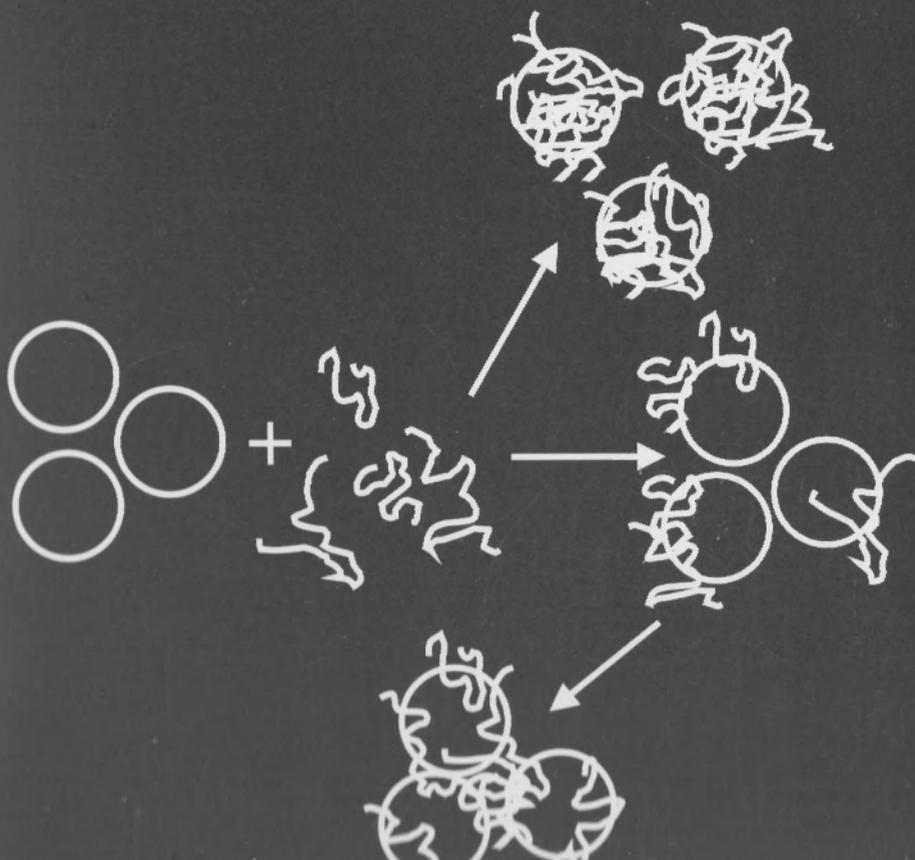


Л. В. Гандурина

ОЧИСТКА СТОЧНЫХ ВОД С ПРИМЕНЕНИЕМ СИНТЕТИЧЕСКИХ ФЛОКУЛЯНТОВ



Л. В. ГАНДУРИНА

ОЧИСТКА СТОЧНЫХ ВОД С ПРИМЕНЕНИЕМ СИНТЕТИЧЕСКИХ ФЛОКУЛЯНТОВ

Москва

Издательство ЗАО «ДАР/ВОДГЕО»

2007

УДК 628.3

ISBN 978-5-98826-006-6

Гандурина Л. В.

Очистка сточных вод с применением синтетических флокулянтов.
Монография. М.: «ДАР/ВОДГЕО» 2007. – 198 с.

Монография посвящена очистке сточных вод синтетическими флокулянтами. Систематизированы имеющиеся данные по типам и характеристикам флокулянтов и очищаемых сточных вод. Значительное внимание уделено рассмотрению вязкостных и электрохимических свойств водных растворов катионных флокулянтов, влияющих на их флокулирующую активность. Изложены и развиты теоретические основы флокуляции дисперсных загрязнений сточных вод катионными флокулянтами.

Рассмотрены приоритетные параметры, определяющие эффективность применения флокулянтов. Обоснована и представлена методология выбора наиболее эффективного флокулянта и способов совершенствования флокуляционной технологии в зависимости от состава сточной воды и метода осветления. Уделено внимание промышленному опыту и экономической эффективности применения флокулянтов для очистки сточных вод.

Книга предназначена для научных и инженерно-технических работников, занимающихся очисткой воды, и может быть использована преподавателями и студентами технологических вузов.

Рецензенты д.х.н. Дедков Ю. М. и д.т.н. Смирнов А. Д.

По вопросам приобретения и заказов монографии обращаться в издательство по адресу:

119992, Москва, Г-48, Комсомольский проспект, д. 42, стр. 2
Тел./факс: (495) 245-97-81, тел.: (495) 245-9575
E-mail: info@darvodgeo.ru

ISBN 978-5-98826-006-6

© Издательство ЗАО «ДАР/ВОДГЕО»,
119992 Москва, Г-48, Комсомольский пр., 42, стр. 2

*Светлой памяти академика
Сергея Васильевича Яковлева
Посвящается*

Предисловие

Решение экологических проблем, связанных с загрязнением окружающей среды сточными водами, требует совершенствования методов и сооружений для их очистки.

Одним из эффективных способов интенсификации существующих технологий очистки природных и сточных вод является использование высокомолекулярных флокулянтов самостоятельно или совместно с неорганическими коагулянтами. Только за счет повсеместного внедрения физико-химических методов очистки промышленных сточных вод с применением коагулянтов и флокулянтов можно обеспечить эффективное 97-98% удаление коллоидных и высокодисперсных примесей, таких как нефтепродукты, жиры, масла, красители, поверхностно-активные вещества и г. д.

Несмотря на то, что полимерные флокулянты уже давно применяются в процессах очистки воды, масштабы их применения совершенно не соответствуют тем важным технологическим преимуществам, которые они имеют по сравнению с неорганическими коагулянтами – высокой эффективности, низким расходам, отсутствию коррозионных свойств и вторичных загрязнений воды, сокращению объема образующегося осадка. Широкое использование органических флокулянтов позволяет резко снизить потребление неорганических коагулянтов, повысить производительность очистных сооружений, надежность и стабильность их работы при низких температурах и пиковых нагрузках, сократить затраты на обезвоживание и утилизацию образующегося осадка и глубокую доочистку воды до требуемых норм.

До 90-х годов главной причиной сложившейся ситуации было отсутствие крупномасштабного отечественного производства и достаточного ассортимента органических флокулянтов. Самым востребованным флокулянтом оставался неионный полиакриламид. Катионные и анионные флокулянты, такие как ВПК 101, ВПК 402, ППС, гидролизированный полиакриламид производились опытно-промышленными партиями, что не способствовало их широкому внедрению в технологию очистки воды.

В настоящее время в результате перехода к рыночной экономике созданы благоприятные условия для внедрения флокуляционных технологий очистки сточных вод. Множество иностранных фирм предлагают различные виды органических флокулянтов и коагулянтов в любом количестве. В промышленном масштабе стали производить флокулянты и ряд отечественных предприятий.

За последние годы появилось большое число работ, посвященных изучению влияния различных параметров на условия флокуляции дисперсий, однако в подборе и применении флокулянтов господствует эмпирический (полуэмпирический) подход. Это объясняется многообразием факторов, определяющих эффективность флокуляции различных дисперсных систем, их взаимным влиянием, большим количеством неучтенных параметров при исследовании применимости флокулянтов на реальных сточных водах, отсутствием единых методов изучения флокуляционных процессов, затрудняющих количественную интерпретацию экспериментальных результатов.

Выбор эффективного реагента для очистки конкретного типа сточной воды осложняется также наличием широкого ассортимента синтетических флокулянтов, что требует проведения длительных и трудоемких исследований, которые не всегда могут привести к оптимальному техническому решению.

В этой связи для массового внедрения флокулянтов в практику очистки сточных вод актуальным является выявление и комплексное использование научно-обоснованных приоритетных характеристик очищаемой сточной воды, свойств водных растворов флокулянтов и технологических параметров их применения, разработка методологии выбора флокулянта.

Для этого в книге последовательно рассмотрены и систематизированы имеющиеся данные по типам и характеристикам флокулянтов и очищаемых сточных вод. Изложены и развиты теоретические основы флокуляции дисперсных загрязнений сточных вод катионными флокулянтами, рассмотрены способы оптимизации технологических параметров очистки воды с применением флокулянтов. Представлены результаты изучения флокулирующих свойств флокулянтов для очистки сточных вод различных производств и рассмотрена методология выбора наиболее эффективного флокулянта в зависимости от состава сточной воды и метода осветления. Один из разделов посвящен промышленному опыту и экономической эффективности применения флокулянтов для очистки сточных вод.

Большинство излагаемого здесь материала приводится по результатам исследований, выполненных во ФГУП «НИИ ВОДГЕО». В выполнении экспериментальной части работы кроме автора принимали участие ст. н. с. Буцева Л. Н., ст. н. с. Штондина В. С., инж. Барбанова Т. М.

ГЛАВА 1.

Состояние проблемы флокуляционной очистки сточных вод

1.1. Роль и место флокуляционного метода в технологии очистки сточных вод

Технология очистки сточных вод обычно включает физико-механические, физико-химические, химические и биохимические методы, которые предназначены для удаления из воды взвешенных, коллоидных и растворенных органических и неорганических примесей. В зависимости от характеристик исходной воды, требований к качеству очищенной воды применение каждого из этих методов и их комбинация при выборе технологической схемы очистки может быть различной. Для удаления нерастворимых грубодисперсных примесей из воды используют механические методы – отстаивание, флотацию, фильтрование. Для удаления коллоидных и гонкодисперсных нерастворимых примесей применяют как физико-химические методы, основанные на агрегации частиц дисперсной фазы с использованием коагулянтов и флокулянтов (флокуляция, реагентная флотация, контактная коагуляция), так и безреагентные фильтрационные методы с использованием специальных материалов (микро- и ультрафильтрация). Для очистки производственных сточных вод от разных видов и групп растворенных органических и неорганических веществ используются физико-химические методы (адсорбция, мембранная сепарация, ионный обмен), химические методы (окисление, восстановление, реагентное осаждение) и биохимические методы.

Поскольку промышленные предприятия, как правило, сбрасывают сточные воды в коммунальные системы водоотведения и в конечном итоге на сооружения биологической очистки, для обеспечения очистки воды от биологически неокисляемых загрязнений очистные системы предприятий обычно базируются на физико-химических методах. Преимуществами этих методов являются:

- возможность очистки воды до требуемых показателей практически от всех видов загрязнений, различающихся как по химическому, так и по фазово-дисперсному составу;
- высокая эффективность очистки сточных вод как в непрерывном, так и в периодическом режиме работы, быстрота и простота вывода системы на заданный технологический режим;
- технологическая гибкость системы очистки воды при изменении показателей поступающей воды или требований к качеству ее очистки;
- возможность полной автоматизации и диспетчеризации технологического процесса очистки воды.

Наиболее распространенной и доступной является очистка производственных сточных вод с использованием минеральных коагулянтов (солей алюминия и железа) и флокулянтов. Очистка воды неорганическими коагулянтами и флокулянтами применяется для извлечения из воды стабилизированных и нестабилизированных поверхностно-активными веществами (ПАВ) коллоидных и тонкодисперсных загрязнений с гидравлической крупностью (U_0) менее 0,3 мм/с или дисперсностью менее 100 мкм. К ним относятся гидрофобные (нефтепродукты, масла, жиры) или гидрофильные (гумусовые вещества, полисахариды, белки, лигнин) органические соединения и минеральные примеси (глинистые частицы, оксиды и карбонаты различных металлов). Одновременно может происходить извлечение из воды растворенных органических и минеральных загрязнений, которые адсорбируются продуктами гидролиза коагулянтов или вступают в химическое взаимодействие с реагентами с образованием трудно растворимых соединений. Такими веществами являются соли гуминовых и фульвокислот, анионные и катионные ПАВ, красители, фосфаты, катионы и комплексные анионы тяжелых металлов и т.д.

Повсеместное применение минеральных коагулянтов для очистки воды определяется несколькими факторами [1-3]:

- высокой коагулирующей способностью и адсорбционной способностью продуктов гидролиза минеральных коагулянтов;
- способностью образовывать нерастворимые соединения с рядом органических и неорганических веществ;
- доступностью и низкой стоимостью минеральных коагулянтов.

К недостаткам минеральных коагулянтов следует отнести большие дозы и количества образующегося трудно обезвоживаемого осадка, необходимость корректировки pH очищаемой воды, вторичное загрязнение воды сульфатами, хлоридами, ионами алюминия или железа, уменьшение эффективности очистки при низких температурах воды.

Для повышения качества очищенной воды при ее обработке минеральными коагулянтами обычно применяют высокомолекулярные флокулянты, которые позволяют укрупнить скоагулированные примеси, увеличить эффект осветления воды, уменьшить дозы минерального коагулянта и соответственно вторичное загрязнение воды, увеличить стабильность и надежность работы очистных сооружений при пиковых нагрузках и низких температурах [4-7].

Кардинальным способом совершенствования технологии флокуляционной очистки производственных сточных вод является самостоятельное использование органических флокулянтов вместо минеральных коагулянтов, что позволяет:

- полностью исключить вторичное загрязнение очищенной воды продуктами гидролиза солей алюминия и железа;
- снизить коррозионную активность воды;
- вернуть очищенную воду на повторное использование;
- уменьшить расход реагента в десятки раз;

- сократить количество образующегося осадка в 1,5-2 раза;
- повысить способность осадка к обезвоживанию;
- повысить эффективность и стабильность очистки воды;
- увеличить производительность и надежность работы очистных сооружений.

Флокулянты, обладая свойствами полиэлектролитов, могут также использоваться в качестве осадителей растворенных ионогенных загрязнений воды, таких как анионные и катионные поверхностно-активные вещества, красители, комплексные и простые ионы тяжелых металлов. В этой связи при использовании флокулянтов происходит одновременное удаление взвешенных и ионизированных в воде растворенных веществ.

Таким образом, приведенные выше сведения свидетельствуют о широких возможностях физико-химических методов очистки воды, основанных на использовании синтетических флокулянтов, которые не имеют альтернативы с технологических и экономических позиций благодаря высокой эффективности, относительной простоте, универсальности и надежности применения.

1.2. Исследование и использование флокулянтов в процессах очистки воды

1.2.1. Закономерности флокуляции

Основным назначением коагулянтов и флокулянтов является увеличение размера частиц за счет их слипания (агрегации) и как следствие повышение эффективности очистки воды фильтрованием, отстаиванием, флотацией. Агрегационные процессы в литературе называют по-разному: агломерацией, коагуляцией, флокуляцией [8].

Ла Мер [9] предложил дифференцировать эти термины и называть коагуляцией образование агрегатов частиц, происходящее в результате изменения их электрических свойств под влиянием электролитов, а флокуляцией – процесс, протекающий без изменения электрических свойств с образованием хлопьев, в которых коллоидные частицы связаны мостиками из макромолекул полимеров. В данной работе использован термин флокуляция, как наиболее общий термин, охватывающий все процессы укрупнения частиц.

Многочисленные исследования, проведенные в нашей стране и за рубежом, по изучению закономерностей флокуляции коллоидных систем показали, что процесс флокуляции определяется целым рядом независимых и взаимосвязанных факторов. К ним относятся характеристики дисперсной фазы и дисперсионной среды, свойства флокулянта, условия введения реагента. Влияние перечисленных факторов на процессы адсорбции и флокуляции модельных и реальных дисперсных систем водорастворимыми полимерами детально рассмотрены и проанализированы в монографиях Walther H.-J., Winkler F. [10], Ives K. J. [11], Барана А. А., Запольского А. К. [2, 12]. Влияние

неоднородности состава акриламидных гомо- и сополимеров на их флокулирующие свойства изучено в работах Мягченкова В. А. [13, 14].

Флокуляционной очистке природных вод посвящена работа Вейцера Ю. И. и Минца Д. М. [5], в которой рассмотрены теоретические основы и закономерности флокуляции природных вод неионными флокулянтами в сочетании с минеральными коагулянтами и катионными флокулянтами при их самостоятельном применении. Там же детально рассматриваются технологии очистки природных вод с применением различных флокулянтов и коагулянтов, частично затронуты вопросы флокуляционной очистки промышленных сточных вод. Монография Неберы В. П. [15] посвящена характеристике и применению имеющихся на тот период неионных, анионных и катионных отечественных флокулянтов в процессах обезвоживания минеральных суспензий и технологии переработки полезных ископаемых предприятий горно-металлургической, горно-химической и угольной промышленности.

Работы последних лет посвящены вопросам изучения механизма регулирования агрегативной и седиментационной устойчивости коллоидных систем с применением полимеров, кинетике процесса формирования агрегатов, влияния бинарных смесей полимеров и смесей коагулянт-флокулянт на устойчивость модельных и практически важных дисперсий, моделированию флокуляционного процесса [16-18].

На основе анализа данных этих литературных источников можно выделить следующие факторы, которые должны оказывать влияние и на процессы флокуляционной очистки производственных сточных вод.

При изучении флокуляции модельных коллоидных дисперсий (монодисперсных зелей иодида серебра, оксида титана, сульфида сурьмы, азросила, полистирольного латекса) неионными и анионными полимерами с гибкими и жесткоцепными макромолекулами (поливиниловым спиртом, карбоксиметилцеллюлозой, полиметакриловой кислотой, полиакриламидом и продуктами его гидролиза, полиэтиленоксидом) показано, что эффективность высокомолекулярных флокулянтов зависит не столько от жесткости макромолекулярного клубка, сколько от его размеров в растворе, которые определяются природой полимера, его молекулярной массой, зарядом и качеством растворителя [12].

Флокулирующий эффект одноименно заряженных флокулянтов возрастает с увеличением степени их полимеризации. В тоже время эффективность катионных полиэлектролитов, заряженных противоположно частицам дисперсной фазы, в большей степени зависит от величины заряда флокулянта, чем от молекулярной массы. Однако последний вывод не является однозначным. В ряде работ [16, 17] показано, что молекулярная масса катионных флокулянтов, а не величина заряда в значительной степени определяет эффективность очистки воды.

Добавки неорганических электролитов улучшают флокулирующее действие незаряженных и заряженных полимеров. При этом уменьшается доза реагента, ускоряется процесс агрегации, расширяется зона флокуляции.

Однако это утверждение не всегда подтверждается при использовании катионных флокулянтов. В концентрированных растворах электролитов вследствие снижения степени диссоциации ионогенных групп флокулянт ведет себя как неионный полимер и его флокулирующая активность уменьшается.

Концентрация дисперсной фазы оказывает влияние на дозу флокулянта и остаточное содержание загрязнений в очищаемой воде. В разбавленных дисперсиях между концентрацией твердой фазы и оптимальной дозой существует прямо пропорциональная зависимость. В концентрированных суспензиях доза флокулянта как правило уменьшается с увеличением концентрации твердой фазы.

Условия внесения полимера оказывают влияние на его флокулирующее действие. Дробное введение флокулянта в одних случаях может повышать эффект очистки воды, а в других снижать или не влиять на процесс. Более стабильные результаты достигнуты при введении оптимальной дозы флокулянта в половину объема золя и добавлением полученного раствора к оставшемуся золю.

Концентрация вводимого раствора флокулянта не оказывает существенного влияния на эффективность очистки воды при одной и той же дозе. Обращается внимание, что все-таки следует избегать использования высококонцентрированных растворов полимеров, так как в них могут образовываться агрегаты макромолекул, что не способствует флокуляции дисперсий, хотя при использовании низкомолекулярных полиэлектролитов типа ВПК 402 имеется положительный опыт дозирования в обрабатываемую воду товарных 25-40% продуктов без их первоначального разбавления [19].

Условия смешения и флокуляции (продолжительность и интенсивность) определяют эффективность использования водорастворимых полимеров. При высокой интенсивности перемешивания увеличивается скорость разрушения образовавшихся агрегатов, и эффективность очистки воды уменьшается.

В частности, показано, что создание оптимальных условий для смешения и формирования хлопьев при очистке природных вод позволяет повысить эффект очистки на 70% [20].

В случае использования флокулянтов совместно с коагулянтами на эффективность флокуляции оказывает влияние интервал времени между подачей коагулянта и флокулянта, который обычно составляет 30-120 секунд, и зависит от цветности исходной воды. Например, при очистке высокоцветных вод (120-125 град) и низких температурах рекомендуется подавать флокулянт полиакриламид в дозе 0,2-0,4 мг/л через 2 мин после подачи коагулянта сернокислого алюминия дозой 5-6 мг/л по оксиду алюминия [21]. С другой стороны установлено, что при низкой цветности очищаемой воды и небольших дозах флокулянта изменение продолжительности интервала между обработкой воды коагулянтом и флокулянтом от 30 до 120 секунд практически не влияет на эффект очистки воды [22]. Эксперименты, проведенные по контактной коагуляции Днепровской воды сернокислым алюминием совместно с анионным или катионным флокулянтом, показали, что при относительно высоких дозах анионного флокулянта (0,3 мг/л) цветность воды снижается с

увеличением временного интервала между обработкой коагулянтом и флокулянтом. Однако при малой дозе флокулянта (0,02 мг/л), которая являлась оптимальной, в этом промежутке времени между введением коагулянта и флокулянта цветность очищенной воды не меняется.

По данным Вейцера Ю. И. и ряда других авторов [2, 5, 12] на эффективность очистки воды флокулянтами влияют природа, заряд, концентрация, размер частиц дисперсной фазы, условия формирования хлопьев и метод осветления: фильтрование, отстаивание, флотация.

Доза флокулянта, определяющая эффективность флокуляции, зависит от химической природы флокулянта, молекулярной массы реагента, концентрации твердой фазы, ионной силы раствора [10-13]. По мнению Барана А. А. [12] целесообразно рассматривать зависимость оптимальной дозы флокулянта от совокупности факторов, а не от каждого из перечисленных параметров по отдельности. В тоже время показано, что с увеличением молекулярной массы полимера или содержания низкомолекулярного электролита доза флокулянта уменьшается. Передозирование флокулянта приводит к ухудшению эффективности очистки сточных вод. Вейцер Ю. И. [5] на примере флокуляции глинистых частиц показал, что оптимальная доза полимера увеличивается с ростом обменной емкости глинистых частиц, молекулярной массы флокулянта и не зависит от количества добавляемого низкомолекулярного электролита.

1.2.2. Синтетические флокулянты в процессах очистки природных вод

Самой изученной областью применения синтетических флокулянтов является обработка природных вод. Применению флокулянтов для очистки питьевой воды и механизму их действия посвящено большое число исследований как в нашей стране, так и за рубежом, которые нашли отражение в обзорах, монографиях и журнальных публикациях [1-3, 5, 20-29].

Особенностью природных вод является одновременное присутствие минеральных и органических примесей естественного происхождения, которые находятся в грубодисперсном, коллоидном и растворенном состоянии. Минеральная взвесь представлена в основном монтморилонитовыми и каолинитовыми глинистыми частицами с размером до 100 мкм, которые обладают сорбционными и амфотерными ионообменными свойствами. Они могут сорбировать ионы металлов, органические ионы. Заряд глинистых частиц отрицательный и колеблется в пределах от 5 до 40 мВ.

К органическим примесям естественного происхождения относятся высокомолекулярные органические вещества (высшие полисахариды, белки, гуминовые вещества, фульвокислоты). Гуминовые вещества, определяют цветность воды и представлены кислотами и их солями, основная масса которых находится в растворенном состоянии, и небольшая часть – в коллоидном. Коллоидные окрашенные вещества имеют размер частиц 0,5-1 мкм, несут отрицательный заряд, который достигает максимума при pH около 8. Гуминовые кислоты представляют собой высокомолекулярные вещества, в молекулах которых есть ароматические кольца, карбоксильные и

фенольные группы. Молекулярный вес колеблется от 300 до нескольких тысяч. Окрашенные фульвокислоты (креновые и апокреновые) могут находиться в воде в растворенном и коллоидном состоянии.

Особенности состава природных вод определяют и технологию очистки воды, главным элементом которой являются коагуляция солями алюминия или железа. Интенсификация процесса коагуляции природных вод высокомолекулярными флокулянтами применяется на водопроводных станциях с 60-х годов. Традиционным реагентом для этих целей являлся неионный полиакриламид (ПАА) и активная кремниевая кислота. Данные флокулянты используются для очистки высокомутных, цветных и других природных вод на разных стадиях технологического процесса (фильтрование, осветление во взвешенном слое, отстаивание). Применение ПАА позволяет регулировать процесс очистки воды в неблагоприятные периоды года (паводки, дожди, низкие температуры обрабатываемой воды). Использование ПАА дает возможность уменьшить расход коагулянта и снизить затраты на реагенты на 30%. Стоимость обработки с ПАА в 1,5 раза ниже, чем без него, при одинаковом эффекте очистки. Опыт использования ПАА на водопроводных станциях подтверждает его высокую эффективность [4, 5]. Применение ПАА на Куринском водопроводе (р. Кура) с подачей его перед осветлителем со взвешенным слоем позволил увеличить скорость восходящего потока с 0,5-0,7 до 0,9-1,2 мм/с. Содержание взвешенных веществ в осветленной воде уменьшилось с 9-14 до 3-5 мг/л. Ввод ПАА перед горизонтальными отстойниками на Ленинградской Южной водопроводной станции сопровождается уменьшением содержания взвешенных веществ в отстаиваемой воде с 25-30 до 15-20 мг/л с одновременным увеличением производительности станции в 4 раза.

Опыт эксплуатации одной из водопроводных станций в США показал, что использование неионных флокулянтов перед фильтрами позволяет повысить качество фильтрата при скорости фильтрования 12 м/ч [4].

Для очистки высокоцветных вод городов и поселков республики Саха, цветность которых составляла 300-400 град, рекомендуется схема, включающая комбинированную обработку воды содой (10 мг/л), сернокислым алюминием (5-6 мг/л по Al_2O_3) и полиакриламидом (0,2 мг/л) и двухступенчатое фильтрование воды сначала на контактном фильтре, затем на песчаном фильтре. Качество очищенной воды соответствует предъявляемым требованиям [21].

Однако применение полиакриламида, который производился в виде гелеобразного 7-8% продукта, отличается трудоемкостью, неблагоприятными условиями труда, большими расходами товарного продукта. Активная кремниевая кислота, получаемая непосредственно на очистных станциях в виде разбавленных 2% растворов, обладала нестабильными свойствами, что приводило к снижению эффективности ее использования.

В последние годы происходит бурный рост исследований по выбору и внедрению на водопроводных станциях более эффективных по сравнению с ПАА высокомолекулярных флокулянтов [20, 22-27]. Испытания, проведенные

на ряде водопроводов г. Санкт-Петербурга, Екатеринбурга, Москвы, показали высокую эффективность высокомолекулярных неионных, анионных и катионных флокулянтов разной степени основности типа Праестол, Магнафлок, Суперфлок в сочетании с минеральными коагулянтами. По данным МП «Водоканал» г. Екатеринбурга более эффективным оказался среднеосновный катионный флокулянт Праестол 650, особенно в весенне-летний период. На Московском водопроводе в настоящее время также используется флокулянт Праестол 650 совместно с полиоксихлоридом алюминия. Для очистки воды на Рублевской водопроводной станции (москворецкий источник) был выбран анионный слабоосновный флокулянт ASP 25 фирмы «ДЕГРЕМОН», который применяется совместно с сернокислым алюминием. При очистке воды р. Невы положительный эффект получен при применении неионных (Магнафлок LT 20), слабоанионных (Суперфлок А 100 и А 120, Магнафлок LT 26, LT 270) и среднеанионных (Магнафлок LT 26) флокулянтов в дозах 0,05-0,1 мг/л.

Для очистки природных вод эффективным является самостоятельное или совместное с коагулянтом использование низкомолекулярных сильнозаряженных катионных полиэлектролитов. Подтверждением является положительный опыт их использования для очистки природных вод [19, 22, 28] на водопроводах г. Ростов-на-Дону, Омска, Санкт-Петербурга. Применение органического флокулянта ВПК 402 на водопроводе г. Ростов-на-Дону позволило обеспечить более глубокий и устойчивый эффект осветления воды в отстойниках и на скорых фильтрах. В г. Омске на сооружениях Ленинской водопроводной станции проектной мощностью 610 тыс. м³/сут. внедрение в 1997 году флокулянта ВПК 402 позволило стабилизировать эффект очистки воды и существенно облегчить условия эксплуатации реагентного хозяйства, практически полностью заменив сернокислый алюминий.

Для очистки невиской воды на контактных осветлителях наиболее эффективным оказалось совместное применение дефицитных доз алюминиевых коагулянтов (3-4 мг/л по Al₂O₃) и катионных органических полиэлектролитов ВПК 402, Магнафлок LT 31, Балтфлок 28 РЗ и др. в дозах 0,5-1,5 мг/л. В результате доза коагулянта снизилась в 2 раза, цветность воды уменьшилась с 31,9 до 7-9,2 мг/л, окисляемость - с 8,3-9 до 4-4,5 мг/л.

Заслуживает внимания применение отечественных катионных органических полиэлектролитов на основе полигексаметиленгуанидина [23, 30], обладающих флокулирующей и обеззараживающей способностью, что позволяет исключить стадию хлорирования воды в процессах водоподготовки.

Представляет интерес применение комбинированных реагентов, проявляющих свойства коагулянта и флокулянта [31]. К ним относятся производимые на основе нефелинов отечественные смешанные алюмокремниевые коагулянты АКФК и РНК, которые обладают высокими флокулирующими свойствами.

1.2.3. Синтетические флокулянты в процессах очистки сточных вод

Практическим вопросам повышения эффективности очистки промышленных сточных вод от высокодисперсных загрязнений с применением флокулянтов посвящено достаточно большое количество работ, рассмотрение которых проведено в ряде монографий и обзоров [1, 2, 4-7, 32]. В связи с этим в данном разделе представлен только краткий анализ тенденций, направлений и содержания исследований в этой области, необходимый для объективной оценки состояния проблемы флокуляционной очистки сточных вод.

Производственные и поверхностные сточные воды промышленных предприятий в отличие от природных вод, основными загрязнителями которых являются минеральные и органические вещества природного происхождения, характеризуются многообразием загрязняющих веществ, которые различаются по видам, свойствам, концентрации, агрегатному состоянию [33-34].

Большинство органических и минеральных примесей, вид которых зависит от типа промышленного предприятия, характера технологического процесса и других факторов, находятся в сточной воде в нерастворенном взвешенном состоянии. В зависимости от вида, концентрации и дисперсности взвешенных загрязнений для их удаления обычно применяются различные механические методы очистки (отстаивание, флотация, фильтрование) без применения и с применением неорганических коагулянтов и флокулянтов.

Применение флокулянтов на разных стадиях очистки и доочистки сточных позволяет повысить качество очищенной воды и увеличить пропускную способность очистных сооружений, стабилизировать их работу при колебаниях расхода и температуры воды, концентрации загрязнений, уменьшить нагрузку на аэротенки [4-7, 32, 35-43].

Применение катионных флокулянтов на стадии механической очистки при осветлении воды в отстойниках и флотаторах позволяет увеличить эффект осветления до 83-97%. Флокулянты совместно с коагулянтами позволяют уменьшить нагрузку на аэротенки на 40%, причем качество биохимически очищенных сточных вод улучшается на 30-40%.

Интенсификации технологии физико-химической очистки промышленных сточных вод с применением флокулянтов позволяет снизить дозу минерального коагулянта в 1,5-2 раза, увеличить эффект осветления воды, снизить содержание растворенных органических веществ.

Доочистка сточных вод фильтрованием через зернистые фильтры с применением органических флокулянтов совместно с неорганическими коагулянтами дает возможность уменьшить содержание взвешенных веществ в очищенной воде до 1-2 мг/л, практически полностью удалить фосфаты, обеспечить уменьшение величины ХПК на 30% и использовать очищенные воды в оборотных системах технического водоснабжения.

Так же как при очистке природных вод, для флокуляции производственных сточных вод широкое распространение получил ПАА [4-7, 35-39]. Применение ПАА совместно с сульфатом алюминия эффективно при очистке сточных вод нефтеперерабатывающих, лакокрасочных заводов,

картонного и сульфатно-целлюлозного производства методами отстаивания, фильтрования и флотации. При этом показано, что доза и эффект очистки зависят от качества обрабатываемой воды, молекулярной массы и степени гидролиза флокулянта. Оптимальная доза ПАА составляет 0,5-2 мг/л. Наилучшее флокулирующее действие оказывает ПАА с молекулярной массой не менее 4 млн., содержащий не более 10% карбоксильных групп.

В ряде работ [4, 41-44] показана возможность применения для очистки промышленных сточных вод совместно с минеральным коагулянтом как анионных, так и катионных флокулянтов. Степень очистки от взвешенных веществ составляет 92-97%, величина ХПК снижается на 30-89%. Например, использование коагулянта АВР дозой 2,5-9 мг/л (по оксиду металла) совместно с анионным флокулянтом А 321 дозой 0,5 мг/л фирмы Кемира для очистки сточных вод Омского НПЗ отстаиванием позволило увеличить степень удаления нефтепродуктов на 20%. Величина ХПК уменьшилась на 10%. Одновременно стабилизировалось качество очищенной сточной воды, поступающей на сооружения биологической очистки, увеличился эффект очистки в аэротенках на 25-30% (по БПК).

Очистка сточных вод шерстомойных фабрик с применением сульфата алюминия совместно с катионным флокулянтом К 550СМ позволила снизить содержание взвешенных веществ в очищенной воде по сравнению с сульфатом алюминия в 2 раза (с 540 до 250 мг/л) при уменьшении величины ХПК очищенной воды с 2300 до 1200 мг/л.

Утверждается также, что для очистки сточных вод текстильной и кожевенной промышленности флокулянты могут применяться только с добавлением минеральных коагулянтов. Расход флокулянта зависит от качества сточной воды и составляет 0,1-8 мг/л при дозе коагулянта 300-680 мг/л. Причем большинство флокулянтов, выпускаемых в США, Японии, Западной Европе, весьма эффективны для ускорения процесса осаждения хлопьев, увеличения степени очистки и уменьшения объема осадка. Обработка сточных вод флокулянтами типа Макрофлок (Болгария) в дозах 0,3-0,8 мг/л приводит к дополнительному снижению в процессе 5-30 минутного отстаивания взвешенных веществ на 55-83%, ХПК – на 37-84% по сравнению с результатами, полученными при обработке минеральными коагулянтами [4].

Для очистки сточных вод со сверхординарными свойствами (многокомпонентность, высокая концентрация загрязнений, в том числе ПАВ, повышенная агрегативная устойчивость) применяются многокомпонентные флокулирующие составы, которые по сравнению с использованием коагулянта в сочетании с флокулянтом обладают значительно более высокими флокулирующими свойствами и позволяют получить дополнительный технологический эффект [7, 44-46].

Анионные и неионные флокулянты нашли применение в качестве самостоятельных реагентов при осветлении слабо концентрированных суспензий, содержащих угольную мелочь, алюмосиликаты, желтый железистый пигмент, гидроксиды металлов [47-49]. Флокулянт К-4 (доза 15 мг/л) является более эффективным, чем ПАА при очистке сточных вод от

железоокисного пигмента, и менее эффективным при флокуляции суспензий гидроксидов других металлов. Полиоксизтилен эффективен при осветлении шламовых вод рудных и углеобогажительных фабрик, флотации алюмосиликатной суспензии. При очистке шахтных вод доза анионного флокулянта Боцефлок А-31 (0,1 мг/л) на порядок ниже доз полиакриламида (1 мг/л) с более низкой молекулярной массой.

Катионные флокулянты ВПК 101, ВПК 402, полиэтиленимин, полиамины, эффективны при самостоятельном применении для очистки городских сточных вод, промышленных сточных вод нефтеперерабатывающей, целлюлозно-бумажной, угольной промышленности от нефтепродуктов, глинистых и других минеральных веществ [36, 39, 50-58]. При этом отмечается, что эффективность очистки органическими полиэлектролитами повышается в схемах с камерами смешения и хлопьеобразования.

Например, применение флокулянта ВПК 101 позволяет снизить содержание взвешенных веществ в сточных водах завода по производству электротехнического фарфора с 3000 мг/л до 60 мг/л, получить осадок с влажностью 88-90%. Доза флокулянта составляла 4 мг/л и оставалась постоянной при изменении концентрации взвешенных веществ в сточной воде в пределах от 1500 до 8000 мг/л [39].

Катионный флокулянт полиэтиленимин (ПЭИ) для очистки городских сточных вод от поверхностно-активных веществ, нефтепродуктов, солей тяжелых металлов обладает большей эффективностью по сравнению с хлорным железом, применяемым совместно с полиакриламидом, которые лучше использовать для удаления соединений фосфора (88-96%), растворенных органических соединений, оцениваемых по величине ХПК (79-80%) и БПК (93-95%) [36].

Исследования по увеличению степени очистки городских сточных вод в первичном отстойнике с применением катионных флокулянтов были проведены ЗАО «Водоканал-Барнаул» [42]. Была изучена эффективность применения катионных флокулянтов разных фирм как самостоятельно, так и совместно с коагулянтом – сернокислым алюминием, для увеличения эффекта очистки городских сточных вод от взвешенных веществ, нефтепродуктов и фосфатов. Были испытаны флокулянты Флокатор (Ф 109, Ф 200), Суперфлок (С 446), Феннопол (К 504, К 508, А 321 Е), ВПК 402. В результате было показано, что только флокулянты К 504 и К 508 при самостоятельном использовании обеспечивают высокий эффект очистки одновременно по взвешенным веществам (95%) и нефтепродуктам (80%). Эффект удаления фосфатов при этом составлял не более 30% при использовании флокулянта К 508. При использовании флокулянтов совместно с сернокислым алюминием была достигнута более высокая эффективность очистки по всем трем показателям с теми же флокулянтами – К 504 и К 508.

Применение катионных флокулянтов вместо сернокислого алюминия позволяет интенсифицировать процесс флотационной очистки сточных вод нефтеперерабатывающих заводов.

По заключению Галеева Р. Г. с соавторами [52] для очистки сточных вод НПЗ наиболее перспективным является катионный полиэлектролит ВПК 402 в дозах 3,0-3,5 мг/л. Эффективность очистки воды от нефтепродуктов составляла 91%, от взвешенных веществ – 82%. Остаточное содержание нефтепродуктов в очищенной сточной воде колебалось от 7,5 до 13,6 мг/л, взвешенных веществ – от 10 до 15 мг/л.

Однако в исследованиях, проведенных с участием автора, показано, что сточные воды нефтеперерабатывающих заводов, нефтебаз наиболее эффективно очищаются с использованием высокомолекулярных флокулянтов типа Праестол [32, 53-54].

Интересным примером использования высокомолекулярных флокулянтов фирмы Налко является разработанная фирмой Лурги схема очистки нефтесодержащих сточных вод, которая включает импеллерную флотацию, фильтрование на двухслойных фильтрах с подачей флокулянта перед флотатором, а коагулянта с анионным флокулянтом перед фильтрами. Такая технология обеспечивает снижение содержания нефтепродуктов с 20 до 2 мг/л [53].

Помимо извлечения дисперсных загрязнений из сточных вод флокулянты используются для выделения растворимых примесей, которые могут вступать в химическое взаимодействие с флокулянтами: красителей, белков, аминокислот, ионов тяжелых металлов, поверхностно-активных веществ [55-63]. На практике эффект осаждения растворимых органических загрязнений проявляется как сопутствующий эффект при использовании флокулянтов по основному назначению – укрупнению взвешенных примесей сточных вод.

Так при флокуляции дисперсий полимеров, стабилизированных ПАВ, катионными полиэлектролитами, обнаружено, что максимальное флокулирующее действие полиэлектролитов проявляется при образовании в системе водорастворимых ассоциатов ПЭ-ПАВ, что приводит к потере агрегативной устойчивости и флокуляции дисперсий [56].

Эффективная очистка сточной воды от ПАВ фильтрованием через микрофильтрационные мембраны с диаметром пор 0,1-0,3 мкм достигается только после предварительной флокуляции воды катионным флокулянтом с молекулярной массой 2-4,5 млн., который добавляют в количестве 0,1-0,02 мг/мг ПАВ [57].

Для агрегирования и осаждения белков из сыворотки, из сточных вод производства клейковины и др. предлагается использовать флокулянты разных видов: анионные, неионные, катионные. Отмечается, что эффективность очистки зависит от ионного характера флокулянта, химического строения, величины pH и ионной силы раствора. В частности на примере использования поливинилпиридиниевых солей показано, что для осаждения белков наиболее пригодны линейные синтетические полиэлектролиты невысокой степени полимеризации [58-59].

Стериной Р. М. [60] было показано, что катионные низкомолекулярные полиэлектролиты типа ВА-2 (ВПК 101) взаимодействуют с полимерными

гуминовыми кислотами с образованием нерастворимых диссоциированных поликомплексов. Химическое взаимодействие гуминовых кислот и ВА-2 является причиной того, что оптимальная доза флокулянта пропорциональна концентрации гуминовых кислот и зависит от pH воды, обменной емкости флокулянтов и гумусовых кислот. Реакция происходит между карбоксильными и фенольными группами гуминовых кислот и аминогруппами флокулянта и оптимальная доза полиэлектролита определяется количеством ионогенных групп (обменной емкостью) полиэлектролита и гуминовых кислот. Аналогичный эффект был получен при использовании в качестве флокулянтов полимерных четвертичных пиридиниевых солей [4], которые также эффективны для извлечения из воды гуминовых и фульвокислот. Было показано, что при взаимодействии гуминовых кислот с флокулянтами образуются хлопья, хорошо задерживаемые бумажным фильтром.

Флокулянт ППС был использован для обесцвечивания сточных вод сульфат-целлюлозного производства, цветность которых обусловлена присутствием растворенных производных лигнина [61]. Показано, что образующиеся нерастворимые поликомплексы имеют молекулярную массу порядка $(1-2,5)10^5$ и образуются в результате взаимодействия между положительно заряженными группами поликатиона и ионизированными карбоксильными и фенольными OH-группами лигнина.

Сточные воды красильных производств, содержащие кислотные красители, также очищаются катионными флокулянтами. Степень очистки определяется молекулярной массой флокулянта. Применение катионного флокулянта на основе винилпиридиниевых солей с характеристической емкостью, равной и более 4,0 дл/г, практически полностью осаждает красители из водных растворов. Доза флокулянта составляет 4-12 мг/л при содержании красителя в воде 5-200 мг/л [62]. Анионные высокомолекулярные флокулянты обладают способностью осаждать соли многовалентных металлов. Растворимость полученных соединений уменьшается с увеличением молекулярной массы флокулянта и содержанием ионогенных групп. Этим обусловлен в частности высокий эффект очистки природных вод от ионов тяжелых металлов с применением гуанидиновых полиэлектролитов [23]. Катионные полиэлектролиты эффективны для выделения из сточных вод хлоркомплексов металлов платиновой группы. Установлено, что при массовом соотношении ПЭ:Ме, равном 1:1, степень извлечения металлов составляет 70-90%. При четырехкратном избытке полиэлектролита происходит практически полное количественное извлечение металлов (до 95-100%) из кислых и нейтральных сред [63].

Анализ имеющихся публикаций по флокуляционной очистке природных и сточных вод позволяет сделать следующие выводы:

Для очистки природных вод наибольшее распространение получила флокуляция с применением неорганических коагулянтов совместно с флокулянтами.

Для очистки сточных вод применяются флокулянты как самостоятельно, так и совместно с коагулянтами. При этом наблюдается тенденция к переходу от технологии двухступенчатой очистки воды сначала коагулянтом, а затем флокулянтом, к одноступенчатой – с использованием только флокулянта или смешанных флокулирующих составов.

Большинство исследований проведено на реальных природных и сточных водах и посвящены вопросам сравнения эффективности применяемых реагентов и новых флокулянтов для очистки воды конкретного объекта. При выборе флокулянтов для испытаний в большинстве случаев господствует эмпирический подход.

1.2.4. Контроль процесса флокуляционной очистки воды

Контроль процесса очистки воды с применением флокулянтов включает аналитический и технологический контроль.

Аналитический контроль качества воды при очистке воды флокулянтами, должен включать показатели, характеризующие загрязненность воды не только имеющимися в ней примесями, но и вторичными загрязнениями, которые вносит применяемый реагент. При использовании флокулянтов в соответствии с традиционной методологией в очищенной воде определяется остаточная концентрация флокулянтов, которая не должна превышать их ПДК. Однако при использовании оптимальных доз флокулянтов для очистки воды их остаточное содержание заведомо ниже ПДК. Поэтому аналитический контроль должен включать показатели, характеризующие загрязненность воды не только полимером, но и примесями, которые могут поступать в воду в процессе применения флокулянта. К ним относятся главным образом мономеры, на основе которых получены те или иные флокулянты. В частности, в полиакриламидных флокулянтах присутствует акриламид, в полиаминах – эпихлоргидрин. Проблема контроля состоит в отсутствии доступных аналитических методов, позволяющих достоверно определять содержание мономеров и полимеров на уровнях, реально присутствующих в воде после применения синтетических полиэлектролитов. В этой связи актуальным является использование высококачественных флокулянтов, отвечающих критериям и требованиям экологически безопасных продуктов [64], а также наличие надежной технологической системы контроля и управления флокуляционным процессом очистки сточных вод.

Система технологического контроля процессов очистки воды с применением флокулянтов должна, прежде всего, обеспечить оптимальный расход флокулянта, при котором достигается максимальная эффективность, экологическая безопасность и экономичность процесса [65-69]. Передозирование флокулянта ведет не только к уменьшению эффективности очистки воды, но и к увеличению затрат на реагенты.

Контроль за процессом очистки обычно осуществляется по общим показателям качества воды до и после очистки: мутность, содержание взвешенных веществ, нефтепродуктов и т. д. Предлагают вести контроль по величине электрокинетического потенциала (ЭКП) частиц, численной

концентрации загрязнений, мутности, оптической плотности. В работе [65] показано, что контроль по численной концентрации частиц дает более точные результаты, чем по мутности очищенной воды особенно при очень низких значениях мутности.

Поскольку доза флокулянта зависит от содержания взвешенных веществ в исходной сточной воде, одним из способов контроля дозы флокулянта может быть контроль по качеству и расходу поступающей воды. Однако этот способ иногда не обеспечивает надежных результатов. Не всегда соблюдается пропорциональное возрастание дозы от концентрации загрязнений. Для автоматизации процесса требуется предварительное длительное сопоставление выбранного показателя и применяемых доз с качеством воды. Поэтому этот способ не рекомендуется для широкого использования [66].

Контроль по качеству очищенной воды также имеет недостаток, заключающийся в длительности периода (несколько часов) между введением реагента и эффектом очистки. Метод может быть применен для сточных вод со сравнительно стабильным составом воды.

Третий способ основан на измерении показателей сфлокулированной взвеси перед ее отделением различными методами, например, определяют крупность образующихся хлопьев по измерению колебаний интенсивности света, прошедшего через кювету с коагулированной водой. Мерой эффективности является отклонение интенсивности от среднего значения. Максимальному отклонению интенсивности и оптимальной дозе коагулянта соответствуют наиболее крупные хлопья. Такой метод используется с успехом в Англии на 5 очистных станциях [66].

К контролю флокуляционного процесса по величине ЭКП относятся по-разному. Одни авторы [66, 67] считают нецелесообразным использование величины ЭКП для контроля дозы флокулянта, так как не обнаружено соответствие между ЭКП загрязнений исходной воды и дозой флокулянта, другие применяют этот метод [47, 68-71]. Например, показано [68], что дестабилизация дисперсной системы происходит при ЭКП от -10 до -3 мВ, в то время как эффективная флокуляция – при ЭКП от -3 до +5 мВ. Путем регистрации и регулирования этого параметра удается точно контролировать процесс. При использовании неорганических коагулянтов получены эмпирические математические зависимости дозы коагулянта от величины ЭКП, которые могут быть использованы для определения, контроля и регулирования дозы конкретного вида очищаемой воды.

По величине ЭКП корректируют дозы неорганического коагулянта в зависимости от поставленной задачи: удаления цветности и мутности. Утверждается, что для удаления цветности доза коагулянта соответствует величине ЭКП > 0, в то время как для удаления мутности – ЭКП < 0 [26].

При очистке воды с применением органических флокулянтов измерение ЭКП частиц загрязнений до и после флокуляции также позволяет контролировать процесс [70-74]. В большинстве случаев увеличение дозы флокулянта сопровождается постепенным снижением ЭКП до нуля, и затем знак заряда частиц изменяется на противоположный. Электрокинетический

потенциал частиц, соответствующий оптимальной дозе флокулянта, не является постоянной величиной и колеблется от -30 до 14 мВ в зависимости от характера присутствующих в обрабатываемой воде примесей. Например, при очистке воды озера Мичиган оптимальной дозе катионного флокулянта соответствует ЭКП + (12-14) мВ [70]. При очистке сточных вод производства фруктовых соков (оптимальная доза флокулянта 20 мг/л) ЭКП частиц равен -30 мВ, а при обработке сточных вод от разбивки яиц (оптимальная доза флокулянта 50 мг/л) ЭКП равен -5 мВ [73].

О влиянии природы флокулянта на изменение величины ЭКП частиц загрязнений литературные сведения неоднозначны. В ряде работ [70, 71] показано, что природа флокулянта не влияет на оптимальное значение ЭКП дисперсной фазы, при котором наблюдается максимальный эффект очистки. В то же время установлено [71], что при обезвоживании осадка с применением флокулянтов Зетаг 32 и Зетаг 92, последние различаются как по эффективности, так и по степени их влияния на ЭКП частиц дисперсной фазы. Так оптимальная доза менее эффективного флокулянта Зетаг 92 снижает ЭКП частиц только на 7%.

В заключении следует отметить, что все рассмотренные методы контроля позволяют экономить флокулянт и соответственно сокращать эксплуатационные затраты. Так при автоматическом контроле дозы реагентов по расходу воды среднегодовая экономия реагентов на водоочистных сооружениях Нижневартовска составила 50 т коагулянта и 10 т флокулянта [75]. При регулировании расхода по мутности исходной воды расход флокулянта может сократиться на 44% [76], по величине электрокинетического потенциала – до 40% [77].

1.3. Технологические и экономические проблемы флокуляционной очистки воды

Краткий обзор эффективности и сферы применения флокуляционного метода, представленный в разделах 1.1-1.2, показывает возможность решения значительной доли проблем очистки сточных вод с применением флокулянтов. Однако эта возможность не реализуется в полной мере из-за имеющихся технологических и экономических трудностей.

К основным технологическим проблемам флокуляционной очистки производственных сточных вод относится необходимость выбора наиболее эффективного флокулянта и создание оптимального технологического режима его использования.

Накопленный экспериментальный материал по закономерностям флокуляции модельных коллоидных систем облегчает изучение процесса, но может привести к серьезным просчетам при выборе флокулянта для очистки реальных сточных вод, что обусловлено многокомпонентностью и многоплановостью сточных вод с одной стороны, и разнообразием ассортимента флокулянтов и их характеристик с другой.

Недостаточная изученность влияния различных факторов на выбор флокулянта и параметры флокуляционной очистки реальных сточных вод, отсутствие приоритетных критериев и методологии выбора эффективного флокулянта создает трудности при оптимизации процесса, требует проведения длительных и трудоемких исследований с использованием значительного числа образцов флокулянтов, которые не всегда могут привести к оптимальному техническому решению.

Проблема создания оптимального режима для эффективного использования флокулянтов обусловлена также неподготовленностью очистных сооружений, которые рассчитаны на использование традиционных неорганических коагулянтов. Новые синтетические флокулянты имеют существенно иные физические и флокулирующие свойства, что требует использования специального оборудования для растворения флокулянтов, создания оптимальных режимов смешения, хлопьеобразования. Решение данной проблемы возможно путем модернизации существующего очистного оборудования, которое, как правило, не требует больших капитальных затрат. Доказательством этого является внедрение при участии автора флокуляционной технологии очистки сточных вод нефтеперерабатывающего завода с применением порошкового флокулянта Праестол 852 вместо применяемого ранее сернокислого алюминия (см. главу 7). Для этого потребовалась небольшое переоборудование реагентного хозяйства, которые были осуществлены силами предприятия.

Экономические проблемы, от которых зависит в значительной степени внедрение флокуляционных технологий в практику очистки сточных вод, обусловлены высокой стоимостью флокулянтов по сравнению с минеральными коагулянтами. Однако учитывая, что дозы флокулянтов в 30-50 раз ниже доз минеральных коагулянтов, экономические преимущества флокуляционного метода очевидны даже при сопоставлении затрат на реагенты (см. главу 7). Технико-экономические преимущества применения флокулянтов вместо коагулянтов возрастут в несколько раз и не будут вызывать сомнений, если оценить все технико-экономические показатели, включая расходы на приобретение и доставку коагулянтов и флокулянтов, их коррозионную активность, количественные и качественные характеристики образующегося осадка и затраты на его обезвоживание, повышение эффективности последующих ступеней очистки сточной воды.

