавленных растворах зависимость приведенной вязкости ($\eta_{уд}/C$) от концентрации раствора полимера C описывается уравнением Хаггинса:

$$\eta_{уд}/C = [\eta] + K[\eta]^2 C, \quad (1.9)$$

где K – константа Хаггинса, характеризующая качество растворителя;

$[\eta]$ – характеристическая вязкость (параметр вязкости, не связанный с концентрацией), определяется гидродинамическим объемом рас-

творителя, $[\eta] = \lim_{C \rightarrow 0} \left(\frac{\eta_{уд}}{C} \right)$.

Для определения характеристической вязкости водных растворов ПЭ используют линейную зависимость уравнения Фуосса:

$$C/\eta_{уд} = 1/[\eta] + BC^{0.5}, \quad (1.10)$$

где В – константа, зависящая от качества растворителя.

Характеристическая вязкость является важным параметром, определяющим состояние макромолекул в разбавленных растворах, и этот параметр является молекулярно-конформационным, так как он зависит от молекулярной массы и от степени развернутости клубка (от невозмущенного состояния в тета-растворителе до развернутого – в хорошем растворителе).

Для полиэлектролита размер макромолекулы в растворе, который количественно выражается значением характеристической вязкости, зависит не только от термодинамического качества растворителя, но и от присутствия и концентрации фонового электролита. Так, способность полиэлектролита на основе поли-1,2-диметил-5-винилприридинийметилсульфата (поли-1,2-ДМ-5-ВПМС) к электролитической диссоциации в растворе и связанные с ней особенности гидродинамического поведения приводят к тому, что полимер проявляет свойства слабого электролита [12, 32], а разбавленные водные растворы проявляют аномалию вязкости – *полиэлектролитное набухание*. Гидродинамические размеры полимерных клубков поли-1,2-ДМ-5-ВПМС очень чувствительны к ионной силе и составу растворителя, рН среды и температуре [12].

В работах [33–37] описаны гидродинамические свойства поли-1,2-ДМ-5-ВПМС в зависимости от параметров среды. Такие свойства вызывают интерес в связи с возможностью прогнозирования флокулирующей способности данного полимера при изменении энтальпии ΔH и температуры ΔT .

В качестве объекта исследования использовался поли-1,2-ДМ-5-ВПМС со средневязкостной молекулярной массой $4,45 \cdot 10^6$, полученный самопроизвольной полимеризацией. С целью подавления эффекта полиэлектролитного набухания измерения характеристической вязкости проводили в 0,05 М растворе бромида калия. Размеры клубка поли-1,2-ДМ-5-ВПМС в состоянии полиэлектролитного набухания почти в 4 раза превышают эти же величины при полностью подавленной ионизации.

Таким образом, в результате анализа физико-химических свойств растворов полиэлектролитов выявлено, что состояние макромолекул в растворах является определяющим при выборе полиэлектролита как флокулирующего агента в различных технологических процессах.

Проведенные исследования свойств растворов полиэлектролитов показали, что гидродинамические размеры клубка очень чувствительны к ионной силе, температуре, рН среды. Разнообразие дисперсионных сред требует учета не только состояния макромолекул полиэлектролитов в растворе, но и степени увеличения размеров клубка при переходе от состояния подавленной ионизации в водно-солевых растворах к развернутой конформации в водных растворах.

Применение смесей полиэлектролитов в процессах флокуляции еще в большей степени требует учета гидродинамического поведения полимеров в растворах. Изменение гидродинамических и молекулярных характеристик при изменении доли компонентов в смешанном растворителе связано с характером взаимодействия в цепях полиэлектролита. Это обстоятельство оказывает значительное влияние на процесс адсорбции макромолекул из раствора на поверхность дисперсной фазы и, как следствие, позволяет регулировать устойчивость дисперсий в присутствии комплексных реагентов из смесей полиэлектролитов.

Таким образом, синтезируя полимеры с включением определенных звеньев, стало возможным влиять на формирование флокул с повышенными седиментационными характеристиками за счет неэлектростатических (гидрофобных) взаимодействий [29, 30, 38–52] (гл. 2). В результате использования флокулирующих смесей (бинарных и тройных) из катионных полиэлектролитов был определен синергетический эффект при флокуляции [53–71] (гл. 3). Это позволило создать условия для методологии целенаправленного подбора наиболее эффективных реагентов на основе катионных полиэлектролитов для дестабилизации водных дисперсий.

Глава 2

**ЗАКОНОМЕРНОСТИ
ФЛОКУЛЯЦИИ
МОДЕЛЬНЫХ
ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ
ИНДИВИДУАЛЬНЫМИ
ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТАМИ**

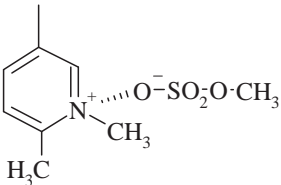
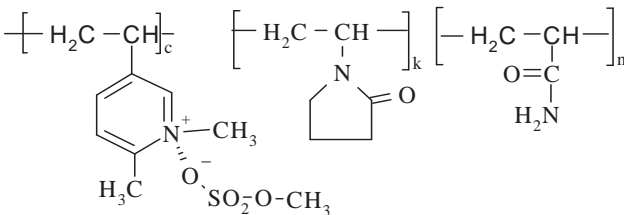
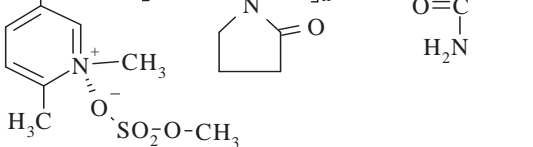
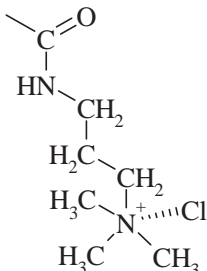
2.1. ИЗУЧЕНИЕ МЕХАНИЗМА ФЛОКУЛИРУЮЩЕГО ДЕЙСТВИЯ КАТИОННЫХ ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТОВ РАЗЛИЧНОЙ ПРИРОДЫ

Среди флокулянтов, зарекомендовавших себя как эффективные реагенты для дестабилизации дисперсий, стоит остановиться на полимерах пиридиниевой и аммониевой природы. В работах [29, 42, 47, 48] представлены результаты сравнительного исследования флокулирующего действия таких катионных полиэлектролитов. Массовое производство флокулянта на основе поли-1,2-диметил-5-винилпиридиний метилсульфата под промышленной маркой «КФ-91» было запущено на ООО НПП «КФ» (г. Волжский, Волгоградская обл.) с 1991 г., и выпуск осуществлялся до 2004 года. Полиэлектролит КФ-91 обладает высокой молекулярной массой и эффективен в процессах флокуляции. Он прошел успешные лабораторные и производственные испытания при обезвоживании осадков биологических очистных сооружений г. Волгограда, при очистке сточных вод от нефтепродуктов на очистных сооружениях предприятия «Лукойл-Волгограднефтепереработка», для коагуляции латекса при выделении ПВХ на ОАО «Химпром». Результаты таких испытаний приведены в главе 4 монографии. На основе 1,2-диметил-5-винилпиридинийметилсульфата методом радикальной полимеризации в присутствии инициатора трет-бутилпероксипропанола авторами был синтезирован целый ряд образцов катионного флокулянта (введем для него обозначение «А», табл. 2.1), обладающих высокой молекулярной массой ($0,8 \cdot 10^6$ – $5,13 \cdot 10^6$), а также ряд со- и терполимеров на его основе с акриламидом, винилацетатом и винилпиридином (обозначим как «А-1», «А-2», табл. 2.1), показавших эффектив-

ность их применения для очистки воды [72–77]. В качестве же флокулянтов аммониевой природы были использованы катионноактивные сополимеры акриламида и (2-акриламидопропил)триметиламмонийхлорида с различной плотностью заряда (промышленно выпускаемый флокулянт под торговой маркой «Praestol» (в разное время производитель этой марки флокулянтов назывался по разному: Stockhause, Degussa, Ashland, сейчас производит компания Solenis в г. Пермь и г. Крефельд). Полиэлектролиты Praestol-650 и Praestol-655 отличаются величиной положительного заряда. Характеристики образцов поли-1,2-диметил-5-винилпиридинийметилсульфата, используемых для исследования, а также образцов полиэлектролитов, содержащих аммониевый катионный центр представлены в табл. 2.1.

Таблица 2.1

Характеристика полиэлектролитов аммониевой и пиридиниевой природы

Обозначение	Активный центр полимера	N, мЭКВ/г	[η], дл/г	M _η , ·10 ⁻⁶
A		4,08	1,58	0,80
		4,08	4,02	2,4
		4,08	6,89	5,1
A-1		3,67	1,47	–
A-2		3,67	2,18	–
Praestol-650 (Pr-650)		2,10	6,01	~6,00
Praestol-655 (Pr-655)		3,24	6,26	

N – плотность заряда мономерного звена

[η] – характеристическая вязкость (в 2М NaCl при 30 °С)

M_η – средневязкостная молекулярная масса (определена по уравнению Марка-Куна-Хаувинка $[\eta] = 0,285 \cdot 10^{-4} \cdot M_{\eta}^{0,8}$ (в 0,05 н KBr при 25 °С))

Для флокулянтов марки «Praestol» молекулярная массы приведена по данным производителя (ТУ 2216-001-40910172-98).

На основании результатов исследования микроскопических параметров флокуляции (размеров и степени агрегации флокул, плотности флокул и осадков) нами разработана методология направленного получения флокулирующего агента с возможностью сокращения лабораторных исследований и определения на основе механизма флокуляции параметров, образующихся в процессе флокул и осадков.

Для изучения флокулирующей активности и механизма флокулирующего действия полимеров часто используют модельные дисперсные системы. Флокулирующую способность полимеров в работах [29, 40–45] изучали на модельной суспензии каолина (0,8 %, со средним диаметром частиц 7 мкм), для широкого спектра концентраций флокулянтов (0,1–10,0 мг/л). При концентрации каолина ~ 0,8 % и ниже частицы суспензии способны осаждаться в нестесненном состоянии, и именно в этих условиях результаты экспериментов могут использоваться для изучения закономерностей флокуляции [1].

Определение дисперсионных характеристик суспензии каолина проводили в условиях достижения максимальной степени агрегации и максимальной степени осаждения при введении катионных флокулянтов. На микрофото ниже (рис. 2.1) показан эффект агрегации частиц каолиновой суспензии при использовании полиэлектролита (А).

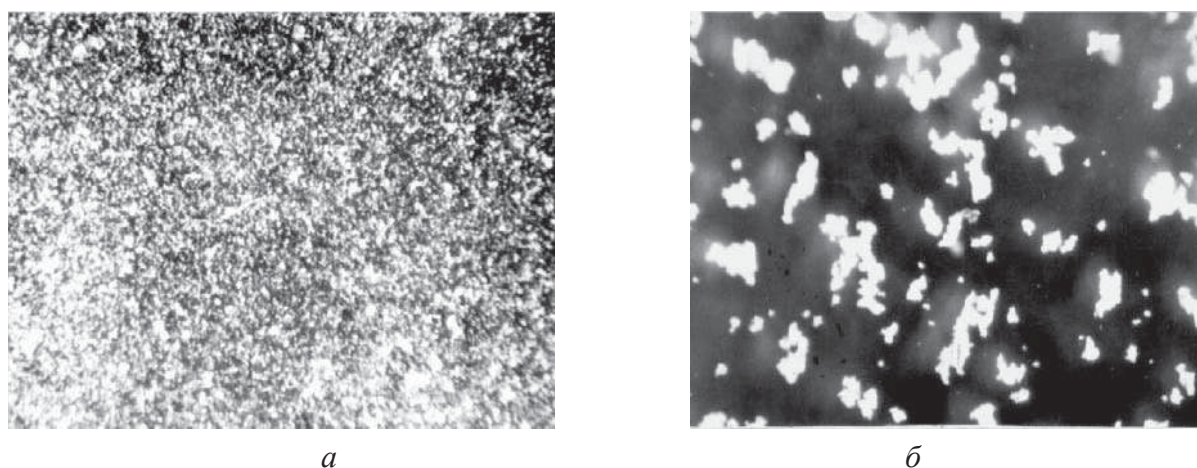


Рис. 2.1. Влияние добавки флокулянта поли-1,2-ДМ-5-ВПМС на агрегацию частиц дисперсии каолина:

a – суспензия каолина без флокулянта; *б* – суспензия каолина с добавлением флокулянта

Концентрационные зависимости степени агрегации α_s , характеризующие устойчивость суспензии и агрегирующую способность действия полимеров, имеют экстремальный характер в изученном интервале концентраций (рис. 2.2). Оптимальные концентрации для образцов флокулянта (А) соответствуют достаточно малым величинам концентрации (0,1–0,4 мг/л). При концентрации 0,3 мг/л степени агрегации достигают максимальных значений ($\alpha_s = 25$ –30).

При дальнейшем увеличении содержания полиэлектролита в суспензии степени агрегации снижаются. Действие флокулянтов аммониевой природы Praestol в области малых концентраций (0,1–1,0 мг/л) в 2–3 раза менее эффективно ($\alpha_s = 10$ –15). Однако при значительно больших концентрациях (2–8 мг/л) в системе появляются очень крупные частицы ($\alpha_s = 50$ –60), превышающие более чем в 2 раза размер частиц в присутствии флокулянта винилпиридиниевой природы (А) при его оптимальной концентрации (0,3 мг/л). Наилучшее же флокулирующее действие для Praestol наблюдается при увеличении концентрации до 2 мг/л для Praestol-655 и до 5 мг/л для Praestol-650 (рис. 2.2).

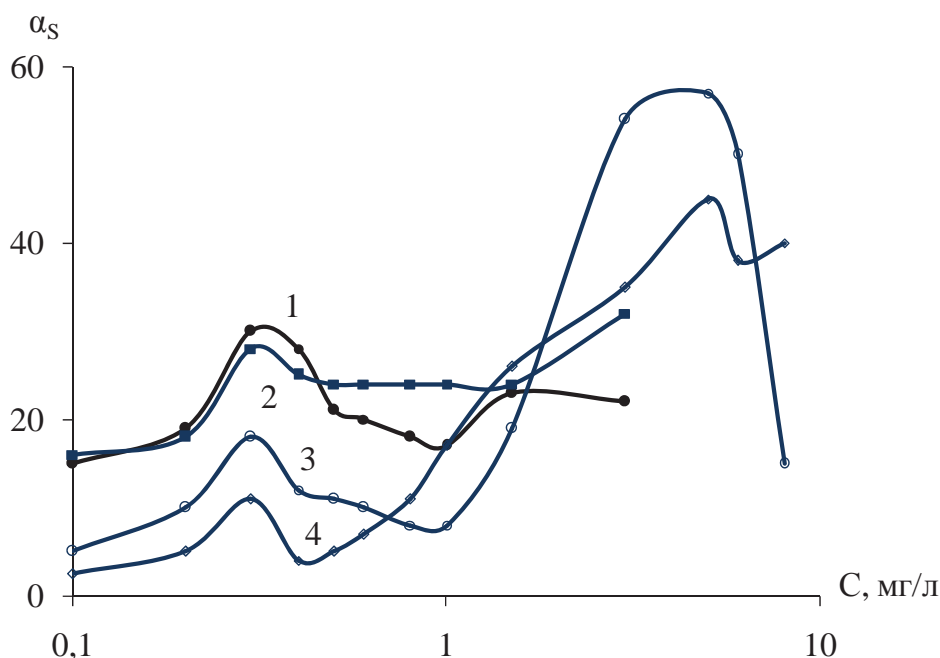


Рис. 2.2. Зависимость степени агрегации частиц каолина от концентрации полиэлектролитов:
1 – А ($M_n = 2,4 \cdot 10^{-6}$); 2 – А ($M_n = 5,1 \cdot 10^{-6}$); 3 – Pr-655; 4 – Pr-650

Большое значение при изучении флокуляции имеет оценка степени неоднородности системы при введении флокулянтов и в их отсутствии, которая характеризуется коэффициентом полидисперсности K_{Π} . Для монодисперсной однородной системы $K_{\Pi} = 1$, для полидисперсных систем, когда в системе присутствуют частицы совершенно разных размеров, коэффициент полидисперсности понижается ($K_{\Pi} < 1$).

На рис. 2.3 приводятся концентрационные зависимости коэффициента полидисперсности водной каолиновой суспензии при добавлении флокулянтов различной природы.

Значительно более однородной является система в присутствии пиридиниевого полиэлектролита (А), так как значения K_{Π} примерно на порядок выше, чем для Pr-655. Это означает, что в системе с Pr-655 имеются как очень крупные, так и очень малые частицы, т. е. система имеет высокую степень неоднородности ($K_{\Pi} < 0,05$).

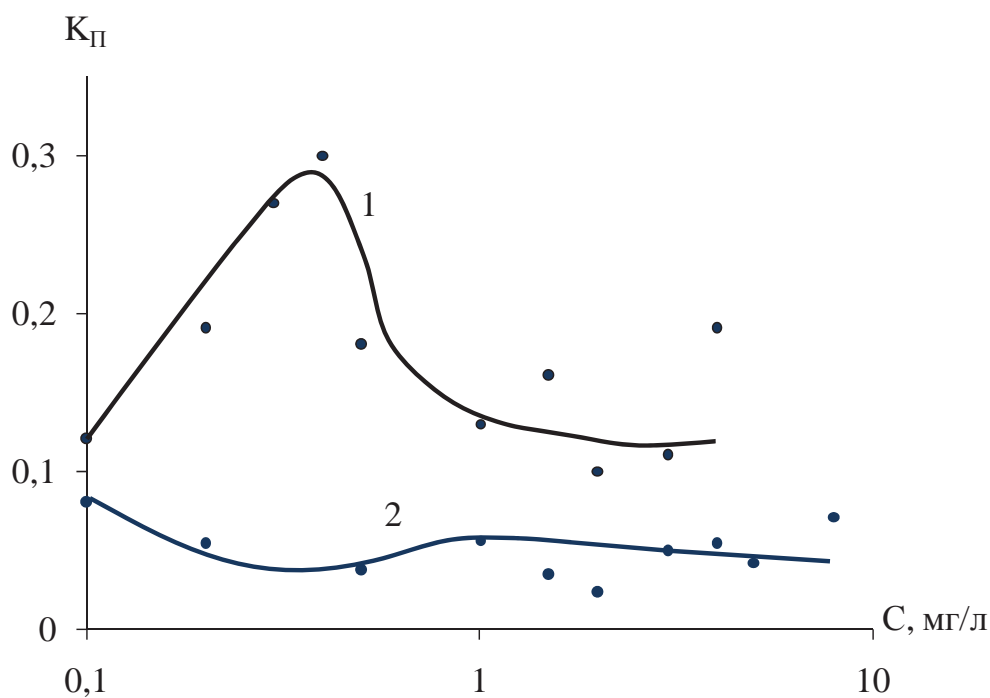


Рис.2.3. Влияние полиэлектролитов на однородность суспензии по размерам частиц:
1 – А ($M_{\eta} = 2,4 \cdot 10^{-6}$); 2 – Pr-650

Полученные результаты свидетельствуют о различии закономерностей флокулирующего действия полиэлектролитов пиридиниевой и аммониевой природы. Из известных закономерностей флокуляции, описанных Д. Нэппером [18], следует, что первый максимум на концентрационных зависимостях α_s (рис. 2.2) соответствует мостичной флокуляции.

Дальнейшее увеличение концентрации полимеров вызывает стерическую стабилизацию с уменьшением размера частиц. При больших концентрациях вновь возрастает эффективность флокуляции. Эта область относится к вытеснительной или нейтрализационной флокуляции, причем последняя более вероятна из-за высокой адсорбционной способности поликатионов на отрицательно заряженной поверхности частиц каолина. Очевидно, что флокулянты на основе винилпиридина проявляют большую активность в области мостичной флокуляции. Лучшая агрегирующая способность флокулянтов аммониевой природы сдвинута в сторону больших дозировок и скорее соответствует области нейтрализационной флокуляции. Однако общепринятым критерием эффективности флокулянта является его способность обеспечивать максимальную очистку системы от взвешенных частиц при минимальном расходе реагента [3].

Однозначно ответить на вопрос о причинах различия активности флокулянтов пиридиниевой и аммониевой природы трудно, для этого нужно иметь данные об адсорбции полимеров и их реологических характеристиках.

Для выяснения причин высокой флокулирующей активности и определения механизма флокуляции в работе [42] была изучена адсорбция винилпиридиниевых полимеров на частицах дисперсии, так как необходимым условием протекания процесса флокуляции является адсорбция полимера на поверхности частиц дисперсной фазы. Так, в работах А. А. Барань и Д. Грегори [23, 25] описана адсорбция катионных сополимеров акриламида и установлено, что значения предельной адсорбции Γ_∞

практически не зависят от молекулярной массы полимера. Показано, что величины предельной адсорбции для сополимеров аммониевой природы значительно превосходят таковые для винилпиридиниевых сополимеров.

Изотермы адсорбции для поли-1,2-ДМ-5-ВПМС имеют вид изотерм высокого сродства (рис. 2.4). При низкой концентрации наблюдается полное поглощение поли-1,2-ДМ-5-ВПМС из раствора, а при ее повышении достигается предел адсорбции. Значения предела адсорбции Γ_{∞} практически не зависят от молекулярной массы. Так, для полимера с молекулярной массой $5,1 \cdot 10^{-6}$ Γ_{∞} составляет $\sim 1,1$ мг/г, а с понижением молекулярной массой до $2,62 \cdot 10^{-6}$ и $0,8 \cdot 10^{-6}$ – соответственно $\sim 1,4$ и $\sim 1,5$ мг/г. Величины предельной адсорбции катионных сополимеров акриламида значительным образом превосходят таковые для поли-1,2-ДМ-5-ВПМС и составляют 8–16 мг/г.

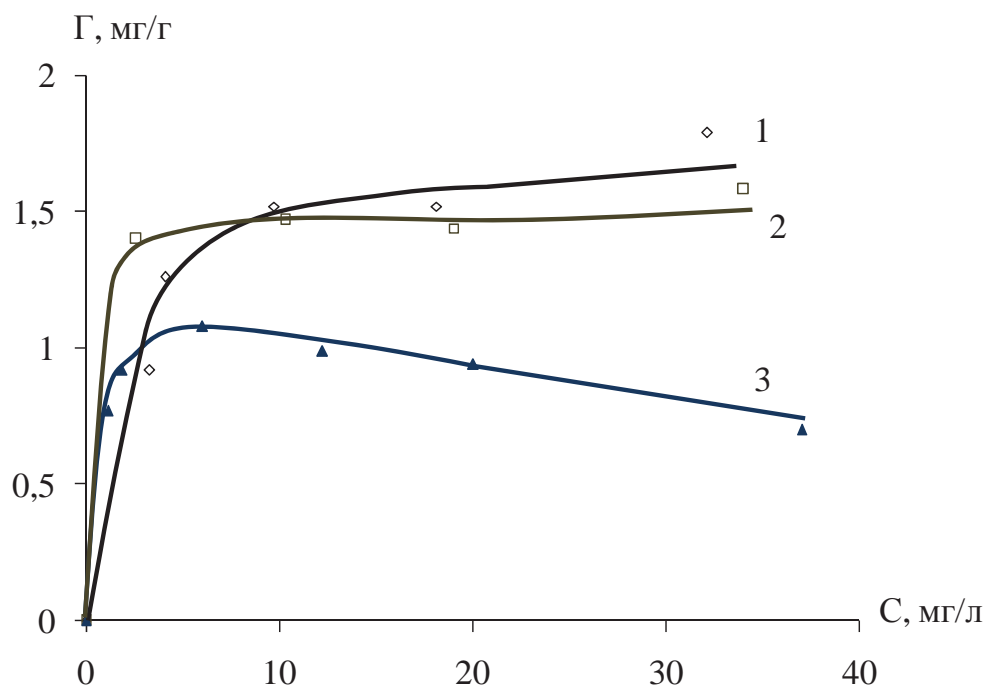


Рис. 2.4. Изотермы адсорбции полиэлектролита (А) различной молекулярной массы на каолине при 20 °С:
1 – $M_n = 0,8 \cdot 10^{-6}$; 2 – $M_n = 2,62 \cdot 10^{-6}$; 3 – $5,1 \cdot 10^{-6}$

Таблица 2.2

**Параметры взаимодействия полиэлектролитов
с частицами дисперсной фазы**

Полимер	$C_{onm},$	$C_{\zeta=0},$	$\Gamma_{\infty},$
	мг/г		
A ($M_{\eta} = 0,8 \cdot 10^{-6}$)	0,09	–	1,5
A ($M_{\eta} = 2,6 \cdot 10^{-6}$)	0,04	0,51	1,4
A ($M_{\eta} = 5,1 \cdot 10^{-6}$)	0,02	0,63	1,1
Pr-650	0,6	0,78	
Pr-655	0,5	0,55	

В работах [29, 42] было показано, что в присутствии реагентов на основе винилпиридина оптимальные значения доз находятся в начальной области дестабилизации, т. е. при малых концентрациях ПЭ, что соответствует области «мостичной» флокуляции. Для флокулянтов аммониевой природы оптимальные дозы располагаются во второй области дестабилизации, где существенный вклад вносит нейтрализационная флокуляция [18]. Оказалось, что оптимальная концентрация винилпиридиниевых полиэлектролитов намного меньше предельной адсорбции Γ_{∞} и наблюдается далеко от точки перезарядки (рис. 2.5).

Следовательно, оптимальные условия для поли-1,2-ДМ-5-ВПМС (А) наблюдаются в случае, когда процесс агрегации протекает по мостичному механизму. В области нейтрализации поверхностного заряда проявляется эффект стабилизации, чему благоприятствует адсорбция молекул в плоской конформации. При введении флокулянтов аммониевой природы процесс флокуляции также начинает проявляться в области мостичной флокуляции, однако наибольший эффект достигается при концентрациях, близких к точкам перезарядки, когда эффект мостикообразования дополняется нейтрализацией поверхностного заряда частиц.

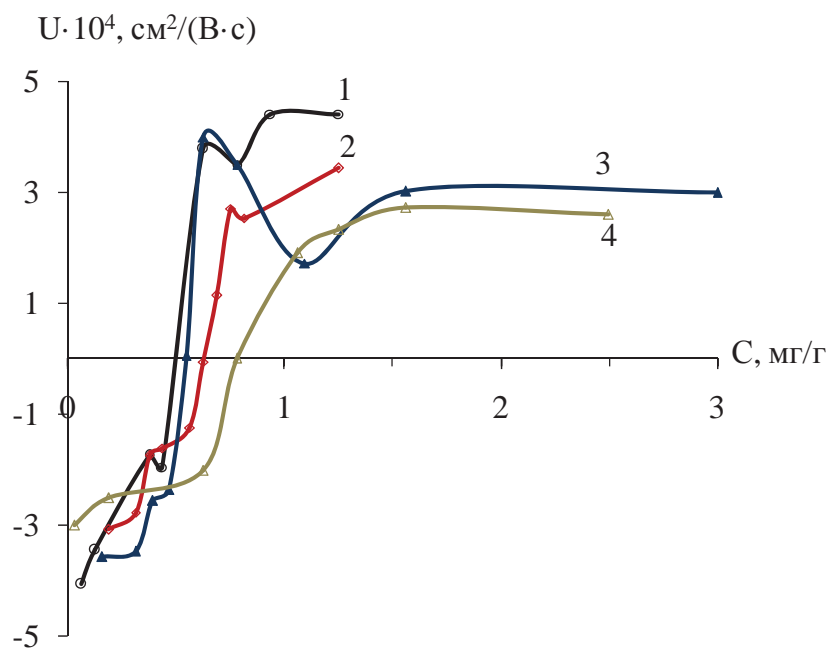


Рис. 2.5. Зависимость электрофоретической подвижности U частиц каолина от содержания в суспензии полиэлектролитов:
 1 – А ($M_{\eta} = 2,4 \cdot 10^{-6}$); 2 – А ($M_{\eta} = 5,1 \cdot 10^{-6}$); 3 – Pr-655; 4 – Pr-650

Различие реализующихся механизмов флокуляции в случае полимеров на основе винилпиридина и катионных сополимеров акриламида связано с состоянием ионогенных групп, ответственных за образование связей полимер–частица. Так, в случае флокулянтов с аммониевым катионным центром положительный заряд локализован на атоме азота, что позволяет группе образовывать более устойчивые связи с активными группами.

Напротив, наличие ароматического кольца у пиридиновой группы способствует делокализации положительного заряда. Этот эффект приводит к ослаблению кооперативных взаимодействий полимер–частица. В результате происходит более равномерное распределение адсорбированного полимера между частицами, а макромолекула сохраняет развернутую конформацию в поверхностном слое. Следовательно, высокая активность поли-1,2-ДМ-5-ВПМС, заключается в его способности образовывать агрегаты-флокулы с низкой полидисперсностью по размерам при малых дозах флокулянта.

Наряду с высокой флокулирующей активностью полимеров на основе поли-1,2-диметил-5-винилпиридинийметилсульфата (А) [40–45], обладающих высокой молекулярной массой ($2-5 \cdot 10^6$), были получены результаты [78–80], показывающие высокую активность в процессах флокуляции и сополимеров на основе поли-1,2-ДМ-5-ВПМС, содержащих неионогенные звенья винилпирролидона ВП, винилацетата ВА и акриламида АА.

В связи с этим в следующем разделе подробно рассматриваются результаты комплексного изучения процесса образования флокул и формирования осадков в присутствии (со)полимеров на основе 1,2-ДМ-5-ВПМС с целью выявления механизма флокулирующего действия и причин высокой активности полиэлектролитов, содержащих гидрофобные звенья [46–49].

2.2. ОСОБЕННОСТИ ДЕСТАБИЛИЗАЦИИ ВОДНЫХ ДИСПЕРСИЙ ПОЛИМЕРАМИ И СОПОЛИМЕРАМИ НА ОСНОВЕ 1,2-ДИМЕТИЛ-5-ВИНИЛПИРИДИНИЙМЕТИЛСУЛЬФАТА

Рассмотрим подробно флокулирующую способность полиэлектролитов пиридиниевой природы.

При использовании в качестве флокулянта (А), гомополимера на основе 1,2-ДМ-5-ВПМС, даже при различной молекулярной массе плотность заряда остается постоянной, поскольку каждое элементарное звено содержит ионогенную группу. Введение же в структуру полимера неионных звеньев, безусловно, должно оказывать влияние на его электрические и адсорбционные характеристики, а также на флокулирующую способность. В настоящем разделе проведены сравнительные исследования флокулирующей способности гомополимера и сополимеров на основе 1,2-ДМ-5-ВПМС.

Флокулирующая способность полиэлектролитов изучалась комплексом методов дисперсионного анализа, включающим методы седиментации, оптической микроскопии и турбидиметрии. Расчет количественных мик-

ропараметров дисперсной системы по методу оптической микроскопии, в том числе при добавлении флокулянтов, приведен в п. 1.3.

Первоначально влияние полиэлектролитов на устойчивость суспензии каолина можно проследить по концентрационным зависимостям мутности τ (рис. 2.6, 2.7).

Как следует из рисунков, применение исследованных флокулянтов является достаточно эффективным при осветлении дисперсии каолина. В интервале доз 0,1–2 мг/л для всех изученных флокулянтов происходит резкое снижение устойчивости системы. Увеличение концентрации вызывает некоторую стабилизацию дисперсии. В присутствии сополимеров наблюдается лучшее осветление системы (рис. 2.7), чем при введении гомополимера (рис. 2.6). Однако, принимая во внимание небольшие значения $[\eta]$ для сополимеров (табл. 2.1), полученные результаты являются неожиданными.

В связи с этим возникла необходимость сравнить агрегирующую способность полиэлектролитов в данном интервале концентраций. Для этого были изучены концентрационные зависимости степени агрегации частиц α_S для полимеров и сополимеров на основе 1,2-ДМ-5-ВПМС, представленные на рис. 2.8, 2.9.

Из рис. 2.8 видно, что с возрастанием молекулярной массы образцов (А) степень агрегации увеличивается ($\alpha_S = 15\text{--}30$), а ее максимум приходится на концентрацию $C = 0,3$ мг/л. Этого и следовало ожидать в рамках описания мостичного механизма флокуляции.

Как следует из рис. 2.9, степени агрегации частиц каолина при добавлении сополимеров составляют $\alpha_S = 5\text{--}12$, что примерно в три раза ниже, чем в присутствии гомополимера (α_S до 30). Причем при достижении концентрации флокулянтов 0,5 мг/л величина α_S остается практически неизменной. Введение Рг-650 вызывает видимое укрупнение частиц при более высоких концентрациях (более 1 мг/л, рис. 2.9).

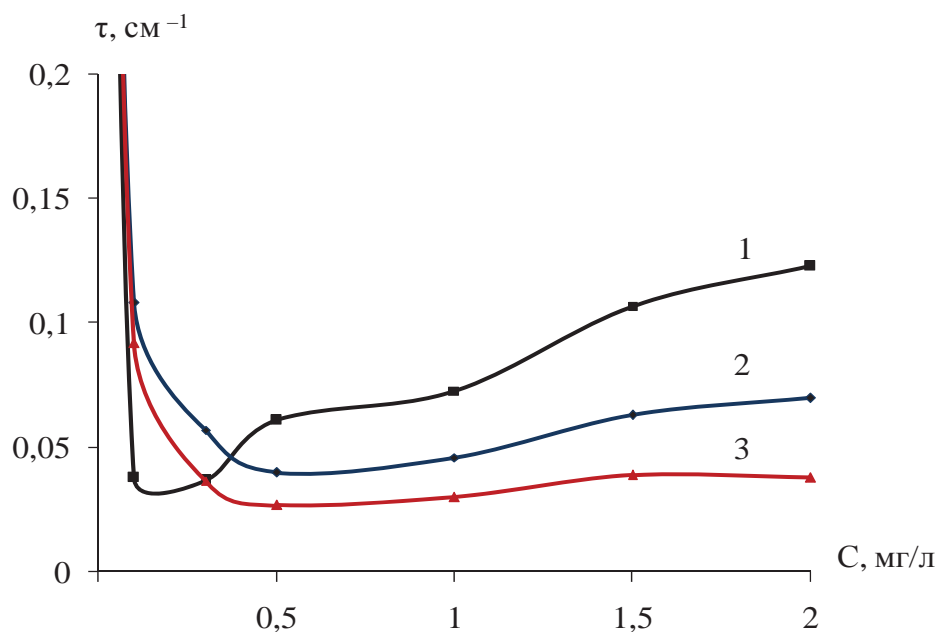


Рис. 2.6. Концентрационные зависимости мутности суспензии каолина в присутствии полиэлектролита (А) различной молекулярной массы:
 1 – $2,4 \cdot 10^6$; 2 – $2,8 \cdot 10^6$; 3 – $3,2 \cdot 10^6$; $\tau_{\text{исх. каолина}} = 0,73 \text{ см}^{-1}$

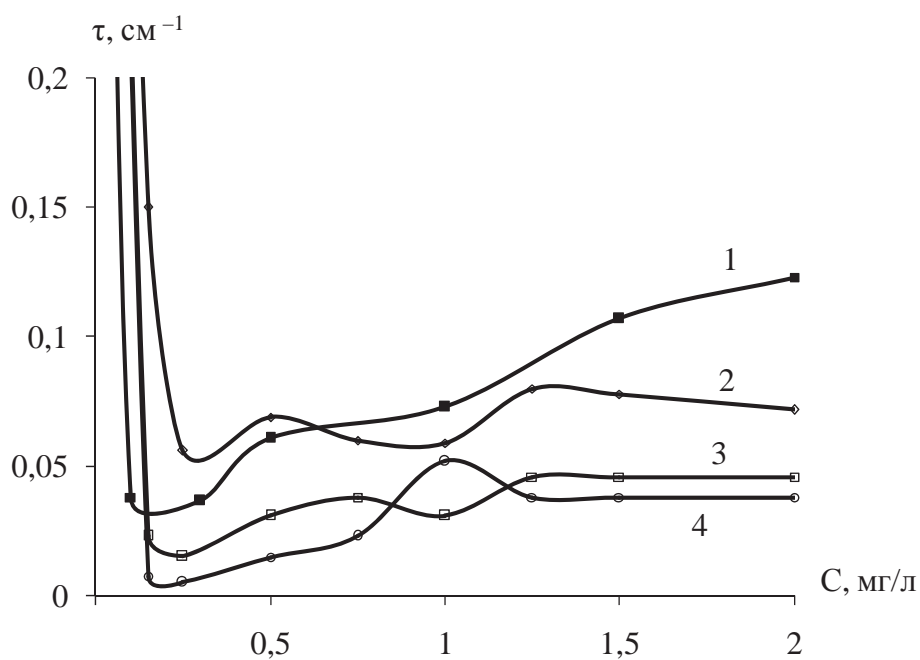


Рис. 2.7. Концентрационные зависимости мутности суспензии каолина в присутствии полиэлектролитов различной природы:
 1 – гомополимер А ($M_n = 2,4 \cdot 10^6$); 2 – Pr-650; 3 – сополимер А-1; 4 – сополимер А-2

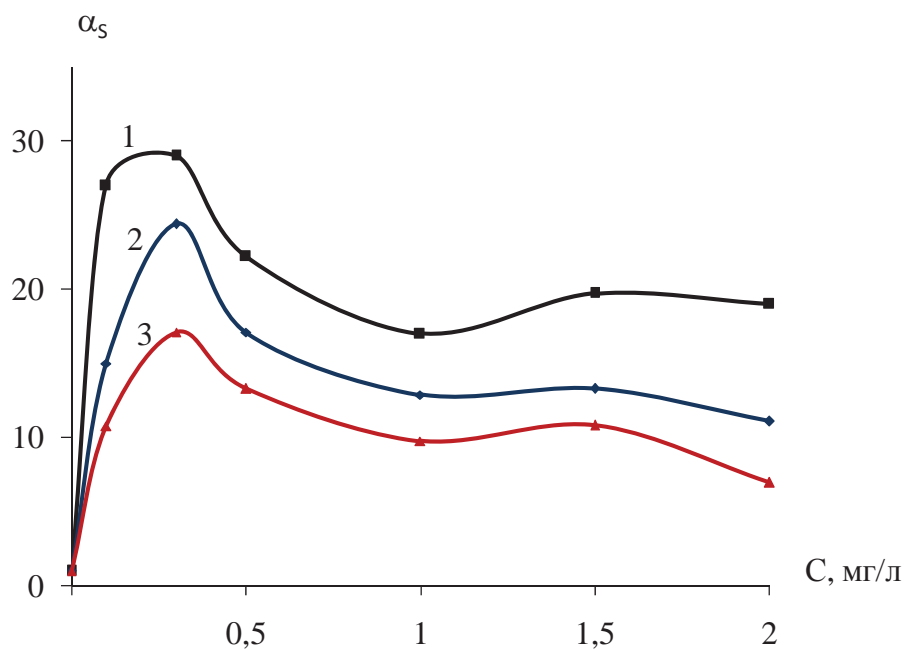


Рис. 2.8. Концентрационные зависимости степени агрегации частиц суспензии каолина в присутствии полиэлектrolита (А) различной молекулярной массы M_η :
 1 – $2,4 \cdot 10^6$; 2 – $2,8 \cdot 10^6$; 3 – $3,2 \cdot 10^6$

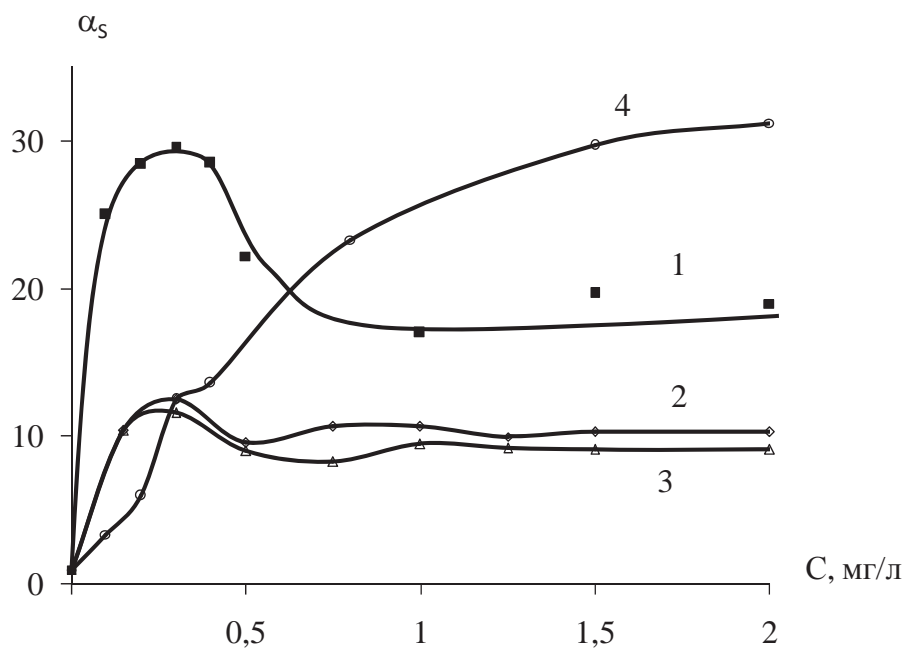


Рис. 2.9. Концентрационные зависимости степени агрегации частиц суспензии каолина в присутствии полиэлектrolитов различной природы:
 1 – гомополимер А ($M_\eta = 2,4 \cdot 10^6$); 2 – сополимер А-2; 3 – сополимер А-1; 4 – Pr-650

Результаты изучения гранулометрического состава суспензий целесообразно сопоставить с анализом кинетической устойчивости суспензии в условиях свободного осаждения.

Действительно, скорость осаждения частицы и в этом случае является функцией ее объема и разности плотностей флоккул и дисперсионной среды. Сопоставление приводит к таким неожиданным результатам: концентрационные зависимости скорости осаждения V_s (рис. 2.10, 2.11) показывают, что сополимеры в большей мере ускоряют осаждение частиц суспензии каолина, несмотря на небольшую агрегацию.

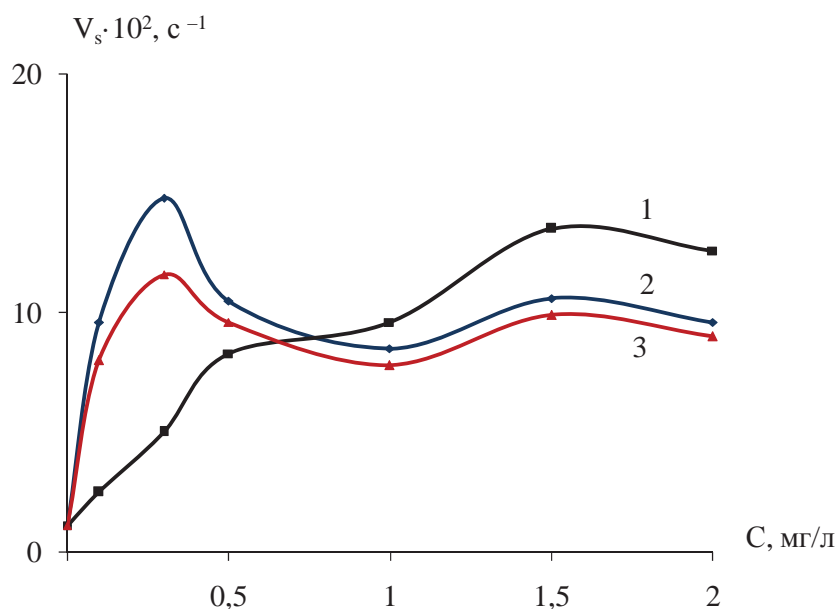


Рис. 2.10. Концентрационные зависимости скорости осаждения суспензии каолина в присутствии полиэлектролита (А) различной молекулярной массы:
 $1 - 2,4 \cdot 10^6$; $2 - 2,8 \cdot 10^6$; $3 - 3,2 \cdot 10^6$

В присутствии сополимеров образуются флоккулы меньших размеров, чем в присутствии гомополимеров, но в тоже время более компактные и плотные. С учетом гранулометрических характеристик, коэффициентов формы и скорости осаждения в сопоставимых условиях легко определить плотность таких агрегатов ρ_F или разность $(\rho_F - \rho_0)$.