Экологическая безопасность применения флокулянтов, оцениваемая по увеличению степени очистки, сокращению количества вторичных загрязнений, поступающих с реагентами в очищенные сточные воды, и объемам образующихся отходов, также может служить наглядным подтверждением преимуществ флокуляционных технологий.

ГЛАВА 2.

Характеристики Синтетических флокулянтов и физико-химические свойства их водных растворов

Увеличение объема внедрения и совершенствование существующих технологий очистки воды с применением коагулянтов и флокулянтов возможно при наличии широкого ассортимента реагентов и высокого их качества. В Советском Союзе производилось ограниченное количество флокулянтов, основным из которых был гелеобразный полиакриламид. Развитие рыночных отношений после распада Советского Союза изменило структуру производства и потребления реагентов. Появилось множество крупных и мелких фирм, производящих органические флокулянты. Было налажено крупнотоннажное промышленное производство катионного флокулянта ВПК 402 в ЗАО «Каустик» (г. Стерлитамак). На базе ранее проведенных исследований ГУП «Саратовский НИИ Полимеров» и ООО «Гель-Сервис» производят гранулированные высокомолекулярные флокулянты серии АК 636 на основе акриламида, обладающие высокими товарными и эксплуатационными характеристиками. Каменский Химический комбинат (г. Каменск-Шахтинский Ростовской области) освоил производство органических катионных и анионных полиакриламидов серии АК 636P марок: К 110С, К 120С, К 550С, А 230. В г. Волжском Волгоградской области предприятие МП «Флокатор» до 2000 года производило катионный гелеобразный флокулянт «Флокатор». В настоящее время такого же типа флокулянт марки КФ-91 производит ООО «КФ-ИПХ».

Фирмой ЗАО «MSP» (совместная фирма МПП «Мосводоканал», Штокхаузен ГмбХ и ГУП «Кировский завод» г. Пермь) в 1998 году в России создано производство гранулированных флокулянтов серии Праестол на основе сополимеров акриламида, которые применяются для очистки разных типов природных и сточных вод, обработки осадка при его обезвоживании.

Многие из перечисленных и вновь создаваемых предприятий осваивают выпуск новых видов флокулянтов, таких как Каустамин 15 (ЗАО «Каустик»), КФ-99 и КФ-99М (ООО «КФ-ИПХ»), Фосфопаг (Фогуцид), Биопаг (Полисепт, Метацид), АКФК, смешанные многокомпонентные флокулянты [3,7].

Однако в настоящее время из-за недостаточного объема производства отечественных флокулянтов, серьезную конкуренцию отечественным производителям составляют многочисленные зарубежные фирмы, которые предлагают широкий ассортимент современных органических флокулянтов. Поэтому многие предприятия используют импортные флокулянты. При общей потребности РФ в полимерных флокулянтах более 130 тысяч тонн в год для различных отраслей промышленности и обезвоживания осадков, затраты РФ на приобретение импортной продукции составляют сотни миллионов долларов в год [78].

Большинство синтетических флокулянтов выпускают в продажу под торговыми фирменными названиями, которые защищены патентами. Поэтому

часто одинаковые по химическому строению флокулянты разных фирм имеют различную маркировку.

Так, флокулянты на основе эпихлоргидрина и диметиламина под разными торговыми названиями производят более 60 компаний мира, в частности, SNF Floerger (серия FLOQUAT FL 28), Cytec Industries B.V (серия Суперфлок), NALCO (серия Налколайт), ЗАО «Каустик» – Каустамин-15.

Флокулянты на основе диаллилдиметиламмоний хлорида под различными торговыми марками выпускают более 260 компаний, в том числе SNF Floerger (серия FLOQUAT FL 45), Cytec Industries B.V (Суперфлок С 591, 592, 597), NALCO (Налколайт 8102, 8103), ЗАО «Каустик»–ВПК 402, Stockhausen (Праестол 186-189).

Однако в большинстве случаев химический состав торговых марок флокулянтов не раскрывается. В таблице 2.1 приведены торговые марки синтетических флокулянтов и основные фирмы производители, работающие на Российском рынке.

2.1. Номенклатура и характеристики синтетических флокулянтов

Для ориентации в многообразии марок флокулянтов и облегчения их выбора в данном разделе систематизированы и обобщены данные по видам и свойствам органических флокулянтов, представленные в информационных материалах фирм-производителей флокулянтов и литературных источниках [4, 45-46, 79-87].

2.1.1. Виды реагентов

Все реагенты, применяемые в технологии флокуляционной очистки воды, принято разделять на коагулянты и флокулянты [2].

К коагулянтам относят низкомолекулярные неорганические электролиты (соли алюминия или железа), способные нейтрализовать заряд взвешенных частиц, в результате чего происходит агрегация (укрупнение) частиц.

В последние годы к коагулянтам также стали относить органические низкомолекулярные полиэлектролиты со 100% содержанием ионогенных групп, при добавлении которых в очищаемую воду также, как и при использовании минеральных коагулянтов, происходит снижение электрокинетического потенциала частиц. Однако, как показали исследования (см. главы 2 и 4) по физико-химическим и флокулирующим свойствам низкомолекулярные полиэлектролиты и высокомолекулярные флокулянты идентичны. В этой связи в данной работе флокулянтами называют все группы водорастворимых полимеров: низкомолекулярные полиэлектролиты, высокомолекулярные водорастворимые неионные и ионные полимеры, используемые для флокуляционной очистки воды, независимо от их молекулярной массы и содержания ионогенных групп.

Таблица 2.1

Торговые марки синтетических флокулянтов и фирмы-производители

Торговая марка	Фирма-производитель	Страна
PRAESTOL	Stockhausen	Германия
ПРАЕСТОЛ	ООО «Дегусса Евразия» (ЗАО «MSP»)	Россия
ZETAG, MAGNAFLOC	Ciba (Allied Colloids)	Швейцария (Германия)
СЕДИПУР CF	BASF	Германия
NALCO (Налколайт и др)	NALCO CHEMICAL	США
KEM-TRON	Кем-Трон Techn. Inc.	США
Суперфлок	Cytec Ind. B. V.	США
Феннопол	КЕМИРА	Финляндия
FLOQUAT, FLOPAM	SNF FLOERGER	Франция
ASP 25	Эрпак-Дегремон	Франция
FW 208, FW 408	НОЕCHST	Франция
SANFLOC	Sanyo Chemical Ind.	Япония
ACCOFLOC CFR	Мицуи-Цианамид	Япония
KURIFIX	KURITA	Япония
Каустамин 15 ВПК 402	ЗАО «Каустик»	Россия, г. Стерлитамак
AK 636	ООО «Гель-Сервис»	Россия, г. Саратов
КФ 91, КФ 99	ООО «КФ-ИПХ»	Россия, г. Волжский
Балтфлок	ООО «СНФ Балтреагент»	Россия, г. Санкт-Петербург
Биопаг, Фосфопаг		Россия
ПАА		Россия

Обычно различают неорганические (активная кремниевая кислота) и органические флокулянты. Органические флокулянты в свою очередь подразделяют на природные и синтетические. Природные флокулянты, к

которым относятся крахмал и его производные, декстрин, эфиры целлюлозы, альгинат натрия, хитозан, гуаровые смолы, не нашли широкого применения для очистки промышленных сточных вод из-за ограниченности сырьевой базы и сравнительно низкой молекулярной массы.

Синтетические водорастворимые полимеры, получаемые на основе различных виниловых мономеров, являются самыми распространенными реагентами, применяемыми в процессах очистки воды. Это объясняется, прежде всего, широкими возможностями варьирования свойств получаемых флокулянтов (химического состава, молекулярной массы, пространственной структуры), которое достигается изменением исходных мономеров, условий и способов синтеза.

В отдельную группу реагентов следует выделить смешанные реагенты, в состав которых могут входить минеральные вещества, неорганические коагулянты и флокулянты. Например, ОАО «Сорбент» при участии Пермводоканала и Пермэнерго разработал композиционный коагулянт-флокулянт на основе сульфата алюминия и полиакриламида марки СА-3Н-600, который позволяет упростить технологию водоочистки и повысить ее эффективность на станциях, не имеющих отдельного узла приготовления растворов флокулянта. Данный реагент прошел промышленные испытания на одной из ТЭЦ Пермэнерго с положительным результатом [45]. В Великобритании запатентован смешанный флокулянт на основе солей алюминия или железа и катионных флокулянтов для очистки природных вод [46]. В НИИ ВОДГЕО разработана и запатентована серия органо-минеральных коагулянтов серии ЛКР для очистки концентрированных сточных вод [87].

2.1.2. Способы получения синтетических флокулянтов

Основными способами получения синтетических водорастворимых полимеров являются [4]:

- полимеризация и сополимеризация непредельных неионогенных и ионогенных мономеров: акриламида, метакриловой, акриловой кислот и их аминоалкиловых эфиров, окиси этилена, четвертичных диаллиламмониевых, винилпиридиниевых и аммониевых солей, дигалогенидов с дитретаминами;
- полимераналогичные превращения полимеризационных и поликонденсационных полимеров (химическая модификация полимеров, не содержащих ионогенные группы; полимеризация галогенсодержащих мономеров с последующим их аминированием, химические превращения полимеров, содержащих третичные слабоосновные аминогруппы);
- поликонденсация.

Например, сильноосновный полиэлектролит ВПК 101 был получен хлорметилированием суспензионного полистирола монохлорметилловым эфиром с последующим аминированием триэтиламинном.

Для исключения стадии хлорметилирования и получения более регулярных по составу полимеров в качестве исходных мономеров используют

винилбензилгалогениды, полимеры и сополимеры которых амплируют различными реагентами.

Получили применение сильноосновные флокулянты, синтезированные химической модификацией полимеров, содержащих слабоосновные третичные аминогруппы (поливинилпиридины, поливинилхинолины). С этой целью их обрабатывают различными алкилирующими агентами (галогеналкилы, диалкилсульфаты и др.) в среде органического растворителя. Степень алкилирования зависит от природы алкилирующего реагента, условий проведения реакции, молекулярной массы исходного полимера. Так при кватернизации поли-2-метил-5-винилпиридина хлористым бензилом получены полиэлектролиты с максимальной степенью алкилирования 77%.

На основании акриламидного флокулянта Магнафлок 351 по реакции Манниха получают жидкий флокулянт «Перколь» непосредственно на очистных сооружениях [88]. Достоинством данной технологии является возможность получения продукта с заданной молекулярной массой и величиной заряда путем варьирования соотношения исходных компонентов. Данный флокулянт является аналогом отечественного флокулянта ОКФ, разработанного институтом НИИКВ и ОВ.

Весьма распространенным является одностадийный способ получения флокулянтов и коагулянтов полимеризацией ионогенных ненасыщенных мономеров.

Данным способом получают водорастворимые флокулянты линейно-циклической структуры на основе четвертичных диаллиламмониевых (ВПК 402), пиридиниевых (Флокатор 200), сульфониевых, фосфониевых и хинолиновых солей [4, 79, 80].

Широкое применение нашли флокулянты, полученные полимеризацией и сополимеризацией четвертичных аммониевых солей аминоксифов метакриловой и акриловой кислот, винилбензиламмониевых солей с акриламидом и другими виниловыми мономерами.

Поликонденсацией эпихлоргидрина с первичными или вторичными аминами получают полиамины.

2.1.3. Товарные характеристики синтетических флокулянтов

Синтетические флокулянты различаются по молекулярной массе, количеству ионогенных групп (основности), заряду макроиона, товарной форме, санитарно-гигиеническим характеристикам [7].

Молекулярная масса (ММ) флокулянтов определяется степенью полимеризации исходных непредельных мономеров, т.е. количеством элементарных звеньев в макромолекуле. Степень полимеризации флокулянтов, производимых различными фирмами, составляет 250-200000, а молекулярная масса колеблется в широких пределах – от десятков тысяч до миллионов. Например, флокулянты серии Praestol производятся с ММ от 6 млн до 16 млн, серии Zetag и Magnafloc – до 20 млн.

Некоторые фирмы вместо молекулярной массы приводят данные по динамической, характеристической вязкости коагулянтов и флокулянтов или

приведенной вязкости определенной концентрации их солевых или водных растворов. В отличие от динамической вязкости, которая измеряется непосредственно, характеристическая вязкость $[\eta]$ определяется как приведенная вязкость $\eta_{пр}$ водных растворов полимеров при их бесконечном разбавлении ($C_p = 0$).

Основность (ионогенность), характеризующая обменной емкостью или чаще всего количеством ионогенных групп в макромолекулах полимера, может меняться от 0 до 100%.

Товарная форма коагулянтов и флокулянтов может быть различной. Они производятся в жидком, гелеобразном, порошкообразном виде.

Недостатком порошкообразных и гелеобразных флокулянтов является сложность, возникающая при приготовлении растворов флокулянтов, т.к. для их растворения требуется специальное оборудование. В этой связи в настоящее время стали выпускать эмульсионные флокулянты, которые хорошо смешиваются с водой, несмотря на высокую молекулярную массу. Кроме этого при получении флокулянтов в виде эмульсий расширяется сырьевая база для их производства.

Флокулянты, как правило, характеризуются низкой токсичностью и опасностью. При этом токсичность снижается с повышением молекулярной массы полимера. С увеличением заряда повышается биологическая активность полиэлектролита, причем катионные реагенты оказывают более выраженное действие на организм, чем анионные. Потенциальная опасность полиэлектролита определяется содержанием в товарном продукте мономеров и примесей [80]. Вследствие этого должен осуществляться контроль их содержания на основании информации, представленной в сертификатах на эту продукцию. В частности, количество акриламида в полимерных флокулянтах на его основе не должно превышать 0,025 масс. %. В результате применения таких флокулянтов остаточное содержание акриламида в очищенной питьевой воде должно быть не выше 0,0005 мг/л (рекомендации ВОЗ). В этой связи для подготовки питьевой воды производятся флокулянты более высокого качества с низким содержанием мономеров в товарном продукте, имеющие индекс PWG (TR) в марке флокулянта.

Флокулянты, используемые в отечественной практике очистки воды и обработки осадка, должны быть разрешены к использованию Государственным комитетом санитарно-эпидемиологического надзора Российской Федерации, т.е. должны иметь гигиенический сертификат. Кроме этого для каждого флокулянта должна быть установлена предельно-допустимая концентрация (ПДК) в системе водоснабжения [89] при его применении в водоподготовке или в воде водоемов при сбросе очищенных с использованием флокулянтов сточных вод [90]. Например, содержание полиакриламида (ПАА) в питьевой воде не должно превышать 2 мг/л. В таблице 2.2 показаны величины ПДК некоторых флокулянтов для воды рыбохозяйственных водоемов.

Таблица 2.2

Предельно-допустимое содержание некоторых органических флокулянтов в воде рыбохозяйственных водоемов [90]

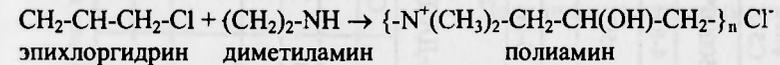
Марка флокулянта	Химическая основа	ПДК, мг/л
Флокатор 100-40	Сополимер акриламида и N-триметиламмонийэтилметакрилат метилсульфата	0,006
Флокатор 200-40	Сополимер акриламида и 1,2-диметил-5-винилпиридиний метилсульфата	0,003
Флокатор 109	Поли-N-триметиламмонийэтилметакрилата бензолсульфонат	0,006
CS 141, ДМР 410	Сополимер акриламида и акрилата натрия	0,2
	Полиакриламид, частично гидролизованный АК 618, сополимер акрилата натрия и акриламида модифицированный	0,04
ГПАА, Валсвел	Полиакриламид частично гидролизованный (до 50%), сополимер акрилата натрия и акриламида	0,8
КЕН ПА-С	Полиакрилат натрия	0,0125
Гипан	Полиакрилонитрил, гидролизованный сополимер акрилата натрия, акриламида и акрилонитрила	1,0
Полисепт	Полигексаметиленгуанидин гидрохлорид	0,01
Флокатор 200	Поли-1,2-диметил-5-винилпиридиний метилсульфат	0,01
АК 617	Полиакриламид катионоактивный	0,08
ПАА	Полиакриламид неионогенного типа	0,01
	Полиэтиленоксид	10,0
ВПК 402	Полидиметилдиаллиламмоний хлорид	0,00001
ВПК 101	Полivinилбензилтриметиламмоний хлорид	0,0001

2.1.4. Низкомолекулярные флокулянты – полиэлектролиты

Органические полиэлектролиты [80, 85] характеризуются высоким катионным или анионным зарядом и сравнительно низкой молекулярной массой (от нескольких десятков до сотен тысяч) и обычно производятся в виде вязких прозрачных жидкостей от светло-желтого до коричневого цвета с концентрацией от 25 до 50%.

По химическому составу различают три большие группы органических полиэлектролитов: полиамины (линейные и структурированные жидкие), полидиметилдиаллиламмоний хлориды с низкой молекулярной массой (жидкие) и высокой молекулярной массой (жидкие, в виде гранул), полидициандиамидные и гуанидиновые полимеры, содержащие атом азота в основной и боковой цепи.

Полиамины получают в результате реакции поликонденсации эпихлоргидрина и первичных или вторичных аминов. За счет изменения условий проведения реакции молекулярную массу полученных полиаминов можно менять от 10000 до 1000000.



Полиамины представляют собой вязкие прозрачные светло-коричневые жидкости, стойкие при хранении и имеют следующие характеристики:

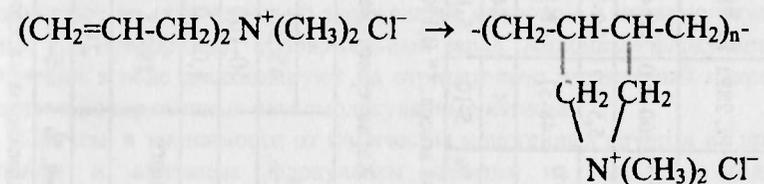
Молекулярную массу от 10000 до 1000000;
Концентрацию товарного продукта от 40 до 50%;
Катионный заряд в основной цепи.

Отдельные марки полиаминов отличаются химическим составом или молекулярной массой (вязкостью). В таблице 2.3 представлены вязкостные и другие характеристики товарных продуктов в зависимости от номера и марки флокулянтов серии FLOQUAT™ (FL), Суперфлок и Каустимина 15, с помощью которых можно ориентировочно оценить их молекулярную массу, сравнить флокулянты разных торговых фирм.

Поли-ДАДМАХ представляют собой вязкие прозрачные светло-коричневые жидкости и имеют следующие характеристики:

Молекулярную массу от 10000 до 1000000;
Концентрацию от 20 до 40 %;
Катионный заряд в боковой цепи;
Стойкость при хранении.

Поли-ДАДМАХ получают полимеризацией диаллилдиметиламмоний хлорида:



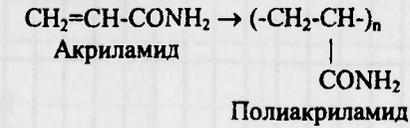
Отдельные марки поли-ДАДМАХ отличаются химическим составом или молекулярной массой (вязкостью). В таблице 2.4 представлены вязкостные характеристики товарных продуктов в зависимости от марки коагулянтов серии FLOQUAT™ (FL) компании SNF FLOERGER в сравнении с Суперфлок С 591 компании СУТЕС и ВПК 402 (ЗАО «Каустик»).

Таблица 2.5

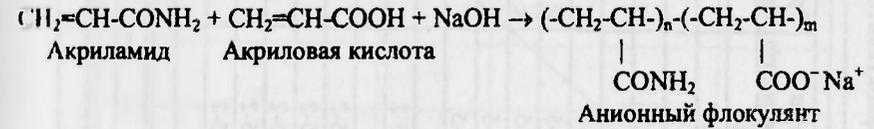
Виды синтетических органических флокулянтов

Тип флокулянта	Основность	Содержание ионогенных групп, %	Молекулярная масса, млн.	Товарная форма	Химическая основа
Неионный	Неионный	0	1,5-15	Гель, порошок, эмульсия	Полиакриламид, полиоксипилен
Анионный	Очень слабоанионный	3-10	10-22	Порошок, эмульсия	Полиакрилаты, полиметакрилаты, сополимеры акриламида и акрилатов (метакрилатов)
	Слабоанионный	10-20	8-15		
	Среднеанионный	20-50	8-15		
	Сильноанионный	50-100	3-5		
Катионный	Слабокатионный	3-10	6-15	Порошок, эмульсия	Гомополимеры непердельных солей четвертичного аммониевого или третичного аминного основания или их сополимеры с акриламидом
	Среднекатионный	20-50	6-10		
	Сильнокатионный	50-80	6-10		
	Очень сильнокатионный	80-100	3-6		
Амфотерный	Анионно-катионный				Сополимеры

Неионные флокулянты получают полимеризацией неионных мономеров: окиси этилена для получения полиэтиленоксида или акриламида для получения полиакриламида. Молекулярная масса флокулянтов составляет от 1,5 до 10-15 млн.

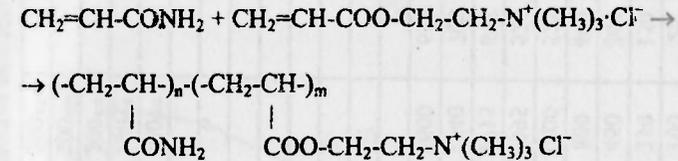


Анионные флокулянты получают сополимеризацией акриламида и соли карбоновой или сульфокислоты. Чаще используется акриловая кислота. Молекулярная масса анионных полимеров колеблется от 3 до 22 млн.



В таблице 2.6 представлены характеристики порошковых анионных и неионных флокулянтов.

Катионные флокулянты получают полимеризацией солей четвертичного аммониевого или третичного аминного основания диметиламиноэтилметакрилата (акрилата) или их сополимеризацией с акриламидом по реакции:



К ним относятся четыре группы флокулянтов:

- гомополимеры солей четвертичного аммониевого основания диметиламиноэтилметакрилата (акрилата);
- гомополимеры солей третичного аминного основания диметиламиноэтилметакрилата (акрилата);
- сополимеры акриламида и соли четвертичного аммониевого основания диметиламиноэтилметакрилата (акрилата);
- сополимеры акриламида и соли третичного аминного основания диметиламиноэтилметакрилата (акрилата).

Молекулярная масса флокулянта зависит от заряда и основности флокулянтов и уменьшается в ряду: анионные > неионные > катионные. Для флокулянтов Праестол фирмы MSP молекулярная масса убывает в этом ряду от 14-16 млн. до 6 млн., флокулянтов фирмы CYTEC от 10-15 млн. до 7-8 млн. Слабокатионные флокулянты серии FLOPAM™ фирмы SNF с содержанием ионогенных групп до 15% выпускаются с молекулярными массами от 3 до 15 млн. Наиболее резко изменяется молекулярная масса при переходе от

Характеристики неионных и анионных порошковых флокулянтов*

Фирма, марка флокулянта	Показатели									
	Основность, %	Мол. масса	Вязкость водных растворов с ПЗ с концентратом			Рабочая концентрация, г/л	Время растворения, мин (5 г/л при 25°C)	Срок хранения, раб. р-ра, дней		
			5 г/л	2,5 г/л	1 г/л					
SNIF, серия FLOPALM™										
FA 920 PWG	Нулевая	Оч. выс.	100	25	10	5-10	180	1		
AN 912 PWG	Оч. низ., ~2%	Оч. выс.	350	150	60	3-5	90	1		
AN 905 PWG	Оч. низ., ~5%	Оч. выс.	450	200	80	3-5	90	1		
AN 910 PWG	Низкая, ~10%	Оч. выс.	800	400	130	3-5	90	1		
AN 913 PWG	Низкая, ~13%	Оч. выс.	1200	525	160	3-5	90	1		
AN 923 PWG	Средняя, ~23%	Оч. выс.	1395	525	180	3-5	90	1		
AN 934 PWG	Средняя, ~34%	Оч. выс.	1715	675	195	3-5	90	1		
AN 945 PWG	Высокая, ~45%	Оч. выс.	1740	700	200	3-5	90	1		
AN 956 PWG	Высокая, ~56%	Оч. выс.	1600	650	200	3-5	90	1		
Серия Суп. рфлок										
N 100	Оч. низ., до 1%	10-15 млн.			130	0,5-2				
N 300	Оч. низ., до 2%	10-15 млн.								
A 100	Низкая, 10%	10-15 млн.			360	0,5-2				
A 110	Низкая, 20%	10-15 млн.			450	0,5-2				
A 120	Средняя, 30%	10-15 млн.			550	0,5-2				
A 130	Средняя, 40%	10-15 млн.			520	0,5-2				
A 150	Высокая, 55%	10-15 млн.			510	0,5-2				
Праестол 2500	Нулевая	10 млн.	140**							
Праестол 2515	Слабая, 15%	10 млн	180**							
Праестол 2530 TR	Средняя, 30%	10 млн	200**							
Праестол 2540TR	Средняя, 40%	10 млн.	200**							
Праестол 2640	Слабая, 10%	12 млн	300**							

* По реферативной информации фирм; ** динамическая вязкость в 10% NaCl, мПа·с

анионных и неионных к сильнокатнонным флокулянтам, а при содержании ионогенных групп более 50% молекулярная масса меняется незначительно (рис. 2.1-2.3). Это наблюдается для флокулянтов Фенопол, флокулянтов фирмы Циннамид (рис. 2.1-2.2).

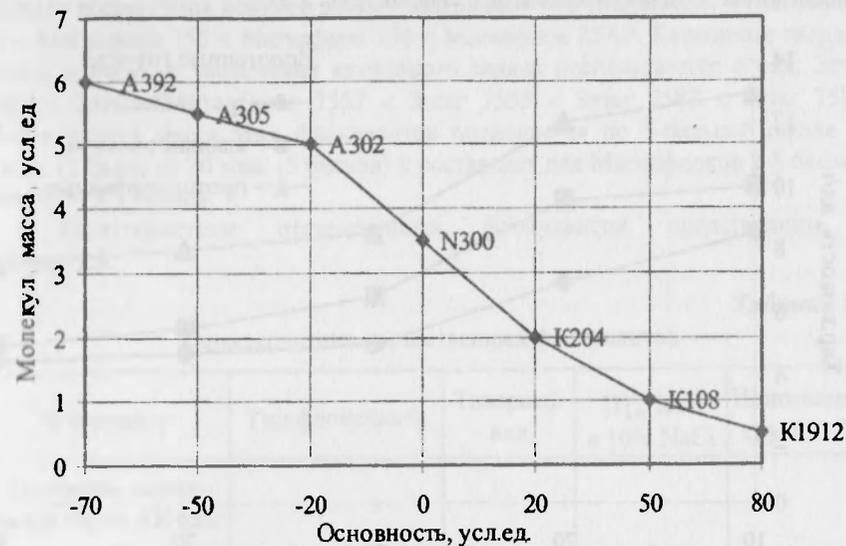


Рис. 2.1. Взаимосвязь основности и молекулярной массы флокулянтов Фенопол.

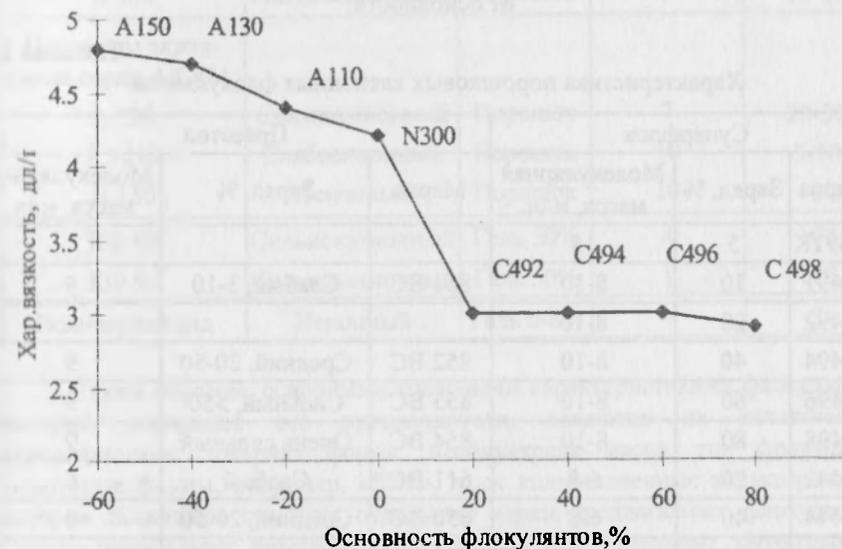


Рис. 2.2. Зависимость характеристической вязкости флокулянтов фирмы Циннамид от основности.

Катионные флокулянты на основе четвертичных солей аммония имеют меньшую молекулярную массу, чем полученных на основе протонированных солей третичного аминного основания, и более высокую, чем полимерные флокулянты, содержащие третичные атомы азота. Такая зависимость четко прослеживается для флокулянтов Санфлок (рис. 2.3).

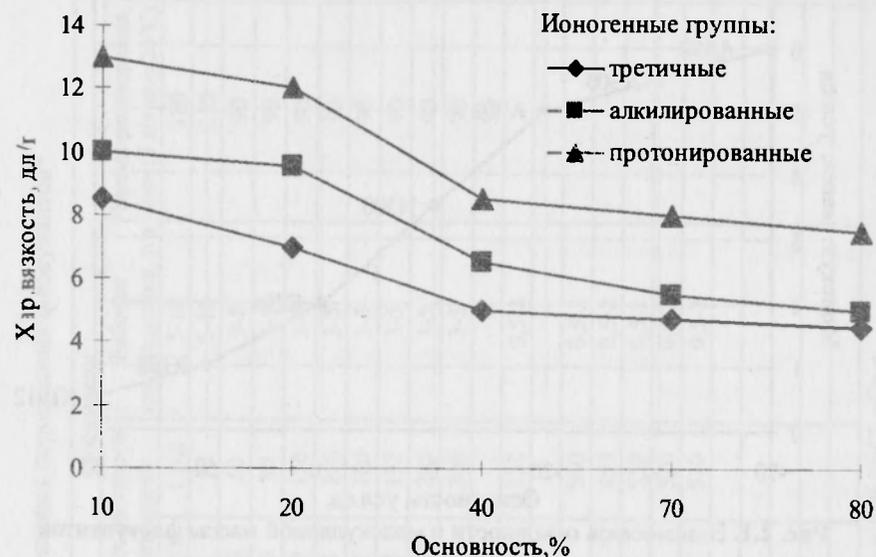


Рис. 2.3. Зависимость вязкости катионных флокулянтов Санфлок от основности.

Таблица 2.7

Характеристика порошковых катионных флокулянтов*

Суперфлок			Праестол		
Марка	Заряд, %	Молекулярная масса, млн.	Марка	Заряд, %	Молекулярная масса, млн.
С 491К	5	15			
С 491	10	8-10	851 ВС	Слабый, 3-10	9
С 492	20	8-10			
С 494	40	8-10	852 ВС	Средний, 20-50	9
С 496	60	8-10	853 ВС	Сильный, >50	9
С 498	80	8-10	854 ВС	Очень сильный	9
С 442	20	6-8	611 ВС	Слабый	6
С 444	40	6-8	650 ВС	Средний, 20-50	6
С 446	60	6-8	644 ВС	Сильный, >50	6
С 448	80	6-8	655 ВС	Очень сильный	6

* По рекламной информации фирм.

В таблице 2.7 представлены характеристики порошковых катионных флокулянтов Праестол и Суперфлок. Для флокулянтов Зетаг и Магнафлок фирма «Сибя» приводит лишь относительные характеристики. В порядке возрастания анионного заряда твердые Магнафлоки располагаются в ряд в порядке возрастания ионного заряда: Магнафлок 351 (неионный) < Магнафлок 10 < Магнафлок 155 < Магнафлок 156 < Магнафлок 25АР. Катионные твердые Зетаги в порядке увеличения катионного заряда располагаются в ряд: Зетаг 7623 < Зетаг 7566 < Зетаг 7557 < Зетаг 7555 < Зетаг 7587 < Зетаг 7589. Молекулярная масса этих флокулянтов оценивается по 5-бальной шкале от 1 млн. (1 балл) до 20 млн. (5 баллов) и составляет для Магнафлоков 2-5 баллов, Зетагов – 3-5 баллов.

Характеристики отечественных флокулянтов представлены в таблице 2.8.

Таблица 2.8

Характеристика отечественных флокулянтов

Флокулянт	Тип флокулянта	Товарный вид	$[\eta]$, дл/г в 10% NaCl	Ионогенные группы, %
Полимеры акрил-амида серии АК 636:				
К 1020	Слабокатионный	Порошок	8	18-22
К 555	Сильнокатионный	Порошок	5	50-55
К 580	Сильнокатионный	Порошок	5	75-80
Полимеры акрил-амида серии АК 631:				
А 930	Среднеанионный	Порошок	7	20-30
А 1510	Слабоанионный	Порошок	10	5-10
Н 150	Неионный	Порошок	10	3
КФ 99	Сильнокатионный	Гель 50%	4	100
КФ 91	Сильнокатионный	Гель 50%	1	100
Полиакриламид	Неионный	Гель 6-8%	–	3

Таким образом, основными товарными характеристиками флокулянтов, которые указывают все производители, являются их качественные характеристики: товарная форма, молекулярная масса, тип флокулянта. Некоторые фирмы, например, «SNF», дают количественные характеристики, которые позволяют сравнить отдельные марки предлагаемых флокулянтов. Однако приводимые фирмами большие диапазоны отдельных характеристик одной и той же марки флокулянтов затрудняют выбор и прогнозирование их флокулирующей активности, а следовательно увеличивают трудоемкость подбора наиболее эффективного флокулянта.

2.2. Физико-химические свойства водных растворов флокулянтов

При растворении флокулянтов в воде образуются истинные растворы, т.е. гомогенные однофазные термодинамически устойчивые системы. Однако истинные растворы полимеров благодаря большим размерам макромолекул имеют свои особенности, отличающие их от истинных растворов низкомолекулярных веществ [5, 7, 91-95]. Такими особенностями являются набухание, предшествующее растворению, высокая вязкость, медленная диффузия и неспособность молекул проникать через полупроницаемые мембраны.

Макромолекулы флокулянтов достаточно гибкие и находятся в воде обычно в свернутом состоянии в виде молекулярных клубков (рис. 2.4). В зависимости от химической структуры, молекулярной массы, наличия в макромолекуле ионогенных групп, природы растворителя, концентрации полимера в растворе, макромолекулы могут иметь в растворе различные размеры и форму.

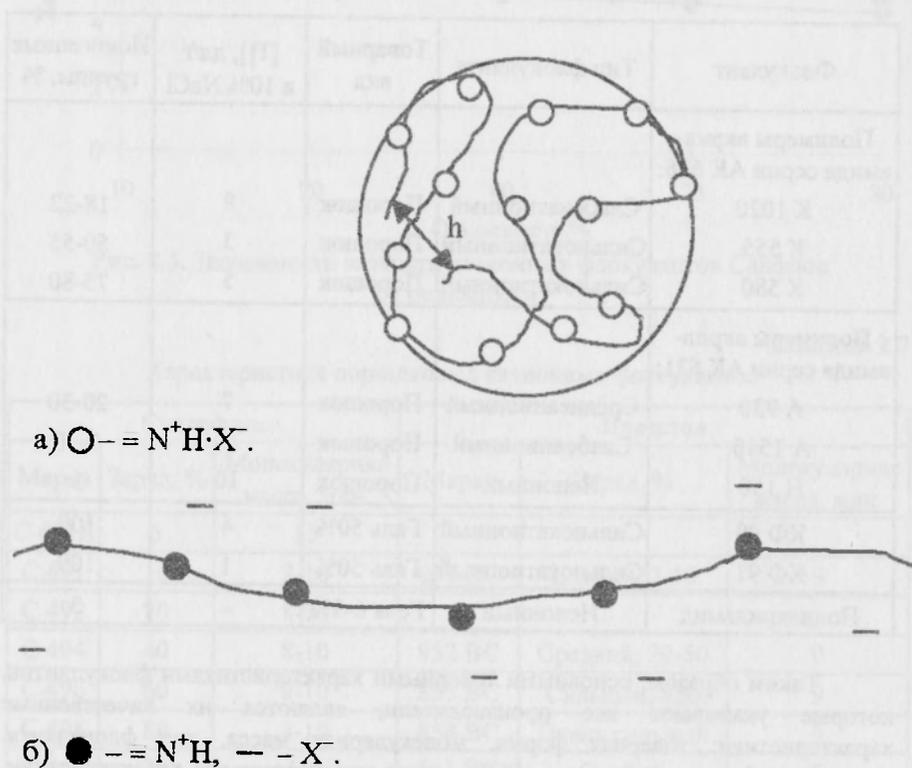


Рис.2.4. Модель макромолекулы флокулянта в концентрированном (а) и разбавленном (б) водном растворе.

Поскольку для очистки сточных вод в качестве самостоятельных реагентов применяют в основном катионные флокулянты, в данном разделе рассмотрены свойства их водных растворов.

2.2.1. Вязкостные свойства растворов катионных флокулянтов

Наиболее удобным экспериментальным методом для оценки конформационного состояния макромолекул полимеров в растворе является вискозиметрия [91, 92].

Измерение вязкости растворов флокулянтов обычно осуществляют с помощью вискозиметра Оствальда или ротационных вискозиметров Брукфильда [92, 96].

Вязкостные свойства растворов полиэлектролитов оценивают по величинам относительной, приведенной и характеристической вязкости, измеренной при постоянной температуре, а также по кинематической вязкости, которые определяются по формулам [91, 92]:

$$\eta_{отн} = \tau_{раствора} / \tau_{растворителя}, \quad (2.1)$$

где $\eta_{отн}$ – относительная вязкость; $\tau_{раствора}$ – время истечения раствора, $\tau_{растворителя}$ – время истечения растворителя, с.

$$\eta_{уд} = \eta_{отн} - 1, \quad (2.2)$$

где $\eta_{уд}$ – удельная вязкость раствора.

$$[\eta] = \lim(\eta_{уд}/c) \text{ при } c \rightarrow 0, \quad (2.3)$$

где $[\eta]$ – характеристическая вязкость, дл/г; $\eta_{уд}/c$ – приведенная вязкость, дл/г; c – концентрация раствора, г/дл ($г/100 \text{ см}^3$).

Характеристическую вязкость определяют, экстраполируя прямолинейную зависимость приведенной вязкости $\eta_{уд}/c = f(c)$ к концентрации раствора флокулянта, равной нулю.

Кинематическая вязкость растворов флокулянтов определяется по формуле:

$$\eta_{кин} = k\tau_{раствора}, (\text{мм}^2/\text{с}) \text{ сСт}, \quad (2.4)$$

где k – постоянная вискозиметра, ($\text{мм}^2/\text{с}^2$) сСт/с;

Для незаряженных неионных флокулянтов приведенная вязкость линейно экстраполируется в характеристическую вязкость при $c = 0$ по закону Хаггинса [91, 93]:

$$\eta_{уд}/c = [\eta] + K'[\eta]^2 c, \quad (2.5)$$

Характерной особенностью разбавленных водных растворов ионогенных флокулянтов является полиэлектролитный эффект, т.е. нелинейное увеличение приведенной вязкости растворов флокулянтов с разбавлением (рис. 2.5-2.8). Это обусловлено тем, что разбавление раствора приводит к увеличению объема, в котором распределяются противоионы, вследствие чего уменьшается экранирование фиксированных зарядов полииона, возрастает их взаимное отталкивание и происходит разворачивание клубков макромолекул и увеличение линейных размеров макроиона (рис. 2.4).

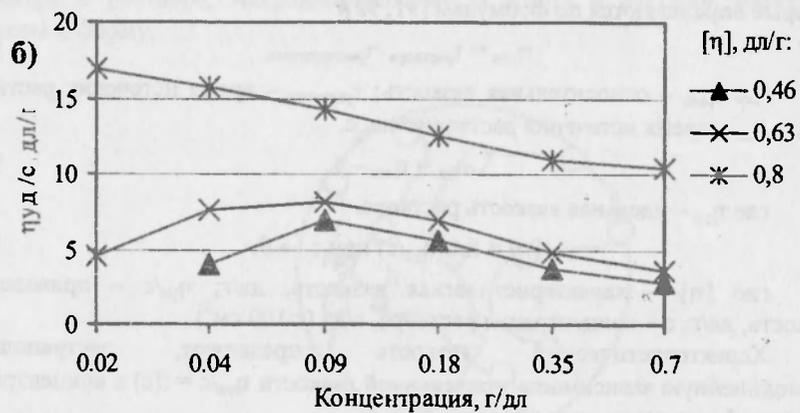
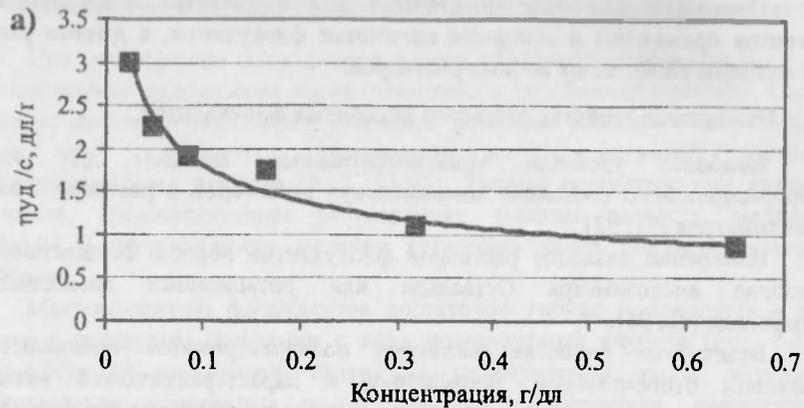


Рис. 2.5. Зависимость $\eta_{уд}/с$ водных растворов флокулянтов от их концентрации: а) ВПК 101, б) ППС, в) ППС.

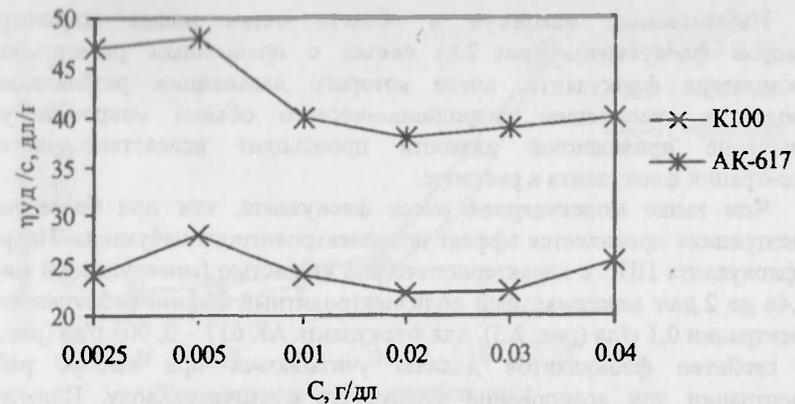


Рис. 2.6. Зависимость $\eta_{уд}/с$ растворов флокулянтов от их концентрации. $[\eta]$, дл/г: К 100 – 2,4; АК 617 – 3,0.

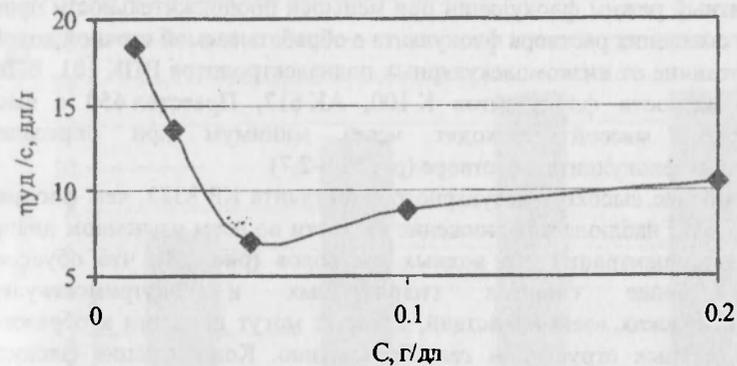


Рис. 2.7. Зависимость $\eta_{уд}/с$ водного раствора флокулянта Праестол 650 от концентрации.

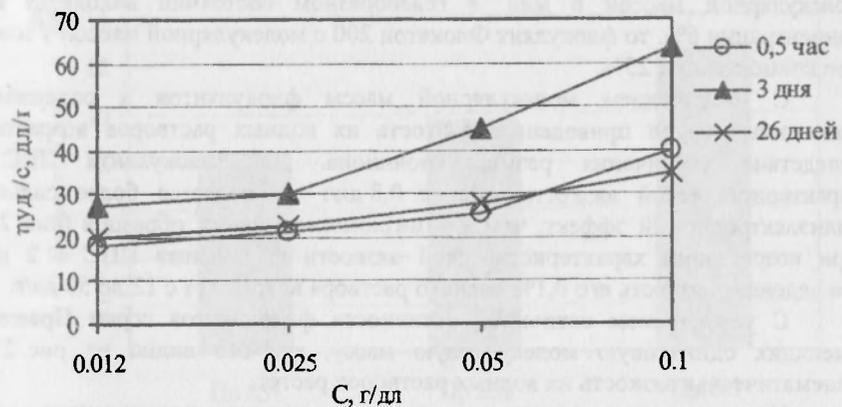


Рис. 2.8. Зависимость $\eta_{уд}/с$ водных растворов флокулянта Кр 8322 с разным сроком хранения.

Наблюдается максимум в области очень малых концентраций растворов флокулянтов (рис. 2.6) связан с предельным развертыванием макромолекул флокулянта, после которого дальнейшее разбавление не приводит к увеличению гидродинамического объема макромолекул, и уменьшение приведенной вязкости происходит вследствие снижения концентрации флокулянта в растворе.

Чем выше молекулярная масса флокулянта, тем при более низких концентрациях проявляется эффект полиэлектролитного набухания. Например для флокулянта ППС с характеристической вязкостью (молекулярной массой) от 0,46 до 2 дл/г максимальный полиэлектролитный эффект наблюдается при концентрации 0,1 г/дл (рис. 2.5), для флокулянта АК 617 – 0,005 г/дл (рис. 2.6). Это свойство флокулянтов должно учитываться при выборе рабочей концентрации при дозировании флокулянта в сточную воду. Применение слабоконцентрированных растворов флокулянтов с концентрацией, при которой макромолекулы имеют максимальные размеры, позволит создать благоприятный режим флокуляции при меньшей продолжительности процесса на стадии смешения раствора флокулянта с обрабатываемой сточной водой.

В отличие от низкомолекулярных полиэлектролитов ВПК 101, ВПК 402 изотермы вязкости флокулянтов К 100, АК 617, Праестол 650 с высокой молекулярной массой проходят через минимум при определенной концентрации флокулянта в растворе (рис. 2.6-2.7).

Для более высокомолекулярного флокулянта КР 8322, чем флокулянты К 100, АК 617, наблюдается снижение вязкости во всем изученном диапазоне изменения концентраций его водных растворов (рис. 2.8), что обусловлено наличием более сильных гидрофобных и внутримолекулярных электростатических взаимодействий, которые могут привести к образованию пространственных структур и гелеобразованию. Концентрация флокулянта, при которой происходит его гелеобразование, будет тем ниже, чем выше молекулярная масса флокулянтов и ниже его заряд. Так, если полиакриламид с молекулярной массой 6 млн. в гелеобразном состоянии находится при концентрации 6%, то флокулянт Флокотон 200 с молекулярной массой 1 млн. – при концентрации 25%.

С увеличением молекулярной массы флокулянтов и содержания ионогенных групп приведенная вязкость их водных растворов возрастает, вследствие увеличения размера полииона. Для флокулянта ППС с характеристической вязкостью более 0,8 дл/г наблюдается более сильный полиэлектролитный эффект, чем для низкомолекулярных образцов (рис. 2.9). При возрастании характеристической вязкости флокулянта ППС в 2 раза приведенная вязкость его 0,1% водного раствора возрастает с 12 до 50 дл/г.

С увеличением катионной активности флокулянтов серии Праестол, имеющих одинаковую молекулярную массу, как это видно на рис. 2.10, кинематическая вязкость их водных растворов растет.

На основании выше изложенного можно предположить, что флокулянты, имеющие равное содержание ионогенных групп и одинаковую молекулярную массу, должны иметь одни и те же гидродинамические размеры



Рис. 2.9. Зависимость приведенной вязкости водных растворов флокулянта ППС от его молекулярной массы (характеристической вязкости).

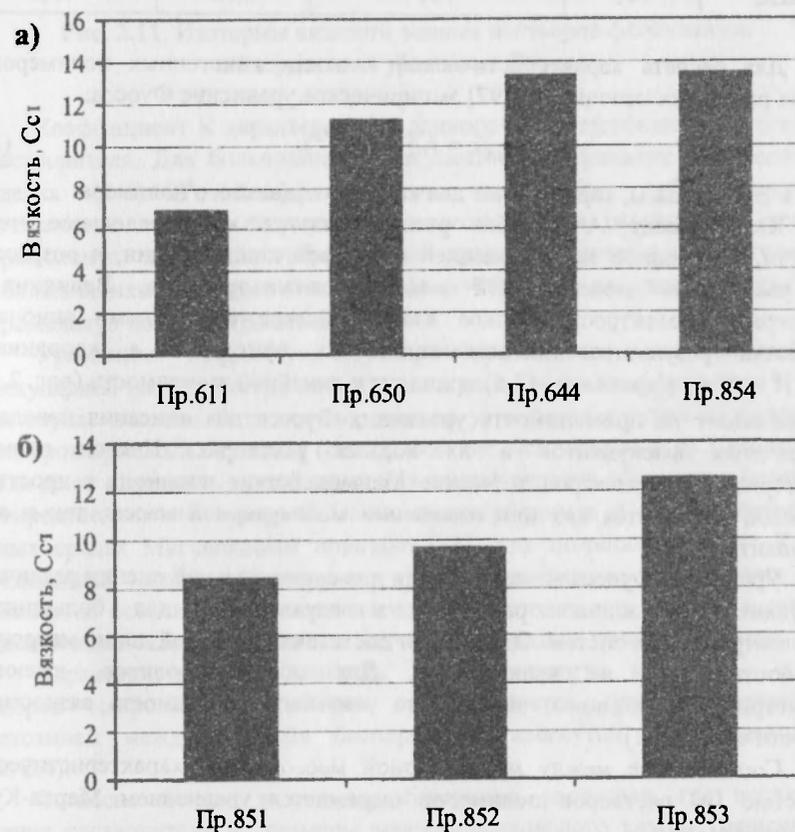


Рис. 2.10. Кинематическая вязкость 0,1% растворов флокулянтов Праестол разных марок. Молекулярная масса: а) 6 млн.; б) 9 млн.

макромолекул в растворе, т.е. одинаковую приведенную вязкость их водных растворов. Такие результаты были получены, например, для имеющих одинаковые характеристики флокулянтов ППС, ВПК 402 и ВПК 101 (табл. 2.9).

Таблица 2.9
Взаимосвязь товарных характеристик и свойств флокулянтов в водных растворах

Флокулянт	Заряд, мВ	Количество катионных групп, %	$[\eta]$, дл/г	$\eta_{прив}$, дл/г 0,1% раствора
ВПК 101	+37	100	0,2	2,0
ВПК 402	+37	100	0,2	2,2
ВПК 402	+40	100	0,74	15,5
ППС	+41	100	0,75	15,0

Для расчета характеристической вязкости ионогенных полимеров в водных растворах используют [97] эмпирическое уравнение Фуосса:

$$\eta_{уд}/c = A/(1 + Bc^{0,5}), \quad (2.6)$$

где А и В константы, характерные для каждого отдельного полимера.

Коэффициент А обычно рассматривается как предельное число вязкости, полученное экстраполяцией к нулевой концентрации, и возрастает при увеличении молекулярной массы полиэлектролитов. Величина В характеризует электростатическое взаимодействие с простыми анионами. Обработка результатов вискозиметрических измерений в координатах $(\eta_{уд}/C)^{-1} = f(\sqrt{C})$ уравнения (2.6) приводит к линейной зависимости (рис. 2.11), что указывает на применимость уравнения Фуосса для описания поведения исследуемых флокулянтов в их водных растворах. Наклон прямых, характеризующий электростатическое взаимодействие полииона с простыми анионами, изменяется как при изменении молекулярной массы, так и вида флокулянта.

Уравнение Фуосса может служить для сравнительной оценки различных флокулянтов в водных растворах и справедливо для большинства полиэлектролитных систем. Однако при достаточно большой длине макроиона это соотношение не выполняется. Для полиэлектролитов, имеющих асимметричные полиионы, необходимо учитывать зависимость вязкости от скорости сдвига [91].

Соотношение между молекулярной массой М и характеристической вязкостью $[\eta]$ растворов полимеров выражается уравнением Марка-Куна-Хаувинка [91, 92]:

$$[\eta] = K(M)^\alpha, \quad (2.7)$$

где К и α – эмпирические коэффициенты.