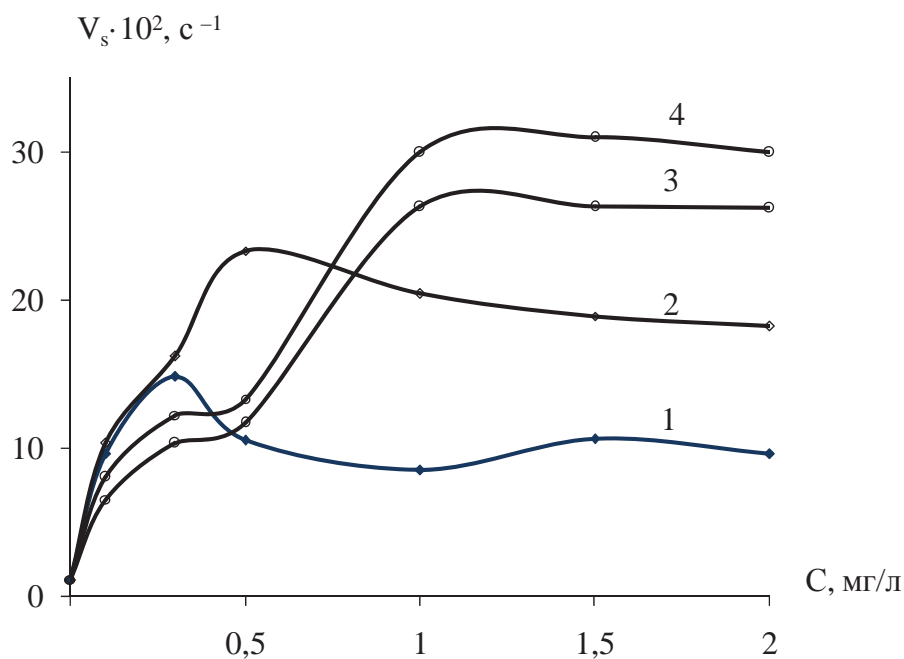


Рис. 2.11. Концентрационные зависимости скорости осаждения суспензии каолина в присутствии полиэлектролитов различной природы:
 1 – гомополимер А ($M_n = 2,4 \cdot 10^6$); 2 – Pr-650; 3 – сополимер А-2; 4 – сополимер А-1

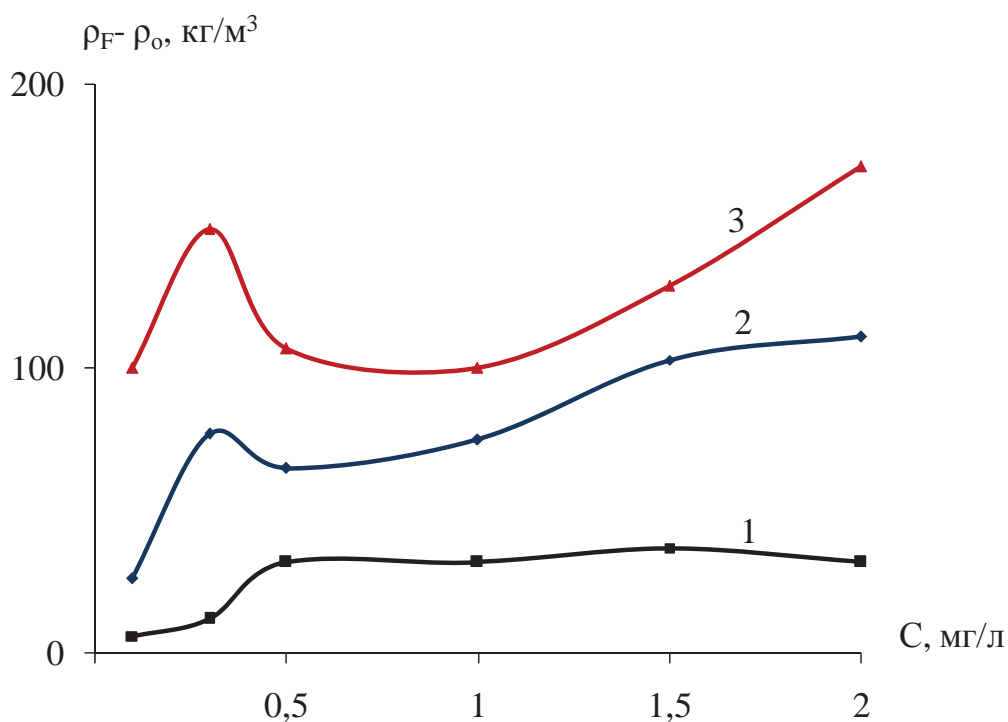


Рис. 2.12. Зависимость плотности флоккул от концентрации полиэлектролита А различной молекулярной массы M_n :
 1 – $2,4 \cdot 10^6$; 2 – $2,8 \cdot 10^6$; 3 – $3,2 \cdot 10^6$

Анализ концентрационных зависимостей плотности флоккул ρ_F (рис. 2.12, 2.13) позволяет выявить особенности агрегации частиц в присутствии полиэлектролитов. В случае флокулянта (А) с увеличением его молекулярной массы и концентрации плотности флоккул мало меняются (хотя имеется некоторая тенденция к возрастанию), однако, значения ($\rho_F - \rho_0$) остаются очень низкими (1050–1150 кг/м³, рис. 2.12).

При достижении концентрации флокулянта $C = 1$ мг/л плотности флоккул ρ_F практически перестают изменяться, причем значения плотности флоккул в присутствии сополимеров винилпиридиниевой природы (А-1 и А-2) оказываются значительно большими, чем для гомополимера при всех изученных концентрациях (рис. 2.13).

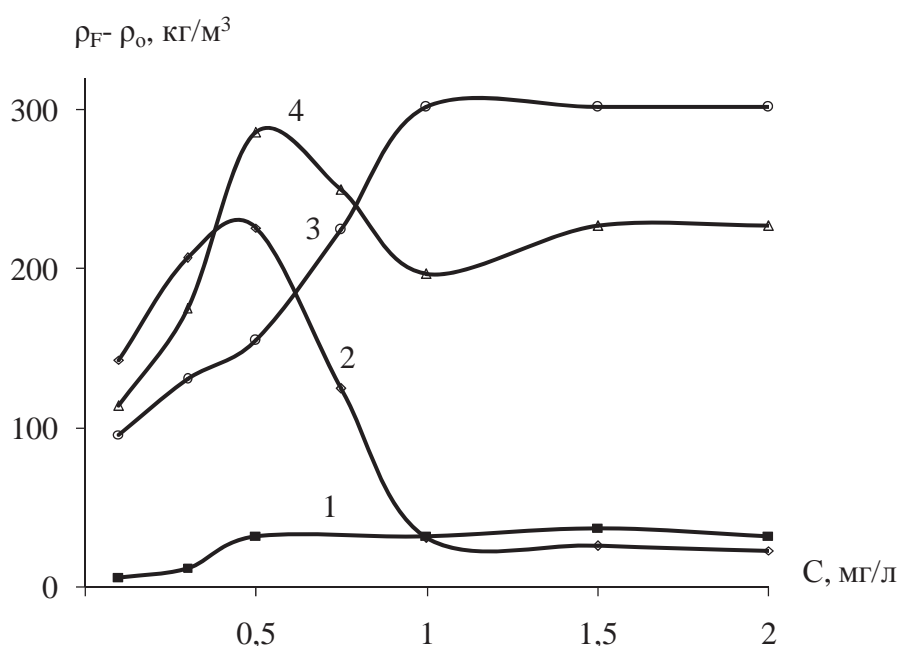


Рис. 2.13. Зависимость плотности флоккул от концентрации полиэлектролитов различной природы:
 1 – гомополимер А ($M_n = 2,4 \cdot 10^6$); 2 – Pr-650; 3 – сополимер А-1;
 4 – сополимер А-2

Для флокулянта аммониевой природы Pr-650 характерно изменение значений ($\rho_F - \rho_0$) при низких концентрациях, а при $C_{\phi} > 1$ мг/л они практически не отличаются от аналогичных для флокулянта пиридиниевой природы (А). Это свидетельствует о том, что в случае с Pr-650 при его концентрации меньше 1 мг/л, вероятно, происходит изменение размеров из-за агрегирования и раскалывания флоккул, что приводит к появлению максимума и минимума на концентрационной кривой скорости осаждения (рис. 2.11). В случае с флокулянтом (А) флоккулы формируются более прочными, и их плотность не зависит от концентрации флокулянта. При

введении сополимеров (А-1) и (А-2), отличающихся меньшей молекулярной массой, о чем свидетельствуют значения характеристической вязкости растворов (табл. 2.1) [79, 80], межчастичные макромолекулярные мостики, вероятно, являются более короткими, что приводит к образованию компактных флокул меньших размеров (рис. 2.9) и большей плотности (рис. 2.13). Это и обеспечивает их большую скорость осаждения (рис. 2.11).

Полученные данные, безусловно, свидетельствуют о повышении активности полиэлектролитов по осаждению суспензии каолина в случае введения в макромолекулы относительно гидрофобных звеньев винилпирролидона (ВП) и акриламида (АА). Повышение флокулирующей активности связано с изменением конформации клубка, находящегося в поверхностном слое частиц, а также повышением вероятности ассоциации клубков с участием относительно гидрофобных звеньев и формированием мостичных связей через два и более клубка.

Очевидно, что особенности флокулообразования должны проявляться не только в ходе свободного осаждения, но и в ходе концентрирования кинетически неустойчивой дисперсии при осаждении. Существующее в настоящее время разнообразие технологических операций и связанных с ними процессов водоподготовки вызывает необходимость анализа и контроля не только степени разделения дисперсии, но и параметров полученного осадка. В работах [47, 58] кинетику уплотнения осадка изучали по изменению границы раздела между осветленной и неосветленной частями суспензии и рассчитывали плотности осадка ρ_S по уравнению [81]:

$$\rho_S = \frac{m + (V_{oc} - \frac{m}{\rho}) \cdot \rho_0}{V_{oc}}, \quad (2.1)$$

где m и ρ – соответственно масса и плотность дисперсной фазы (каолина),
 ρ_0 – плотность дисперсионной среды (воды),
 V_{oc} – объем осадка.

Константы уплотнения осадка γ находили путем линеаризации уравнения, описывающего кинетику этого процесса [82]:

$$\frac{V_{oc} - V_{oc}^{max}}{V_{oc}} = B \cdot e^{-\gamma\tau}, \quad (2.2)$$

где V_{oc}^{max} – объем осадка при максимальном уплотнении.

Для сопоставления плотностей флокул и осадков рассчитывали коэффициент плотности системы k_{FS} [47]:

$$k_{FS} = \frac{\rho_F - \rho_0}{\rho_S - \rho_0}. \quad (2.3)$$

Кинетика процесса осаждения описывается аналитическим выражением с константой скорости седиментации (уплотнения) γ , а после завершения осаждения легко определить плотность осадка ρ_s . В присутствии флокулянтов винилпиридиниевой природы (табл. 2.3), в отличие от чистого каолина, уплотнение суспензии идет в две стадии.

Таблица 2.3

**Характеристики флокул и осадков суспензии каолина
в присутствии флокулянтов**

Флоку- лянт	C, мг/л	$R_n \cdot 10^5$, м	K_n	ψ	$V_s \cdot 10^2$, с ⁻¹	ρ_F , кг/м ³	$\gamma \cdot 10^3$, с ⁻¹		ρ_s , кг/м ³
							γ_1	γ_2	
Нет	0	1,2	0,55	3,80	1,1	1207	1,3	1,3	1279
А, $2,4 \cdot 10^6$	0,1	11	0,19	1,41	3,2	1006	1,3	2,3	1198
	0,3	16,4	0,27	1,30	6,5	1012	2,1	4,5	1198
	0,5	7,3	0,18	1,17	9,6	1032	3,1	4,9	1182
	1,0	5,2	0,13	1,78	15,0	1032	6,7	2,8	1145
	1,5	7,5	0,16	1,35	15,4	1037	8,8	3,0	1156
	2,0	4,1	0,10	1,35	13,0	1032	14,3	1,4	1156
А-1	0,1	4,0	0,23	1,44	8,0	1096	7,0	1,2	1168
	0,3	4,9	0,26	1,25	12,2	1131	10,0	2,3	1150
	0,5	1,9	0,10	1,20	13,3	1155	7,4	2,6	1141
	1,0	2,7	0,14	1,24	30,0	1302	11,4	1,6	1136
	1,5	3,6	0,19	1,28	31,0	1302	12,2	1,0	1121
	2,0	3,4	0,17	1,40	30,0	1302	12,0	0,8	1121
А-2	0,1	1,5	0,08	1,44	6,5	1114	5,1	1,6	1174
	0,3	2,9	0,15	1,18	10,3	1175	10,8	2,3	1145
	0,5	2,7	0,15	1,30	11,7	1286	8,4	2,6	1141
	1,0	3,1	0,14	1,37	26,3	1197	13,6	1,6	1121
	1,5	2,4	0,13	1,34	26,3	1227	13,4	1,0	1156
	2,0	2,2	0,13	1,37	26,2	1227	14,3	0,8	1150
Pr-650	0,1	1,6	0,17	2,54	10,3	1143	3,3	4,1	1256
	0,3	2,0	0,06	1,83	16,2	1207	2,3	3,2	1218
	0,5	2,3	0,17	1,48	23,3	1226	4,4	4,4	1190
	1,0	2,5	0,05	1,90	20,4	1125	4,2	4,2	1156
	1,5	9,5	0,1	1,40	18,9	1026	13,4	9,6	1145
	2,0	13,7	0,2	1,4	18,2	1023	9,6	4,5	1128

Примечание: C – концентрация флокулянта; R_n – среднечисленный радиус частиц; K_n – коэффициент полидисперсности; ψ – коэффициент асферичности; ρ_F и ρ_s – плотности флокул и осадка соответственно; γ – константа уплотнения осадка.

Первая стадия с константой γ_1 (рис. 2.14, сплошная линия на графике) соответствует времени 3–5 мин. и отвечает свободному осаждению, а вторая стадия проходит за 5–30 мин. в условиях «стесненного» осаждения (константа γ_2 , пунктирная линия на графике).

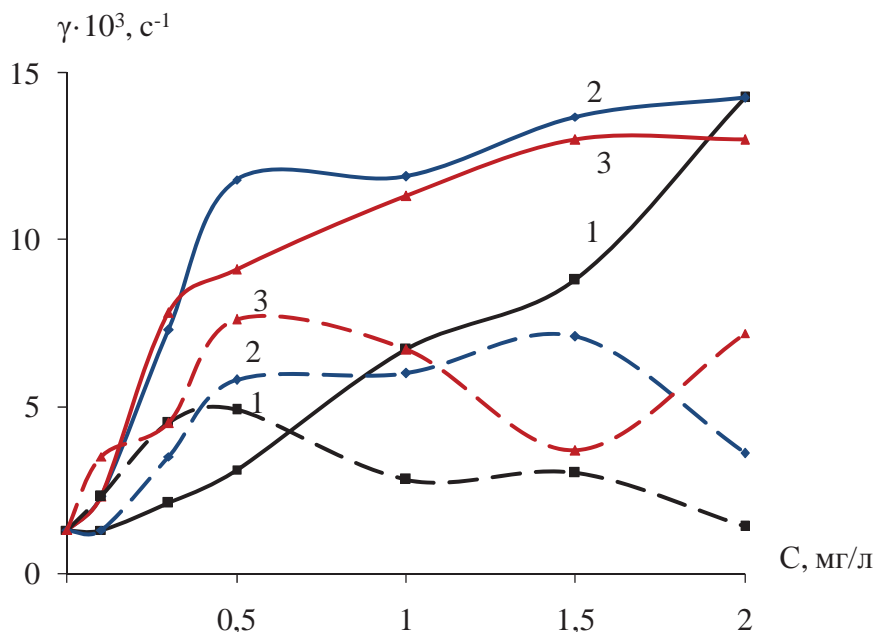


Рис. 2.14. Зависимость константы уплотнения осадка от концентрации полиэлектролита (А) различной молекулярной массы: 1 – $2,4 \cdot 10^6$; 2 – $2,8 \cdot 10^6$; 3 – $3,2 \cdot 10^6$

Видно, что константа уплотнения первой стадии γ_1 в присутствии флокулянта (А) различной молекулярной массы растет при увеличении концентрации, а для его сополимеров (А-1 и А-2) константа уплотнения γ_1 достигает практически постоянной величины при концентрации $C_{\text{ф}} = 1$ мг/л (рис. 2.15). Причем в случае флокулянта (А) (рис. 2.14) величины γ_2 близки по значениям к γ_1 , т. е., образовавшиеся не очень плотные флокулы деформируются, и это позволяет им уплотняться за счет вытеснения дисперсионной среды из межчастичного пространства. При малых концентрациях флокулянта (А) уплотнение в стесненных условиях идет быстрее, чем осаждение в свободных условиях. В случае сополимеров пиридиниевой природы (А-1) и (А-2) (рис. 2.15) различие констант уплотнения для двух стадий (γ_2 и γ_1) становится более выраженным, т. е. в условиях стесненного осаждения сформировавшиеся плотные флокулы не деформируются в процессе уплотнения и между отдельными флокулами может образовываться свободное пространство. С флокулянт амониевой природы Pr-650 при концентрации меньше 1 мг/л осаждение протекает в одну стадию, так как кон-

курируют два процесса – агрегация частиц и распад флокул. Это приводит к изменению плотности флокул и их размеров, а уплотнение осадка в присутствии Pr-650 идет с одинаковой скоростью в обоих режимах оседания.

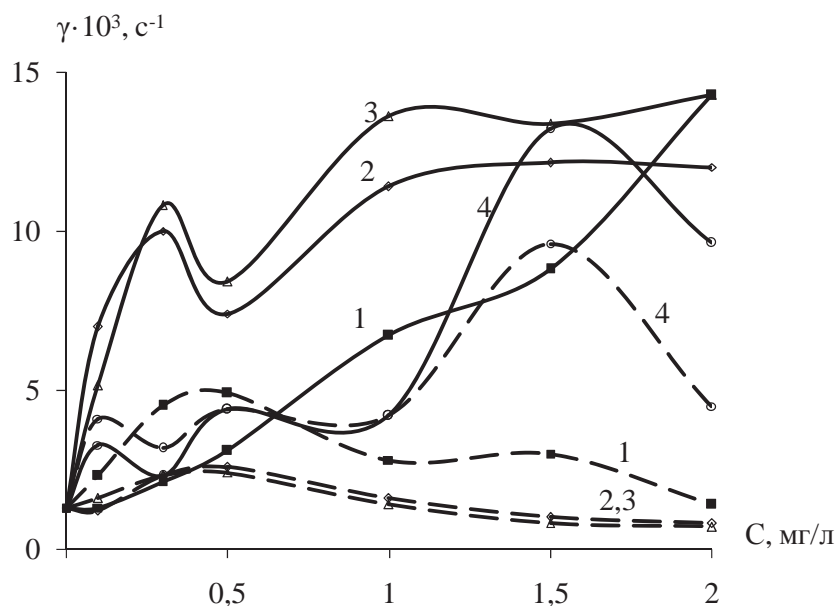


Рис. 2.15. Зависимость константы уплотнения осадка от концентрации полиэлектролитов различной природы:
1 – гомополимер А ($M_n = 2,4 \cdot 10^6$); 2 – сополимер А-1; 3 – сополимер А-2; 4 – Pr-650

Дополнительную информацию об изменении плотности образовавшихся флокул и о соотношении между плотностью флокул ρ_F и плотностью осадка ρ_S можно получить из зависимостей k_{FS} от концентрации флокулянтов C (рис. 2.16, 2.17). При достижении концентрации флокулянта

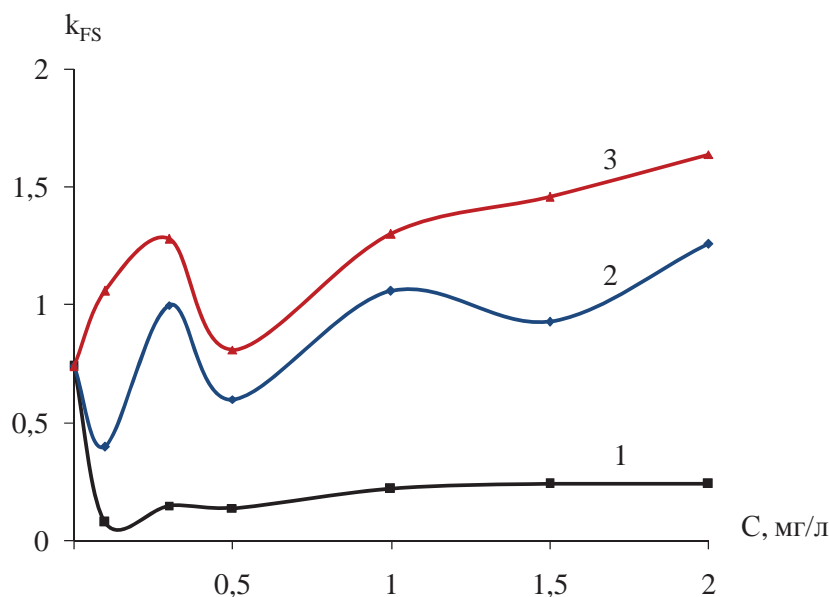


Рис. 2.16. Концентрационные зависимости коэффициента плотности системы для полиэлектролита (А) различной молекулярной массы:
1 – $2,4 \cdot 10^6$; 2 – $2,8 \cdot 10^6$; 3 – $3,2 \cdot 10^6$

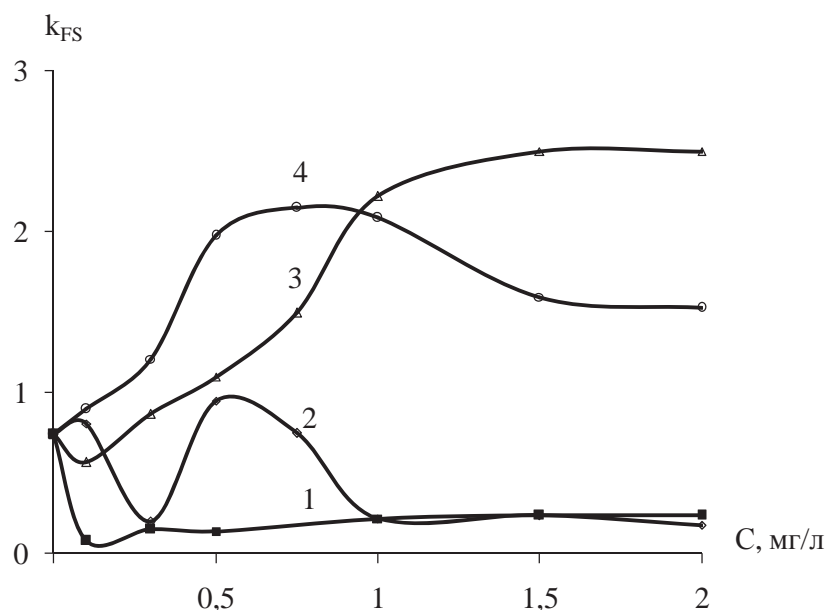


Рис. 2.17. Концентрационные зависимости коэффициента плотности системы для полиэлектролитов различной природы:

1 – гомополимер А ($M_n = 2,4 \cdot 10^{-6}$); 2 – Pr-650; 3 – сополимер А-1; 4 – сополимер А-2

$C = 1$ мг/л параметр плотности системы перестает зависеть от концентрации добавленного полиэлектролита. Изменение параметра k_{FS} в зависимости от концентрации изученных флокулянтов еще раз подтверждает наше предположение о том, что формирование осадка сопровождается деформированием и уплотнением осаждающихся флокул.

Представленные на рис. 2.17 зависимости коэффициента плотности системы k_{FS} от концентрации флокулянтов показывают, что в присутствии флокулянта (А) величины k_{FS} значительно меньше единицы и несколько возрастают с увеличением концентрации флокулянта. Для флокулянта Pr-650 кривая $k_{FS} = f(C)$ проходит через максимум и также остается меньше единицы. Следовательно, при формировании осадка происходит деформирование и уплотнение осаждающихся флокул. Для сополимеров винилпиридиниевой природы $k_{FS} > 1$ практически на всем изученном концентрационном интервале. Это говорит о том, что плотности флокул выше по сравнению с плотностью осадка. Осадки образуются за счет укладки первичных частиц без их значительного деформирования, при этом абсолютные значения плотности осадков меньше, так как несмотря на уплотнение флокул в осадке, между отдельными флокулами образуется свободное пространство. Для полиэлектролитов (А) и Pr-650 $\rho_F < \rho_S$, т. е. флокулы получаются более рыхлого строения и, соответственно, меньшей плотности [47].

Таким образом, комплексный анализ гранулометрических характеристик флокулов и осадков позволяет проследить влияние природы полиэлектролитов на процесс флокуляции. Показано, что все изученные полиэлектролиты, являясь поликатионами, имеют высокую адсорбционную способность с учетом отрицательно заряженной поверхности частиц. Подтверждением этого является соответствие параметров адсорбции и характера изменения электрофоретической подвижности частиц каолина в присутствии полиэлектролитов аммониевой [18, 83] и пиридиниевой [42, 84] природы. В данном случае авторам представляется, что различия флокулообразования в системе каолин–вода–поликатион связаны с конформационным состоянием адсорбированных макро клубков. Так, невысокая плотность заряда Pr-650 не позволяет такому поликатиону значительно увеличивать размеры макромолекул в результате полиэлектролитного набухания (коэффициент набухания, $\alpha_{\eta} = 2,3$). Поэтому значительное увеличение размеров частиц в дисперсии каолина достигается лишь при бóльшей концентрации полиэлектролита Pr-650. Полиэлектролиты-сополимеры (А-1) и (А-2) по гидродинамическим параметрам приближаются к гомополимеру. Однако процессы флокулообразования для них и гомополимера (А) резко различаются. В присутствии сополимеров образуются флокулы меньшего размера, но имеющие значительно большую плотность, что приводит к более полному осаждению суспензии. Причина образования плотных флокулов состоит в гидрофобизации макро клубков сополимера за счет блокирования части гидрофильных групп при адсорбции. В результате происходит сжатие макро клубков и вытеснение растворителя из межчастичного пространства, что фиксируется в эксперименте как образование флокулов меньшего размера, но более высокой плотности. Такие флокулы прочные и устойчивы к раскалыванию и сжатию, о чем свидетельствуют пониженные значения остаточной мутности и параметры уплотнения осадка ($k_{FS} > 1$).

2.2.1. Влияние pH среды на флокуляцию индивидуальными катионными полиэлектролитами

Среди множества факторов, оказывающих влияние на эффективность флокуляции, надо выделить pH среды, поскольку при моделировании процесса дестабилизации дисперсных систем в реальных условиях именно кислотность среды и солесодержание являются определяющими при выборе флокулянта.

Флокулирующая способность полиэлектролитов в значительной степени зависит от ионизационного состояния и конформации макромолекулярных клубков, которые, в свою очередь, весьма чувствительны к pH среды [46, 49]. Влияние pH на флокулирующее действие анионных и катионных полиакриламидных флокулянтов на примере модельной суспензии охры подробно изучалось в работах [50, 85–87]. Целью работы [49] явилось изучение влияния pH среды на флокуляцию модельной суспензий каолина пиридиниевыми полиэлектролитами. В суспензии каолина наибольшее увеличение размеров частиц α_s наблюдалось в присутствии флокулянта А и соответствует нейтральной области pH (рис. 2.18).

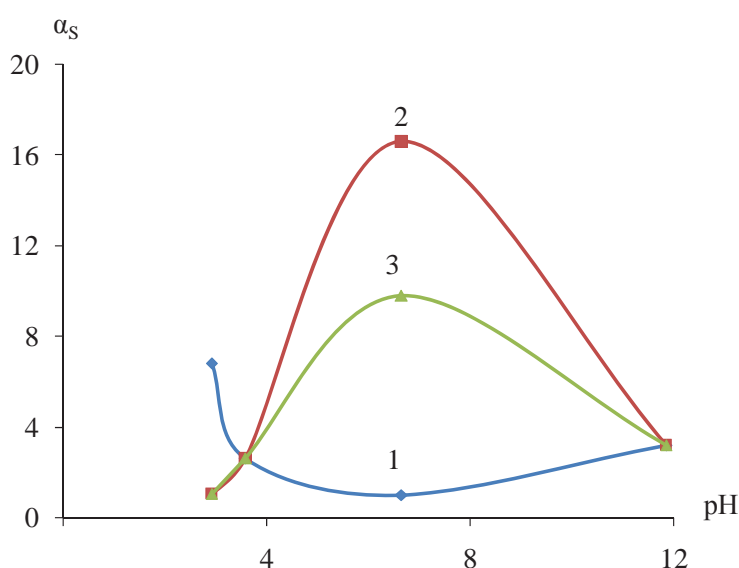


Рис. 2.18 Влияние pH среды на степень агрегации частиц суспензии каолина в присутствии полиэлектролитов:
1 — нет, 2 — А, 3 — А-1

В то же время скорости осаждения V_s (табл. 2.4) при аналогичной экстремальной зависимости, оказались выше для сополимера А-1. Это обстоятельство, вероятно, связано с тем, что флокулы с сополимером получаются более плотными и осаждаются быстрее.

Коэффициент плотности системы k_{FS} во всей области исследованных значений pH для сополимера оказывается больше единицы (рис. 2.19), т. е. $\rho_F > \rho_S$. Это указывает на то, что при введении сополимера осадки образуются за счет укладки первичных частиц без их значительного деформирования. В случае гомополимера А данное соотношение обратное ($\rho_F < \rho_S$), следовательно, флокулы имеют более рыхлое строение и, соответственно, меньшую плотность.

Таблица 2.4

**Характеристики флокул и осадков суспензии каолина
при различных рН среды**

Флокулянт	рН	ψ	$V_s \cdot 10^3$, м/с	ρ_F , кг/м ³	$\gamma_1 \cdot 10^3$, м/с	ρ_S , кг/м ³
–	2,9	1,6	2,0	1028	1,8	1218
	3,6	2,9	1,6	1068	1,1	1242
	6,5	3,8	1,1	1207	1,3	1279
	11,6	3,0	4,6	1120	1,7	1256
	12,2	2,2	3,6	1047	4,0	1208
А	2,9	1,5	12,6	1108	5,6	1156
	3,6	1,4	13,1	1133	5,3	1156
	6,5	1,7	15,0	1032	4,8	1145
	11,6	1,5	11,7	1116	7,8	1198
	12,2	1,0	8,1	1154	6,3	1168
А-1	2,9	1,7	13,1	1158	3,7	1145
	3,6	1,6	15,0	1166	6,1	1128
	6,5	1,2	25,0	1302	13,0	1136
	11,6	0,9	11,7	1216	9,3	1128
	12,2	1,3	10,0	1178	9,6	1128

Примечание: концентрация флокулянтов равна 1.0 мг/л.

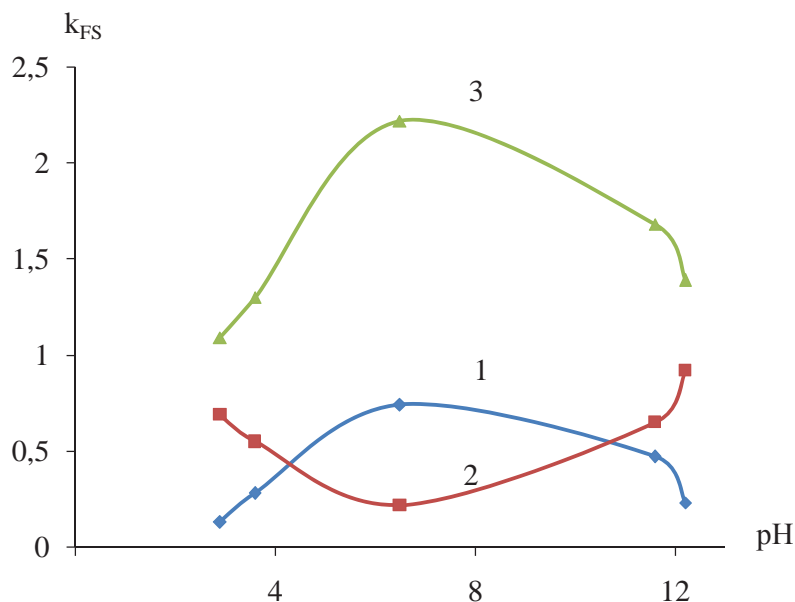


Рис. 2.19. Влияние рН среды на коэффициент плотности системы каолина в присутствии полиэлектrolитов:
1 – нет, 2 – А, 3 – А-1

Конформационное состояние полимеров, как известно, можно охарактеризовать величиной коэффициента набухания макромолекулы α_η . Зависимость α_η от pH для изученных флокулянтов [49] имеет также экстремальный характер с максимумом в нейтральной области (рис. 2.20), как и для большинства полиэлектролитов.

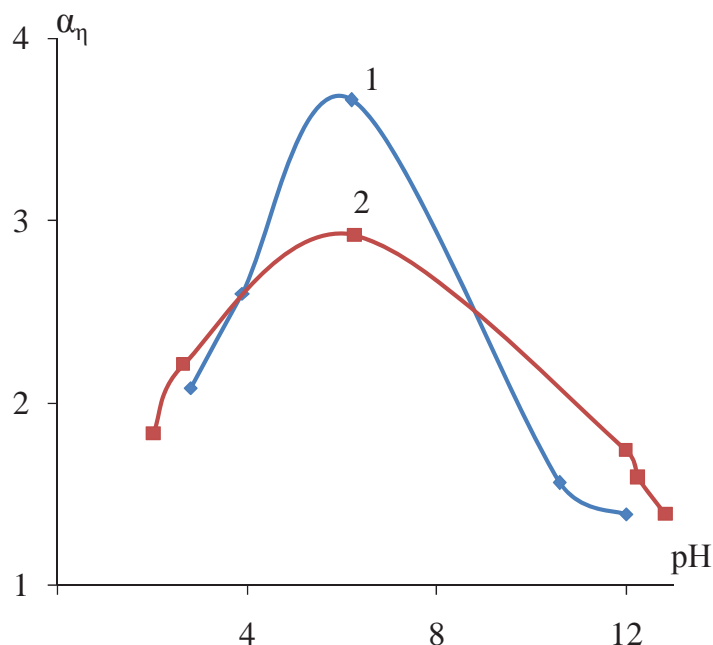


Рис. 2.20. Зависимости коэффициента набухания α_η от pH среды для:
1 – А, 2 – А-1

В результате исследований была установлена экстремальная зависимость показателей, характеризующих флокулирующую активность винилпиридиниевых полиэлектролитов от pH среды, причем наибольшие их значения соответствуют нейтральной области. Механизм влияния pH достаточно сложен. Определяющими, но не единственными факторами могут быть конформационное и ионизационное состояния молекул полиэлектролита.

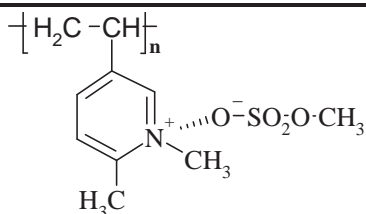
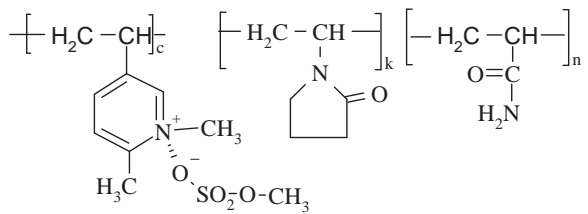
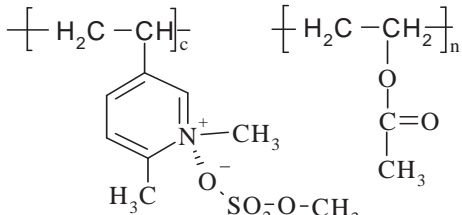
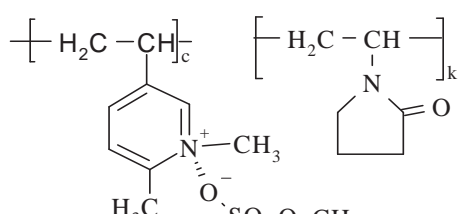
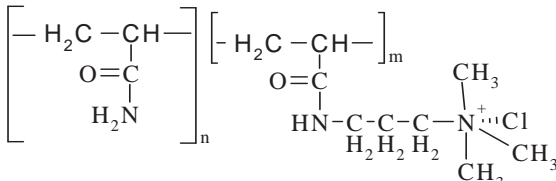
Изучение конформационного состояния представляет несомненный интерес с точки зрения анализа поведения растворов полиэлектролитов. Известно, что разбавленные растворы полиэлектролитов проявляют ярко выраженные гидродинамические аномалии – полиэлектролитное набухание. Действительно, с уменьшением концентрации полиэлектролита снижается ионная сила, обусловленная присутствием контрионов. В результате происходит освобождение части контрионов, конденсированных на макроионе, эффективный заряд повышается, а силы электростатического отталкивания приводят к разворачиванию макромолекулярного клубка.

Эффект полиэлектролитного набухания, безусловно, благоприятствует проявлению флокулирующей активности вследствие одновременного увеличения размеров клубка и повышения эффективного заряда.

Необходимо остановиться на гидродинамических свойствах катионных полиэлектролитов пиридиновой (А, А-1, А-ВА, А-ВП) и аммониевой (Praestol и Zetag) природы (табл. 2.5).

Таблица 2.5

Характеристика полиэлектролитов

Условное обозначение	Химическая структура элементарных звеньев	С*, % мольн.	[η], дл/г	η _{пр} , дл/г	α _η
А (КФ)		100	1,85	73,5	3,41
			2,41	68,6	3,05
			2,81	65,8	2,86
			3,21	73,3	2,84
А-1		90	1,47	54,1	3,33
			2,18	71,2	3,20
А-ВА		90	2,14	68,5	3,17
		75	1,64	55,8	3,24
		60	1,18	42,6	3,31
А-ВП		90	1,98	64,0	3,19
		75	1,33	48,5	3,32
		60	1,04	49,9	3,63
D (Praestol-650)		52	6,01	72,0	2,29

Окончание табл. 2.5

Условное обозначение	Химическая структура элементарных звеньев	C*, % мольн.	[η], дл/г	η _{пр} , дл/г	α _η
Zetag-7664		53	5,05	92,0	2,63

C* – доля ионогенных звеньев в полимере;

[η] – характеристическая вязкость, в 2М растворе NaCl, $t = 30\text{ }^{\circ}\text{C}$;

η_{пр} – приведенная вязкость (0,01 %-ный водный раствор полимера);

$\alpha_{\eta} = \sqrt[3]{\frac{\eta_{пр}}{[\eta]}}$ – эффективный объемный коэффициент набухания.

Уменьшение значения характеристической вязкости (а значит, и уменьшение молекулярной массы) для гомополимера винилпиридиниевой природы (А) закономерно приводит к существенному увеличению коэффициента набухания α_η от 2,84 до 3,41. В случае же сополимеров (А-1, А-ВА, А-ВП) коэффициент набухания повышается при увеличении доли гидрофобного сомономера. Несмотря на снижение ионогенных групп в этом случае происходит более эффективное разворачивание макромокул. Причем при замене звеньев винилпирролидона на более гидрофобные звенья винилацетата коэффициент α_η для соответствующих сополимеров остается столь же высоким (α_η = 3,17–3,31). Высокие коэффициенты набухания сополимеров, содержащих неионные, гидрофобные звенья могут быть следствием двух причин. Во-первых, снижение содержания ионногенных групп в сополимерах способствует уменьшению количества контрионов, конденсирующихся на макромолекуле из-за снижения линейной плотности заряда цепи. Во-вторых, введение звеньев винилпирролидона и винилацетата способствует проявлению межмолекулярных взаимодействий. Действительно, межмолекулярные контакты именно по этим звеньям более вероятны, чем взаимодействия пиридиновых одноименно заряженных групп.

В связи с этим целесообразно сравнить гидродинамическое поведение рассмотренных сополимеров с сополимерами катионных мономеров с акриламидом с относительно малым содержанием ионогенных групп (Praestol-650 и Zetag-7664) [5, 88]. В последнем случае коэффициенты

набухания составляют 2,29–2,63. Высокие значения молекулярных масс этих сополимеров и гидрофильный характер как ионных, так и неионных групп должны способствовать значительному разворачиванию макро клубков. Однако этого увеличения не происходит вследствие достаточно низкого содержания ионогенных групп (21–22 %). Эффективный заряд макроиона оказывается недостаточным для проявления выраженного эффекта набухания. Следовательно, эффект набухания в первую очередь связан с проявлением внутримолекулярного электростатического отталкивания ионизированных звеньев.

Таким образом, высокая плотность заряда макромолекул способствует ярко выраженному увеличению размеров клубка катионных полиэлектролитов в водных растворах, причем эффект набухания повышается вследствие введения неионных и относительно гидрофобных фрагментов винилпирролидона (ВП), винилацетата (ВАц) и акриламида в сополимерах. Высокие значения коэффициента набухания указывают на возможность проявления значительной флокулирующей активности катионных полиэлектролитов и сополимеров, связанной с благоприятными условиями формирования мостичных связей между частицами дисперсий.

Наличие максимума флокулирующей активности в нейтральной области, соответствующей наиболее развернутой конформации макромолекулярного клубка, указывает на реализацию преимущественно мостичного механизма флокуляции. Таким образом, наблюдается согласование зависимостей параметров флокуляции и гидродинамических характеристик пиридиниевых полиэлектролитов от pH среды.

Исследование влияния природы полиэлектролита на степень агрегации частиц дисперсии, кинетику седиментации и уплотнения осадка, в том числе при различных pH среды показало, что процесс флокулообразования существенно различается для гомополимера и сополимера. Введение в состав поли-1,2-ДМ-5-ВПМС неионных гидрофобных звеньев приводит к увеличению флокулирующей способности за счет формирования плотных флокул с высокой скоростью седиментации. Активность флокулянта-гомополимера характеризуется формированием флокул со степенью агрегации 20–30, седиментация которых протекает в две стадии – свободное осаждение и уплотнение осадка с близкими константами скорости вследствие образования рыхлых флокул ($\rho_F = 1050\text{--}1150 \text{ кг/м}^3$), которые деформируются в ходе уплотнения. При введении же флокулянта-сополимера

формируются флоккулы меньшего размера ($\alpha_s = 10-15$), которые эффективно осаждаются на первой стадии и практически не деформируются на стадии уплотнения осадка, так как имеют высокую плотность упаковки частиц ($\rho_F = 1100-1300 \text{ кг/м}^3$). Особенности флокулообразования в присутствии сополимеров связаны с эффектом сжатия адсорбированных на двух и более частицах макро клубков за счет гидрофобизации «петель и хвостов», вытеснением прослойки растворителя из межчастичного пространства и более плотной упаковкой первичных частиц во флоккулах.

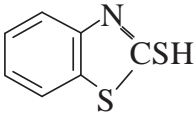
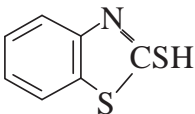
2.3. ИЗУЧЕНИЕ УСТОЙЧИВОСТИ МОДЕЛЬНЫХ ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ РАЗЛИЧНОЙ ПРИРОДЫ В ПРИСУТСТВИИ ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТНЫХ ФЛОКУЛЯНТОВ НА ОСНОВЕ ВИНИЛПИРИДИНА

Общеизвестным является тот факт, что эффективность флокулирующего действия высокомолекулярными соединениями существенно зависит от природы дисперсной фазы и ее поверхностного заряда. Нужно заметить, что очистка сточных вод не является единственной областью применения поли-1,2-ДМ-5-ВПМС. Так, в производстве хлористого кальция из природного известняка возникает необходимость очистки водного раствора (суспензии шлама) целевого продукта от взвешенных примесей. В связи с этим в настоящей главе представлены результаты исследования дестабилизации дисперсных систем различной природы (табл. 2.6) в присутствии катионного полиэлектролита пиридиновой природы. Методом оптической микроскопии [26–28] авторами было изучено флокулирующее действие полиэлектролита «А»-поли-1,2-диметил-5-винилпиридиний метилсульфата (табл. 2.5) в условиях различных по природе суспензий (каолина и охры) [40, 41, 71].