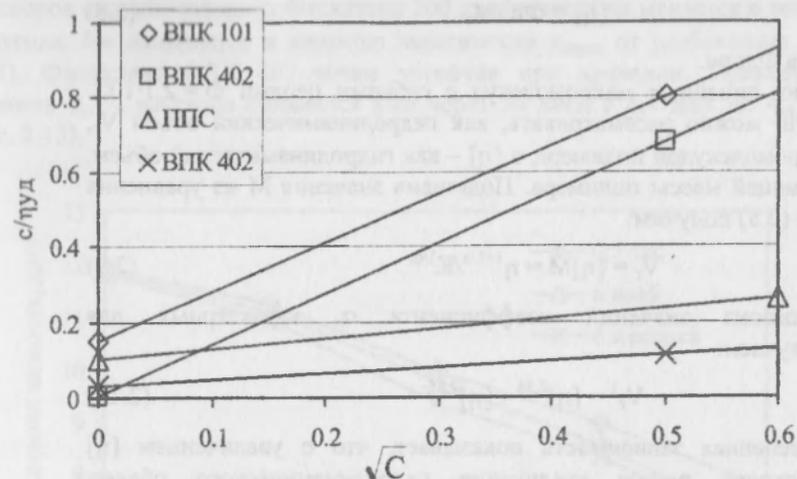


Рис. 2.11. Изотермы вязкости водных растворов флокулянтов в координатах уравнения Фуосса.

Коэффициент К характерен для данного полимергомологического ряда и растворителя. Для большинства флокулянтов коэффициент К находится в пределах $(2-8) \cdot 10^{-4}$. Коэффициент α представляет собой величину, учитывающую степень свернутости макромолекул в растворе. У жестких макромолекул $\alpha = 1$, для гибкоцепных высокомолекулярных флокулянтов, приближающихся по форме к эллипсоиду, $\alpha = 0,65-0,8$, для сильно заряженных макромолекул полиэлектролитов $\alpha = 2$.

Уравнение Марка-Куна-Хаувинка применяется для определения молекулярной (вискозиметрической) массы полимеров. Коэффициенты К и α в этом случае должны быть предварительно установлены путем исследования полимеров прямыми методами (светорассеяние, осмометрия и др.), которые не всегда дают одинаковые результаты. На основе анализа обширного материала по определению молекулярной массы полиакриламида и его сополимеров в разных средах Мягченковым показано [13], что значения констант К и α , определенные разными авторами, иногда значительно различаются, что объясняется особенностями использованных методов для их определения и неидентичными характеристиками изученных образцов полиакриламида.

Характеристическая вязкость может служить критерием оценки размеров макромолекул, которая характеризуется среднестатистическим расстоянием между концами беспорядочно изогнутой макромолекулы h (рис. 2.4).

Согласно Флори, в сильноразбавленных растворах, где исключено влияние растворителя на размеры макромолекулярного клубка, зависимость $[\eta]$ раствора от размеров растворенного полимера определяется соотношением [5, 91]:

$$[\eta] = \Phi h^3 / M, \quad (2.8)$$

где Φ – константа Флори.

Для многих линейных макромолекул с гибкими цепями $\Phi = 2,1 \cdot 10^{21}$. Произведение Φh^3 можно рассматривать, как гидродинамический объем V_r , занимаемый макромолекулой полимера, а $[\eta]$ – как гидродинамический объем, занимаемый единицей массы полимера. Подставив значение M из уравнения (2.7) в уравнение (2.8) получим:

$$V_r = [\eta]M = \eta^{1+1/\alpha} / K^{1/\alpha} \quad (2.9)$$

Для диапазона значений коэффициента α , характерных для флокулянтов, получаем:

$$V_r^{-1} = [\eta]^{2,54} - [\eta]^{2,25} \quad (2.10)$$

Данная степенная зависимость показывает, что с увеличением $[\eta]$ полимера происходит резкое увеличение гидродинамического объема макромолекул в растворе, что является одним из факторов, определяющим эффективность применения флокулянтов в процессах очистки воды.

Для сильно заряженных низкомолекулярных макромолекул полиэлектролитов уравнение (2.9) будет иметь вид:

$$V_r^{-1} = [\eta]^{1,5} \quad (2.11)$$

Уравнения (2.10) и (2.11) показывают, что для полиэлектролитов увеличение гидродинамического объема с увеличением молекулярной массы происходит медленнее, чем для высокомолекулярных флокулянтов.

Величина приведенной вязкости водных растворов флокулянтов ($\eta_{прив}$) может служить критерием оценки их гидролитической устойчивости при хранении (рис. 2.8, 2.12, 2.13). Обычно для разбавленных водных растворов флокулянтов фирмы-производители рекомендуют небольшие сроки хранения. Например, для 0,7-1,0% водных растворов полиакриламида срок хранения составляет не более 15 дней, 0,4-0,6% растворов – 7 дней, а 0,1-0,3% растворов – 2 дня [98]. Это объясняется разными причинами, в том числе взаимодействием с кислородом и другими веществами, присутствующими в воде, которые могут вызвать деструкцию макромолекул и снижение вязкости, либо связыванием (ассоциацией) макромолекул и увеличение вязкости их водных растворов. По мнению Мягченкова [13] снижение вязкости водных растворов ПАА определяется не деструкцией полимера, а происходящими во времени структурными и конформационными изменениями. Увеличение вязкости раствора, как это наблюдается для высокомолекулярного лабоосновного флокулянта КР 8322 (рис. 2.8), может быть следствием агрегация макромолекул во времени, которая может приводить к образованию надмолекулярных структур. При хранении флокулянта КР 8322 вязкость его водного раствора сначала увеличивается (через 3 суток), а затем начинает уменьшаться, и через 26 дней становится равной вязкости свежеприготовленного раствора. В то же время приведенная вязкость водных

растворов сильноосновного Флокотона 200 практически не меняется в течение полугода. Не изменяется и характер зависимости $\eta_{прив}$ от разбавления (рис. 2.12). Флокулянт ВПК 402 менее устойчив при хранении. Приведенная вязкость 0,5% раствора снижается уже через 30 дней с 6,4 дл/г до 4,1 дл/г (рис. 2.13).

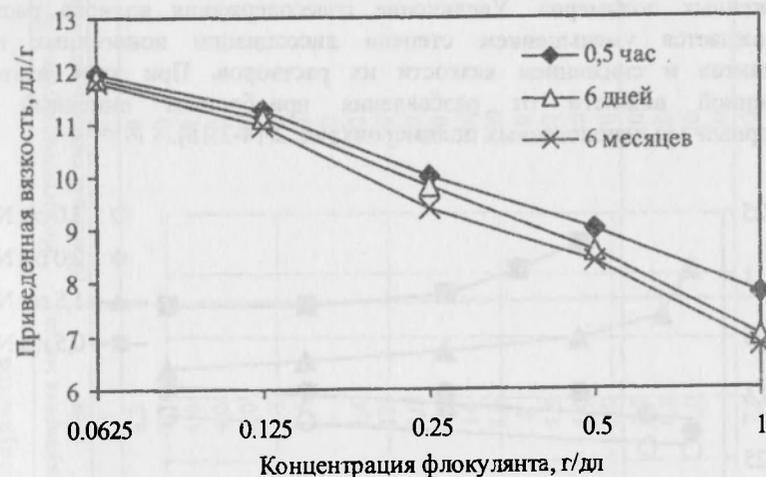


Рис. 2.12. Изотермы вязкости водного раствора Фл 200 с разным сроком хранения.

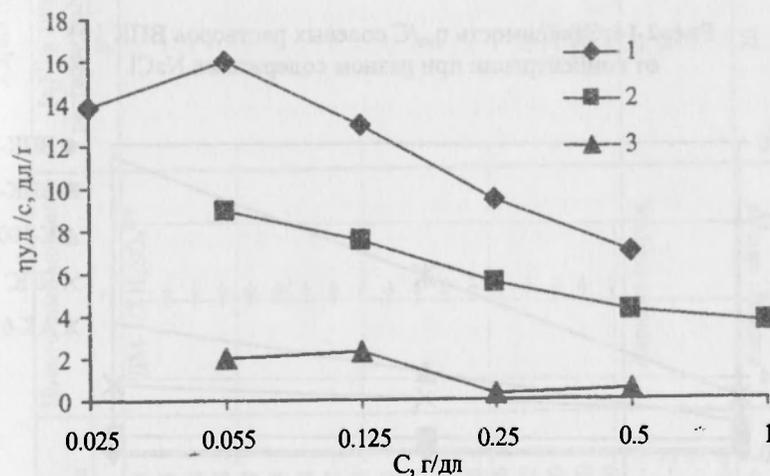


Рис. 2.13. Зависимость $\eta_{прив}/C$ водных растворов ВПК 402 с разной молекулярной массой и сроками хранения: 1, 3 – 0,5 час; 2 – 30 дней; $[\eta]$, дл/г: 1, 2 – 0,74; 3 – 0,2.

Полиэлектrolитный эффект можно уменьшить или полностью исключить, вводя в растворы низкомолекулярные электролиты. Добавление солей существенно снижает вязкость растворов полиэлектролитов, вызывая экранирование зарядов полиионов и вследствие этого уменьшение занимаемого им объема. В результате восстанавливается обычная прямолинейная зависимость вязкости от концентрации, характерная для незаряженных полимеров. Увеличение содержания водного раствора сопровождается уменьшением степени диссоциации ионогенных групп флокулянтов и снижением вязкости их растворов. При этом изотермы приведенной вязкости от разбавления приобретают линейный вид, характерный для неионогенных полимеров (рис. 2.14-2.15).

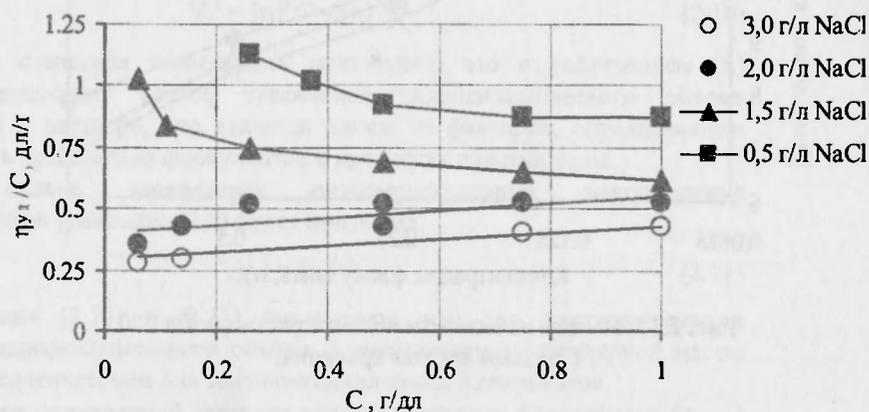


Рис. 2.14. Зависимость $\eta_{уд}/C$ солевых растворов ВПК 101 от концентрации при разном содержании NaCl.

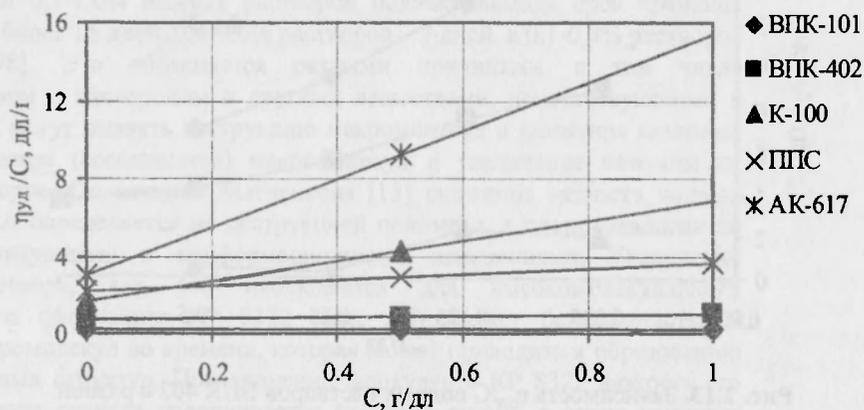


Рис. 2.15. Зависимость $\eta_{уд}/C$ растворов флокулянтов в 1 N растворе KCl от их концентрации.

Таблица 2.10

Характеристики флокулянтов

Марка флокулянта	Ионогенный мономер	$[\eta]^{(1)}$ в 10% растворе NaNO ₃	Молекулярная масса, млн.	Ионогенные группы, % (обменная емкость, мг-экв/г)	Заряд ⁽²⁾ , мВ
1	2	3	4	5	6
ПААК 398	DM-1/2 H ₂ SO ₄ ⁽³⁾	-	4,3	20	+17
ПААК 403	-	-	3,3	20	+12
ПААК 404	-	-	1,0	20	+16
ПААК 405	-	-	4,0	20	+13
ПААК 407	-	-	9,0	40	+52
ПААК 413	-	-	1,3	40	+51
ПААК 414	-	-	5,6	40	+59
ПААК 412	-	-	-	40	+79
ПААК 408	-	-	2,4	70	+79
ПААК 411	-	-	12	70	+59
ПААК 415	-	-	9,0	70	+100
ПААК 410	-	-	4,1	70	+59
ПААК 406	-	-	14	100	+17
ПААК 416	-	-	3,6	100	+59
ПААК 100	-	-	8	10	+28
ПААК 200	-	1,5	5,5	20	+17
ПААК 400	-	1,8	5,0	40	+52
ПААК 700	-	5,4	3,0	70	+15
ПААС 281-1	Акрилат натрия	21	4,5	20	-55
ПААС 281-2	-	18	4,2	20	-59
ПААС 281-3	-	-	4,0	20	-55
ПААС 281-4	-	-	-	20	-43
ПААБ 280-1	Акрилат натрия	20	7,5	10	-59
ПААБ 280-2	-	-	5	10	-59
ПААБ 280-3	-	13	4,5	10	-79
ПААБ-280-4	-	10,8	4,5	10	-69

1	2	3	4	5	6
ПААН 201	Акрилаг натрия	16,5	-	18	-52
ПААН 202		20	-	18	-32
ПААН 030		12	-	4	-25
ВПК 101	ВЕТМАХ ⁽⁴⁾	0,2	0,06	-	+37
ВПК 402	ДМДАА ⁽⁵⁾	0,74	0,3	100	+41
ПАА	Акриламид	5	3	-	-
АК 617		ДМ-НСI ⁽⁶⁾	3 4,5	-	30 (2,5)
ППС Флокатор 200-90 Флокатор 200-20 Флокатор 103 Флокатор 103-40	МВП (CH ₃) ₂ SO ₄ ⁽⁷⁾	1,0	-	100	+40
		2,7	-	90	+79
		3,0	-	20	+32
Флокатор 103 Флокатор 103-40	ДМ СIСН ₂ СООН ⁽⁸⁾	5,3	-	100	+79
		4,5	-	40	+34
		1,0	-	100	+39
К 100	ДМ (СН ₃) ₂ SO ₄ ⁽⁹⁾	2,0	-	100	+39
КД-40 КД-80 КД-50 КД-70 КД-60	ДМ (СН ₃) ₂ SO ₄	5,0	-	40	+42
		2,3	-	80	+46
		3,3	-	50	+50
К 131-35 КР 8322 КР 8301 КР 8302	ДМ-НСI	2,8	-	70	+87
		2,9	-	60	+118
		6,8	-	35	+42
КР 8301 КР 8302	ДМ-НСI	5,2	-	(1,71)	+32
		4,5	-	(2,0)	-
		4,5	-	(2,8)	-

1 – характеристическая вязкость, 2 – экспериментальные результаты (остальные характеристики флокулянтов – данные производителя), 3 – серноокислая соль диметиламиноэтилметакрилата, 4 – винилбензилтриметиламмоний хлорид, 5 – диметилдиаллиламмоний хлорид, 6 – солянокислая соль диметиламиноэтилметакрилата, 7 – соль 2-метил-5-винилпиридина с диметилсульфатом, 8 – уксуснокислая соль диметиламиноэтилметакрилата, 9 – соль диметиламиноэтилметакрилата с диметилсульфатом.

Таблица 2.11
Зависимость величины К' в уравнении Хаггинса от природы флокулянта и его молекулярной массы

Флокулянт	[η]	К'
ППС	0,52	0,0745
	1,16	0,084
	2,22	0,302
ВПК 402	0,20	0,333
	0,74	0,430
ВПС 11	4,0	0,313
	6,0	0,287
	8,3	0,291
ВПС 7	1,2	0,153
	2,55	0,154
	4,0	0,166

Величина $\eta_{\text{прив}}$ при бесконечном разбавлении (характеристическая вязкость), служит критерием оценки молекулярной массы флокулянтов. В таблице 2.10 приведены величины характеристической вязкости исследованных флокулянтов, в таблице 2.11 – величины коэффициентов К' для разных флокулянтов, найденные с использованием уравнения Хаггинса (2.5).

Как видно из таблицы 2.11, значение коэффициента К', который учитывает взаимодействие макромолекул в данной системе полимер-растворитель, растет с увеличением молекулярной массы (характеристической вязкости) флокулянта. Причем увеличение К' происходит быстрее для низкомолекулярных флокулянтов и практически не меняется для высокомолекулярных (ВПС 11). Увеличение коэффициента К' указывает на более плохой (в термодинамическом смысле) растворитель.

Снижение реальных размеров макромолекул флокулянтов в солевых растворах следует учитывать при их использовании для очистки минерализованных сточных вод. Увеличение концентрации солей в воде приводит к снижению эффективности флокуляционной очистки воды. На рис. 2.16 показано, что при увеличении соледержания сточной воды нефтеперерабочной базы до 40 г/л эффективность извлечения нефтепродуктов уменьшается. Остаточная концентрация нефтепродуктов в очищенной воде при этом возрастает в 2 раза: с 1,2-1,6 мг/л до 2,2-3,5 мг/л.

Таким образом, представленные данные показывают, что вязкость водного раствора флокулянта является универсальной характеристикой, учитывающей одновременно заряд и молекулярную массу флокулянта, определяет реальные размеры макромолекул в растворе, от которых зависит

эффективность применения флокулянта. Величины приведенной вязкости водных растворов флокулянтов с разной молекулярной массой и основностью позволяют дать сравнительную оценку реальных размеров макромолекул в растворе, сравнить устойчивость растворов при хранении, определить оптимальную концентрацию рабочего раствора флокулянта и условия растворения, прогнозировать эффективность применения флокулянтов для очистки сточных вод с разной степенью минерализации.

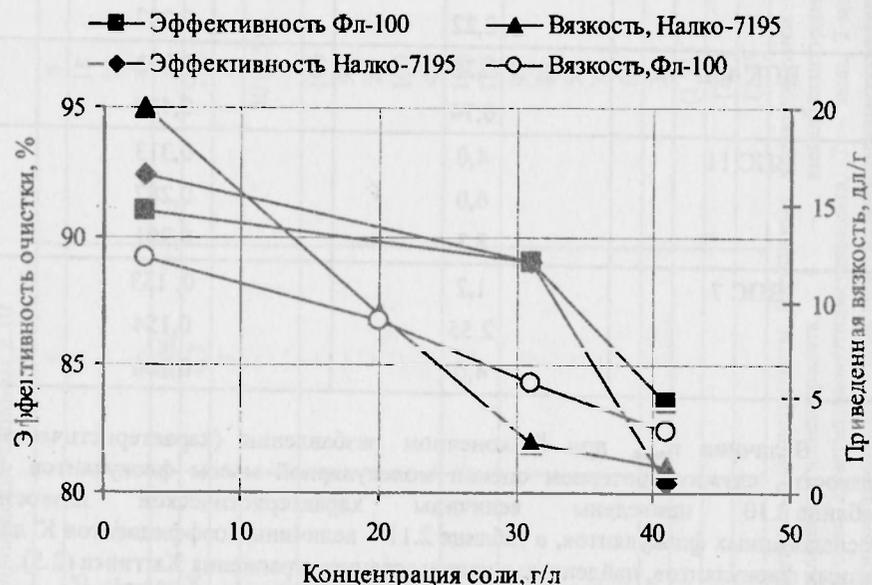


Рис. 2.16. Зависимость приведенной вязкости флокулянтов и эффективности очистки сточных вод нефтеперерабатывающей базы от содержания соли.

2.2.2. Электрохимические свойства водных растворов катионных флокулянтов

Наличие заряженных групп на полимерной цепи сказывается не только на гидродинамических, но и электрических свойствах растворов полиэлектролитов [91]. В отличие от низкомолекулярных электролитов, эффекты, создаваемые взаимодействием заряженных ионов в полимерных электролитах, не исчезают при бесконечном разбавлении. Это обусловлено тем, что в полиионе полное разделение фиксированных зарядов невозможно из-за существования связи с цепью главных валентностей и эластичности макромолекулярной цепи. Наоборот, было установлено, что в сильноразбавленных растворах часть противоионов ассоциирована с полиионами под действием сильного электрического поля, создаваемого макроионом с высокой плотностью фиксированных зарядов.

Изучение электропроводности растворов полиэлектролитов позволяет судить о взаимодействии с растворителем и противоионами.

Экспериментальные данные [93,94] указывают на зависимость электропроводности растворов полиэлектролитов от таких факторов, как концентрация, полярность растворителя, плотность ионогенных групп, природа противоиона. Показано, что сильноосновные полиэлектролиты являются более слабыми электролитами, чем их низкомолекулярные аналоги, что объясняется эффектом электростатического взаимодействия полииона с противоионами. Например, кажущиеся константы ионизации таких сильноосновных полиэлектролитов, как поливинилпиридиниевые соли, составляли 4,25-4,51 в зависимости от природы алкилирующего агента.

Как следует из результатов кондуктометрических измерений, представленных на рис. 2.17, в изученном интервале концентраций флокулянтов изотермы электропроводности их растворов носят криволинейный характер.

При разбавлении раствора увеличивается доля свободных противоионов, участвующих в переносе электричества и одновременно растет суммарный заряд макроиона, а следовательно и его подвижность, что способствует увеличению эквивалентной электропроводности раствора. Вогнутый характер изотерм электропроводности указывает на наличие противоионной ассоциации в растворах всех исследованных флокулянтов.

С увеличением молекулярной массы флокулянтов ППС наблюдается уменьшение электропроводности. Это может быть следствием уменьшения подвижности полииона с увеличением его размера, увеличения противоионной ассоциации и структурирования в растворах высокомолекулярных флокулянтов. Образование агрегатов макромолекул при высоких значениях молекулярной массы флокулянта подтверждается аномальным ходом кривых зависимости приведенной вязкости от концентрации, которая уменьшается с разбавлением (рис. 2.6-2.7). Аналогичные результаты были получены для других полиэлектролитов на основе винилпиридиниевых солей [93].

Для нахождения предельной эквивалентной электропроводности водных растворов флокулянтов λ_0 и подвижности полииона λ_0^+ при бесконечном разбавлении, когда противоионная ассоциация должна отсутствовать, может быть использовано уравнение Латтея [94]:

$$\lambda_0 - \lambda_v = \sqrt{C}/K, \quad (2.12)$$

где λ_0 – предельная эквивалентная электропроводность при бесконечном разбавлении; K – константа.

Задаваясь разумными значениями λ_0 , подбирается наименьшее значение λ_0 , которому соответствует прямолинейная зависимость в координатах: $\sqrt{C}/(\lambda_0 - \lambda_v) - f(\sqrt{C})$ и которое принимается за искомое (рис. 2.18).

Величины λ_0 для некоторых катионных флокулянтов представлены в таблице 2.12. Там же приведены величины предельных подвижностей поликатионов, вычисленные по закону Кольрауша:

$$\lambda_0 = \lambda_0^+ + \lambda_0^-, \quad (2.13)$$

где λ_0^+ и λ_0^- – предельная подвижность поликатиона и полианиона.

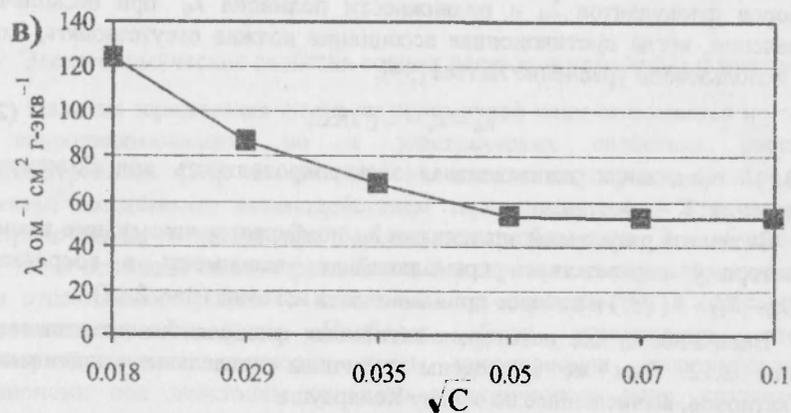
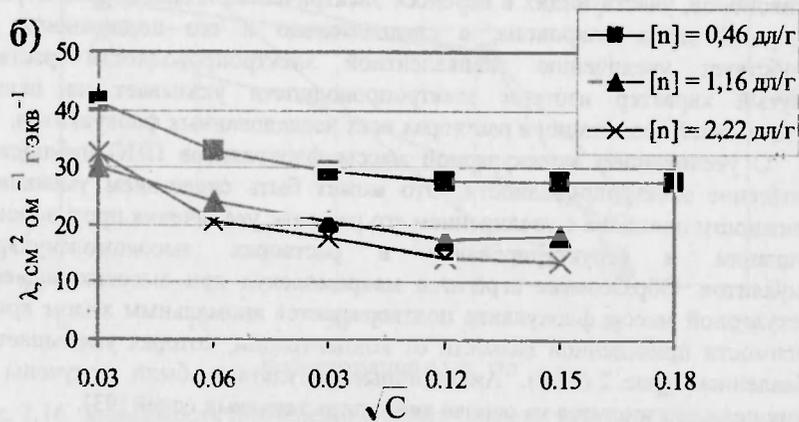
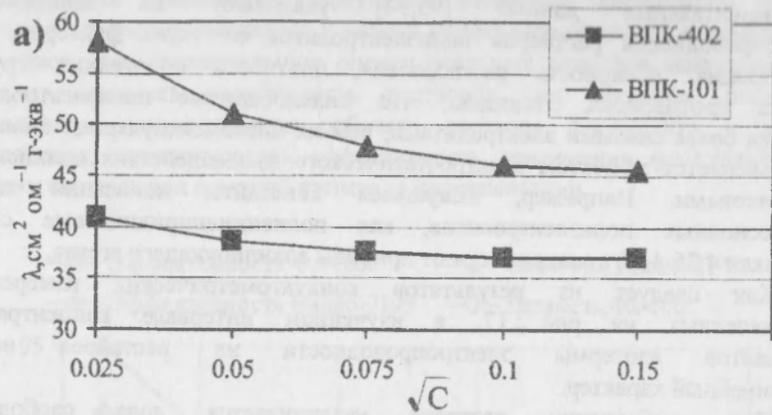


Рис. 2.17. Изотермы электропроводности водных растворов флокулянтов: а) – ВПК; б) – ППС; в) – КР 8322.

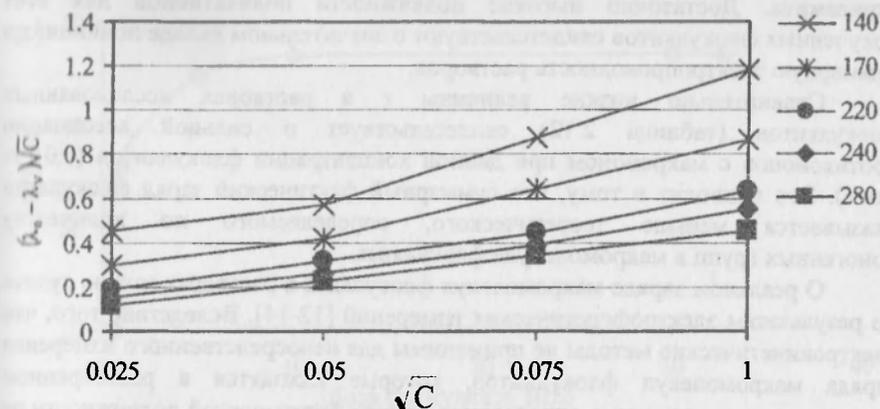


Рис. 2.18. Изотермы электропроводности флокулянта КР 8322 в координатах $(\lambda_0 - \lambda_v)\sqrt{C} = f(\sqrt{C})$ при разных значениях λ_0 .

Причем, как и в случае других полиэлектролитов, предполагалось, что подвижность противоиона в растворах полиэлектролитов такая же, как и в растворах низкомолекулярных солей.

Доля сводных противоионов, γ , участвующих в переносе электричества, и в растворе флокулянта определялась по формуле [99]:

$$\lambda_v = \gamma(\lambda_0^+ + \lambda_0^-), \quad (2.14)$$

Таблица 2.12

Результаты кондуктометрических измерений водных растворов флокулянтов при температуре 20°C

Флокулянт	[η], дл/г	Анион	λ ₀	λ ₀ ⁺	λ ₀ ⁻	γ
ВПК 101	0,3	Cl ⁻	100	31,04	68,96	0,37
ППС	0,46	(CH ₃ SO ₄) ⁻	130			0,17
ВПК 402	0,74	Cl ⁻	150	81,04	68,96	0,31
КР 8322	6,0	Cl ⁻	280	211,04	68,96	0,17

Увеличение предельной эквивалентной электропроводности с ростом молекулярной массы флокулянтов в сильноразбавленных растворах свидетельствует о полной диссоциации ионогенных групп флокулянта, при которой макромолекулы имеют линейную форму и максимальные размеры. Наибольшие значения предельной подвижности поликатиона полученные для флокулянта КР 8322, сополимера акриламида и диметиламиноэтилметакрилата солянокислого, можно объяснить увеличением отношения заряда полииона флокулянта КР 8322 к его коэффициенту трения и уменьшением противоионной ассоциации за счет наличия в цепи незаряженных звеньев

акриламида. Достаточно высокие подвижности ноликатнионов для всех полученных флокулянтов свидетельствуют о значительном вкладе полиионов в суммарную электропроводность растворов.

Сравнительно низкие величины γ в растворах исследованных флокулянтов (таблица 2.12) свидетельствует о сильной ассоциации противоионов с макроионом при данной концентрации флокулянтов (0,01 г-экв/л). Это приводит к тому, что суммарный фактический заряд флокулянта оказывается меньше теоретического, определяемого по количеству ионогенных групп в макромолекуле флокулянта.

О реальном заряде макромолекул флокулянта в растворах можно судить по результатам электрофоретических измерений [12-14]. Вследствие того, что электрокинетические методы не применимы для непосредственного измерения заряда макромолекул флокулянтов, которые находятся в растворенном состоянии, распространено определение электрофоретической подвижности не отдельных макромолекул, а макромолекул, адсорбированных на достаточно крупных частицах кварца, угля или на капельках масла. Так по разработанной в НИИКВ и ОВ методике измеряют заряд флокулянта, адсорбированного на частицах песка методом потенциала протекания [5].

В исследованиях НИИ ВОДГЕО электрокинетический потенциал (заряд) флокулянта, адсорбированного на частицах кварца, определяли методом микроэлектрофореза [100]. Измерение электрофоретической подвижности (В) дисперсных частиц загрязнений сточных вод проводилось на приборе НИИ ВОДГЕО «Дзета-82» [101].

Расчет величины электрокинетического потенциала (ЭКП) частиц осуществляли по формуле:

$$\text{ЭКП} = 4\pi\eta/\varepsilon \cdot 300^2 \cdot V, \text{ мВ}, \quad (2.15)$$

где η – динамическая вязкость воды, Пз; ε – диэлектрическая проницаемость воды; V – электрофоретическая подвижность, $\text{см}^2 \cdot \text{с}^{-1} \cdot \text{мВ}^{-1}$.

Полученные зависимости ЭКП кварца от концентрации катионного флокулянта представлены на рис. 2.19 и 2.20.

При увеличении дозы флокулянтов величина ЭКП частиц кварца становится положительной и растет до некоторой предельной величины, которая соответствует адсорбционному насыщению поверхности и зависит только от вида флокулянта. Эта предельная величина ЭКП была определена для большинства исследуемых флокулянтов (таблица 2.10) и использована для оценки реальной величины заряда макромолекул флокулянтов в водных растворах с учетом их конформационного состояния.

Из сказанного следует, что результаты изучения вязкостных и электрокинетических свойств водных растворов флокулянтов дают более полную информацию о реальных размерах макромолекул и эффективном заряде, чем такие товарные характеристики, как основность (содержание ионогенных групп) и молекулярная масса.

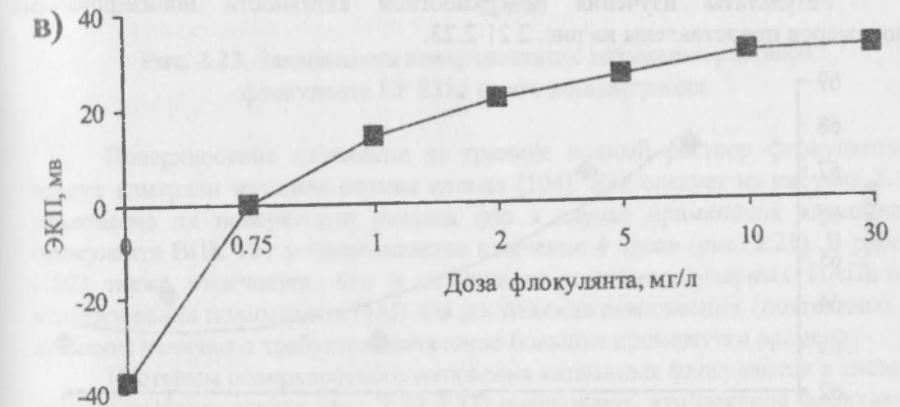
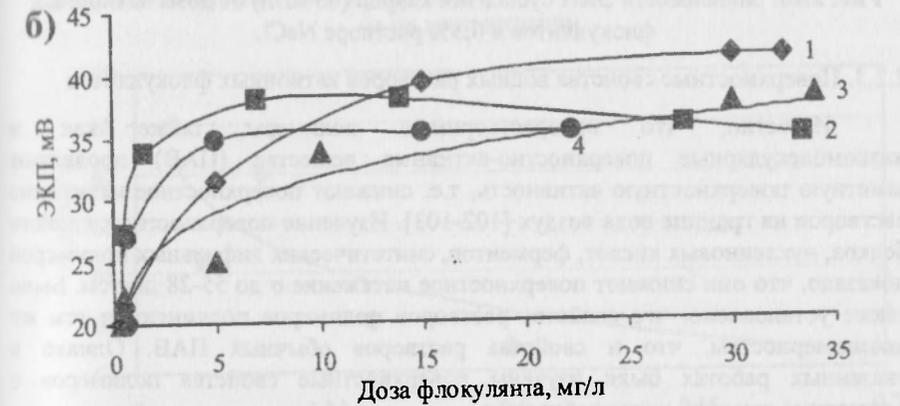
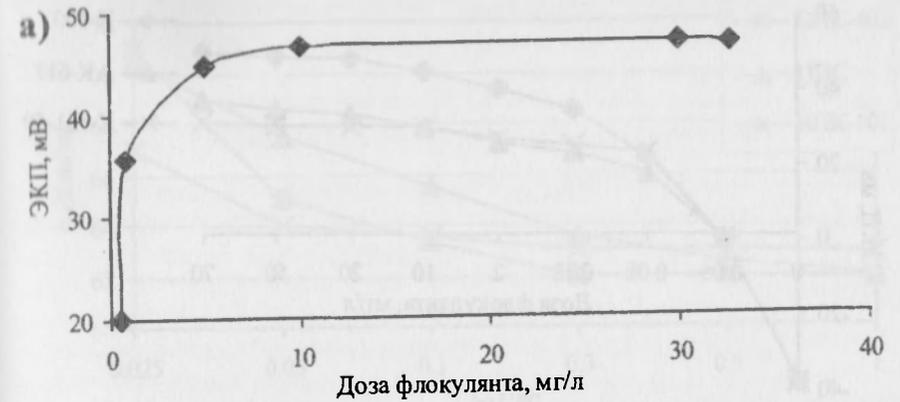


Рис. 2.19. Зависимость ЭКП суспензии кварца (50 мг/л) от дозы флокулянта (а – ППС; хар. вязкость 1,0 дл/г. б – 1, 2 – ВПК 402; 3 – ВПК 101; 4 – ПЭИ, хар. вязкость: 1 – 0,74; 2, 3 – 0,2; 4 – 0,1 дл/г. в – КР -8322) в 0,04% растворе КС1.

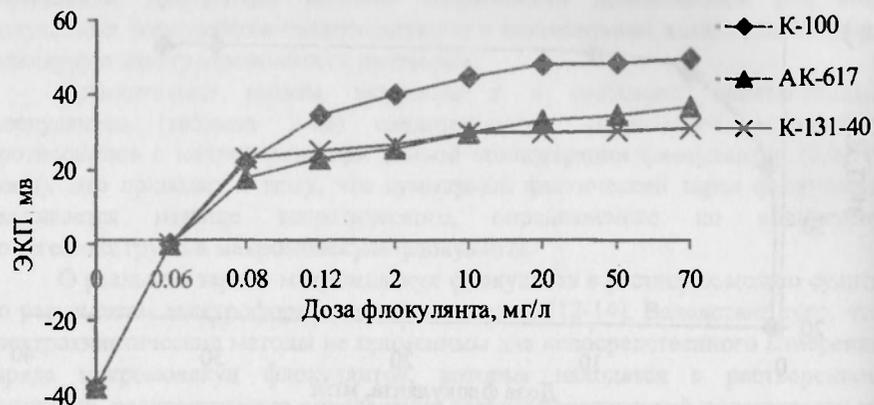


Рис. 2.20. Зависимость ЭКП суспензии кварца (65 мг/л) от дозы катионных флокулянтов в 0,5% растворе NaCl.

2.2.3. Поверхностные свойства водных растворов катионных флокулянтов

Известно, что водорастворимые полимеры также как и низкомолекулярные поверхностно-активные вещества (ПАВ) проявляют заметную поверхностную активность, т.е. снижают поверхностное натяжение растворов на границе вода воздух [102-103]. Изучение поверхностных свойств белков, нуклеиновых кислот, ферментов, синтетических дифильных полимеров показало, что они снижают поверхностное натяжение σ до 55-28 дин/см. Было также установлено, что свойства растворов полимеров подчиняются тем же закономерностям, что и свойства растворов обычных ПАВ. Однако в указанных работах были изучены поверхностные свойства полимеров с достаточно высокой гидрофобностью.

Результаты изучения поверхностной активности ионизированных полимеров представлены на рис. 2.21-2.23.

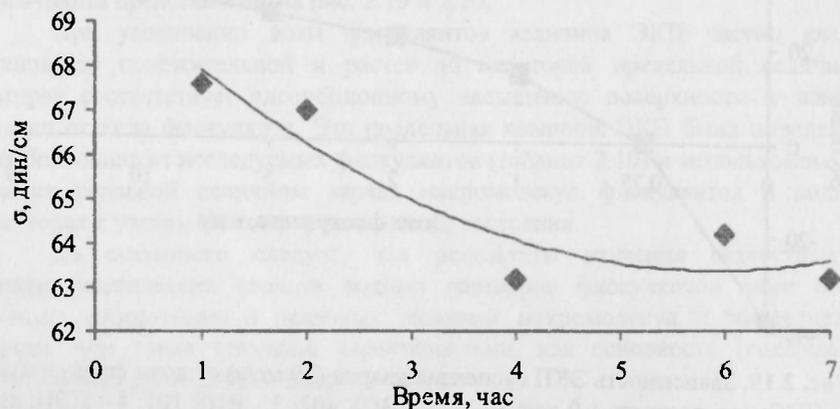


Рис. 2.21. Временная зависимость поверхностного натяжения растворов ВПК 101 ($C = 0,5$ г/дл) на границе с воздухом.

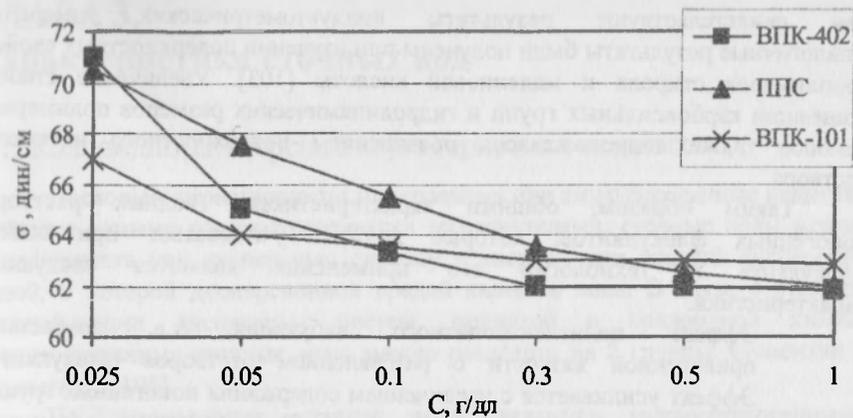


Рис. 2.22. Зависимость поверхностного натяжения растворов флокулянтов от их концентрации.

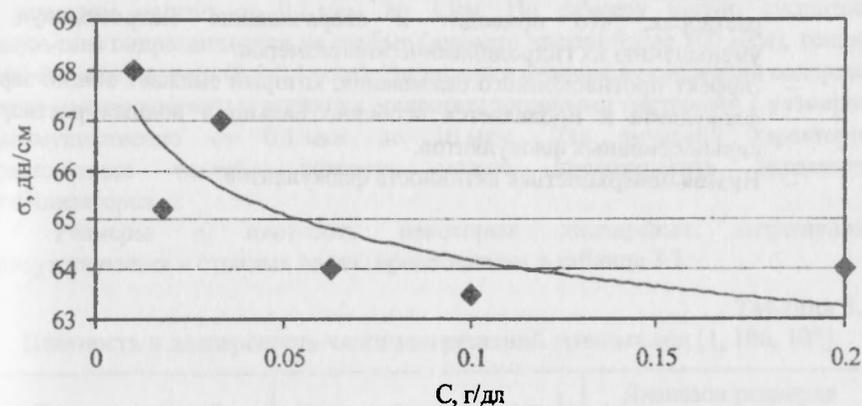


Рис. 2.23. Зависимость поверхностного натяжения раствора флокулянта КР 8322 от его концентрации.

Поверхностное натяжение на границе водный раствор флокулянта – воздух измеряли методом отрыва кольца [104]. Как следует из рисунка 3.17, равновесие на поверхности раздела фаз в случае применения катионного флокулянта ВПК 101 устанавливается в течение 4 часов (рис. 2.21). В работе [102] также отмечается, что в отличие от низкомолекулярных ПАВ, при использовании полимерных ПАВ для достижения равновесных (постоянных во времени) величин σ требуется достаточно большие промежутки времени

Изотермы поверхностного натяжения катионных флокулянтов в системе водный раствор – воздух (рис. 2.22-2.23) показывают, что природа флокулянта практически не оказывает влияния на их поверхностную активность. Все изученные катионные флокулянты снижают поверхностное натяжение воды с 72 до 62-63 дин/см. Невысокая поверхностная активность флокулянтов обусловлена достаточно высокой степенью ионизации их ионогенных групп, о

чем свидетельствуют результаты кондуктометрических измерений. Аналогичные результаты были получены при изучении поверхностных свойств сополимеров стирола и малеиновой кислоты [103]. Увеличение степени ионизации карбоксильных групп и гидродинамических размеров полимерных анионов также сопровождалось повышением поверхностного натяжения раствора.

Таким образом, общими характеристиками водных растворов ионогенных флокулянтов, которые должны учитываться при выборе флокулянта и технологии его применения являются следующие характеристики.

- Эффект полиэлектролитного набухания, т.е. возрастание приведенной вязкости с разбавлением растворов флокулянтов. Эффект усиливается с увеличением содержания ионогенных групп и молекулярной массы флокулянта. Противоионная ассоциация снижает эффект полиэлектролитного набухания.
- Подавление эффекта полиэлектролитного набухания в солевых растворах, что приводит к сворачиванию макромолекул и уменьшению их гидродинамических размеров.
- Эффект противоионного связывания, который снижает общий заряд флокулянта и проявляется особенно сильно в водных растворах сильноосновных флокулянтов.
- Низкая поверхностная активность флокулянтов.

ГЛАВА 3.

Характеристика сточных вод

3.1. Коллоидно-дисперсные характеристики сточных вод

Поскольку нерастворимые минеральные или эмульгированные вещества являются самыми распространенными загрязнителями, сточные воды можно рассматривать как дисперсную систему с твердой или жидкой дисперсной фазой, в которой дисперсионной средой является вода. В связи с этим по классификации дисперсных систем, принятой в коллоидной химии, производственные сточные воды можно разделить на 2 группы: суспензии и эмульсии [8, 105].

По дисперсности сточные воды являются микрогетерогенными системами, которые содержат частицы с размером более 0,1 мкм, в отличие от коллоидов, которые являются ультрамикрогетерогенными коллоидными системами с размером частиц от 0,1 мкм до 1 нм. По размеру частиц суспензии (эмульсии) подразделяются на грубые (диаметр частиц более 100 мкм), тонкие (100-0,5 мкм) и мути (0,5-0,1 мкм). Эмульсии в отличие от суспензий содержат более мелкие частицы и являются микрогетерогенными системами с размером преимущественно от 0,1 мкм до 10 мкм. Для эмульсий характерна коалесценция капель, которую можно предотвратить введением стабилизаторов.

Размеры и плотность некоторых дисперсных загрязнений, присутствующих в сточных водах, представлены в таблице 3.1.

Таблица 3.1

Плотность и дисперсность частиц загрязнений сточных вод [1, 106, 107]

Вид загрязнений	Плотность частиц, г/см ³	Диапазон размеров частиц, мкм
Нефтепродукты	0,8-1,1	0,01-0,1 0,1-300
Каолин	2,4	0,1-0,3
Бентонит	2,4-2,6	0,5-5,0
Кварц	2,65-2,75	3-100 100-1000
Латекс полистирола, полиакрилата, полибутадиенстирола	1,02-1,1	0,1-5

По кинетическим свойствам производственные сточные воды также как и коллоидные системы, являются слабо концентрированными и свободнодисперсными системами, поскольку частицы дисперсных загрязнений

могут свободно перемещаться по всему объему дисперсионной среды. В отличие от коллоидов суспензиям и эмульсиям не присуще молекулярно-кинетическое (броуновское) движение, как истинным растворам, а следовательно и такие процессы как диффузия и осмотическое давление. Этим, в частности, объясняется более высокая по сравнению с суспензиями и эмульсиями седиментационная или кинетическая устойчивость коллоидов, т.е. способность дисперсных частиц противостоять силе тяжести. Суспензии и эмульсии, в которых диффузия отсутствует, являются кинетически неустойчивыми системами, способными к осаждению (всплытию) частиц при отстаивании. Поэтому дисперсность эмульсий и суспензий является определяющим фактором их седиментационной или кинетической устойчивости. С уменьшением размера частиц их седиментационная устойчивость повышается. Мерой кинетической устойчивости частиц является гидравлическая крупность, равная скорости осаждения (всплывания) частиц, которая может быть подсчитана с помощью уравнения Стокса:

$$U = g(\rho_r - \rho_b)d^2/18\eta, \quad (3.1)$$

где g – ускорение силы тяжести; ρ_r и ρ_b – плотность соответствующего вещества дисперсной фазы и воды; d – диаметр частиц.

Сточные воды обычно содержат дисперсные загрязняющие вещества разного размера и являются полидисперсными системами. Данные таблицы 3.2, в которой представлен дисперсный состав загрязнений исследованных сточных вод, содержащих нефтепродукты и водоземлюсионную краску Ренакрил 88, подтверждают это.

Таблица 3.2

Дисперсный состав загрязнений сточных вод некоторых видов

Размер частиц, мкм	Содержание частиц загрязнений в сточной воде, %			
	Морская нефтеперерабатывающая база	Автобаза	Окрасочное производство	Нефтеперерабатывающий завод
5-10	98	32	93	56
10-25	10	50	5	34
25-50	2	15	2	8
50-100	–	3	–	2

К общим свойствам эмульсий, суспензий и коллоидных систем относятся такие характеристики, как наличие развитой поверхности раздела фаз, наличие электрокинетического потенциала на поверхности раздела, сольватация частиц, которые определяют агрегативную устойчивость дисперсной системы, т.е. способность сохранять степень дисперсности частиц во времени.

Заряд на частицах дисперсной фазы, проявляющийся при электрофорезе, обусловлен наличием на ее поверхности двойного

электрического слоя из ионов, возникающего либо в результате избирательной адсорбции одного из ионов электролита, находящегося в растворе, либо за счет ионизации молекул веществ на поверхности дисперсной фазы. В результате частицы заряжаются положительно или отрицательно, между ними действуют силы электростатического отталкивания, которые являются определяющим фактором агрегативной устойчивости суспензий или эмульсий [107-110].

Для частиц примесей сточных вод электрокинетический потенциал (ЭКП) колеблется в пределах от 10 до 50 мВ, и в среднем составляет 18-30 мВ. Для индивидуальных загрязнений, как правило, ЭКП выше, чем ЭКП загрязнений сточных вод, что обусловлено разнородностью состава сточных вод, который влияет на измеряемую среднюю величину ЭКП [111].

Согласно теории ДЛФО (Дерягина, Ландау, Фервея, Овербека) агрегативная устойчивость и длительность существования одноименно-заряженных дисперсных систем является результатом действия сил электростатического отталкивания и силы межмолекулярного притяжения. При некотором расстоянии между частицами силы электростатического отталкивания определяют наличие минимума на потенциальной кривой (дальний или вторичный минимум). Хотя этот минимум неглубок, он препятствует сближению частиц под действием сил межмолекулярного притяжения. Минимум энергии взаимодействия частиц на малых расстояниях между частицами соответствует прочному сцеплению частиц и потери системой агрегативной устойчивости. Устойчивость к коагуляции определяется в этом случае высотой энергетического барьера, который следует преодолеть частицам при их сближении.

Второй причиной агрегативной устойчивости дисперсных систем может быть гидратация поверхности. Образование на поверхности частиц гидратных оболочек из молекул воды может происходить в том случае, когда поверхностные молекулы дисперсной фазы достаточно сильно взаимодействуют с молекулами дисперсионной среды за счет химических сил или водородных связей. Для грубодисперсных гидрофобных систем, к которым относятся сточные воды, гидратация не является определяющим фактором агрегативной устойчивости дисперсной фазы и ею можно пренебречь.

При введении в систему ПАВ или высокомолекулярных соединений определяющими факторами агрегативной устойчивости дисперсной системы являются адсорбционно-сольватный (уменьшение межфазного натяжения при взаимодействии частиц дисперсной фазы со средой) и структурно-механический (образование на поверхности частиц пленок, обладающих упругостью и механической прочностью).

По экспериментальным данным [112] получено определенное критическое соотношение между количеством ПАВ и твердой фазы, при котором происходит полное диспергирование взвешенных веществ, равное 25-35. При значениях этого соотношения, равного 5-7, стабилизирующий эффект поверхностно-активных веществ не проявляется или является слабым. В присутствии микроколичеств ПАВ в сточной воде могут происходить

самопроизвольные флокуляционные процессы, за счет сорбции ПАВ на частицах дисперсной фазы и снижения заряда частиц. Особенно этот эффект проявляется при использовании ионогенных ПАВ.

Стабилизация эмульсий может происходить также в присутствии мельчайших твердых механических примесей. Тонкодисперсные взвеси с достаточно гидрофильной поверхностью (карбонат кальция, глина, кремнезем и др.) стабилизируют прямые эмульсии, к которым относятся большинство нефтесодержащих сточных вод. Гидрофильные твердые частицы прилипают к смолистым пленкам эмульгированной нефти и образуют прочную оболочку, препятствующую слиянию шариков нефти при столкновениях. При этом увеличивается количество эмульгированной нефти, не выделяющейся из сточных вод при длительном отстаивании. Так при содержании в сточных водах нефтепродуктов около 800 мг/л взвешенных веществ, происходит стабилизация 20% нефти, содержащейся в сточной воде, независимо от ее состава и температуры [106].

В заключение следует отметить, что все рассмотренные коллоидно-дисперсные характеристики сточных вод в значительной степени определяют способность дисперсных загрязнений к флокуляции и должны учитываться при применении флокулянтов.

3.2. Характеристика загрязняющих веществ [33, 34, 107, 113]

Эффективность флокуляционной очистки сточных вод определяется не только агрегативной и кинетической устойчивостью дисперсных загрязнений, которая была рассмотрена в предыдущем разделе, но зависит от химических характеристик дисперсной фазы и растворенных органических и неорганических загрязнений. В данном разделе рассмотрены химические характеристики наиболее часто встречающихся нерастворимых и растворимых загрязнений сточных вод, которые могут оказывать влияние на выбор и эффективность применения флокулянтов.

Из минеральных нерастворимых примесей, удаляемых с применением флокулянтов, в сточных водах могут присутствовать глинистые частицы, представленные бентонитовыми (монтмориллонитовыми) и каолиновыми глинами, минеральные частицы, содержащие оксиды, карбонаты, силикаты щелочноземельных и тяжелых металлов.

Каолин представляет собой природный алюмосиликат общей формулы $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$, имеет плотную структуру и не набухает в воде.

Бентонит – алюмосиликат, имеющий рыхлую структуру, содержит обменные катионы Mg, Ca, Na и хорошо набухает в воде.

Мрамор – мелкозернистый минерал карбоната кальция.

Гранит – природный минерал, который состоит из кристаллов кварца, SiO_2 , полевого шпата $K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$ и слюды. В состав слюды входят такие элементы, как Ca, Mg, Fe, H, Na, Al, Si, K.

Полудрагоценные и поделочные камни относятся к оксидам (корунд, кварц, халцедон, опалы), карбонатам–малахит, мраморный оникс, фосфатам (бирюза), силикатам (хризолит, беррил, турмалин, гранат, родонит, нефрит).

Гидроксидные взвеси образуются при обработке сточных вод неорганическими коагулянтами, известью также можно отнести к минеральным загрязнителям, для извлечения которых из сточных вод применяют флокулянты.

Особенностью минеральных загрязнений сточных вод является наличие на их поверхности обменных катионов кальция, магния, натрия, калия, алюминия, железа и т.д., а также силанольных групп $=SiOH$, гидроксидных групп, различных анионов, которые в значительной степени определяют механизм адсорбции флокулянтов на частицах (см. главу 4) и эффективность их применения [1, 5].

К органическим нерастворимым примесям, извлекаемым из сточных вод с применением флокулянтов, относятся жиры, масла, нефтепродукты, волокна целлюлозы, полимерные синтетические смолы, лакокрасочные материалы, красители, угольные частицы и т.д.

Жиры растительного и животного происхождения, которые присутствуют в сточных водах пищевой, мясомолочной промышленности, представляют собой триглицериды полных эфиров глицерина и жирных кислот с числом атомов углерода от 4 до 26.

К нефтепродуктам относят алифатические, алициклические и ароматические углеводороды, т.е. все продукты первичной переработки нефти (бензин, керосин и др.), парафины, смазочные и минеральные масла.

Целлюлоза представляет собой природный полимер с активными центрами, способными к образованию ковалентных, водородных и ван-дер-ваальсовых связей.

Лакокрасочные материалы (ЛКМ) представляют собой однородные суспензии пигментов или их смесей с наполнителями и пленкообразователями и могут содержать также растворители, пластификаторы, отвердители, сиккативы, стабилизаторы, структурообразователи, матирующие вещества и др. добавки. В качестве пленкообразователей используются различные синтетические смолы (нитроцеллюлозные, эпоксидные, алкидные, уретановые, полиэфирные и т. д.). Неорганические пигменты представлены оксидами железа, титана, цинка, свинца. Органические пигменты (ультрамарин и др.) являются органическими красителями, нерастворимыми в воде. Наполнителями могут быть мел, тальк, каолин, слюда и др.

Латексные краски представляют собой водные коллоидные дисперсии синтетических полимеров (сополимеров) с размером частиц порядка 10-100 нм, которые получают эмульсионной полимеризацией. Грубодисперсные латексы (поливинилацетатные) содержат частицы размером 2-3 мкм. Агрегативная устойчивость латексов обеспечивается молекулами или ионами гидратированного эмульгатора (ПАВ), адсорбированного на поверхности частиц. С увеличением количества ПАВ повышается агрегативная устойчивость к большинству коагулирующих воздействий. Товарные латексные смеси содержат коллоидные дисперсии различных ингредиентов: регуляторов устойчивости, вязкости, pH, наполнителей, противоиспарителей, красителей, антивспенивателей, антисептиков.

К нерастворимым в воде красителям относят кубовые, дисперсные, сернистые красители. К нерастворимым красителям относят также нерастворимые в воде и органических средах органические пигменты и лаки (например, лаки основные), представляющие собой нерастворимые соли или внутрикомплексные соединения растворимых красителей. Для окрашивания могут использоваться также дисперсии органических пигментов, технического углерода (сажи) в смеси с водорастворимыми красителями.

Кубовые красители содержат в молекуле две сопряженные друг с другом карбонильные группы, восстанавливаются в щелочной среде под действием $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ с образованием растворимых солей, обладающих сродством к целлюлозе.

Сернистые красители аналогично кубовым при применении восстанавливаются под действием Na_2S в щелочной среде в растворимые лейкосоединения, обладающие сродством к целлюлозным материалам.

Дисперсные красители окрашивают синтетические гидрофобные материалы из водных дисперсий, удерживаются силами Ван-дер-Ваальса и водородными связями.

Выпускные формы красителей содержат кроме красителя, вспомогательные вещества. Непылящиеся нерастворимые в воде порошки содержат краситель, ингибитор пыления (авиационное или трансформаторное масло, силиконовая жидкость, дибутилфталат) в количестве 1,5%, диспергатор, смачиватель, стабилизатор и др. Водорастворимые порошковые красители содержат дополнительно соль минеральной кислоты (хлорид, сульфат или карбонат натрия). Красители в гранулах содержат краситель, связующие вещества, диспергатор, смачиватель. Пасты содержат краситель, смачиватель, диспергатор, антифриз. Жидкие формы представляют собой растворы красителей в воде или реже в органических растворителях.

К общим характеристикам органических, жидких дисперсных загрязнений можно отнести их гидрофобность, твердых органических дисперсных загрязнений – их полярность. Большинство жидких дисперсий представляют собой многокомпонентные, стабилизированные ПАВ дисперсные системы.

К растворимым примесям, которые могут влиять на эффективность применения флокулянтов, относятся минеральные соли и различные высокомолекулярные соединения (белки, мыла, полисахариды, красители, поверхностно-активные вещества и т.д.).

Растворимые в воде красители (кислотные, основные, протравные, прямые, активные) являются полярными органическими соединениями, которые диссоциируют в воде с образованием цветного аниона (кислотные) и цветного катиона (основные).

Кислотные (анионные) красители представляют собой органические соли сульфокислот, реже карбоновых, а также анионные комплексы некоторых красителей с металлами, преимущественно с хромом и кобальтом.

Основные (катионные) красители, которые являются солями органических оснований, применяют для окрашивания материалов

амфотерного характера (шерсть, шелк, кожа, полиамиды) и удерживаются на окрашиваемой поверхности за счет ионных связей. При окрашивании из водных растворов красители образуют соли с имеющимися в молекулах указанных субстратов основными или кислотными группами соответственно.

Протравные красители содержат заместители, способные образовывать устойчивые комплексы с металлами. Не обладая достаточным сродством к целлюлозе, закрепляются после ее обработки (протраве) солями металлов: Cr^{3+} , алюминия, железа, вследствие образования нерастворимых внутрикомплексных соединений.

Прямые красители содержат основные или кислотные красители и добавки наполнителей и пигментов. Прямые красители обладают сродством к целлюлозным волокнам, вследствие чего окрашивают целлюлозные волокна из водных растворов в присутствии электролитов без протравы. Удерживаются на целлюлозе силами Ван-дер-Ваальса и водородными связями.

Активные красители содержат в молекулах группы, способные в процессе крашения реагировать с OH -, NH_2 - группами окрашиваемых субстратов, образуя устойчивые ковалентные связи. Окрашивают целлюлозные, белковые и синтетические полиамидные материалы.

Поверхностно-активные вещества являются полярными органическими высокомолекулярными соединениями, молекулы которых состоят из гидрофобной и гидрофильной частей. Гидрофобная часть молекулы всегда неполярна, и является обычно алкильной или алкиларильной углеводородной группой достаточно большого размера. Гидрофильная часть молекулы ПАВ полярна, и обычно содержит карбоксильные, сульфатные, сульфонатные группы. В зависимости от природы все ПАВ делятся на катионоактивные, анионоактивные, амфотерные и неионогенные. Наиболее широко используются анионные ПАВ (соли карбоновых, смоляных и сульфоновых кислот или сульфозэфиров). Из неионных ПАВ применяют продукты конденсации этиленоксида с жирными кислотами, алкилфенолами и др., из катионных – соли замещенных аминов. Анионные ПАВ обеспечивают устойчивость дисперсий в щелочной среде, катионные – в кислой, неионные – в широком диапазоне pH.

Особенностью рассмотренных выше растворимых полярных или ионных органических загрязнений является их способность к химическим и адсорбционным взаимодействиям с дисперсными загрязнениями сточных вод и противоположно заряженными флокулянтами, которую следует учитывать при выборе оптимальной технологии флокуляционной очистки.

3.3. Классификация сточных вод

Ввиду огромного разнообразия сточных вод и содержащихся в них загрязнений актуальным является выделение и анализ тех групп сточных вод, состав которых определяет необходимость и эффективность применения флокулянтов.

В данном разделе предложена классификация сточных вод по группам и рассмотрена их характеристика как по общим показателям загрязненности

(взвешенные вещества, ХПК, нефтепродукты), так и по содержанию и свойствам индивидуальных веществ: красителей, поверхностно-активных веществ и т. д.

По виду загрязнений сточные воды обычно подразделяются на три группы [33]:

- загрязненные преимущественно минеральными примесями (предприятия металлургической, машиностроительной, рудо- и угледобывающей промышленности, заводы по производству минеральных удобрений, кислот, строительных изделий и материалов и т.д.);
- загрязненные преимущественно органическими примесями (предприятия мясной, молочной, целлюлозно-бумажной, пищевой, химической, микробиологической промышленности, заводы по производству пластмасс, каучука и т.д.);
- загрязненные минеральными и органическими примесями (предприятия нефтедобывающей, нефтеперерабатывающей, нефтехимической, текстильной, легкой, бумажной, фармацевтической промышленности и др.).

По общему содержанию загрязняющих веществ сточные воды делятся на слабоконцентрированные (до 500 мг/л), среднеконцентрированные (от 500 до 5000 мг/л), концентрированные (от 5000 до 30000 мг/л) и высококонцентрированные (более 30000 мг/л).

Деление на группы носит условный характер и границы отдельных групп сточных вод могут быть расширены или сужены в зависимости от поставленных целей.

Так Швецовым с соавторами [34] предложена классификация сточных вод по содержанию взвешенных и растворенных биологически-окисляемых органических веществ, предназначенная для выбора технологической схемы очистки сточных вод. По содержанию взвешенных веществ выделены три группы сточных вод с содержанием взвешенных до 100 мг/л, от 100 до 1000 мг/л и более 1000 мг/л.

Классификация Кульского [114] по фазово-дисперсному состоянию загрязнений сточных вод может использоваться для определения необходимости применения флокуляционного метода для очистки сточной воды (таблица 3.3), но не определяет выбор флокулянта и его эффективность.

Для выбора оптимальных параметров флокуляционной очистки сточных вод с учетом фазового состояния, природы и кинетических свойств дисперсных загрязнений сточных вод, свойств растворов флокулянтов выделены две основные группы сточных вод: с твердой и жидкой дисперсной фазой. В отдельную группу выделены сточные воды, содержащие поверхностно-активные и растворенные ионогенные вещества.

Сточные воды первой группы (суспензии) содержат минеральную и органическую взвесь. Эмульсионно-суспензионные сточные воды второй группы содержат преимущественно жидкую дисперсную фазу. Органо-минеральные суспензии или эмульсии кроме дисперсной фазы содержат

растворенные органические загрязнения, которые могут изменять флокулирующую активность флокулянтов. По предложенной классификации сточные воды, предварительно обработанные неорганическим коагулянтом, могут входить в зависимости от содержания растворенных загрязнений в первую или третью группу сточных вод.

Таблица 3.3

Классификация методов очистки сточных вод

Вид загрязнений	Методы	Гидравлическая крупность, (U ₀), мм/с	Дисперсность (размер частиц), мкм
Грубодисперсные	Механические	> 0,3	>100
Тонкодисперсные и коллоидные	Флокуляционные	< 0,3	> 0,1 и < 100
Коллоидные и растворимые	Химические, биологические	-	≤ 0,1

Сточные воды первой группы содержат твердые органические или неорганические загрязнения, а также их смеси. Это могут быть древесные и текстильные волокна, целлюлоза, дисперсные красители и бактерициды, угольные частицы, минеральные глинистые частицы, оксиды, карбонаты, гидроксиды металлов. Концентрация взвешенных веществ в сточной воде, поступающей на флокуляционную очистку составляет от 30 до 3000 мг/л.

Сточные воды второй группы содержат преимущественно жидкие органические гидрофобные загрязнения: нефтепродукты, масла, жиры, синтетические смолы. Содержание эмульгированных взвешенных веществ в этих сточных водах перед флокуляционной очисткой колеблется от 5 до 500 мг/л.

Сточные воды третьей группы содержат поверхностно-активные вещества в количествах, при которых происходит образование агрегативно-устойчивых дисперсных систем, не разрушающихся в течение длительного времени без внешних воздействий, или растворенные (коллоидные) ионогенные органические вещества, например красители. Содержание дисперсных загрязнений в этих стоках колеблется в широких пределах от 20 мг/л до нескольких граммов на литр.

3.3.1. Характеристика сточных вод, содержащих твердые минеральные и органические загрязнения [33, 34, 37-40, 111, 115-120]

К сточным водам, содержащим твердые минеральные загрязнения, относятся в основном сточные воды предприятий по переработке и использованию минерального сырья (камнеобрабатывающие, фарфоровые заводы, производства строительных материалов, пигментов и др.). Характеристики сточных вод представлены в таблице 3.4.

Таблица 3.4
Характеристик сточных вод с твердой дисперсной фазой

Вид сточной воды	Взвешенные вещества, мг/л	Размер частиц, мкм, (U_0 , мм/с)	ХПК, мг/л
Заводы по производству керамики, фаянса, фарфора	30-3000	3-50	
Камнеобрабатывающий завод	40-2200	30	
Обработка мрамора	1500-5000	5-25	
Производство пигментов	75-3000	1-20	
Электродное производство	1500-1750	5-100	
Картонно-бумажная фабрика	200-3000	2-100	400-3000
Картонно-рубериодный завод	370-2300	—	700-1900
Шахтные воды	50-3000	<100; ($\leq 0,2$)	
Стеклозное производство	600-2000	($\leq 0,2$)	
Черная металлургия (газоочистка)	100-200	≤ 100	

* Солеcодержание – 1,5-30 г/л

Сточные воды камнеобрабатывающих заводов образуются при распиловке, шлифовке, полировке и окантовке строительного камня, полудрагоценных и поделочных камней. Сточные воды камнеобрабатывающих заводов содержат полидисперсную взвесь таких минералов как мрамор, гранит, предприятий по обработке полудрагоценных и поделочных камней, заводов по производству пигментов – оксиды различных металлов. После предварительного механического осветления сточных вод камнеобрабатывающего завода содержание взвешенных веществ составляет 500 мг/л при исходной концентрации 36 г/л, максимальный размер частиц в отстоянной воде 30 мкм. В отстоянной сточной воде завода полудрагоценных камней содержание взвешенных веществ составляет 50-150 мг/л. Дисперсная фаза предприятий по обработке поделочных камней представлена частицами с гидравлической крупностью менее 0,3 мм/с, количество которых составляет 40-50% (таблица 3.5).

Основным источником загрязнений сточных вод предприятий по изготовлению фаянсовых, фарфоровых, керамических изделий является массозаготовительный цех, где осуществляют приготовление суспензии (шликера) с определенным составом компонентов, в качестве которых используют пластичные (глину, каолин), каменистые (кварцевый песок и фарфоровый бой), стеклообразующие (калиевые полевые шпаты) материалы. Из шликера путем обезвоживания и вакуумирования получают затем однородную массу влажностью 19-20%, из которой формуют изделия. Сточные воды образуются при затворении шликера, при его обезвоживании, при мойке оборудования и содержат мелкодисперсную взвесь с размером частиц не более 50 мкм, из которых 30% частиц имеет размер менее 1 мкм при концентрации этих частиц до 3,5 г/л. По гидравлической крупности дисперсная фаза сточных вод производства керамики и фарфора представлена на 80% частицами менее 0,2 мм/с (таблица 3.5). Для сравнения в таблице 3.5

представлен дисперсный состав минеральных загрязнений сточных вод других производств.

Таблица 3.5
Дисперсный состав взвешенных веществ минерального происхождения в сточных водах отдельных производств [116]

Вид сточной воды	Распределение частиц по гидравлической крупности, %					
	>0,5 мм/с	$\geq 0,3$ мм/с	$\geq 0,2$ мм/с	$\geq 0,1$ мм/с	$\geq 0,04$ мм/с	$\geq 0,02$ мм/с
Обработка полудрагоценных камней	60	62	65	70	80	90
Производство оптических деталей	30	33	42	60	75	80
Производства фарфора, керамики	—	10	20	42	80	95
Производство электрокорунда, изделий из стекла	—	12	18	30	50	75

При производстве изделий из стекла сточные воды образуются в процессе шлифовки изделий и содержат шлифовальный порошок (электрокорунд) и сошлифованное стекло. Содержание взвешенных веществ в сточных водах изменяется от 1 до 35 г/л. Относительное содержание загрязнений с гидравлической крупностью менее 0,2 мм/с равно 60%, от 0,2 до 0,5 мм/с – 40% (таблица 3.5).

При производстве пигментов сточные воды образуются в основном от скрубберов мокрого пылеулавливания, промывки пигментов и содержат тонкодисперсные взвеси оксидов цветных металлов: свинца, кадмия, хрома, кобальта, железа и др. Содержание взвешенных веществ колеблется в пределах от 75 до 4500 мг/л.

Органическую взвесь (целлюлоза, текстильные волокна, дисперсные красители, угольные частицы) содержат сточные воды картонно-рубериодных и картонно-бумажных, угледобывающих, производства бактерицидных тканей, обойных фабрик. Данные сточные воды могут содержать также минеральные взвешенные примеси.

На угольных и сланцевых шахтах образуются шахтные воды, основными загрязнениями которых являются угольные частицы, взвешенные вещества минерального происхождения, минеральные соли (3-14 г/л) и соли жесткости (жесткость 7-23 мг-экв/г). Содержание взвешенных веществ меняется в широком диапазоне от 60 до 2000 мг/л, что объясняется влиянием горно-геологических факторов и технологическими условиями разработки угольных пластов. Содержание органической твердой фазы составляет 48-52%.

Основным источником загрязненных сточных вод картонно-бумажных и картонно-рубериодных заводов является картонное производство. В

зависимости от содержания минеральных примесей сточные воды картонного производства делятся на малозольные и высокозольные с содержанием минеральной части 15-20% и 50-60% соответственно. Общее содержание взвешенных веществ в сточной воде различных фабрик различно. Сточные воды Суоярвской картонной фабрики содержат 600-900 мг/л взвешенных веществ, в том числе каолина – 40-65%. Сточные воды картонного производства Обуховского КБК содержат от 200 до 3000 мг/л взвешенных веществ при зольности взвеси 40-70%. Сточные воды картонно-бумажных комбинатов содержат также органические загрязнения, поступающие от меловального производства: стабилизаторы, клеящие и связующие вещества (канифольный клей, латекс), энзимы (бактерициды), отбеливатели, крахмал, карбоксиметилцеллюлоза и др.

Сточные воды картонно-руберионных заводов в связи с тем, что в технологии производства предусмотрено использование тряпья и макулатуры без добавления химикатов, загрязнены в основном текстильным волокном, целлюлозой, нефтепродуктами, которые поступают с исходным сырьем.

Таким образом, общими характеристиками сточных вод, содержащих твердую взвесь природного происхождения, является высокая концентрация и дисперсность частиц, низкое содержание растворенных органических загрязнений. Сточные воды, содержащие органическую взвесь, одновременно содержат и минеральные частицы и характеризуются более широким дисперсным составом взвешенных веществ, наличием растворенных органических веществ.

3.3.2. Характеристики сточных вод, содержащих эмульгированные загрязнения

Нефтепродукты являются одним из самых распространенных и жестко нормируемых загрязнителей окружающей среды. ПДК для рыбохозяйственных водоемов составляет 0,05 мг/л.

Основными источниками нефтесодержащих сточных вод являются нефтеперерабатывающие заводы с нефтехимическими производствами, перевалочные нефтебазы, автохозяйства, машиностроительные и авторемонтные заводы, поверхностные (ливневые, талые, поливомоечные) сточные воды [32, 53, 54, 113, 121-122]. Характеристика сточных вод представлена в таблицах 3.6 и 3.7.

Основная масса нефтепродуктов и масел производственных сточных вод находится в грубодисперсном состоянии и имеет гидравлическую крупность более 0,2 мм/с, которые выделяются в сооружениях механической очистки. Содержание растворенных, коллоидных и мелкодисперсных нефтепродуктов перед флокуляционной очисткой составляет от 1 до 300 мг/л с размером менее 30 мкм.

Поверхностные сточные воды (талые, дождевые и поливомоечные) поступают с дорог, с селитебных и промышленных территорий и загрязнены в основном взвешенными веществами и нефтепродуктами. Состав и концентрация загрязнений в поверхностном стоке зависит от целого ряда факторов: площади водосбора, состояния покрытий, режима уборки

территории, наличия автодорог, промышленных предприятий, гидрометеорологических факторов и т.д. и колеблется в широких пределах.

Таблица 3.6

Характеристика производственных нефтесодержащих сточных вод [32]

Вид сточной воды	рН	Взвешенные вещества, мг/л	Нефтепродукты, мг/л	ХПК, мг/л	ПАВ, мг/л	Солесодержание, мг/л
Нефтеперевалочных баз	7,3-7,5	100-500	500-15000			1500-40000
Нефтеперерабатывающих заводов:						
1 система	7,5-8,5	200-350	1000-2500	400-850	5-20	1000-1500
2 система	7,5-8,0	600-800	3000-5000	600-800	60-100	3000-10000
Машиностроительные заводы (общий сток)		100-200	25-40			

Таблица 3.7

Характеристика поверхностных сточных вод [32]

Вид стока	Взвешенные вещества, мг/л	Нефтепродукты, мг/л	ХПК, мг/л
Поверхностный городской	1000	70	150
Поверхностный автомоек	4000	150	200
Поверхностный (г. Москва)	440-2200	14-22,8	600-650
Снег после вылеживания	2000-15000	30-150	
Снег после таяния	15000-25000	50-300	
Дождевой	500-2000	30-70	100-150
Участки селитебной территории с высоким уровнем благоустройства	400	8	40*
Современная жилая застройка	650	12	60*
Магистральные улицы	1000	20	80*
Территории, прилегающие к промышленным предприятиям	2000	18	90*

* значения БПК₂₀.

Характеристика поверхностных сточных вод представлена в таблице 3.8, из которой следует, что концентрация взвешенных веществ изменяется от 40 до 25000 мг/л, нефтепродуктов – от 8 до 300 мг/л. Максимальная величина ХПК составляет 650 мг/л. Как следует из таблицы, содержание нефтепродуктов составляет 0,33-7% от содержания взвешенных веществ. Можно предположить, что при такой концентрации нефтепродуктов

их основная масса находится в адсорбированном на поверхности минеральных частиц виде.

Таблица 3.8

Характеристика смешанных поверхностных и производственных сточных вод

Показатель	Время отбора сточной воды		Нормы сброса
	Сухой период	Дождливый период	
pH	6,6-7,0	6.8-7,0	6,6-8,5
Мутность, мг/л	83-347	213-400	–
Взвешенные вещества, мг/л	72-332	381-639	Не более 500
Жиры, мг/л	37-476	26-33,7	Не более 20
Нефтепродукты, мг/л	15-135	8-14,4	Не более 4
ХПК, мг/л	490-1484	160-258	Не болсе 800

По солесодержанию поверхностные сточные воды можно отнести к слабоминерализованным сточным водам. Характерной особенностью поверхностного стока в осенне-весенний период являются низкие температуры – от +1 до 10°C.

Из специфических загрязнений наиболее часто в поверхностных сточных водах присутствуют поверхностно-активные вещества, соединения азота, фосфора, соли тяжелых металлов.

При совместной системе канализования смешанные поверхностные и производственные сточные воды, могут содержать загрязнения, характерные для данного вида производства. Например, изучение состава смешанных сточных вод, поступающих на Угрешские групповые очистные сооружения г. Москвы, показало, что в них содержатся жиры, нефтепродукты, растворенные органические вещества (таблица 3.8). Содержание нефтепродуктов в зависимости от времени года составляет от 2 до 40% по отношению к содержанию взвешенных веществ.

Дисперсный состав взвешенных веществ в поверхностных сточных водах по данным разных авторов различен. По одним источникам [122] взвешенные вещества в поверхностном стоке представлены частицами с гидравлической крупностью более 0,1 мм/с в количестве 45%, менее 0,1 мм/с – 55% (таблица 3.9). По данным других авторов [123], в поверхностном стоке содержится 60-85% частиц с гидравлической крупностью 0,3-0,45 мм/с.

Дисперсный состав сточной воды после 2-х часового отстаивания по результатам проведенных исследований [32] показан на рис. 3.1. Дисперсная фаза сточных вод представлена частицами с гидравлической крупностью 0,1-0,05 мм/с.

Для всех рассмотренных нефтесодержащих сточных вод характерно наличие минеральных взвешенных веществ, т.е. сточные воды можно отнести к эмульсионно-суспензионным микрогетерогенным системам [124]. В зависимости от концентрации и дисперсности минеральные примеси могут присутствовать в виде самостоятельной дисперсной фазы или двухкомпонентных частиц, в которых адсорбируемым компонентом могут

поступать нефтепродукты или минеральные примеси. Содержание растворенных органических и неорганических загрязнений зависит от источника образования сточных вод и достигает 800 мг/л по ХПК.

Таблица 3.9

Распределение взвешенных веществ в поверхностном стоке по гидравлической крупности

Гидравлическая крупность, мм/с	Содержание взвесей, %	
	По данным [122]	По экспериментальным данным
>1	18	–
>0,5	20	–
>0,4	22	–
>0,3	25	–
>0,2	30	32-38
>0,1	45	47-49
>0,05	60	63-66
>0,025	80	81-83
>0,0125	90	85



Рис. 3.1. Дисперсный состав талых вод после отстаивания.

3.3.3. Характеристика сточных вод, содержащих растворенные ионогенные вещества

Сточные воды данной группы вследствие присутствия растворенных органических веществ и ПАВ характеризуются повышенной кинетической устойчивостью. Например, сточные воды от цехов подготовки поверхности

перед окраской машиностроительных заводов, которые содержат моечные растворы, не отстаиваются в течение нескольких суток. Изучение кинетики отстаивания сточных вод цеха ДВП Волжского лесоперевалочного комбината показало, что содержание дисперсных загрязнений с гидравлической крупностью более 0,3 мм/с составляет не более 20% (рис. 3.2), что также свидетельствует о высокой кинетической устойчивости взвешенных веществ.



Рис. 3.2. Дисперсный состав сточных вод ДВП.

Сточные воды этой группы по содержанию дисперсной фазы можно условно разделить на слабо концентрированные и концентрированные.

К слабо концентрированным сточным водам можно отнести масло-жировые сточные воды, нефтепромысловые сточные воды, сточные воды текстильных фабрик и т.д. [41, 62, 106, 113, 125-126].

К концентрированным сточным водам можно отнести отработанные моечные растворы, смазочно-охлаждающие жидкости, буровые сточные воды, промывные воды от производства и применения полимерных эмульсий, производства и применения красителей, лакокрасочных материалов и т.д. [37, 56, 127-131].

Для сточных воды мясоперерабатывающих, рыбных и молочных предприятий характерно присутствие жиров совместно с растворенными органическими высокомолекулярными веществами (белки, аминокислоты, протеины и т.д.) [127, 132]. На очистные сооружения физико-химической очистки поступают обычно сточные воды с показателями: ХПК – 1000-9600 мг/л, жиры – 50-200 мг/л, взвешенные вещества – 50-300 мг/л.

Отличительной особенностью сточных вод нефтепромыслов является высокое содержание ПАВ (0,1-3 г/л) и солей (5-50 г/л). Вследствие этого сточные воды представляют собой стойкую эмульсию нефтепродуктов концентрацией 50-350 мг/л и размером частиц от 20 до 40 мкм. Содержание взвешенных веществ колеблется в тех же пределах и имеет крупность не более 4 мкм, что является дополнительной причиной образования устойчивой

эмульсии нефти в воде. Поверхностное натяжение сточной воды составляет 2-20 дин/см [106].

Отработанные моечные растворы, которые образуются в процессе очистки машин и деталей, содержат растворенные и эмульгированные углеводородные соединения отработанных масел (до 5 г/л), ПАВ (до 2 г/л), щелочи, фосфаты и др.

Отработанные масляные эмульсии содержат от 5 до 20 г/л минеральных масел, и эмульгаторы анионного или неионного типа, которые затрудняют ее разрушение флокуляцией и требуют применения специальных реагентов и условий проведения процесса. Исходные минеральные масла состоят в основном из парафиновых и нафтеновых углеводородов. В процессе закалки деталей после термообработки и во время станочной обработки металлов в присутствии кислорода и при повышенных температурах происходит интенсивное окисление масел с образованием спиртов, эфиров, карбоновых кислот и оксикислот, которые тоже переходят в отработанный раствор [49, 124].

Буровые сточные воды образуются при бурении скважин в результате частичного сброса отработанного бурового раствора, охлаждения, очистки и промывки оборудования. Основными компонентами сточных вод являются глина, нефть, утяжелитель, неионные и анионные водорастворимые полимеры, ПАВ, которые стабилизируют дисперсную систему и препятствуют ее разделению. Содержание механических примесей в сточной воде составляет 250-13000 мг/л, нефтепродуктов – 20-5000 мг/л, ХПК – 500-5000 мг/л, минеральных солей – 1000-22500 мг/л [130].

Сточные воды цехов по производству древесно-волоконистых плит (ДВП) содержат грубодисперсные взвешенные вещества (древесные волокна) и органические вещества, экстрагируемые из древесины при ее измельчении, а также альбумин, парафиновые углеводороды, синтетические смолы, используемые в технологическом процессе производства ДВП. Исходное содержание взвешенных веществ составляет 365-550 мг/л. Величина ХПК сточной воды колеблется в пределах от 1930 до 8650 мг/л.

Сточные воды, содержащие красители, образуются при производстве и использовании красителей на обойных, текстильных, картонно-бумажных фабриках.

Основным источником сточных вод текстильных предприятий являются красильно-отделочные производства, а основными загрязнителями сточных вод являются ПАВ и красители различных классов. Концентрация ПАВ в сточных водах составляет 40-250 мг/л, красителей – до 1200 мг/л [30, 62].

Сточные воды обойных фабрик образуются в красильном цехе глубокого способа печати обоев и от грунтовальных и обойно-печатных машин цеха высокого способа печати. Сточные воды цеха глубокого способа печати содержат в основном спирторастворимые красители. В цехе высокого способа печати образуются сточные воды, содержащие водорастворимые красители, каолин, казеиновый клей и латекс. Сточные воды характеризуются

переменным составом, содержат 120-5040 мг/л взвешенных веществ и имеют величину ХПК, равную 1460-7440 мг/л [126].

Растворимые, водоразбавляемые и дисперсные красители содержат сточные воды от печатных машин красильных отделений картонных фабрик. Сточные воды образуются от промывки оборудования, характеризуются переменным составом и имеют цветность (по разбавлению) от 1:700 до 1:10000.

Сточные воды предприятий по производству красителей характеризуются высокой концентрацией красителей разных видов и минеральных солей. Например, сточные воды производства анилиновых красителей имеют цветность до 8000 град, ХПК – до 7600 мг/л, солей – до 9400 мг/л.

Краскосодержащие сточные воды образуются в окрасочном производстве в основном при окраске изделий методом пневматического распыления, который наиболее широко используется при нанесении лакокрасочных покрытий. Этим методом наносят примерно 70% всех производимых ЛКМ. Окрашивание распылением обычно производят в распылительных камерах, оборудованных гидрофильтрами для очистки отсасываемого воздуха, которые позволяют улавливать до 99,7-99,95% окрасочной пыли из воздуха. Загрязненная вода сливается в ванну гидрофильтра, откуда циркуляционным насосом подается на повторное использование в распределительную систему гидрофильтра. После многократного использования вода гидрофильтра, представляющая собой высококонцентрированную коллоидную систему, периодически (1 раз в 10-30 дней) сливается в канализацию [131].

Содержание загрязнений в воде гидрофильтров может изменяться в широких пределах, в зависимости от условий эксплуатации, периодичности сброса воды, интенсивности работы, вида используемого ЛКМ. По опытным данным, содержание ЛКМ в сточных водах колеблется от 50 мг/л до 10 г/л, растворителей – от 150 мг/л до 16 г/л.

Латексодержащие сточные воды образуются при производстве и использовании полистирольных, акриловых полимеров в виде стойких эмульсий, содержащих ПАВ анионного или неионного типа. Содержание взвешенных веществ в сточной воде составляет 2-6 г/л, ХПК – 2-26 г/л. Присутствующие в сточных водах полимеры по размерам (30-200 мкм) и своим свойствам могут быть отнесены к классу высокодисперсных примесей, которые могут удаляться коагулянтами и флокулянтами [129].

ГЛАВА 4.

Механизм флокуляции дисперсных загрязнений сточных вод

Флокуляция взвешенных высокодисперсных и коллоидных частиц загрязнений сточных вод включает три стадии:

- дестабилизацию частиц загрязнений под действием флокулянтов;
- агломерацию (агрегацию) дестабилизированных частиц загрязнений;
- отделение образующихся сфлокулированных загрязнений.

Дестабилизация частиц загрязнений является результатом снятия сил отталкивания при адсорбции флокулянтов. Агломерация происходит под действием различных сил притяжения между частицами. Отделение образующихся сфлокулированных загрязнений сточной воды является следствием действия гравитационных сил.

При изучении флокуляции обычно все три процесса рассматриваются отдельно, несмотря на их взаимосвязь. Одной из причин такого деления является наличие большого экспериментального и теоретического материала по каждой из стадий процесса [1, 5, 9-17]. Кроме этого, факторы, влияющие на адсорбцию полимеров, флокуляцию частиц и их осаждение не всегда совпадают, что также свидетельствует о пользе такого подхода. Этим же объясняется, что в очистных технологиях данные процессы осуществляются в отдельных специальных сооружениях: смесителях, камерах хлопьеобразования и отстойниках. Поэтому в данном разделе работы рассмотрены отдельные стадии флокуляционной очистки сточных вод синтетическими флокулянтами с точки зрения научного обоснования и решения прикладных задач: оптимизации выбора флокулянта и технологии его применения в зависимости от коллоидно-дисперсных характеристик сточных вод и свойств флокулянтов.

4.1. Адсорбция полимеров из водных растворов

Как известно адсорбция происходит на границе раздела фаз. Более плотную фазу, которая может быть твердой или жидкой, на которой происходит адсорбция, называют адсорбентом. Вещество, которое перераспределяется и находится в жидкой фазе, называют адсорбатом [105].

Для количественного описания адсорбции применяют две величины. Одна измеряется количеством молей или граммов, приходящимся на единицу поверхности или массы адсорбента. Другая характеристика величины адсорбции определяется избытком вещества в поверхностном слое по сравнению с его количеством в таком же объеме жидкой фазы, также отнесенной к единице поверхности или массы адсорбента.

С термодинамической точки зрения адсорбция является самопроизвольным процессом выравнивания химических потенциалов веществ в объеме системы и межфазном поверхностном слое. Этот процесс происходит вследствие стремления к минимуму поверхностной энергии или энергии Гиббса всей системы.

Адсорбция происходит под действием электростатических, химических, межмолекулярных сил Ван-дер-Ваальса и водородных связей. В зависимости от типа взаимодействия различают физическую (молекулярную) адсорбцию, хемосорбцию и ионный обмен. Для физической адсорбции характерно взаимодействие адсорбента и адсорбата за счет сил Ван-дер-Ваальса и водородных связей, обеспечивающих их притяжение. Силы Ван-дер-Ваальса включают три вида взаимодействий. Основными из них является дисперсионное взаимодействие, проявляющееся в чистом виде между неполярными молекулами. Данные силы возникают вследствие того, что флуктуации электронной плотности в одном атоме индуцируют подобные флуктуации в соседнем атоме, а резонанс таких флуктуаций приводит к уменьшению общей энергии системы и обуславливает притяжение атомов. Такие силы имеют общий характер и могут возникать между любыми атомами, что и обуславливает их универсальность. Межмолекулярное дисперсионное взаимодействие усиливается ориентационным эффектом вследствие диполь-дипольного взаимодействия при наличии у молекул постоянных диполей. При взаимодействии полярной и неполярной молекул проявляется индукционный эффект, т.е. происходит усиление притяжения молекул вследствие того, что полярная молекула индуцирует диполь в неполярной молекуле. Этот эффект тем значительнее, чем больше поляризуемость молекул.

Если оценить вклад перечисленных эффектов в общую энергию притяжения молекул, то оказывается, что доля индукционного эффекта составляет не более 5%. Доля ориентационного эффекта в значительной мере зависит от дипольного момента взаимодействующих молекул и не больше дисперсионной составляющей. Таким образом, для молекул с небольшим дипольным моментом основной вклад в энергию взаимодействия вносят дисперсионные силы. Для сил Ван-дер-Ваальса независимо от вида адсорбционного взаимодействия выполняется один и тот же закон изменения энергии притяжения $U_{пр}$ между атомом (молекулой) адсорбента и молекулой адсорбата от расстояния r :

$$U_{пр}(r) = -k/r^6, \quad (4.1)$$

где k – константа.

Так как при адсорбции поверхность адсорбента состоит из большого количества молекул, дисперсионные силы будут гораздо больше, чем по уравнению 4.1, и энергия адсорбции может быть выражена уравнением:

$$U_{адс} = -\pi k n / r^3, \quad (4.2)$$

где k – константа, r – расстояние, n – число (атомов) молекул в единице объема адсорбента.

Данное уравнение указывает на более медленное уменьшение энергии притяжения при адсорбции. Особым видом ван-дер-ваальсовых сил является водородная связь. Водородная связь образуется между атомами водорода и электроотрицательными атомами кислорода, азота. Энергия водородной связи

составляет 3,5-10 ккал/моль, что несколько больше энергии сил Ван-дер-Ваальса, равной 2-6 ккал/моль.

Электростатические силы возникают между ионами или макроионами и ионизированной поверхностью и возрастают с увеличением заряда ионов и обратно пропорциональны квадрату расстояния между ними в соответствии с законом Кулона:

$$f = e_1 e_2 / \epsilon r^2, \quad (4.3)$$

где f – силы, действующие между ионами; e_1 и e_2 – заряд ионов, r – расстояние между ионами, ϵ – диэлектрическая постоянная среды.

Энергия электростатического взаимодействия достигает сотен ккал/моль.

Химическая ковалентная связь между двумя нейтральными атомами осуществляется парой электронов, принадлежащим одновременно обоим атомам и ее энергия составляет десятки килокалорий. Силы ковалентной связи проявляются на весьма коротких расстояниях, во много раз меньших, чем расстояния, на которых действуют силы Ван-дер-Ваальса и в особенности кулоновские силы взаимодействия.

В отличие от физической адсорбции при хемосорбции не сохраняется индивидуальность поглощаемого вещества и адсорбента. При сближении молекул адсорбата с адсорбентом происходит образование химической связи, т.е. на поверхности раздела фаз происходит химическая реакция. Физическую и химическую адсорбцию можно различить по следующим признакам:

- теплота физической адсорбции значительно ниже, чем химической, которая достигает несколько сотен килоджоулей;
- хемосорбция протекает с более низкой скоростью, чем физическая сорбция;
- величина хемосорбции скачкообразно меняется при переходе к адсорбенту другой химической природы;
- хемосорбция значительно сильнее зависит от температуры, чем физическая.

Адсорбция макромолекул полимеров также как и низкомолекулярных веществ может происходить под действием электростатических, химических, ковалентных сил, сил Ван-дер-Ваальса [5]. В большинстве случаев взаимодействие с поверхностью происходит вначале с участием дальнедействующих электростатических сил, затем более специфических водородных и химических связей. Флокуляция коллоидных частиц и макроионов флокулянтов, имеющих противоположный по знаку заряд определяется силами электростатического притяжения, приводящими к сближению частиц и макромолекул и адсорбции последних на поверхности частиц. Следствием адсорбции макромолекул катионных флокулянтов является уменьшение электрокинетического потенциала взвешенных веществ, что подтверждено результатами многих авторов [1, 2, 5, 100].

При рассмотрении адсорбции полимера на твердых частицах, имеющих такой же по знаку электрический заряд, предполагается, что поверхность

частиц является неоднородной, и на ней имеются места с разным по величине и знаку термодинамическим потенциалом. Другой причиной адсорбции является образование водородных и химических связей при обработке дисперсных систем флокулянтами. Так водородные связи типа Н...О, образуются при адсорбции полиакрилата натрия и полиакриламида на глинистых частицах. Примером действия химических сил при флокуляции может служить удаление гумусовых веществ, красителей из сточных вод с применением катионных полиэлектролитов.

При адсорбции макромолекул возможно образование мономолекулярных или полимолекулярных слоев адсорбированного вещества. Адсорбция, протекающая с образованием на поверхности мономолекулярного слоя возможна, если адсорбируется только часть сегментов каждой макромолекулы, а остальные находятся в растворе в свободном состоянии, и характерна для разбавленных растворов полимеров. Полимолекулярная адсорбция обычно происходит в концентрированных растворах, когда на поверхность частиц переходят не отдельные макромолекулы, а их агрегаты. Баран отмечает [12], что адсорбция индивидуальных молекул полимеров в большинстве случаев носит необратимый характер, скорость десорбции мала вследствие того, что макромолекула адсорбируется на поверхности большим количеством звеньев и одновременный отрыв их от поверхности маловероятен. Напротив, в работе Вейцера [5] показано наличие десорбции полимера, величина которой зависит от условий сорбции и природы сил сорбционного взаимодействия.

Форма изотермы адсорбции полимеров из растворов могут быть различными. При адсорбции неионных полимеров на поверхности дисперсных гидрофобных частиц, полиэлектролитов на противоположно заряженных частицах дисперсной фазы часто наблюдается изотермы высокого сродства, которые характеризуются тем, что при низких концентрациях полимера происходит практически полное его извлечение из раствора, затем кривые становятся пологими и выходят на насыщение. Изотермы такого типа получены при адсорбции из водного раствора поливинилового спирта, полиэтиленоксида на дисперсных частицах иодида серебра, монтмориллонита, полиметакриловой кислоты, на положительно заряженной поверхности сульфида цинка. Изотермы с экстремумами и перегибами характерны для адсорбции из концентрированных растворов, когда возможна полимолекулярная адсорбция, при адсорбции водорастворимых полимеров на гидрофильной поверхности, т. е. при наличии конкурентной адсорбции растворителя.

Как правило, изотермы адсорбции полимеров из разбавленных водных растворов удается описать уравнением Ленгмюра, применимого для мономолекулярной адсорбции низкомолекулярных веществ.

Уравнение Ленгмюра имеет вид:

$$\Gamma = \Gamma_{\infty} KC / (1 + KC), \quad (4.4)$$

где Γ – величина адсорбции, Γ_{∞} – предельная адсорбции; K – константа адсорбционного равновесия; C – равновесная концентрация вещества.

Константа адсорбционного равновесия характеризует энергию взаимодействия адсорбата с адсорбентом. Чем сильнее это взаимодействие, тем больше K .

Уравнение Ленгмюра можно записать в линеаризованном виде:

$$1/\Gamma = 1/\Gamma_{\infty} + 1/\Gamma_{\infty} KC \quad (4.5)$$

или

$$C/\Gamma = 1/\Gamma_{\infty} K + C/\Gamma_{\infty} \quad (4.6)$$

В линейной форме уравнение Ленгмюра позволяет определить графически оба постоянных параметра, Γ_{∞} и K адсорбционной изотермы.

Из уравнения Ленгмюра можно получить степень заполнения поверхности θ и долю свободной поверхности адсорбента θ_0 :

$$\theta = \Gamma/\Gamma_{\infty} = KC/(1 + KC) \quad (4.7)$$

$$\theta_0 = 1 - \theta = 1 - KC/(1 + KC) = 1/(1 + KC) \quad (4.8)$$

Уравнение Ленгмюра охватывает широкий интервал концентраций.

При малых концентрациях адсорбата, когда $C \rightarrow 0$, величина адсорбции линейно растёт с разбавлением и соответствует закону Генри:

$$\theta = KC \text{ и } \Gamma = \Gamma_{\infty} KC \quad (4.9)$$

При больших концентрациях, когда $KC \gg 1$, уравнения переходят в соотношения, отвечающие насыщению, когда вся поверхность адсорбента покрывается мономолекулярным слоем адсорбата:

$$\Gamma = \Gamma_{\infty} \text{ и } \theta = 1 \quad (4.10)$$

При стремлении степени заполнения к единице доля свободной поверхности θ_0 обратно пропорциональна концентрации в объемной фазе:

$$\theta_0 = 1/KC \quad (4.11)$$

Экспериментальное определение Γ_{∞} позволяет рассчитать удельную поверхность адсорбента:

$$S_{уд} = \Gamma_{\infty} N_A \omega, \quad (4.12)$$

где Γ_{∞} – предельная адсорбция, N – число Авогадро, ω – площадь, занимаемая одной молекулой адсорбата.

Баран [32] считает использование уравнения Ленгмюра для описания изотерм адсорбции полимеров спорным, так как адсорбция полимеров в большинстве случаев является необратимым процессом. Вейцер [5] объясняет приложимость уравнения Ленгмюра к адсорбции макромолекул из разбавленных растворов на основании следующего механизма процесса

адсорбции. В адсорбции участвует только часть сегментов каждой макромолекулы (примерно 30-35%), которые можно рассматривать как отдельные статистические микроклубки, способные адсорбироваться самостоятельно на активных центрах поверхности. Адсорбированные и свободные сегменты находятся в динамическом равновесии между собой и твердой поверхностью, т.е. одновременно происходит адсорбция одних и десорбция других сегментов. Было показано, что уравнение Ленгмюра применимо для описания адсорбции ПАА, ВА-2 и других флокулянтов на глинистых частицах.

Величина адсорбции полиэлектролитов из растворов зависит от природы и концентрации полимера, природы дисперсной фазы, молекулярной массы полимера, термодинамического качества растворителя, плотности заряда макроиона, степени экранирования зарядов. Во всех работах отмечается доминирующий вклад электрического фактора в адсорбцию полиэлектролитов.

Экспериментальные данные по влиянию различных факторов на адсорбцию полимеров не всегда однозначны. Например, по данным одних авторов адсорбция возрастает с увеличением молекулярной массы полимера, по опытам других – уменьшается. При высоких степенях полимеризации адсорбция практически не зависит от молекулярной массы полимеров.

Практически отсутствуют сведения о процессах адсорбции высокомолекулярных катионных флокулянтов, в том числе на частицах жидкой дисперсной фазы. Не рассматривается взаимосвязь адсорбционных характеристик водорастворимых полиэлектролитов и технологических параметров их применения.

4.2. Механизм адсорбции катионных флокулянтов

Основные закономерности адсорбции полимеров, которым посвящено ряд обзоров [10-14, 109, 133], получены при изучении адсорбции неионных и анионных полимеров: поливинилового спирта, полиэтиленоксида, полиакриламида из водных растворов на коллоидных дисперсиях кремнезема, оксидов металлов, глинистых минералов. Исследования по адсорбции ионогенных полимеров немногочисленны. Авторы отмечают сложность изучения адсорбции ионогенных полимеров, так как помимо факторов, характерных для неионных полимеров, необходимо учитывать такие факторы, как плотность заряда, степень его экранирования и т.д. Во многих работах отмечаются трудности, возникающие при экспериментальном изучении процесса сорбции водорастворимых полимеров, обусловленные их неоднородностью по составу, одновременно проходящими процессами флокуляции и т.д.

Адсорбция положительно заряженных макромолекул катионных флокулянтов на частицах загрязнений сточных вод, которые в большинстве случаев заряжены отрицательно, приводит к изменению величины электрокинетического потенциала (ЭКП) частиц дисперсной фазы. Чем лучше флокулянт адсорбируется, тем сильнее снижается ЭКП частиц при одной и той же дозе.

Полученные зависимости ЭКП частиц загрязнений сточных вод разных видов от дозы катионных флокулянтов, отличающихся молекулярной массой и величиной заряда представлены на рис. 4.1-4.7. Как следует из представленных данных, наблюдается уменьшение ЭКП частиц с увеличением дозы флокулянта, следовательно, и количества адсорбируемого полимера. Величина снижения ЭКП от дозы и характер кривой зависит от вида флокулянта и типа сточной воды.

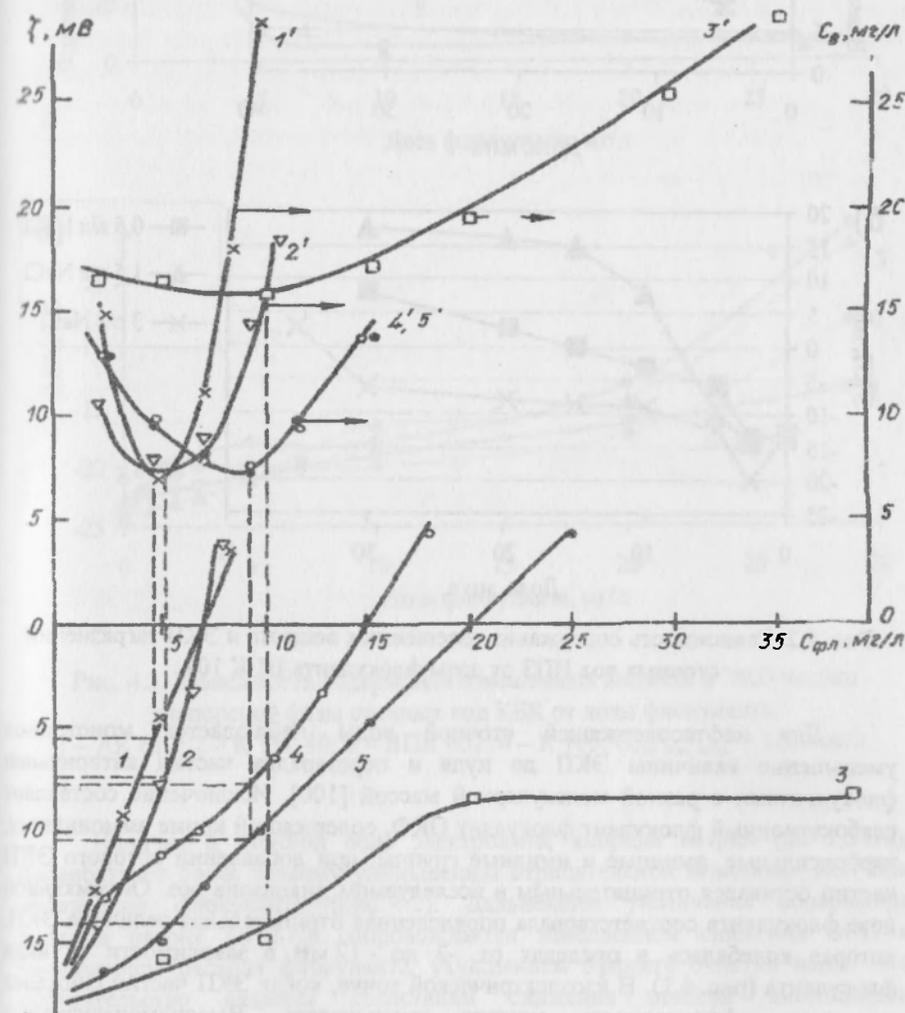


Рис. 4.1. Зависимость содержания взвеси в очищенной воде НПЗ (1-5) и ЭКП (ζ) частиц от дозы ПДМАЭМА (1), ППС (2), ОКФ (3), ВПК101(4), ПЭИ (5).
C_{исх.} = 48 мг/л.