В работах [41, 43, 71] в лабораторных условиях были изучены различные дисперсии, как неорганической (наряду с *суспензиями каолина, охры* исследовалась флокуляция суспензии глинистых частиц в растворе CaCl_2 – суспензия *шлама*, отличающейся высокой ионной силой дисперсионной среды), так и органической природы (*суспензия каптакса*). Кроме основной *суспензии каптакса*, находили дисперсионные характеристики маточного раствора фильтрования каптакса (*фильтрата*). Основные характеристики исследованных дисперсных систем приведены в табл. 2.6.

Таблица 2.6

Характеристики изученных дисперсных систем

Дисперсная система	Основное вещество дисперсной фазы	Заряд поверхности коллоидных частиц	Концентрация дисперсной фазы, % масс.	Дисперсионная среда
1. Суспензия каолина	SiO_2 ; Al_2O_3	«—»	0,8	вода
2. Суспензия охры «золотистой»	$\text{Fe}(\text{OH})_3$; Al_2O_3 ; SiO_2	«+'»	0,8	вода
3. Суспензия каптакса		—	0,25	вода
4. Фильтрат каптакса		—	0,12	водн. р-р $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 108,5 г/л
5. Суспензия шлама	SiO_2 ; Al_2O_3 ; $\text{Fe}(\text{OH})_3$; $\text{Ca}(\text{OH})_2$; $\text{Mg}(\text{OH})_2$; $\text{Al}(\text{OH})_3$	«—»	1,2	30 %-ный водн. р-р CaCl_2

Результаты сравнительного исследования модельных водных суспензий каолина и охры показали, что действие флокулянта пиридиниевой природы (А) в условиях этих дисперсий различно. Здесь необходимо отметить, во-первых, различный заряд частиц дисперсной фазы – модельная суспензия каолина содержит в основном отрицательно заряженные участки (зоны) на поверхности частиц. Суспензия же охры в поверхностном слое частиц содержит не только отрицательные (главным образом за счет силанольных групп), но и положительные (катионы Fe^{+3}) участки. Как известно, заряд дисперсной фазы существенно влияет на процесс флокуляции.

Авторами проведено сравнение степени агрегации частиц суспензий охры и каолина в присутствии флокулянта (А) различной концентрации (рис. 2.21).

Различие во флокулирующем действии флокулянта (А) на охре и каолине очевидно и объясняется существенно меньшим поверхностным зарядом частиц охры. Можно предположить наличие нескольких причин относительно высоких степеней агрегации частиц охры по сравнению с действием полиакриламидных производных катионного и анионного типа.

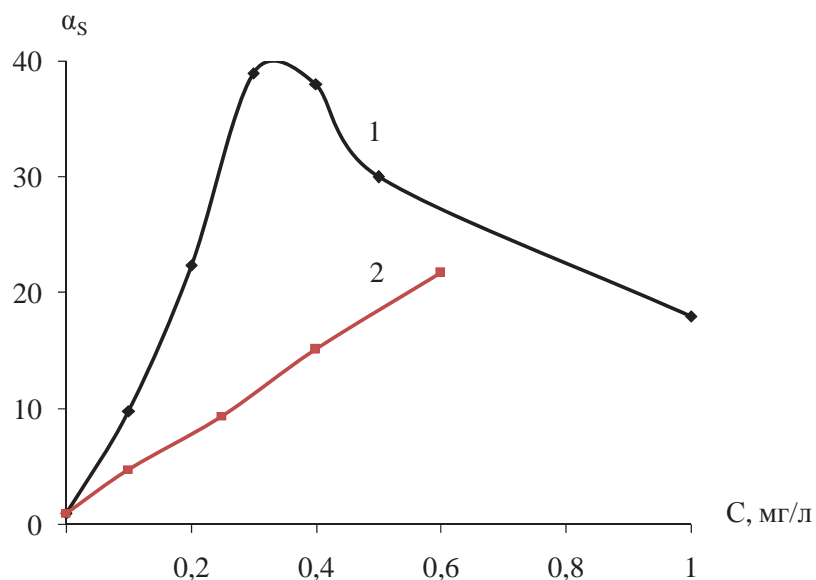


Рис. 2.21. Зависимость степени агрегации от концентрации флокулянта (А) для суспензии: 1 – каолина; 2 – охры

Во-первых, степень ионизации четвертичных групп $\text{Py}^+ \text{OSO}_3\text{CH}_3$ выше в сравнении с солевыми группами $\text{R}_3\text{N}^+\text{H Cl}^-$, что улучшает взаимодействие с силанольными группами охры. Еще одним дополнительным фактором представляется возможное участие пиридиновых групп в донорно-акцепторном взаимодействии. Причем в зависимости от степени ионизации, возможно проявление как донорных, так и акцепторных свойств и взаимодействие с различными типами активных центров поверхности.

Необходимо отметить достаточно высокую агрегацию частиц суспензии охры в присутствии катионного флокулянта (А), что указывает на большой вклад в механизм флокуляции мостикообразования.

В условиях суспензии охры были проведены совместные исследования с научной группой профессора В. А. Мягченкова [30] в присутствии разнозаряженных акриламидных полиэлектролитов, катионного полиэлектролита на основе винилпиридина и их бинарных добавок. В качестве акриламидных флокулянтов изучены сополимеры акриламида с акрилатом натрия (анионный, а-ПАА) и с гидрохлоридом диметиламиноэтилметакрилата (катионный, к-ПАА), в качестве винилпиридиниевого флокулянта – гомополимер на основе поли-1,2-диметил-5-винилпиридиний метилсульфат (А, табл. 2.5). Результаты исследования флокулирующих показателей показали преимущество по степени агрегации анионного флокулянта ($\alpha_s \approx 2,5$) (табл. 2.7).

Таблица 2.7

Гранулометрические параметры суспензии охры

Флокулянт	С, мг/л	$R_s \cdot 10^5$, м		α_s	
		водная среда	водно-солевая среда	водная среда	водно-солевая среда
нет	0	0,87	1,27	1,00	1,00
к-ПАА	0,25	1,09	1,00	1,25	0,79
А	0,10	4,19	–	4,82	–
	0,25	8,20	–	9,40	–
	0,40	13,10	–	15,10	–
	0,60	18,90	–	21,70	–
	0,25	2,21	13,20	2,54	10,40
а-ПАА+к-ПАА	0,25+0,25	1,14	18,50	1,31	14,60
к-ПАА+а-ПАА	0,25+0,25	1,29	0,94	1,48	0,74
А+ а-ПАА	0,25+0,25	11,20	–	12,90	–

Введение катионного флокулянта оказывается менее эффективно ($\alpha_s = 1,25$), а действие бинарных добавок оказывается ниже почти в 2 раза, чем индивидуального а-ПАА. Более высокие степени агрегации при введении анионного полимера явно свидетельствует о существенном вкладе электростатических взаимодействий при флокуляции. В связи с этим довольно неожиданными являются высокие степени агрегации в случае катионного флокулянта на основе винилпиридина в условиях суспензии охры ($\alpha_s = 9,4$) при концентрации, сравнимой для полиакриламидных флокулянтов).

Флокулирующая способность полимеров в значительной степени зависит от природы и содержания ионных центров, активность которых определяется их ионизационным состоянием и конформацией макромолекулярных клубков. Эти параметры, в свою очередь, очень чувствительны к рН дисперсионной среды. Исследование влияния рН среды на закономерности флокуляции полиэлектролитами представлено в п. 2.2.1. Результаты исследования процессов агрегации частиц суспензий различной природы в присутствии поли-1,2-диметил-5-винилпиридинийметилсульфата (А) показали возможность применения катионных полиэлектролитов на основе винилпиридина для флокуляции дисперсных систем при разных ионных силах дисперсионной среды [30, 40, 42].

Результаты дисперсионного анализа всех изученных суспензий (*каолина, охры, каптакса, фильтрата каптакса и шлама*) с добавлением различных концентраций полиэлектролита (А) представлены в табл. 2.8.

Таблица 2.8

**Дисперсионные характеристики различных суспензий
в присутствии флокулянта пиридиниевой природы (А)**

Вид суспензии	C , мг/л	$R_n \cdot 10^5$, м	$R_s \cdot 10^5$, м	$R_m \cdot 10^5$, м	K_n	α_n	α_s	α_m	$S_{уд}$, м ² /кг	$N_{уд} \cdot 10^{-3}$, ч-ц/кг
Охра	0	0,8	0,87	0,91	0,89	1,0	1,0	1,0	127,7	152,4
	0,1	1,26	4,19	6,8	0,19	1,58	4,82	7,50	26,5	7,5
	0,25	1,24	8,2	11,8	0,10	1,55	9,40	13,0	13,5	2,6
	0,4	1,12	13,1	17,3	0,07	1,40	15,1	19,0	8,47	1,5
	0,6	2,04	18,9	23,5	0,09	2,55	21,7	25,8	5,86	0,3
Каолин	0	1,66	2,4	2,75	0,61	1,0	1,0	1,0	56,8	53900
	0,1	14,0	23,5	29,0	0,48	8,43	9,8	10,5	5,8	74,0
	0,2	26,6	53,8	68,4	0,41	16,0	22,4	24,9	2,53	8,0
	0,3	50,0	93,8	128,4	0,39	30,1	39,0	46,7	1,45	2,0
	0,4	49,1	91,4	123,3	0,4	29,6	38,1	44,8	1,50	4,0
	0,5	47,9	72,2	88,4	0,54	28,9	30,1	32,1	1,90	5,0
Каптакс	0	2,0	2,6	2,86	0,70	1,0	1,0	1,0	—	—
	0,4	1,4	1,6	1,70	0,84	0,70	0,62	0,60	—	—
	0,6	1,3	1,6	1,80	0,71	0,65	0,62	0,63	—	—
	0,8÷0,12	1,8	2,45	2,80	0,64	0,90	0,95	0,98	—	—
Фильтрат каптакса	0	2,15	6,4	9,5	0,26	1,0	1,0	1,0	31,5	3,3
	0,25	2,6	7,6	10,5	0,26	1,21	1,19	1,1	26,5	0,2
	0,5÷0,75	3,5	8,2	10,7	0,32	1,63	1,28	1,13	24,5	1,0
Шлам	0	4,9	11,8	12,0	0,48	1,0	1,0	1,0	—	—
	25,0	7,4	20,0	23,0	0,32	1,5	1,7	2,0	—	—
	30,0	8,6	28,0	31,0	0,28	1,8	2,4	2,8	—	—
	35,0	7,1	25,0	25,2	0,28	1,5	2,1	2,1	—	—
	40,0	7,0	22,6	25,3	0,29	1,4	1,9	2,1	—	—
	50,0	7,8	23,5	27,0	0,30	1,6	2,0	2,5	—	—

R_n – среднечисленный радиус частиц; R_s – среднеповерхностный радиус частиц; R_m – среднемассовый радиус частиц; α_n , α_s , α_m – соответствующие радиусам степени агрегации частиц; K_n – коэффициент полидисперсности; $N_{уд}$ – удельное число частиц; $S_{уд}$ – удельная поверхность частиц.

Из табл. 2.8 следует, что самые высокие параметры флокулирующего действия характерны для *суспензии каолина* с отрицательно заряженными частицами. Однако данный флокулянт, хотя и является катионным, оказывает положительное флокулирующее действие и на систему с положительно заряженной поверхностью частиц (*суспензия охры*); но для достижения высокой степени агрегации в случае *системы каолина* требуется меньшая доза флокулянта, чем для *системы охры*. Так, при концентрации флокулянта (А) 0,3 мг/л степень агрегации α_m для *суспензии каолина* составляет 47, а для *суспензии охры* только 13.

На рис. 2.22 приведены зависимости α_m от концентрации флокулянта (А) для разных суспензий. Как видно из рисунка, характер этих зависимостей различен.

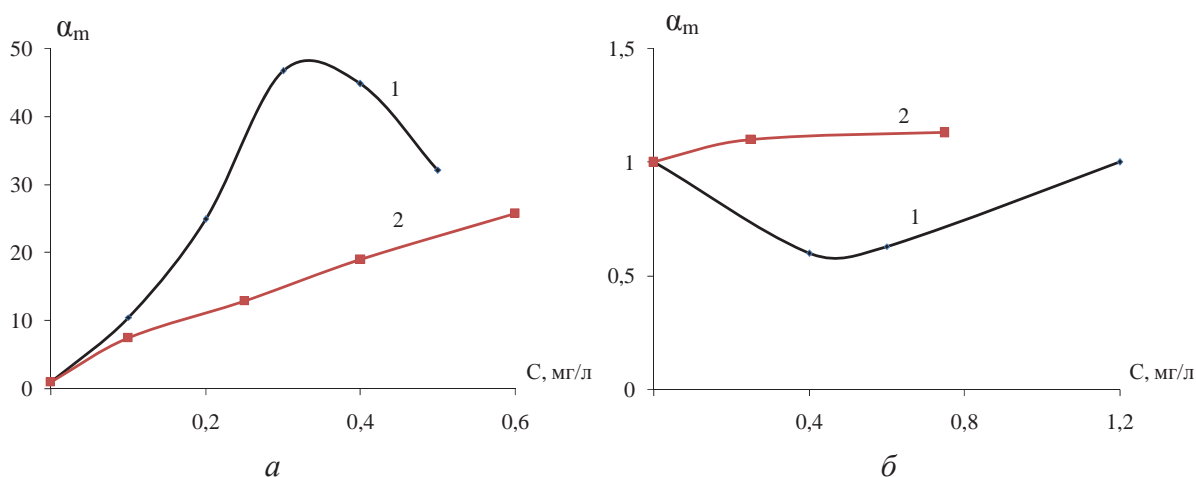


Рис. 2.22. Зависимость степени агрегации α_m от концентрации флокулянта суспензия: а – 1 – каолина; 2 – охры; б – 1 – каптакса; 2 – фильтрата каптакса

Для *суспензии каолина* зависимость носит экстремальный характер с максимумом, соответствующим концентрации флокулянта $C = 0,3$ мг/л. В случае *суспензии охры* α_m возрастает с увеличением C во всем изученном интервале практически линейно. Степени агрегации в этом случае ниже (в 5–10 раз). Различие во флокулирующем действии двух систем обусловлены поверхностным зарядом частиц дисперсий. Отрицательный заряд частиц *каолина* снижается при адсорбции поликатионов А, что способствует увеличению α_m . В случае же *суспензии охры* причиной адсорбции и флокуляции могут быть дисперсионные силы, а также гидрофобные и донорно-акцепторные взаимодействия макромолекул с участками по-

верхности частиц. Таким образом, можно считать, что механизм действия данного флокулянта носит не только нейтрализационный характер, но и связан с образованием «мостичных» связей через адсорбированные макромолекулы.

Совсем иная картина наблюдается при переходе к другим системам. Для 0,25 % суспензии каптакса данный катионный полиэлектролит оказывает отрицательный флокулирующий эффект. Степень агрегации оказывается во всех случаях меньше единицы, а при концентрации флокулянта, равной 0,8 мг/л, вновь достигает величины, близкой к единице, как для исходной суспензии (рис. 2.22, б). При введении небольших концентраций флокулянта (0,4–0,6 мг/л) размеры частиц не возрастают, как у каолина, а даже несколько уменьшаются. Дальнейшее увеличение концентрации (до 0,8–1,2 мг/л) приводит к восстановлению размеров частиц, близких к исходной суспензии. Коэффициент полидисперсности K_n (рис. 2.23), отражающий неоднородность системы, несколько возрастая, вновь снижается (0,7→0,84→0,64, кривая 1).

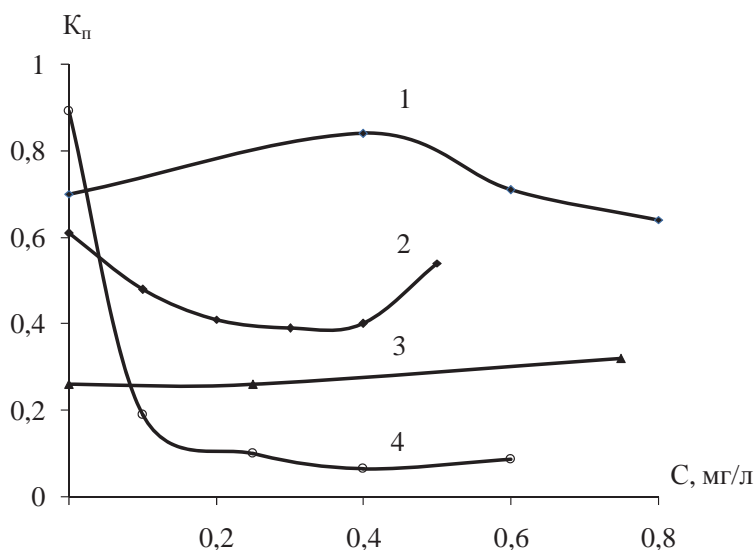


Рис. 2.23. Зависимость коэффициента полидисперсности K_n от концентрации флокулянта. Суспензия:
1 – каптакса; 2 – каолина; 3 – фильтрата каптакса; 4 – охры

Это свидетельствует о некотором увеличении однородности системы при концентрации полимера (0,4 мг/л), а затем с ростом его концентрации появляются частицы различных размеров. В дальнейшем, вероятно, молекулы полиэлектролита А агрегируют часть частиц каптакса. Причиной отрицательного флокулирующего (диспергирующего) действия ($\alpha_m < 1$) по-

лиэлектролита (А) для *суспензии каптакса* (рис. 2.22, б) является гидрофизация поверхности частиц. Действительно, адсорбция макромолекул полимера А на частицах *каптакса*, прежде всего, может быть обусловлена гидрофобным взаимодействием между молекулами поверхностного слоя и углеводородным «сегментом» макромолекул [6, 86]. Результатом такого взаимодействия может быть формирование гидрофильного поверхностного слоя, в большей степени сольватированного дисперсионной средой. Тогда увеличение дисперсности в системе можно объяснить стабилизирующим действием полимера в изученном интервале концентраций.

Авторы применили метод ОМ также для количественной оценки дисперсности *фильтрата каптакса*. Из табл. 2.8 следует, что добавление флокулянта способствует некоторому агрегированию частиц, причем увеличение концентрации флокулянта А в два и более раз мало изменяет дисперсность в системе, хотя для концентрации 0,5 мг/л наблюдается некоторое увеличение (на 5–7 %) средних размеров частиц, по сравнению с концентрацией 0,25 мг/л (рис. 2.22, б, кривая 2), и небольшой рост однородности (K_n увеличивается на 20–30 %) (рис. 2.23, кривая 3). В соответствии с размерами частиц *фильтрата* изменяются и другие характеристики дисперсности. Снижаются удельное число частиц и величина удельной поверхности ($N_{уд}$ и $S_{уд}$, табл. 2.8).

В результате проведенного дисперсионного анализа *каптакса* можно сделать вывод, что применение флокулянта на основе поли-1,2-диметил-5-винилпиридинийметилсульфата целесообразно только для *фильтрата*, причем заметное флокулирующее действие полимер оказывает при концентрации, равной 0,5 мг/л.

Рассмотрены особенности флокуляции *суспензии илама*, которая является важной технологической операцией, направленной на увеличение эффективности фильтрования раствора CaCl_2 и повышение, как чистоты целевого продукта, так и удельной производительности оборудования. Результаты дисперсионного анализа *суспензии илама* представлены в табл. 2.8. Ожидаемо при работе с реальными дисперсиями дозировка флокулянта на порядок выше, чем при флокуляции модельных систем. На рис. 2.24 (кривая 1) показана зависимость степени агрегации α_m от концентрации флокулянта с ее оптимальным значением 30 мг/л.

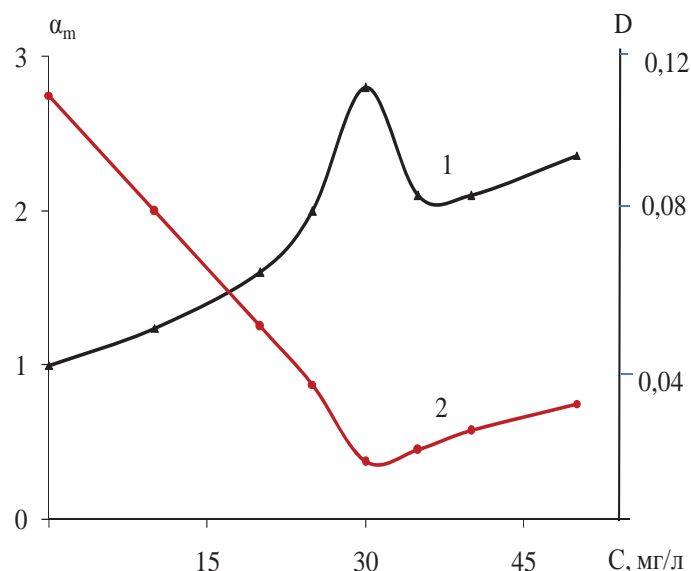


Рис. 2.24. Влияние дозы флокулянта на степень агрегации частиц α_m (1) и на оптическую плотность (D) надосадочной жидкости (2) для суспензии шлама при производстве CaCl_2

Измерение оптической плотности D надосадочной жидкости в том же интервале концентраций флокулянта через 1 час после его добавления подтвердило эту оптимальную концентрацию, так как кривая $D = f(C)$ характеризуется минимумом (кривая 2, рис. 2.24) при $C \sim 30$ мг/л. Оптимальная концентрация флокулянта для суспензии шлама при производстве CaCl_2 на два порядка выше, чем для модельных суспензий.

Нужно отметить, что, несмотря на близкую природу вещества дисперсной фазы в случае суспензий каолина и шлама, эффективность флокулирующего действия полимера существенно различается. Так, при флокуляции шлама степень агрегации меньше примерно в 3 раза, а оптимальная концентрация флокулянта на два порядка выше, чем для суспензии каолина. Причиной этого факта является высокая ионная сила дисперсионной среды в случае шлама. Действительно, повышение ионной силы приводит к существенному сокращению размеров клубка полимерных электролитов [12]. Поэтому малый объем макромолекул не позволяет эффективно реализовывать механизм мостикообразования. Взаимодействие и связывание частиц в этом случае, по-видимому, происходит через агрегаты макромолекул, что и ведет к повышению оптимальной концентрации флокулянта на два порядка.

Таким образом, результаты исследования процессов агрегации частиц суспензий различной природы в присутствии поли-1,2-диметил-5-винилпиридинийметилсульфата показали возможность применения кати-

онных полиэлектролитов на основе винилпиридина для флокуляции дисперсных систем с различной природой дисперсной фазы и разных ионных силах дисперсионной среды. Подобранные условия флокуляции таких взвесей предоставили возможность высокопроизводительного фильтрования дисперсий. Технологические мероприятия по введению флокулянта А (марка КФ-91) повысили выход хлористого кальция с 80 до 87–90 % за счет более полного выделения продукта, соответственно сократилось количество отходов производства [72].

2.4. КИНЕТИКА ФЛОКУЛЯЦИИ СУСПЕНЗИИ КАОЛИНА КАТИОННЫМИ ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТАМИ

Выяснение кинетических закономерностей флокуляции дисперсий полимерами представляет интерес, как с научной, так и с практической точек зрения. Первая обусловлена тем, что по данным о кинетике процесса часто можно судить о его механизме. Вторая связана с необходимостью управлять в производственных условиях флокуляцией во времени.

Кинетику флокуляции в работе [51] изучали *турбидиметрическим методом*. О степени агрегации авторы судили по изменению светопропускания или оптической плотности дисперсной системы во времени. При проведении флокуляции важным фактором наряду с концентрацией, молекулярной массой полимера, кислотностью, ионной силой среды, является время перемешивания полимерсодержащих суспензий. Формирование флокул, их размер и плотность, а также полное вовлечение частиц в процесс флокуляции определяется адсорбцией макромолекул флокулянта на доступной свободной поверхности частиц дисперсной фазы, а это в свою очередь обеспечивается равномерным перемешиванием. Скорость и интенсивность перемешивания определяют эффективность флокуляции с высокой степенью осветления дисперсной системы и образования флокул и осадков определенной структуры, плотности и устойчивости. Поэтому важно подобрать условия и время перемешивания. Проведенные кинетические исследования определили оптимальное время смешения флокулянта и дисперсной системы, составляющее от 40 до 90 сек. Скорость флокуляции (осаждения) V_s определяли по кинетическим кривым изменения оптической плотности $D = f(\tau)$. Значения оптической плотности измеряли при длине волны 560 нм для пробы, отобранной из середины объема суспензии. Скорость находили из начального линейного участка кинетических кривых (рис. 2.25).

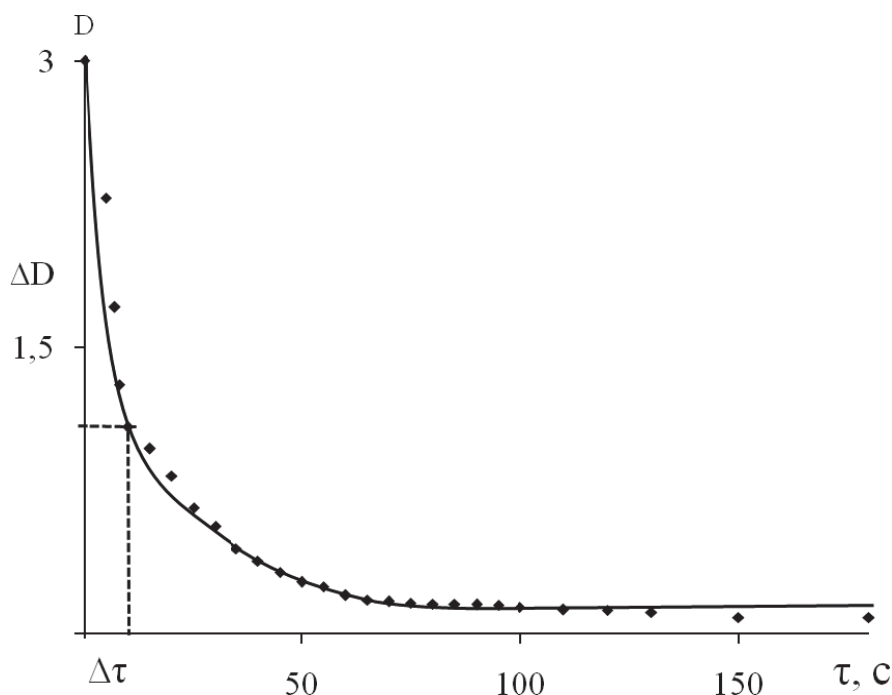


Рис. 2.25. Кинетическая зависимость изменения оптической плотности суспензии каолина в присутствии флокулянта А

По тангенсу угла наклона прямой $\left(\operatorname{tg} \alpha = \frac{\Delta D}{\Delta \tau} \right)$ рассчитывали скорости осаждения суспензии V_s :

$$V_s = \left(-\frac{dD}{d\tau} \right)_{\tau \rightarrow 0}.$$

Эти изменения оптической плотности совпадают с изменением числа частиц во времени, вычисленные Смолуховским для быстрой коагуляции [90].

Из кинетических кривых, то есть зависимостей оптической плотности D от времени τ можно определить константы быстрой k_b и медленной k_m флокуляции, которые характеризуют эти процессы. При коагуляции мелких частиц оптическая плотность системы растет, так как согласно уравнению Релея, растет объем агрегата, пропорциональный объему первоначальных частиц в агрегате. При коагуляции крупных частиц, в отличие от релеевских, оптическая плотность системы будет уменьшаться. Для таких систем теория коагуляции дает следующую формулу расчета кинетических параметров:

$$D = D_o \left(1 + \frac{\tau}{\theta} \right)^{-1/3}, \quad (2.9)$$

где θ – время половинной коагуляции;

D – оптическая плотность системы при времени τ ;

D_0 – оптическая плотность до начала коагуляции.

Оптическую плотность системы, в которой протекает флокуляция (коагуляция), можно выразить уравнением [91]:

$$D = A \cdot v_o \cdot V_1^2 (1 + k \cdot v_o \cdot \tau), \quad (2.10)$$

где v_o – численная концентрация суспензии каолина;

$V_1 = \frac{c}{\rho v_o}$ – объем частиц в исходной суспензии;

c – массовая концентрация суспензии;

ρ – плотность вещества дисперсной фазы.

$$A = \frac{l}{2,3} \cdot \frac{24\pi}{\lambda^4} \left(\frac{n_1^2 - n_o^2}{n_1^2 + 2n_o^2} \right)^2, \quad (2.11)$$

где n_1, n_o – показатели преломления дисперсной фазы и дисперсионной среды соответственно.

Дифференцируя по времени уравнение (2.10), получаем:

$$\left(\frac{dD}{d\tau} \right)_{\tau \rightarrow 0} = A \cdot v_o^2 \cdot V_1^2 \cdot k. \quad (2.12)$$

Отсюда имеем уравнение для начального участка кинетической кривой коагуляции:

$$\left(\frac{dD}{d\tau} \right)_{\tau \rightarrow 0} = \frac{A \cdot c^2}{\rho^2} \cdot k. \quad (2.13)$$

Уравнение 2.13 позволяет найти константу по зависимости оптической плотности от времени.

Отношением констант скоростей быстрой и медленной флокуляции находили фактор стабильности системы:

$$W = \frac{k_{\bar{o}}}{k_M}. \quad (2.14)$$

Значение фактора стабильности позволяет оценить потенциальный барьер ΔE системы:

$$\Delta E = RT \ln W. \quad (2.15)$$

На рис. 2.26 представлены кинетические кривые осаждения каолиновой суспензии в присутствии флокулянта (А) при разных концентрациях,

а определенные из них скорости флокуляции приводятся на рис. 2.27 в зависимости от концентрации.

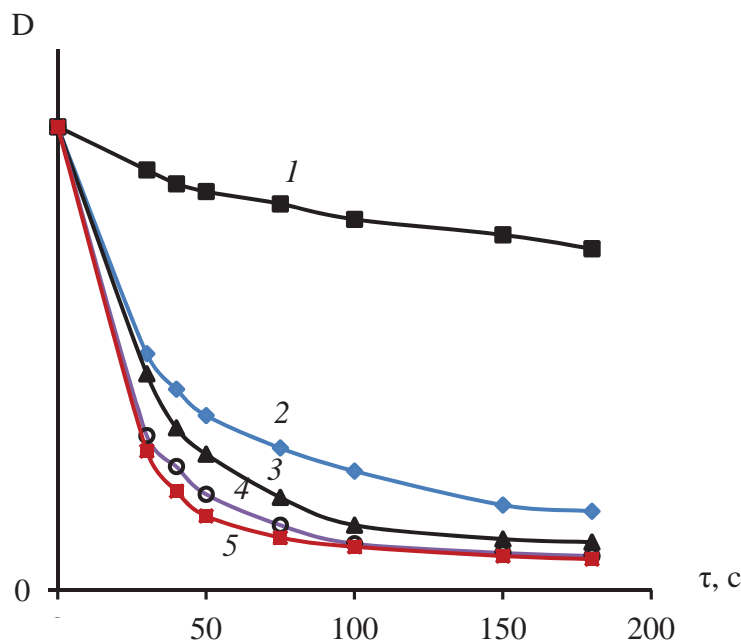


Рис. 2.26. Зависимость оптической плотности от времени для суспензии каолина (0,8 %) в присутствии флокулянта (А) концентрации: 1 – без флокулянта; 2 – 0,1 мг/л; 3 – 0,3 мг/л; 4 – 0,5 мг/л; 5 – 1,0 мг/л

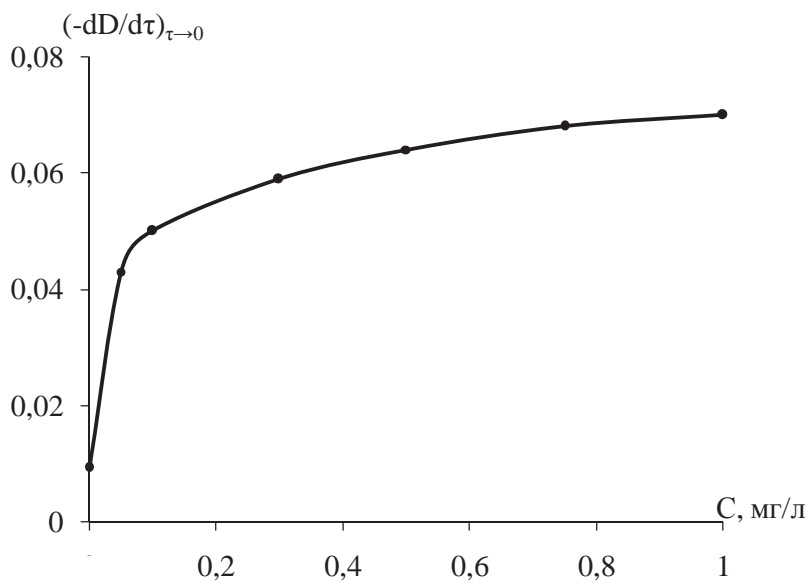


Рис. 2.27. Концентрационные зависимости скорости флокуляции в присутствии флокулянта (А)

Из концентрационных зависимостей скоростей флокуляции находили пороги быстрой γ_b и пороги медленной γ_m флокуляции для всех систем и рассчитывали по ним константы скорости быстрой k_b и k_m флокуляции

с использованием уравнения (2.13), а также параметры W' и ΔE по уравнениям (2.14.) и (2.15).

Все полученные результаты при исследовании кинетики флокуляции суспензии каолина представлены в табл. 2.9. Из данных таблицы видно, что скорость флокуляции резко возрастает в присутствии всех флокулянтов, причем наибольшее увеличение наблюдается при использовании композиции А–В, а максимум скорости приходится на их соотношение 0,5–0,5.

Таблица 2.9

Кинетические параметры флокуляции суспензии каолина

Флоку- лянт	C , мг/л	$-\left(\frac{dD}{d\tau}\right)_{\tau \rightarrow 0} \cdot 10^2$, c^{-1}	$k_6 \cdot 10^{-16}$, $m^3 \cdot c^{-1}$	$k_m \cdot 10^{-16}$, $m^3 \cdot c^{-1}$	$\theta \cdot 10^{-1}$, с	$W'=1/W$	ΔE , Дж/моль
—	—	0,93	2,79	—	90,9		
А	0,05	4,3	21,0	12,9	7,8	0,6	1594
	0,1	5,0		15,0	6,0	0,7	1210
	0,3	5,8		17,1	2,6	0,8	703
	0,5	6,4		19,2	1,7	0,9	396
	0,75	6,8		20,4	1,1	0,1	180
	1,0 = γ_6	7,0		21,0	0,8	1,0	0
В*	0,1	2,0	15,9	6,0	31,5	0,4	2412
	0,2	3,2		9,6	14,2	0,6	1240
	0,3	4,3		12,9	6,6	0,8	612
	0,4	4,9		14,7	4,8	0,9	123
	0,5 = γ_6	5,3		15,9	3,4	1,0	0
(А - В)*	0,05	4,0	36,0	12,0	31,4	0,3	2719
	0,1	5,8		17,4	11,3	0,4	1789
	0,2	8,2		24,6	1,6	0,6	837
	0,3	10,0		30,0	1,1	0,8	374
	0,4	11,4		34,2	0,8	0,9	101
	0,5 = γ_6	12,0			0,4	1,0	0

*В – флокулянт на основе поли-N,N- диметил-N,N-диаллиламмоний хлорид (ВПК-402)

**Для бинарной смеси флокулянтов (А–В) колонка «Концентрация C » соответствует массовому содержанию компонента (В) в смеси. Суммарная концентрация флокулянтов в смеси $C = 1$ мг/л.

Из таблицы также видно, что порог быстрой флокуляции γ_6 в случае использования флокулянта (А) равен 1 мг/л, а для (В) – 0,5 мг/л. При даль-

нейшим увеличении концентрации всех флокулянтов их эффективность снижается, что соответствует переходу системы в зону стабилизации. В таблице не приводятся данные для $C > \gamma_6$. В ней показаны значения констант скоростей быстрой k_6 и медленной k_m флокуляции. Значения k_m зависят от концентрации флокулянта, а k_6 являются постоянными и характеризуют оптимальную дозу флокулянта, необходимую для достижения наиболее эффективного действия. Применение бинарной смеси флокулянтов приводит к повышению константы $k_6 \sim$ в 12 раз по сравнению с соответствующей величиной в системе без флокулянта, а с флокулянтами (А) и (В) \sim в 7 и 5 раз соответственно.

Более объективным показателем агрегативной устойчивости системы, чем порог коагуляции, является фактор стабильности системы W , так как он не связан со временем наблюдения и индивидуальными особенностями наблюдателя. Параметр W также зависит от концентрации флокулянта и с ее ростом уменьшается, а обратная величина $W' = 1/W$ – фактор неустойчивости (дестабилизации) системы, как следует из таблицы, меняется от 0 до 1. Самое низкое значение W' имеет система в присутствии компонента (В), а самые высокие – при использовании (А) и смеси (А–В). Это означает, что действие флокулянтов в этих системах наиболее эффективно. К этим же выводам приводят расчеты энергетического барьера ΔE (рис. 2.28), характеризующего приближение зоны перехода медленной флокуляции в быструю. Наибольшее снижение ΔE наблюдается при использовании флокулянта (А) при малых концентрациях, а также его смеси с флокулянтом (В), причем в последнем случае ΔE достигает нуля при меньших дозах флокулянтов.

Другая кинетическая характеристика процесса флокуляции – время половинной флокуляции θ – представлена на рис. 2.29. Как видно, величины θ в зависимости от концентрации флокулянтов снижаются. Обычно в более широком интервале концентраций θ меняется неоднозначно, и на кривых $\theta = f(C)$ имеются чередования максимумов и минимумов. Поскольку мы рассматриваем область концентраций флокулянта, соответствующую дестабилизации системы при $C < \gamma_6$, вывод о сравнительном действии флокулянтов можно сделать следующим образом. Наилучшим флокулирующим действием будет обладать тот полиэлектролит (или смесь полиэлектролитов), который имеет минимальное значение θ и наибольшую протяженность зоны дестабилизации.

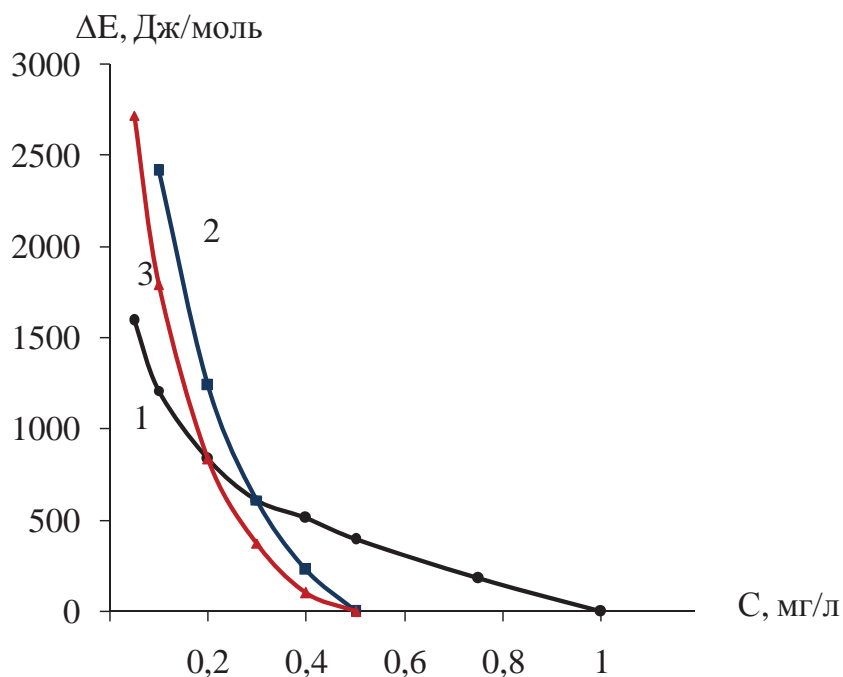


Рис. 2.28. Изменение энергетического барьера ΔE при введении флокулянтов: 1 – А; 2 – В; 3 – А–В (для бинарной смеси концентрация соответствует массовому содержанию компонента В в смеси)

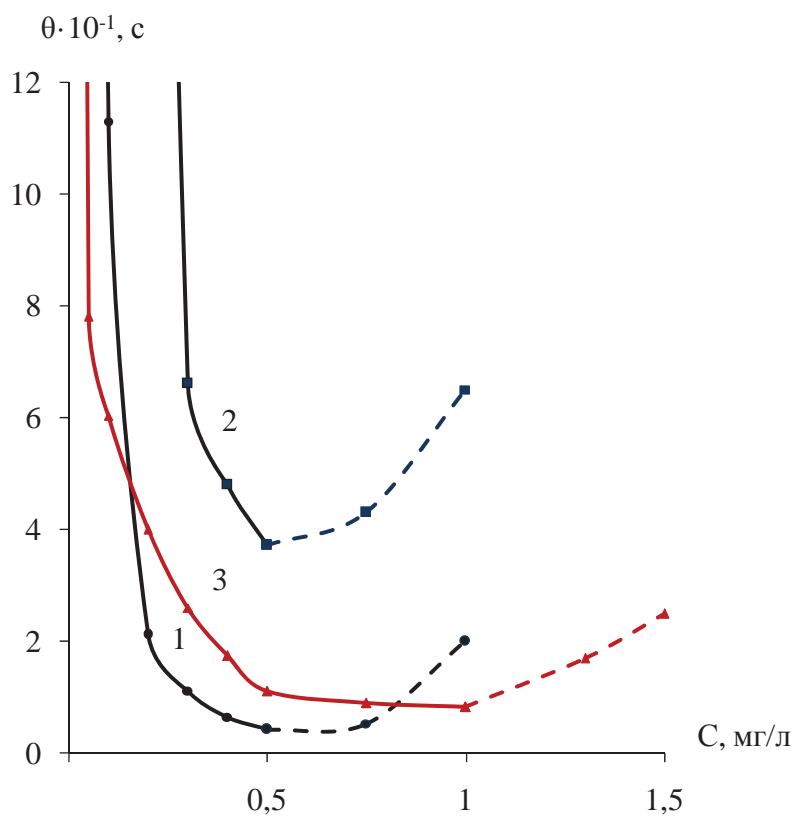


Рис. 2.29. Концентрационные зависимости времени половинной флокуляции каолиновой суспензии в присутствии флокулянтов: 1 – А; 2 – В; 3 – А–В (для бинарной смеси концентрация соответствует массовому содержанию компонента В в смеси)

Как следует из рис. 2.29, таким условиям в большей степени отвечает система в присутствии бинарной смеси флокулянтов А–В ($\theta = 0,5–1,5$), а зона дестабилизации соответствует смеси с содержанием компонента (В), равном 0,3–0,5. На основании проведенных исследований можно ожидать проявление высокой флокулирующей активности бинарной смеси полиэлектролитов. Поэтому следующая глава посвящена описанию закономерностей флокуляции модельной каолиновой дисперсии в присутствии смесей катионных полиэлектролитов.

Глава 3

ФЛОКУЛЯЦИЯ КОМПЛЕКСНЫМИ РЕАГЕНТАМИ НА ОСНОВЕ КАТИОННЫХ ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТОВ

Многие дисперсные системы, особенно реальные, представляют собой чаще всего многокомпонентные системы, отличающиеся составом дисперсионной среды и содержанием различных дисперсных примесей. Поэтому для таких систем, чтобы добиться положительного эффекта флокуляции, применяются композиционные флокулирующие добавки, в состав которых могут входить полимеры, ПАВ, низкомолекулярные соли – коагулянты [53–71, 92–94].

В работе [4] применили композиционную флокулирующую смесь, состоящую из соли алюминия и катионоактивного полиэтиленамина. Эта композиция применялась для очистки оборотных вод фабрики обогащения железных кварцитов. Применение комплексного реагента привело к существенному увеличению скорости седиментации суспензии.

Использование комплексных флокулирующих добавок из полиакриламида и катионного ПАВ [1, 8] позволило повысить скорость осаждения суспензии марганцовистых шлаков примерно на порядок при добавлении ПАВ по сравнению с применением одного полимера. Причину такого эффекта авторы связывают с нейтрализацией заряда на поверхности дисперсной фазы и дальнейшей агрегацией за счет связывания частиц через адсорбированный полимер. Кроме того, ПАВ также гидрофобизирует поверхность частиц, что способствует образованию компактных и прочных флокул, обладающих высокой скоростью седиментации. Механизм флокуляции композиционными смесями сложен. Он включает в себя как нейтрализационный механизм коагуляции в результате адсорбции противоположных ионов ПАВ, так и флокуляцию по мостичному механизму за счет связывания частиц через макромолекулы полимера. Кроме того, в определенных условиях необходимо учитывать возможность формирования по-

лимер-коллоидных комплексов, размеры которых превосходят таковые для индивидуальных компонентов [16] и изменяют условия флокуляции.