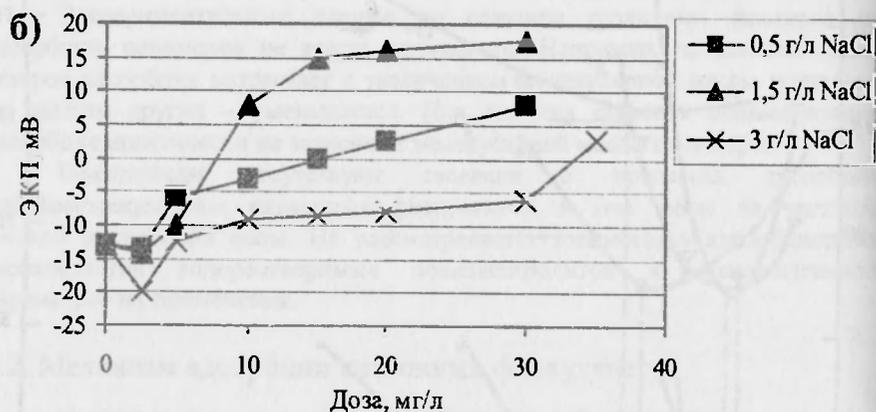
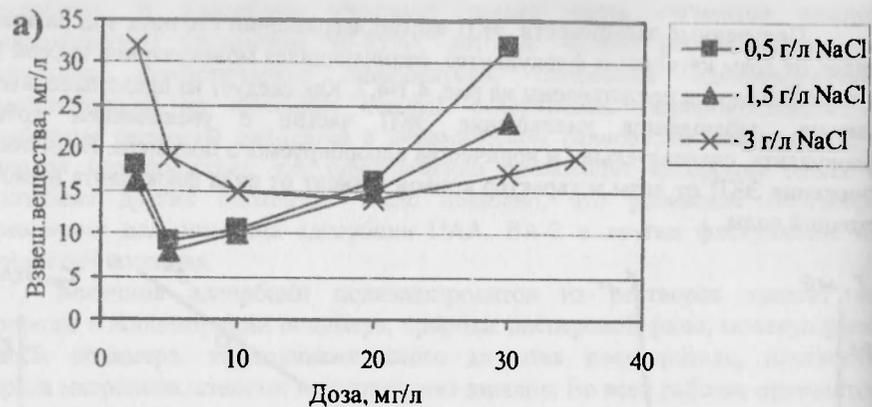


Рис. 4.2. Зависимость содержания взвешенных веществ и ЭКП загрязнений сточных вод НПЗ от дозы флокулянта ВПК 101.

Для нефтесодержащей сточной воды наблюдается монотонное уменьшение величины ЭКП до нуля и перезарядка частиц катионными флокулянтами с разной молекулярной массой [100]. Исключение составляет слабокатионный флокулянт флокулянт ОКФ, содержащий кроме аммонийных, карбоксильные, амидные и имидные группы, при добавлении которого ЭКП частиц оставался отрицательным в исследуемом диапазоне доз. Оптимальной дозе флокулянта соответствовала определенная отрицательная величина ЭКП, которая колебалась в пределах от -2 до -12 мВ в зависимости от вида флокулянта (рис. 4.1). В изоэлектрической точке, когда ЭКП частиц снижался до нуля, эффективность очистки уменьшалась. Высокомолекулярные флокулянты снижают ЭКП с большей скоростью, чем низкомолекулярные ВПК 101 и полиэтиленимин (ПЭИ), и соответственно оптимальные дозы их ниже. Для всех флокулянтов наблюдается узкий интервал оптимальных доз, при которых происходит флокуляция дисперсных загрязнений.

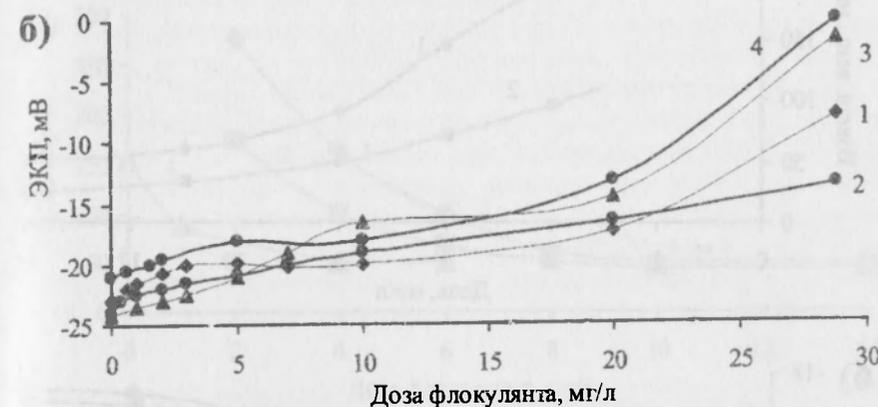
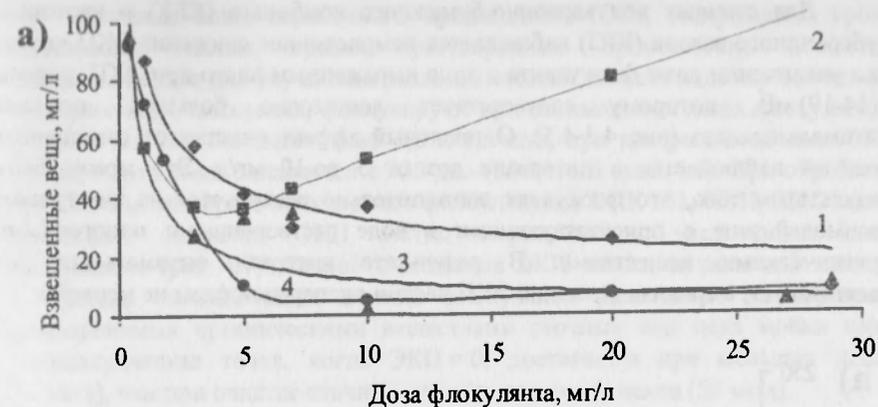


Рис. 4.3. Зависимость содержания взвешенных веществ и ЭКП частиц дисперсной фазы сточных вод КБК от дозы флокулянта. 1 – АК 617; 2 – К 131-40; 3 – ВПК 402; 4 – К 100. $C_{\text{исх. взв. вещ.}} = 1200$ мг/л.

Наличие в сточной воде электролита, хлорида натрия (до 1,5 г/л), способствует более резкому уменьшению отрицательной величины ЭКП при добавлении флокулянта (рис. 4.2). Дальнейшее увеличение содержания хлорида натрия до 3 г/л сопровождается замедлением снижения ЭКП и увеличением расхода флокулянта, ухудшением эффекта очистки воды. Это обстоятельство является следствием снижения степени диссоциации ионогенных групп флокулянта, свертывания макромолекул и уменьшения суммарного, положительного заряда (см. главу 2). Форма кривой снижения ЭКП частиц становится близкой к характеру изменения ЭКП под действием слабоосновного флокулянта ОКФ.

Для сточных вод картонно-бумажного комбината (КБК) и картонно-рубероидного завода (КРЗ) наблюдается немонотонное снижение ЭКП частиц при увеличении дозы флокулянта с ярко выраженным плато при ЭКП, равном $- (14-19)$ мВ, которому соответствует достаточно большой интервал оптимальных доз (рис. 4.3-4.5). Одинаковый эффект очистки от взвешенных веществ наблюдается в интервале доз от 5 до 10 мг/л. Это может быть результатом того, что флокулянт дополнительно расходуется на химическое взаимодействие с присутствующими в воде растворенными ионогенными органическими веществами. В результате интервал оптимальных доз расширяется, а средняя величина ЭКП частиц дисперсной фазы не меняется.

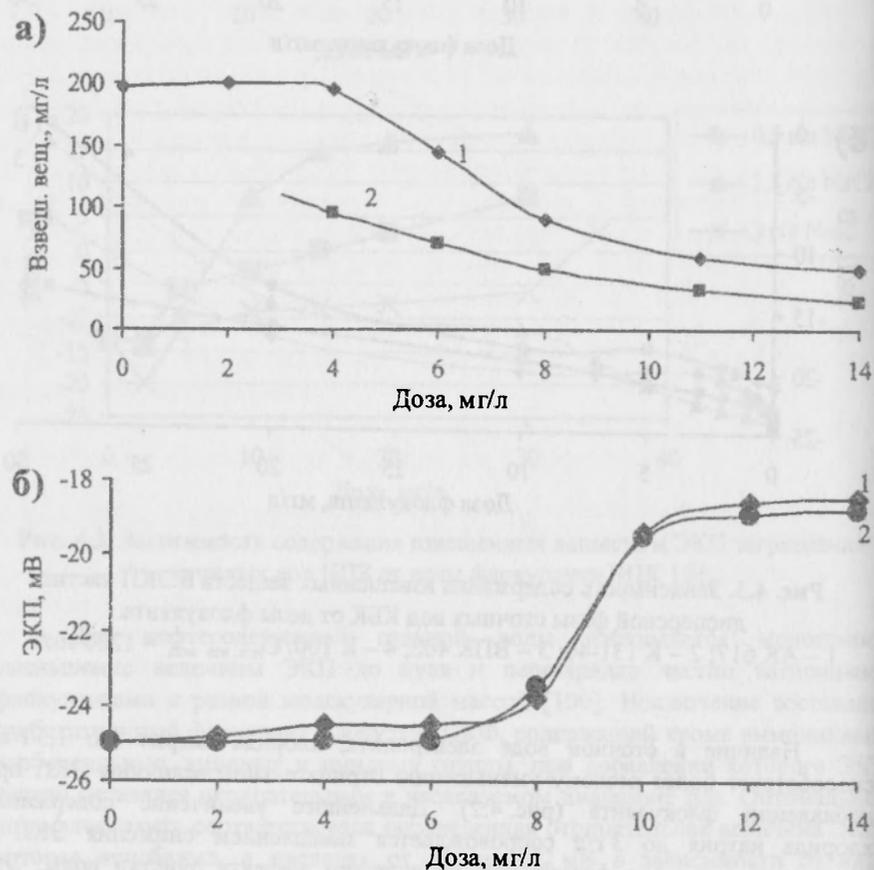


Рис. 4.4. Изменение содержания взвешенных веществ и ЭКП дисперсной фазы сточных вод КРЗ от дозы флокулянта К 100 (1) и ВПК 402 (2).

Сточные воды окрасочного производства (ОП), содержащего кроме взвешенных частиц краски, растворенные органические вещества, предназначенные для улучшения технологических свойств водоземлюсионного лакокрасочного материала, флокулируют при оптимальных дозах флокулянтов К 125 и Фл 200 соответственно 1,0 и 1,5 мг/л, при которых величины ЭКП частиц загрязнений снижаются с -38 до $- (30-34)$ мВ (рис. 4.6). При обработке сточных вод лакокрасочных заводов флокулянтами ВПК 101, ПЭИ, ППС также происходит снижение ЭКП частиц загрязнений с увеличением дозы флокулянтов (рис. 4.7). Скорость снижения ЭКП частиц загрязнений зависит от состава сточной воды и вида флокулянта. Для менее загрязненных растворенными органическими веществами сточных вод цеха мойки тары изозлектрическая точка, когда ЭКП = 0, достигается при меньших дозах (10 мг/л), чем при очистке сточных вод лаковарочных цехов (50 мг/л).

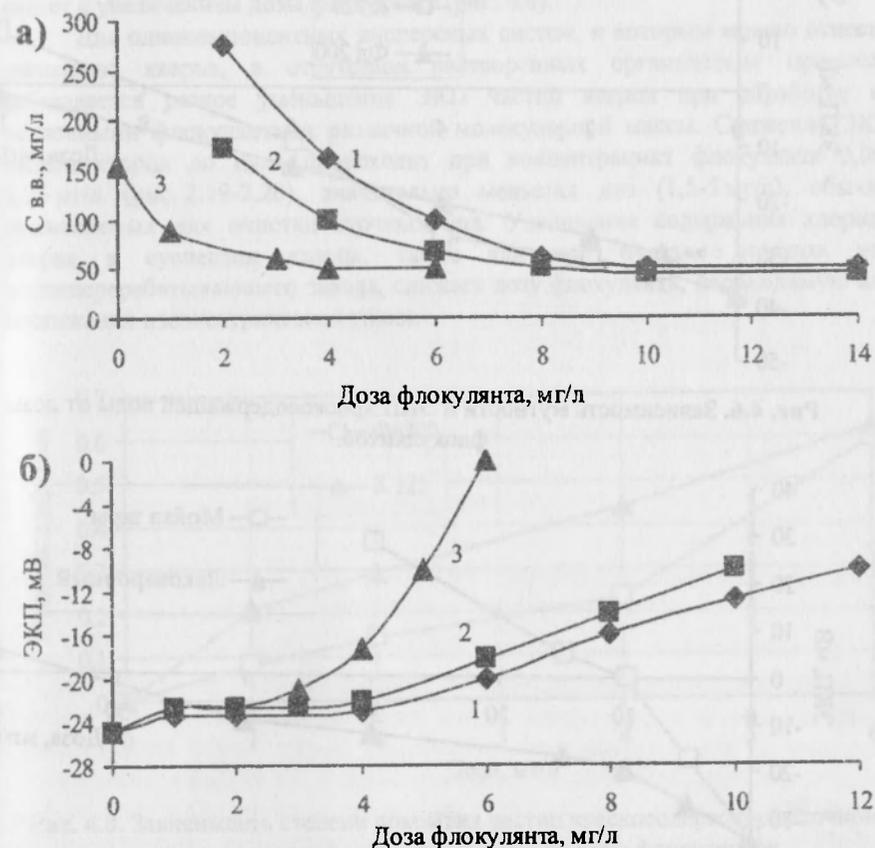


Рис. 4.5. Зависимость содержания взвешенных веществ и величины ЭКП частиц дисперсной фазы общего стока КРЗ от дозы флокулянта. 1 – К 100; 2 – ВПК 402; 3 – АК 617; $C_{исх.} = 586$ мг/л.

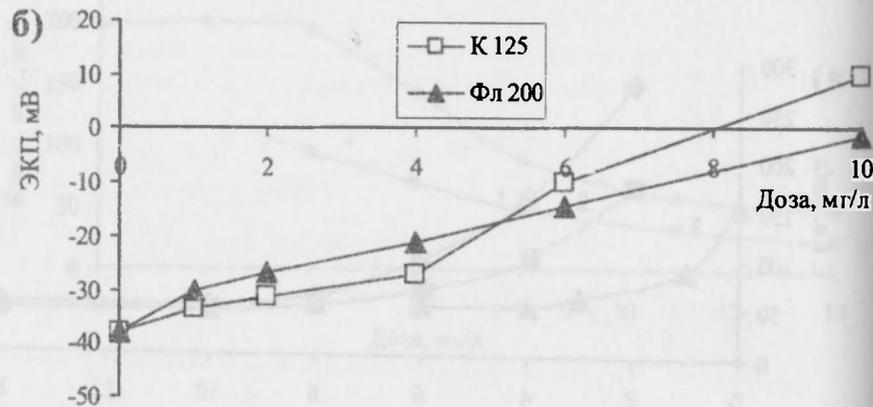
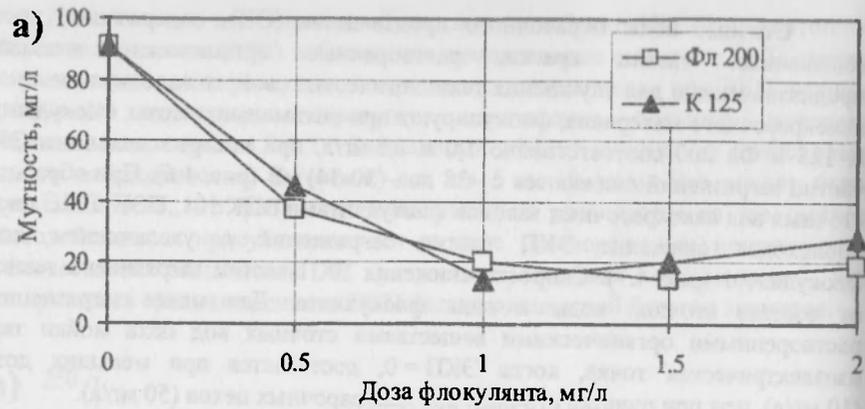


Рис. 4.6. Зависимость мутности и ЭКП краскосодержащей воды от дозы флокулянтов.

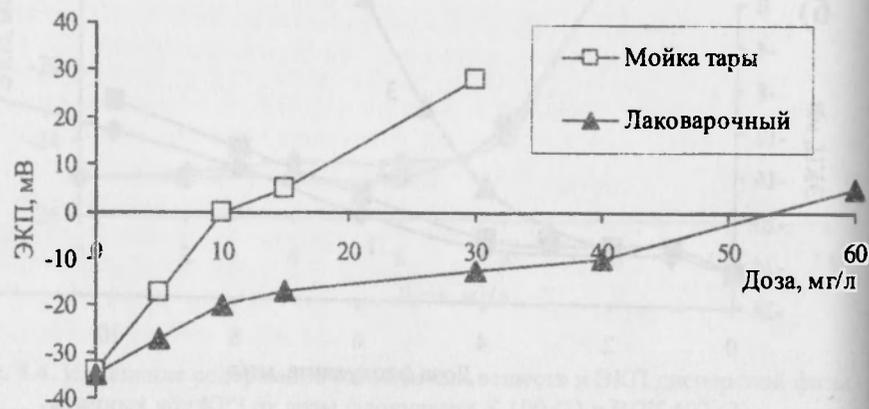


Рис. 4.7. Зависимость ЭКП загрязнений сточных вод отдельных цехов лакокрасочного завода от дозы флокулянта ППС.

Таким образом, для всех рассмотренных видов сточных вод оптимальные условия флокуляции достигаются при дозах флокулянта, когда частицы загрязнений имеют еще отрицательный заряд, т.е. покрыты полимером только частично. Степень снижения заряда частиц сточных вод была использована для количественной оценки величины θ , степени выполнения поверхности макромолекулами флокулянта. Вычисление величины θ осуществлялось по формуле:

$$\theta = (\text{ЭКП}_{\text{исх}} - \text{ЭКП}_{\text{кон}}) / \text{ЭКП}_{\text{флок}}, \quad (4.14)$$

где $\text{ЭКП}_{\text{исх}}$ и $\text{ЭКП}_{\text{кон}}$ – электрокинетический потенциал частиц в исходной сточной воде и сточной воде при данной дозе флокулянта; $\text{ЭКП}_{\text{флок}}$ – заряд флокулянта (величина ЭКП, соответствующая предельной адсорбции флокулянта на частицах кварца).

Степень покрытия частиц θ зависит от характеристик флокулянта и растет с увеличением дозы флокулянта (рис. 4.8).

Для однокомпонентных дисперсных систем, к которым можно отнести суспензию кварца, в отсутствии растворенных органических примесей наблюдается резкое уменьшение ЭКП частиц кварца при обработке ее катионными флокулянтами различной молекулярной массы. Снижение ЭКП частиц кварца до нуля происходит при концентрациях флокулянта 0,06-0,75 мг/л (рис. 2.19-2.20), значительно меньших доз (1,5-5 мг/л), обычно применяемых для очистки сточных вод. Увеличение содержания хлорида натрия в суспензии кварца, также как при очистке сточных вод нефтеперерабатывающего завода, снижает дозу флокулянта, необходимую для достижения изoeлектрической точки.

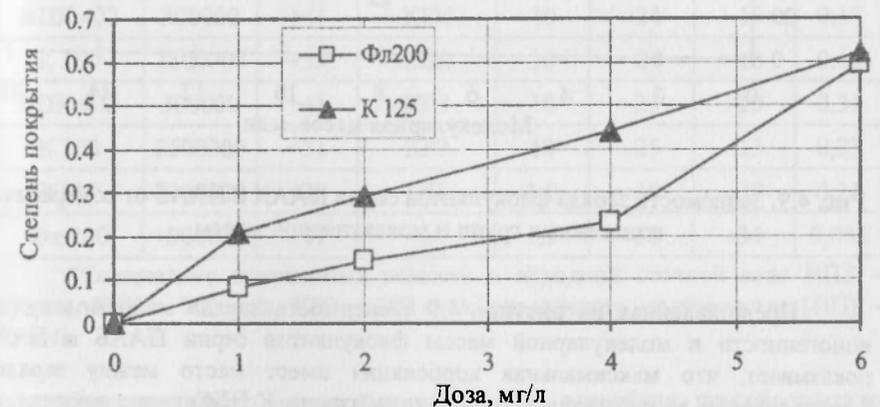


Рис. 4.8. Зависимость степени покрытия частиц краскосодержащей сточной воды при исходной мутности 90 мг/л от дозы флокулянтов.

Было установлено, что величина ЭКП, соответствующая предельной адсорбции флокулянта на частицах кварца (заряд макромолекул), зависит от

количества ионогенных групп в макромолекулах флокулянта и практически не зависит от его молекулярной массы (рис. 4.9).

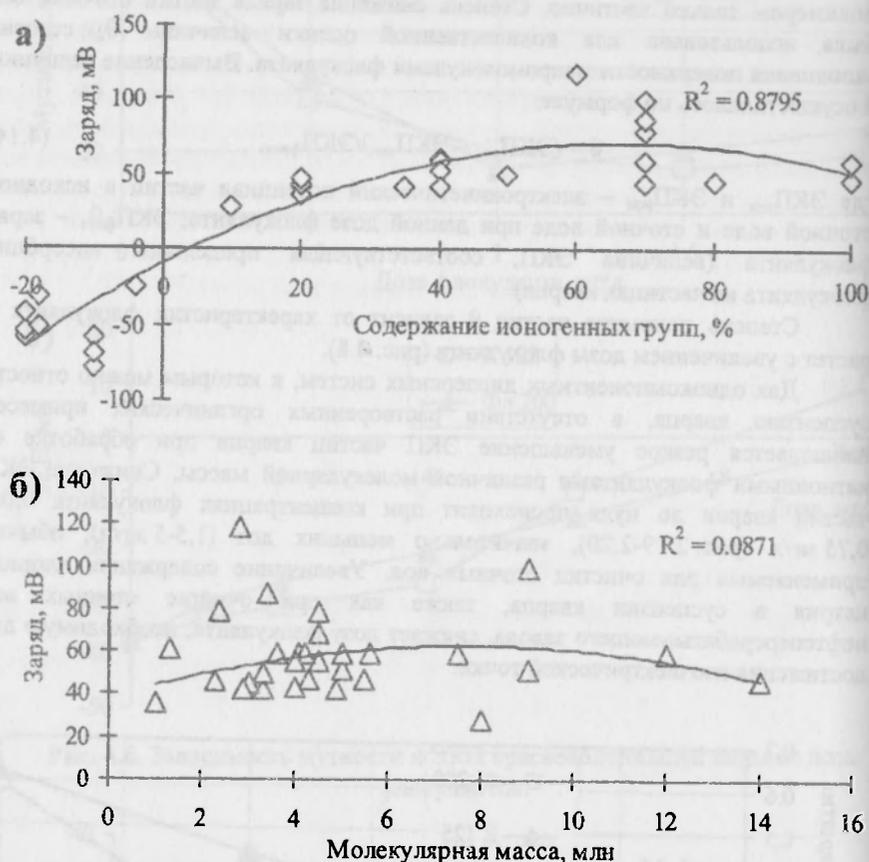


Рис. 4.9. Зависимость заряда флокулянтов серии ПААК и ПААБ от содержания ионогенных групп и молекулярной массы.

Представленная на рисунке 4.9 зависимость заряда макромолекул от ионогенности и молекулярной массы флокулянтов серии ПААБ и ПААК показывает, что максимальная корреляция имеет место между зарядом флокулянтов и концентрацией ионогенных групп. Коэффициент корреляции равен 0,879. Слабая зависимость заряда макромолекул флокулянтов от их молекулярной массы свидетельствует о незначительной роли стерического фактора при адсорбции полимеров, поскольку макромолекулы низкомолекулярных и высокомолекулярных флокулянтов в разбавленных водных растворах имеют одинаковую линейную форму, отличающуюся только размерами.

Следовательно, электростатические взаимодействия определяют адсорбцию как низкомолекулярных, так и высокомолекулярных катионных флокулянтов на противоположно заряженных частицах загрязнений сточных вод и приводят к уменьшению величины ЭКП частиц дисперсной фазы. Степень снижения ЭКП и вид зависимости ЭКП от дозы флокулянта, определяется характеристиками флокулянта и составом растворенных органических и неорганических примесей сточных вод.

Характеристики флокулянтов и дисперсных загрязнений сточных вод в процессе флокуляции, полученные на основе электрокинетических измерений, представлены в таблице 4.1 и могут служить для сравнительной оценки различных флокулянтов, прогнозирования эффективности их применения.

Таблица 4.1

Электрокинетические характеристики флокулянтов и дисперсных загрязнений сточных вод в процессе флокуляции

Флокулянт	ММ	ЭКП _{фл.} , мВ	Вид стока*	Доза, мг/л	ЭКП _{исх.} , мВ	ЭКП _{опт.} , мВ	θ
ПЭИ	30000	+36	НПЗ	9,0	-18	-11	0,19
ВПК 101	60000	+37	НПЗ	7,5	-18	-7,5	0,28
ВПК 402	300000	+41	НПЗ	5,0	-18	-5,0	0,31
ППС	1000000	+47	НПЗ	5,0	-18	-7,0	0,23
ПДМАЭМА	2000000		НПЗ	4,5	-18	-5,5	-
ОКФ	600000	+16	НПЗ	10	-18	-14	0,25
ВПК 402	300000	+41	КБК	10	-24	-17	0,17
К 100	2500000	+39	КБК	10	-24	-18	0,15
ВПК 402	300000	+41	КРЗ	10	-25	-10	0,31
К 100	2500000	+51	КРЗ	10	-25	-13	0,23
К125	3000000	+38	ОП	1,0	-38	-30	0,21
Фл 200	1000000	+47	←←	1,5	-38	-34	0,085

*Содержание взвешенных веществ в исходной сточной воде НПЗ – 48 мг/л, КБК – 700 мг/л, КРЗ – 200 мг/л, окрасочного производства (ОП) – 90 мг/л.

Снижение ЭКП дисперсных частиц при адсорбции противоположно заряженных флокулянтов объясняется по-разному [5, 12]. Получила распространение гипотеза, по которой адсорбция низкомолекулярных полиэлектролитов происходит по механизму, аналогичному нейтрализационной коагуляции зольей многозарядными противоионами. При введении полиэлектролита происходит сжатие двойного электрического слоя частиц, снижение потенциала диффузного слоя и заряда поверхности, и как

следствие потеря их агрегативной устойчивости, что в дальнейшем приводит к флокуляции: объединению частиц под действием молекулярных сил притяжения. Этим объясняется, в частности, что полиэлектролиты называют также органическими коагулянтами. Однако, учитывая, что для полиэлектролитов характерны такие же свойства их водных растворах, что и для высокомолекулярных катионных флокулянтов (см. главу 2), наиболее вероятной причиной снижения ЭКП частиц при добавлении полиэлектролитов является адсорбция макромолекул на отдельных участках частиц, которая снижает заряд этих участков, а следовательно и общий заряд частиц, как показано на рис. 4.12. Такая адсорбция возможна, так как размеры макромолекул полиэлектролитов (0,075-0,1 мкм) значительно меньше размеров частиц дисперсной фазы [5, 91].

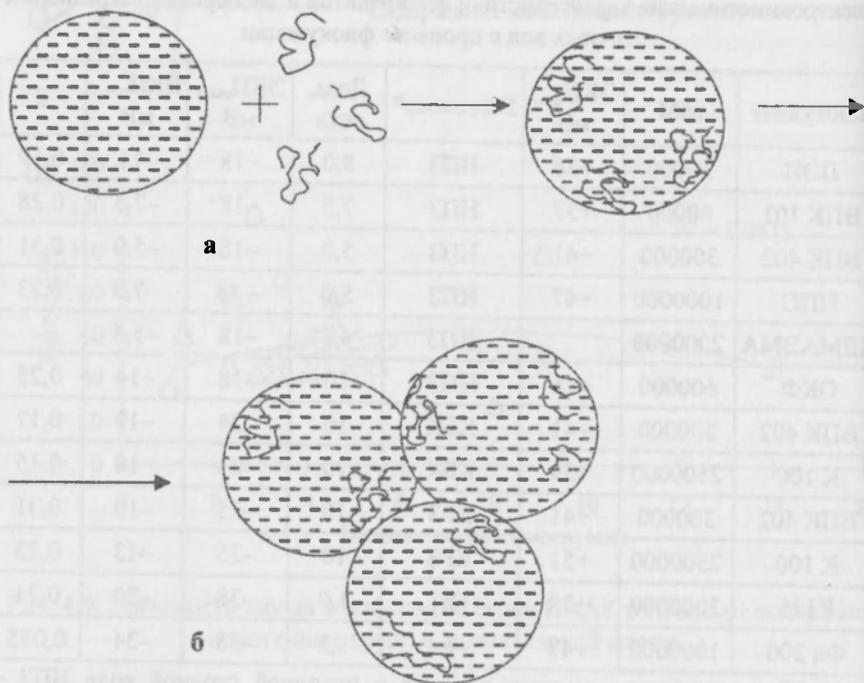


Рис. 4.12. Модель адсорбции макромолекул катионного полиэлектролита на частицах дисперсной фазы (а) и их флокуляции (б).

Высокомолекулярные флокулянты, размеры которых достигают несколько десятков микрометров, адсорбируются на поверхности частиц малым числом сегментов (рис. 4.13), что также приводит к снижению величины ЭКП. В обоих случаях при использовании, как низкомолекулярных полиэлектролитов, так и флокулянтов измеряется по существу суммарный заряд агрегата: частица-полимер.

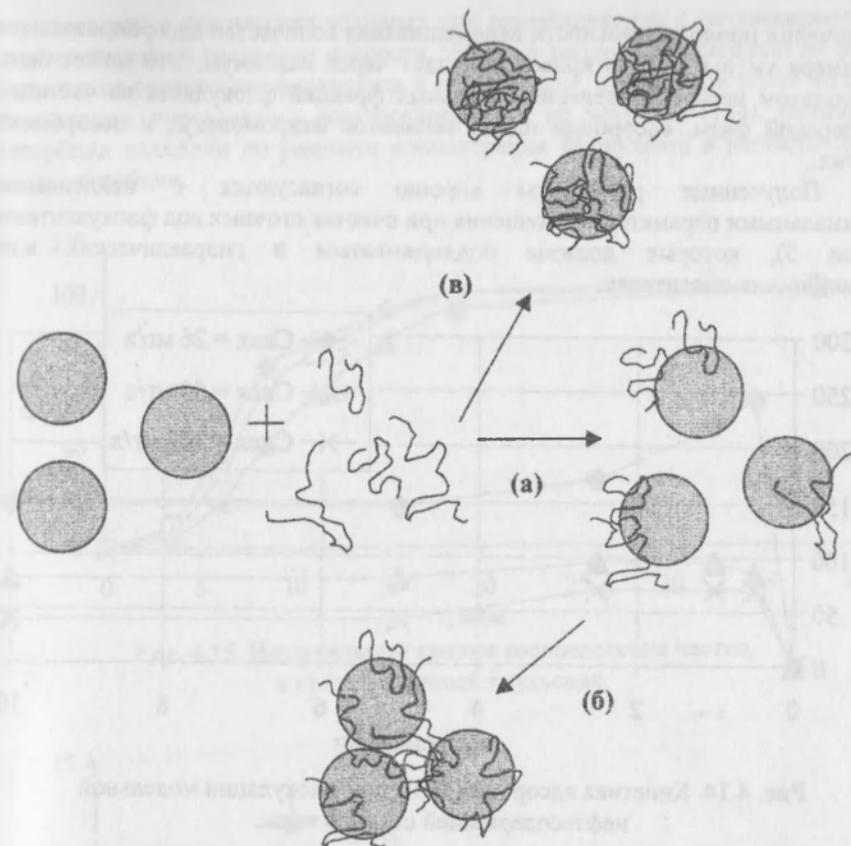


Рис. 4.13. Принципиальная схема адсорбции макромолекул флокулянта на частицах дисперсной фазы (а), флокуляции (б) и стабилизации частиц избытком флокулянта (в).

4.3. Кинетика адсорбции

В процессах флокуляции дисперсных загрязнений важная роль отводится кинетике адсорбции, от которой зависит эффективность применения флокулянтов. По сравнению с адсорбцией низкомолекулярных веществ сорбция флокулянтов протекает медленнее вследствие большого размера макромолекул. Полимер адсорбируется на поверхности только частью сегментов макромолекулы, остальные находятся в растворе в виде петель и хвостов. Обеспечение максимально быстрого контакта макромолекул флокулянта с частицами загрязнений особенно в разбавленных системах возможно в условиях интенсивного перемешивания.

Экспериментальные данные (рис. 4.14) подтверждают это. Максимум адсорбции флокулянта ППС на частицах нефтепродуктов наблюдается уже через 30 с интенсивного перемешивания при градиенте скорости 500 с^{-1} . При

увеличении продолжительности перемешивания количество адсорбированного полимера уменьшается и кривая проходит через максимум. Это может быть результатом перераспределения отдельных фракций флокулянта на частицах дисперсной фазы, адсорбции одних сегментов макромолекул и десорбцией других.

Полученные результаты хорошо согласуются с найденными оптимальными параметрами смешения при очистке сточных вод флокулянтами (глава 5), которые должны поддерживаться в гидравлических или механических смесителях.



Рис. 4.14. Кинетика адсорбции ППС при флокуляции модельной нефтесодержащей сточной воды.

4.4. Адсорбция катионных флокулянтов полидисперсными эмульсиями

Как было показано выше, процесс адсорбции полимеров достаточно хорошо изучен на монодисперсных и полидисперсных минеральных и органических суспензиях. Поскольку наиболее распространенным загрязнением промышленных сточных вод являются нефтепродукты, которые находятся в воде в диспергированном жидком состоянии, в данном разделе представлены экспериментальные результаты по адсорбции флокулянтов на частицах нефтепродуктов.

Исследования проводились на реальных сточных водах и модельных эмульсиях, полученных путем механического диспергирования нефтепродуктов, уловленных в нефтеловушке, в фильтрованной сточной воде нефтеперерабатывающего завода. Дисперсный состав некоторых из полученных эмульсий, который определяли с помощью счетчика-анализатора частиц ФС 112, показан на рис. 4.15 и 4.16. Изучалась адсорбция макромолекул катионных флокулянтов ППС (Флокатон 200 и ВПК 402, отличающиеся химической структурой и молекулярной массой. Адсорбцию

осуществляли в статических условиях при перемешивании с интенсивностью, соответствующей градиенту скорости 500 с^{-1} и продолжительностью от 30 с. Остаточное содержание флокулянта в пробах воды, отобранных после 30 мин отстаивания, определялось спектроскопически по методике [134]. Величину адсорбции находили по разности концентрации флокулянта в растворе до и после адсорбции.

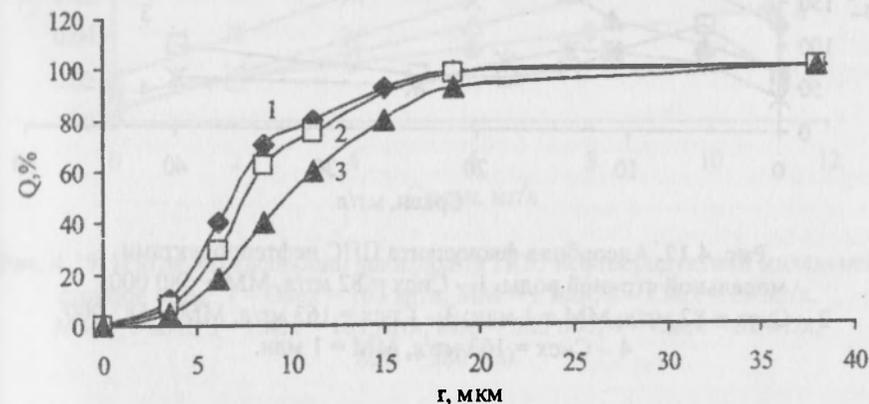


Рис. 4.15. Интегральные кривые распределения частиц в приготовленных эмульсиях.

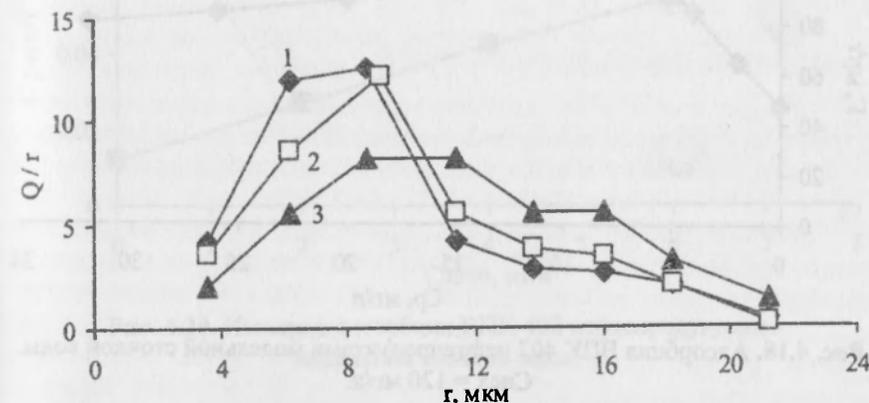


Рис. 4.16. Дифференциальные кривые распределения частиц в приготовленных эмульсиях. Содержание нефтепродуктов, мг/л: 1 – 82; 2 – 120; 3 – 163.

Полученные изотермы адсорбции катионных полиэлектролитов ППС и ВПК 402, представленные на рис. 4.17-4.18, имеют различный характер. При применении флокулянта ППС изотерма высокого сродства, характерная для мономолекулярной адсорбции, наблюдается при меньшей концентрации дисперсной фазы (82 мг/л), в то время как ступенчатый характер изотерм адсорбции с экстремумом имеет место в более концентрированных эмульсиях.

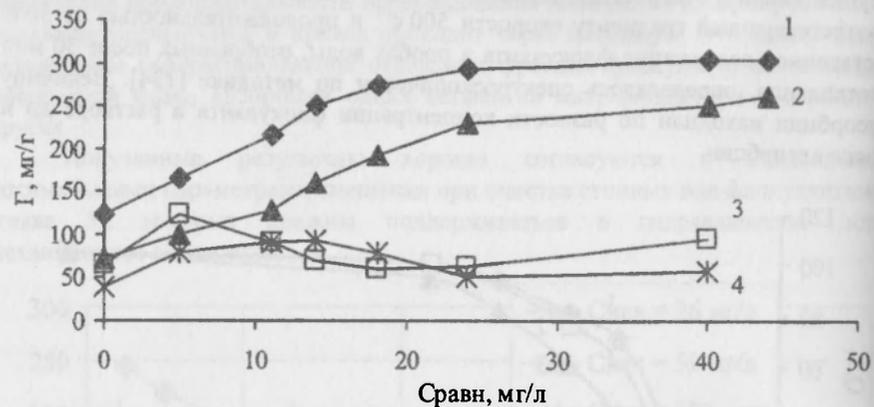


Рис. 4.17. Адсорбция флокулянта ППС нефтепродуктами модельной сточной воды. 1 – Сисх = 82 мг/л, ММ = 580 000; 2 – Сисх = 82 мг/л, ММ = 1 млн; 3 – Сисх = 163 мг/л, ММ = 582 000; 4 – Сисх = 163 мг/л, ММ = 1 млн.

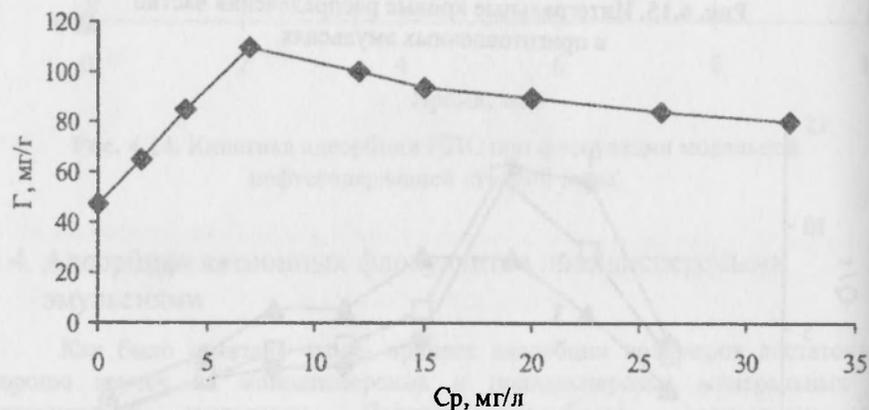


Рис. 4.18. Адсорбция ВПК 402 нефтепродуктами модельной сточной воды. Сисх = 120 мг/л.

Причиной максимума на изотермах адсорбции, который наблюдается и при адсорбции ВПК 402 (рис. 4.18) может быть и происходящая одновременно с адсорбцией флокуляция, в результате которой уменьшается величина поверхности, доступной для макромолекул.

В обоих случаях при малых концентрациях флокулянта левая часть изотермы описывается уравнением Ленгмюра (4.7). Представленные на рис. 4.19-4.20 изотермы адсорбции флокулянтов на частицах эмульгированных нефтепродуктов в координатах $C/\Gamma = f(C)$ носят линейный характер.

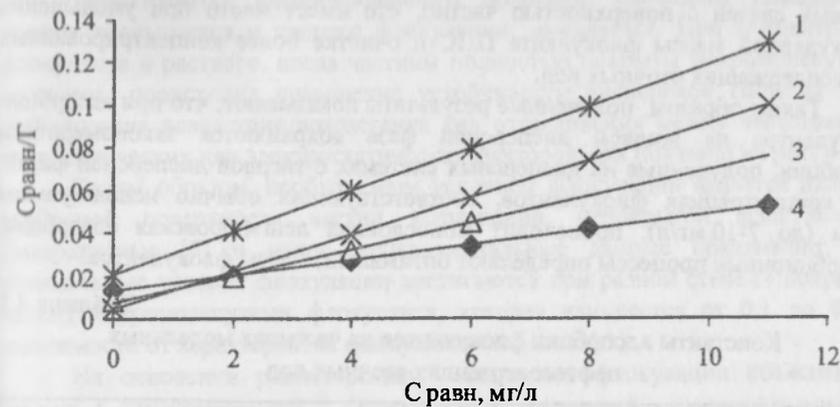


Рис. 4.19. Изотермы адсорбции флокулянта ППС нефтепродуктами модельной сточной воды. 1 – Сисх = 163 мг/л, ММ = 1 млн; 2 – Сисх = 82 мг/л, ММ = 1 млн; 3 – Сисх = 163 мг/л, ММ = 580 000; 4 – Сисх = 82 мг/л, ММ = 580 000.

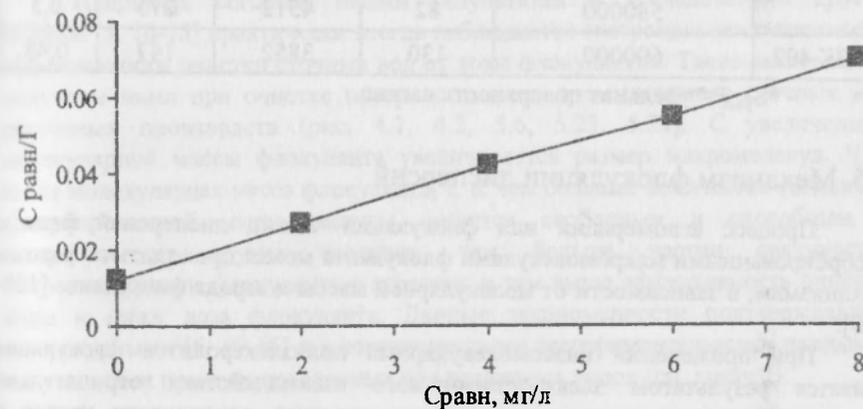


Рис. 4.20. Изотерма адсорбции ВПК-402 нефтепродуктами модельной сточной воды.

Полученные константы адсорбции показаны в таблице 4.2. Величина Γ_{∞} возрастает с уменьшением концентрации дисперсной фазы и молекулярной массы макромолекул, что согласуется с данными других авторов [5, 12]. Увеличение удельной поверхности дисперсной фазы также сопровождается ростом Γ_{∞} вследствие увеличения числа адсорбционных мест на поверхности частиц. Близкие константы Γ_{∞} для флокулянта ВПК 402 и ППС с одной и той же молекулярной массой определяются, вероятно, и близкими величинами заряда макромолекул, равными +(41-47) мВ (таблица 4.1). Константы адсорбционно-десорбционного равновесия возрастают при образовании более

прочных связей с поверхностью частиц, что имеет место при уменьшении молекулярной массы флокулянта ППС и очистке более концентрированных нефтесодержащих сточных вод.

Таким образом, полученные результаты показывают, что при адсорбции флокулянтов на жидкой дисперсной фазе сохраняются закономерности адсорбции, полученные на дисперсных системах с твердой дисперсной фазой. При концентрациях флокулянтов, соответствующих обычно используемым дозам (до 7-10 мг/л), происходит монослойная ленгмюровская адсорбция. Адсорбционные процессы определяют оптимальные дозы флокулянтов.

Таблица 4.2

Константы адсорбции флокулянтов на частицах модельных нефтесодержащих сточных вод

Флокулянт	Молекулярная масса	$C_{исх.}$, мг/л	$S_{уд.п.}$, см ² /г	Γ_{∞} , мг/г	K, г/мг
ППС	1000000	163	3435	103	0,42
	580000	163	3435	159	0,8
	1000000	82	4512	116	0,58
	580000	82	4512	275	0,3
ВПК 402	600000	130	3852	147	0,48

* $S_{уд.п.}$ – удельная поверхность частиц.

4.5. Механизм флокуляции дисперсий

Процесс агломерации или флокуляции частиц дисперсной фазы с адсорбированными макромолекулами флокулянта может проходить по разным механизмам, в зависимости от молекулярной массы и заряда флокулянта [108-110].

При применении низкомолекулярных полиэлектролитов флокуляция является результатом электростатического взаимодействия отрицательно заряженных и положительно заряженных участков поверхности частиц с адсорбированными макромолекулами полиэлектролита (рис. 4.12). Такой механизм флокуляции возможен, когда плотность заряда макромолекул полиэлектролита намного больше заряда частиц. В результате образуются компактные, но малопрочные хлопья, которые могут разрушаться при интенсивном перемешивании.

Флокуляция частиц с адсорбированными на них макромолекулами высокомолекулярных флокулянтов (обычно молекулярная масса несколько миллионов) происходит за счет вторичной адсорбции отдельных свободных сегментов уже адсорбированных макромолекул на свободной поверхности других частиц с образованием полимерных мостиков, как показано на рис. 4.13. Полимерное связывание приводит к образованию более прочных хлопьев (агрегатов частиц), чем флокулы, полученные при использовании низкомолекулярных полиэлектролитов.

При избытке адсорбированного полимера, свободная поверхность частиц уменьшается и процесс флокуляции замедляется. При концентрации флокулянта в растворе, когда частицы полностью покрыты макромолекулами полимера, происходит повышение устойчивости дисперсной системы и ее стабилизация вследствие возрастания сил отталкивания между частицами за счет стерических или электростатических факторов, как показано на рис. 4.13.

Таким образом, необходимым условием флокуляции является наличие свободной поверхности частиц загрязнений, непокрытой флокулянтом. Литературные [5] и наши экспериментальные данные показывают, что оптимальные условия флокуляции достигаются при разной степени покрытия частиц макромолекулами флокулянта, которая изменяется от 0,1 до 0,3 в зависимости от характеристик флокулянта (таблица 4.1).

На основании рассмотренных механизмов флокуляции объясняются многие закономерности флокуляции дисперсий заряженными и незаряженными макромолекулами флокулянта: рост эффективности флокулянтов с увеличением молекулярной массы и заряда, эффективность применения одноименно заряженных флокулянтов с частицами дисперсной фазы, наличие оптимальных доз флокулянтов, выше которых эффективность очистки ухудшается.

Например, согласно нашим результатам и исследованиям других авторов [5, 10-15] практически всегда наблюдается экстремальная зависимость эффективности очистки сточных вод от дозы флокулянтов. Такие зависимости получены нами при очистке поверхностных и промышленных сточных вод различных производств (рис. 4.1, 4.2, 5.6, 5.23, 5.27). С увеличением молекулярной массы флокулянта увеличивается размер макромолекул. Чем выше молекулярная масса флокулянта, т. е. чем большее количество сегментов адсорбированной макромолекулы остается свободным и способным к адсорбции на других частицах, тем больше частиц связывается макромолекулами флокулянта в агрегаты и тем выше эффективность очистки воды и ниже доза флокулянта. Данные закономерности подтверждаются литературными [5, 10-15] и многочисленными экспериментальными данными, полученными при очистке сточных вод различных видов (см. главу 5).

4.6. Кинетика флокуляции

Изучение кинетики флокуляции дисперсных загрязнений с одной стороны позволяет углубить представления о механизме агрегации, а с другой стороны разработать практически важные рекомендации для оптимизации флокуляционного процесса.

В зависимости от размера частиц флокуляция может происходить в результате:

- броуновского движения, которое характерно для частиц коллоидной степени крупности (перикинетическая флокуляция),
- турбулентных пульсаций, которые достигают оптимальных значений при принудительном перемешивании (ортокинетическая или градиентная флокуляция) и наиболее благоприятны для

взаимодействия крупных частиц более 1 мкм, в том числе частиц с адсорбированными молекулами флокулянта;

- разницы скоростей осаждения частиц, сильно различающихся по плотности и размеру (гравитационная флокуляция), которая характерна для концентрированных дисперсий.

На основе адсорбционных представлений Ленгмюра Ла Мером [9] было выведено уравнение скорости флокуляции для монодисперсных коллоидных частиц, которое имеет вид:

$$U_{\phi} = dN/dt = -K_{\phi n} \theta (1 - \theta) N^2, \quad (4.13)$$

где N – число частиц в единице объема; $K_{\phi n}$ – константа скорости; θ – доля поверхности частиц, покрытых флокулянтном;

Фактор θ является специфическим для флокуляционных процессов, который указывает, что не все возможные столкновения между частицами эффективны и приводят к флокуляции. Максимальный эффект флокуляции по уравнению (4.13) должен достигаться при покрытии поверхности частиц наполовину. Однако в реальных дисперсных системах, как было показано в разделе 4.2, оптимальные условия флокуляции достигаются при θ меньше 0,5, что может быть следствием влияния дополнительных факторов, в частности полидисперсного характера примесей.

После интегрирования уравнения (4.13) при начальных условиях:

$$\theta(t=0) = \theta_0, N(t=0) = N_0,$$

получим зависимость числа частиц в агрегате от времени флокуляции [136]:

$$N_0/N = 1 + K_{\phi n} \theta (1 - \theta) N_0 t \quad (4.14)$$

Для полидисперсных систем, чтобы правильно предсказать ход флокуляции, необходимо знать исходное распределение частиц по размерам и характер изменения этого распределения во времени [1, 2, 108-110]. В этом случае общее интегральное уравнение процесса может иметь вид [1]:

$$\begin{aligned} \partial \rho(V, t) / \partial t = & \frac{1}{2} \int_0^V A(\omega, V - \omega) \rho(\omega, t) \rho(V - \omega, t) d\omega - \\ & - \rho(V, t) \int_0^{\infty} A(V, \omega) \rho(\omega, t) d\omega, \end{aligned} \quad (4.15)$$

где $\rho(V, t)$ – плотность распределения частиц системы относительно их объема V ; $A(V, \omega)$ – коэффициент, выражающий зависимость частоты столкновений от их объемов V и ω , а также от конкретных условий протекания процесса.

Решение этого уравнения представляет трудноразрешимую математическую задачу и малоприспособно для использования в прикладных целях. В этой связи представляет интерес применение упрощенных математических моделей с использованием усредненных значений характеристик частиц и агрегатов.

Так, например, уравнение (4.13) было использовано авторами работ [135-137] для описания кинетики модельных коллоидных дисперсий (золей нитрата серебра, полистирольного латекса, золя оксида железа) противоположно заряженными полиэлектролитами. Показано, что в условиях броуновского движения, когда процесс флокуляции золей протекает в течение длительного времени (до 24 часов), уравнение (4.13) адекватно описывает процесс только в начальный период времени до уменьшения первоначальной концентрации частиц примерно вдвое. При дальнейшем увеличении продолжительности флокуляции кривые изменения числа частиц N_0/N во времени выходят на плато. Для адекватного описания кинетики флокуляции золей в широком диапазоне времени флокуляции (до трех часов и более) предложены различные методы математической обработки экспериментальных данных с использованием эмпирических зависимостей, применяемых для описания такого рода кривых. В частности, была использована экспоненциальная зависимость вида:

$$N_0/N = a \exp(-bt) + c, \quad (4.16)$$

где a, b, c – константы.

В результате были вычислены константы скорости флокуляции, которые хорошо согласуются с экспериментальными данными.

В условиях градиентной флокуляции частиц, размеры которых достаточно велики, скорость флокуляции пропорциональна среднему градиенту скорости G , рассчитываемому из затрачиваемой на перемешивание энергии по уравнению [138]:

$$G = (W/\mu)^{1/2}, \quad c^{-1}, \quad (4.17)$$

где W – работа, затрачиваемая на перемешивание единицы объема за единицу времени, Па/с; μ – динамическая вязкость воды, Па/с.

Тогда уравнение (4.13) может быть записано в следующем виде:

$$-dN/dt = K_{\phi n} \theta (1 - \theta) G N^2, \quad (4.18)$$

После интегрирования этого уравнения получим линейную зависимость среднего числа исходных частиц в агрегате или их размеров от времени [5]:

$$N_0/N = d_i^3/d_0^3 = 1 + K_{\phi n} \theta (1 - \theta) G C t, \quad (4.19)$$

где d – диаметр частиц, C – концентрация дисперсной фазы.

Так как численная концентрация частиц дисперсной фазы пропорциональна мутности или оптической плотности (D) дисперсии, то уравнение (4.19) можно представить в следующем виде:

$$D_0/D = 1 + K_{\phi n} \theta (1 - \theta) G D_0 t \quad (4.20)$$

Вейцером [5] уравнения (4.19) было использовано для описания кинетики флокуляции золя гидроксида железа и глинистой суспензии полиакриламидом. Изменение числа частиц оценивалось путем измерения интенсивности светорассеяния. Автором отмечаются экспериментальные

трудности в изучении кинетики флокуляции грубодисперсных глинистых дисперсий, связанные с высокой скоростью флокуляции при оптимальных дозах и сопутствующими процессами осаждения. Поэтому кинетические зависимости были получены в неоптимальном режиме (без механического перемешивания и при дозах, меньше оптимальных), когда процессы флокуляции (хлопьеобразования) проходили с небольшими скоростями.

В оптимальном режиме градиентной флокуляции, когда размеры и скорость осаждения образующихся флокул очень велики, практически невозможно без ошибок измерить концентрацию флокул сразу после флокуляции, а следовательно использовать уравнение (4.20) для описания кинетики процесса хлопьеобразования.

Более достоверная информация о процессе хлопьеобразования может быть получена косвенным путем, при изучении кинетики осаждения образующихся хлопьев, размеры и плотность которых определяются условиями флокуляции.

4.7. Кинетика осаждения сфлокулированных загрязнений

Осаждение взвешенных веществ происходит под действием силы тяжести и описывается уравнением Стокса (4.1), согласно которому скорость оседания хлопьев зависит от их размера и плотности, которые в свою очередь определяются условиями хлопьеобразования. Из уравнения (4.19) следует, что среднее число первичных частиц в агрегате и размеры агрегата (флокулы) увеличиваются с ростом градиента скорости, продолжительности хлопьеобразования и концентрации дисперсной фазы. Так, непосредственные измерения размеров флокул, образующихся в процессе флокуляции, показывают [139-140], что в зависимости от молекулярной массы флокулянта размеры флокул могут достигать 1000 мкм. При флокуляции каолиновой суспензии полиакриламидом размер микрохлопьев через 4 минуты медленного перемешивания составлял 150 мкм, а через 6 мин – 200 мкм, после чего не происходило заметного увеличения размера флокул.

В оптимальном режиме, когда процесс формирования хлопьев завершается на стадии флокуляции и в процессе отстаивания не происходит укрупнения хлопьев вследствие гравитационной коагуляции, время, необходимое для осаждения хлопьев, будет пропорционально высоте слоя воды, в котором происходит осаждение. Тогда величина гидравлической крупности U_0 , равная отношению высоты зоны осаждения к времени отстаивания, является величиной, характеризующей размерно-плотностные характеристики образующихся на стадии флокуляции хлопьев. Подтверждением этому являются проведенные в рамках данной работы исследования кинетики осаждения сфлокулированных загрязнений сточных вод различных производств в зависимости от молекулярной массы применяемых флокулянтов и условий хлопьеобразования (таблица 4.3, рис. 4.21-4.26). Эксперименты проводились на модельных и реальных сточных водах с использованием различных флокулянтов при разной интенсивности и продолжительности перемешивания и разных дозах флокулянтов, которые

соответствовали разной степени покрытия частиц. Контроль осуществляли по оптической плотности и численной концентрации частиц. Как следует из представленных данных продолжительность осаждения для достижения одного и того же эффекта очистки сточной воды уменьшается, а гидравлическая крупность увеличивается с увеличением среднего градиента скорости G , молекулярной массы и доз флокулянтов.

Таблица 4.3
Параметры очистки сточных вод катионными флокулянтами

Сточная вода	Флокулянт	Доза, мг/л	U_0 , мм/с	C_0 , мг/л	$C_{очищ.}$ мг/л
КРЗ	ВПК 402	0	0,17	460	240
		5	0,17		210
		7	0,33		75
		10	0,83		70
КБК	ВПК 402	5	0,33	918	75
	ППС	5	0,55	1090	23
НПЗ	ВПК 402	10	0,06		40
	ППС	5	0,42	43	7
	Праестол 852	3	0,83	43	7
ОП*	Фл-200	1,5	0,41	93	15
	К-125	1,0	0,83		8

* Сточная вода окрасочных производств.

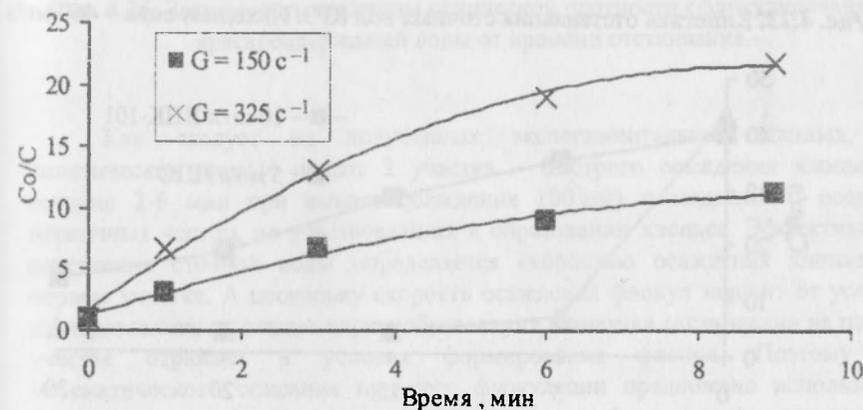


Рис. 4.21. Кинетика отстаивания бентонитовой суспензии после ее флокуляции флокулянтном К 720.

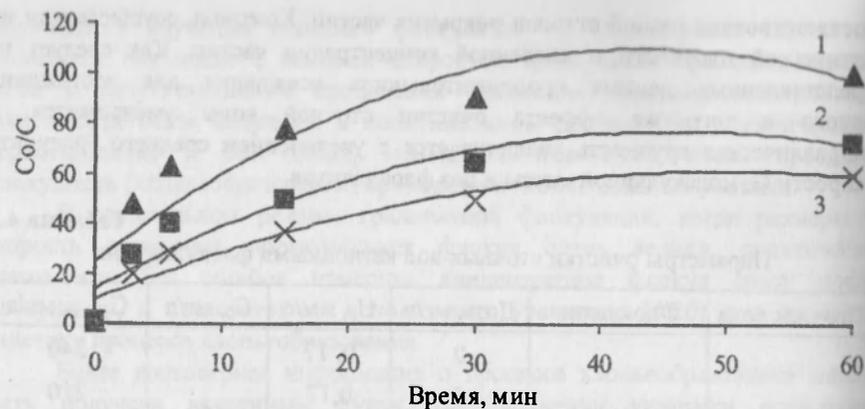


Рис. 4.22. Кинетика отстаивания сточной воды КБК без флокулянта и с флокулянтom. 1 – 5 мг/л ППС, 2 – 7 мг/л ВПК 402, 3 – исходная вода, 1090 мг/л.

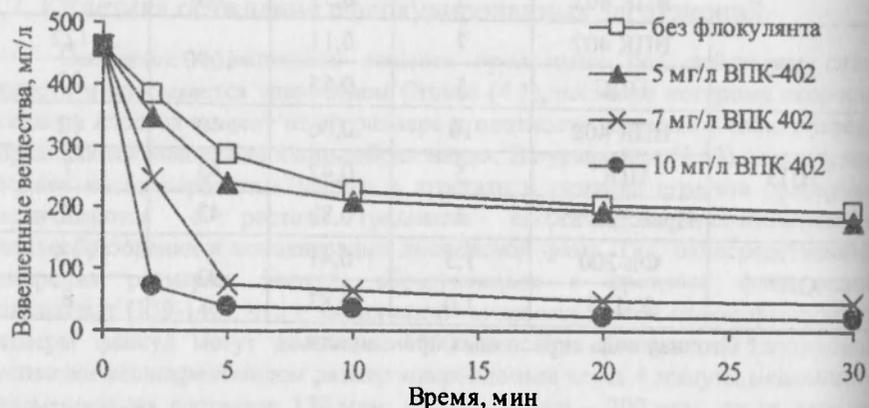


Рис. 4.23. Кинетика отстаивания сточных вод КРЗ. Исходная вода – 460 мг/л.

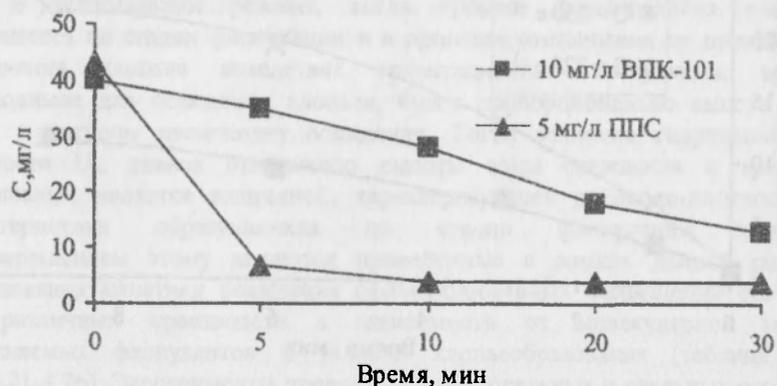


Рис. 4.24. Кинетика отстаивания нефтесодержащих сточных вод НПЗ после флокуляции загрязнений.

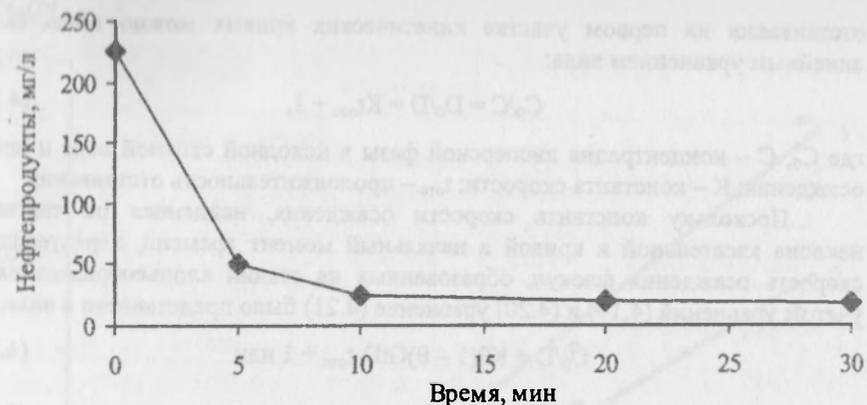


Рис. 4.25. Кинетика отстаивания поверхностного стока после флокуляции загрязнений, 1 мг/л Пр853.

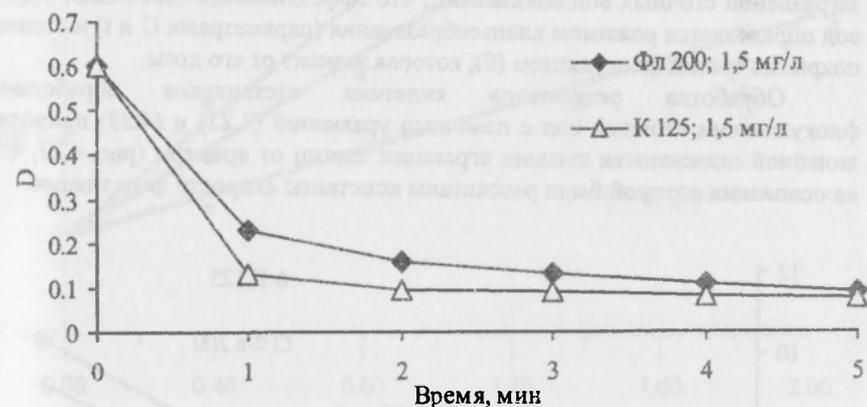


Рис. 4.26. Зависимость величины оптической плотности сфлокулированной краскосодеждающей воды от времени отстаивания.

Как следует из полученных экспериментальных данных, все кинетические кривые имеют 2 участка – быстрого осаждения хлопьев (в течение 2-6 мин при высоте осаждения 100 мм) и медленного оседания первичных частиц, не участвовавших в образовании хлопьев. Эффективность осветления сточной воды определяется скоростью осаждения хлопьев на первом участке. А поскольку скорость осаждения флокул зависит от условий их образования на стадии хлопьеобразования, кинетика отстаивания на первом участке отражает и условия формирования флокул. Поэтому для математического описания процесса флокуляции предложено использовать результаты кинетики отстаивания обработанных флокулянтom сточных вод. Изменение концентрации дисперсных загрязнений в зависимости от времени

отстаивания на первом участке кинетических кривых можно представить линейным уравнением вида:

$$C_0/C = D_0/D = Kt_{отс} + 1, \quad (4.21)$$

где C_0, C – концентрация дисперсной фазы в исходной сточной воде и после осаждения; K – константа скорости; $t_{отс}$ – продолжительность отстаивания

Поскольку константа скорости осаждения, найденная по тангенсу наклона касательной к кривой в начальный момент времени, характеризует скорость осаждения флоккул, образованных на стадии хлопьеобразования, с учетом уравнений (4.19) и (4.20) уравнение (4.21) было представлено в виде:

$$D_0/D = K\theta(1 - \theta)GtD_0t_{отс} + 1 \quad \text{или} \quad (4.22)$$

$$N_0/N = K\theta(1 - \theta)GtN_0t_{отс} + 1 \quad (4.23)$$

Полученные уравнения кинетики градиентной флокуляции дисперсных загрязнений сточных вод показывают, что эффективность осветления сточных вод определяется режимом хлопьеобразования (параметрами G и t) и степенью покрытия частиц флокулянтном (θ), которая зависит от его дозы.

Обработка результатов кинетики отстаивания обработанных флокулянтами сточных вод с помощью уравнений (4.22) и (4.23) приводит к линейной зависимости степени агрегации частиц от времени (рис. 4.27, 4.28), на основании которой были рассчитаны константы скорости флокуляции.

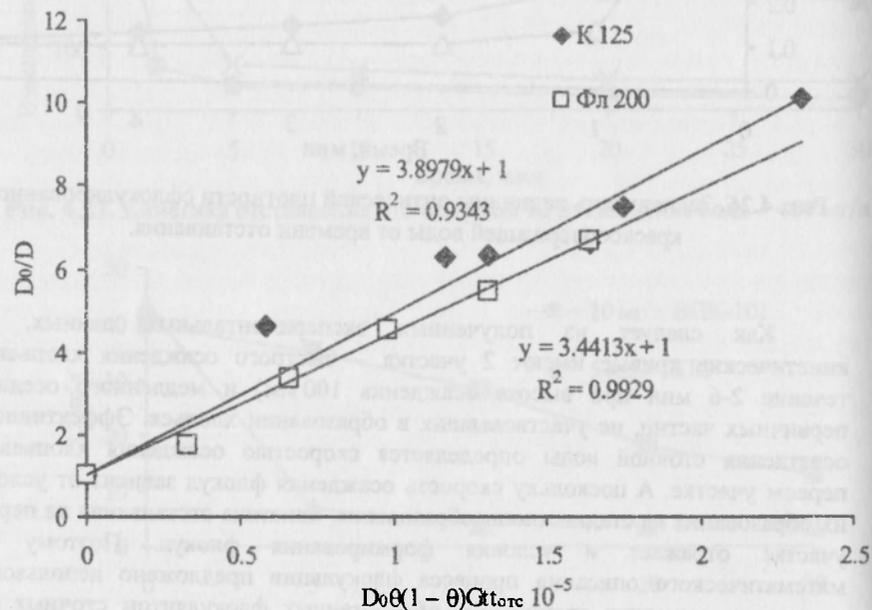


Рис. 4.27. Кинетика флокуляции краско-содержащей сточной воды флокулянтами в координатах уравнения 4.22.

N_0/N

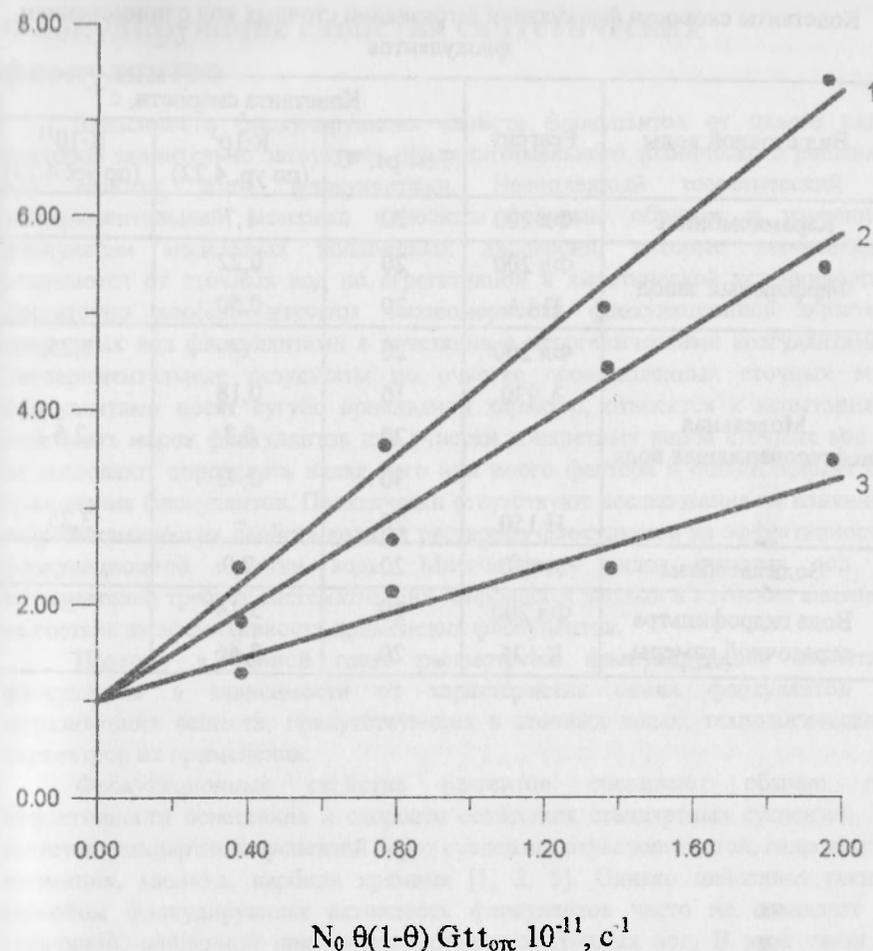


Рис. 4.28. Кинетика флокуляции нефтесодержащей воды флокулянтами Н 150 (1), А 930 (2), Фл 200 (1) в координатах уравнения 4.23.

В таблице 4.4 представлены найденные константы скорости флокуляции сточных вод некоторых производств органическими флокулянтами, которые могут быть использованы для оптимизации технологического процесса.

Уравнения 4.22 и 4.23 могут использоваться для уточнения и определения оптимальных технологических параметров очистки сточных вод с применением флокулянтов на существующих и проектируемых очистных сооружениях.

Таблица 4.4

Константы скорости флокуляции загрязнений сточных вод с применением флокулянтов

Вид сточной воды	Реагент	Константа скорости, с ⁻¹		
		Тем-ра, °С	$K \cdot 10^5$ (по ур. 4.22)	$K \cdot 10^{11}$ (по ур. 4.23)
Керамкомбинат	Фл 200	20	1,7	
Фарфоровый завод	Фл 200	20	0,22	
	ПАА	20	0,50	
Модельная нефтесодержащая вода	Фл 200	20	–	1,25
	А 930	10	0,18	–
		20	0,3	2,5
		30	0,42	–
Н 150	20	–	3,25	
Вода автобазы	А 930	20	2,0	
Вода гидрофилтра окрасочной камеры	Фл 200	20	3,14	–
	К 125	20	3,46	–

ГЛАВА 5.

Флокулирующие свойства синтетических флокулянтов

Зависимость флокулирующих свойств флокулянтов от целого ряда факторов значительно затрудняет поиск оптимального технического решения при очистке воды флокулянтами. Накопленный теоретический и экспериментальный материал относится главным образом к изучению флокуляции модельных коллоидных дисперсий, которые значительно отличаются от сточных вод по агрегативной и кинетической устойчивости. Достаточно хорошо изучены закономерности флокуляционной очистки природных вод флокулянтами в сочетании с неорганическими коагулянтами. Экспериментальные результаты по очистке промышленных сточных вод флокулянтами носят сугубо прикладной характер, относятся к испытаниям отдельных марок флокулянтов для очистки конкретных видов сточных вод и не позволяют определить вклад того или иного фактора в общий эффект от применения флокулянтов. Практически отсутствуют исследования по влиянию гидродинамических свойств водных растворов флокулянтов на эффективность флокуляционной очистки воды. Многообразие видов сточных вод и загрязнителей требует систематизации имеющихся данных и изучения влияния их состава на эффективность применения флокулянтов.

Поэтому в данной главе рассмотрены флокулирующие свойства флокулянтов в зависимости от характеристик самих флокулянтов и загрязняющих веществ, присутствующих в сточных водах, технологических параметров их применения.

Флокуляционные свойства реагентов оценивают обычно по эффективности осветления и скорости осаждения стандартных суспензий. В качестве стандартных суспензий берут суспензии окры золотистой, гидроксида алюминия, каолина, карбида кремния [1, 2, 5]. Однако найденная таким способом флокулирующая активность флокулянтов часто не совпадает с величиной, найденной при очистке реальных сточных вод. В этой связи в данной работе флокулирующие свойства флокулянтов определяли по эффекту очистки воды, дозе флокулянта и кинетике отделения сфлокулированных загрязнений реальных сточных вод или на моделях сточных вод, наиболее приближенных к реальным сточным водам.

Флокуляцию загрязнений сточных вод осуществляли в стаканах объемом 0,5-2 литра. Перемешивание осуществляли лопастной мешалкой с регулируемым числом оборотов от 10 до 200 об/мин. В стационарных условиях использовалась флокуляционная установка для пробного коагулирования «Капля», позволяющей проводить одновременно флокуляцию 6 проб воды и изменять скорость механического перемешивания. Интенсивность перемешивания оценивали по величине среднего градиента скорости G , который вычисляется по формуле 4.17 по методике, изложенной в книге Клячко В.А. и Апельцина И.Э. [141]:

Зависимость среднего градиента скорости от интенсивности перемешивания проб сточной воды разного объема в лабораторных условиях представлена на рис. 5.1.

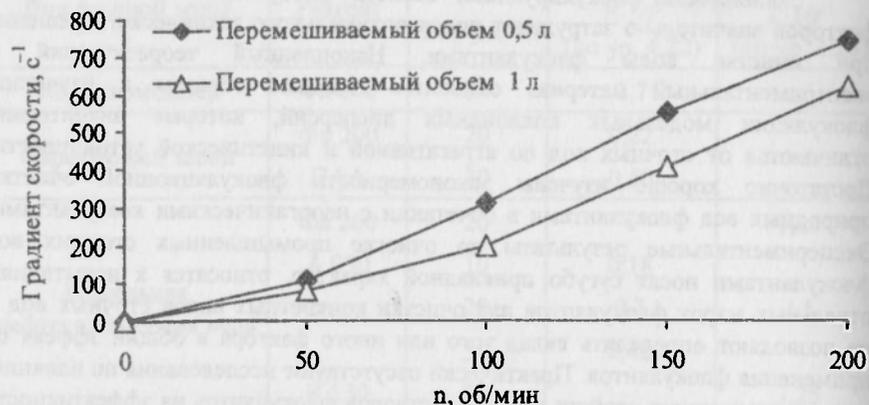


Рис. 5.1. Зависимость градиента скорости от интенсивности перемешивания на установке пробного коагулирования.

Эксперименты по определению оптимальных доз флокулянтов и сравнению их эффективности для очистки сточных вод проводили по схеме: смешение, хлопьеобразование, отстаивание. Смешение осуществляли в течение 0,5 мин при среднем градиенте скорости 500 с⁻¹, хлопьеобразование – в течение 10 мин при среднем градиенте скорости 50 с⁻¹, отстаивание в течение времени, соответствующего выделению частиц с гидравлической крупностью 0,3 мм/с.

5.1. Флокуляция суспензионных загрязнений сточных вод

5.1.1. Флокуляция каолиновых суспензий.

Результаты флокуляции отрицательно-заряженных каолиновых суспензий (ЭКП = -32 мВ), содержащих от 100 до 3000 мг/л каолина представлены на рис. 5.2-5.5 и в таблице 5.1.

Из представленных данных следует, что для флокуляции каолиновых суспензий могут применяться как катионные, так и анионные флокулянты. Эффект очистки составляет 81-94,4%. При этом анионные флокулянты требуются в меньших дозах (0,2-1 мг/л), чем катионные флокулянты (0,5-2 мг/л). Дозы анионных (ПААС) и катионных (ПААК) флокулянтов уменьшаются с увеличением величины заряда или содержания ионогенных групп независимо от величины их молекулярной массы (рис. 5.3). При этом наблюдается более высокий коэффициент корреляции зависимости дозы флокулянтов от заряда, чем от содержания ионогенных групп, вследствие того,

что заряд флокулянта является более характерным показателем, учитывающим одновременно и конформационное состояние макромолекул, и содержание ионогенных групп в полимере.

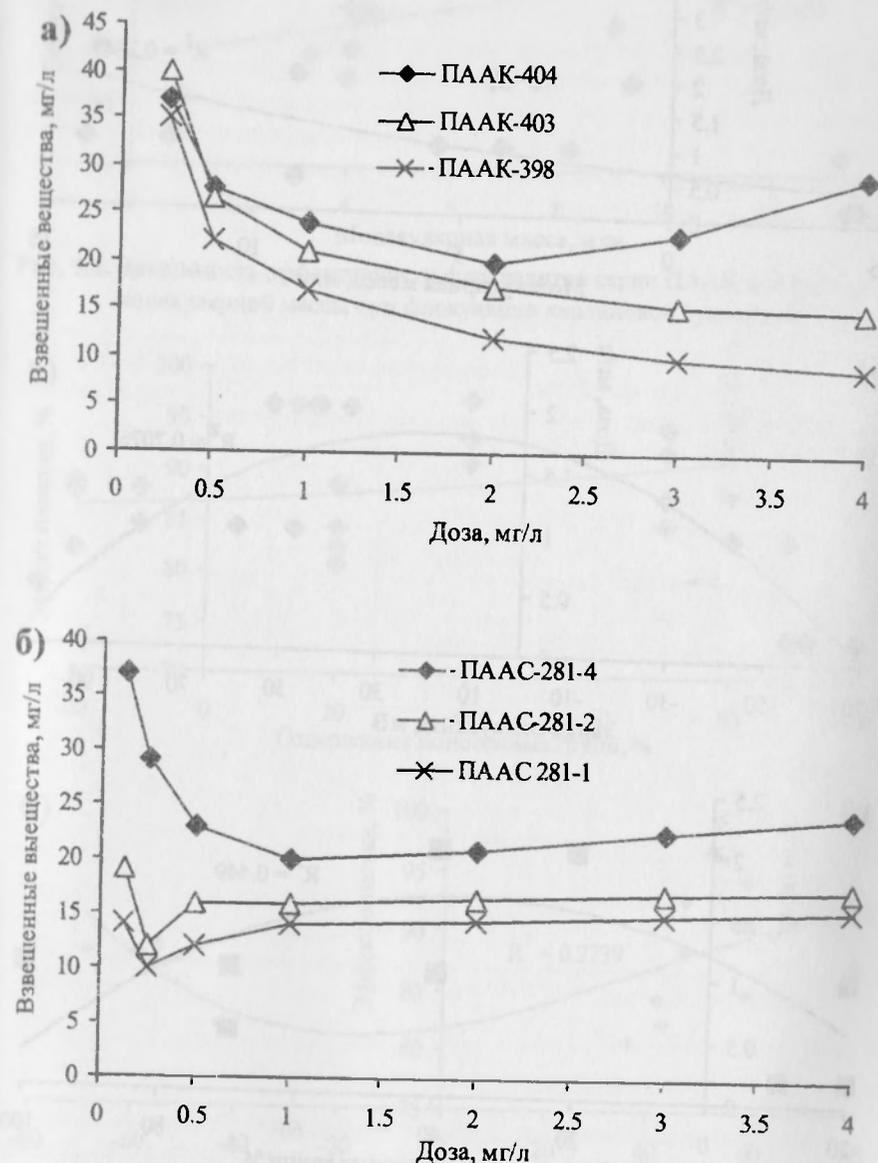


Рис. 5.2. Зависимость содержания взвешенных веществ в осветленной суспензии каолина от дозы катионных ПААК и анионных ПААС флокулянтов ($C_{исх} = 100$ мг/л).

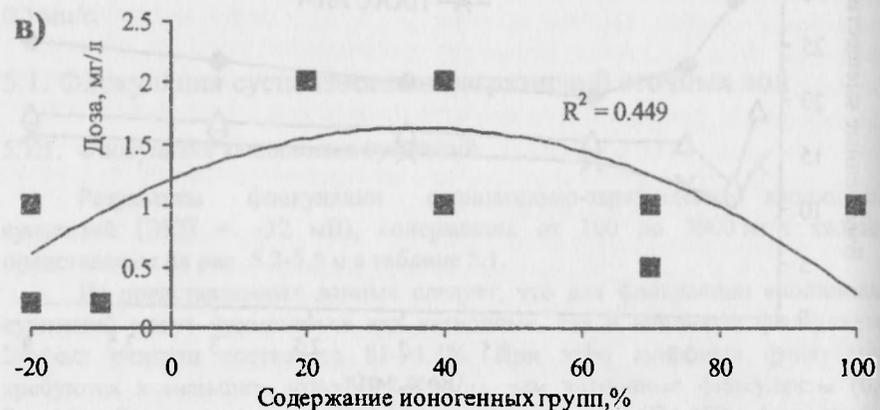
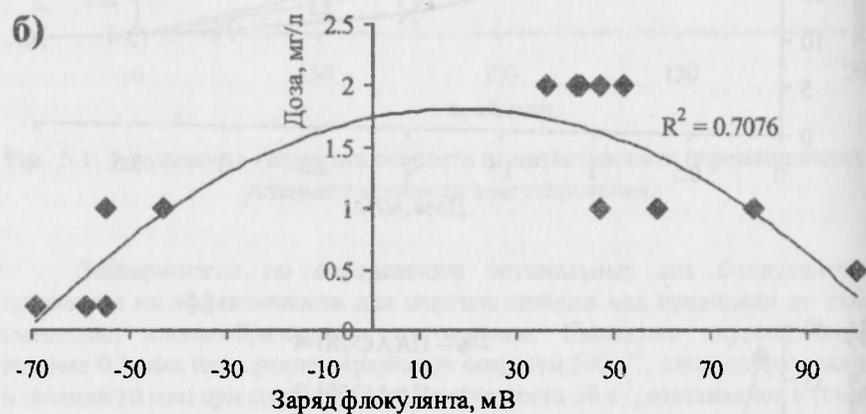
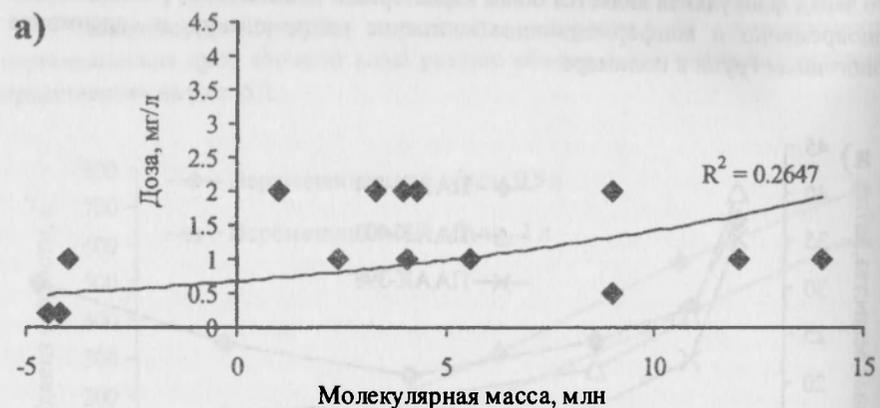


Рис. 5.3. Зависимость оптимальной дозы флокулянтов серии ПААК и ПААС от их молекулярной массы, заряда и содержания ионогенных групп при флокуляции каолиновой суспензии.

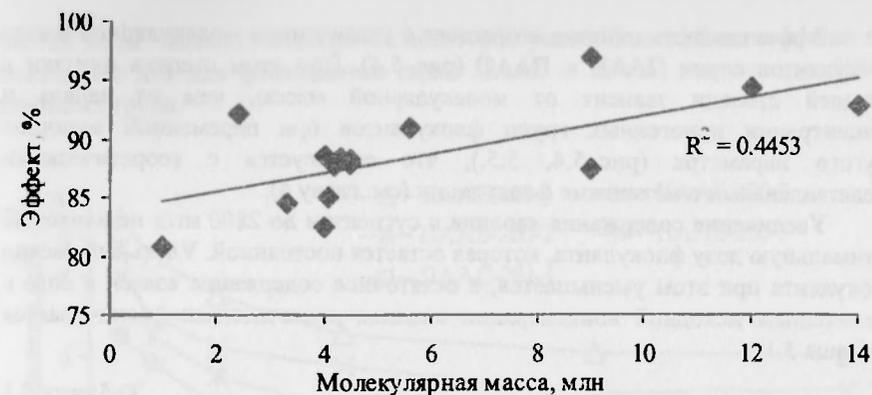


Рис. 5.4. Зависимость эффективности флокулянтов серии ПААК и ПААС от их молекулярной массы при флокуляции каолиновой суспензии.

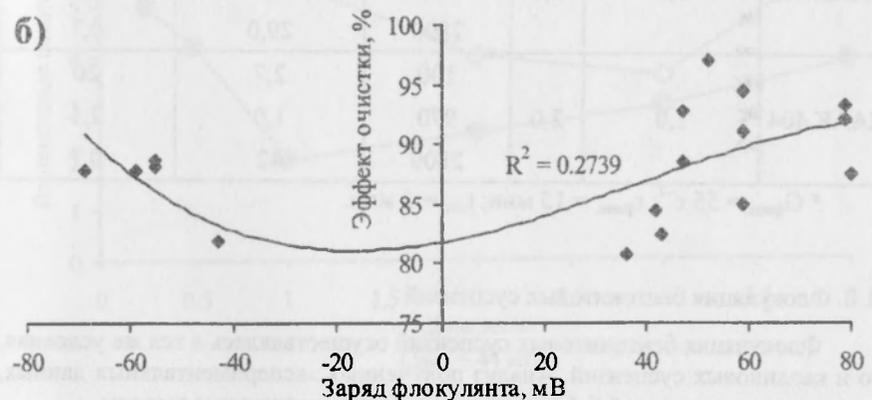


Рис. 5.5. Зависимость эффективности применения флокулянтов серии ПААК и ПААС от содержания ионогенных групп (а) и от их заряда (б) при флокуляции каолиновой суспензии.

Эффективность очистки возрастает с увеличением молекулярной массы флокулянтов серии ПААК и ПААС (рис. 5.4). При этом степень очистки в большей степени зависит от молекулярной массы, чем от заряда и концентрации ионогенных групп флокулянтов при переменной величине другого параметра (рис. 5.4, 5.5.), что согласуется с теоретическими представлениями о механизме флокуляции (см. главу 4).

Увеличение содержания каолина в суспензии до 2800 мг/л не влияет на оптимальную дозу флокулянта, которая остается постоянной. Удельный расход флокулянта при этом уменьшается, а остаточное содержание взвеси в воде с увеличением исходной концентрации каолина незначительно увеличивается (таблица 5.1).

Таблица 5.1

Эффективность флокуляции суспензии каолина с разной исходной концентрацией

Флокулянт	Молекулярная масса, млн.	Доза, мг/л	Взвешенные вещества, мг/л		Уд. расход флокулянта, мг/г
			До очистки	После очистки	
ПААК 398	4,3	2,0	100	5,0	20
			970	1,0	2,1
			2800	7,0	0,7
ПААК 405	4,0	2,0	100	2,5	20
			970	1,5	2,1
			2800	7,3	0,7
ПААК 403	3,3	2,0	100	3,3	20
			970	2,0	2,1
			2800	29,0	0,7
ПААК 404	1,0	2,0	100	2,7	20
			970	1,0	2,1
			2800	42	0,7

* $G_{\text{флок}} = 55 \text{ с}^{-1}$; $t_{\text{флок}} = 15 \text{ мин}$; $t_{\text{отс}} = 5 \text{ мин}$.

5.1.2. Флокуляция бентонитовых суспензий

Флокуляция бентонитовых суспензий осуществлялась в тех же условиях, что и каолиновых суспензий. Анализ полученных экспериментальных данных, представленных на рис. 5.6-5.8, позволяет сделать следующие выводы.

Бентонитовые суспензии, также как и каолиновые, хорошо флокулируют под действием катионных и анионных флокулянтов. Количество ионогенных групп в полимере не оказывает существенного влияния на дозу и эффект

очистки воды. Однако наблюдается некоторое увеличение эффекта очистки и уменьшение доз для флокулянтов серии ПААК и ПААБ, содержащих 70% катионных групп.

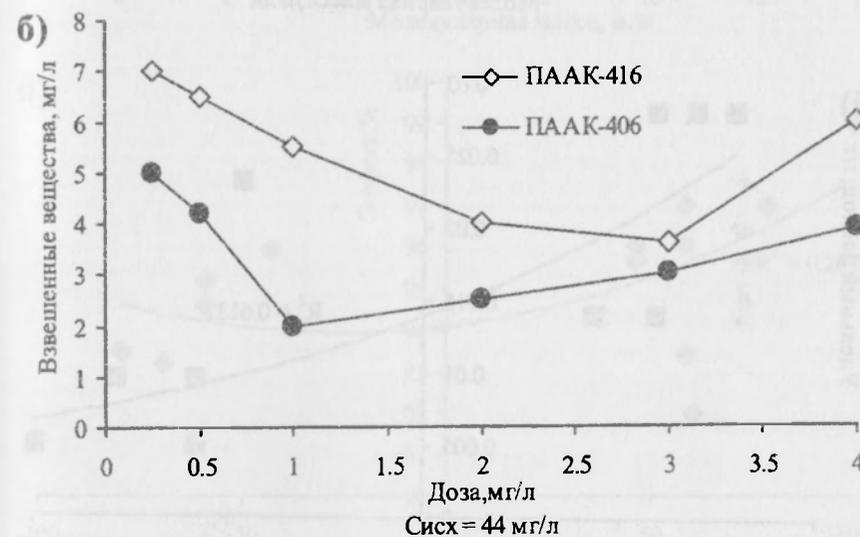
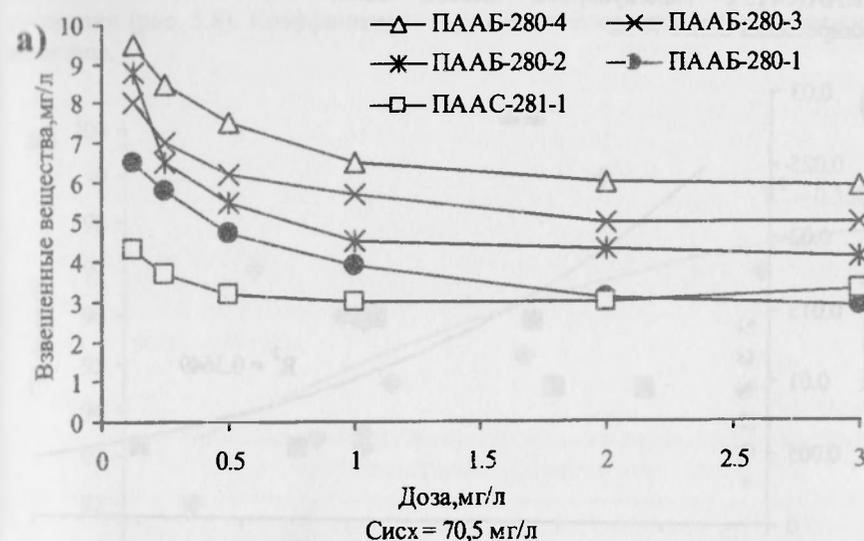


Рис. 5.6. Зависимость содержания взвешенных веществ в осветленной бентонитовой суспензии от дозы анионных ПААБ и катионных ПААК флокулянтов.

Также как для каолиновых суспензий наблюдается увеличение степени осветления и уменьшение дозы флокулянтов с увеличением их молекулярной массы. Максимальный эффект осветления 95-99% достигается при минимальной дозе 0,5-1 мг/л при использовании флокулянтов ПААК 411, 406 и ПААК 415 с молекулярной массой более 9-14 млн. и степенью алкилирования более 70%.

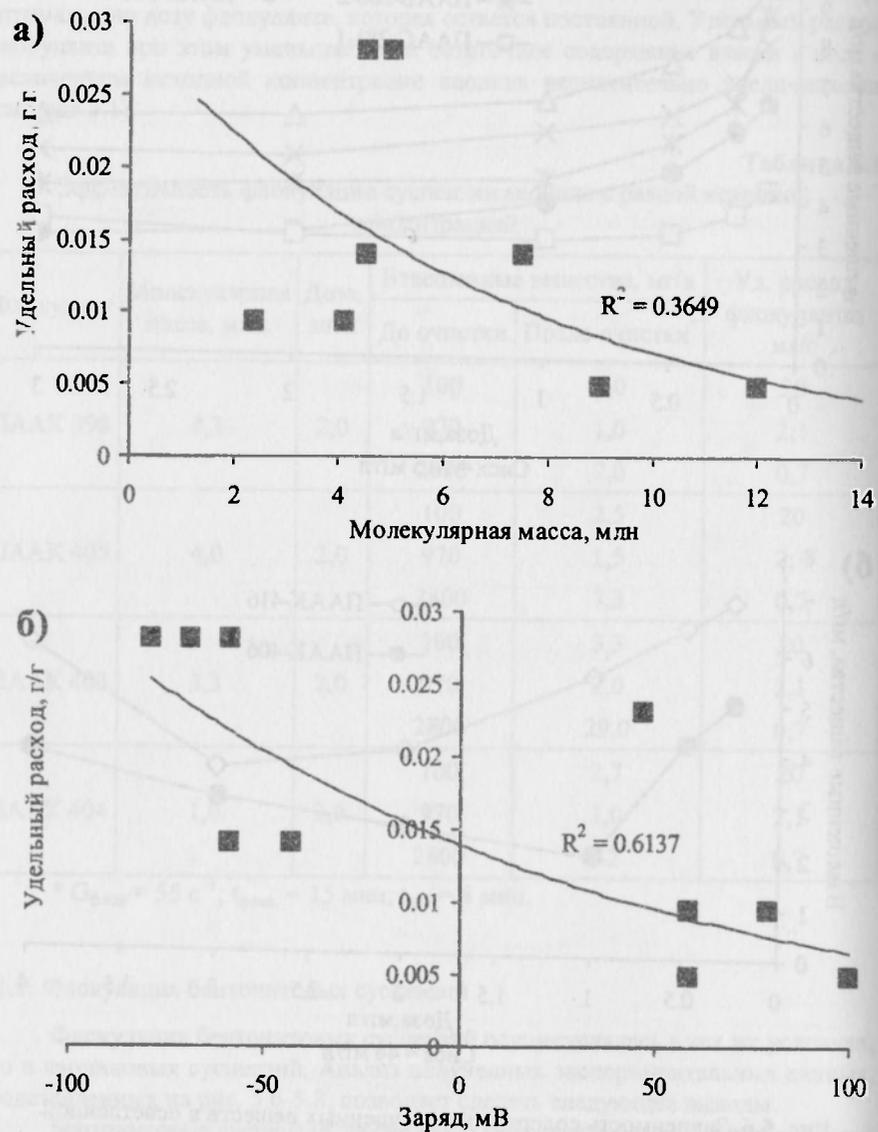


Рис. 5.7. Зависимость удельного расхода флокулянтов серии ПААК и ПААБ от их молекулярной массы и заряда при флокуляции бентонитовой суспензии.

Удельный расход флокулянтов серии ПААК и ПААБ в большей степени зависит от заряда флокулянтов, чем от их молекулярной массы (рис. 5.7), о чем свидетельствуют коэффициенты корреляции этих зависимостей. В тоже время молекулярная масса и заряд флокулянтов серии ПААК и ПААБ оказывают практически одинаковое влияние на эффективность очистки бентонитовой суспензии (рис. 5.8). Коэффициенты корреляции этих зависимостей близки по величине.

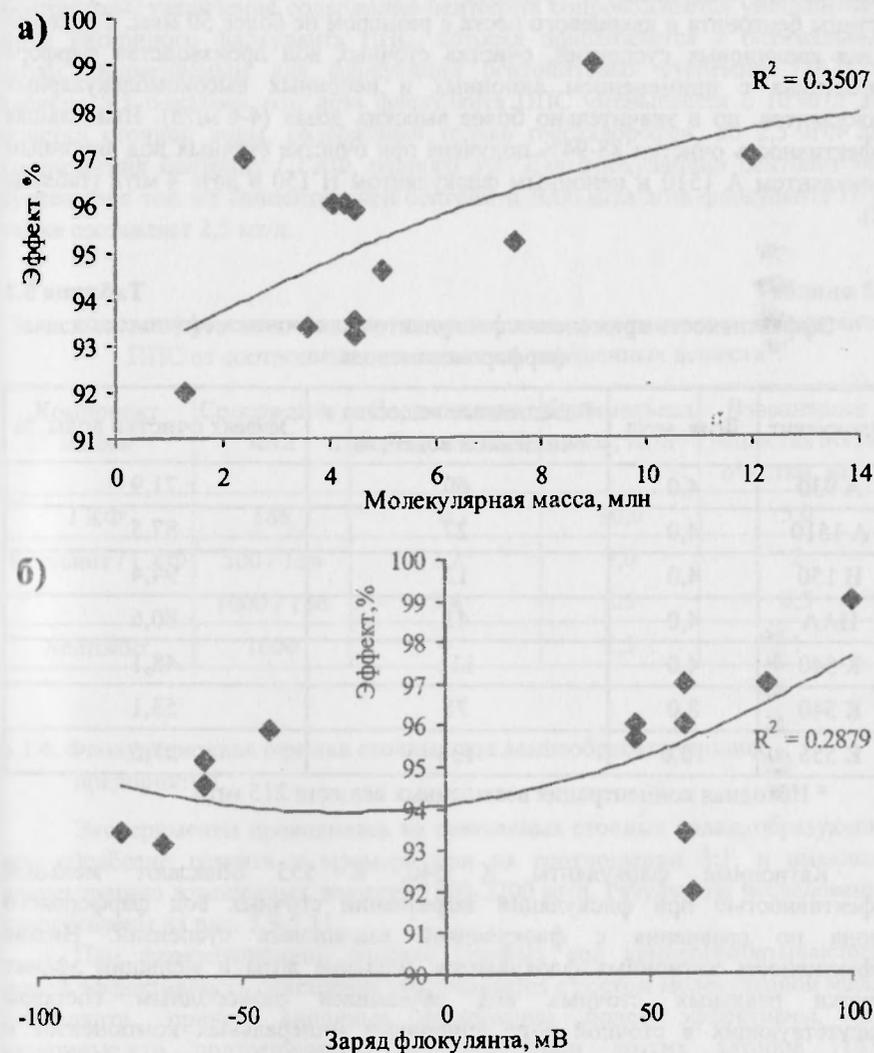


Рис. 5.8. Зависимость эффективности применения флокулянтов серии ПААК и ПААБ от их молекулярной массы и заряда при флокуляции бентонитовой суспензии.

5.1.3. Флокуляционная очистка сточных вод фарфоровых и керамических производств

Полученные результаты по флокуляции минеральных суспензий нашли подтверждение при флокуляции реальных сточных вод фарфоровых заводов [40], а также при флокуляции сточных вод, предварительно обработанных бентонитовыми суспензиями. Сточные воды фарфоровых заводов являются концентрированными, многокомпонентными и устойчивыми к седиментации суспензиями, содержащими преимущественно каолин, а также минеральные частицы бентонита и кварцевого песка с размером не более 50 мкм. Также как и для каолиновых суспензий, очистка сточных вод производства фарфора эффективна с применением анионных и неионных высокомолекулярных флокулянтов, но в значительно более высоких дозах (4-6 мг/л). Наибольшая эффективность очистки 88-94% получена при очистке сточных вод анионным флокулянтom А 1510 и неионным флокулянтom Н 150 в дозе 4 мг/л (таблица 5.2).

Таблица 5.2
Эффективность применения флокулянтов для очистки сточных вод фарфорового завода

Флокулянт	Доза, мг/л	Взвешенные вещества в очищенной воде*, мг/л	Эффект очистки воды, %
А 930	4,0	60	71,9
А 1510	4,0	27	87,5
Н 150	4,0	12	94,4
ПАА	4,0	41	80,6
К 540	4,0	111	48,1
К 540	8,0	75	53,1
К 555	10,0	134	37,5

* Исходная концентрация взвешенных веществ 215 мг/л.

Катионные флокулянты К 540, К 555 обладают меньшей эффективностью при флокуляции загрязнений сточных вод фарфорового завода по сравнению с флокуляцией каолиновых суспензий. Низкая эффективность катионных флокулянтов, большие дозы и меньший эффект очистки реальных сточных вод обусловлен разнородным составом присутствующих в сточной воде природных минеральных компонентов и высоким содержанием высокодисперсных преимущественно каолиновых частиц. Так содержание частиц менее 1 мкм составляет более 30%.

Было установлено, что на эффективность флокуляционной очистки сточных вод оказывает влияние соотношение основных компонентов

взвешенных веществ. Преобладающий компонент дисперсной фазы сточных вод в большинстве случаев определяет эффективность очистки сточных вод.

Например, поверхностный сток керамических комбинатов, который содержит в основном бентонит, очищается катионными флокулянтами в тех же дозах, что и бентонитовые суспензии, и при этом достигается примерно такой же эффект очистки. Например, Флокотон 200 при дозе 1 мг/л снижает содержание взвешенных веществ с 230 мг/л до 10 мг/л (95,6%).

При очистке сточных вод, содержащих взвесь гексахлорофена (ГХФ) с бентонитом, увеличение содержания бентонита сопровождается уменьшением дозы катионного флокулянта ППС, которая приближается к оптимальным дозам, применяемым для флокуляции бентонитовых суспензий [142]. В таблице 5.3 показано, что доза флокулянта ППС уменьшается с 10 мг/л для очистки сточной воды, содержащей только гексахлорофен, до 2,5 мг/л для соотношения бентонит / ГХФ, равного 5,4. Для флокуляции бентонитовой суспензии с той же концентрацией бентонита 1000 мг/л доза флокулянта ППС также составляет 2,5 мг/л.

Таблица 5.3
Зависимость эффективности очистки сточных вод с применением флокулянта ППС от соотношения компонентов взвешенных веществ

Компонент взвеси	Содержание, мг/л	Соотношение бентонит / ГХФ	Оптимальная доза, мг/л	Взвешенные вещества после очистки, мг/л
ГХФ	186	0	10,0	5,0
Бентонит / ГХФ	500 / 186	2,7	7,0	2
	1000 / 186	5,4	2,5	0,5
Бентонит	1000	-	2,5	1

5.1.4. Флокуляционная очистка сточных вод камнеобрабатывающих предприятий

Эксперименты проводились на смешанных сточных водах, образующих при обработке гранита и мрамора при их соотношении 3:1, и имеющих концентрацию взвешенных веществ 1500-2200 мг/л. Результаты исследований представлены на рис. 5.9-5.11.

При флокуляционной очистке сточных вод камнеобрабатывающего завода эффективность осветления увеличивается с ростом молекулярной массы флокулянта, причем анионные флокулянты более эффективны, чем катионные, что подтверждается исследованиями других авторов [143]. Наибольшая степень осветления (99-99,7%) достигается при использовании анионных флокулянтов с молекулярной массой от 4 до 20 млн. Оптимальные дозы катионных флокулянтов составляют 0,1-1,0 мг/л, анионных 1-3 мг/л.

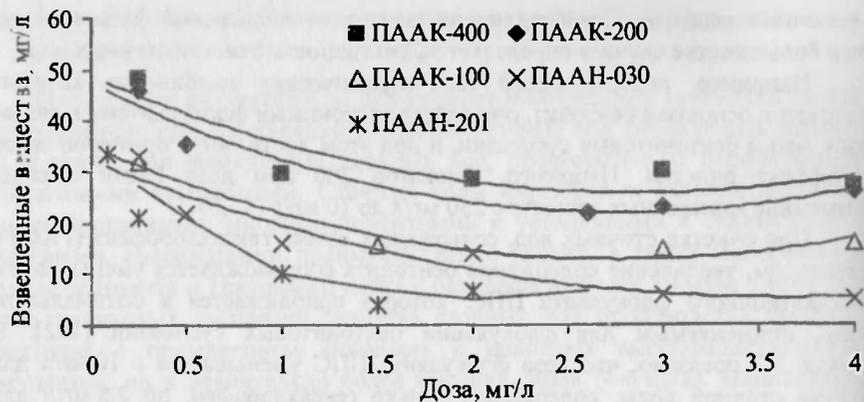


Рис. 5.9. Зависимость содержания взвешенных веществ в очищенных сточных водах камнеобрабатывающего завода от дозы флокулянтов.