Одним из перспективных направлений очистки сточных вод нефтеперерабатывающих заводов является применение катионных флокулянтов в комплексе с минеральными коагулянтами [5–7]. Так, применение флокулянта на основе 2-метил-5-винилпиридина требует длительного процесса отстаивания, а добавление ПАВ повышает эффективность очистки. В лабораторных условиях эффективность очистки оценивалось по изменению содержания взвешенных частиц с адсорбированными на них нефтепродуктами. Это косвенно позволило оценить и изменение содержания нефтепродуктов в сточной воде. В работе [5] было показано, что эффективность очистки от дозы флокулянта проходит через максимум, соответствующий его оптимальной дозе, причем эта доза снижалась с увеличением молекулярной массы полиэлектролита. Условия хлопьеобразования в сточных водах, определяющие размер и прочность флокул изучались в работе [81], в которой также было показано, что при увеличении молекулярной массы на два порядка скорость осаждения возрастала в 15 раз. С ростом молекулярной массы увеличивается содержание ионогенных групп в макромолекуле, и увеличивается заряд флокулянта, что приводит к более эффективной очистке дисперсий при равной дозе флокулянта.

Изучению влияния комплексных флокулирующих добавок, представляющих из себя различные по природе полиакриламидные флокулянты (неионогенные, анионные и катионные) посвящено большое число работ Казанской научной школы (В. А. Мягченков, В. Е. Проскурина, В. Ф. Куренков и др.) [1, 8, 85, 95–99]. Исследования приводили на «модельных» суспензиях каолина и охры [71], причем подробно исследовали режимы ввода флокулянтов и особенности поведения комплексных реагентов, представляющих из себя бинарные и более сложные системы.

Использование комплексных реагентов связано с поиском дополнительных резервов повышения эффективности действия флокулянтов в реальных сложных многокомпонентных системах. Присутствие в таких системах небольших количеств ПАВ, электролитов, ВМС и др., могут в значительной степени как повышать, так и снижать седиментационную устойчивость самой дисперсной системы [18]. Подробный обзор флокуля-

ции комплексными реагентами представлен авторами в работе [69]. Изучение на модельных системах позволило получить количественные соотношения по влиянию различных параметров на процессы флокуляции [100–106]. Так, в работе [107] было установлено, что флокулирующий эффект зависит не только от состава композиции анионного и катионного флокулянтов, но и режима их ввода в систему. Наблюдаемый эффект авторы связывали с изменением конформационного состояния макромолекул в дисперсионной среде. Вискозиметрическим методом выявлен эффект сжатия клубков полиэлектролитов в присутствии макромолекул различной природы в растворе. Синергизм флокулирующего действия был отмечен для серии экспериментов, в которых вначале вводили катионный флокулянт, а затем анионный. Появление такого рода эффекта объяснялось селективностью и необратимостью процесса адсорбции макромолекул компонентов на поверхности частиц дисперсной фазы, что, несомненно, сказывается на эффективности мостикобразования.

Использование двойных и тройных комплексных реагентов, состоящих из флокулянтов и коагулянтов [1, 8, 82, 92, 94–106] показало, что при флокуляции суспензии охры различными композициями из катионного и анионного сополимеров акриламида и неорганической соли NaCl проявляется значительный синергетический эффект для определенного значения ионной силы среды. При этом эффект синергизма зафиксирован лишь для полимера с высоким содержанием ионогенных групп. Отмечено, что полимеры с невысоким содержанием ионогенных звеньев (<20 %) «работают» с солевыми добавками в антагонистическом режиме. Основной причиной синергизма авторы отметили формирование при введении солевой добавки плотных коагуляционных агрегатов из частиц дисперсной фазы, что в свою очередь приводит к образованию вторичных более крупных и плотных агрегатов, и, как следствие, вызывает резкое снижение агрегативной и седиментационной устойчивости дисперсий в водно-солевых средах [71]. Применение же в качестве флокулянтов бинарных композиций с неионогенными полимерами [82] характеризуется аддитивностью в водных средах и синергизмом в водно-солевых.

Резюмируя результаты ведущих исследователей в области регулирования устойчивости дисперсий комплексными флокулирующими реаген-

тами можно утверждать, что правильный подбор состава таких смесей может повысить эффект флокуляции. При этом необходимо отметить, что появляется ряд новых параметров, влияющих на процесс флокуляции. К таким параметрам относятся: особенность взаимодействия флокулянтов разной природы в полимерсодержащей дисперсной системе, условия адсорбции полимеров на поверхности частиц дисперсной фазы. При использовании смесей полиэлектролитов наиболее важным становится изменение конформационного состояния макромолекул различной природы в дисперсионной среде. При этом может наблюдаться либо синергизм, либо антагонизм флокулирующего действия из-за различной адсорбции макромолекул компонентов на поверхности частиц дисперсной фазы, что несомненно, сказывается на эффективности флокуляции. Установление наличия и природы полимер-полимерных взаимодействий макромолекул в растворах позволило объяснить явления, наблюдаемые при изучении процессов флокуляции в присутствии смесей катионных полиэлектролитов.

3.1. ФЛОКУЛЯЦИЯ БИНАРНЫМИ СМЕСЯМИ КАТИОННЫХ ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТОВ

Использование комплексных реагентов из одноименно заряженных катионных полиэлектролитов является новым направлением, которое открывает дополнительные резервы повышения эффективности флокулянтов, в том числе в реальных сложных многокомпонентных системах [100–108]. При этом управление процессами флокулообразования и формирования осадков должно быть основано на термодинамической несовместимости компонентов в растворе, изменением термодинамического качества «смешанного растворителя». Появляется возможность при определенном соотношении полиэлектролитов в смеси регулировать такие микроскопические параметры как дисперсность и прочность флокулов, кинетику образования осадков и их плотность. В работах [47–49], обзор которых приводится в главе 2 настоящей монографии, было показано, что изменяя химическое строение полимеров, используя определенные сополимеры с неионогенными фрагментами, можно управлять структурой флокулов таким образом, что скорость их седиментации значительно возрастает. В этой связи нами были разработаны новые пути регулирования структуры флокулов с использованием смесей кати-

онных полиэлектролитов. Изученные нами закономерности флокуляции модельной каолиновой суспензии бинарными композициями из катионных полиэлектролитов (табл. 3.1) представлены в работах [53–57].

В качестве составляющих бинарных композиций из катионных полиэлектролитов исследованы образцы поли-1,2-диметил-5-винилпиридиний-метилсульфата (А), поли-N,N-диметил-N,N-диаллиламмонийхлорида (В), поли-N,N,N-триметилоксиэтилметакрилоиламмоний метилсульфата (С, Е), а также сополимера акриламида с N,N,N-триметиламинопропилоиламмоний хлоридом (D, Praestol-650) и с (табл. 3.1), зарекомендовавших себя как высокоэффективные реагенты для флокуляции.

Таблица 3.1

Характеристика катионных полиэлектролитов

Обозначение	Формула	$[\eta]$, дл·г ⁻¹	$\eta_{пр}$, дл·г ⁻¹	α_η
А		3,21	73,3	2,84
В		0,27	13,8	3,71
С		2,54	128,2	3,24
Е		8,0	—	—
Д (Praestol-650)		6,01	72,0	2,29

$[\eta]$ – характеристическая вязкость, в 2М растворе NaCl, $t = 30^\circ\text{C}$,

$\eta_{пр}$ – приведенная вязкость (0,01 %-ный водный раствор полимера)

$\alpha_\eta = \sqrt[3]{\eta_{пр}/[\eta]}$ – коэффициент набухания макромолекулярного клубка.

Авторами были подробно изучены изменения гранулометрического состава суспензии каолина методом оптической микроскопии в присутствии указанных полиэлектролитов. Данные, сведенные в табл. 3.2, при различных концентрациях полиэлектролитов (А), (В) и (С) показали высокую агрегирующую способность индивидуальных полимеров, так как происходит укрупнение частиц суспензии в 6–9 раз уже при концентрации 0,5 мг/л, при этом полидисперсность системы снижается в 4–7 раз.

Таблица 3.2

**Дисперсионные характеристики суспензии каолина
в присутствии индивидуальных флокулянтов А, В и С**

Флокулянт	С, мг/л	$R_n \cdot 10^{-5}$, м	$R_s \cdot 10^{-5}$, м	$R_m \cdot 10^{-5}$, м	K_{Π}	ψ	α_n	α_s	α_m
нет	–	1,22	1,74	2,22	0,8	1,6	1,0	1,0	1,0
А	0,1	3,6	10,6	15,0	0,42	2,0	3,1	6,2	6,1
	0,3	4,6	13,4	16,4	0,36	1,5	3,9	7,9	6,8
	0,5	4,2	16,0	18,4	0,44	1,3	3,5	9,3	7,5
	1,0	5,9	13,7	16,5	0,28	1,5	5,0	8,0	6,8
	1,5	4,0	15,0	17,5	4,4	1,4	3,4	8,8	7,2
	2,0	4,6	16,0	18,4	0,40	1,3	3,9	9,3	7,5
	5,0	3,5	11,7	15,4	0,44	1,7	3,0	6,9	6,3
В	0,1	1,7	6,7	8,8	0,19	1,7	1,4	3,9	3,6
	0,3	1,6	6,4	9,7	0,16	2,3	1,3	3,8	4,0
	0,4	1,8	12,4	16,7	0,17	1,8	1,5	7,3	6,9
	0,5	2,6	9,5	15,5	0,22	2,6	2,2	5,6	6,4
	1,0	4,2	18,4	24,3	0,20	1,8	3,6	10,8	9,9
	2,0	2,0	12,8	16,3	0,12	1,6	1,7	7,5	6,7
	5,0	1,5	9,4	13,4	0,11	2,0	1,3	5,5	5,5

Окончание табл. 3.2

Флокулянт	C , мг/л	$R_n \cdot 10^{-5}$, м	$R_s \cdot 10^{-5}$, м	$R_m \cdot 10^{-5}$, м	K_{Π}	ψ	α_n	α_s	α_m
С	0,1	1,95	7,8	11,0	0,17	2,0	1,6	4,6	4,5
	0,2	1,8	6,3	8,5	0,2	1,8	1,5	3,7	3,5
	0,3	2,2	10,4	14,0	0,16	1,8	1,9	6,1	5,7
	0,5	3,2	14,3	21,3	0,15	2,2	2,7	8,4	8,7
	0,75	2,6	12,3	19,6	0,14	2,6	2,3	7,3	8,0
	1,0	1,5	7,9	13,2	0,11	2,8	1,3	4,6	5,4
	1,5	1,5	5,0	7,1	0,21	2,0	1,3	2,9	2,9
	2,0	1,5	7,5	12,2	0,12	2,7	1,3	4,4	5,0
	5,0	1,6	20,6	27,1	0,06	1,7	1,4	12,1	11,1

Результаты исследования, приведенные в таблице катионных полиэлектролитов в процессах дестабилизации дисперсий, позволили предположить, что использование смесей таких флокулянтов повысит эффект флокуляции. Очевидно, что при использовании бинарных смесей полиэлектролитов проявляется более сложный механизм агрегации, и изменяются условия адсорбции макромолекул на частицах дисперсной фазы.

Целью работ [53–57] явилось изучение кинетики флокуляции с использованием композиций из выше указанных полиэлектролитов при различных соотношениях компонентов. В данном разделе представлены результаты исследования по выявлению наиболее эффективной бинарной флокулирующей системы на основе одноименно заряженных полимеров в условиях модельной водной каолиновой дисперсии.

Если совместить концентрационные зависимости скоростей флокуляции для индивидуальных полиэлектролитов А, В, С (рис. 3.1) на одном рисунке, то можно получить диаграммы скоростей осаждения для бинарных систем А–В, А–С и В–С.

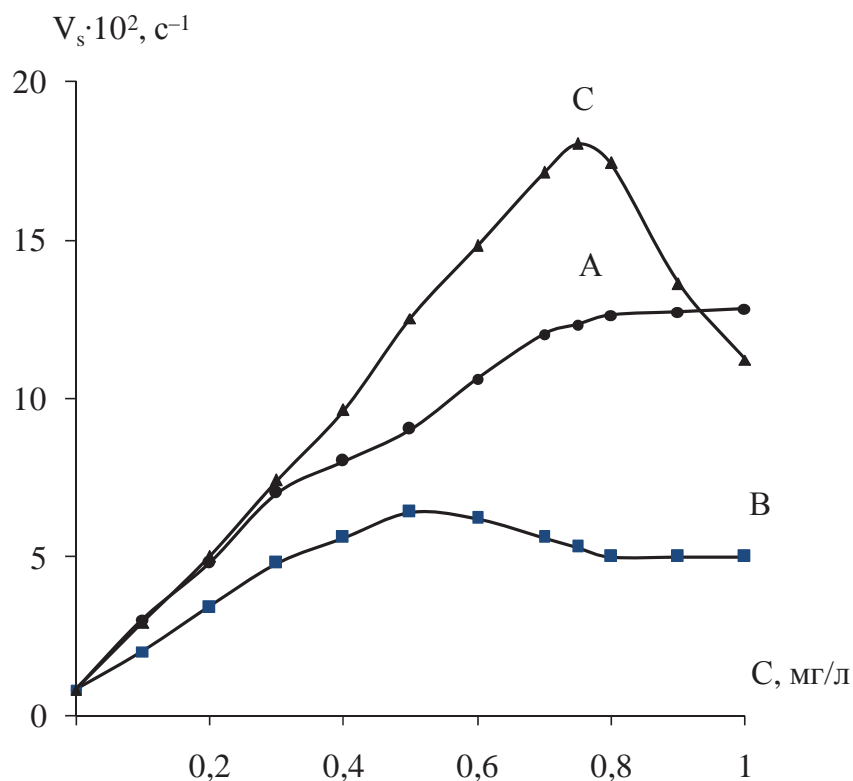


Рис. 3.1. Концентрационные зависимости начальных скоростей осаждения каолиновой дисперсии в присутствии катионных полиэлектролитов.

Такие диаграммы представлены на рис. 3.2 и 3.3 соответственно. На них также пунктиром отмечены кривые скоростей осаждения на основе аддитивного вклада индивидуальных компонентов в смеси [54, 56].

На рис. 3.2 приведены экспериментальные зависимости скоростей осаждения для индивидуальных компонентов (А) и (В) и их композиции (А–В) от соотношения массовых долей компонентов w в смеси. Как видно из рисунка кривая 3 располагается выше аддитивных значений скоростей осаждения.

Для бинарной смеси скорости изменения оптической плотности дисперсии каолина возрастают при увеличении в композиции доли компонента (В) до определенного предела, а затем снижаются. Аналогичный характер зависимости скоростей осаждения от состава смеси был получен для двух других бинарных полиэлектролитных смесей (А–С) и (В–С) (рис. 3.3).

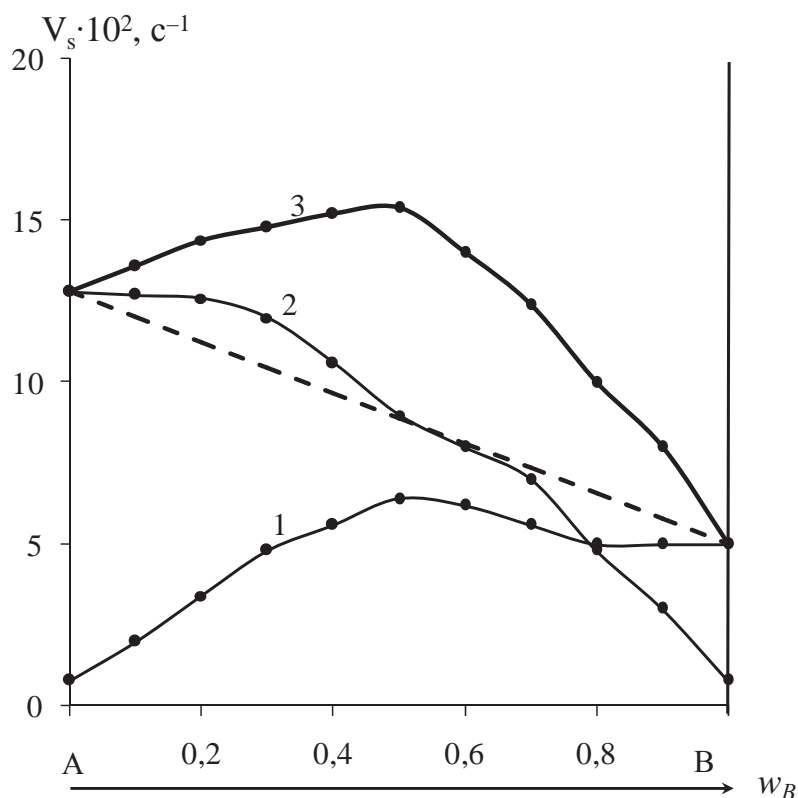


Рис. 3.2. Скорости осаждения каолиновой дисперсии в присутствии индивидуальных флокулянтов А (1) и В (2) и их бинарной смеси различного состава А–В (3).

Суммарная концентрация флокулянтов $C = 1,0$ мг/л

Как следует из этих диаграмм, совместное использование двух полиэлектролитов-флокулянтов увеличивает скорость осаждения: при определенных соотношениях флокулянтов в смесях А–В, В–С и А–С наблюдаются более высокие скорости осаждения частиц, чем в присутствии индивидуальных компонентов А, В и С. На кривых появляются максимумы, по которым можно найти соотношение полимеров в их бинарной смеси, обеспечивающее максимальную скорость осаждения каолиновой суспензии. Так, например для А–В это соотношение соответствует составу 0,5–0,5, для А–С – составу 0,4–0,6, а для В–С – составу 0,2–0,8.

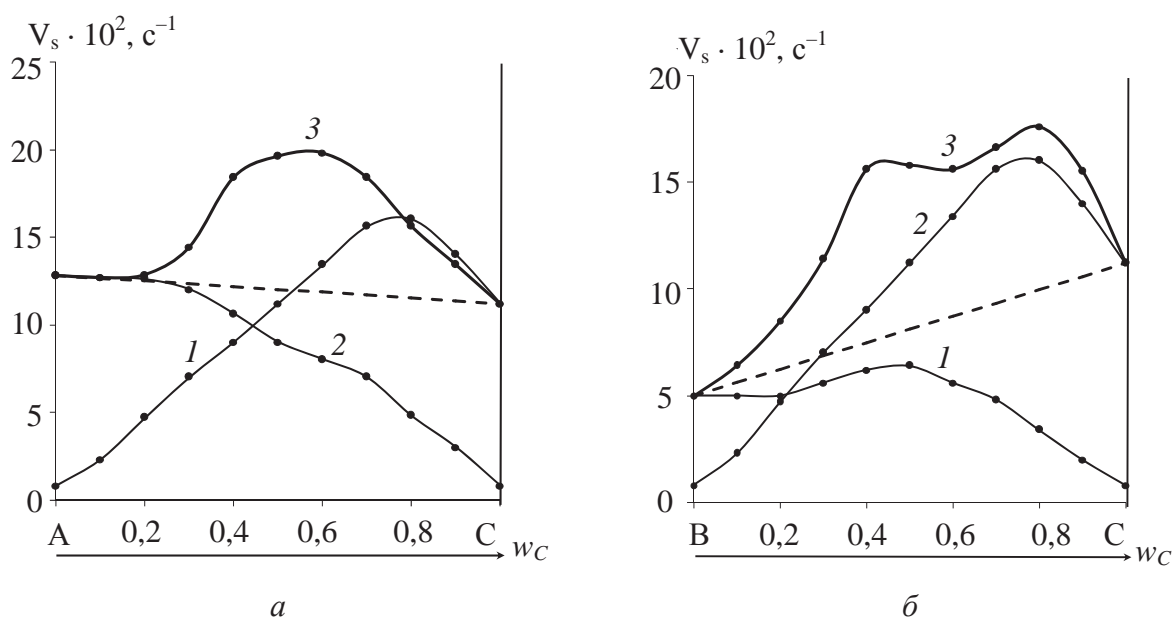


Рис. 3.3. Скорости осаждения каолиновой дисперсии в присутствии индивидуальных флокулянтов:
 а – А (1) и С (2), б – В (1) и С (2), и их бинарных смесей различного состава (3).
 Пунктирная линия – аддитивная зависимость.
 Суммарная концентрация флокулянтов $C = 1,0$ мг/л

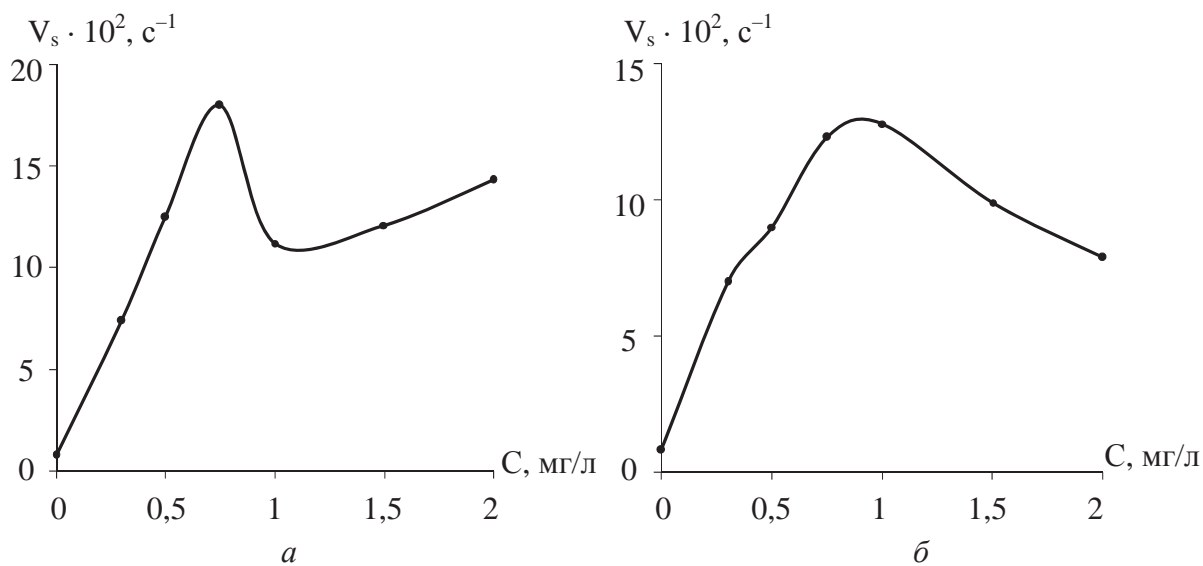


Рис. 3.4. Концентрационная зависимость скорости осаждения каолиновой дисперсии для индивидуальных флокулянтов С (а) и А (б)

При изучении смесей полиэлектролитов важно выбрать их суммарную концентрацию и соотношение компонентов в смеси. Концентрационные зависимости начальных скоростей флокуляции индивидуальными компонентами носят достаточно сложный характер, что соответствует чередованию зон устойчивого и неустойчивого состояния системы [18, 40]. При этом области дестабилизации и стабилизации (максимумы и минимумы) на этих зависимостях для разных полимеров не совпадают (рис. 3.4).

На основе изучения таких концентрационных зависимостей [53–57] были выбраны суммарные концентрации бинарных флокулирующих смесей. Естественно, процесс флокуляции тем эффективнее, чем меньшее количество реагентов расходуется. В связи с этим исследования авторов были направлены на подбор минимальной суммарной концентрации флокулянтов в бинарной композиции, а также нахождение наиболее эффективного соотношения компонентов в их бинарных смесях. Общие концентрации бинарных смесей флокулянтов были выбраны равными 1,0, 0,75, 0,5 и 0,25 мг/л. (табл. 3.3).

В табл. 3.3 приведены данные о максимальных скоростях осаждения каолиновой дисперсии с различной суммарной концентрацией.

При уменьшении суммарной концентрации до 0,75 мг/л скорость осаждения для смеси А–В несколько снижается, а в случае В–С и А–С даже увеличивается. Дальнейшее уменьшение общей концентрации полимеров до 0,5 и 0,25 мг/л ведет к снижению скоростей осаждения.

На рис. 3.5 приводятся построенные диаграммы скоростей осаждения при суммарной концентрации ПЭ равной 0,75 мг/л для систем А–В (рис. 3.5, а), А–С (рис. 3.5, б) и В–С (рис. 3.5, в). Видно, что характер экспериментально полученных зависимостей (кривая 3) также значительно выше аддитивных значений.

Таблица 3.3

Скорости осаждения V_s каолиновой суспензии при оптимальном соотношении (массовые доли, w) компонентов в бинарных смесях катионных полиэлектролитов с различной суммарной концентрацией

Бинарная смесь	Массовые доли компонентов в смеси w и скорости осаждения V_s								
		Суммарная концентрация бинарной смеси, мг/л							
		1,0		0,75		0,5		0,25	
А–В	w	0,5	0,5	0,6	0,4	0,6	0,4	0,8	0,2
	$V_s \cdot 10^2, \text{с}^{-1}$	15,4		13,4		11,5		1,5	
А–С	w	0,4	0,6	0,4	0,6	0,2	0,8	0,2	0,8
	$V_s \cdot 10^2, \text{с}^{-1}$	19,8		20,7		17,0		11,8	
В–С	w	0,2	0,8	0,2	0,8	0,1	0,9	0,1	0,9
	$V_s \cdot 10^2, \text{с}^{-1}$	17,6		19,5		15,7		11,3	

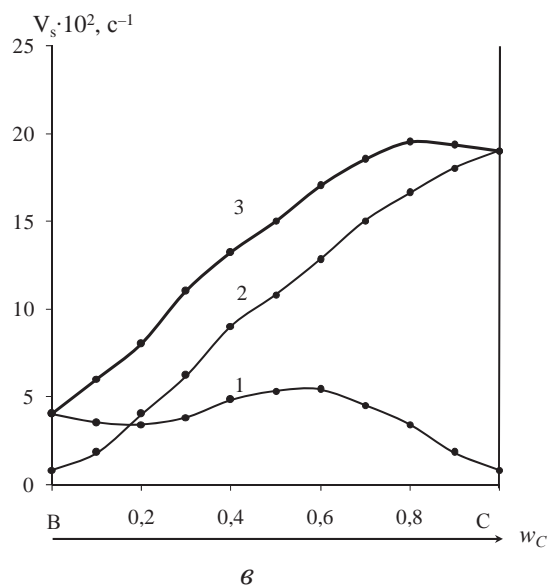
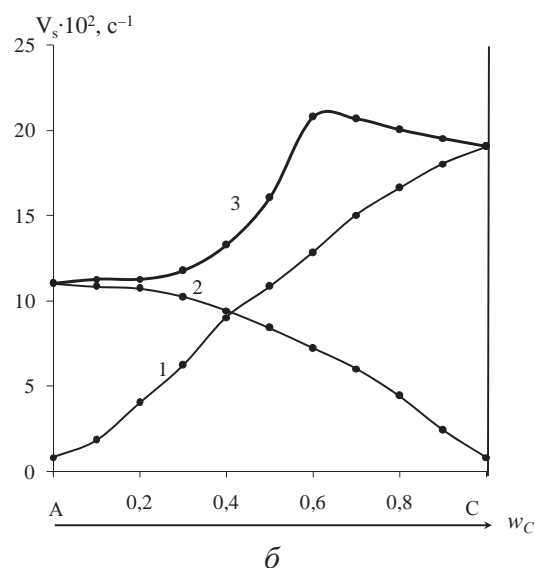
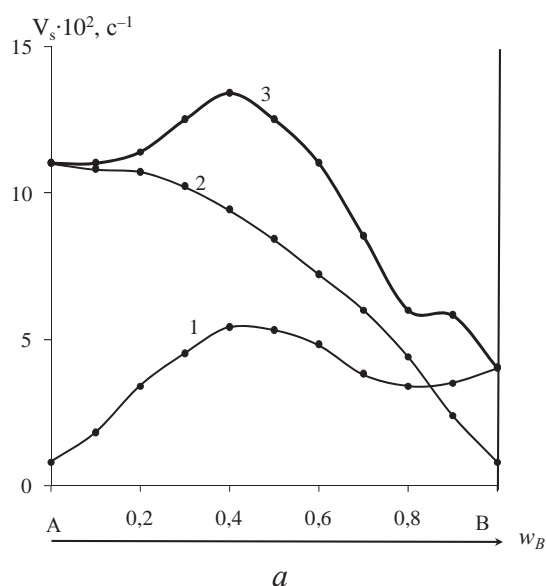


Рис. 3.5 Скорости осаждения каолиновой дисперсии в присутствии индивидуальных флокулянтов А, В, С (1 и 2) и их бинарных смесей различного состава (3). Суммарная концентрация флокулянтов $C = 0,75$ мг/л:
а – А–В; б – А–С; в – В–С

На рис. 3.6 приведены общие диаграммы для суммарных зависимостей скоростей осаждения V_s каолиновой дисперсии от массовой доли компонентов w в трех бинарных флокулирующих композициях полиэлектролитов.

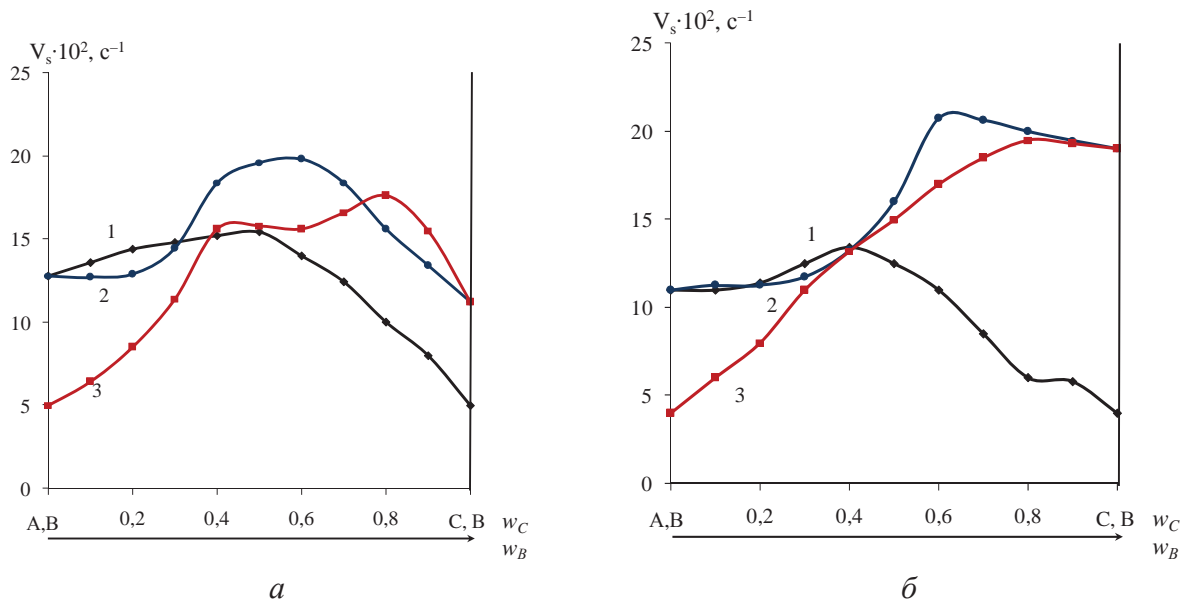


Рис. 3.6. Диаграммы скоростей осаждения трех бинарных флокулирующих систем:
1 – А–В; 2 – А–С; 3 – В–С.
Суммарная концентрация флокулянтов:
а – 1,0 мг/л; б – 0,75 мг/л

Характер зависимостей для трех бинарных смесей катионных полиэлектролитов одинаков. При составлении бинарных смесей значения скоростей осаждения водной каолиновой дисперсии увеличиваются по сравнению с индивидуальными полиэлектролитами. Синергетическое действие наблюдается практически при всех соотношениях компонентов в смеси и при уменьшении суммарной концентрации флокулянтов данный эффект сохраняется.

Эффективность дестабилизации дисперсных систем заключается не только в интенсификации кинетических параметров устойчивости, но и в целом в степени очистки и разделения дисперсии. Синергизм действия изученных катионных полиэлектролитов, наряду с ускорением осаждения дисперсной системы, проявляется и в повышении степени осветления надосадочной жидкости. Результаты измерения степени осветления каолиновой суспензии (после отстаивания в течение 30 мин, D_{30}) при использова-

нии бинарных смесей флокулянтов представлены на рис. 3.7, а, б. Выявлено, что использование бинарных смесей при любом соотношении компонентов вызывает снижение остаточной оптической плотности каолиновой дисперсии. При снижении суммарной концентрации флокулянтов до 0,75 мг/л степень осветления дисперсии практически не изменяется.

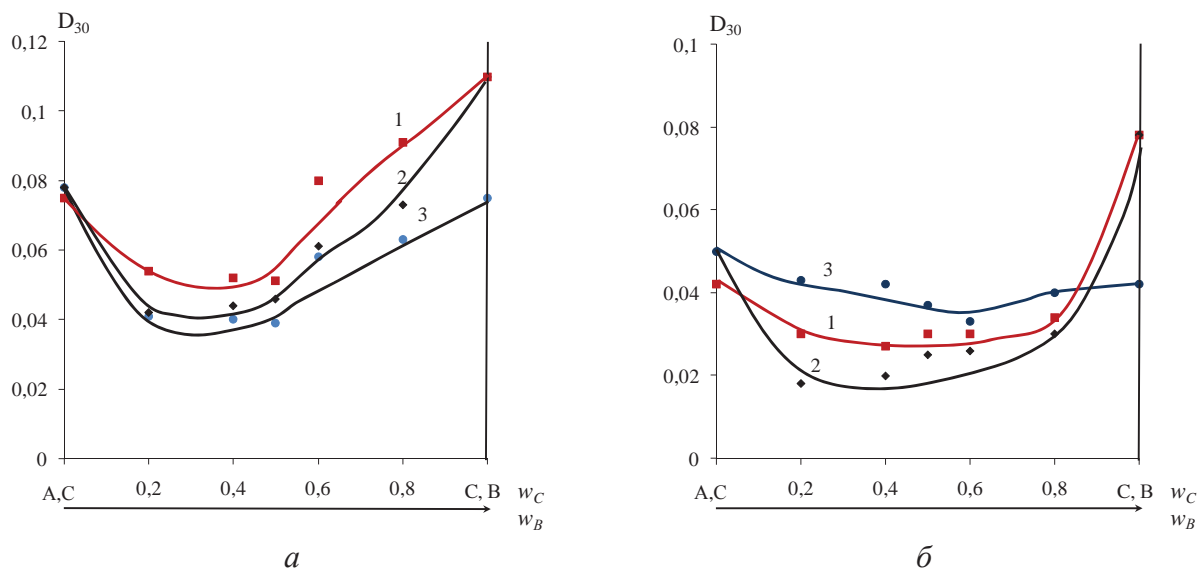


Рис. 3.7. Зависимость оптической плотности надосадочной жидкости суспензии каолина (через 30 мин после отстаивания) от состава смеси:

1 – C–B; 2 – A–B; 3 – A–C.

Суммарная концентрация флокулянтов:

а – 1,0 мг/л; б – 0,75 мг/л

Таким образом, в результате изучения кинетики флокуляции суспензии каолина в присутствии бинарных смесей катионных полиэлектролитов показано, что использование исследуемых бинарных смесей флокулянтов вместо индивидуальных, подробно изученных ранее, позволяет увеличить скорость осаждения суспензии в 1,3–3 раза, снизить общую дозу флокулянтов на 25–30 %; при этом эффект повышения скорости осаждения, по всей видимости, связан с проявлением синергетического действия двух полиэлектролитов.

3.1.1. Особенности флокулообразования и формирования осадков

С целью выяснения причин повышенной скорости осаждения в присутствии бинарной смеси авторами проведен подробный анализ параметров флокулообразования. Для оценки агрегирующей способности

смеси флокулянтов методом оптической микроскопии были изучены [56] средние размеры частиц R , степени их агрегации α , полидисперсность суспензии K_n , фактор формы ψ во всем интервале составов и для разных общих концентраций бинарных смесей катионных полиэлектролитов (табл. 3.4), и проведено сравнение с агрегирующим действием индивидуальных полиэлектролитов при одинаковых концентрациях (табл. 3.5).

Таблица 3.4

**Дисперсионные характеристики суспензии каолина
в присутствии бинарных смесей полиэлектролитов различного состава**

Бинарная смесь	Состав	C, мг/л	$R_n \cdot 10^5$, м	$R_s \cdot 10^5$, м	$R_m \cdot 10^5$, м	K_{Π}	ψ	α_n	α_s	α_m
А–В	0,2–0,8	0,5	2,5	14,62	23,41	0,1	2,56	2,1	8,6	9,6
	0,4–0,6	1,0	2,1	12,0	15,6	0,14	1,7	2,39	7,0	6,12
	0,5–0,5	1,0	3,42	11,11	14,87	0,23	1,79	2,88	6,51	6,08
	0,6–0,4	0,75	3,22	12,35	15,47	0,20	1,57	2,71	7,8	6,33
	0,6–0,4	0,5	1,6	9,86	10,74	0,14	2,44	1,34	4,03	4,4
	0,8–0,2	0,25	3,1	11,0	15,02	0,20	1,86	2,6	6,45	6,15
А–С	0,2–0,8	0,25	2,55	10,23	13,34	0,19	1,7	2,15	6,0	5,46
	0,2–0,8	0,5	3,75	13,56	17,56	0,21	1,68	3,15	7,96	7,19
	0,4–0,6	0,75	3,03	14,0	17,62	0,17	1,58	2,55	8,2	7,21
	0,4–0,6	1,0	5,78	15,14	19,14	0,30	1,6	4,86	4,88	7,84
В–С	0,1–0,9	0,25	4,1	10,6	13,1	0,31	1,53	3,45	6,2	5,35
	0,1–0,9	0,5	3,5	15,27	18,88	0,18	1,52	2,94	8,96	7,72
	0,2–0,8	0,75	4,3	18,9	22,40	0,19	1,40	3,62	11,1	9,16
	0,4–0,6	0,75	3,3	14,6	18,2	0,18	1,50	2,8	8,6	7,5
	0,5–0,5	0,75	2,5	14,5	19,3	0,13	1,77	2,1	8,5	11,3
	0,6–0,4	0,75	3,0	12,5	16,7	0,18	1,8	2,5	7,3	6,8
	0,8–0,2	0,75	3,0	8,4	11,5	0,25	1,8	2,5	5,0	4,7

Из данных таблиц видно, что степени агрегации частиц каолина в присутствии индивидуальных флокулянтов (А) и (С) составляют 7,3–7,4, а при добавлении индивидуального компонента (В) только 4,5. В то же время использование бинарных смесей приводит к образованию флокул несколько большего размера.

Таблица 3.5

Сравнительные данные гранулометрического анализа для суспензии каолина в присутствии индивидуальных флокулянтов А, В и С и их смесей

Флокулянт	Состав бинарной смеси	C , мг/л	$R_s \cdot 10^5$, м	K_{Π}	ψ	α_s
нет		-	1,74	0,80	1,60	1,0
А		0,75	11,21	0,28	1,80	7,4
В		0,75	7,60	0,22	1,88	4,5
С		0,75	11,30	0,14	2,60	7,3
А–В	0,6–0,4	0,75	12,35	0,20	1,57	7,8
А–С	0,4–0,6	0,75	14,00	0,17	1,58	8,2
В–С	0,2–0,8	0,75	18,90	0,19	1,40	11,1

С учетом гранулометрических характеристик и скорости осаждения в сопоставимых условиях, используя уравнение Стокса, были рассчитаны плотности флоккул ρ_F или разность между плотностью флоккул и плотностью дисперсионной среды ($\rho_F - \rho_0$). Зависимости плотности флоккул от природы и состава бинарных смесей А–В и В–С имеют экстремальный характер и приведены на рис. 3.8.

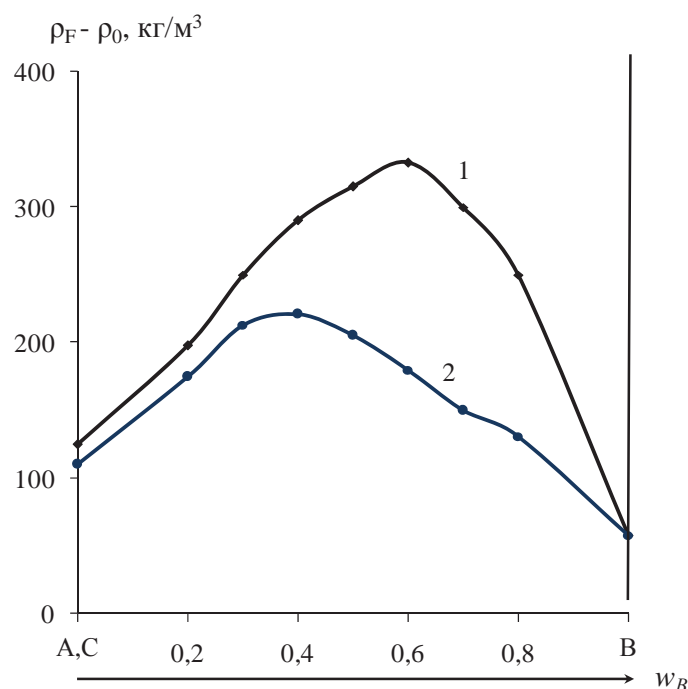


Рис. 3.8. Зависимость плотности флоккул ($\rho_F - \rho_0$) от состава бинарных смесей: 1 – А–В; 2 – В–С. Суммарная концентрация флокулянтов $C = 1,0$ мг/л

Анализ концентрационных зависимостей плотности флоккул ρ_F позволяет выявить особенности агрегации частиц в присутствии полиэлектролитов. Как видно из рис. 3.8, зависимость проходит через максимум, располагающийся в той же области составов, что и для скоростей осаждения.

Аналогичное явление повышения плотности флоккул и высокие скорости их осаждения при небольших степенях агрегации наблюдалось при флокуляции сополимерами 1,2-ДМ-5-ВПМС с гидрофобными звеньями в своем составе. Но надо заметить, что абсолютные значения плотности флоккул, образующихся при использовании смеси (А-В) оказываются выше, чем плотности флоккул в присутствии индивидуального флокулянта (А) и его сополимеров с N-винипирролидоном и акриламидом [36]. Высказанная причина такого явления заключалась в гидрофобизации макро клубков сополимера за счет блокирования части гидрофильных солевых групп при адсорбции. Поскольку некоторая доля катионных центров связывается с поверхностью силанольными группами каолина, доля более гидрофобных звеньев винилпирролидона в составе «петель и хвостов» повышается. Далее происходит сжатие макро клубков и вытеснение растворителя из межчастичного пространства. Результат такого процесса фиксируется в эксперименте как образование флоккул меньшего размера, но более высокой плотности.

Очевидно, что особенности флокулообразования должны проявляться не только в ходе свободного осаждения, но и в ходе концентрирования кинетически неустойчивой дисперсии при осаждении. В этом случае целесообразно провести анализ динамики седиментации и уплотнения осадка в целом, приводящим к полному разделению дисперсии на концентрированный осадок и надосадочную жидкость. По результатам исследования стадии уплотнения осадка (по значениям скоростей уплотнения $V_{упл}$) показано, что в присутствии всех смесей флокулянтов в отличие от чистого каолина, уплотнение суспензии идет в две стадии. Первая стадия с константой γ_1 соответствует времени 3–5 мин и отвечает свободному осаждению, а вторая стадия проходит за 5–30 мин в условиях «стесненного» осаждения (константа γ_2 (табл. 3.6). По данным скоростей осаждения и объема осадка определены плотности осадка ρ_s . Данные по плотности сформированных осадков из флоккул приведены в табл. 3.6.

В зависимости от состава смеси плотность осадка практически не изменяется, а в среднем несколько более плотные осадки формируются при использовании бинарных смесей, содержащих компонент (В).

Таблица 3.6

Кинетические данные по уплотнению осадка каолиновой дисперсии при использовании бинарных смесей полиэлектролитов

Бинарная смесь	Состав бинарной смеси	$V_{\text{упл}} \cdot 10^3, \text{с}^{-1}$	$\gamma_1 \cdot 10^3, \text{с}^{-1}$	$\gamma_2 \cdot 10^3, \text{с}^{-1}$	$\rho_s - \rho_o, \text{кг/м}^3$	$(\rho_s - \rho_o)_{\text{ср}}, \text{кг/м}^3$
В–А	0-1,0	4,2	4,9	0,26	133	135
	0,2-0,8	4,9	0,59	2,9	126	
	0,4-0,6	4,8	0,89	4,0	133	
	0,5-0,5	4,0	0,57	5,7	139	
	0,6-0,4	4,1	0,53	5,0	133	
	0,8-0,2	2,9	0,46	6,3	133	
	1,0-0	5,3	0,64	4,0	148	
А–С	0-1,0	7,5	9,9	2,8	119	124
	0,2-0,8	12,1	10,02	0,078	119	
	0,3-0,7	7,1	8,0	0,1	119	
	0,4-0,6	8,2	9,1	0,2	130	
	0,5-0,5	7,6	7,7	0,8	119	
	0,6-0,4	7,4	9,4	0,1	126	
	0,7-0,3	10,6	9,5	0,08	133	
	1,0-0	5,3	4,9	0,26	133	
В–С	0-1	7,5	9,9	2,8	119	136
	0,2-0,8	6,7	9,4	0,1	118	
	0,4-0,6	7,3	7,8	0,09	114	
	0,5-0,5	4,1	5,4	0,13	114	
	0,6-0,4	5,3	7,7	0,1	139	
	0,8-0,2	5,9	6,1	0,1	139	
	1,0-0	4,2	4,0	0,64	148	

Дополнительную информацию об изменении плотности образовавшихся флоккул и о соотношении между плотностью флоккул ρ_F и плотностью осадка ρ_s можно получить из зависимости коэффициента плотности системы k_{FS} от состава бинарных смесей полиэлектролитов (рис. 3.9).

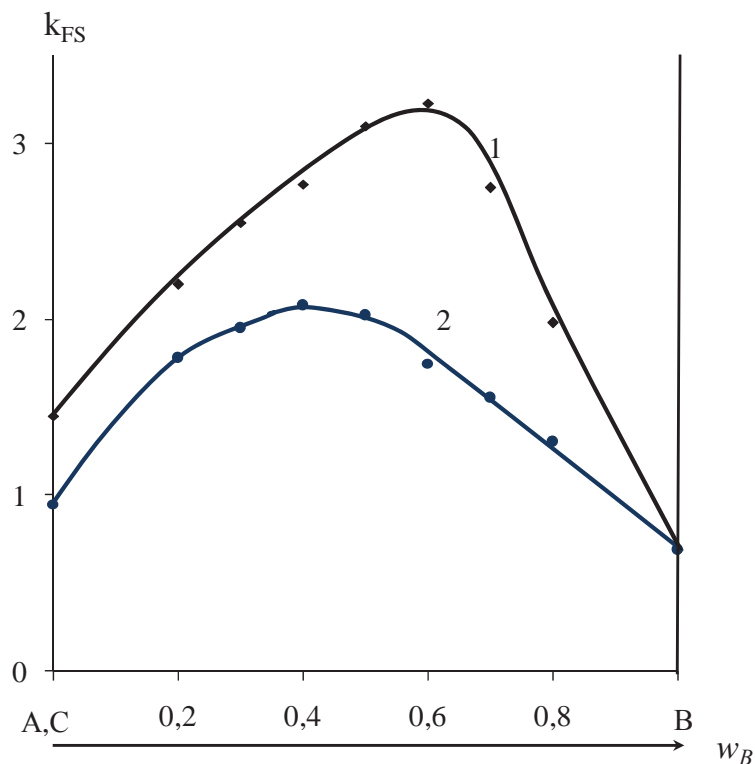


Рис. 3.9. Зависимость коэффициента плотности системы каолиновой суспензии k_{FS} от состава смеси А–В (1) и В–С (2)

Для изученных в работе бинарных смесей полиэлектролитов параметр плотности системы практически на всем интервале составов остается выше единицы, что означает превышение плотности флоккул по сравнению с плотностью осадка. Изменение параметра k_{FS} подтверждает предположение авторов о том, что формирование осадка высокой плотности при использовании бинарных смесей катионных полиэлектролитов сопровождается упаковкой небольших флоккул. Такие флоккулы, по-видимому, являются механически прочными, устойчивыми к раскалыванию и сжатию.

Различия флокулообразования в системе каолин–вода–поликатион при использовании бинарных смесей катионных полиэлектролитов, в сравнении с использованием индивидуальных компонентов, связаны с конформационным состоянием адсорбированных макро клубков, приводящим к изменению структуры флоккул. Так, введение в раствор второго катионного полиэлектролита не позволяет поликатионам значительно увеличивать размеры макромолекул в результате полиэлектролитного набухания (коэффициент набухания α_η для бинарных смесей ниже по сравнению с индивидуальными полиэлектролитами (рис. 3.11).

3.1.2. Гидродинамические свойства растворов бинарных смесей полиэлектролитов

Смеси катионных полимеров сочетают ценные свойства индивидуальных компонентов, поэтому их широко применяют для повышения эффективности флокуляции и снижения стоимости флокулянтов. Поскольку для приготовления флокулирующих композиций смешиваются растворы индивидуальных полиэлектролитов в различных соотношениях, то важным является учет факторов, определяющих свойства смесей. К такому относится относительное содержание компонентов, молекулярный вес и заряд смешиваемых полимеров, а также взаимодействие макромолекул полимера с молекулами растворителя и макромолекулами второго полимера. Поэтому важным с научной и практической точек зрения является изучение бинарных растворов катионных полиэлектролитов в общем растворе, и тесно связанными с этим термодинамических параметров смешения.

Взаимодействие между компонентами в растворе смесей полимеров можно оценить по изучению их гидродинамических свойств. Наиболее простым и достоверным способом является анализ зависимостей вязкости для смесей различного состава. В случае полиэлектролитов вязкость можно определить в состоянии подавленной ионизации и компактной конформации клубка, а также в условиях, когда макромолекулы набухают и принимают форму развернутых макроионов.

В качестве критерия совместимости полиэлектролитов в смеси авторами используется отличие измеренной удельной $\eta_{уд}$ и характеристической $[\eta]$ вязкостей, а также эффективного объемного коэффициента набухания α_{η} от соответствующих аддитивных величин. Для разбавленных растворов аддитивные кривые определяются простым сложением чисел вязкости компонентов смеси, которые при отсутствии специфических межмолекулярных взаимодействий рассчитываются по уравнениям [56], например, для смеси А–В:

$$\eta_{уд}^{ад} = \eta_{уд}(A) \cdot w(A) + \eta_{уд}(B) \cdot w(B), \quad (3.1)$$

$$[\eta]^{ад} = [\eta](A) \cdot w(A) + [\eta](B) \cdot w(B), \quad (3.2)$$

$$\alpha_{\eta ад} = \alpha_{\eta}(A)w(A) + \alpha_{\eta}(B)w(B), \quad (3.3)$$

где $\eta_{уд}(A)$, $\eta_{уд}(B)$, $[\eta](A)$, $[\eta](B)$, $\alpha_{\eta}(A)$, $\alpha_{\eta}(B)$ – значения удельной, характеристической вязкости и коэффициента набухания макромолекул поли-

электролитов А и В соответственно, $w(A)$, $w(B)$ – массовые доли компонентов А и В в смеси.

При исследовании водных растворов смесей полиэлектролитов были определены зависимости удельной и характеристической вязкости от состава для всех указанных выше бинарных смесей. Полученные данные для бинарной смесей А–В представлены на рис. 3.10, а, б. Пунктирные прямые соответствуют аддитивным значениям $\eta_{уд}$ и $[\eta]$ при различных соотношениях компонентов в смеси. Для экспериментальных кривых (сплошные линии) наблюдаются отрицательные отклонения от аддитивных значений (пунктирных линий), что свидетельствует об изменении конформационного состояния макромолекул в смеси.

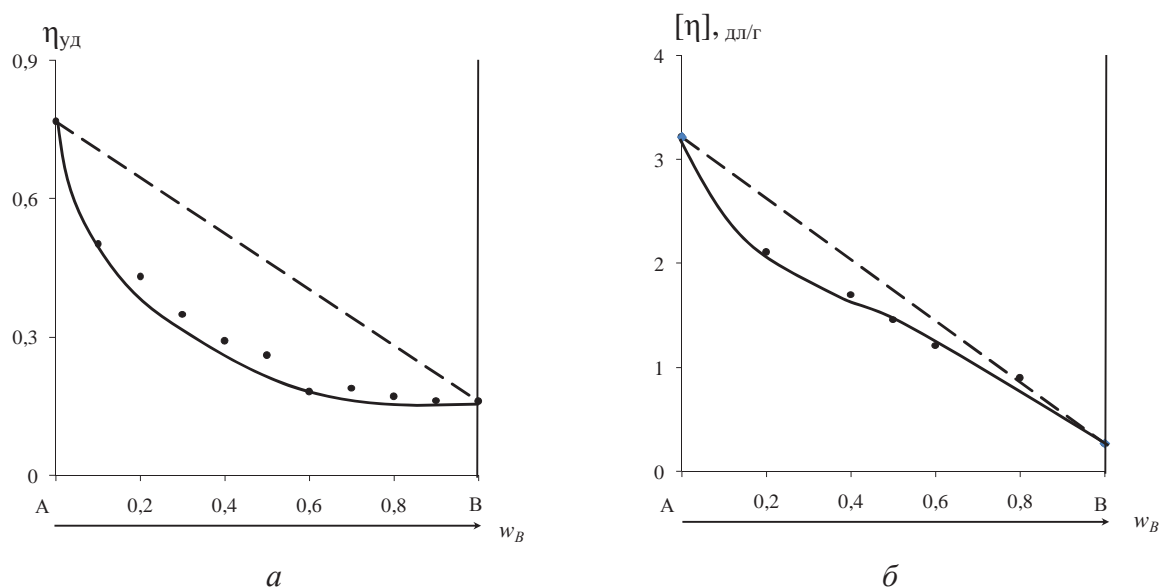


Рис. 3.10. Зависимость удельной вязкости $\eta_{уд}$ (а) и характеристической вязкости $[\eta]$ (б) от массовой доли компонента В w_B в смеси флокулянтов А–В

По данным исследования вязкости растворов можно оценить коэффициент набухания макромолекул. При изучении коэффициента набухания макромолекул в смешанном растворителе экспериментальные значения коэффициента набухания также ниже рассчитанных по закону аддитивности, однако, они остаются достаточно высокими почти для всех смесей и соотношений компонентов в смеси (рис. 3.11). По-видимому, происходит сжатие полиэлектролитных клубков, о чем свидетельствует некоторое снижение удельной и характеристической вязкости для растворов смесей полимеров. При введении второго полиэлектролита эффект набухания снижается и уменьшаются эффективные размеры макроклубков.

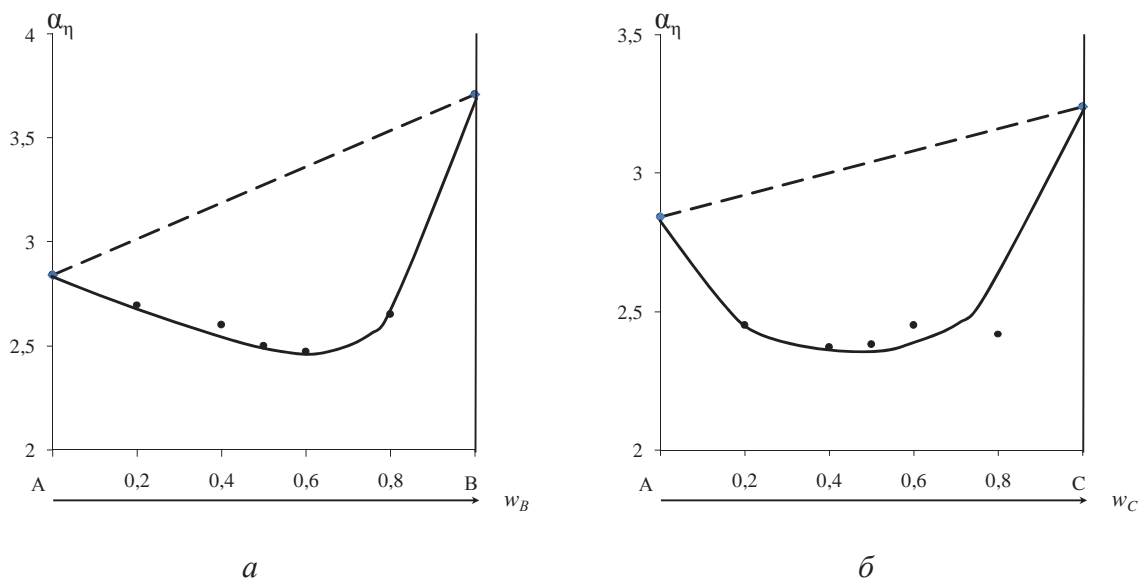


Рис. 3.11. Зависимости коэффициента набухания α_η от состава смеси флокулянтов А–В (а) и А–С (б)

Наряду с вязкостным тестом, показывающим несомненно изменяющееся качество растворителя при совместном присутствии двух катионных полиэлектролитов различной природы, более точным способом является анализ коэффициента диффузии и гидродинамического радиуса макромолекул. Для этого авторы использовали метод рассеяния света. Сочетание статического и динамического светорассеяния позволяет получить информацию о форме макромолекулы в растворе и о взаимодействии полимера с растворителем [109]. Одной из основных теорий рассеяния света в растворах полимеров является теория Эйнштейна. Если размер молекул полимера меньше $\frac{1}{2}$ от длины волны проходящего света, то рассеивающую способность можно охарактеризовать коэффициентом рассеяния R_θ :

$$R_\theta = I_\theta l^2 / I_0 v, \quad (3.4)$$

где I_θ и I_0 – интенсивности рассеянного под углом θ и падающего света,

l – расстояние, на котором наблюдается рассеянный свет от рассеивающего объема v .

Для расчета молекулярной массы используют уравнение Дебая:

$$K \cdot c / R_\theta = (1/M_w) + 2A_2 \cdot c, \quad (3.5)$$

где K – оптическая константа, зависит от показателя преломления растворителя n_0 , концентрационного инкремента показателя преломления раствора dn/dc и длины волны;

c – концентрация, г/см³;

M_w – среднемассовая молекулярная масса;

A_2 – второй вириальный коэффициент, характеризующий взаимодействие полимера с растворителем и форму макромолекул в растворе.

С учетом того, что молекулы полимера в растворе могут приобретать асимметричную форму, рассеяние будет неравномерным и молекулярная масса определяется с погрешностью. Поэтому в уравнение Дебая вводится поправка с учетом метода Дебая или Зимма. Метод Зимма является более точным, он позволяет рассчитать молекулярную массу полимера, не определяя форму макромолекул. В этом случае строят специальную диаграмму (диаграмму Зимма) – зависимость интенсивности рассеяния света от концентрации раствора и угла рассеяния света. Образующиеся нижняя линия соответствует рассеянию света при $c = 0$, левая линия дает совокупность точек при $\sin \theta/2 = 0$. Обе прямые пересекаются с осью ординат в точке, характеризующей $1/M_w$. С учетом поправок основным уравнением светорассеяния растворами полимеров является уравнение Дебая-Зимма:

$$K c / R_\theta = (1/M_w) (1 + 16\pi^2 n_0^2 \bar{R}_0^2 \sin^2 \theta/2) + 2A_2 \cdot c. \quad (3.6)$$

Методом статического светорассеяния с построением диаграмм Зимма для растворов индивидуальных полимеров (А) и (С) и растворов бинарной смеси катионных полиэлектролитов (А–С) были определены значения второго вириального коэффициента A_2 [67, 68]. Как уже было отмечено, данный коэффициент характеризует степень отклонения раствора полимера от идеального и может служить мерой термодинамического сродства полимер-растворитель и позволяе оценить изменение такого сродства при переходе к раствору полимер-полимер-растворитель. Значения второго вириального коэффициента больше нуля и для индивидуальных полимеров А, С, и для их смеси (А–С) (табл. 3.7), что позволяет говорить о «хорошем растворителе».

Таблица 3.7

Значения второго вириального коэффициента A_2 для индивидуальных полиэлектролитов и бинарной композиции (А–С)

Полиэлектролит	$A_2, 10^4, \text{см}^3 \cdot \text{моль} / \text{г}^2$
А	4.56
А-С (0,5-0,5)	2.79
С	4.55

Однако коэффициент A_2 в случае смеси полиэлектролитов уменьшается, что указывает на незначительное ухудшение качества растворителя, т. е. одновременное присутствие полиэлектролитов в общем растворителе невыгодно. Это подтверждает данные по вязкости и набуханию макромолекул в растворе смеси полиэлектролитов, указывающие на их термодинамическую несовместимость в общем растворе.

Следствием такой несовместимости двух катионных полиэлектролитов должно быть и изменение размеров макромолекул. Для этого методом динамического светорассеяния были определены коэффициенты трансляционной диффузии D , что позволило рассчитать средний (эффективный) гидродинамический размер рассеивающих частиц (R_h) по уравнению Стокса-Эйнштейна (априори принимая, что макромолекулы имеют сферическую форму и не взаимодействуют между собой):

$$D = k_B T / 6\pi\eta R_h, \quad (3.7)$$

где k_B – константа Больцмана,

η – сдвиговая вязкость среды.

Зависимость эффективного гидродинамического радиуса (R_h) макромолекул полиэлектролита от соотношения компонентов для смеси (А–С) показана на рис. 3.12.

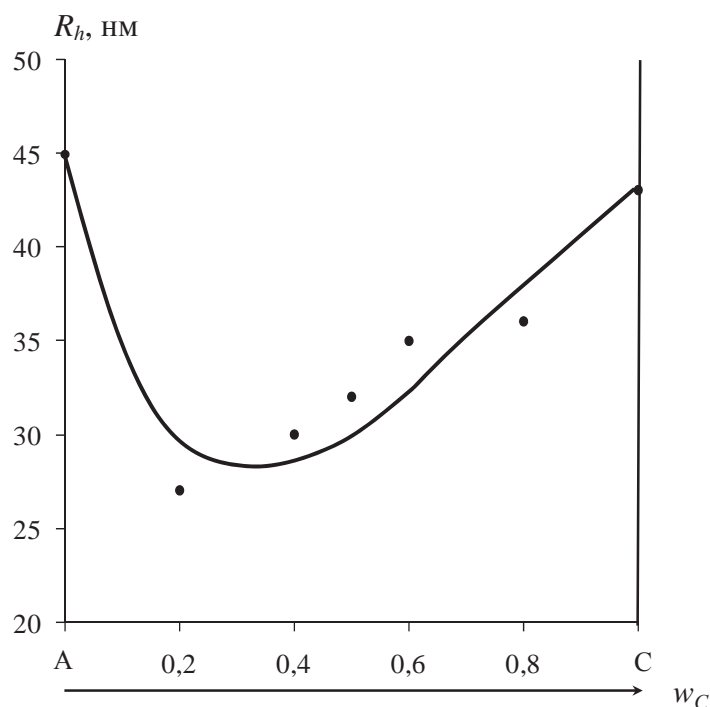


Рис. 3.12. Зависимость эффективного гидродинамического радиуса от соотношения компонентов смеси полиэлектролитов (А–С)

Уменьшение гидродинамического радиуса наблюдается при различных соотношениях (А-С) в растворе. Это напрямую подтверждает высказанное выше предположение об уплотнении макромолекулярного клубка в растворе при совместном присутствии двух одинаково заряженных полиэлектролитов, вызванном термодинамической несовместимостью их макромолекул в общем растворителе.

Сопоставление данных вязкости растворов смесей полиэлектролитов с флокулирующими параметрами указывают на важную роль изменяющегося конформационного состояния макромолекул. Флокулы, образующиеся при введении индивидуальных полиэлектролитов, являются достаточно рыхлыми образованиями и содержат, кроме частиц каолина, большое количество дисперсионной среды. Причиной этого является наличие на поверхности частиц адсорбированных макромолекул. Значительная часть звеньев таких макромолекул может быть не связана с поверхностью и располагаться в поверхностном слое в виде «петель и хвостов». В связи с этим можно предположить, что именно конформационное состояние таких фрагментов определяет структуру флокул, что влияет на образование мостичных связей из макромолекул полимеров между частицами. В результате адсорбции и агрегации частиц в системе происходит концентрирование полимерных молекул в объеме флокул. Однако сосуществование петель разной природы в микрообъеме термодинамически невыгодно. Кроме того, поскольку макромолекулы связаны с поверхностью системой кооперативных солевых и физических связей, они не могут подвергнуться десорбции и покинуть объем флокул. В этих условиях, вероятно, происходит сжатие петель с целью минимизации контактов с «чужими» звеньями. В результате происходит компактизация флокул в целом, что, в свою очередь, приводит к повышению скорости их осаждения. Таким образом, оказывается возможным влиять на уплотнение структуры флокул не только введением сополимеров [47], но и составлением композиций из полиэлектролитов [56]. Полученная закономерность характерна для любой пары катионных полиэлектролитов различного химического строения.

Изучение свойств растворов катионных полиэлектролитов позволяет объяснить синергетическое действие двух катионных флокулянтов (повышение скорости седиментации каолина по причине формирования флокул повышенной плотности и прочности, не деформирующихся на стадии уплотнения осадка). Углубляясь в анализ механизмов флокуляции и опираясь

на данные изучения свойств растворов полимеров, авторы высказали предположение, что причиной проявления синергизма при флокуляции смесью одноименно заряженных полиэлектролитов является уменьшение гидродинамического объема макромолекулярных клубков и снижение эффекта набухания полиэлектролитов. Такие изменения внутри объема флокулы связаны с термодинамической несовместимостью изученных полиэлектролитов. Анализ и расчет термодинамической несовместимости полиэлектролитов в общем растворе представлен в разделе 3.3.

3.1.3. Флокуляция новыми бинарными смесями катионных полиэлектролитов

В работах [51, 53–56] высказано предположение, что повышение флокулирующей активности для бинарных смесей катионных полиэлектролитов А–В, В–С и А–С по сравнению с индивидуальными компонентами будет характерно для любой смеси термодинамически несовместимых полимеров. Для обоснования этого предположения авторами было продолжено исследование бинарных композиций на основе полиэлектролитов (А), (В) и (С) с другими катионными полиэлектролитами (D) и (E) (табл. 3.1).

Для определения оптимального соотношения компонентов в новых бинарных смесях также изучены концентрационные зависимости скоростей осаждения индивидуальными составляющими.

В общем случае на таких кривых можно условно выделить несколько областей, соответствующих разным концентрациям полиэлектролита и отвечающих определенным механизмам стабилизации и дестабилизации дисперсной системы. На рис. 3.12 схематично показаны области флокуляции и стабилизации дисперсий при введении полиэлектролитов.

После добавления полиэлектролита в дисперсную систему происходит адсорбция макромолекул на поверхности частиц и при малых концентрациях полимера наблюдается преимущественно мостичный механизм флокуляции (область I). При заполнении адсорбционного слоя на поверхности частиц возникает структурно-механический фактор стабилизации системы и наступает стерическая стабилизация (область II). Увеличение концентрации полиэлектролита приводит к выдавливанию слабо адсорбированных макромолекул с поверхности частиц дисперсной фазы. Это может привести к протеканию вытеснительной флокуляции (область III). При

большой концентрации полиэлектролита в системе наблюдается структурообразование. В этом случае в системе формируется структурная сетка полимера, в которой закрепляются частицы дисперсной фазы, и наступает вновь стабилизация системы – вытеснительная стабилизация (область IV). Такого типа зависимости характерны для большинства флокулянтов [18].

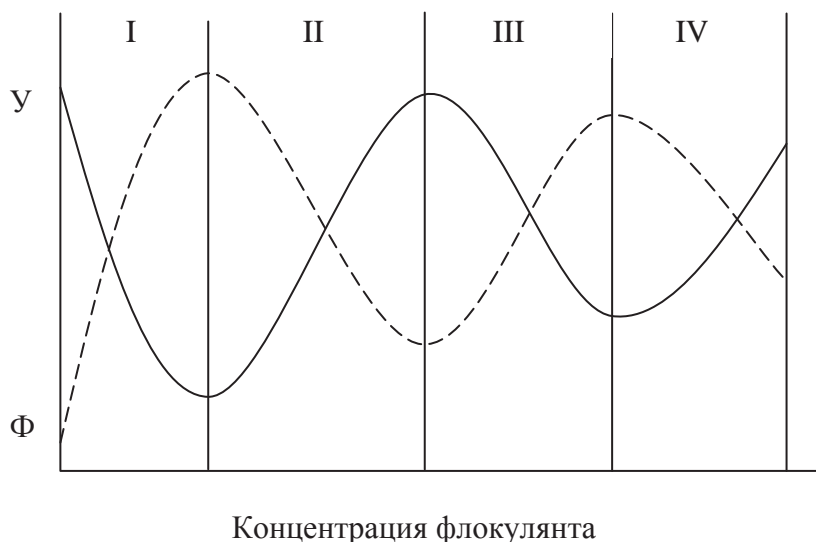


Рис. 3.12. Области устойчивого (У) состояния дисперсной системы и флукции (Ф) при разных концентрациях полиэлектролита:

I – мостичная флукция, II – стерическая стабилизация, III – вытеснительная флукция, IV – вытеснительная стабилизация

На основе изучения таких зависимостей авторами была подобрана суммарная концентрация для бинарных композиций полиэлектролитов, равная 1,0 и 0,75 мг/л, что позволяет реализовать эффективную флукцию в области I (рис. 3.12).

Изучение различных смесей при суммарной концентрации флокулянтов, равной 1,0 мг/л и 0,75 мг/л показало (рис. 3.13, а, б), что выраженное синергетическое действие проявляется не для всех пар полиэлектролитов, а только для трех пар флокулянтов: А–D, D–Е и А–Е (кр. 5–7).

То есть значения скоростей оказались для смесей выше, чем для каждого из компонентов. Для пар В–D и В–Е синергизм проявляется слабо (кр. 1, 2), а для пар D–С и С–Е (кр. 3, 4) зависимость близка к аддитивности действия. Эффективность флукции смесями одноименно заряженных полиионов определяется природой катионных полиэлектролитов, составляющих смесь. Чем больше различия полимеров по химическому строению, тем вероятнее проявление синергетического эффекта при ис-

пользовании таких реагентов в смеси. Аддитивность проявляется при использовании близких по природе полиэлектролитов.

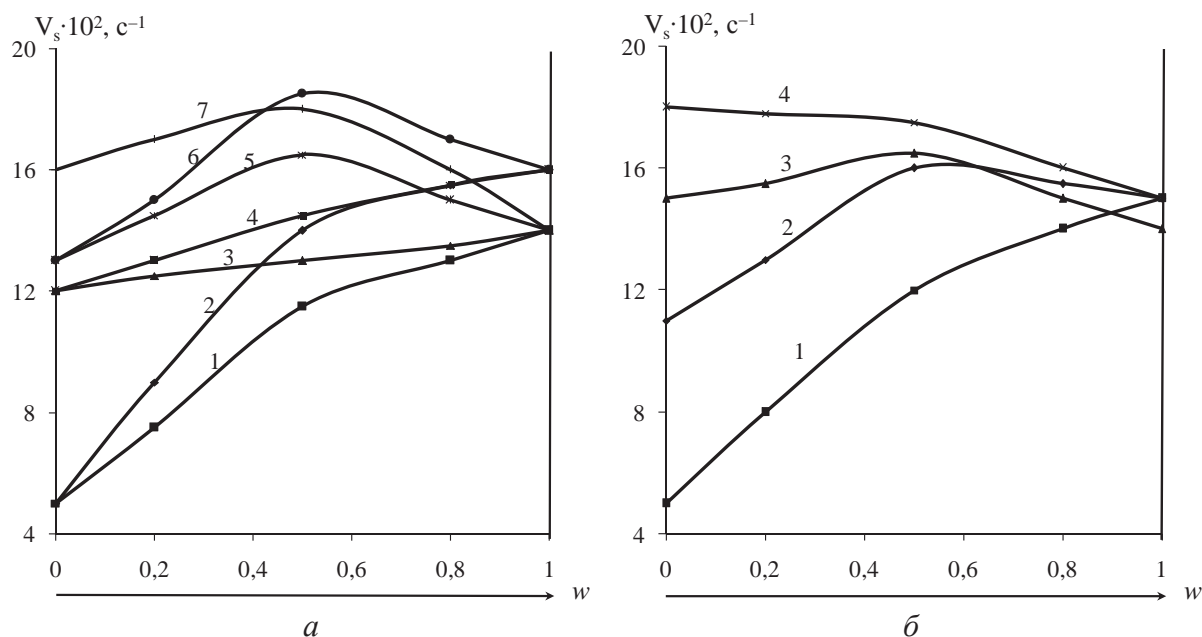


Рис. 3.13. Зависимость скорости осаждения (V_s) каолиновой дисперсии в присутствии бинарных флокулирующих смесей от массовой доли индивидуальных компонентов (w) в смеси:
 а – Суммарная концентрация флокулянтов $C = 1,0$ мг/л;
 1 – В–Е; 2 – В–Д; 3 – С–Е; 4 – С–Д; 5 – Е–А; 6 – А–Д; 7 – Д–Е.
 б – Суммарная концентрация флокулянтов $C = 0,75$ мг/л;
 1 – А–Д; 2 – Д–Е; 3 – В–Д; 4 – С–Д

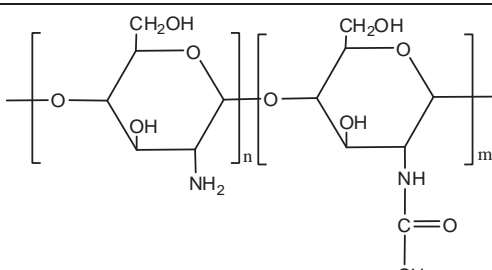
Рассматривая возможности и перспективы реагентной очистки (к которой относятся коагуляция и флокуляция) необходимо отметить высокую эффективность данных процессов. При этом возрастают требования к таким реагентам, чтобы они были не только эффективными, но максимально безопасными для окружающей среды. Одним из перспективных флокулянтов является хитозан, единственный поликатион, получаемый из природного сырья. Хитозан благодаря высокому содержанию амино- и гидроксильных функциональных групп, успешно используется в качестве коагулянта и флокулянта [110–114].

В связи с этим представляется интересным исследование смесей катионных флокулянтов с включением в них хитозана [67]. С одной стороны это важно для практики, так как возможно расширение областей применения катионных флокулирующих смесей и уменьшение концентрации синтетической составляющей в смеси. С другой стороны, это является

ценным фундаментальным исследованием в области анализа механизмов флокуляции многокомпонентными флокулирующими смесями. Хитозан (ХТЗ) является сильнокатионным (со степенью деацетилирования (СД) более 70 %) жесткоцепным полимером, а молекулярная масса на несколько порядков ниже, чем у изученных синтетических катионных полимеров (табл. 3.8).

Таблица 3.8

Сравнение некоторых характеристик полиэлектролитов (ХТЗ) и (С)

Обозначение	Формула	Молекулярная масса*	Электрокинетический потенциал, мВ*
С	$\left[\text{H}_2\text{C}-\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{O}=\text{C}}{\text{C}}} \right]_m$ $\text{O}-\text{C}-\text{C}-\text{N}^+(\text{CH}_3)_2 \text{O}^-\text{SO}_2\text{O}-\text{CH}_3$	$1,24 \cdot 10^6$	$\zeta = +55$
ХТЗ		$74 \cdot 10^3$ СД=72%	$\zeta = +55$

*Молекулярная масса определена методом статического светорассеяния (для образца С) и по измерению вязкости с использованием уравнения Марка-Хаувинка (для ХТЗ), электрокинетический потенциал измерен с помощью микроэлектрофореза.

При всех соотношениях бинарной смеси (С-ХТЗ) значения скорости осаждения каолиновой суспензии выше аддитивных значений (рис. 3.14). Максимальный синергетический эффект проявляется для композиции с содержанием хитозана 40 %, и при этом степени агрегации также максимальны (табл. 3.9). На рис. 3.15 приводятся микрофотографии флокул для различных систем.

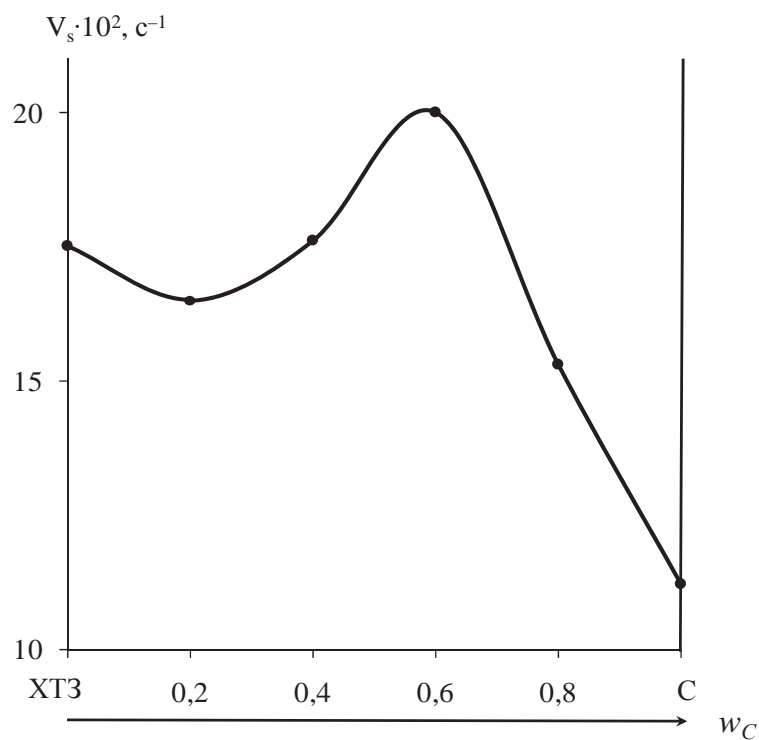


Рис. 3.14. Зависимость скорости осаждения каолиновой суспензии от состава смеси (С–ХТЗ). Суммарная концентрация 1 мг/л

Таблица 3.9

**Дисперсионные характеристики модельной каолиновой суспензии
в присутствии индивидуальных полиэлектролитов
и композиции флокулянтов (С–ХТЗ)**

Флокулянт		Коэффициент полидисперсности K_n	Степень агрегации α_s
С		0,14	7,3
ХТЗ		0,13	4,3
(С-ХТЗ)	0,2-0,8	0,09	1,5
	0,4-0,6	0,31	2,0
	0,6-0,4	0,12	7,2
	0,2-0,8	0,39	5,0

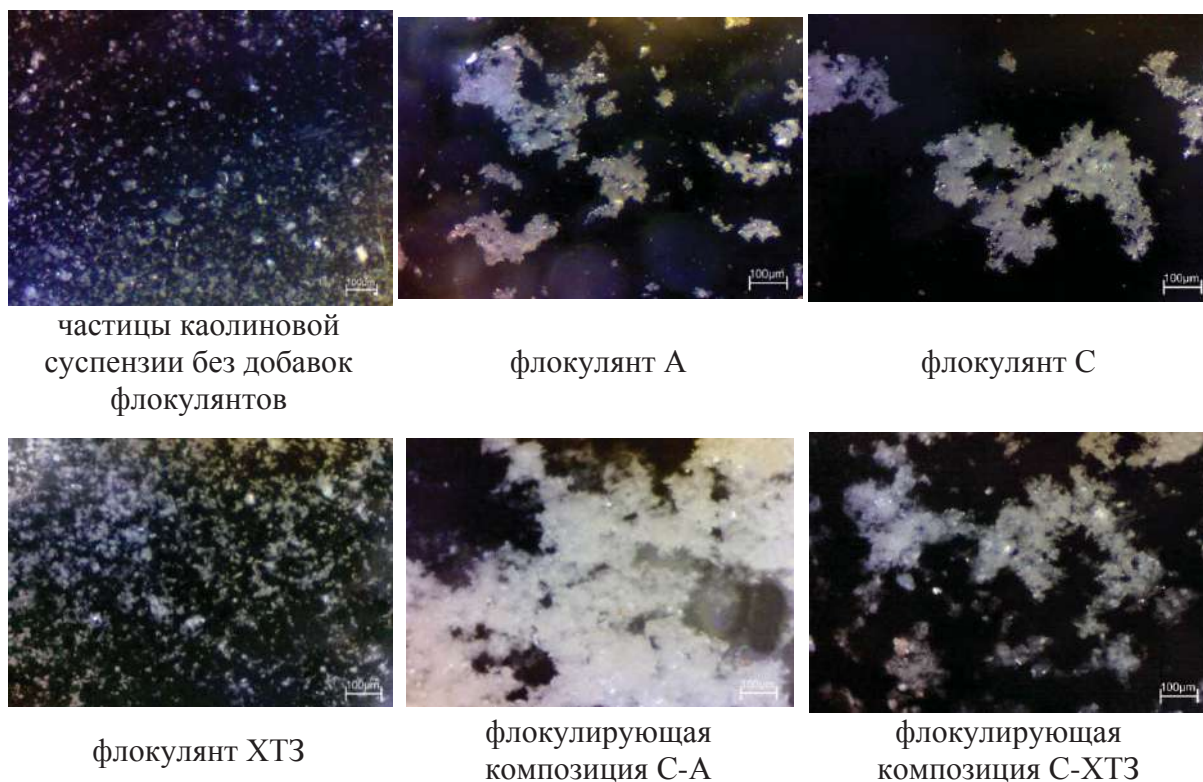


Рис. 3.15 Микрофотографии флокул, формирующихся при использовании индивидуальных полиэлектролитов ($C = 1$ мг/л) и композиций полиэлектролитов ($C = 1$ мг/л, соотношение 0,6–0,4)

Как и для случаев бинарной флокулирующей композиции синтетических флокулянтов (п. 3.1.1 и 3.1.3), так и для смеси с хитозаном наблюдается повышение скорости седиментации каолиновой суспензии с одновременным повышением плотности упаковки частиц во флокулах (рис. 3.16). Для композиции (С–ХТЗ) при содержании (ХТЗ) 20–40 % флокулы более чем в 7–9 раз плотнее, чем при использовании индивидуального хитозана и почти в 2 раза плотнее, чем в присутствии индивидуального флокулянта (С)-поли-триметилметакрилоилоксиэтиламмоний метилсульфата.

Как видно из рис. 3.16, для композиций с двумя синтетическими катионными полиэлектролитами (А–С) наблюдаются более высокие значения плотности флокул для всех соотношений. Причины этого подробно описаны ранее и связаны с термодинамической несовместимостью компонентов в смеси. Синергетический же эффект композиции на основе катионных синтетического и природного полиэлектролитов вызван более сложным механизмом образования флокул. Если для двух синтетических флокулянтов (А) и (С), обладающих сравнимой молекулярной массой (табл. 3.1) и плотностью катионного заряда, в механизме флокуляции пре-

обладающим является их термодинамическая несовместимость, что проявляется в образовании макромолекулярных мостиков между несколькими коллоидными частицами с последующим «скручиванием» адсорбированных макромолекул и локализации положительного заряда внутри флоккул. Именно это приводит к дополнительным структурным изменениям во флоккуле, увеличения ее плотности и повышения эффекта дестабилизации суспензии в целом.

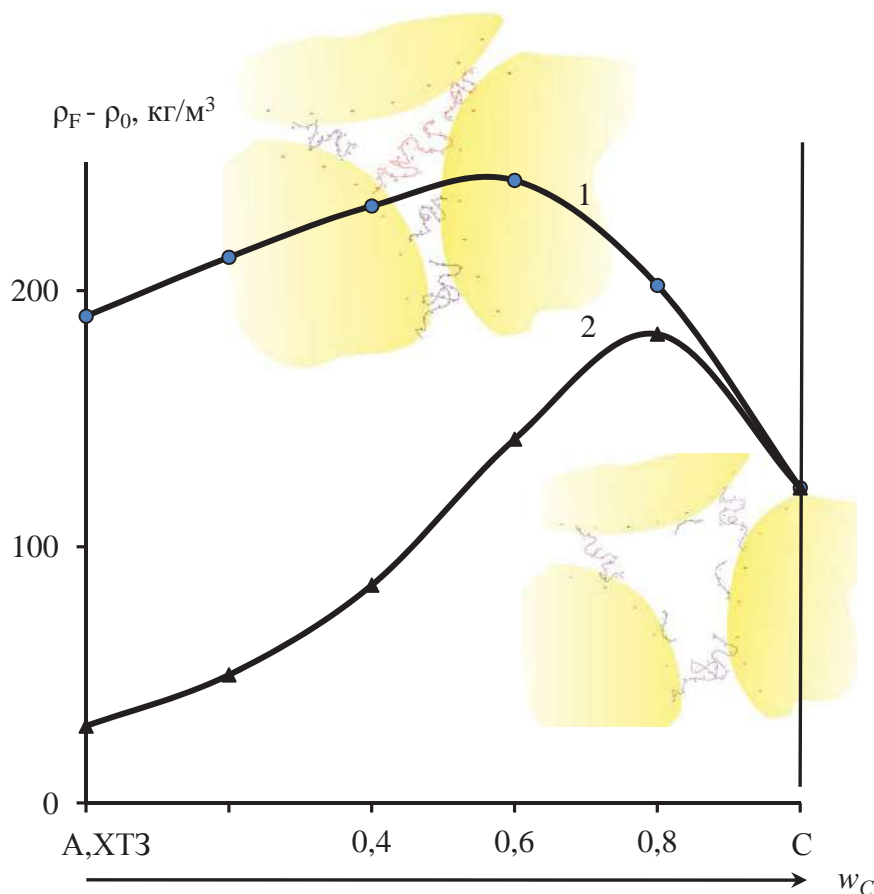


Рис. 3.16. Зависимость плотности флоккул ($\rho_F - \rho_0$) от состава бинарных смесей:
 1 – (A-C), 2 – (C-XT3).
 Суммарная концентрация флокулянтов $C = 1,0$ мг/л

В случае же введения во флокулирующую композицию хитозана наблюдается отличный механизм дестабилизации. Следует отметить значительную разницу в молекулярных массах полиэлектролитов (C) и (XT3) (табл. 3.6). Кроме того, сложная пространственная структура природных полимеров не позволяет быстро адсорбироваться на частицах за счет образования мостиков. Для таких полимеров преимущественно реализуется механизм компенсации поверхностного заряда (нейтрализационный меха-

низм флокуляции). В случае использования композиций на основе хитозана считается, что первоначально его макромолекулы с высоким катионным зарядом за счет электростатических взаимодействий нейтрализуют частично отрицательно заряженную поверхность частиц дисперсной фазы. Затем механизм образования мостиков вносит вклад в общий механизм флокуляции за счет синтетического полиэлектролита. Возможное строение флокул для обеих флокулирующих композиций изображено на рис. 3.16 в виде фрагментов частиц дисперсной фазы с адсорбированными макромолекулами катионных полиэлектролитов.

Для оценки вклада электростатической составляющей были проведены измерения электрокинетического потенциала флокул ζ (рис. 3.17). Полученные результаты позволяют говорить о разных механизмах флокулирующего действия бинарных композиций (А–С) и (С–ХТЗ). Кривая для композиции (С–ХТЗ) характеризуется значительным положительным отклонением от аддитивных значений. Этот факт определяет наличие избыточного положительного заряда на поверхности флокул после адсорбции двух полиэлектролитов.