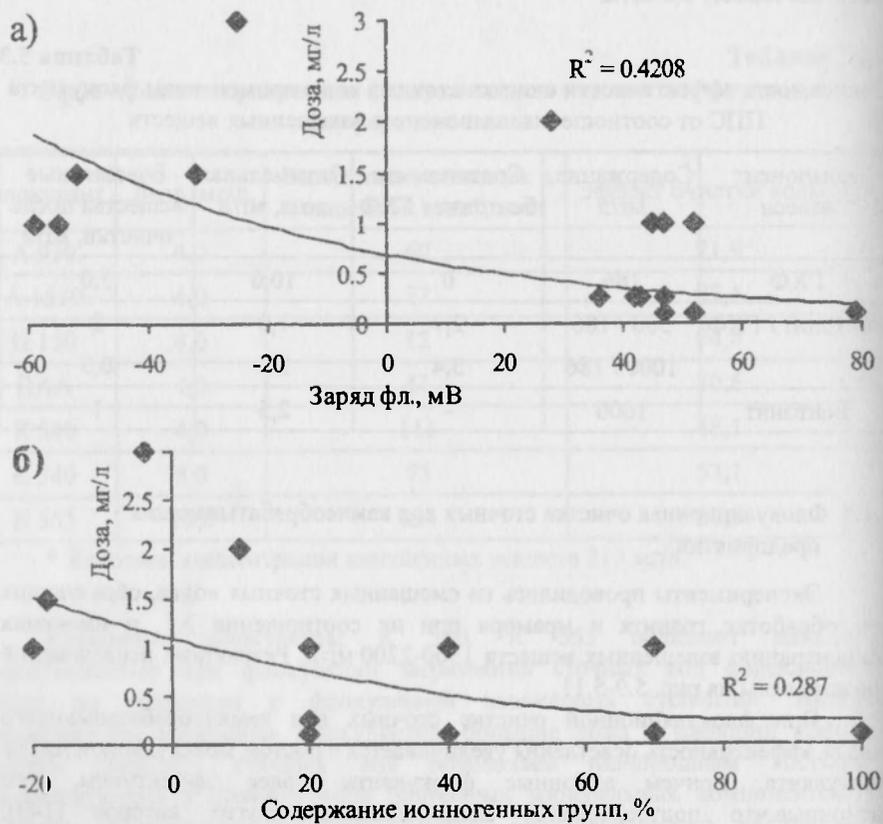


Рис. 5.10. Зависимость дозы флокулянтов ПААК и ПААН от заряда и содержания ионогенных групп при очистке сточных вод камнеобрабатывающего завода.

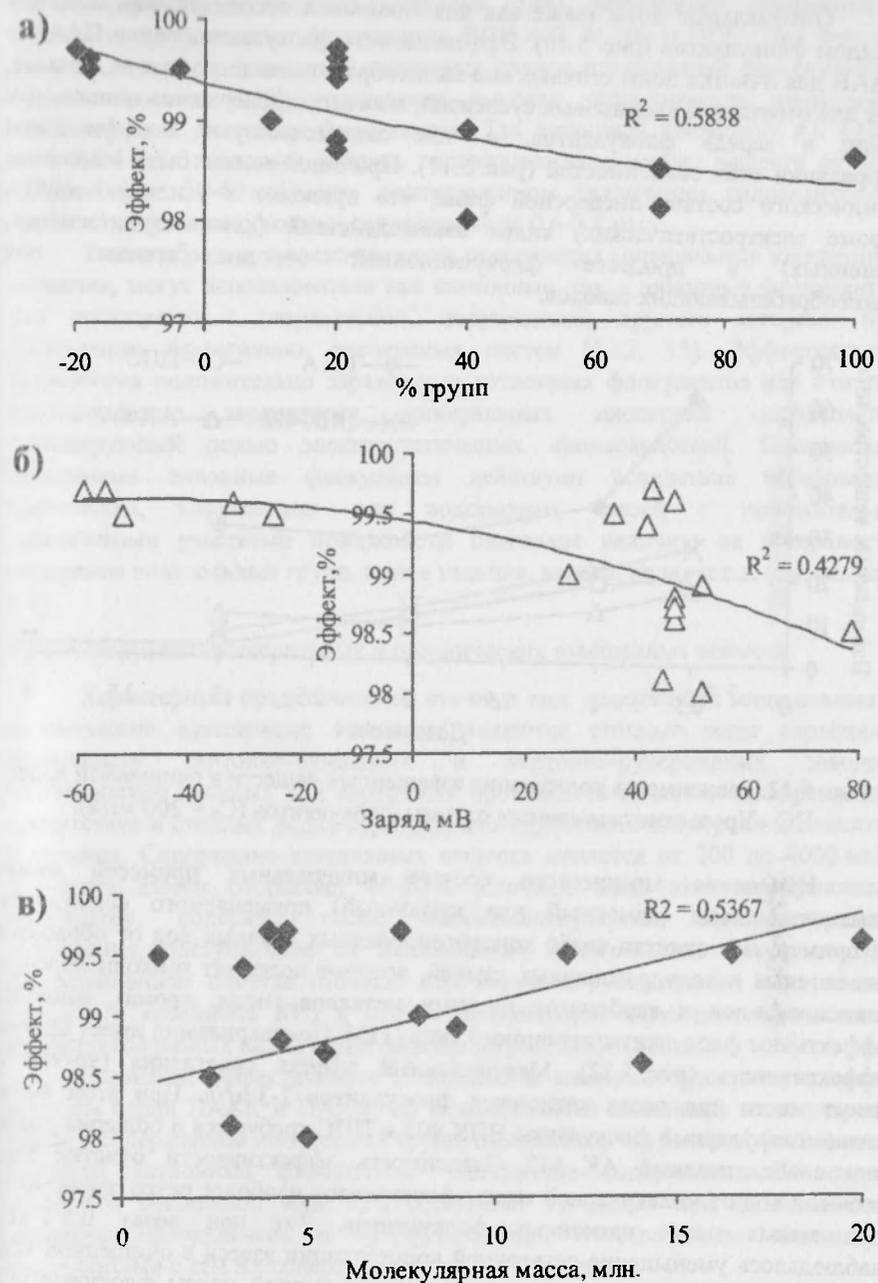


Рис. 5.11. Зависимость эффективности очистки сточных вод камнеобрабатывающего завода флокулянтами ПААК и ПААН от содержания ионогенных групп, заряда и молекулярной массы.

Оптимальные дозы также как для глинистых суспензий определяются зарядом флокулянтов (рис. 5.10). Эффективность флокулянтов серии ПААК и ПААН для очистки воды сточных вод камнеобрабатывающего завода, больше, чем для осветления каолиновых суспензий, зависит от содержания ионогенных групп и заряда флокулянтов, о чем свидетельствуют коэффициенты корреляции этих зависимостей (рис. 5.11). Причиной может быть изменение химического состава дисперсной фазы, что приводит к усилению других (кроме электростатических) видов взаимодействий (химических, ионных, обменных) в процессе флокуляционной очистки сточных вод камнеобрабатывающих заводов.

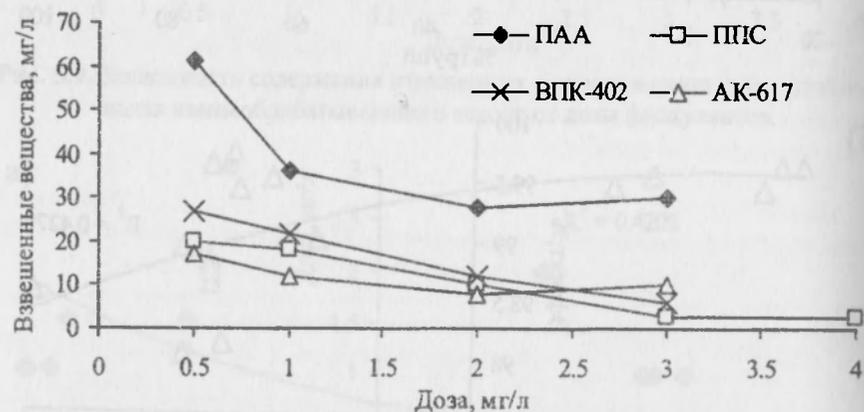


Рис. 5.12. Зависимость содержания взвешенных веществ в очищенной воде ПО «Уральские самоцветы» от дозы флокулянтов ($C_0 = 200$ мг/л).

Изменение химического состава минеральных примесей может изменить и вид (анионный или катионный) применяемого флокулянта. Например, для очистки слабо концентрированных сточных вод от обработки поделочных и полудрагоценных камней, которые содержат тонкодисперсную взвесь оксидов и карбонатов цветных металлов (меди, хрома), наиболее эффективны флокулянты катионного типа [115]. Полиакриламид имеет низкую эффективность (рис. 5.12). Максимальный эффект осветления (96-98,5%) имеет место при дозах катионных флокулянтов 2-3 мг/л. При этом более низкомолекулярные флокулянты ВПК 402 и ППС требуются в больших дозах, чем слабокатионный АК 617. Зависимость эффективности очистки этих сточных вод от молекулярной массы флокулянтов наиболее резко проявляется при малых дозах катионных флокулянтов. Так при дозах 0,5-1 мг/л наблюдалось уменьшение остаточной концентрации взвеси в очищенной воде с 27 мг/л до 17-12 мг/л с увеличением молекулярной массы флокулянтов в ряду: ВПК 402 > ППС > АК 617.

Состав примесей оказывает влияние на вид используемого флокулянта и при очистке сточных вод производства пигментов. Например, показано, что слабо концентрированные воды от производства пигментов, содержащих

оксиды цветных и тяжелых металлов [144], эффективно очищаются с применением катионных флокулянтов ВПК 402, К 100 и ППС. При очистке сточных вод от производства свинцовых кронов предприятий лакокрасочной промышленности [145], установлена высокая эффективность применения слабоосновных анионных флокулянтов. Так анионный флокулянт АК 618 в дозе 0,5-3 мг/л позволяет снизить содержание взвешенных веществ от 400-2500 мг/л до 20-40 мг/л при одновременном увеличении гидравлической крупности сфлукулированных загрязнений до 0,6-0,8 мм/с.

Таким образом, для сточных вод, содержащих минеральные взвешенные вещества, могут использоваться как катионные, так и анионные флокулянты, что согласуется с результатами, полученными другими авторами при флокуляции аналогичных дисперсных систем [5,12, 13]. Эффективность применения положительно заряженных катионных флокулянтов для очистки противоположно заряженных минеральных дисперсий определяется доминирующей ролью электростатических взаимодействий. Одноименно заряженные анионные флокулянты действуют вследствие образования химических, ковалентных или водородных связей с положительно заряженными участками поверхности благодаря наличию на поверхности минералов силанольных групп, ионов кальция, натрия, калия и т.д. (см. главы 3 и 4).

5.1.5. Флокуляция минеральных и органических взвешенных веществ

Характерным представителем сточных вод, содержащих минеральные и органические взвешенные вещества, являются сточные воды картонных производств картонно-бумажных и картонно-рубероидных заводов. (Особенностью сточных вод картонных производств является одновременное присутствие в сточных водах отрицательно-заряженной дисперсии целлюлозы и каолина. Содержание взвешенных веществ меняется от 200 до 4000 мг/л. Зольность взвеси составляет 40-70%. Сточные воды картонно-бумажных комбинатов, содержат также высокомолекулярные водорастворимые загрязнения, поступающие от меловального производства. Результаты по флокуляционной очистке сточных вод картонно-рубероидного и картонно-бумажного комбината КРЗ и КБК с применением катионных и анионных флокулянтов разных видов представлены на рис. 5.13-5.15.

Сравнение эффективности катионных и анионных флокулянтов одной природы серии ПААК и ПААН, но отличающихся величиной молекулярной массы и содержанием ионогенных групп, показывает, что более эффективными являются катионные флокулянты. Остаточное содержание взвешенных веществ в очищенной воде КРЗ составляет 15-42 мг/л при использовании катионных флокулянтов и 45-126 мг/л при очистке воды анионными флокулянтами с тем же содержанием ионогенных групп.

Большая эффективность катионных флокулянтов обусловлена не только отрицательными величинами ЭКП частиц дисперсной фазы, но и наличием на частицах целлюлозы карбоксильных групп, усиливающих действие катионных флокулянтов за счет образования химических связей. В процессе флокуляции

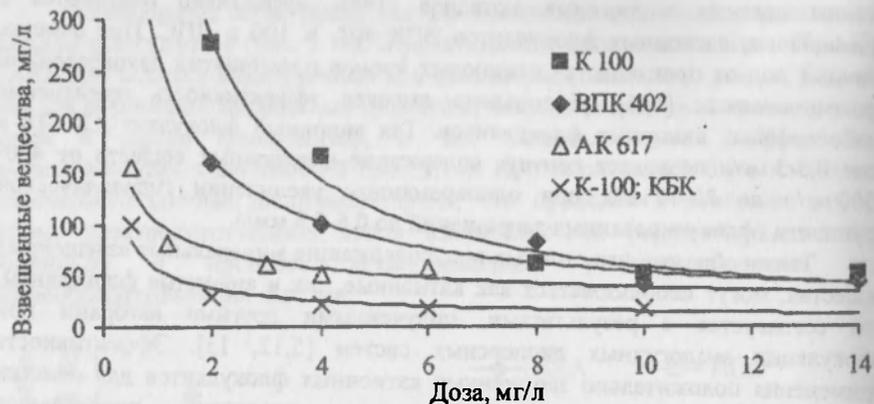


Рис. 5.13. Зависимость остаточного содержания взвешенных веществ в сточной воде КРЗ и КБК от дозы флокулянтов ($C_0 = 586-710$ мг/л).

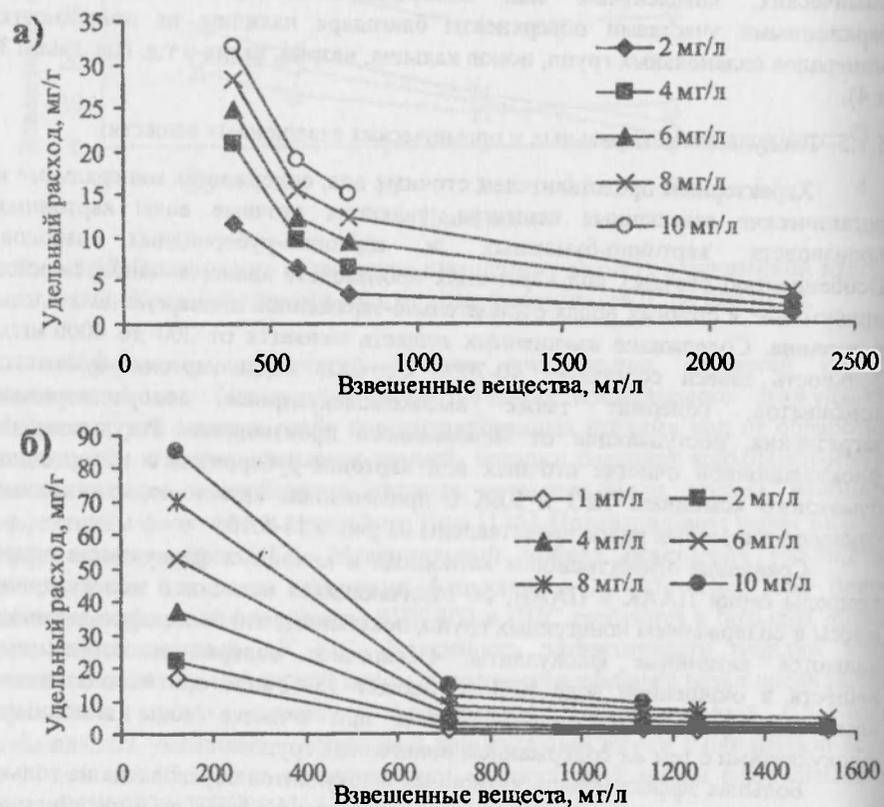


Рис. 5.14. Зависимость удельного расхода флокулянта К 100 при очистке сточных вод КРЗ (а) и КБК (б) от исходного содержания взвешенных веществ.

образуются полиэлектролитные комплексы с карбоксильными группами целлюлозы, функциональными группами гемицеллюлоз и лигнина, приводящих к образованию ассоциатов различного типа. Последние в свою очередь способны образовывать трехмерные пространственные сетки, способствующие флокуляции [146].

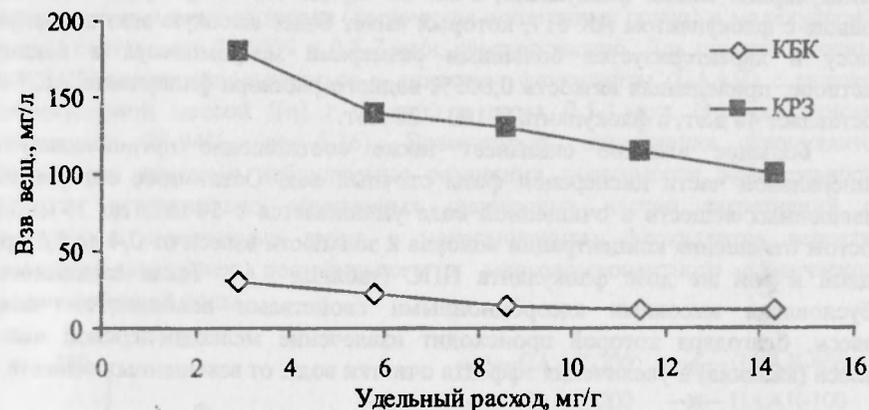


Рис. 5.15. Зависимость содержания взвешенных веществ в очищенной сточной воде от удельного расхода флокулянта К 100.

Для очистки сточных вод картонно-рубероидного завода эффективно использование как слабокатионных высокомолекулярных флокулянтов ПААК 100, АК 617 в дозах 1,5-3 мг/л, так и низкомолекулярного катионного флокулянт ВПК 402, но при более высоких дозах 6-10 мг/л.

Для сточных вод картонно-бумажного комбината, содержащих растворенные органические вещества, эффективно применение тех же групп флокулянтов [118, 120]. Однако если для сточных вод КРЗ более эффективным является слабоосновный флокулянт АК 617, то для КБК—сильнокатионный флокулянт К 100 (рис. 5.13).

Важной особенностью зависимостей степени осветления от дозы флокулянтов для сточных вод картонных производств является большая протяженность области, где наблюдается максимальный эффект очистки воды (рис. 5.13). Аналогичные кривые получены нами и при флокуляции минеральных суспензий (рис. 5.2, 5.6, 5.9). Эти данные согласуются с теоретическими представлениями о механизме флокуляции и стабилизации частиц дисперсной фазы [12, 13]. Для стабилизации высококонцентрированных суспензий дозы флокулянтов должны в несколько раз превышать оптимальные флокулирующие дозы вследствие большой концентрации и развитой поверхности дисперсной фазы в таких суспензиях.

Удельный расход флокулянтов уменьшается с увеличением содержания взвешенных веществ в сточной воде КРЗ и КБК, как следует из рисунка 5.14. При одном и том же расходе флокулянта К 100, эффективность очистки

сточных вод КБК значительно выше, чем КРЗ (рис. 5.15), что можно объяснить присутствием в сточной воде КБК органических примесей, которые могут ускорять процесс флокуляции за счет химических взаимодействий. В отсутствие таких веществ в сточной воде картонного производства КРЗ эффективность флокулянта К 100 уменьшается и возрастает роль молекулярной массы флокулянта, а не его заряда. Поэтому эффект очистки больше с флокулянтom АК 617, который имеет более высокую молекулярную массу и характеризуется большими размерами макромолекул в водном растворе: приведенная вязкость 0,005% водного раствора флокулянта АК 617 составляет 48 дл/г, а флокулянта К 100 – 28 дл/г.

Большое влияние оказывает также соотношение органической и минеральной части дисперсной фазы сточных вод. Остаточное содержание взвешенных веществ в очищенной воде уменьшается с 50 мг/л до 15 мг/л с ростом отношения концентрации волокна к зольности взвеси от 0,4 до 1,5 при одной и той же дозе флокулянта ППС (таблица 5.4). Такая зависимость обусловлена высокими адсорбционными свойствами волокнистой части взвеси, благодаря которой происходит извлечение мелкодисперсной части взвеси (каолина) и увеличения эффекта очистки воды от взвешенных веществ.

Таблица 5.4

Влияние зольности взвешенных веществ на эффективность применения флокулянтов при очистке сточных вод КБК

Флокулянт	Доза, мг/л	$C_{\text{волокна}}/C_{\text{зол}}$	Взвешенные вещества, мг/л	
			До очистки	После очистки
ППС	4	0,4	1890	50
		0,5		25
		1,1		18
		1,5		15
ППС	10	1,5	3877	20

Таким образом, для сточных вод, содержащих одновременно взвешенные вещества органического (целлюлоза) и минерального происхождения, наибольшей флокулирующей способностью обладают катионные флокулянты, оптимальные дозы и эффективность которых зависят от соотношения и природы компонентов дисперсной фазы сточных вод.

5. 2. Флокуляция эмульгированных загрязнений

Главным загрязняющим компонентом дисперсной фазы сточных вод, содержащих эмульгированные примеси, являются нефтепродукты. Содержание нефтепродуктов в сточных водах, поступающих на очистку коагулянтами и флокулянтами, обычно составляет не более 250 мг/л.

5.2.1. Флокуляционная очистка сточных вод нефтеперерабатывающих заводов

Наиболее характерным представителем нефтесодержащих сточных вод этой группы являются сточные воды нефтеперерабатывающих заводов (НПЗ). Результаты исследований [32, 52, 53, 147-149] представленные на рис. 5.16-5.22, показывают, что для очистки сточных вод НПЗ эффективно применение флокулянтов различной химической природы. Эффект очистки и оптимальные дозы в зависимости от заряда (количества ионогенных групп) и молекулярной массы составляют 75-96% и 0,5-7 мг/л, соответственно. Для очистки сточных вод НПЗ могут использоваться и анионные флокулянты (ПААН) с высокой молекулярной массой ($[\eta] > 12$ дл/г) в дозах 0,5-1 мг/л. Эффект очистки составляет 93-94% (рис. 5.16). Возможность применения флокулянтов различного заряда и наблюдаемые различные зависимости эффективности очистки отрицательно заряженных дисперсных частиц загрязнений от содержания ионогенных групп в макромолекулах флокулянтов вероятно является следствием нестабильного и многокомпонентного химического состава сточной воды.

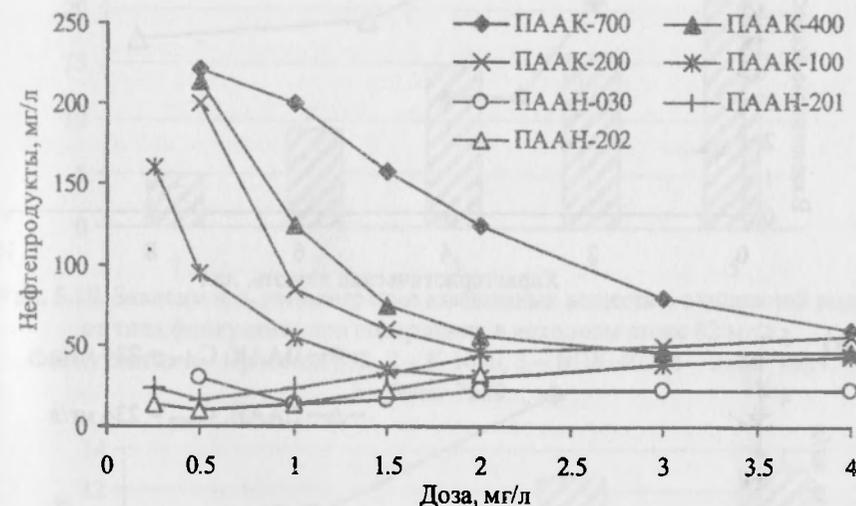


Рис. 5.16. Зависимость содержания нефтепродуктов в очищенной сточной воде НПЗ от дозы флокулянтов ($C_{\text{сисх}} = 234$ мг/л).

Увеличение степени осветления воды с ростом молекулярной массы (характеристической вязкости) флокулянтов прослеживается для всех групп флокулянтов независимо от содержания ионогенных групп и концентрации загрязнений в сточной воде. Доза флокулянтов не изменяется или уменьшается. Такие зависимости получены для флокулянтов серии ПААК и ПААН (рис. 5.17), флокулянтов К 100 и К 131-40. Для низкомолекулярных флокулянтов ВПК 402 и ППС оптимальные дозы составляют 5-7 мг/л, для высокомолекулярных – 1-3 мг/л.

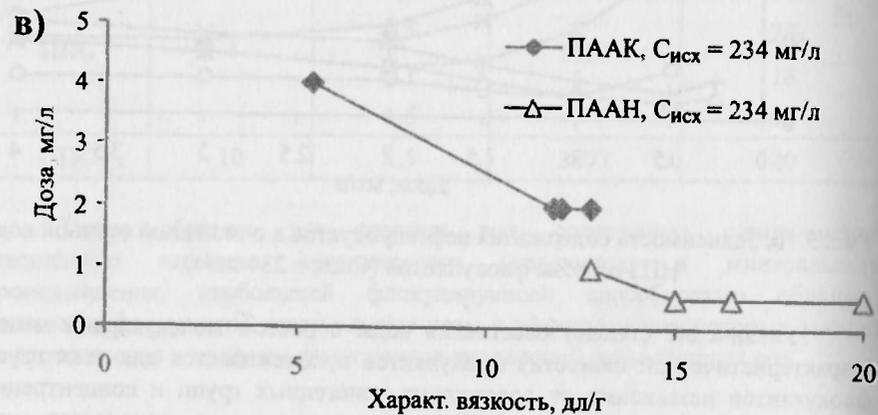
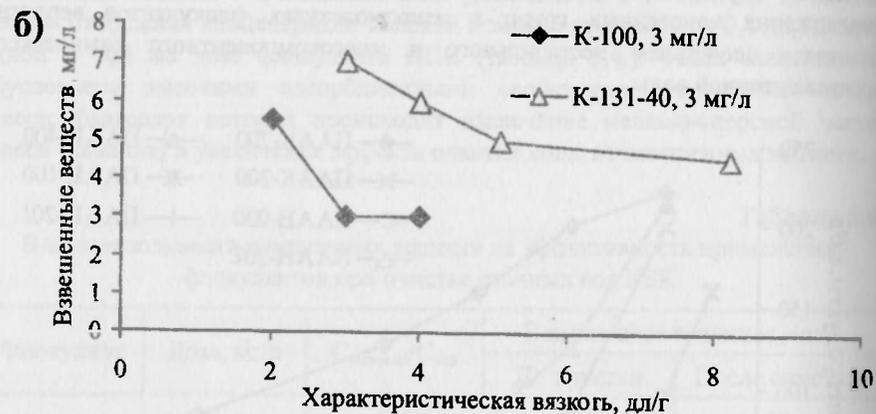
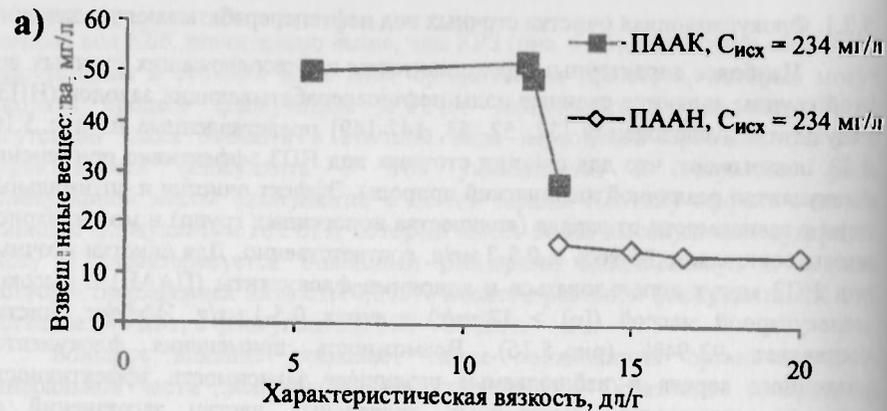


Рис. 5.17. Зависимость содержания взвешенных веществ (а, б) в очищенной воде НПЗ и оптимальной дозы флокулянтов (в) от их характеристической вязкости.

Влияние количества ионогенных групп на дозу и эффективность очистки сточных вод НПЗ обнаруживается для более низкомолекулярных флокулянтов, например, флокулянта К 131, для которого наблюдается увеличение эффективности очистки воды с увеличением содержания ионогенных групп от 15 до 40% [7].

При очистке сточных вод НПЗ с применением товарных флокулянтов разных фирм показано, что из испытанных флокулянтов наиболее эффективными оказались высокомолекулярные катионные флокулянты Праестол 852 и К 1020, которые обеспечивают примерно одинаковую степень очистки сточной воды при дозе 3 мг/л. Содержание нефтепродуктов в очищенной воде составляет 9-11 мг/л при исходной концентрации нефтепродуктов 42-150 мг/л. Низкомолекулярный сильноосновный катионный флокулянт ВПК 402 обладает более низкой эффективностью. Остаточное содержание нефтепродуктов составило 15 мг/л (рис. 5.18-5.20).



Рис. 5.18. Зависимость концентрации взвешенных веществ в очищенной воде от типа флокулянта при содержании в исходном стоке 82 мг/л. Флокулянты: 1 – Праестол 852, 2 – К-1020, 3 – ВПК-402, 4 – Зетаг 7664, 5 – Зетаг 7689.

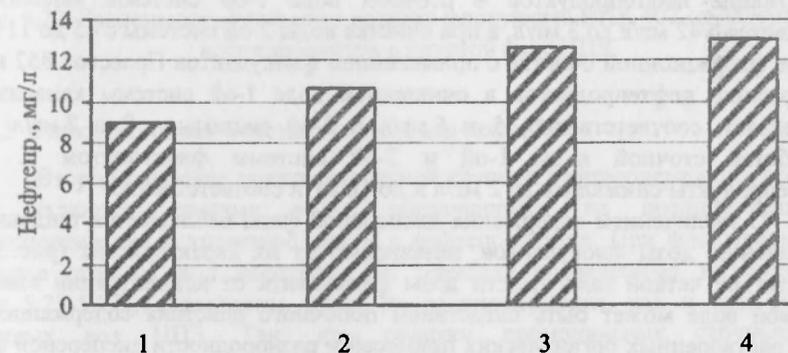


Рис. 5.19. Зависимость концентрации нефтепродуктов в очищенной воде от типа реагента при их исходном содержании 150 мг/л. 1 – Праестол 852, 2 – К 1020, 3 – Зетаг 7689, 4 – Зетаг 7664.

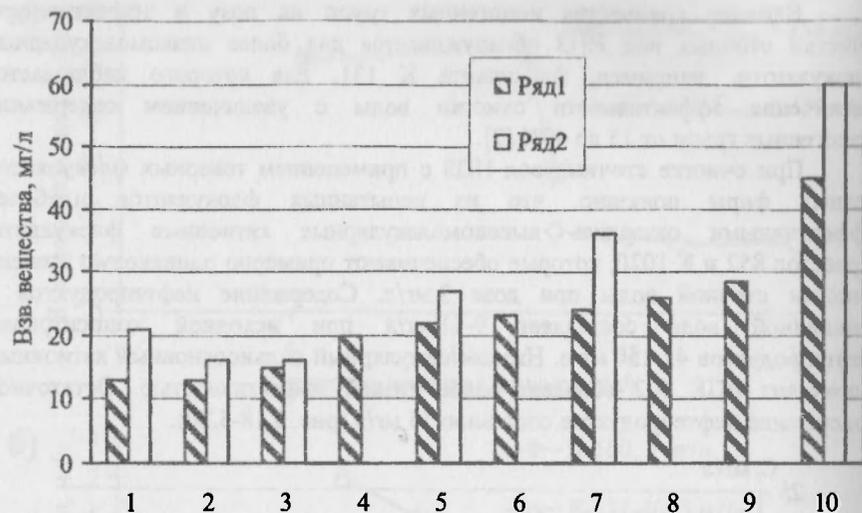


Рис. 5.20. Зависимость концентрации взвешенных веществ в очищенной воде от типа флокулянта при содержании в исходном стоке 1-ой системы 37 мг/л (Ряд1) и 2-ой системы 88 мг/л (Ряд2). Флокулянты: 1 – Зетаг 7664, 2 – Зетаг 7689, 3 – К 1020, 4 – Фл 200-40, 5 – Зетаг 7692, 6 – Фл 100-40, 7 – Праестол 854, 8 – Фл 100-40, 9 – Фл 200-40, 10 – ВПК-402. Молекулярная масса, млн: 4 – 3,0; 6 – 2,5; 8 – 1,9; 9 – 1,4.

Эффективность очистки от нефтепродуктов зависит от состава сточной воды. При флотационной очистке сточных вод первой системы канализации с применением флокулянтов достигаются более низкие остаточные концентрации нефтепродуктов в очищенной воде, чем при очистке сточных вод второй системы. Например, при использовании флокулянта Зетаг 7689 содержание нефтепродуктов в сточной воде 1-ой системы канализации снижается с 42 мг/л до 3 мг/л, а при очистке воды 2-ой системы с 45 до 11 мг/л. После флотационной очистки с применением флокулянтов Праестол 852 и 854 содержание нефтепродуктов в очищенной воде 1-ой системы канализации составляет, соответственно, 5 и 6 мг/л и 2-ой системы – 9 и 7 мг/л. При обработке сточной воды 1-ой и 2-ой системы флокулянт К 1020 нефтепродукты снижались до 2 мг/л и до 10 мг/л соответственно.

С увеличением содержания дисперсной фазы наблюдается тенденция к увеличению дозы флокулянтов, независимо от их характеристик (рис. 5.21). Отсутствие четкой зависимости дозы флокулянта от концентрации взвеси в сточной воде может быть следствием побочного действия содержащихся в воде растворенных органических примесей и разнородности дисперсной фазы. Удельный расход флокулянтов уменьшается, как это показано на примере применения флокулянта ВПК-402 (рис. 5.22).

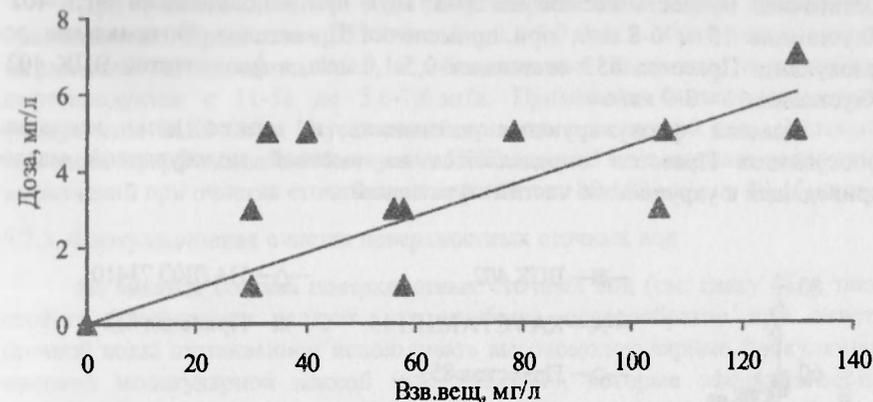


Рис. 5.21. Зависимость дозы катионных флокулянтов разной молекулярной массы ($[\eta] = 0,74-20$ дл/г) от содержания взвешенных веществ в сточных водах НПЗ.

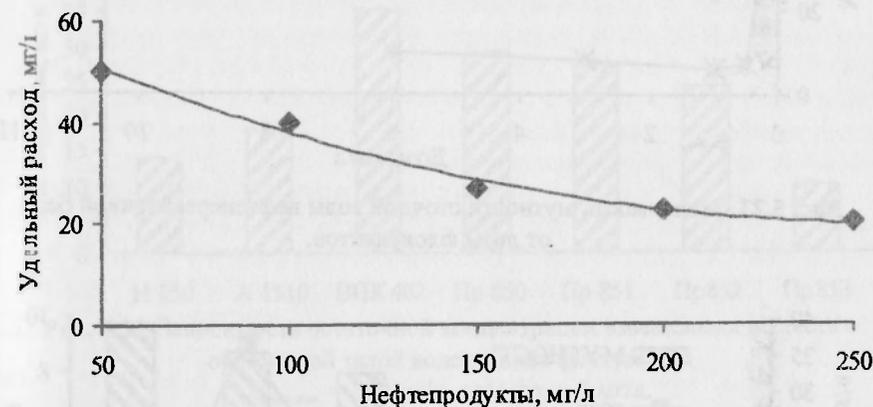


Рис. 5.22. Зависимость удельного расхода флокулянта ВПК 402 от содержания нефтепродуктов в сточной воде НПЗ.

5.2.2. Флокуляционная очистка сточных вод нефтебаз

Второй наиболее представительной группой нефтесодержащих сточных вод являются сточные воды, образующиеся на предприятиях по транспортировке и хранению нефти и нефтепродуктов. При флокуляционной очистке сточных вод нефтебаз, как показали проведенные эксперименты (рис. 5.23-5.24), характерны такие же закономерности, как и при очистке сточных вод НПЗ. Так, для очистки промливневых сточных вод нефтеперевалочных баз эффективность применения высокомолекулярных катионных флокулянтов серии Праестол значительно выше, а дозы ниже, чем низкомолекулярных полиэлектролитов ВПК-402 и Каустамина 15 [32].

Остаточная мутность составляет 34-38 мг/л при использовании ВПК-402 и Каустамина 15 и 6-8 мг/л при применении Прастолов. Оптимальная доза флокулянта Праестол 853 составляет 0,5-1,0 мг/л, а флокулянтов ВПК 402 и Каустамина 15 – 3-9 мг/л.

Высокая флокулирующая активность и низкие дозы катионных флокулянтов Праестол определяются их высокой молекулярной массой, приводящей к укрупнению частиц загрязнений.

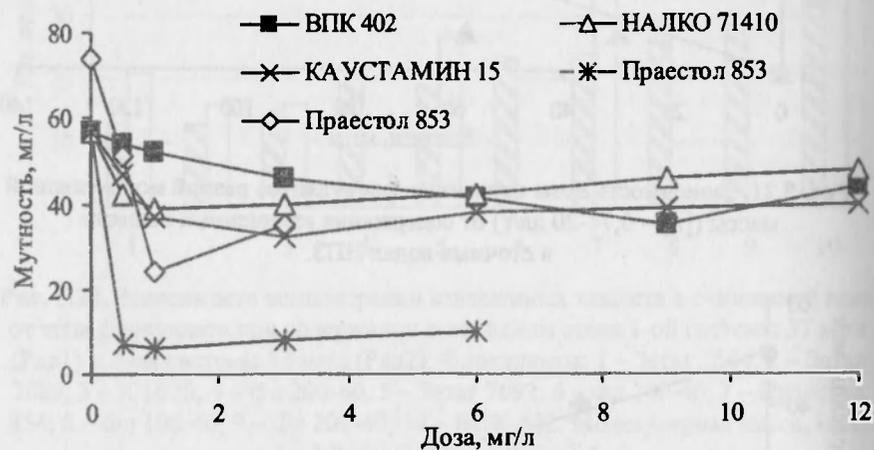


Рис. 5.23. Зависимость мутности сточной воды нефтепереравальной базы от дозы флокулянтов.

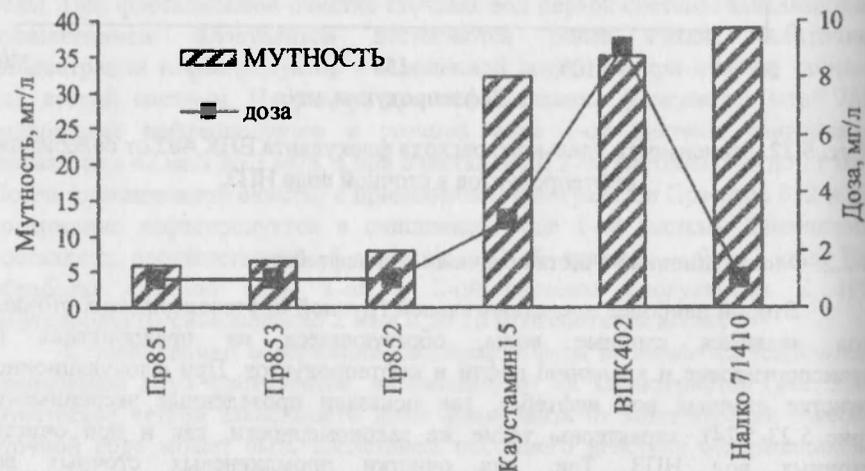


Рис. 5.24. Зависимость мутности очищенной воды нефтебазы и оптимальной дозы от вида флокулянта.

При очистке сточной воды нефтепереравальной базы флотацией с применением Праестола 853 дозой 0,5-1,0 мг/л образующие хлопья загрязнений легко всплывают и обеспечивают снижение концентрации нефтепродуктов с 11-58 до 5,6-7,6 мг/л. Применение низкомолекулярных флокулянтов ВПК 402 и Каустамин 15 при очистке сточной воды флотацией оказалось неэффективным. Флокулянт ППС в дозе 5 мг/л снижает содержание загрязнений при очистке сточных вод нефтебазы с 32-108 мг/л до 10-15 мг/л.

5.2.3. Флокуляционная очистка поверхностных сточных вод

Из анализа состава поверхностных сточных вод (см. главу 4), а также свойств флокулянтов следует, что наиболее целесообразно при очистке сточной воды отстаиванием использовать высокомолекулярные флокулянты с высокой молекулярной массой (рис. 5.25-5.27), которые эффективны при низких температурах, применяются в малых дозах, не изменяют солевой состав воды, ускоряют процесс осветления воды.

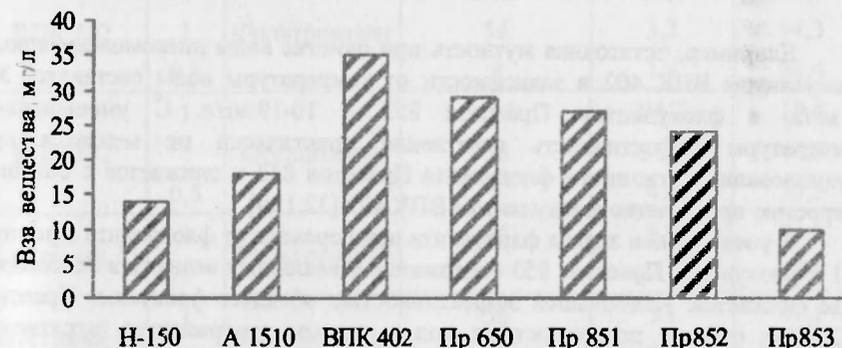


Рис. 5.25. Зависимость остаточной концентрации взвешенных веществ в отстаиванной талой воде от вида флокулянта.
 $C_{исх. взв.} = 214$ мг/л, доза фл. = 1 мг/л.

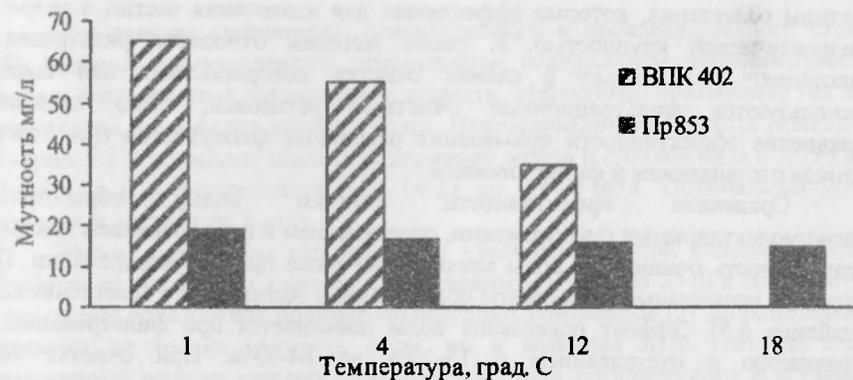


Рис. 5.26. Зависимость остаточной мутности сфлокулированной и отстаиванной талой воды от температуры. Доза = 0,5 мг/л, $C_{исх.} = 214$ мг/л.

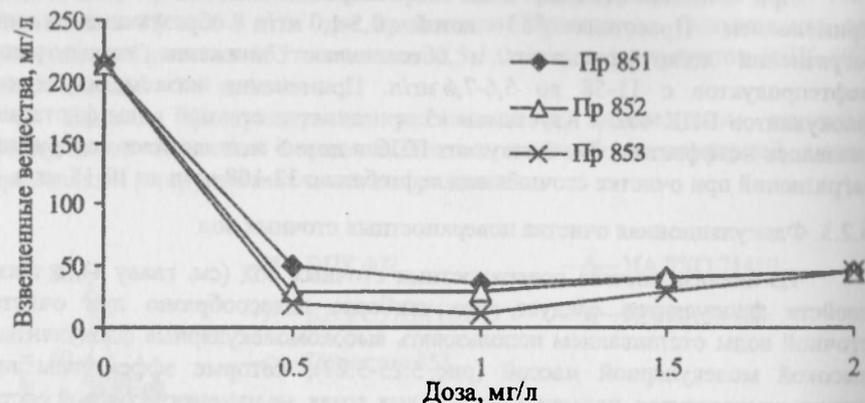


Рис. 5.27. Зависимость содержания взвешенных веществ в очищенной талой воде от дозы флокулянтов Праестол.

Например, остаточная мутность при очистке воды низкомолекулярным флокулянтом ВПК 402 в зависимости от температуры воды составляет 35-65 мг/л, а флокулянтом Праестол 853 – 10-19 мг/л. С уменьшением температуры эффективность осветления практически не меняется при использовании катионного флокулянта Праестол 853 и снижается с большей скоростью при очистке флокулянтом ВПК 402 [32,150].

С увеличением заряда флокулянта при переходе от флокулянта Праестол 851 к флокулянту Праестол 853 содержание взвешенных веществ в очищенной воде снижается. Наибольшей эффективностью обладает флокулянт Праестол 853. При очистке поверхностных вод с разным содержанием загрязнений оптимальная доза флокулянта Праестол 853 составляла 0,25-0,5 мг/л (рис. 5.27).

Поэтому при использовании низкомолекулярных флокулянтов более целесообразно для отделения сфлукулированных частиц использовать другие методы осветления, которые эффективны для извлечения частиц с меньшей гидравлической крупностью. К таким методам относятся фильтрация и флотация. А поскольку в схемах очистки поверхностных вод широко используются фильтрационные очистные установки, было проведено сравнение эффективности применения различных флокулянтов при очистке стоков отстаиванием и фильтрованием.

Сравнение эффективности очистки воды, обработанной низкомолекулярными флокулянтами, отстаиванием и фильтрованием показало, что мутность очищенной воды значительно ниже при ее фильтровании. При этом все испытанные флокулянты обеспечивают эффективное осветление воды (таблица 5.5). Эффект осветления воды повышается при фильтровании по сравнению с отстаиванием с 15-55% до 84-93%. При очистке воды фильтрованием через вспененный полистирол и скорости 5 м/ч органический коагулянт ВПК 402 обеспечивает снижение мутности с 36-173 мг/л до 2-18 мг/л, нефтепродуктов с 3-5 мг/л до 0,7-2,6 мг/л, ХПК снижается с 46-

198 мг/л до 23-87 мг/л [32, 151]. При применении высокомолекулярного флокулянта Праестол 650 мутность снижается с 9-28 мг/л до 0-2 мг/л, нефтепродукты с 0,8-5,4 до 0,3-1,6 мг/л, ХПК с 37-92 до 18-46 мг/л. Однако при этом быстрее растет удельное сопротивление фильтра, чем при использовании ВПК 402.

Применение флокулянтов при фильтровании поверхностного стока обеспечивает стабильное качество очищенной воды, несмотря на большие колебания мутности и содержания нефтепродуктов в исходной сточной воде (рис. 5.28).

Таблица 5.5

Эффективность очистки дождевых вод низкомолекулярными флокулянтами

Коагулянт	Доза, мг/л	Метод очистки	Исходная вода		Эффект, %
			Мутность, мг/л	Мутность, мг/л	
ВПК 402	1	Фильтрование	112	14,8	86,8
	1		56	3,2	94,3
	0,5		9	1,4	84,4
ВПК 402	1	Отстаивание	112	94,7	15,4
	1		56	33,3	40,5
	0,5		9	4,0	55,5
Каустамин 15	1	Фильтрование	56	3,9	93,0
	1		9	0,5	100
Каустамин 15	1	Отстаивание	56	33	41,1
	1		9	7,5	16,6
Биопаг	0,5	Фильтрование	56	5,9	89,5
Биопаг	0,5	Отстаивание	56	33	41,1

При очистке смешанного поверхностного и производственного стока [54], который характеризуется повышенным содержанием нефтепродуктов, жиров и растворенных органических веществ, эффективно применение тех же флокулянтов, но в более высоких дозах. Использование флокулянта Праестол 853 (рис. 5.29) позволяет снизить содержание жиров в сточной воде с 33-96 до 2,4-8,8 мг/л и нефтепродуктов – с 14-27 до 0,44-3 мг/л. Оптимальная доза флокулянта составляет 3 мг/л.

Эффект осветления сточной воды увеличивается при дополнительной обработке сточной воды анионным флокулянтом Праестол 2540 в дозе 1 мг/л. В результате образования полимер-полимерных комплексов [5] дополнительно снижается не только мутность воды, но и величина ХПК (таблица 5.6). Аналогичный эффект получен при использовании органического коагулянта ВПК 402 в дозе 3,75 мг/л совместно с анионным флокулянтом Праестол 2540 в дозе 3,6 мг/л.

Таблица 5.6

Эффективность совместного применения катионных и анионных флокулянтов

Реагенты, дозы, мг/л		Параметры сточной воды, мг/л*			
		Мутность	ХПК	Жиры	Нефтепродукты
Праестол 853- 2,0		127/33	481/213		
Праестол 853 2,0	Праестол 2540 1,5	127/25,4	481/160	71/1,23	12,5/0,07
	3,0	127/30,6	481/107	1,12	12,5/0,08
ВПК 402 5,0	Праестол 2540 1,7	127/34,6	481/106		
		3,7	127/30,6	481/160	71/1,09

* В числителе – до очистки, в знаменателе – после очистки.

Таким образом, для очистки нефтесодержащих сточных вод отстаиванием и флотацией наиболее эффективны катионные высокомолекулярные флокулянты, такие как Праестол 852, 853, 854, К 1020, Зетаг 7689, 7664. Причем с увеличением молекулярной массы и основности флокулянтов остаточное содержание нефтепродуктов и взвешенных веществ в очищаемой воде уменьшается. Низкомолекулярные флокулянты ВПК 402 и Каустамин 15 эффективны при осветлении воды фильтрованием. Оптимальные дозы флокулянтов при одинаковом содержании нефтепродуктов в сточных водах разных видов, определяются содержанием растворенных примесей.

5.3. Флокуляционная очистка сточных вод, содержащих растворенные ионогенные загрязнения

На эффективность флокуляционной очистки сточных вод органическими флокулянтами оказывают существенное влияние растворенные загрязнения. К ним относятся водорастворимые минеральные соли, ионогенные органические вещества [61,109, 113, 152].