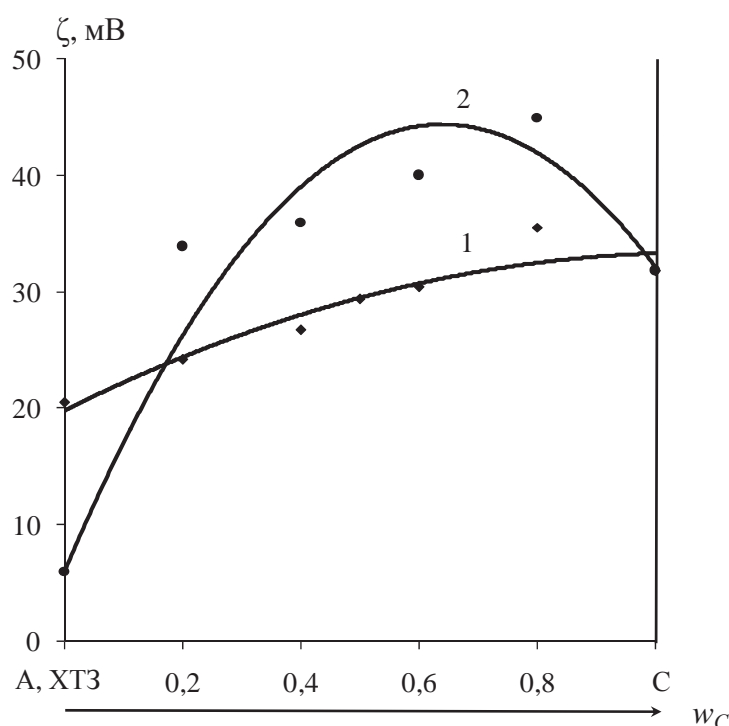


Рис. 3.17. Изменение электрокинетического потенциала флокул при использовании композиции полиэлектролитов различного состава:
1 – (А–С), 2 – (С–ХТЗ)

Флокулянт хитозан с достаточно высоким зарядом эффективно нейтрализует поверхностный заряд частиц, покрывая большую поверхность, что препятствует эффективной адсорбции высокомолекулярного флокулянта (С). В результате формируются флокулы более рыхлой структуры. Но при определенном соотношении флокулирующих компонентов возможно добиться повышения плотности флокул и улучшения седиментационных характеристик за счет термодинамической несовместимости компонентов (см. п. 3.3).

Таким образом, в условиях модельной суспензии каолина показана эффективность флокулирующего действия бинарных флокулирующих композиций, в том числе на основе природных и синтетических полиэлектролитов.

3.2. ФЛОКУЛЯЦИЯ ТРОЙНЫМИ СМЕСЯМИ КАТИОННЫХ ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТОВ

Процесс флокуляции с помощью трехкомпонентных смесей полиэлектролитов изучали в [53–61]. Флокуляцию такими системами можно смоделировать в виде диаграммы состояния, основанием которой служит треугольник Гиббса, а на перпендикулярах, восстановленных из каждой точки треугольника откладываются скорости флокуляции в присутствии индивидуальных компонентов. Боковые поверхности объемной диаграммы представляют собой три диаграммы флокуляции бинарными смесями. Добавление третьего компонента может изменить скорость флокуляции. При изучении зависимости какого-либо свойства от состава трехкомпонентной системы получается пространственная зависимость в виде криволинейной поверхности, т. е. зависимость свойства от двух переменных (в данном случае от долей двух компонентов флокулирующей добавки ω_1 и ω_2 , доля третьего компонента определяется как $1-(\omega_1+\omega_2)$). Для более наглядного изображения полученной зависимости используют проекции сечения поверхностей плоскостями, соответствующими определенным значениям скоростей. Проекции представляют собой совокупность горизонталей, позволяющие судить о возможности флокуляции тройными смесями полиэлектролитов и предсказывать оптимальные соотношения различных флокулянтов в смеси. Варьируя суммарной концентрацией тройной смеси, можно определить область максимальных скоростей, которая должна смещаться в сторону наиболее эффективного ПЭ.

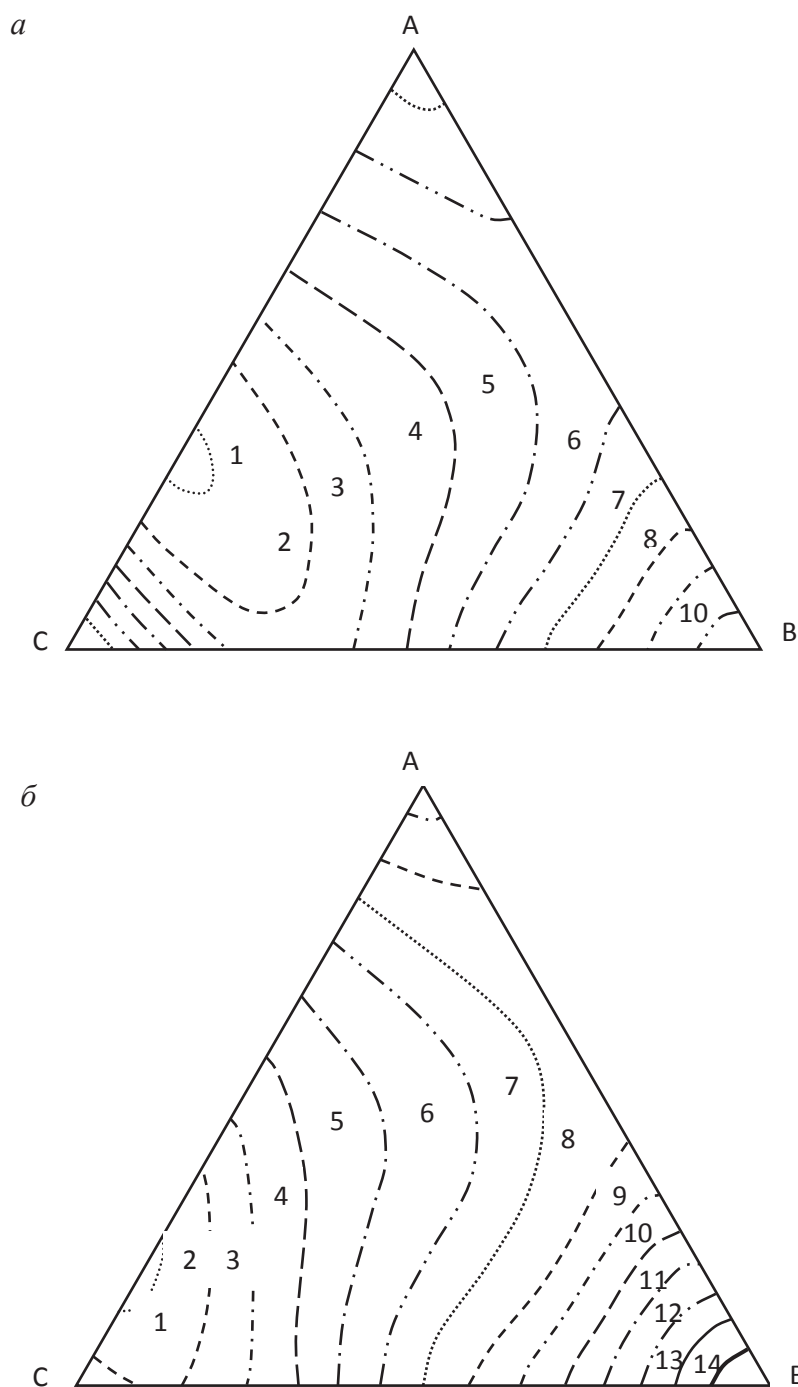


Рис. 3.18. Модель скоростей осаждения каолиновой дисперсии в присутствии флокулирующей смеси (А-В-С). $V_s \cdot 10^2, c^{-1}$:
 а – Суммарная концентрация флокулянтов $C = 1,0$ мг/л:
 1 – 24, 2 – 22, 3 – 20, 4 – 18, 5 – 16, 6 – 14, 7 – 12, 8 – 10, 9 – 9, 10 – 8;
 б – Суммарная концентрация флокулянтов $C = 0,75$ мг/л:
 1 – 21, 2 – 20, 3 – 19, 4 – 18, 5 – 17, 6 – 16, 7 – 15, 8 – 14,
 9 – 13, 10 – 12, 11 – 11, 12 – 10, 13 – 9, 14 – 8

На рис. 3.18, а, б приведены диаграммы для системы А–В–С при суммарных концентрациях флокулирующей добавки 1,0 мг/л и 0,75 мг/л,

а на рис. 3.19, *а*, *б* приведены диаграммы для систем А–D–Е и А–D–С при суммарных концентрациях флокулирующей добавки 1,0 мг/л. Данные диаграммы представляют собой графическую модель на основе сложения концентрационных зависимостей скоростей флокуляции для индивидуальных компонентов.

Полученные зависимости показывают характер изменения эффективности флокуляции при изменении концентрации компонентов. По диаграмме можно предсказать скорость флокуляции при использовании трехкомпонентной флокулирующей добавки заданного состава, определить максимально возможную скорость флокуляции, а также определить состав флокулирующей добавки для осуществления флокуляции с определенной скоростью.

Из анализа представленных диаграмм на рис. 3.18 следует, что использование трехкомпонентной смеси должно быть эффективнее использования индивидуальных флокулянтов. Так, для компонента (А) скорость осаждения $V_s = 0,13 \text{ с}^{-1}$, для (В) – $V_s = 0,05 \text{ с}^{-1}$, для (С) – $V_s = 0,14 \text{ с}^{-1}$, а для трехкомпонентной смеси скорость осаждения может быть от 0,14 до $0,24 \text{ с}^{-1}$ (рис. 3.18, *а*). То есть должна существовать область проявления синергизма, которая отвечает следующему составу трехкомпонентной смеси (в масс. долях): $\omega(\text{А}) < 0,9$; $\omega(\text{В}) < 0,75$; $\omega(\text{С}) < 0,9$. При этом область максимальных значений скоростей, соответствующая вершине объемной диаграммы, отвечает скорости $V_s \geq 0,24 \text{ с}^{-1}$ и составу (в масс. долях): $\omega(\text{А}) \geq 0,29$; $\omega(\text{В}) \leq 0,09$; $\omega(\text{С}) \geq 0,62$.

По всей видимости, использование компонента (В) в тройной системе (А–В–С) для повышения скорости осаждения нецелесообразно, так как максимальное значение скоростей флокуляции лежит в области, близкой по составу к бинарной системе (А–С). Однако компонент В является более дешевым и его применение может привести к уменьшению затрат при некотором снижении скорости осаждения.

При суммарной концентрации $0,75 \text{ мг} \cdot \text{л}^{-1}$ (рис. 3.18, *б*) зона синергетического действия должна уменьшаться и область максимальных значений скоростей также уменьшается. Она отвечает скорости $V_s \geq 0,21 \text{ с}^{-1}$ и составу (в масс. долях): $\omega(\text{А}) > 0,18$; $\omega(\text{В}) < 0,02$; $\omega(\text{С}) > 0,8$.

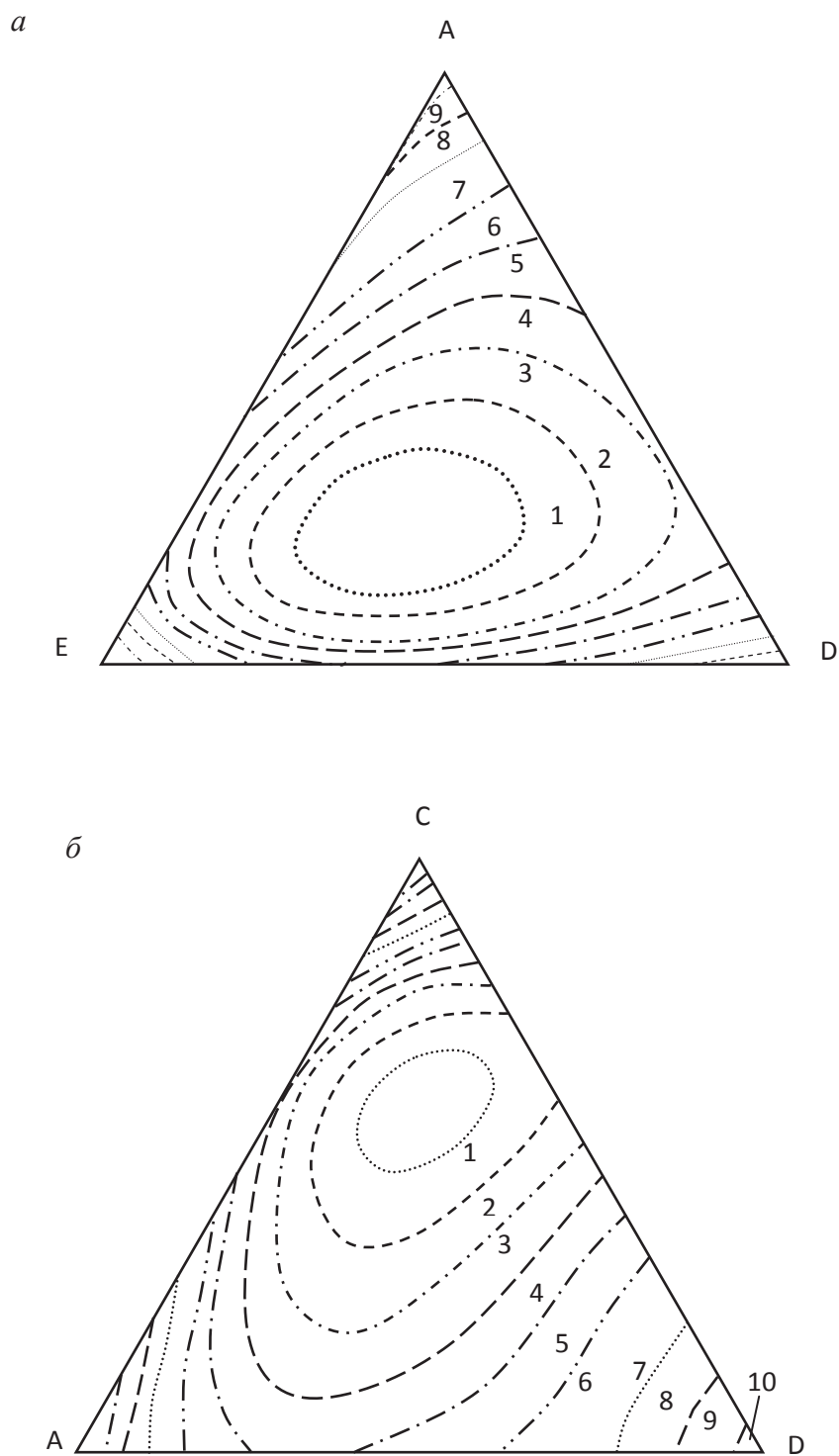


Рис. 3.19. Модель скоростей осаждения каолиновой дисперсии в присутствии флокулирующих смесей (А–D–Е) (*a*) и (А–С–D) (*б*).

Суммарная концентрация флокулянтов $C = 1,0$ мг/л. $V_s \cdot 10^2, \text{с}^{-1}$:

a: 1 – 24, 2 – 22, 3 – 20, 4 – 18, 5 – 16, 6 – 14, 7 – 12, 8 – 10, 9 – 9, 10 – 8;

б: 1 – 21, 2 – 20, 3 – 19, 4 – 18, 5 – 17, 6 – 16, 7 – 15, 8 – 14,

9 – 13, 10 – 12, 11 – 11, 12 – 10, 13 – 9, 14 – 8

Для суммарной концентрации $0,5 \text{ мг} \cdot \text{л}^{-1}$ эта область полностью исчезает и превращается в точку, а диаграмма сводится к возрастающей зависимости в сторону более эффективной бинарной смеси (А–С) со скоростью $V_s = 0,14\text{--}0,16 \text{ с}^{-1}$. Следовательно, уменьшение суммарной концентрации тройной флокулирующей добавки ниже $0,75 \text{ мг} \cdot \text{л}^{-1}$ неэффективно.

Из представленных треугольных диаграмм на рис. 3.18, а и рис. 3.19, а, б определены области максимально возможных скоростей осаждения, которые приведены в табл. 3.10. В этой же таблице приведены экспериментальные и расчетные значения скоростей при соотношениях компонентов, отвечающих областям проявления синергизма. Сопоставление экспериментальных данных с прогнозируемыми величинами, как видно, дает достаточно хорошее совпадение. Такое же совпадение экспериментальных данных и для расчетных моделей наблюдалось при изучении двухкомпонентных систем [53, 54].

Таблица 3.10

**Область максимальных скоростей осаждения каолиновой дисперсии
в присутствии трехкомпонентных систем
(суммарная концентрация флокулянтов $C = 1,0 \text{ мг/л}$)**

Флокулирующая система	Скорость осаждения $V_s \cdot 10^2, \text{ с}^{-1}$		Состав системы (область синергизма)
	эксперимент	расчет	
А–В–С (0,3-0,1-0,6)	19,4	24,0	$\omega(A) \geq 0,29$ $\omega(B) \leq 0,09$ $\omega(C) \geq 0,62$
А–D–E (0,2-0,3-0,5)	18,9	>18,0	$\omega(A) \geq 0,22$ $\omega(D) \geq 0,33$ $\omega(E) \geq 0,45$
А–D–C (0,2-0,2-0,6)	17,0	>17,0	$\omega(A) \geq 0,18$ $\omega(D) \geq 0,24$ $\omega(C) \geq 0,58$

Экспериментальные данные по скоростям осаждения каолиновой суспензии различными флокулирующими системами представлены

в табл. 3.11. Для удобства сравнения в таблице приведены скорости при определенной общей концентрации смеси в эквивалентных соотношениях компонентов.

Таблица 3.11

**Скорости осаждения каолиновой суспензии
различными флокулирующими системами**

Флокулирующая система	Суммарная концентрация системы, С, мг/л	Эквивалентное соотношение флокулянтов в системе	Начальная скорость флокуляции $V_s \cdot 10^2, \text{с}^{-1}$
нет	–	–	1,0
A	1,0	–	12,8
B			5,0
C			11,2
D			16,0
E			14,0
A	0,75	–	11,0
B			5,0
C			17,8
D			15,0
E			14,0
A – E	1,0	0,5–0,5	16,5
A–D			18,5
B–E			11,5
B–D			14,0
D–E			18,0
D–C			14,5
A–D	0,75	0,5–0,5	16,0
B–D			12,0
D–E			16,5
D–C			17,5
A–D–E	1,0	0,33–0,33–0,33	18,2
A–D–C			17,0
A–B–C			19,2
D–E–C			19,8
A–D–E	0,75	0,33–0,33–0,33	18,2
A–D–C			17,2
A–B–C			18,5
D–E–C			19,0

Как следует из представленных в таблице результатов при использовании смесей полиэлектролитов, флокуляция в основном протекает с более высокими скоростями осаждения, причем для тройных композиций эти значения несколько выше, чем для бинарных систем. Эти данные показывают возможность использования бинарных и тройных композиций катионных полиэлектролитов в качестве эффективных флокулирующих систем.

Кроме кинетики осаждения, авторами были проанализированы основные гранулометрические характеристики дисперсии в присутствии различных флокулянтов. К таким характеристикам, как ранее отмечалось, относятся: размер R_S (среднеповерхностный радиус), форма ψ (параметр асферичности) флокул, степень агрегации частиц α_S , коэффициент полидисперсности системы K_{Π} и плотность флокул ρ_F (табл. 3.12).

Таблица 3.12

Гранулометрические характеристики каолиновой суспензии (0,8 %) в присутствии различных флокулирующих систем

Флокулирующая система	$R_S, 10^{-5}, \text{ м}$	ψ	α_S	K_{Π}	$\rho_F, \text{ кг/м}^3$
нет	1,8	1,3	-	0,61	1210
A	30	1,8	16,6	0,2	1030
B	7,6	1,8	4,2	0,2	1080
C	11,3	2,6	6,3	0,14	1055
D	31,7	1,75	17,6	0,17	1030
A-B	12,0	1,6	6,6	0,18	1260
A-C	14,0	1,58	7,7	0,17	1320
B-C	18,9	1,4	10,5	0,19	1210
A-D	30,5	1,39	17,0	0,20	1105
D-E	31,0	1,37	17,2	0,18	1100
A-B-C	17,0	1,34	9,4	0,13	1340
A-D-E	32,0	1,35	17,7	0,15	1300
A-D-C	28,0	1,38	15,5	0,14	1315

Примечание. Суммарная концентрация флокулянтов – 1 мг/л, соотношение флокулянтов в системе – эквивалентное (см. табл. 3.11)

Как видно из таблицы, для смесей полиэлектролитов плотности флокул оказываются выше, причем размеры флокул также несколько возрастают. В некоторых случаях образуются флокулы меньших размеров, но они оказываются более плотными и компактными. Это приводит к большей скорости их осаждения и обеспечивает повышенный флокулирующий эффект, по сравнению с индивидуальными полиэлектролитами. Выявленный синергизм флокулирующего действия смесей катионных полиэлектролитов объясняется использованием полиэлектролитов различного химического строения, что в процессе флокуляции проявляется эффектом термодинамической несовместимости адсорбированных цепей макромолекул.

С целью объяснения причин изменения структуры флокул и седиментационных характеристик в присутствии смесей флокулянтов были проведены подробные исследования гидродинамических свойств бинарных смесей полиэлектролитов (см. п. 3.1.2), которые показали наличие межмолекулярных взаимодействий между полиэлектролитами [53, 56]. Следовательно, при использовании других полимеров различного химического строения можно также ожидать эффекта термодинамической несовместимости адсорбированных цепей макромолекул, приводящем к гидрофобизации поверхности частиц и внутреннего объема флокул, в результате которого происходит образование более компактных флокул с повышенной скоростью осаждения. Таким образом, авторами установлена возможность регулирования структуры флокул, в том числе составлением композиций из катионных полиэлектролитов.

3.3. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ НЕСОВМЕСТИМОСТЬ КАТИОННЫХ ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТОВ

В большинстве случаев для практического применения используют смеси полимеров. Правильный выбор компонентов флокулирующих композиций позволяет получить реагент с синергетическими свойствами, обладающий широкой областью дестабилизации дисперсий, и совсем необязательно, что бы полимеры, входящие в композицию, обладали взаимной растворимостью. Необходимо отметить, что существует взаимосвязь между термодинамической совместимостью компонентов в растворе, изменением качества смешанного растворителя (полимер–растворитель–полимер) и адсорбцией полимеров из смеси. При этом использование бинарных смесей термодинамически несовместимых полиэлектролитов способствует повышению эффективности флокуляции [53–67, 115].

Изучение смесей растворов бинарных одноименно заряженных полиэлектролитов вызвало необходимость оценки и установления причины синергетического действия катионных полиэлектролитов при совместном применении в процессах флокуляции. Наблюдаемый синергетический эффект при флокуляции смесью катионных полиэлектролитов был объяснен нами с точки зрения термодинамической несовместимости полимеров, которая проявляется в объеме флокулы, где относительное содержание макромолекул обоих полимеров значительно выше, чем во всем объеме дисперсии. Как следствие, наблюдается изменение конформационного состояния макромолекул при адсорбции на поверхности каолиновых частиц. Поэтому более подробно остановимся на оценке такой совместимости одноименно заряженных полимеров в общем растворителе.

Количественная оценка термодинамической совместимости полиэлектролитов различной природы, которые использовались в композициях в качестве высокоэффективных флокуляционных реагентов была проведе-

на в работе [68]. Были исследованы образцы высокозаряженных катионных полиэлектролитов синтетической природы на основе поли-триметил-метакрилоилоксиэтиламмонийметилсульфата (С), поли-1,2-диметил-5-винилпиридинийметилсульфата (А) и образец производного природного поликатиона – хитозана (ХТЗ). Характеристики полимеров представлены в табл. 3.1 и 3.8.

Как было отмечено выше (п. 3.1.2), уменьшение гидродинамических радиусов полиэлектролитов при составлении бинарных смесей вызвано изменением качества растворителя в трехкомпонентной однофазной системе полимер–полимер–растворитель (вода). Такую систему могут образовывать любые два несовместимых полимера при соответствующей концентрации. Следует отметить, что уменьшение гидродинамического радиуса наблюдается для всех соотношений полиэлектролитов (А) и (С). Для композиции же (С–ХТЗ) величина гидродинамического радиуса при всех соотношениях практически аддитивна. При исследуемых концентрациях макромолекулы хитозана, имеющего значительно более низкую молекулярную массу по сравнению с полиэлектролитом (С), не оказывают влияние на качество растворителя.

Для обоснования и теоретического подтверждения наблюдаемых закономерностей были проведены расчеты изменения энергии Гиббса процесса смешения.

В соответствии со вторым законом термодинамики для самопроизвольного растворения: $\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S$. Если при смешении происходит выделение теплоты ($\Delta H < 0$) и увеличение энтропии, то ΔG уменьшается. Уменьшение ΔG может произойти и при поглощении тепла (эндотермический процесс, если соблюдается условие $|\Delta H| < |T \cdot \Delta S|$). Для полимеров с одинаковыми полярными группами изменение энтропии незначительно, особенно для полимеров с высокой степенью полимеризации. В то же время энтальпия системы при смешении полимеров возрастает. Изме-

ние ΔG при образовании идеальной смеси полимеров определяется практически только величиной ΔH в виду малости величины $T\Delta S$. Исходя из теории Флори-Скотта предложены методы оценки сродства полимеров друг к другу [15], основанные на определении параметров растворимости смешиваемых полимеров и вычисления энтальпии растворения, а также по значениям второго вариального коэффициента из данных по светорассеянию. С учетом энергии межмолекулярного взаимодействия по теории Флори-Скотта [116] с определением параметра растворимости по методу Аскадского [117], было рассчитано изменение энергии Гиббса процесса смешения [68]. Теоретически термодинамический потенциал смешения полимеров определяется следующим образом:

$$\Delta G = \frac{RTV}{V_s} \left(\frac{\phi_1}{x_1} \ln \phi_1 + \frac{\phi_2}{x_2} \ln \phi_2 + \chi_{12} \phi_1 \phi_2 \right), \quad (3.8)$$

где V – общий объем смеси;

V_s – мольный объем мономерного звена;

ϕ_1 и ϕ_2 – объемные доли полимеров 1 и 2 в смеси;

x_1 и x_2 – степени полимеризации мономеров;

χ_{12} – параметр взаимодействия полимеров, который определяется только энтальпией взаимодействия мономерных звеньев цепных молекул.

При положительном значении ΔG можно говорить о термодинамической несовместимости полимеров.

Рассчитанные величины ΔG для различных соотношений катионных полиэлектролитов в двух бинарных системах приведены в табл. 3.13.

Таблица 3.13

**Изменение энергии Гиббса
для смесей полиэлектролитов**

(C–A)	ΔG , Дж/моль	(C–ХТЗ)	ΔG , Дж/моль
0,2-0,8	572	0,2-0,8	3777
0,4-0,6	859	0,4-0,6	5670
0,5-0,5	895	0,5-0,5	5906
0,6-0,4	859	0,6-0,4	5669
0,8-0,2	573	0,8-0,2	3778

Как следует из таблицы, при любых соотношениях компонентов флокулирующей смеси $\Delta G > 0$, что позволяет говорить о термодинамической несовместимости полиэлектролитов. Это оказывает влияние на конформационное состояние макромолекул и на повышение эффективности дестабилизации дисперсий.

Глава 4

**ИСПОЛЬЗОВАНИЕ
КАТИОННЫХ
ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТОВ
В РЕАЛЬНЫХ
ДИСПЕРСНЫХ
СИСТЕМАХ**

4.1. ОБЕЗВОЖИВАНИЕ АКТИВНОГО ИЛА ИНДИВИДУАЛЬНЫМИ ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТАМИ

Интерпретация флокулирующего действия полимерными полиэлектролитами даже на уровне модельных систем вызывает определенные трудности [1–6], связанные с одновременным проявлением ряда различных по природе факторов. При переходе к реальным дисперсиям изучение их устойчивости значительно усложняется [118–130].

Одной из важнейших областей практического применения катионных полиэлектролитов является обезвоживание осадков биологических очистных сооружений. Биологическая очистка применяется для обезвреживания сточных вод хозяйственного и промышленного происхождения. Огромные преимущества биологической очистки связаны, прежде всего, с универсальностью этого метода, которая обеспечивается широким разнообразием существующих видов микроорганизмов. Кроме того, биологическая очистка позволяет эффективно ассимилировать загрязнения в виде продуктов переработки. Технология биологической очистки предполагает непрерывный или периодический вывод части активного ила, так как масса последнего постоянно возрастает. С физико-химической точки зрения активный ил представляет собой суспензию, содержащую 0,2–1 % сухого вещества. Основной задачей переработки избыточного активного ила является разделение дисперсионной среды – воды – с возвратом ее в технологический цикл очистки и дисперсной фазы с последующей ее утилиза-

цией сжиганием, компостированием и другими методами. Эффективное разделение фаз при переработке избыточного ила возможно методом фильтрования с использованием барабанных вакуумфильтров или ленточных фильтр-прессов. Во всех случаях для формирования устойчивых флоккул, выделения связанной воды и интенсификации фильтрования и обезвоживания необходимо введение катионных флокулянтов.

В данном разделе приведены результаты изучения активности ряда флокулянтов при обезвоживании дисперсии активного ила (АИ), образующегося на очистных сооружениях сточных вод г. Волгограда. При исследовании флокулирующей активности основной задачей является сокращение времени разделения фаз при фильтровании, отстаивании и подбор концентрации полиэлектролита, при которой достигается максимальная степень обезвоживания осадков.

Несомненный научный и практический интерес при изучении процессов флокуляции АИ представляет исследование дисперсионных характеристик (п. 1.2) такой системы – размеров и формы образующихся флоккул, а также их плотности. Исследования флокулирующей активности катионных полиэлектролитов на основе 1,2-ДМ-5-ВПМС (А) и наиболее активных его сополимеров (табл. 2.1) проводились в сравнении с промышленно применяемыми марками флокулянтов аммониевой природы Zetag-7664 и Praestol-650 (табл. 2.1). Рассчитанные гранулометрические характеристики дисперсии активного ила в присутствии полиэлектролитов представлены в табл. 4.1 [122, 123, 125].

Необходимо отметить более высокие оптимальные концентрации флокулянтов в условиях суспензии активного ила, что связано с природой дисперсионной среды. В присутствии всех степень агрегации достигает максимального значения полиэлектролитов при концентрации 3-4 г/кг (или кг/т). Для Pr-650 и Zetag-7664 значительную роль играет большая молекулярная масса. В случае же сополимера (А-1) высокие степени агрегации можно объяснить коэффициентом набухания (табл. 2.1), величина которого для сополимера составляет 3,33, т. е. конформация макромолекулярного

клубка имеет более развернутое состояние, что обеспечивает адсорбцию активных центров сополимера на большем числе частиц и образование достаточно прочных мостичных связей.

При моделировании технологического процесса флокуляции при обезвоживании активного ила на фильтр-прессах очень важно учитывать прочность образующихся флокул и их устойчивость к раскалыванию при перемешивании и фильтровании. В связи с этим были изучены зависимости прочности образующихся флокул от режима перемешивания в присутствии различных флокулянтов.

Таблица 4.1

**Дисперсионные характеристики суспензии активного ила
в присутствии флокулянтов различной природы**

Суспензия	C, г/кг	$R_n \cdot 10^5$, м	$R_s \cdot 10^5$, м	$R_m \cdot 10^5$, м	K_n' ($K_n' = 1/K_n$)	α_n	α_s	α_m
АИ (влажность 99,51 %)	0	4,9	12,6	14,9	3,0	1	1	1
АИ+ флокулянт А* ($M_n = 2,4 \cdot 10^{-6}$)	2	13,0	57,9	69,3	5,3	2,6	4,6	4,7
	3	17,4	80,4	88,3	5,0	3,6	6,4	5,9
	4	25,1	80,1	86,1	3,5	5,1	6,4	5,8
АИ+ флокулянт А-1*	2	19,4	105,6	111,9	5,9	4,5	9,3	9,0
	3	17,8	105,4	111,1	6,3	4,1	9,3	8,9
	4	23,8	111,3	201,7	5,0	5,5	9,8	16,1
АИ+ флокулянт Pr-650*	2	11,5	86,9	101,2	9,1	2,4	6,9	6,8
	3	18,2	102,8	109,7	5,9	3,7	8,2	7,4
	4	26,9	102,5	109,4	4,0	5,9	8,1	7,3
АИ+ флокулянт Zetag- 7664*	2	22,2	107,4	114,0	5,3	4,5	8,5	7,7
	3	19,8	103,7	110,7	5,6	4,0	8,2	7,4
	4	15,4	11,2	117,6	7,7	3,1	0,9	7,9

*Характеристика флокулянтов приведена в табл. 2.1

На рис. 4.1 и 4.2 приводятся зависимости среднемассовой степени агрегации от режима перемешивания.

Из рис. 4.1 видно, что при введении винилпиридиниевых полиэлектролитов (А) и (А-1) величины среднемассовой степени агрегации α_m для изученных полиэлектролитов остаются практически неизменными (кривые 1, 2), а для промышленных марок флокулянтов аммониевой природы (Pr-650 и Zetag-7664) агрегация меняется незначительно, а значения выше (кривые 3, 4), чем для винилпиридиниевых. Однако, анализируя вклад фракции мелких частиц, характеризующийся среднечисленной степенью агрегации α_n (рис. 4.2, а) нужно отметить, что в присутствии винилпиридиниевых полиэлектролитов α_n практически не зависит от режима перемешивания (кривые 1 и 2). При этом коэффициент полидисперсности K'_n для различных режимов перемешивания составляет 5–10 (рис. 4.2, б).

Для флокулянта Pr-650 наблюдается резкое увеличение вклада мелких частиц в распределение по размерам (кривая 3), и соответственно увеличение K'_n от 10 до 22. Для Zetag-7664 значения α_n не зависят от кратности перемешивания и остаются невысокими (K'_n повышается от 15 до 25). Это свидетельствует о повышении фракции мелких частиц, что, с технологической точки зрения, при фильтровании является нежелательным.

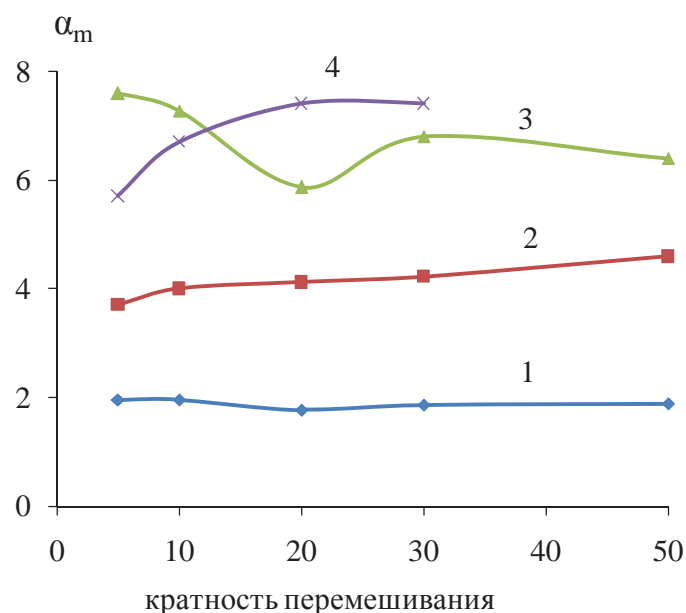


Рис. 4.1. Влияние времени перемешивания на среднемассовую степень агрегации α_m частиц дисперсии АИ в присутствии флокулянтов:

1 – А-1; 2 – А; 3 – Pr-650; 4 – Zetag-7664

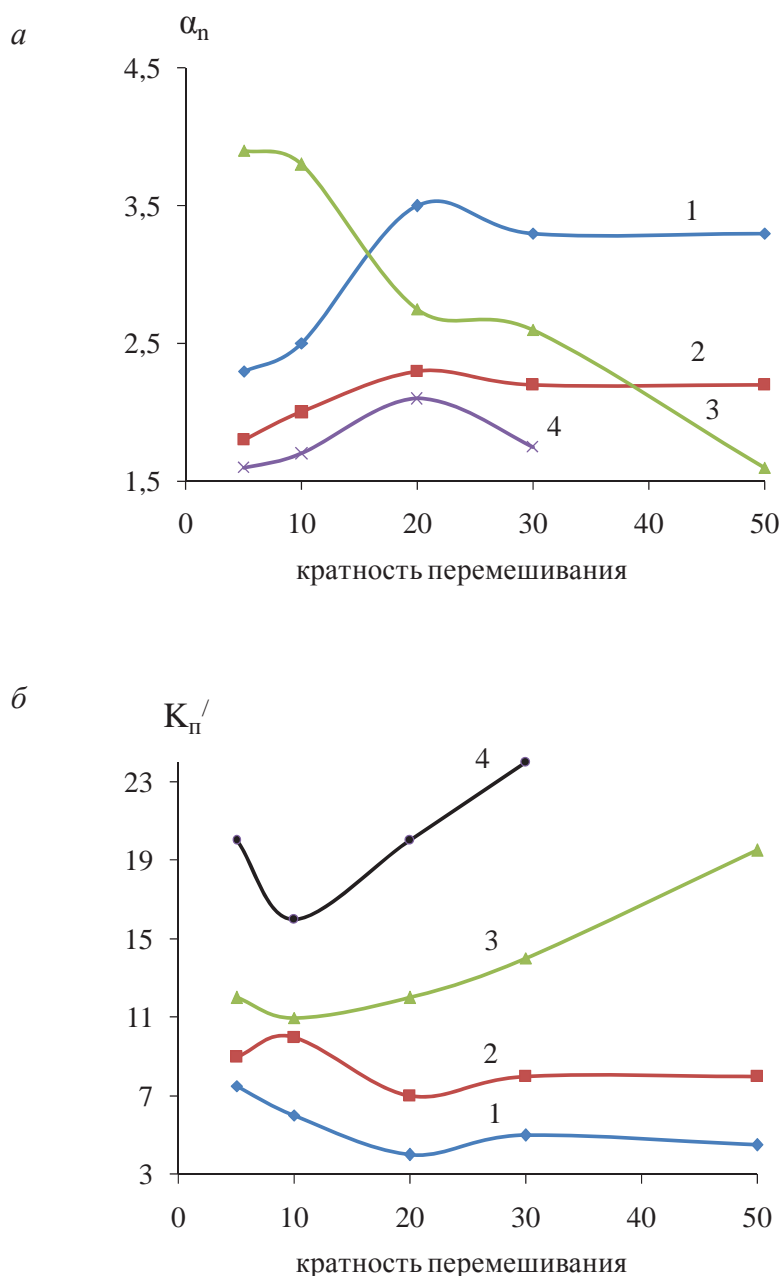


Рис. 4.2. Влияние времени перемешивания на среднечисленную степень агрегации частиц α_n и полидисперсность K_n суспензии АИ в присутствии флокулянтов:
1 – А-1; 2 – А; 3 – Pr-650; 4 – Zetag-7664

Сопоставляя флокулянты винилпиридиниевой природы с промышленными флокулянтами акриламидного типа, нужно отметить, что в присутствии гомополимера (А) влажность осадка снижается до 87,4 % при концентрации флокулянта 1,5 г/кг, что в 2 раза меньше, чем у Praestol-650 (табл. 4.2). При использовании сополимеров винилпиридиниевой природы (А-1 и А-2) влажность осадка можно снизить, но с увеличением концентрации флокулянта до 3–6 г/кг.

Таблица 4.2

**Сравнительный анализ активности катионных флокулянтов
по обезвоживанию активного ила**

Флокулянт	Концентрация, г/кг	Влажность осадка, W, %	Содержание взвешен- ных веществ ВВ, мг/л
А	1,5	87,4	28
А-2	3,4	84,9	22
А-1	6,0	88,6	29
Praestol-650	3,0	87,6	15
Zetag-7664	2,4	92,2	12

Использование катионных полиэлектролитов в технологии очистки сточных вод не ограничивается процессами флокуляции избыточного ила. Известно, что перед проведением флокуляции и фильтрования возможно седиментационное концентрирование избыточного активного ила с получением уплотненного ила. Для повышения эффективности обработки сырого осадка последний смешивается с илом в некотором соотношении. Для смеси ил–осадок (в соотношении 3:1 об.) данные по флокуляции в присутствии образца поли-1,2-ДМ-5-ВПМС (А) представлены в табл. 4.3.

При дозировке флокулянта 1,5 г/кг наблюдается резкое снижение содержания взвешенных веществ в фильтрате (ВВ). Далее достигается область дестабилизации суспензии. Причем зависимости для активного ила и уплотненного ила с различной влажностью совпадают в пределах ошибки измерений. При обработке смеси ил–осадок характер зависимости сохраняется, но остаточное содержание взвешенных веществ в 4–5 раз выше. Необходимая степень обезвоживания достигается при дозах флокулянта 2,5–3,0 г/кг.

Таблица 4.3

**Параметры обезвоживания различных осадков
с использованием катионного флокулянта А**

Осадок	Влажность ила, %	Доза флокулянта, г/кг	Влажность осадка, %	ВВ, мг/л
Активный ил	99,34	1,1	90,5	125,8
		1,5	87,4	28,0
		1,9	88,6	11,7
		2,3	89,9	16,3
		2,8	90,6	18,6
		3,4	89,3	28,0
Уплотненный активный ил	98,60	1,1	86,4	23,3
		2,5	79,5	19,8
		3,2	84,6	17,4
		3,9	81,5	17,4
Уплотненный активный ил	97,30	1,3	86,1	20,6
		1,7	84,8	22,1
		2,1	82,1	19,8
		2,8	81,6	18,6
		4,6	81,0	15,8
Смесь активный ил- сырой осадок в соотношении 3:1.	98,60	1,0	83,5	174,0
		1,7	83,2	108,0
		2,1	82,6	90,0
		3,1	82,0	76,1
		5,2	81,2	75,2

Более подробно стоит остановиться на исследованиях флокулирующей активности сополимеров 1,2-ДМ-5-ВПМС с неионными мономерами в процессе обезвоживания избыточного активного ила (табл. 4.4). При оценке эффективности сополимеров наблюдается резкое снижение содержания взвешенных веществ при увеличении дозы флокулянтов до 2 г/кг. Далее достигается область дестабилизации суспензии ила. Область повторной стабилизации в условиях эксперимента не достигается, так как она, по-видимому, лежит в области более высоких концентраций. Следовательно, область эффективных доз флокулянтов ограничивается значениями 1,5–3 г/кг. Анализ зависимости влажности образующегося осадка от дозы реагентов позволяет определить оптимальные концентрации флокулянтов. Причем за оптимальную принимали дозу флокулянта, при которой достигалась наименьшая влажность осадка. Изученные флокулянты проявили высокую активность по обезвоживанию осадка и по снижению содержания взвешенных веществ в фильтрате (табл. 4.4). Причем в экспериментах использовали активный ил без предварительного концентрирования при малом содержании взвешенных веществ (0,3–0,7 %), что осложняет флокуляцию полимерами. Тем не менее использование сополимеров позволяет эффективно обезвоживать активный ил.

Следует отметить, что сополимеры, как двойные так и тройные, на основе 1,2-ДМ-5-ВПМС, являются более активными флокулянтами по сравнению с поли-1,2-ДМ-5-ВПМС, например в присутствии сополимера 1,2-ДМ-5-ВПМС с винилпирролидоном и акриламидом эффект обезвоживания в 1,3 раза выше.

Перспективной группой реагентов для очистки воды являются и гидрофильные катионные полиэлектролиты на основе аминоалкил(мет)акрилатов [102]. В частности, как уже отмечено в главе 3, эффективным флокулянтом выступает поли-N,N,N-триметилоксиэтилметакрилоиламмоний метилсульфат (С, Е). Так был синтезирован ряд образцов сополимера флокулянта (С) с акриламидом (обозначим С–АА), выпускаемый на НПП «КФ» (г. Волжский) под торговой маркой «КФ-99»). Соплимеры исследованы в процессе обезвоживания активного ила (табл. 4.5).

Таблица 4.4

**Сравнительный анализ активности катионных флокулянтов
по обезвоживанию избыточного ила**

W_0 , %	Флокулянт*	Доза, г/кг	W_k , %	ВВ, мг/л
99,34	А	1,5	87,4	28,0
		1,9	88,6	11,7
		2,3	89,9	16,3
99,7	сополимер А-АА ($C^* = 90\%$)	1,7	90,9	81,6
		2,5	91,5	60,6
		3,4	91,9	46,6
99,7	сополимер А-ВП ($C^* = 90\%$)	1,7	88,8	44,3
		2,5	87,5	37,3
		3,4	89,7	30,7
99,7	сополимер А-1	1,7	91,2	34,9
		2,5	88,0	28,0
		3,4	84,9	22,3

*Характеристика флокулянтов приведена в табл. 2.1

W_0 – влажность исходного ила.

W_k – влажность осадка.

ВВ – содержание взвешенных веществ в фильтрате.

Таблица 4.5

Обезвоживание избыточного активного ила образцами флокулянта (С–АА)

Флокулянт	$[\eta]$, дл/г	С, г/кг	W, %
С-АА	4,0	1,5	88,8
		2	89,8
		3	86,8
		4	87,3
		4,5	87,5
		5	88,2
		5,5	84,2
		6	91,2
	2,8	2	89,8
		3	88,8
		4	89,0
		5	88,7
		6	87,7
	3,5	2	88,7
		3	87,0
		4	87,2
		5	89,2
		6	88,8

Флокуляция ила с образованием стабильных флокул наблюдается в интервале доз 1,5–6 г/кг, что характерно для высокомолекулярных катионных флокулянтов. Повышение значения характеристической вязкости, а следовательно и молекулярной массы, повышает эффективность обезвоживания. В интервале доз 2–4 г/кг осадок достаточно легко отделяется от фильтра. За пределами указанного интервала происходит забивка пор фильтрующего полотна, поверхность фильтра остается загрязненной осадком после отделения навески ила. Влажность осадка, полученного в лабораторных условиях, составляет 87–88 % при дозах флокулянта 2–4 г/кг. Нужно заметить, что по обезвоживающей способности флокулянт аммониевой природы (С–АА, марка «КФ-99») уступает флокулянту пиридиниевой природы (А, марка «КФ-91») в силу химической природы звеньев макромолекулы. При использовании флокулянта (А) на промышленном фильтр-прессе снижение остаточной влажности осадка на 7–9 % происходит за счет более эффективного деформирования и отжима слоя осадка.

Испытания флокулирующего действия флокулянта А (марка «КФ-91») в производственных условиях (табл. 4.6) показали, что процессы флокуляции и фильтрования успешно проходят в интервале производительности по активному илу от 40 до 70 м³/час, при этом влажность осадка снижается до 69–83 %. С ростом объемного расхода активного ила средняя влажность получаемого осадка несколько увеличивается. Однако наблюдаемое увеличение влажности сравнимо с величиной стандартного отклонения значений от среднего (табл. 4.6).

Важнейшим вопросом обезвоживания активного ила полиэлектролитами является обеспечение биологической безопасности применения флокулянтов. Сравнение эффективности ряда флокулянтов различной природы по параметрам очищенной воды показало, что винилпиридиниевый полиэлектролит А («КФ-91») проявляет высокую активность. Вода, обработанная полиэлектролитом (А), характеризуется наименьшими значениями остаточного содержания взвешенных веществ и окисляемых (органических) веществ. Активность данного флокулянта сопоставима с активностью полиэлектролитов ведущих европейских производителей. При этом в соответствии с результатами [121] флокулянт (А) может считаться биологически мягким реагентом, поскольку имеет высокий коэффициент биологической диссимиляции (ХПК/БПК).

Таблица 4.6

**Параметры флокуляции избыточного активного ила флокулянтom (А)
на промышленном фильтровальном оборудовании**

W_0 , %	Q , м ³ /ч	C , кг/т	W , %	W_{cp} , %
99,12	40	2,84	74,35	75,48±3,15
99,14	-//-	2,91	74,63	
99,16	-//-	2,98	74,35	
99,30	-//-	3,57	79,80	
99,38	-//-	4,03	80,61	
99,40	-//-	4,17	69,16	
99,06	50	2,66	75,12	76,96±3,59
99,40	-//-	5,00	79,40	
99,30	-//-	2,86	83,50	
99,16	-//-	2,38	74,37	
99,38	-//-	3,23	72,40	
99,12	60	1,89	80,14	78,37±2,24
99,12	-//-	1,89	74,37	
99,14	-//-	1,94	83,24	
99,16	-//-	1,98	80,14	
99,40	-//-	2,29	79,23	
99,12	-//-	2,37	77,80	
99,40	-//-	2,78	81,20	
99,30	-//-	3,57	80,14	
99,40	-//-	4,17	80,10	
99,30	-//-	4,46	77,50	
99,30	-//-	4,76	78,50	
99,06	-//-	4,79	77,03	
99,16	-//-	6,15	75,10	
99,30	-//-	9,05	72,70	
99,12	70	1,62	76,50	79,21
99,16	-//-	1,70	81,10	
99,4	-//-	1,96	82,33	
99,14	-//-	2,49	81,06	
99,16	-//-	3,40	76,50	
99,16	-//-	4,25	77,80	

W_0 , W , W_{cp} – влажность активного ила, влажность осадка и средняя влажность осадка при некоторой производительности соответственно,

Q , – объемный расход активного ила,

C – концентрация флокулянта при обезвоживании.

Таким образом, проведенные исследования по обезвоживанию суспензии активного ила показали, что использование флокулянтов на основе винилпиридина, в том числе и сополимеров с введением относительно гидрофобных звеньев, сокращает время технологических операций, приводит к образованию крупных флокул, устойчивых к перемешиванию, что позволило рекомендовать их к практическому использованию [122, 123].

4.2. ОБЕЗВОЖИВАНИЕ АКТИВНОГО ИЛА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ БИНАРНЫХ СМЕСЕЙ КАТИОННЫХ ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТОВ

В ходе проведенных ранее лабораторных исследований и промышленных испытаний были получены результаты, подтверждающие высокую активность катионных флокулянтов при обезвоживании избыточного активного ила [122, 130], а также решены технологические вопросы дозирования, растворения флокулянтов в гелеобразной форме и вопросы аналитического контроля в этом процессе. Однако вопрос совершенствования технологии обработки осадков нельзя считать полностью решенным.

Данный раздел посвящен исследованию процессов обезвоживания избыточного активного ила, образующегося на очистных сооружениях г. Волгограда, с применением бинарных смесей катионных флокулянтов, и разработке рекомендаций по совершенствованию технологии обезвоживания осадков.

Проведены испытания по выявлению оптимальных бинарных смесей катионных полиэлектролитов, соотношения компонентов в смеси, концентрационного интервала и степени влияния флокулянтов на кинетику роста микроорганизмов при уплотнении и обезвоживании осадка активного ила.

Комплексом методов дисперсионного анализа, включающим оптическую микроскопию были определены гранулометрические характеристики активного ила в присутствии одиночных флокулянтов и их бинарных смесей. Такие характеристики приведены в табл. 4.7 [125, 126, 130].

Таблица 4.7

**Дисперсионные характеристики суспензии активного ила
в присутствии флокулянтов различной природы**

Флокулянт	C, г/кг	$R_n \cdot 10^5$, м	$R_s \cdot 10^5$, м	$R_m \cdot 10^5$, м	K_n	α_n	α_m
Нет ($W_{\text{АИ}} = 99,51 \%$)	0	4,3	12,6	12,5	2,9	1,0	1,0
Флокулянт А	2	13,0	57,9	69,3	5,3	3,0	5,5
	3	17,4	80,4	88,3	5,1	4,0	7,1
	4	25,1	80,1	86,1	3,4	5,8	6,9
Zetag-7692	2	8,7	52,6	59,7	6,9	2,0	4,8
	3	9,3	70,0	76,2	8,2	2,2	6,1
	4	10,3	65,6	75,5	7,3	2,4	6,0
Флокулянт В	2	8,5	27,6	86,9	10,0	2,0	6,9
	3	11,3	35,6	102,8	9,1	2,7	8,2
	4	17,4	41,0	102,5	5,9	4,1	8,2
Смесь флокулянтов А–В (состав 0,5–0,5)	1	8,3	25,5	31,5	3,3	1,9	2,5

Экспериментально установлено, что в присутствии как индивидуальных полиэлектролитов, так и их бинарной смеси в количестве 1–4 г/кг происходит активное увеличение размеров частиц. Среди изученных флокулянтов наблюдается высокая активность винилпиридиниевого флокулянта А (КФ-91) и флокулянта аммониевой природы Zetag-7692, в их присутствии формируются стабильные флокулы с высокой степенью агрегации и низкой полидисперсностью.

Как уже было отмечено, при интенсификации процесса обезвоживания наиболее важным параметром является уровень влажности, образующегося осадка, поэтому основной задачей исследования флокулирующей активности, является подбор дозы флокулянтов, обеспечивающей максимальную степень обезвоживания.

В табл. 4.8 представлены результаты исследований по обезвоживанию избыточного активного ила в присутствии индивидуальных полиэлектролитов и бинарных смесей, а также для сравнения указаны параметры по обезвоживанию промышленными марками флокулянтов Praestol-650 и Zetag-7692 в их оптимальных дозировках [126, 130]. Данные по флокуляции ила приведены при суммарной концентрации полимеров 2–3 г/кг. При уменьшении дозы до 1 г/кг и ниже в большинстве случаев не наблюдается флокуляция частиц ила и выделение осадка на фильтре становится невозможным.

Высокие концентрации полиэлектролита (6,0 мг/г и более) обеспечивают флокулообразование, но при этом существенно возрастает адгезия осадка к фильтровальному полотну, что затрудняет отделение осадка. В интервале оптимальных доз 1–4 г/кг влажность осадка W , полученного в лабораторных условиях, составляет 80–90 %.

Таблица 4.8

**Параметры обезвоживания активного ила
в присутствии флокулянтов**

Флокулянт	Состав бинарной смеси	Суммарная концентрация бинарной смеси С		W, %	ВВ, мг/л
		г/кг	мг/л		
нет		—		99,45	745
А		2	11,0	87,40	70
В		2	11,0	85,88	90
С		2	11,0	86,96	50
А–В	0,6–0,4	2	11,0	82,7	30
В–С	0,2–0,8	2	11,0	81,82	30
	0,5–0,5	2	11,0	87,2	31
А–С	0,5–0,5	2	11,0	80,09	21
	0,4–0,6	2	11,0	88,10	27
Praestol-650		3	16,5	87,60	55
Zetag-7664		3	16,5	92,20	62

W – влажность осадка, %,

ВВ – содержание взвешенных веществ в фильтрате, мг/л.

В результате исследований бинарных смесей флокулянтов в процессах обезвоживания активного ила было обнаружено повышение флокулирующей активности по сравнению с индивидуальными компонентами (табл. 4.8, рис. 4.3, 4.4), и при этом существует возможность снижения расхода индивидуальных компонентов в смеси. Использование бинарных смесей катионных полиэлектролитов в суммарной дозе 2 г/кг приводит к снижению влажности осадка на 5–7 % по сравнению с индивидуальными полиэлектролитами (рис. 4.3).

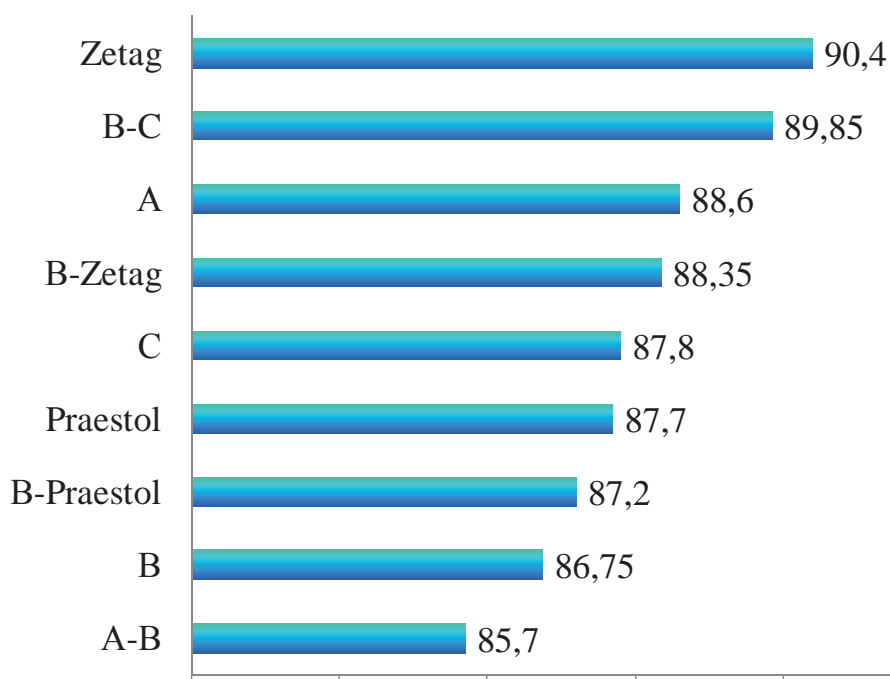


Рис. 4.3. Обезвоживание избыточного активного ила в присутствии смесей флокулянтов, W , % (исходная влажность активного ила 99,51 %)

Изученные флокулянты проявили высокую активность как по обезвоживанию осадка, так и по снижению содержания взвешенных веществ в фильтрате (рис. 4.4). При этом в экспериментах использовали активный ил без предварительного концентрирования при малом содержании взвешенных веществ (0,3–0,7 %), что осложняет флокуляцию полимерами. Тем не менее использование бинарных смесей флокулянтов позволяет интенсифицировать процесс флокуляции при обезвоживании активного ила.

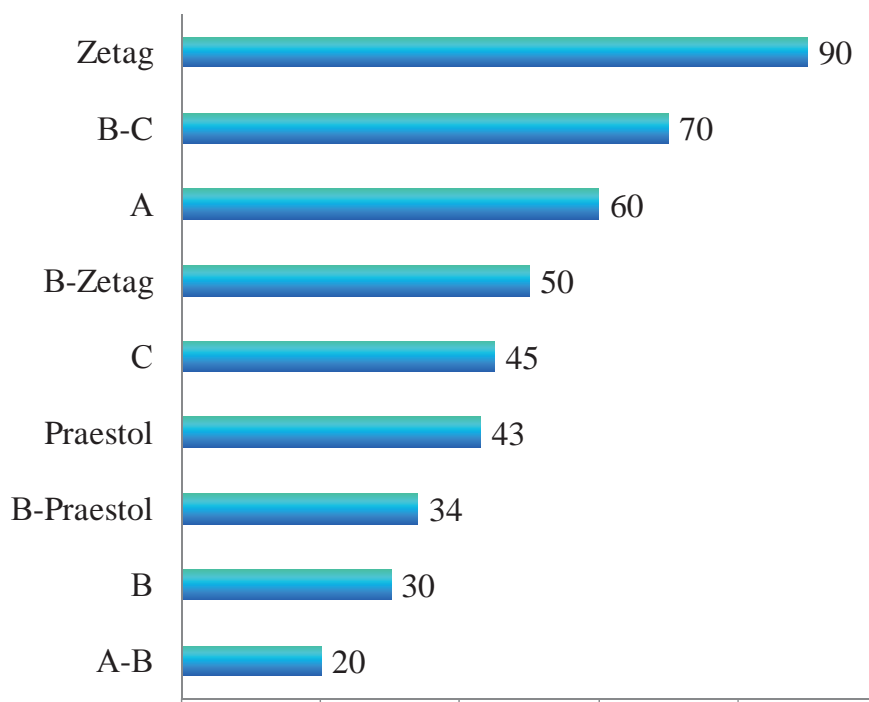


Рис. 4.4. Содержание взвешенных веществ (ВВ) в фильтрате
(ВВ без флокулянтов = 745 мг/л)

Вероятно, при флокуляции активного ила смесью катионных полиэлектролитов большее количество частиц вовлекаются в процесс агрегации, что и обеспечивает возрастание степени осветления. Увеличение скорости оседания активного ила связано с образованием более плотных флокулов в присутствии смеси полиэлектролитов по сравнению с индивидуальными компонентами.

Выявленный синергизм флокулирующего действия, как и в случае флокуляции модельной каолиновой дисперсии (см. гл. 3), объясняется термодинамической несовместимостью полимеров различной природы в одной флокулирующей смеси. При использовании двух полимеров различного химического строения в процессе флокуляции адсорбированные цепи макромолекул будут стремиться минимизировать контакты разноименных звеньев, что должно приводить к сжатию «петель» и «хвостов» и вытеснению молекул воды из поверхностного слоя, то есть снижению гидрофильности. В таком случае можно считать двухкомпонентные флокулирующие системы адаптирующимися системами с изменяемой гидрофильностью. Снижение гидрофильности поверхностных слоев далее способствует повышению прочности межчастичных связей, что является причиной повы-

шения эффективности отделения осадка при уменьшении количества взвешенных веществ в фильтрате и влажности осадка [130].

Как было отмечено выше (п. 4.1), важным вопросом технологии очистки сточных вод на стадии обезвоживания избыточного активного ила является влияние флокулянта на жизнедеятельность микроорганизмов, осуществляющих биологическую очистку. На стадии обезвоживания осадка активного ила, которая реализуется с использованием флокулянтов, флокулянт вводится в первичные отстойники и аэротенки, поэтому существует реальная возможность попадания флокулянта в фильтрат за счет адсорбции его на частицах, прошедших через фильтр [123]. Поскольку фильтрат в соответствии с технологической схемой далее направляется в рецикл, необходимым исследованием является анализ остаточного флокулянта в нем и влияние на динамику роста микроорганизмов активного ила флокулирующих агентов различной природы [124].

Исследование влияния флокулянтов (А), (В), (С) на биологические объекты были проведены оптическим методом, регистрируя изменения концентрации биомассы в жидкой питательной среде по оптической плотности бактериальной суспензии. В качестве биологического объекта использована бактериальная ассоциация микроорганизмов, находящаяся в надиловой жидкости после отстаивания хлопьев активного ила. По литературным данным, микробиологический состав надиловой жидкости соответствует составу микрофлоры активного ила [124]. Было выявлено, что воздействие флокулянтов (А) и (С), характеристика которых представлена в главе 2 (табл. 2.1), практически одинаково и их применение не приводит к увеличению ингибирующего действия флокулянта по отношению к росту микроорганизмов активного ила. Введение же катионного флокулянта (В), который широко применяется в процессах очистки питьевой воды в РФ под маркой «ВПК-402», уже при концентрации 1 мг/л снижает скорость роста микроорганизмов на 75 %, тогда как другие флокулянты в такой концентрации только на 15–25 %. Однако с учетом результатов оценки количества взвешенных веществ нужно отметить, что при использовании катионного флокулянта (В) практически исключен проскок дисперсной фазы в фильтрат. Проведенные исследования адсорбции катионных флокулянтов в [122] показывают, что величина предельной адсорбции значительно превышает рабочие дозы флокулянта. Флокуляция и обезвоживание ак-

тивного ила осуществляется при дозах флокулянта 2–4 г/кг, что в 7–14 раз меньше величины предельной адсорбции. Следовательно, при рабочих дозах флокулянта практически весь полимер связывается поверхностью частиц и содержание флокулянта в растворенном виде в объеме фильтрата пренебрежимо мало. Поэтому отрицательное воздействие на микрофлору активного ила сводится к минимуму, в том числе и при использовании флокулянта (В).

Результаты лабораторных исследований процесса обезвоживания избыточного активного ила с применением бинарных смесей катионных флокулянтов позволили провести опытно-промышленные испытания с целью совершенствования обезвоживания осадков городских очистных сооружений и отработки технологических режимов обезвоживания осадков с применением бинарных смесей катионных флокулянтов. При этом существует возможность снизить расход индивидуальных флокулянтов при их использовании в смеси, что не снижает характеристик осадка и фильтрата [128].

Были проведены опытно-промышленные испытания одной из эффективных бинарной смеси флокулянтов В (торговая марка ВПК-402) и Zetag-7692 при обезвоживании уплотненного избыточного активного ила, образующегося при биологической очистке хозяйственных сточных вод г. Волгограда в цехе «Станция аэрации».

Необходимо отметить, что приготовление рабочих растворов бинарной смеси флокулянтов принципиально не изменяло имеющуюся технологию обезвоживания в цехе «Станция аэрации» и осуществлялось с использованием действующего технологического оборудования. В растворе бинарных смесей при суммарной концентрации флокулянтов 0,1–0,4 % компоненты смеси хорошо совмещаются, не происходит расслаивания. Это позволило готовить раствор флокулянтов большей концентрации, чем концентрация индивидуальных полимеров.

Контроль концентрации рабочего раствора осуществляли по действующей методике путем определения сухого остатка. Технологические режимы и эффективные параметры обезвоживания избыточного активного ила для некоторых соотношений бинарной смеси флокулянтов ВПК-402 и Zetag-7692 приведены в табл. 4.9.

Таблица 4.9

**Характеристики процесса обезвоживания избыточного АИ
при использовании бинарной смеси флокулянтов ВПК-402 и Zetag-7692**

№ п/п	Влажность уплотненного активного ила (шлама), %	Соотношение флокулянтов ВПК-402 – Zetag-7692	Расход шлама Q , $\text{м}^3/\text{ч}$	Расход флокулянтов $Q_{\text{ф}}$, л/ч	Удельный расход флокулянтов $C_{\text{ф}}$, кг/т	W , %
1	97,81	0,1–0,9	40	1100	2,75	86,1
2	98,05	0,25–0,75	40	1000	2,50	86,1
3		0,5–0,5	40	900	2,25	86,3

Как показали результаты опытно-промышленных испытаний, применение бинарной смеси катионных флокулянтов ВПК-402 и Zetag-7692 на оборудовании станции механического обезвоживания оказалось достаточно эффективным в процессе обезвоживания активного ила. Процесс обезвоживания осуществляется при производительности по активному илу $40 \text{ м}^3/\text{ч}$, что является эффективным и позволяет получить осадок с влажностью около 86 %, при этом необходимая суммарная доза флокулянтов составляет 2,25–2,50 кг/т сухого вещества. Кроме указанных количественных параметров следует отметить, что при использовании бинарной смеси ВПК-402 с Zetag-7692 наблюдается хорошее отлипание обезвоженного осадка от фильтровального полотна [129].

Таким образом, показана возможность интенсификации процессов осаждения и фильтрования дисперсной фазы с применением бинарных смесей катионных полиэлектролитов за счет образования плотных флокулов, устойчивых к разрушению при перемешивании и к деформации на стадии уплотнения осадка. Изученные флокулянты прошли положительные лабораторные и производственные испытания по обезвоживанию осадков биологических очистных сооружений г. Волгограда.

4.3. ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССОВ СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЯ В СУСПЕНЗИЯХ АКТИВНОГО ИЛА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ КАТИОННЫХ ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТОВ

Активный ил биологических очистных сооружений с физико-химической точки зрения представляет собой многокомпонентную дисперсную систему с ограниченной седиментационной устойчивостью. Существенным фактором, влияющим на флокуляцию дисперсий, является концентрация дисперсной фазы. Увеличение концентрации может приводить к формированию пространственной сетки, обладающей определенной прочностью. Прочность такой сетки становится отличной от нуля при некоторой критической концентрации и резко возрастает с увеличением концентрации.

Применительно к процессу обезвоживания активного ила вопрос о структурообразовании имеет принципиальное значение. Активный ил содержит, как правило, 0,2–0,8 % масс. взвешенных частиц. Поскольку такой ил не обладает седиментационной устойчивостью, то логичным решением является его уплотнение в гравитационном поле. В процессе уплотнения при повышении концентрации частиц создаются условия для структурообразования [128]. Следствием структурообразования в конечном итоге становится снижение эффективности концентрирования и водоотдачи. Поскольку состав и физико-химические свойства осадков изменяются в зависимости от состава сточных вод, режима работы биологических очистных сооружений, сезонного фактора, то необходимо иметь инструментальный метод контроля величины критической концентрации дисперсной фазы C_0 в процессе работы установок механического обезвоживания осадков. Поскольку структурообразование ведет к изменению реологического поведения суспензии, то достаточно удобным методом изучения может быть построение кривых течения, то есть зависимостей напряжения сдвига от градиента скорости сдвига, с использованием ротационной вискозиметрии.

В данном исследовании реологические измерения выполнены для образцов активного ила, отобранных в различные периоды времени на биологических очистных сооружениях г. Волгограда (о. Голодный). Пример кривых течения приведен на рис. 4.5.

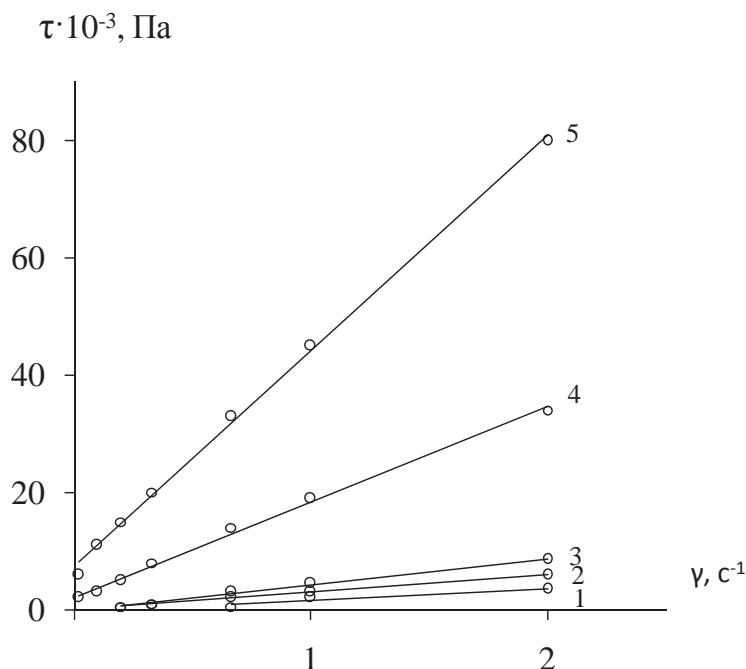


Рис. 4.5. Зависимость напряжения сдвига τ от градиента скорости сдвига γ при течении образцов активного ила с концентрацией взвешенных частиц (масс. %):
1 – 0,47; 2 – 0,94; 3 – 1,88; 4 – 2,82; 5 – 3,76

Из рис. 4.5 видно, что реологическое поведение активного ила изменяется с ростом концентрации частиц. Так, при низких концентрациях активный ил демонстрирует ньютоновское поведение (кривые 1, 2, 3), а с увеличением концентрации (кривые 4, 5) возникает предельное напряжение сдвига и форма кривых течения соответствует вязкопластической модели:

$$\tau = \tau_0 + \eta^* \cdot \gamma, \quad (4.1)$$

где τ_0 – предельное напряжение сдвига,

γ – градиент скорости сдвига,

η^* – пластическая вязкость.

Проследив зависимость предельного напряжения сдвига от концентрации взвешенных частиц, можно определить критическую концентрацию частиц, при которой в активном иле начинает проявляться эффект структурообразования (рис. 4.6).

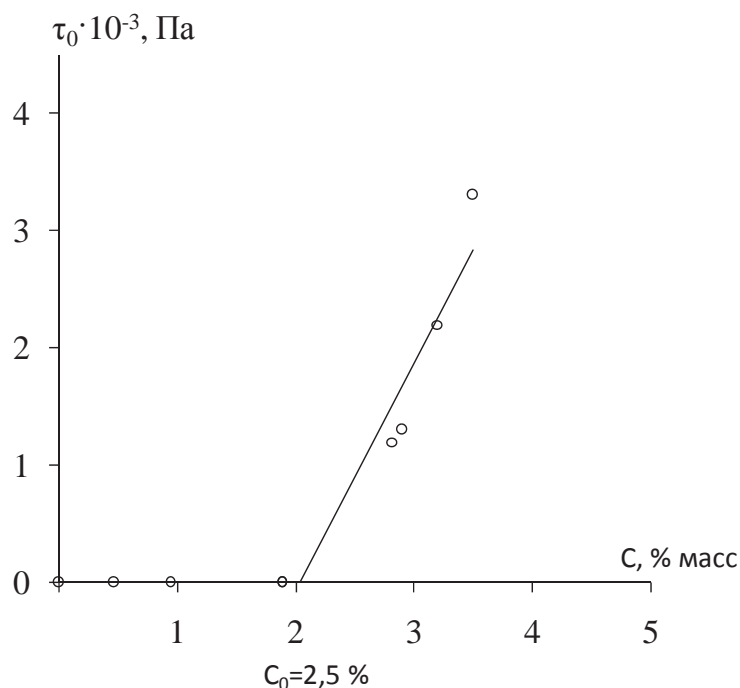


Рис. 4.6. Зависимость предельного напряжения сдвига активного ила от концентрации взвешенных частиц

Из рис. 4.6 следует, что активный ил с концентрацией взвешенных частиц до 2 % не имеет структуры, тогда как при концентрациях 3 % и выше образование структуры подтверждается появлением предельного напряжения сдвига. Последний параметр резко возрастает при увеличении концентрации взвешенных частиц, что соответствует теоретическим представлениям [128].

Необходимо отметить, что значения коэффициентов вязкости также существенно зависят от концентрации взвешенных частиц в активном иле (рис. 4.7). Причем зависимость коэффициентов вязкости от концентрации взвешенных частиц можно аппроксимировать двумя прямыми с различным наклоном. Так, при низких концентрациях вязкость изменяется незначительно. Однако при концентрациях, превышающих критическое значение, вязкость резко возрастает.

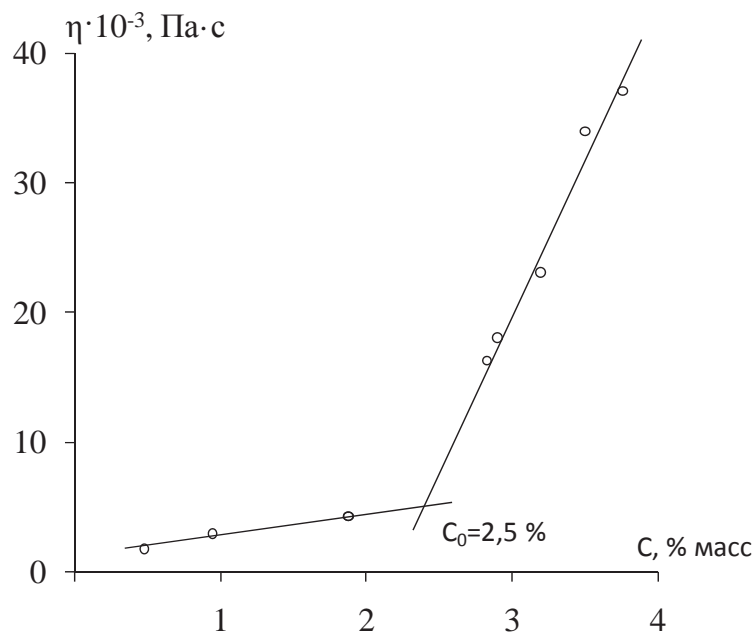


Рис. 4.7. Зависимость пластической вязкости активного ила от концентрации взвешенных частиц

Полученные данные по пластической вязкости полностью согласуются с данными по зависимости предельного напряжения сдвига от концентрации и свидетельствуют об образовании пространственной структуры в активном иле при содержании взвешенных частиц более 2,5 %.

В связи с полученными данными о структурообразовании в активном иле необходимо провести анализ таких процессов в присутствии флокулянта. При введении флокулянта происходит существенное укрупнение размеров частиц дисперсной фазы, изменяются физико-химические свойства поверхности частиц за счет присутствия макромолекул флокулянта. Поэтому можно ожидать и изменения параметров структурообразования.

Экспериментальные данные по зависимостям предельного напряжения сдвига и пластической вязкости от концентрации взвешенных частиц приведены на рис. 4.8 и 4.9. Соответствующие кривые течения имеют вид, аналогичный приведенным на рис. 4.6 и 4.7.

Данные рис. 4.7 и 4.8 показывают, что характер концентрационных зависимостей сохраняется и при введении флокулянта. При низких концентрациях дисперсной фазы в системе не наблюдается эффектов структурообразования. Однако введение флокулянта (А) заметно изменяет критическую концентрацию структурообразования. Увеличение дозы флокулянта приводит к уменьшению критической концентрации структурообразования до 1,0–1,5 %.

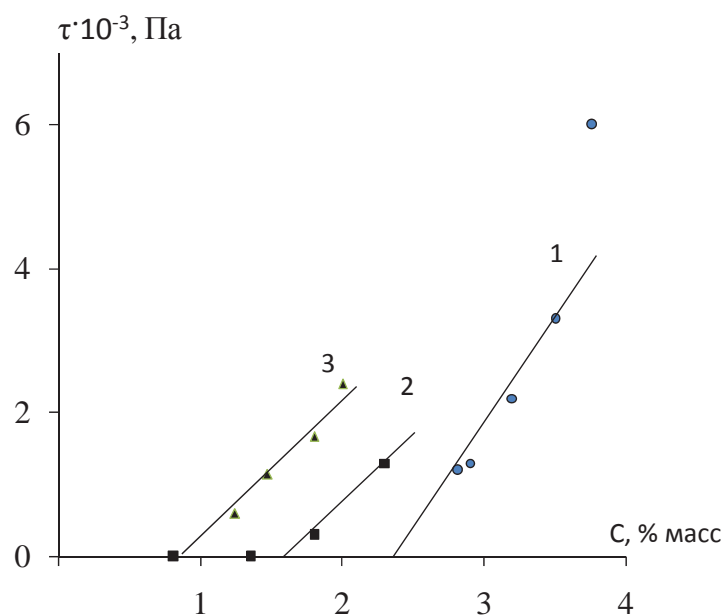


Рис. 4.8. Зависимость предельного напряжения сдвига активного ила от концентрации взвешенных частиц при различных дозах флокулянта (А):
1 – нет, 2 – 3,7 мг/г, 3 – 7,4 мг/г

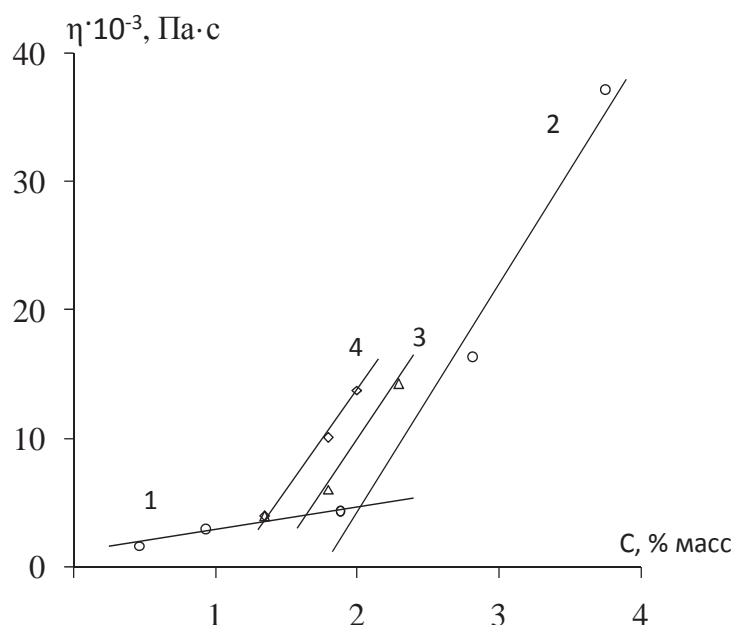


Рис. 4.9. Зависимость пластической вязкости активного ила от концентрации взвешенных частиц при различных дозах флокулянта (А):
1 – нет, 2 – 3,7 мг/г, 3 – 7,4 мг/г

Причиной снижения критической концентрации структурообразования C_0 в присутствии флокулянта является как «мостикообразование» через макромолекулы флокулянта, так и гидрофобизация поверхности частиц ила за счет адсорбции макромолекул флокулянта. Оба этих фактора способствует формированию межчастичных контактов и пространственной структуры.

4.4. ОЧИСТКА ЖИРОСОДЕРЖАЩИХ СТОЧНЫХ ВОД С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ БИНАРНЫХ СМЕСЕЙ КАТИОННЫХ ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТОВ

В данном разделе показана перспективность использования смеси одноименно заряженных катионных полиэлектролитов в процессах очистки сточных вод молокоперерабатывающего предприятия.

Пищевая промышленность, и в частности молокоперерабатывающая, является одной из самых динамично развивающихся отраслей и самым крупным потребителем пресной воды, а сбрасываемые стоки представляют собой сложные многокомпонентные дисперсные системы, содержащие растворенные и эмульгированные жиры, белки, биоорганические загрязнения и взвешенные вещества. При этом отношение количества сброшенных сточных вод к потреблению воды составляет 80–90 %, а показатели загрязнения в 5–10 раз выше, чем у хозяйственно-бытовых. Поэтому ежегодно возрастает актуальность такой задачи, как снижения негативного воздействия от деятельности молокоперерабатывающих предприятий на окружающую среду посредством проведения мероприятий по очистке. Возрастающие требования к экологичности технологических процессов очистки диктуют особый подход к выбору флокулянтов. В этом случае особенно перспективным представляется включение в состав флокулирующей смеси хитозана, производного природного полисахарида. Уникальные свойства хитозана, биоразлагаемость и высокая сорбционная способность, позволяют его применять в качестве осветлителя и флокулянта [131–133].

Использование смесей флокулянтов позволяет исключить стадию предварительного коагулирования, что в технологии очистки позволит избежать стадию нейтрализации воды и доочистки от вторичных загрязнений от солей (хлоридов и сульфатов). Кроме того, результаты обширных систематических исследований, представленных в главах 2 и 3, позволяют авторам утверждать, что правильный выбор компонентов и их соотношения в смеси позволяет получить реагент с синергетическими свойствами, обладающий широкой областью дестабилизации дисперсий.

В процессе очистки жиросодержащих сточных вод важной технологической задачей является снижение количества жиров и органических примесей перед их сбросом в канализацию. Содержание жиров в сточной

воде в количестве 20–50 мг/л создает трудности в работе канализационных систем и затрудняет водоочистку на классических очистных сооружениях сточных вод. При оценке эффективности очистки жиросодержащих сточных вод также контролируемым при сбросе, является параметр ХПК, определяемый содержанием органических примесей.

В работе [115] установлен синергетический эффект для флокулирующей смеси из катионных полиэлектролитов на основе политриметил-метакрилоилоксиэтиламмоний метилсульфата (С, табл. 3.1) и хитозана (ХТЗ, табл. 3.8). Эффект синергизма заключается в значительном увеличении степени осветления сточной воды и одновременном снижении содержания жиров и органических примесей по сравнению с использованием флокулянтов индивидуально.

Было показано, что стабильный эффект осветления в 38–43 % достигается при концентрации 20 и 30 мг/л соответственно для С и ХТЗ. Использование же смеси этих катионных флокулянтов при любом соотношении компонентов эффективно уже при суммарной концентрации 15 мг/л. Однако при увеличении доли хитозана в смеси (с 20 до 80 %), эффективная суммарная концентрация увеличивается в 2 раза (с 15 до 30 мг/л).

Важно отметить, что именно при использовании смеси (С–ХТЗ) контролируемые в производственном процессе параметры достигают требуемых значений, удается полностью удалить жиры и существенно снизить содержание органических примесей (показатель ХПК) (табл. 4.10).

Таблица 4.10

Химический анализ сточной воды молокоперерабатывающего предприятия г. Волгограда после флокуляции смесью катионных полиэлектролитов

ХПК, мг О ₂ /л		Содержание жиров, мг/л	
Норма	150–300	Норма	0–25
Исходная сточная вода	2022	Исходная сточная вода	90
+ХТЗ, 30 мг/л	703	+ХТЗ, 30 мг/л	1,1
+С, 30мг/л	498	+С, 30мг/л	0,3
+ С–ХТЗ (0,2–0,8), 30 мг/л	1230	+ С–ХТЗ (0,2–0,8), 30 мг/л	0,2
+ С–ХТЗ (0,8–0,2), 15 мг/л	58	+ С–ХТЗ (0,8–0,2), 15 мг/л	0

Таким образом, применение изученных флокулирующих смесей катионных флокулятов позволяет соответствовать пределам допустимых концентраций загрязнений для стоков молокоперерабатывающих предприятий. Полученные результаты имеют большое значение для отработки технологических приемов получения новых биоразлагаемых флокулирующих реагентов на основе хитозана, которые возможно применять для очистки жиросодержащих сточных вод.

4.5. КОАГУЛЯЦИЯ ЛАТЕКСА ПОЛИВИНИЛХЛОРИДА КАТИОННЫМ ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТОМ ПИРИДИНИЕВОЙ ПРИРОДЫ

Одним из возможных и перспективных направлений использования катионных полиэлектролитов является коагуляция латексов [134, 135]. Традиционный способ выделения полимера из латекса, заключающийся в реагентной коагуляции неорганическими электролитами, имеет существенные недостатки, связанные с большим расходом электролитов, загрязнением полимера минеральными примесями, необходимостью утилизации солесодержащих вод после коагуляции. Второй способ, нашедший применение в частности на ОАО «Химпром» (г. Волгоград), предполагает выделение поливинилхлорида (ПВХ) в результате удаления воды в результате распылительной сушки. Среди преимуществ этой технологии отмечается отсутствие проблемы утилизации сточных вод. Недостатками распылительной сушки являются огромнейшая энергоемкость такой технологии (необходимо испарить около 1,5 т воды на 1 тонну латекса) и неизбежное загрязнение полимера всеми компонентами полимеризата. В связи с этим перспективным представляется использование катионных полиэлектролитов. При введении в латекс таких реагентов проходит их взаимодействие с анионным эмульгатором с образованием нерастворимого гидрофобного комплекса, не обладающего стабилизирующими свойствами. В частности в качестве флокулянта (коагулирующего агента) для латекса ПВХ применялся катионный полиэлектролит на основе 1,2-ДМ-5-ВПМС (А, табл. 3.1).

Свойства латекса ПВХ, использованного для изучения процесса коагуляции приведены в табл. 4.11. Образец латекса ПВХ по своим свойствам является адсорбционно ненасыщенным латексом с достаточно большими размерами частиц, в соответствии с которыми может быть агрегированным латексом.

В качестве коагулянтов-флокулянтов использовались относительно низко-молекулярные образцы А с молекулярной массой $0,81 \cdot 10^6$, $0,39 \cdot 10^6$

и $0,23 \cdot 10^6$. Благодаря пониженной молекулярной массе можно использовать концентрированные растворы полиэлектролита (10 %).

Таблица 4.11

Свойства латекса ПВХ

Наименование показателя	Величина
Концентрация исходного латекса, $c_{\text{л}}$, % масс.	42
Средний диаметр частиц (турбидиметрия) $d_{\text{ср}}$, нм, при концентрации латекса	
0,01 %	132,5
0,05 %	137,8
0,001 %	187,9
10,5–42 %	184,4
Степень адсорбционной насыщенности латекса, θ , %	84,1
Удельная поверхность, $s_{\text{уд}}$, $\text{м}^2/\text{г}$	25,0

В этом случае количество вводимой при коагуляции воды составит $0,14 \text{ м}^3$ на 1 м^3 латекса. Зависимость степени выделения полимера из латекса от концентрации полиэлектролитов приведены на рис. 4.10.

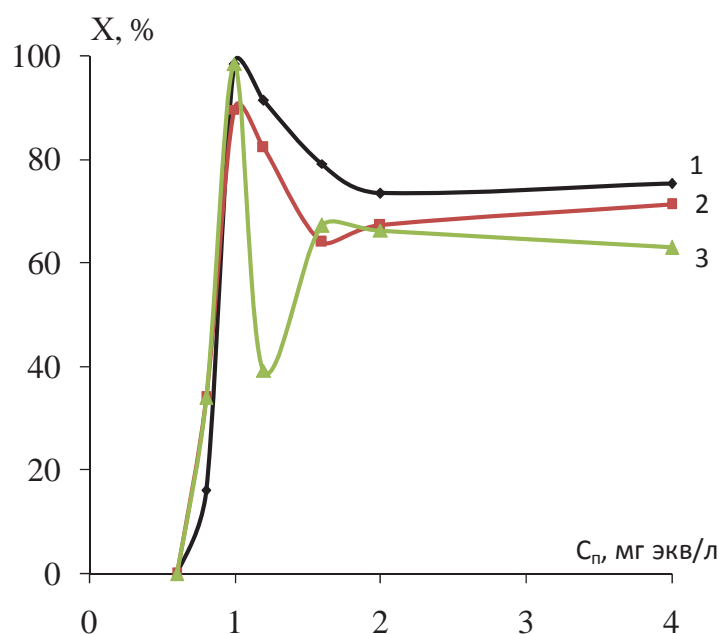


Рис. 4.10. Зависимость степени выделения полимера из латекса от концентрации катионного полиэлектролита пиридиниевой природы (А) с молекулярной массой $0,81 \cdot 10^6$ (1), $0,39 \cdot 10^6$ (2) и $0,23 \cdot 10^6$ (3) г/моль

Необходимо отметить, что в отличие от флокуляции суспензий в данном случае количественное выделение полимера достигается в очень узкой области концентраций полиэлектролита, а молекулярная масса не оказывает влияние на значение оптимальной концентрации. Такой характер коагуляции связан с ее механизмом, который состоит в образовании стехиометричного комплекса полиэлектролит–ПАВ, который теряет растворимость в воде и стабилизирующие свойства. Латексные частицы, лишенные поверхностного слоя ионогенного эмульгатора мгновенно коагулируют. Оптимальная концентрация в этом случае соответствует стехиометрическому соотношению ионогенных групп полиэлектролита и эмульгатора. Применение флокулянта (А) позволяет количественно провести коагуляцию, отделить осадок центрифугированием или фильтрованием с последующей сушкой, то есть выделение можно проводить в соответствии с технологической схемой для полимеров, полученных суспензионным методом.

В результате проведения систематических исследований процессов флокуляции реальных дисперсных систем различной природы определены эффективные подходы к применению катионных полиэлектролитов и их смесей для обезвоживания активного ила, очистки жиросодержащих сточных вод и коагуляции латекса ПВХ. Выявлено, что катионные полиэлектролиты, содержащие неионогенные звенья, также как и в случае модельных дисперсных систем, проявляют высокую флокулирующую активность. Показана возможность эффективного использования полиэлектролитов как пиридиниевой, так и аммониевой природы для обезвоживания избыточного активного ила, что обеспечивает эффективную работу биологических очистных сооружений.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В монографии представлен подробный обзор собственных работ в области дестабилизации водных дисперсий катионными полиэлектролитами. Проведенные экспериментальные исследования создали условия для разработки основ методологии целенаправленного выбора и получения наиболее эффективных реагентов на основе катионных полиэлектролитов для дестабилизации водных дисперсий.

На основе опытных данных проанализированы особенности флокулирующего действия индивидуальных полиэлектролитов и выявлены закономерности влияния катионных высокозаряженных полимеров аммониевого и пиридиниевого типа на их флокулирующую активность. Показана возможность управления параметрами флокуляции путем изменения химической структуры полимеров. Получение сополимеров на основе 1,2-диметил-5-винилпиридинийметилсульфата с включением в структуру макромолекул гидрофобных звеньев приводит к формированию флокул уплотненной структуры с повышенными седиментационными характеристиками.

Плотность и структуру образующихся флокул при дестабилизации дисперсий можно также регулировать применением комплексных реагентов из бинарных и тройных смесей катионных полиэлектролитов. В последнем случае при выборе компонентов смеси немаловажную роль играет природа полимера. При использовании определенным образом подобранных смесей катионных полиэлектролитов открываются способы влияния на структуру флокул.

При этом появляется эффект синергетического действия флокулянтов за счет термодинамической несовместимости макромолекул в небольшом объеме флокул. Это можно оценить расчетами параметров их взаимодействия. Установлено, что термодинамическая несовместимость полимеров, приводящая к синергизму, выражается в уменьшении гидродинамических объемов макро клубков и снижении эффекта полиэлектролитного набухания полимеров.

Проведенные опытно-промышленные испытания на биологических очистных сооружениях показали эффективность применения катионных полиэлектролитов и их смесей для процессов обезвоживания активного ила. Установлено, что повышение эффективности обезвоживания осадков связано с упрочнением его структуры, которое достигается за счет снижения гидрофильности адсорбированных макромолекул. Этот эффект определяется термодинамической несовместимостью полимерных цепей различного химического строения и обеспечивает образование плотных флокул, устойчивых к разрушению при перемешивании и деформации на стадии уплотнения осадка. Полученные данные позволили рекомендовать использование реагентов на основе катионных полиэлектролитов для очистки жиросодержащих сточных вод, обработки осадков на городских очистных сооружениях, а также в процессах дестабилизации латекса ПВХ.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Мягченков, В. А. Полиакриламидные флокулянты / В. А. Мягченков, А. А. Баран, Е. А. Бектуров, Г. В. Булидорова. – Казань: Казан. гос. тех. ун-т. – 1998. – 288 с.
2. Баран, А. А. Флокулянты в биотехнологии / А. А. Баран, А. Я. Тесленко. – Л.: Химия, 1990. – 144 с.
3. Запольский, А. Г. Коагулянты и флокулянты в процессах очистки воды. Свойства. Получение. Применение / А. Г. Запольский, А. А. Баран. – Л.: Химия, 1987. – 208 с.
4. Небера, В. П. Флокуляция минеральных суспензий / В. П. Небера. – М.: Недра, 1984. – 288 с.
5. Гандурина, Л. В. Очистка сточных вод с применением синтетических флокулянтов / Л. В. Гандурина. – М.: ДарВОДГЕО, 2007. – 198 с.
6. Water soluble polymer flocculants: synthesis, characterization, and performance assessment / V. Vajihinejad, S.P. Gumfekar, B. Bazoubandi, Z.R. Najafabadi, J.B.P. Soares // Macromolecular Materials Engineering.- 2019.- С. 304-347.
7. Крупин, С. В. Коллоидно-химические основы создания глинистых суспензий для нефтепромыслового дела / С. В. Крупин, Ф. А. Трофимова. – Казан. гос. тех. ун-т. – 2010. – 412 с.
8. Мягченков, В. А. Сополимеры акриламида с функцией флокулянтов / В. А. Мягченков, В. Е. Проскурина. – Казан. гос. тех. ун-т. – 2011. – 296 с.
9. Вейцер, Ю. И. Высокомолекулярные флокулянты в процессе очистки природных и сточных вод / Ю. И. Вейцер, Д. М. Минц. – М.: Стройиздат, 1984. – 200 с.
10. Бабенков, Е. Д. Очистка воды коагулянтами / Е. Д. Бабенков. – М.: Наука, 1977. – 355 с.
11. Очистка сточных вод: пер.с англ. / М. Хенце, П. Армоэс, Й. Ля-Кур-Янсен, Э. Арван. – М.: Мир, 2006. – 480 с.
12. Бектуров, Е. А. Синтетические водорастворимые полимеры в растворах / Е. А. Бектуров, З. Х. Бакауова. – Алма-Ата: Наука, 1981. – 248 с.
13. Липатов, Ю. С. Адсорбция полимеров / Ю. С. Липатов, Л. М. Сергеева. – Киев: Наукова Думка, 1972. – 193 с.

14. A review on application of flocculants in wastewater treatment / C.S. Lee, J. Robinson, M.F. Chong // Process Safety and Environmental Protection.- 2014.- T.92.- С. 489–508.
15. Кулезнев, В. Н. Смеси полимеров / В. Н. Кулезнев. – М.: Химия, 1980. – 304 с.
16. Баран, А. А. Полимерсодержащие дисперсные системы / А. А. Баран. – Киев: Наукова Думка, 1986. – 204 с.
17. Баран, А. А. Закономерности, кинетика и механизм флокуляции дисперсных систем водорастворимыми полимерами / А. А. Баран, И. М. Соломенцева // Acta phys. et chem. Szeged. – 1983. – Т. 29, № 3–4. – С. 193–210.
18. Неппер, Д. Стабилизация коллоидных дисперсий полимерами / Д. Неппер. – М: Мир, 1986. – 487 с.
19. Ла Мер, В. К. Закономерности флокуляции / В. К. Ла Мер // Коллоид. журн. – 1956. – Т. 11, № 6. – С. 704.
20. Ivanauskas A., Muhle K., Domasch K. Zur Characterisierung von Flockeigenschaften // Zur Modelierung des Flockungsprozesses. Leipzig: VEB Deutscher Verlag fur Grundstoffindustrie.- 1985.- S. 47 - 64.
21. Ivanauskas A., Muhle K., Domasch K. Experimentelle Untersuchungen zur Flockenstabilitat in turbulenter Stromung // Zur Modelierung des Flockungsprozesses. Leipzig: VEB Deutscher Verlag fur Grundstoffindustrie, 1985. S. 82-105.
22. Соломенцева, И. М. Изучение флокуляции гидрофобных золь водорастворимыми полимерами методом поточной ультрамикроскопии / И. М. Соломенцева, Н. К. Тусупбаев, А. А. Баран, К. Б. Мусабеков // Украинский химический журнал. – 1980. – Т. 46, № 9. – С. 928–933.
23. Таубаева, Р. Электрокинетический потенциал и флокуляция суспензий бентонита в растворах ПАВ, полиэлектролитов и их смесей / Р. Таубаева, Р. Месарош, К. Мусабеков, Ш. Барань // Коллоидный журнал. – 2015. – Т. 77, № 1. – С. 100–107.
24. Gregory J. Turbidity fluktuations in flowing suspensions // J. Colloid and Interface Sci.- 1985.- V.105, № 2.- P. 357.
25. Барань, Ш. (Баран А. А.) Флокуляция суспензий каолина катионными полиэлектролитами / Ш. Барань (А. А. Баран), Д. Грегори // Коллоид. журн. – 1996. – Т. 58, № 1. – С. 13–18.
26. Практикум по коллоидной химии и электронной микроскопии : под ред. С. С. Воюцкого, Р. М. Панич. – М.: Химия, 1974. – 224 с.

27. *Малышева, Ж. Н.* Разработка методики оптического дисперсионного анализа / Ж. Н. Малышева, О. В. Серегина // Реология. Процессы и аппараты химической технологии: сб. научн. тр. / ВолгГТУ. – Волгоград, 1997. – С. 74–82.

28. *Малышева, Ж. Н.* Практикум по дисциплине «Поверхностные явления и дисперсные системы» : учеб. пособ. / Ж. Н. Малышева, А. В. Навроцкий; ВолгГТУ. – Волгоград, 1999. – 135 с.

29. Изучение флокулирующего действия катионных полиэлектролитов методами дисперсионного анализа / А. В. Навроцкий, С. С. Дрябина, Ж. Н. Малышева, С. М. Макеев, Я. М. Старовойтова, И. А. Новаков // Журнал прикладной химии, 2000. – 73, № 12. – С. 1940–1944.

30. Флокуляция суспензии охры полимерными электролитами в водной и водно-солевых (NaCl) средах / Ж. Н. Малышева, С. С. Дрябина, А. В. Навроцкий и др. // Известия ВУЗов. Серия химическая. – 2001. – Т. 44, № 2. – С. 38–42.

31. *Тагер, А. А.* Физикохимия полимеров / А. А. Тагер. – 3-е изд. – М.: Химия, 1978. – 544 с.

32. *Хохлов, А. Р.* Лекции по физической химии полимеров / А. Р. Хохлов, С. И. Кучанов. – М.: Мир, 2000. – 192 с.

33. *Зарочинцева, В. Д.* Исследование гидродинамических свойств растворов поли-1,2-диметил-5-винилпиридинийметилсульфата / В. Д. Зарочинцева, Ю. П. Белоусов // Структура растворов и дисперсий: Свойства коллоидных систем и нефт. растворов полимеров. – Новосибирск, 1988. – С. 94–97.

34. Реологические свойства и активационные параметры вязкого течения водных растворов поли-1,2-диметил-5-винилпиридинийметилсульфата / А. В. Навроцкий, И. А. Новаков, Н. Н. Сигаева и др. // Башкирский химический журнал. – 1998. – Т. 5, № 1. – С. 16–20.

35. Реологические свойства и активационные параметры вязкого течения водных растворов сополимеров 1,2-диметил-5-винилпиридинийметилсульфата с акриловой кислотой / Н. С. Чупрынина, А. В. Навроцкий, И. А. Новаков и др. // Башкирский химический журнал. – 1999. – Т. 6, № 2–3. – С. 67–71.

36. Реологические свойства и активационные параметры вязкого течения водных растворов сополи-1,2-диметил-5-винилпиридинийметилсульфат-малеиновая кислота / Н. С. Чупрынина, И. А. Новаков, Н. Н. Сигаева и др. // Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов: Межвуз. сб. науч. тр. / ВолгГТУ. – Волгоград, 1999. – С. 119–121.

37. Бельникевич, Н. Г. О корректности использования вискозиметрии как теста на комплексообразование в смесях полимеров / Н. Г. Бельникевич, Т. В. Будтова, О. В. Николаева, С. А. Веснеболоцкая // Высокомолекулярные соединения. – 2002. – Т. 44, № 2. – С. 341–346.

38. Флокуляция гидроксида магния органическими гибридами в водной и водно-солевой средах / В. Е. Проскурина, Е. С. Кашина, Е. В. Лопатина, И. О. Занина, Ю. Г. Галяметдинов // Вестник технологического университета. – 2018. – Т. 21, № 5. – С. 23–27.

39. Флокуляция суспензий каолина поли-1-винил-1,2,4-триазолом, его четвертичной аммониевой солью и смесями с анионными полиэлектролитами / В. А. Извозчикова, О. Г. Захарова, Г. А. Воскобойник, Ю. Д. Семчиков // Журнал прикладной химии. – 2003. – Т. 76, № 3. – С. 446–448.

40. Изучение устойчивости водной суспензии каолина в присутствии флокулянтов и коагулянтов / Ж. Н. Малышева, С. С. Дрябина, С. М. Макеев, А. В. Навроцкий, И. А. Новаков // Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов: Межвуз. сб. науч. тр. ; ВолгГТУ. – Волгоград, 1999. – С. 126–133.

41. Изучение устойчивости дисперсных систем различной природы в присутствии полимерного флокулянта на основе винилпиридина / Ж. Н. Малышева, С. С. Дрябина, А. В. Навроцкий, В. А. Козловцев / Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов: Межвуз. сб. науч. тр. ; ВолгГТУ. – Волгоград, 2000. – С. 232–240.

42. Особенности флокулирующего действия поли-1,2-диметил-5-винилпиридинийметилсульфата / И. А. Новаков, А. В. Навроцкий, С. М. Макеев, С. С. Дрябина, Ж. Н. Малышева / Химия и технология воды. – 2002. – Т. 24, № 5. – С. 419–432.

43. Пиридиновые катионные полиэлектролиты в процессах разделения дисперсий и сточных вод / И. А. Новаков, А. В. Навроцкий, Ж. Н. Малышева, С. С. Дрябина, Ф. С. Радченко, С. С. Радченко // Записки горного института, Санкт-Петербург. – 2001. – Т. 149. – С. 104–106.

44. Обезвоживание избыточного активного ила катионными полиэлектролитами различной природы / С. С. Дрябина, Ю. В. Шулевич, А. В. Навроцкий, Ж. Н. Малышева, И. А. Новаков // Процессы и оборудование экологических про-

изводств: Тез. докл. VI традиционной НТК стран СНГ, Волгоград, 4–6 дек. 2002г.; ВолгГТУ. – Волгоград, 2002. – С. 59–62.

45. Исследование процесса образования флокул каолина в присутствии пиридиниевых полиэлектролитов / С. С. Дрябина, А. В. Навроцкий, Ж. Н. Малышева, И. А. Новаков // Научно-технические технологии-2002: Тез. докл. VIII Международной научно-технической конференции, Уфа, 7–10 окт. 2002 г. – Уфа. – 2002. – С. 187–188.

46. Влияние pH на закономерности флокуляции дисперсий пиридиниевыми полиэлектролитами / С. С. Дрябина, Ю. В. Шулевич, В. И. Фролова, А. В. Навроцкий, Ж. Н. Малышева // Процессы и оборудование экологических производств : тез. докл. VI традиционной НТК стран СНГ, Волгоград, 4–6 дек. 2002 г.; ВолгГТУ. – Волгоград, 2002. – С. 67–70.

47. Формирование флокул и осадков в присутствии «пиридиниевых» полиэлектролитов / А. В. Навроцкий, С. С. Дрябина, Ж. Н. Малышева, И. А. Новаков // Коллоид. журн. – 2003. – Т. 65, № 3. – С. 368–373.

48. Дрябина, С. С. Моделирование процесса флокуляции суспензии каолина в присутствии «пиридиниевых» полиэлектролитов / С. С. Дрябина, А. В. Навроцкий, Ж. Н. Малышева, И. А. Новаков // Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов: Межвуз. сб. науч. тр. / ВолгГТУ. – Волгоград, 2003. – С. 121–129.

49. Влияние pH среды на флокуляцию дисперсий пиридиниевыми полиэлектролитами / Ж. Н. Малышева, С. С. Дрябина, А. В. Навроцкий, Ю. В. Шулевич, И. А. Новаков // Коллоидный журнал. – 2003. – Т. 65, № 6. – С. 822–826.

50. Мягченков, В. А. Зависимость флокулирующего действия анионного и катионного полиакриламидных флокулянтов и их смесей от pH среды / В. А. Мягченков, В. Е. Проскурина, Г. В. Булидорова, Ж. Н. Малышева, С. С. Дрябина // Химия и технология воды, 2001. – Т. 23, № 3. – С. 285–296.

51. Кинетика флокуляции суспензии каолина катионными ПЭ / Ж. Н. Малышева, С. С. Дрябина, А. В. Навроцкий, Р. Мохарам, И. А. Новаков // Известия ВолгГТУ : межвуз. сб. науч. ст. / ВолгГТУ. – Волгоград, 2004. – (Серия «Химия и технология элементоорганических материалов» ; вып. 1). – С. 128–133.

52. Катионные полиэлектролиты в концентрированных растворах и в процессах агрегации частиц дисперсий / С. С. Дрябина, А. В. Навроцкий, Ж. Н. Малышева, И. А. Новаков // Полимеры – 2004: Тез. устн. и стенд. докл. III Всерос. Каргинс. конф., посвящ. 250-лет. МГУ. Москва, 27 янв.-1 фев. 2004 / РАН. Отд. химии и наук о материалах. Науч. сов. по ВМС; МГУ. – М., 2004. – Т. 1. – С. 255.

53. Особенности формирования флокул и осадков в присутствии бинарной смеси полиэлектролитов / С. С. Дрябина, Ж. Н. Малышева, А. В. Навроцкий, Р. А. Мохарам, И. А. Новаков // Журнал прикладной химии. – 2005. – Т. 78, вып. 7. – С. 1169–1173.

54. Флокулирующие свойства бинарных смесей катионных полиэлектролитов / С. С. Дрябина, Ж. Н. Малышева, А. В. Навроцкий, Р. А. Мохарам, Я. М. Крюкова, А. В. Купцов, И. А. Новаков // Известия ВолгГТУ : межвуз. сб. науч. ст. № 1 / ВолгГТУ. – Волгоград, 2006. – (Серия «Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов» ; вып. 3). – С. 104–109.

55. Дрябина, С. С. Флокуляция смесью полиэлектролитов / С. С. Дрябина, Р. А. Мохарам, Ж. Н. Малышева // Научные химические технологии - 2006: тез. докл. XI Междунар. науч.-техн. конф., 16-20 октября 2006 г. / Самар. гос. техн. ун-т и др. – Самара, 2006. – Т. II. – С. 153–154.

56. Закономерности флокуляции водных каолиновых дисперсий бинарными композициями катионных полиэлектролитов / И. А. Новаков, С. С. Дрябина, Ж. Н. Малышева, А. В. Навроцкий, А. В. Купцов // Коллоидный журнал. – 2009. – Т. 71, № 1. – С. 94–100.

57. Многокомпонентные флокулирующие системы на основе катионных полиэлектролитов / Ж. Н. Малышева, С. С. Дрябина, А. В. Навроцкий, А. В. Купцов, Ю. С. Зубрева, И. А. Новаков // Журнал прикладной химии. – 2009. – Т. 82, вып. 11. – С. 1881–1886.

58. Малышева, Ж. Н. Теоретическое и практическое руководство по дисциплине «Поверхностные явления и дисперсные системы»: учеб. пособ. / Ж. Н. Малышева, И. А. Новаков; ВолгГТУ. – 4-е изд., доп. и перераб. – Волгоград, 2017. – 392 с.

59. Агрегирующая способность многокомпонентных систем одноименно заряженных полиэлектролитов / Ю. С. Зубрева, Ж. Н. Малышева // Международный журнал прикладных и фундаментальных исследований. – 2009. – № 2. – С. 32–33.

60. Многокомпонентные полимерные системы для регулирования устойчивости дисперсий / Ю. С. Зубрева, Ж. Н. Малышева, А. В. Навроцкий // Современные наукоемкие технологии. – 2009. – № 4. – С. 74–76.

61. Композиции катионных полиэлектролитов для дестабилизации дисперсий / Ж. Н. Малышева, Ю. С. Зубрева, А. В. Навроцкий, И. А. Новаков // Известия ВолгГТУ : межвуз. сб. науч. ст. № 2 / ВолгГТУ. – Волгоград, 2010. – (Серия «Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов» ; вып. 7). – С. 140–146.

62. Влияние молекулярной массы и плотности заряда на закономерности флокуляции бинарной композицией катионных полиэлектролитов / С. С. Дрябина, К. М. Фотина, М. С. Игнатова, А. В. Навроцкий, И. А. Новаков // XIX Менделеевский съезд по общей и прикладной химии (Волгоград, 25-30 сент. 2011 г.). В 4 т. Т. 1 / РАН, РХО им. Д. И. Менделеева, Администрация Волгогр. обл. [и др.]. – Волгоград, 2011. – С. 192.

63. Зубрева, Ю. С. Композиции катионных полиэлектролитов в качестве регуляторов свойств дисперсий / Ю. С. Зубрева, Ж. Н. Малышева, И. А. Новаков // XIX Менделеевский съезд по общей и прикладной химии (Волгоград, 25-30 сент. 2011 г.). В 4 т. Т. 1 / РАН, РХО им. Д. И. Менделеева, Администрация Волгогр. обл. [и др.]. – Волгоград, 2011. – С. 212.

64. Малышева, Ж. Н. Агрегирующая способность полиэлектролитов и их смесей с поверхностно-активными веществами / Ж. Н. Малышева, Ю. С. Вершинина, А. Ю. Рыжова, И. А. Новаков // Известия ВолгГТУ : межвуз. сб. науч. ст. № 4 (107) / ВолгГТУ. – Волгоград, 2013. – (Серия «Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов» ; вып. 10). – С. 140–145.

65. Дрябина, С. С. Особенности поведения макромолекул одноименно заряженных полиэлектролитов в растворе / С. С. Дрябина, К. М. Фотина, А. В. Навроцкий, И. А. Новаков // Известия ВолгГТУ : межвуз. сб. науч. ст. № 4 (107) / ВолгГТУ. – Волгоград, 2013. – (Серия «Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов» ; вып. 10). – С. 124–130.

66. Исследование флокулирующей активности композиций на основе природных и синтетических катионных полиэлектролитов / К. М. Фотина, С. С. Дрябина, А. В. Навроцкий, И. А. Новаков // Известия ВолгГТУ : научный журнал № 4 (159) / ВолгГТУ. – Волгоград, 2015. – (Серия «Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов»). – С. 95–101.

67. The flocculation of kaolin aqueous dispersion by two cationic polyelectrolytes / С. С. Дрябина, К. М. Фотина, А. В. Навроцкий, И. А. Новаков // Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. – 2017. – Vol. 515. – С. Р. 12-21.

68. Изучение совместимости катионных полиэлектролитов в бинарных флокулирующих композициях / К. М. Фотина, Е. Г. Духанина, М. С. Руденко, С. С. Дрябина, Ж. Н. Малышева, А. В. Навроцкий, И. А. Новаков // Известия ВолгГТУ : научный журнал № 12 (191) / ВолгГТУ. – Волгоград, 2016. – (Серия «Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов»). – С. 80–88.

69. Регулирование устойчивости водных дисперсий катионными полиэлектролитами / С. С. Дрябина, Ж. Н. Малышева, А. В. Навроцкий, И. А. Новаков // Известия ВолгГТУ : научный журнал № 12 (235) / ВолгГТУ. – Волгоград, 2019. – (Серия «Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов»). – С. 43–59.

70. Флокуляция водно-солевой суспензии каолина в присутствии смеси катионных полиэлектролитов / С. С. Дрябина, Е. Г. Духанина, К. М. Фотина, А. В. Навроцкий, И. А. Новаков // Известия ВолгГТУ : научный журнал № 12 (235) / ВолгГТУ. – Волгоград, 2019. – (Серия «Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов»). – С. 98–106.

71. Мягченков, В. А. Эффект синергизма при седиментации суспензии охры в присутствии ионогенных полиакриламидных флокулянтов и электролита NaCl / В. А. Мягченков, В. Е. Проскурина, Ж. Н. Малышева // Химия и технология воды. – 2000. – Т. 22, № 5. – С. 462–472.

72. Катионный флокулянт КФ-91 / И. А. Новаков, А. В. Навроцкий, В. А. Навроцкий, В. В. Орлянский, В. А. Козловцев, С. М. Макеев, Н. С. Чупрынина, Я. М. Старовойтова // Наука – производству. – 2000. – № 1. – С. 40–43.

73. Пат. 2048479 РФ, С 08 F 26/06, 4/40/В.В. Способ получения высокомолекулярного водорастворимого полиэлектролита / Орлянский В. В., Родин В. А., Лисаченко И. Г., Навроцкий В. А., Ильин В. В., Самойлова Л. Н., Лисаченко Н. Л., Киреева Н. Г., Орлянский М. В., Елькин В. П. – № 5036588 ; Заявл. 12.05.92, Опубл. 20.11.95. Бюл. 32.

74. Пат. 2152958 РФ, МКИ 7 С 08 F 226/06, С 02 F 1/56 (С 08 F 226/06, 226:10). Сополимер 1,2-диметил-5-винилпиридинийметилсульфата и N-винилпирролидона в качестве катионного флокулянта для очистки оборотных и сточных вод / Старовойтова Я. М., Навроцкий А. В., Новаков И. А., Орлянский В. В., Навроцкий В. А. – № 99123957/04: Заявл. 16.11.99; опубл. 20.07.00. – Бюл. № 20

75. Особенности флокулирующего действия поли-1,2-диметил-5-винилпиридинийметилсульфата / А. В. Навроцкий, И. А. Новаков, С. М. Макеев, С. С. Дрябина, Ж. Н. Малышева // Химия и технология воды. – 2000. – № 2. – С. 192–197.

76. Полимеризация 1,2-ДМ-5-ВПМС и свойства образующихся полиэлектролитов / И. А. Новаков, А. В. Навроцкий // Высокомолек. соедин. – 2002. – Т. 44, № 9. – С. 1660–1676.

77. Пат. 2198897 РФ, МПК С 08 F 126/06, С02 F 1/56. Способ получения поли-1,2-диметил-5-винилпиридинийметилсульфата / И. А. Новаков, А. В. Навроцкий, С. М. Макеев, В. В. Орлянский; М. В. Орлянский, В. А. Навроцкий. – Заявл. 06.12.2001; Опубл. 20.02.2003, Бюл. № 5.

78. Пат. 2146230 РФ, МКИ 7 С 08 F 226/06, С 02 F 1/56 (С 08 F 226/06, 220:44). Сополимер 1,2-диметил-5-винилпиридинийметилсульфата и акрилонитрила в качестве катионного флокулянта для очистки оборотных и сточных вод / Чупрынина Н. С., Навроцкий А. В., Новаков И. А., Навроцкий В. А. – № 98121602/04. – Заявл. 30.11.98; Опубл. 10.03.00. – Бюл. № 7. – С. 149–150.

79. Пат. 2152959 РФ, МКИ 7 С 08 F 226/06, С 02 F 1/56 // (С 08 F 226/06, 226:10, 226:08). Сополимер 1,2-диметил-5-винилпиридинийметилсульфата, N-винилпирролидона и винилацетата в качестве катионного флокулянта для очистки оборотных и сточных вод / Старовойтова Я. М., Навроцкий А. В., Новаков И. А. и др. – № 99123959/04: Заявл. 16.11.99; Опубл. 20.07.00. – Бюл. № 20. – С. 316–317.

80. Пат. 2154072 РФ, МКИ 7 С 08 F 226/06, С 02 F 1/56. Сополимер 1,2-диметил-5-винилпиридинийметилсульфата, N-винилпирролидона и акриламида в качестве катионного флокулянта для очистки оборотных и сточных вод / Старовойтова Я. М., Навроцкий А. В., Новаков И. А. и др. – № 99123958/04: Заявл. 16.11.99; Опубл. 10.08.00. – Бюл. № 22. – С. 407.

81. *Проскурина, В. Е.* Кинетика флокуляции и уплотнения осадка суспензии охры в присутствии анионного и катионного сополимеров акриламида с высоким

содержанием ионогенных звеньев / В. Е. Проскурина, В. А. Мягченков // Журн. прикл. химии. – 1999. – Т. 72, № 10. – С. 1704–1708.

82. *Проскурина, В. Е.* Ионогенные полиакриламидные флокулянты как активные добавки для процессов седиментации и уплотнения осадков суспензии охры в водной и водно-солевой средах / В. Е. Проскурина, В. А. Мягченков // Журн. прикл. химии. – 2001. – Т. 74, № 3. – С. 499–504.

83. *Нагель, М. А.* Особенности адсорбции неоднородного по составу флокулянта (гидролизованного полиакриламида) на охре / М. А. Нагель, В. Ф. Куренков, В. А. Мягченков // Журн. прикл. химии. – 1987. – Т. 60, № 7. – С. 1500–1504.

84. Polymer adsorption and electrokinetic potential of dispersed particles in weak and strong electric fields / S. Barany // Adv Colloid Interface Science, 2015.- V. 222.- P.58-69.

85. *Проскурина, В. Е.* Влияние pH на кинетику флокуляции и уплотнение осадков суспензии охры в присутствии анионного и катионного сополимеров акриламида и их смесей (1:1) / В. Е. Проскурина, В. А. Мягченков // Химия и технология воды. – 2002. – Т. 24, № 3. – С. 215–223.

86. *Мягченков, В. А.* Влияние pH на флокуляцию водных суспензий охры ионогенными сополимерами акриламида / В. А. Мягченков, В. Е. Проскурина // Журн. прикл. химии. – 2001. – Т. 74, № 8. – С. 1289–1292.

87. The effects of cationic polymers on flocculation of a coal thickener feed in washery water as a function of pH / Ch.W. Angle, T. Smith-Palmer, B.R. Wentzell // J Appl Polym Science, 1997.- V. 64.- P. 783–789.

88. *Куренков, В. Ф.* Исследование флокулирующих свойств полиакриламидных флокулянтов марки Praestol / В. Ф. Куренков, С. В. Снигирев, Е. А. Дервеедова, Ф. И. Чуриков // Журн. прикл. химии. – 1999. – Т. 72, № 11. – С. 1892–1899.

89. *J. Yu, D. Wang, X. Ge, M. Yan, M. Yang,* Flocculation of kaolin particles by two typical polyelectrolytes: A comparative study on the kinetics and floc structures, Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp. 290 (2006) 288–294.

90. *Зоннтаг, Г.* Коагуляция и устойчивость дисперсных систем / Г. Зоннтаг, К. Штрэнге. – Л.: Химия, 1973. – 451 с.

91. Лабораторные работы и задачи по коллоидной химии ; под ред. Ю. Г. Фролова, А. С. Гродского. – М.: Химия, 1986. – 215 с.

92. *Мягченков, В. А.* Кинетические аспекты седиментации суспензии охры в режиме стесненного осаждения в присутствии бинарных композиций из ионо-

генных полиакриламидных флокулянтов / В. А. Мягченков, В. Е. Проскурина, Г. В. Булидорова // Коллоид. журн. – 2000. – Т. 62, № 2. – С. 222–230.

93. Мягченков, В. А. Флокуляция и уплотнение осадков суспензии охры в присутствии полиакриламида, полиоксиэтилена и их смеси 1-1 / В. А. Мягченков, В. Е. Проскурина // Коллоидн. журн. – 2000. – Т. 62, № 5. – С. 654–659.

94. Мягченков, В. А. Кинетика флокуляции суспензии охры в водно-солевых (NaCl) средах под действием полиакриламида и его смесей с полиоксиэтиленом / В. А. Мягченков, В. Е. Проскурина // ЖПХ. – 2000. – Т. 73, № 12. – С. 2030–2035.

95. Куренков, В. Ф. Седиментация суспензии каолина в присутствии частично гидролизованного полиакриламида и сульфата алюминия / В. Ф. Куренков, Ф. И. Чуриков, С. В. Снегирев // Журн. прикл. химии. – 1999. – Т. 72, № 5. – С. 828–831.

96. Куренков, В. Ф. Влияние молекулярных характеристик натриевой соли сополимера 2-акриламидо-2-метилпропансульфокислоты с N-винилпирролидоном на флокулирующие свойства / В. Ф. Куренков, З. Ф. Шарапова, М. Р. Хайрулин // Журн. прикл. химии. – 1999. – Т. 72, № 8. – С. 1374–1378.

97. Мягченков, В. А. Влияние pH и молекулярных параметров на флокулирующие активности (по охре) катионных сополимеров акриламида / В. А. Мягченков, В. Е. Проскурина, Е. Ю. Громова // Химия и технология воды. – 2003. – Т. 25, № 1. – С. 60–67.

98. Мягченков, В. А. Кинетические аспекты седиментации модельных дисперсных систем в присутствии полиакриламидных флокулянтов / В. А. Мягченков, В. Е. Проскурина, Г. В. Булидорова // Химия и технология воды. – 2001. – Т. 23, № 5. – С. 354–376.

99. Куренков, В. Ф. Особенности флокуляции каолина при совместном введении анионных и катионных производных полиакриламида / В. Ф. Куренков, С. В. Снегирев // Журнал прикладной химии. – 2000. – Т. 73, № 9. – С. 257–261.

100. J. Gregory, Rates of flocculation of latex particles by cationic polymers, J. Colloid Interface Sci. 42 (1973) 448–456.

101. Гандурина, Л. В. Флокулирующие свойства водных растворов органических флокулянтов / Л. В. Гандурина // Вода и экология. – 2001. – № 2. – С. 60–75.

102. *Y. Zhou, G. V Franks*, Flocculation mechanism induced by cationic polymers investigated by light scattering., *Langmuir*. 22 (2006) 6775–86. doi:10.1021/la060281
103. *Barany S., Meszaros R., Kozakova I., Skvarla I.* Kinetics and mechanism of flocculation of bentonite and kaolin suspensions with polyelectrolytes and the strength of floccs // *Colloid Journal*. – 2009. – Vol.71, Is.3. – P.285-292.
104. *J. Gregory, S. Barany*, Adsorption and flocculation by polymers and polymer mixtures., *Adv. Colloid Interface Sci.* 169 (2011) 1–12. doi:10.1016/j.cis.2011.06.004.
105. *M.S. Nasser, F.A. Twaiq, S.A. Onaizi*, Effect of polyelectrolytes on the degree of flocculation of papermaking suspensions, *Sep. Purif. Technol.* 103 (2013) 43–52. doi:10.1016/j.seppur.2012.10.024.
106. *Petzold G., Schwarz S.* Polyelectrolyte complexes in flocculation applications // *Advances in Polymer Science*. – 2014. – Vol.256. – P.25-66.
107. *Нагель, М. А.* Флокулирующие свойства сополимеров акриламида с акрилатом натрия / М. А. Нагель, В. Ф. Куренков, В. А. Мягченков // *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. – 1988. – Т.31, № 7. – С. 3–11.
108. *Таубаева, Р. С.* Влияние полиэлектролитов и их смесей на флокуляцию гидросуспензии каолина / Р. С. Таубаева, К. Б. Мусабеков, Ж. А. Лахбаева, Г. Т. Балыкбаева // *Вестник КазНУ. Серия Химическая*. – 2014. – № 3. – С. 69–75.
109. *Эскин, В. Е.* Рассеяние света растворами полимеров и свойства макромолекул / В. Е. Эскин; отв. ред. В. Н. Цветков; АН СССР, Ин-т высокомолекуляр. соединений. – Л. : Наука : Ленингр. отд., 1986. – 286 с.
110. *Bratskaya, S. Y., Avramenko VA, Sukhoverkhov SV, Schwarz S.* Flocculation of humic substances and their derivatives with chitosan. *Colloid J* 2002;64:756.
111. *Guibal E, Roussy J.* Coagulation and flocculation of dye-containing solutions using a biopolymer (chitosan). *React Funct Polym* 2007;67:33–42.
112. *Скотников, Д. С.* Высокоэффективные флокулянты на основе хитозана и его производных для очистки нефтесодержащих сточных вод и процессов водоподготовки / Д. С. Скотников, А. Е. Мочалова, Л. А. Смирнова // *Известия УфНЦ РАН*. – 2018. – № 3(3). – С. 98–102.
113. Флокулирующая способность хитозана и его производных в смеси с анионоактивными флокулянтами / В. А. Извозчикова, Н. В. Пастухова, С. А. Ря-

бов, Ю. Д. Семчиков, Л. А. Смирнова, А. Е. Мочалова // Журнал прикладной химии. – 2003. – Т. 76, № 11. – С. 1834–1836.

114. Understanding the roles and characterizing the intrinsic properties of synthetic vs. natural polymers to improve clarification through interparticle Bridging: A review / M. Lapointe, B. Barbeau // Separation and Purification Technology.- 2020.- Т.231.

115. Treatment of Fat-Containing Wastewater Using Binary Flocculant Mixtures Based on Chitosan and Quaternary Salt of Poly(2-dimethylamino)ethyl Methacrylate / Dryabina, S.S., Fotina, K.M., Shulevich, Y.V., Navrotskii, A.V., Novakov, I.A. // Journal of Polymers and the Environment. –2019, V. 27, № 7.- P. 1595–1601.

116. Кулезнев, В. Н. Смеси и сплавы полимеров / В. Н. Кулезнев. – СПб.: Научные основы и технологии, 2013. – 216 с.

117. Аскадский, А. А. Компьютерное материаловедение полимеров. Т. 1. Атомно-молекулярный уровень / А. А. Аскадский, В. И. Кондращенко. – М.: Научный мир, 1999. – 544 с.

118. Буцева, Л. Н. Очистка сточных вод нефтеперерабатывающих заводов катионными флокулянтами / Л. Н. Буцева, Л. В. Гандурина // Сб. науч. трудов ВНИИ ВОДГЕО. – М., 1987. – С. 30–33.

119. Мясников, И. Н. Исследование процессов смешения и хлопьеобразования при очистке сточных вод с применением катионных флокулянтов / И. Н. Мясников, Л. Н. Буцева, Л. В. Гандурина, В. А. Потанина // ВНИИ ВОДГЕО. – М., 1987. – С. 48–56.

120. Мельникова, Н. Е. Критерии эффективности композиций на основе катионных ПЭ при очистке сточных вод целлюлозно-бумажного производства / Н. Е. Мельникова, В. Г. Соколов, Л. И. Молвина // Журнал прикладной химии. – 2004. – Т. 77. – № 3. – С. 414–420.

121. Мещеряков, С. В. Перспективы использования флокулянта КФ-91 в очистке сточных вод / С. В. Мещеряков, В. В. Орлянский, Е. А. Мазлова, В. А. Навроцкий // Нефтяная и газовая промышленность. Защита от коррозии и охрана окружающей среды. – 1996. – № 5–6. – С. 22–27.

122. Технологические особенности получения поли-1,2-диметил-5-винилпиридинийметилсульфата и применение полиэлектролита в процессах обезвоживания осадков / И. А. Новаков, А. В. Навроцкий, Я. М. Старовойтова, В. А. Навроцкий, М. В. Орлянский, В. В. Орлянский, И. М. Павлов // Химическая промышленность сегодня. – 2003. – № 2. – С. 32–38.

123. Технологические особенности обезвоживания осадков и очистки сточных вод с использованием катионных флокулянтов / А. В. Навроцкий, И. В. Владимцева, И. А. Новаков, М. В. Орлянский, И. М. Павлов // Химическая промышленность сегодня. – 2004. – № 8. – С. 49–56.

124. Яковлев, С. В. Биохимические процессы в очистке сточных вод / С. В. Яковлев. – М.: Стройиздат, 1980. – 200 с.

125. Обезвоживание избыточного активного ила катионными полиэлектролитами различной природы / С. С. Дрябина, Ю. В. Шулевич, А. В. Навроцкий, Ж. Н. Малышева, И. А. Новаков // Процессы и оборудование экологических производств: Тез. докл. VI традиционной НТК стран СНГ., Волгоград, 4-6 дек. 2002 г. ; ВолгГТУ. – Волгоград, 2002. – С. 59–62.

126. Навроцкий, А. В. Особенности процесса обезвоживания активного ила при введении смеси катионных полиэлектролитов / А. В. Навроцкий, С. С. Дрябина, С. В. Липатов, Ж. Н. Малышева // Наукоемкие химические технологии - 2006: тез. докл. XI Междунар. науч.-техн. конф., 16–20 октября 2006 г. ; Самар. гос. техн. ун-т и др. – Самара, 2006. – Т. II. – С. 154–155.

127. Закономерности разделения водных дисперсий с применением бинарных смесей катионных полиэлектролитов / С. С. Дрябина, Ж. Н. Малышева, А. В. Навроцкий, А. В. Купцов, И. А. Новаков // Наука о полимерах – 21-му веку: тез. устн. и стенд. докл. IV всерос. Каргинской конф., Москва, 29 янв. – 2 февр. 2007 г. ; МГУ им. М. В. Ломоносова [и др.]. – М., 2007. – Т. 2. – С. 381.

128. Исследование структурообразования дисперсий активного ила в процессах уплотнения и флокуляции / И. А. Новаков, А. В. Навроцкий, С. С. Дрябина, Ж. Н. Малышева, С. В. Липатов // Известия ВолгГТУ : межвуз. сб. науч. ст. № 5 / ВолгГТУ. – Волгоград, 2007. – (Серия «Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов» ; вып. 4). – С. 116–119.

129. Особенности процесса обезвоживания активного ила при введении смеси катионных полиэлектролитов / С. С. Дрябина, Ж. Н. Малышева, А. В. Навроцкий, И. А. Новаков, С. В. Липатов // ВэйстТэк-2007: тез. докл. 5 международной выставки и конгресса по управлению отходами и природоохранным технологиям «ВэйстТэк-2007», Москва, 29 мая – 1 июня 2007 г. / Экспоцентр. – М., 2007.

130. Использование реагентов на основе катионных полиэлектролитов для обезвоживания активного ила / С. С. Дрябина, А. В. Навроцкий, Ж. Н. Малышева, И. А. Новаков // Известия ВолгГТУ : научный журнал № 12 (247) / ВолгГТУ. –

Волгоград, 2020. – (Серия «Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов»). – С. 65–72.

131. *M.V. Jadhav, Y.S. Mahajan*, Investigation of the performance of chitosan as a coagulant for flocculation of local clay suspensions of different turbidities, *KSCE J. Civ. Eng.* 17 (2013) 328–334. doi:10.1007/s12205-013-2021-2.

132. *F. Renault, B. Sancey, J. Charles, N. Morin-Crini, P.-M. Badot, P. Winter-ton, et al.*, Chitosan flocculation of cardboard-mill secondary biological wastewater, *Chem. Eng. J.* 155 (2009) 775–783. doi:10.1016/j.cej.2009.09.023.

133. *J. Li, X. Song, J. Pan, L. Zhong, S. Jiao, Q. Ma*, Adsorption and flocculation of bentonite by chitosan with varying degree of deacetylation and molecular weight., *Int. J. Biol. Macromol.* 62 (2013) 4–12. doi:10.1016/j.ijbiomac.2013.08.009.

134. *Вережников, В. Н.* Влияние концентрации дисперсной фазы на закономерности флокуляции латекса катионным полиэлектролитом / В. Н. Вережников, Т. Н. Пояркова, С. С. Никулин, Н. А. Курбатова // Коллоид. журн. – 2000. – Т. 62, № 1. – С. 26–30.

135. *Вережников, В. Н.* О механизме коагуляции латексов катионными полиэлектролитами / В. Н. Вережников, П. Е. Кашлинская, Т. Н. Пояркова // Коллоид. журн. – 1991. – Т. 53, № 5. – С. 822–825.

Научное издание

Светлана Сергеевна **Дрябина**
Жанна Николаевна **Малышева**
Александр Валентинович **Навроцкий**
Иван Александрович **Новаков**

**ДЕСТАБИЛИЗАЦИЯ ВОДНЫХ ДИСПЕРСИЙ
КАТИОННЫМИ ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТАМИ**

Монография

Редактор *В. В. Свитачева*
Компьютерная верстка *Е. В. Макаровой*

Темплан 2020 г. (научные издания). Поз. № 14н.
Подписано в печать 28.12.2020. Формат 60×84 1/16. Бумага офсетная.
Гарнитура Times. Печать офсетная. Усл. печ. л. 9,76. Уч.-изд. л. 9,37.
Тираж 500 экз. 1-й завод 100 экз. Заказ

Волгоградский государственный технический университет.
400005, г. Волгоград, просп. В. И. Ленина, 28, корп. 1.

Отпечатано в типографии издательства ВолгГТУ.
400005, г. Волгоград, просп. В. И. Ленина, 28, корп. 7.