Зависимость эффективности применения флокулянтов от содержания солей в очищаемой воде обусловлено действием двух факторов. С одной стороны низкомолекулярные электролиты снижают устойчивость дисперсных систем и вызывают их коагуляцию. С другой стороны с увеличением соледержания степень диссоциации ионогенных групп понижается, макромолекулы ионогенных флокулянтов сворачиваются, приобретают глобулярную, а не линейную структуру и эффективность флокуляции ухудшается. Этим объясняется максимум на кривых зависимости содержания взвешенных веществ в очищенной воде от содержания солей при концентрации 5 г/л (рис. 5.30). При этой концентрации солей ионогенные группы флокулянтов уже могут находиться в недиссоциированном состоянии,

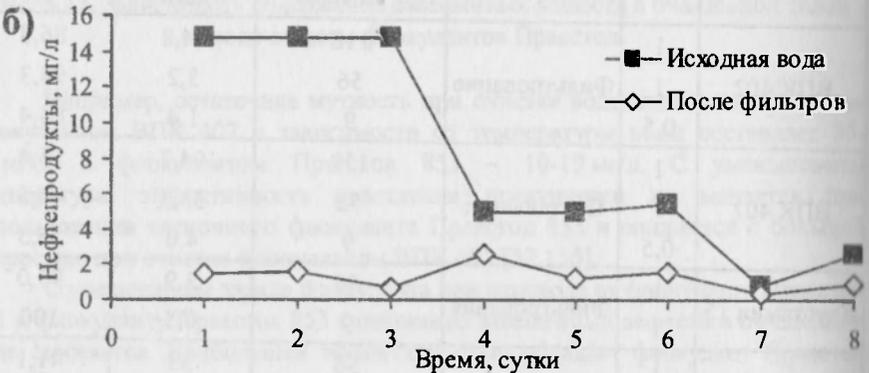
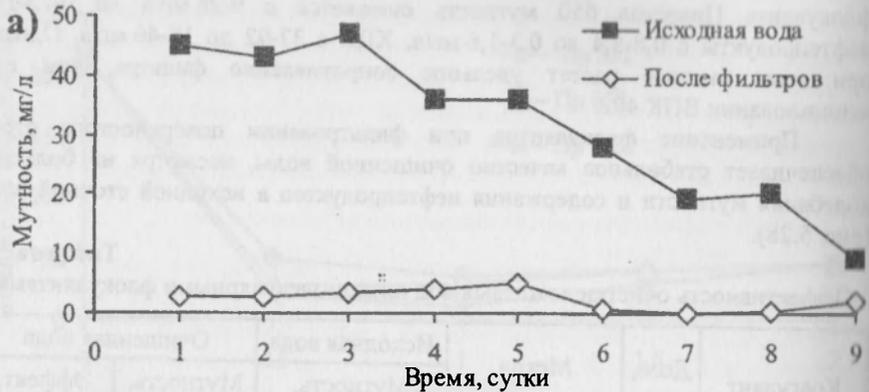


Рис. 5.28. Эффективность снижения мутности (а) и содержания нефтепродуктов (б) в поверхностном стоке после флокуляции и фильтрования в опытных условиях.

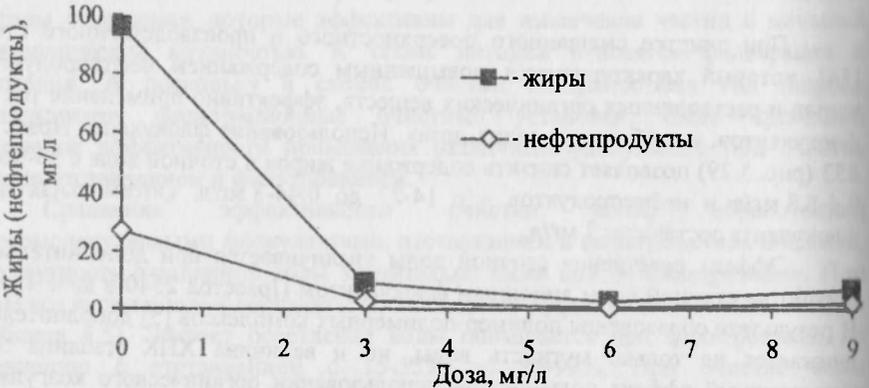


Рис. 5.29. Зависимость эффективности очистки промливневого стока от дозы Праестола 853.

о чем свидетельствуют результаты вискозиметрических измерений (рис. 2.14). В этой связи для очистки сильно минерализованных сточных вод большей эффективностью должны обладать высокомолекулярные неионные или слабоионные флокулянты. При использовании катионных флокулянтов основным фактором, определяющим их эффективность при очистке соленых вод, будет молекулярная масса или вязкость, а не заряд флокулянта (рис. 5.31). Как следует из рисунка при очистке балластных сточных вод морских нефтеперевалочных баз, имеющих солесодержание 12-40 г/л, эффективность очистки увеличивается с увеличением характеристической и приведенной вязкости его водных растворов и не зависит от заряда флокулянтов.

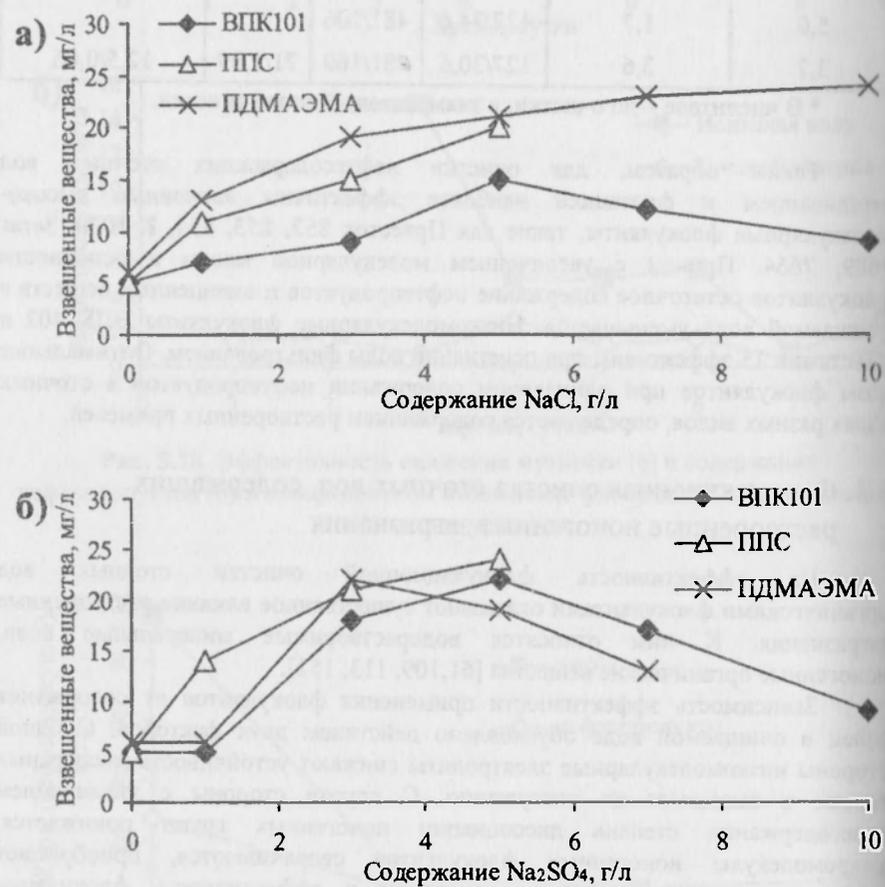


Рис. 5.30. Зависимость содержания взвешенных веществ в очищенной флокулянтами сточной воде НПЗ от содержания хлорида (а) и сульфата (б) натрия.

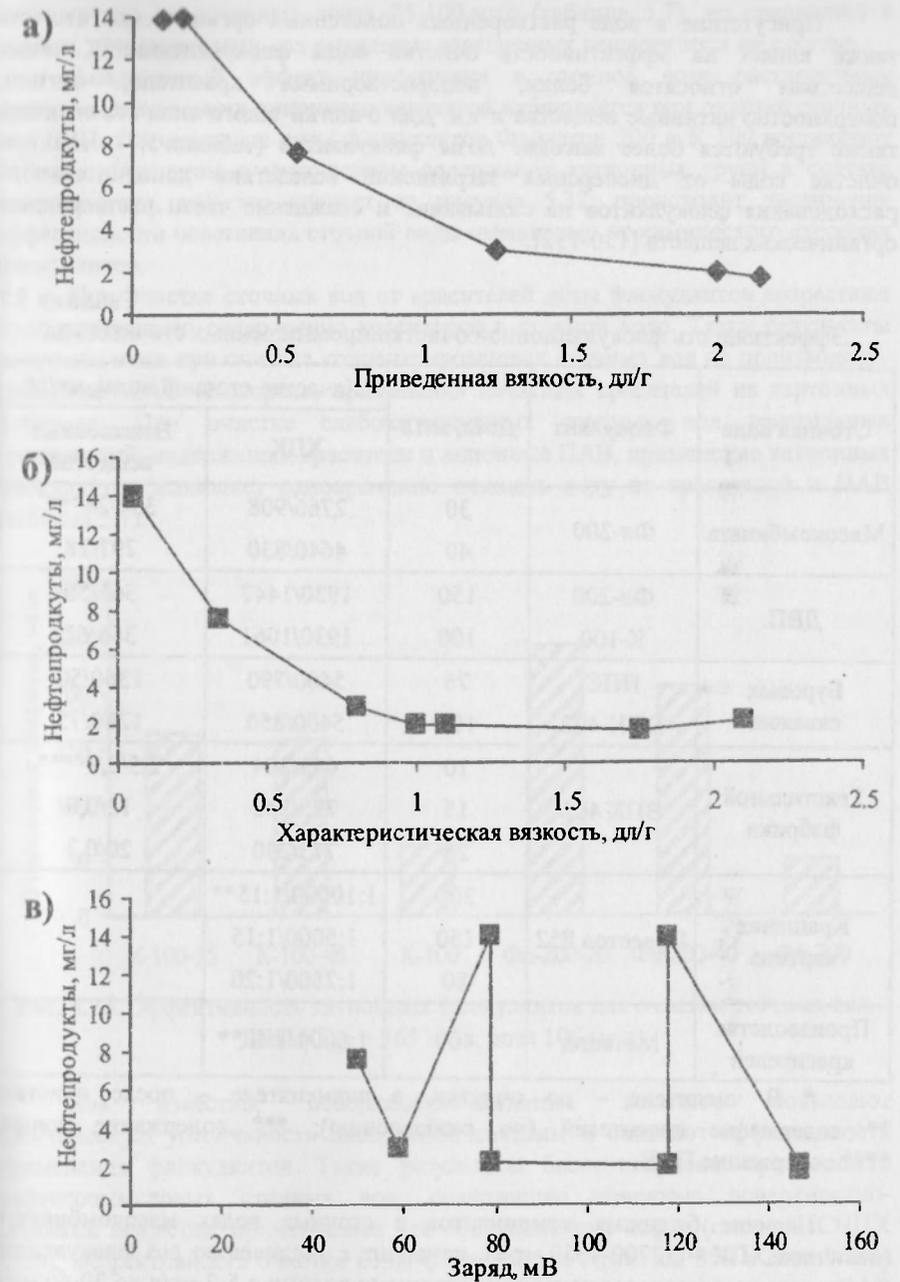


Рис. 5.31. Зависимость содержания нефтепродуктов в балластной сточной воде после очистки катионными флокулянтами от приведенной (а), характеристической (б) вязкости и заряда (в).

Присутствие в воде растворенных ионогенных органических веществ также влияет на эффективность очистки воды флокулянтами. К таким веществам относятся белки, водорастворимые красители, лигнин, поверхностно активные вещества и т.д. Для очистки такого типа сточных вод также требуются более высокие дозы флокулянтов (таблица 5.7), чем при очистке воды от дисперсных загрязнений вследствие дополнительного расходования флокулянтов на связывание и осаждение части растворенных органических веществ [130-132].

Таблица 5.7

Эффективность флокуляционной очистки промышленных сточных вод

Сточная вода	Флокулянт	Доза, мг/л	Качество сточной воды, мг/л*	
			ХПК	Взвешенные вещества
Мясокомбината	Фл-200	30	2766/908	337/24***
		40	4640/830	297/28
ДВП	Фл-200	150	1930/1447	365/50
	К-100	100	1930/1061	365/62
Буровых скважин	ППС	75	5400/790	1360/50
	ВПК-402	100	5400/850	1280/75
Текстильной фабрики	ВПК 402	10	449/204	2,5/0,9****
		15	775/340	15/0,8
		25	775/230	20/0,3
Крашения картона	Праестол 852	300	1:10000/1:15**	
		150	1:5000/1:15	
		80	1:2500/1:20	
Производства красителей	Метацид	400	1:6000/1:40**	

* В числителе – до очистки, в знаменателе – после очистки;
 ** содержание красителей (по разбавлению); *** содержание жирон;
 **** содержание ПАВ.

Наличие белковых компонентов в сточных водах мясокомбинатов (величина ХПК = 12700-4650 мг/л), приводит к увеличению доз флокулянтов по сравнению с маслосодержащими сточными водами с 5-7 мг/л до 30-40 мг/л [132].

Буровые сточные воды вследствие высокого содержания растворенных неионных и анионных полимеров и поверхностно-активных веществ, очищаются с использованием катионных флокулянтов ППС, ВПК 101 [130] и

многократно увеличенных дозах 75-100 мг/л (таблица 5.7), по сравнению с дозами, применяемыми для выделения взвешенных веществ того же состава.

Аналогичный эффект присутствия в сточной воде растворенных органических веществ анионного характера наблюдается при очистке сточных вод ДВП. Оптимальные дозы флокулянтов Флокотон 200 и К 100 составляют 100 мг/л. При этом с увеличением содержания катионных групп в составе микромолекул, как это следует из рисунка 5.32, происходит увеличение эффективности осветления сточной воды независимо от химического строения флокулянтов.

При очистке сточных вод от красителей дозы флокулянтов возрастают пропорционально содержанию красителей в сточной воде. Такие результаты получены нами при очистке концентрированных сточных вод по производству красителей ЗАО «Колорос», применения печатных красителей на картонных фабриках. При очистке слабозагрязненных сточных вод текстильных предприятий, содержащих красители и анионные ПАВ, применение катионных флокулянтов позволяет одновременно очищать воду от красителей и ПАВ (таблица 5.7).

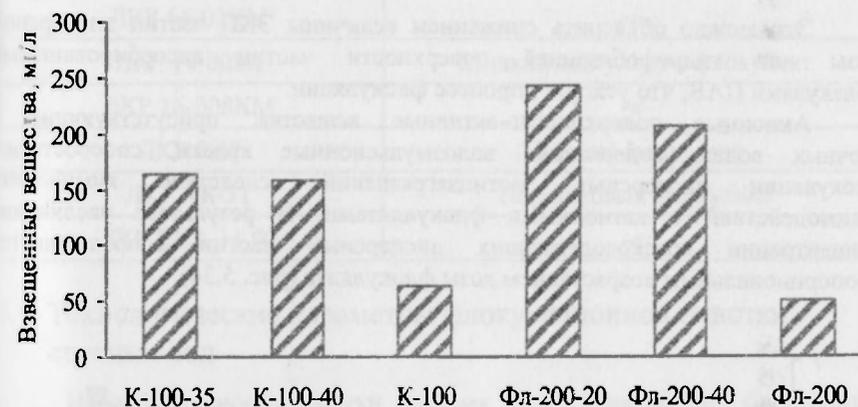


Рис. 5.32. Эффективность катионных флокулянтов для очистки сточных вод ДВП (C_{исх} = 365 мг/л; доза 100 мг/л)

Как известно, поверхностно-активные вещества повышают кинетическую устойчивость дисперсной системы и снижают эффективность применения флокулянтов. Такие результаты были получены при очистке нефтепромысловых сточных вод, содержащие неионные поверхностно-активные вещества, применяемые для обезвоживания нефти (сепарол, СНПХ 1315). Эффективность очистки воды флокулянтом Праестол 854 в дозе 2 мг/л составила всего 25% при исходной мутности 174 мг/л и содержании ПАВ 100 мг/л. В тоже время проведенные исследования показали, что поверхностно-активные вещества в малых концентрациях до 25 мг/л независимо от их природы увеличивают эффект очистки сточных вод с применением флокулянтов и не влияют на его расход (рис. 5.33).

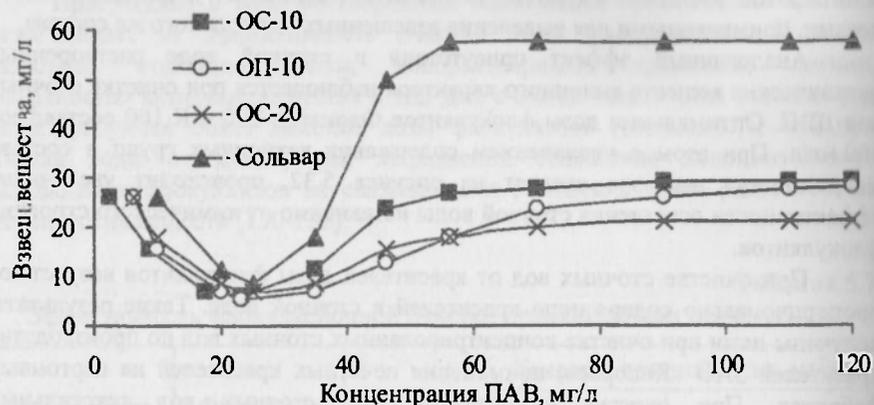


Рис. 5.33. Зависимость содержания взвешенных веществ в очищенной сточной воде НПЗ с применением ВПК 101 (5 мг/л) от содержания ПАВ ($C_{\text{исх. взв. вещ.}} = 140$ мг/л).

Это можно объяснить снижением величины ЭКП частиц дисперсной фазы или гидрофобизацией поверхности частиц адсорбированными молекулами ПАВ, что ускоряет процесс флокуляции.

Анионные поверхностно-активные вещества, присутствующие в сточных водах, содержащих водозмульсионные краски, способствуют флокуляции дисперсных частиц загрязнений вследствие химических взаимодействий с катионными флокулянтами. В результате увеличения концентрации краскосодержащих дисперсных частиц сопровождается пропорциональным возрастанием дозы флокулянта (рис. 5.34).

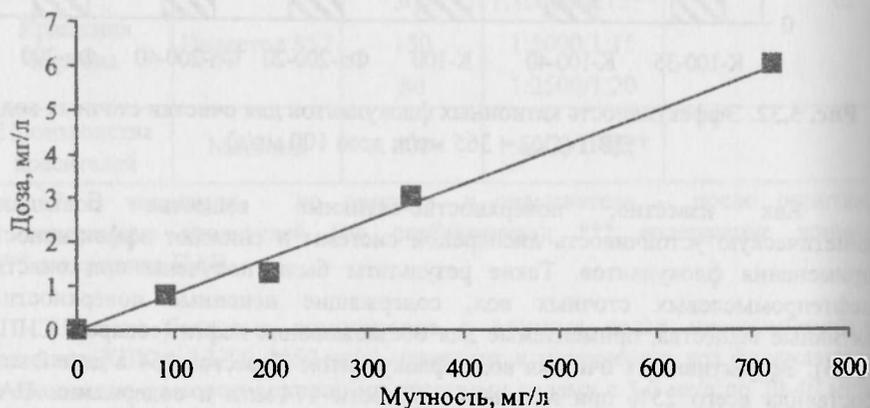


Рис. 5.34. Зависимость дозы флокулянта К 125 от мутности краскосодержащей сточной воды.

Таким образом, выбор флокулянтов и эффективность очистки сточных вод, содержащих растворенные неорганические или органические примеси, будет определяться их природой и концентрацией, а не содержанием дисперсной фазы. При этом требуются высокие дозы флокулянтов, что удорожает очистку сточных вод. В этой связи для очистки сточных вод со сверхординарными параметрами в качестве альтернативных реагентов могут использоваться смешанные флокулирующие составы серии ЛКР (таблица 5.8), которые показали высокую эффективность при очистке сточных вод окрасочных производств (таблица 5.9).

Таблица 5.8

Флокулирующие составы ЛКР [153]

Марка реагента	Тип реагента
ЛКР 52-016	Порошковый коагулянт – флокулянт
ЛКР 64-02	-«-
ЛКР 64-02К	-«-
ЛКР 64-02КМ	-«-
ЛКР 16-008К	Жидкий коагулянт – флокулянт
ЛКР 16-008КМ	-«-
ЛКР 02К	Жидкий флокулянт
ЛКР АК-11	Порошковый флокулянт
ЛКР ПКА 11-02	-«-

5.4. Технологические параметры флокуляционной очистки сточных вод

На эффективность очистки сточных вод с применением флокулянтов оказывают влияние доза флокулянта, гидродинамические условия смешения и хлопьеобразования, условия осветления обработанной флокулянтами воды [154-159]. Зависимость эффективности очистки воды от дозы флокулянта была рассмотрена в предыдущих разделах 5.1-5.3. Гидродинамические условия флокуляции исследованы достаточно подробно на примерах очистки природных вод с применением различных коагулянтов и флокулянтов [1, 5, 26, 27]. Большинство исследований, которые проводились на модельных системах и природных водах, показали необходимость двухстадийного перемешивания: быстрого для равномерного распределения реагента и его адсорбции и медленного для создания оптимальных размеров флокул. В связи с появлением флокулянтов с широким диапазоном характеристик представляет интерес рассмотрение влияния молекулярной массы флокулянтов на условия флокуляции сточных вод. Варьирование продолжительности смешения от 30 с до 20 мин и градиента скорости от 300 до 1000 с^{-1} позволили определить

Таблица 5.9

Эффективность применения разработанных флокулирующих составов ЛКР для очистки воды от лакокрасочных материалов и их смесей

Источник образования и вид ЛКМ	Сод-е ЛКМ, г/л	Реагент	Доза реагента, г/л	Сод-е ЛКМ после очистки, мг/л
ДОК 17, водоземulsionный	0,25	ЛКР 52-016	0,3	2-5
	3,0		1,0	3-7
АО «Москва», лак НЦ 218, полиуретановый лак	0,25-0,5	ЛКР 16-008К ЛКР 64-008К	1,0	5-10
	0,2-0,5		1,5-2,0	5-10
Черкизовский мясокомбинат, полиуретановый лак	0,2-0,5	ЛКР 64-02К	1,5-2,0	10-20
Завод деревоизделий, смесь грунтовок НЦ-0140 и полиуретанового лака	0,1-0,2	ЛКР 02К	0,2-0,5	2-5
		ЛКР 64-02К	0,5-1,0	5-10
ДОК-27, смесь лаков полиуретанового и НЦ-218	1,5-3,0	ЛКР 16-008К	1,5-2,0	10-20
ОАО «Автодизель», грунтовка «Акрокор-1»	2,0	ЛКР АК-11	0,1	15
		ЛКР ПК 11-02	0,1	20
Эмаль ПФ-115	1,5	ЛК 16-008КМ	0,025	21
		ЛКР 64-02	0,1	24
Эмаль МЛ-12	1,0	ЛКР16-008КМ	0,05	19
		ЛКР 64-02	0,1	20
АОЗТ «Дороховская мебельная фабрика», нитрополиуретановый лак и лак НЦ-218	0,5-1,5	ЛКР 02К	0,5-1,0	5-10
		ЛКР 64-02КМ	1,0-1,5	10-15

оптимальные условия смешения. Результаты представлены на рис. 5.35-5.37. Было установлено, что при продолжительности смешения, равной 1 мин, градиент скорости для низкомолекулярных флокулянтов ВПК 101 и ППС составил 500 с^{-1} , а флокулянта Праестол 854 – 735 с^{-1} . Более высокий градиент скорости на стадии смешения с раствором высокомолекулярного флокулянта Праестол по сравнению с низкомолекулярными флокулянтами определяется необходимостью обеспечения оптимальных условий для развертывания

макромолекул в растворе и увеличения частоты столкновений частиц с меньшим, но большим по размеру количеством макромолекул флокулянта.

При найденных оптимальных параметрах смешения достигается максимальная адсорбция флокулянтов на частицах дисперсной фазы, что подтверждается результатами адсорбционных исследований (рис. 4.14).

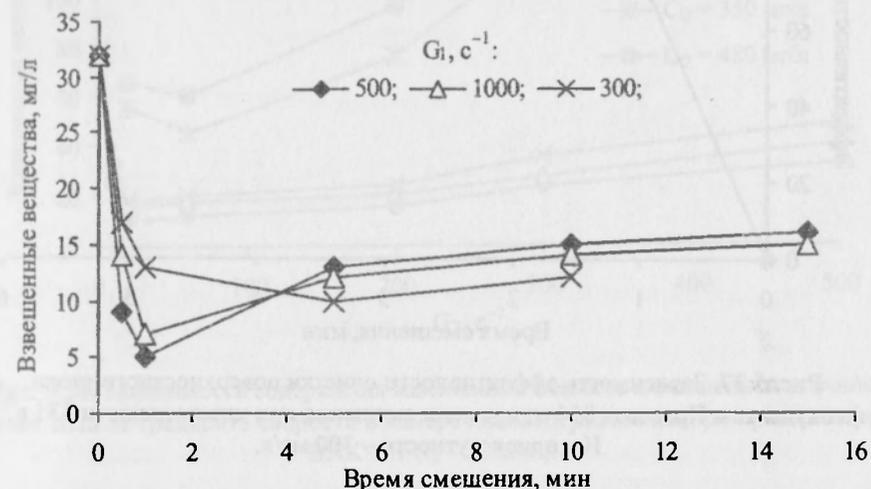


Рис. 5.35. Зависимость содержания взвешенных веществ в очищенной сточной воде НПЗ от времени смешения при применении флокулянта ВПК 101 и различных G_1 .

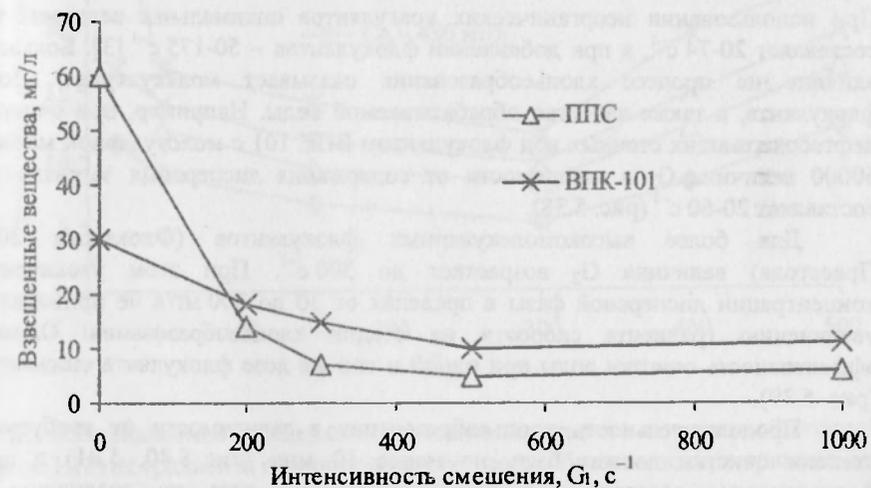


Рис. 5.36. Зависимость содержания взвешенных веществ после флокуляции сточных вод НПЗ от градиента скорости в смесителе. Время смешения – 1 мин.

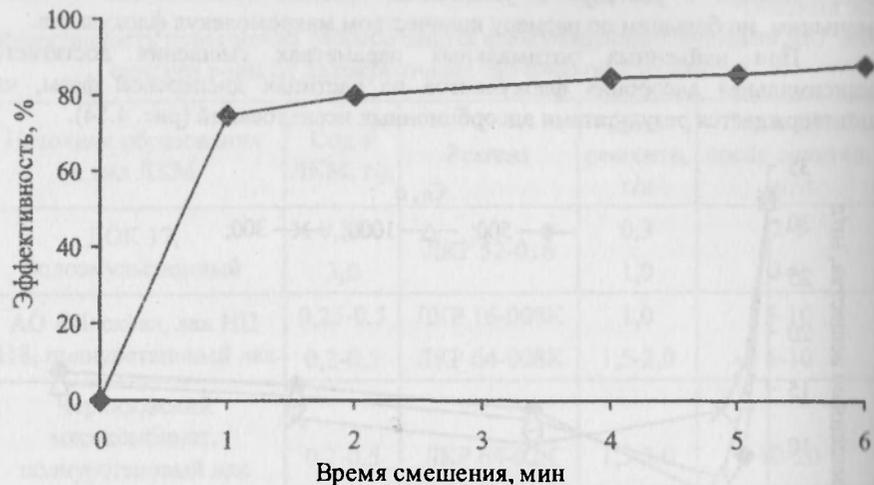


Рис. 5.37. Зависимость эффективности очистки поверхностного стока флокулянтom Праестола 854 от времени смешения при интенсивности 735 с^{-1} . Исходная мутность – 300 мг/л .

Условия хлопьеобразования, определяющие размер и прочность образующихся хлопьев, имеют большое значение для ускорения процесса осветления сточных вод. Опыт эксплуатации водопроводных станций показывает, что максимальный эффект осветления достигается при вполне определенных значениях скоростного градиента в камере хлопьеобразования. При использовании неорганических коагулянтов оптимальная величина G_2 составляет $20-74 \text{ с}^{-1}$, а при добавлении флокулянтов – $50-175 \text{ с}^{-1}$ [3]. Большое влияние на процесс хлопьеобразования оказывает молекулярная масса флокулянта, а также качество обрабатываемой воды. Например, при очистке нефтесодержащих сточных вод флокулянтom ВПК 101 с молекулярной массой 60000 величина G_2 в зависимости от содержания дисперсных загрязнений составляет $20-60 \text{ с}^{-1}$ (рис. 5.38).

Для более высокомолекулярных флокулянтов (Флокатола 200, Праестола) величина G_2 возрастает до 300 с^{-1} . При этом увеличение концентрации дисперсной фазы в пределах от 30 до 500 мг/л не приводит к увеличению градиента скорости на стадии хлопьеобразования. Однако эффективность очистки воды при одной и той же дозе флокулянта снижается (рис. 5.39).

Продолжительность хлопьеобразования в зависимости от требуемой степени очистки должна быть не менее 10 мин (рис. 5.40, 5.41) и при флотационном осветлении сокращается в $1,5-2$ раза по сравнению с отстаиванием. Для высокомолекулярных флокулянтов с молекулярной массой более 5 млн. процесс хлопьеобразование можно исключить, увеличив продолжительность смешения до $5-7$ мин (рис. 5.42).

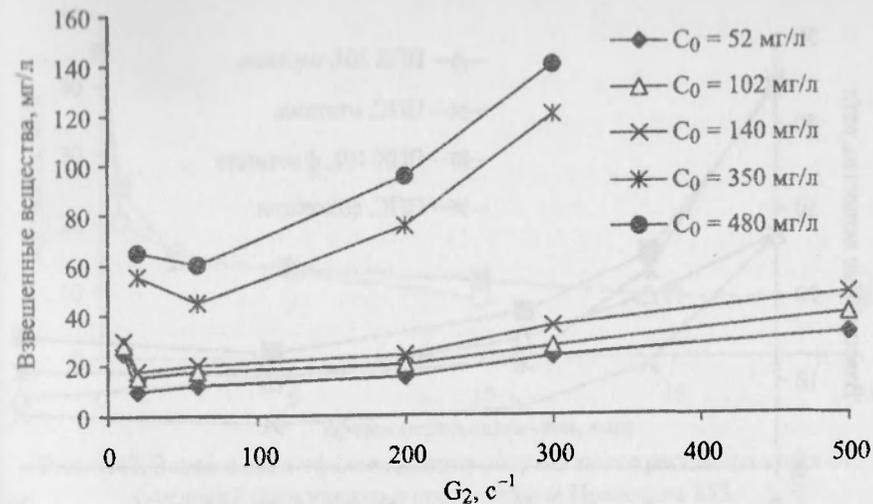


Рис. 5.38. Зависимость содержания взвешенных веществ в очищенной сточной воде НПЗ от градиента скорости в камере хлопьеобразования при применении ВПК 101 ($t_2 - 20$ мин).

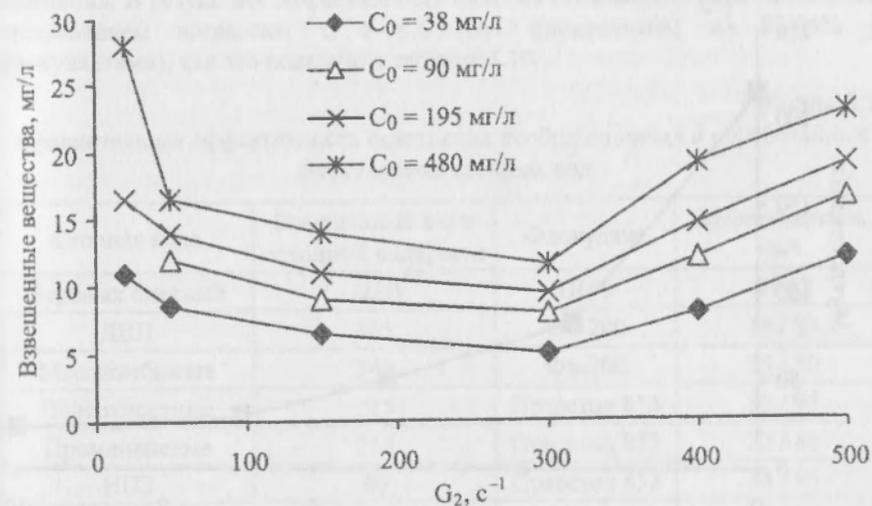


Рис. 5.39. Зависимость содержания взвешенных веществ в очищенной сточной воде НПЗ от градиента скорости в камере хлопьеобразования при применении флокулянта ППС ($t_2 - 20$ мин).

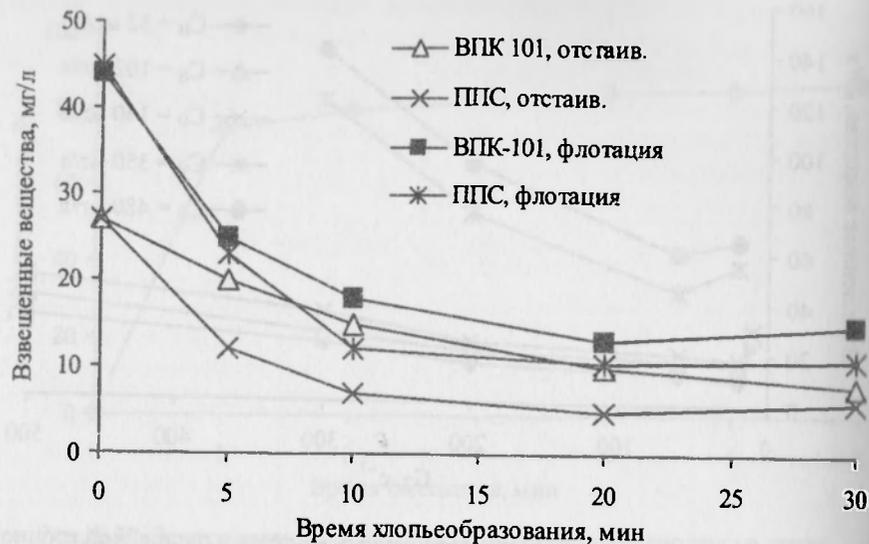


Рис. 5.40. Зависимость содержания взвешенных веществ в очищенной сточной воде НПЗ от времени хлопьеобразования при применении флокулянтов.

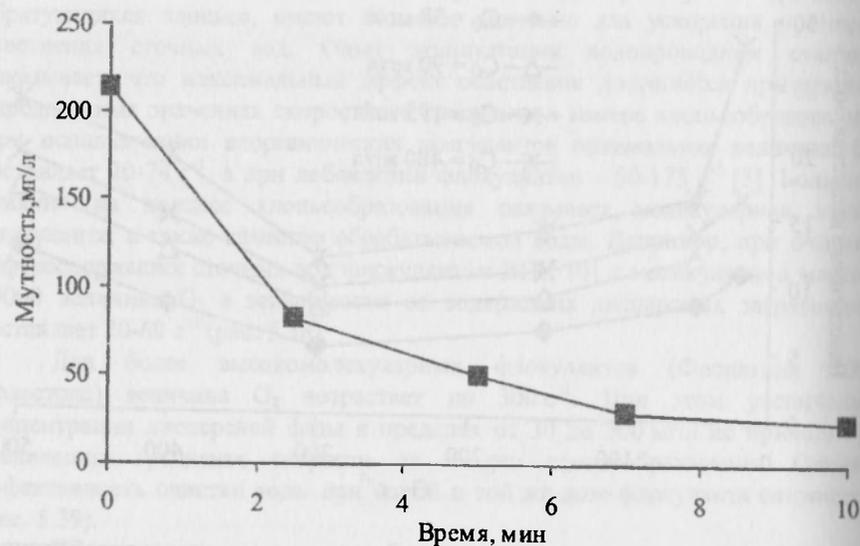


Рис. 5.41. Зависимость эффективности осветления промливневой сточной воды от условий хлопьеобразования с применением Праестола 853 ($G = 300 \text{ c}^{-1}$).

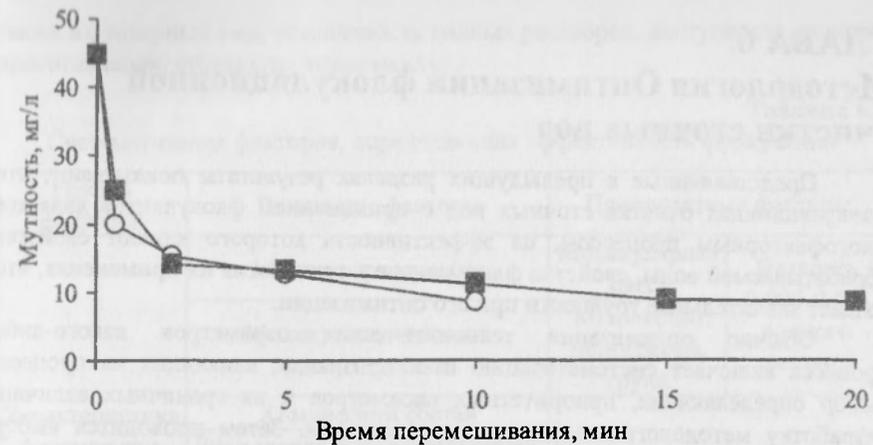


Рис. 5.42. Зависимость эффективности очистки поверхностного стока от условий флокуляции с применением Праестола 853.
 ■ – смешение ($G = 740 \text{ c}^{-1}$) + хлопьеобразование ($G = 100 \text{ c}^{-1}$);
 ○ – смешение ($G = 740 \text{ c}^{-1}$).

Условия формирования хлопьев, как было показано в главе 4, определяют их размеры, а следовательно эффективность и кинетику их отделения. В результате эффективность очистки сточных вод различных видов отстаиванием возрастает с 5-48% (без флокулянтов) до 83-96% (с флокулянтами), как это показано в таблице 5.10.

Таблица 5.10

Сравнительная эффективность осветления необработанных и обработанных флокулянтом сточных вод

Сточная вода	Взвешенные в-а в исходной воде, мг/л	Флокулянт	Эффективность, %*
Буровых скважин	1280	ППС	5 / 92
ДВП	365	Фл-200	18 / 83
Мясокомбината	340	Фл-200	35 / 90
Поверхностные	215	Праестол 853	32 / 95
Промливневые	215	Праестол 853	23 / 88
НПЗ	80	Праестол 852	34 / 93
КРЗ	500	ВПК 402	28 / 89
КБК	1300	К-100	37 / 96
Фарфоровых заводов	214	А-1510	22 / 87
Цеха анодной массы	412	Фл-200	48 / 91,5

* В числителе – исходной сточной воды; в знаменателе – после флокуляционной очистки.

ГЛАВА 6. Методология Оптимизации флокуляционной очистки сточных вод

Представленные в предыдущих разделах результаты показывают, что флокуляционная очистка сточных вод с применением флокулянтов является многофакторным процессом, на эффективность которого влияют свойства обрабатываемой воды, свойства флокулянтов и технология их применения, что создает значительные трудности при его оптимизации.

Обычно оптимизация технологических параметров какого-либо процесса включает систематизацию всех признаков, влияющих на процесс, выбор определяющих, приоритетных параметров и их граничных величин, разработку методологии и методов оптимизации. Затем проводится выбор способа оптимизации с учетом конкретных условий и требований, и осуществляется его реализация с использованием необходимых математических методов обработки результатов [160-165].

Применительно к флокуляционной очистке сточных вод целью оптимизации является обеспечение высокой эффективности очистки воды при минимальной дозе флокулянта путем оптимального выбора флокулянта и технологии его применения. Выбор конкретного флокулянта и условий флокуляции базируется на их приоритетных физико-химических характеристиках и определяющих показателях обрабатываемой сточной воды.

В этой связи, в данной главе осуществлена систематизация признаков, определяющих флокуляционный процесс, выбраны значимые факторы и их граничные величины, дана классификация флокулянтов и сточных вод, на основе которой разработан алгоритм выбора флокулянта, и предложены способы оптимизации дозы флокулянта и технологических параметров очистки сточных вод с применением флокулянтов.

6.1. Систематизация факторов, определяющих флокуляционный процесс

На основании литературных данных и полученных экспериментальных результатов можно выделить три группы факторов, влияющих на флокуляционную очистку сточных вод. К ним относятся характеристики флокулянтов и свойства их водных растворов, характеристики сточной воды, технологические параметры флокуляции. Всего выделено 22 фактора (таблица 6.1).

К характеристикам флокулянтов, которые принимаются во внимание при изучении эффективности их действия, следует отнести: молекулярную массу (характеристическая вязкость), количество ионогенных групп и их природу, регулярность расположения и количество ионогенных звеньев в макромолекулярной цепи, знак заряда флокулянта, его молекулярно-весовое распределение. При практическом применении флокулянтов учитываются

также их товарный вид, устойчивость водных растворов, доступность, условия приготовления, стоимость, токсичность.

Таблица 6.1
Систематизация факторов, определяющих эффективность флокуляции

Группа факторов	Влияющие факторы	Приоритетные факторы	
		Молекулярная масса	Вязкость 0,005-0,1% водного раствора
Характеристика флокулянтов	Молекулярная масса	Молекулярная масса	Вязкость 0,005-0,1% водного раствора
	Молекулярно-весовое распределение	Количество ионогенных групп	
	Химический состав	Заряд	
	Знак заряда ионогенных групп		
	Количество ионогенных групп		
	Регулярность расположения ионогенных групп		
	Товарный вид		
Устойчивость при хранении			
Характеристики сточных вод	Природа дисперсной фазы	Природа дисперсной фазы	
	Концентрация дисперсной фазы		
	Плотность дисперсной фазы		
	Знак заряда дисперсной фазы	Знак заряда дисперсной фазы	
	Величина заряда		
	Дисперсность (гидравлическая крупность частиц дисперсной фазы)	Дисперсность (гидравлическая крупность частиц дисперсной фазы)	
	Температура		
	Вид и концентрация ПАВ	Вид и концентрация ПАВ	
	Солесодержание	Солесодержание	
Содержание растворенных ионогенных веществ	Содержание растворенных ионогенных веществ		
Технологические параметры	Способ ввода реагента	Условия смешения	
	Условия смешения		
	Условия хлопьеобразования	Условия хлопьеобразования	
	Метод осветления	Метод осветления	

К свойствам сточной воды, которые оказывают влияние на выбор и эффективность применения флокулянтов и органических коагулянтов, относятся температура, характеристика дисперсной фазы (природа, концентрация, дисперсный состав, знак и величина заряда взвешенных частиц загрязнений), концентрация и химический состав растворенных органических и неорганических примесей сточной воды.

Технологическими параметрами, которые оказывают влияние на флокуляционный процесс, являются условия ввода реагента (дробная обработка части воды), условия смешения, хлопьеобразования, осветления.

На основе проведенных исследований выделено 11 приоритетных параметров, определяющих эффективность флокуляционной очистки сточных вод (таблица 6.1).

К определяющим характеристикам флокулянтов относятся заряд флокулянта и кинематическая или приведенная вязкость 0,005-0,1% растворов флокулянта.

Из характеристик воды на флокуляционный процесс влияют гидравлическая крупность (дисперсность) загрязнений, знак заряда, природная дисперсная фаза, содержание ПАВ, ионогенных растворенных соединений и минеральных солей.

Из технологических параметров ведущими факторами являются условия смешения и хлопьеобразования и метод отделения сфлукулированных загрязнений.

6.1.1. Значимые характеристики флокулянтов

При выборе определяющих характеристик флокулянта учитывались особенности конформационного состояния его макромолекул в разбавленных водных растворах, в виде которых флокулянты обычно применяются при очистке сточных вод.

Как было показано в главе 2, молекулярная масса и концентрация ионогенных групп, которые используются для характеристики товарных марок флокулянтов, не отражают в полной мере реальные размеры и заряд макромолекул в их водных растворах. Это обусловлено изменением конформационного состояния макромолекул флокулянта в растворах в зависимости от его концентрации, содержания и степени диссоциации ионогенных групп. С уменьшением содержания флокулянта в растворе происходит увеличение размера его макроиона, соответственно и вязкости его водного раствора, вследствие электростатического отталкивания одноименно заряженных звеньев полимерной цепи. Ассоциация ионогенных групп (противоионное связывание), характерная для сильноосновных высокомолекулярных флокулянтов, замедляет разворачивание клубков макромолекул, поэтому с увеличением заряда флокулянта, вязкость растворов растет медленнее, чем увеличивается количество ионогенных групп в макромолекулах. Например, при переходе от слабокатионного Праестола 611 к сильнокатионному Праестолу 854, содержащему максимальное количество катионных групп, рост кинематической вязкости растворов постепенно замедляется (рис. 2.10).

Из полученных данных следует, что приведенная или кинематическая вязкость разбавленных растворов флокулянтов является обобщенным критерием, учитывающим их заряд и молекулярную массу и определяющим их флокулирующие свойства. Подтверждением этого являются результаты

проведенных исследований по определению вязкостных и флокуляционных характеристик флокулянтов серии Праестол, которые представлены на рис. 6.1.

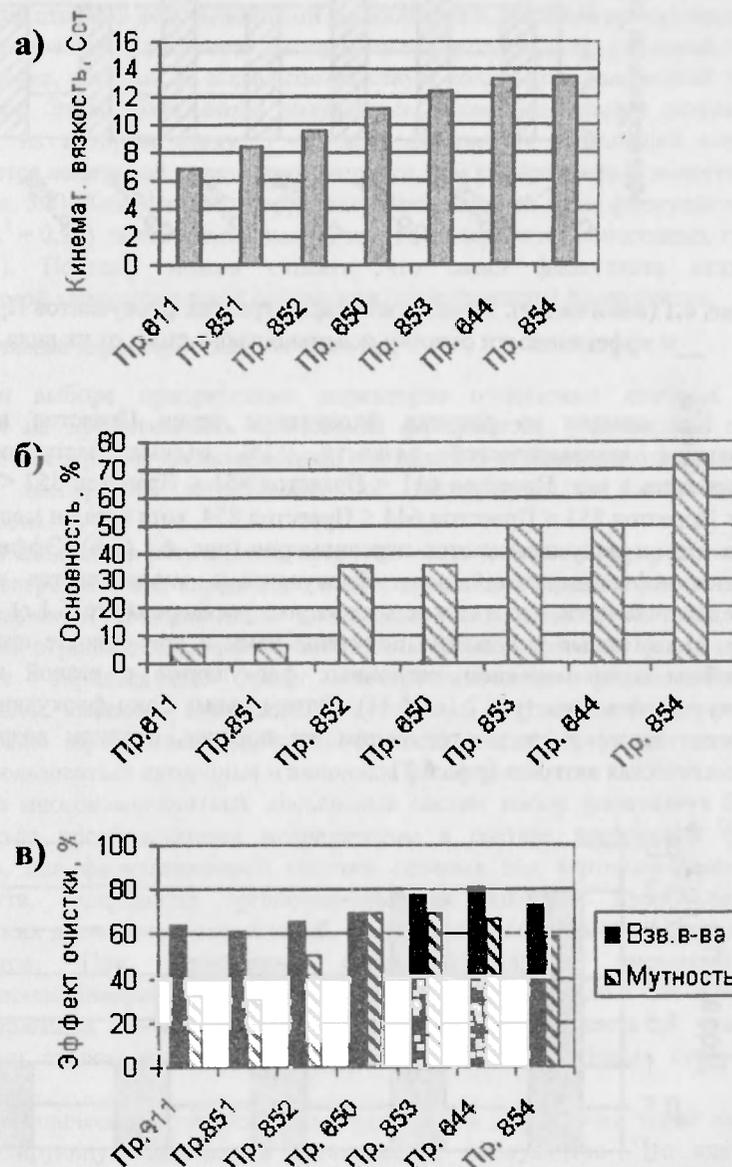


Рис. 6.1. Зависимость характеристик флокулянтов Праестол и эффективности очистки поверхностного стока от их вида.

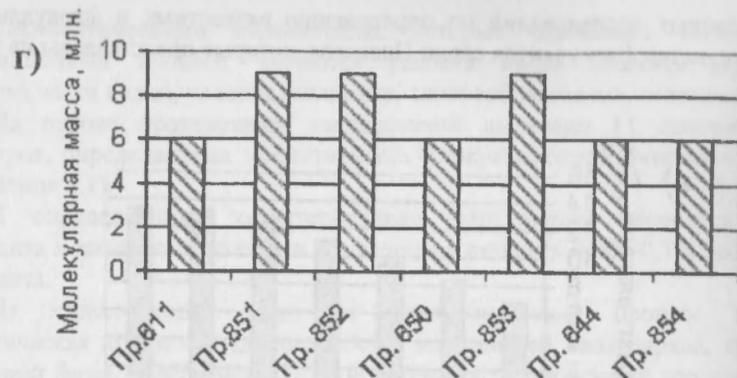


Рис. 6.1 (окончание). Зависимость характеристик флокулянтов Праестол и эффективности очистки поверхностного стока от их вида.

Как следует из рисунка флокулянты серии Праестол в порядке увеличения кинематической вязкости 0,1% водных растворов можно расположить в ряд: Праестол 611 < Праестол 851 < Праестол 852 < Праестол 650 < Праестол 853 < Праестол 644 < Праестол 854, хотя заряд и молекулярная масса в этом ряду изменяются неравномерно (рис. 6.1.б, в). Эффективность очистки нефтесодержащей воды флокулянтами увеличивается в той же последовательности, что и вязкость их водных растворов (рис. 6.1.г).

Аналогичные результаты получены нами и при очистке сточных вод нефтебазы с применением катионных флокулянтов с разной величиной молекулярной массы (рис. 2.16, 5.31). Оптимальные дозы флокулянтов серии Праестол также уменьшаются в том же порядке, в каком возрастает их кинематическая вязкость (рис. 6.2).

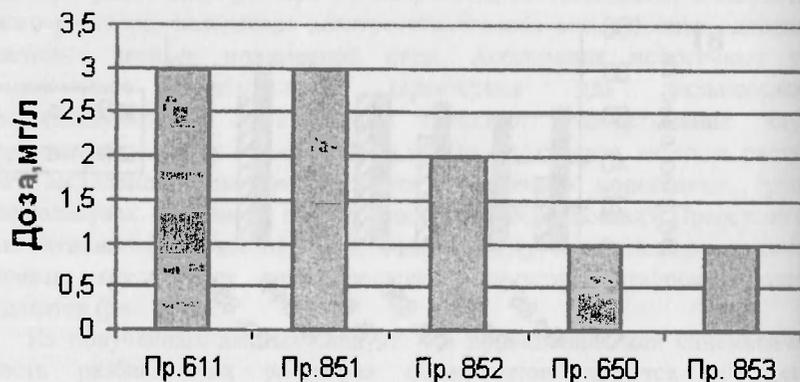


Рис. 6.2. Зависимость оптимальной дозы от вида флокулянтов Праестол.

Величина зряда определяет эффективность адсорбции флокулянтов на противоположно заряженных частицах дисперсной фазы. В главе 4 было показано, что электростатические взаимодействия являются определяющим фактором адсорбции при флокуляции отрицательно-заряженных дисперсных загрязнений сточных вод катионными флокулянтами. Наличие противоионного связывания в водных растворах флокулянтов может изменять реальный заряд макромолекул, который не всегда соответствует количеству ионогенных групп в полимере. Этим объясняются полученные экспериментальные результаты (рис. 5.3), из которых следует, что доза флокулянта в большей степени определяется величиной заряда макромолекул, чем концентрацией ионогенных групп (рис. 5.3). Коэффициент корреляции зависимостей дозы флокулянтов от зряда ($R^2 = 0,71$) значительно выше, чем от содержания ионогенных групп ($R^2 = 0,45$). Поэтому можно считать, что заряд флокулянта является приоритетной характеристикой основности (ионогенности) флокулянтов.

6.1.2. Значимые характеристики сточных вод

При выборе приоритетных параметров очищаемых сточных вод, влияющих на эффективность применения флокулянтов, учитывались такие коллоидно-дисперсные характеристики, как наличие отрицательного заряда на частицах дисперсных загрязнений, их дисперсность и кинетическая устойчивость.

Как следует из результатов, представленных в главе 5, природа и знак зряда дисперсной фазы определяют и знак заряда применяемого флокулянта. Для флокуляции большинства дисперсных загрязнений сточных вод, загрязненных отрицательно, эффективно использование катионных флокулянтов вследствие определяющей роли электростатических взаимодействий. Исключением являются минеральные суспензии, частицы которых имеют положительно заряженные участки поверхности и для флокуляции которых могут использоваться катионные и анионные флокулянты.

Для многокомпонентных дисперсных систем выбор флокулянта будет определяться преобладающим ингредиентом в составе дисперсной фазы. Например, для флокуляционной очистки сточных вод картонно-бумажных производств, содержащих органично-минеральную взвесь с преобладанием органических дисперсных загрязнений, эффективно использование катионных флокулянтов. При флокуляции органично-минеральных дисперсий с преобладанием минеральной составляющей, как это наблюдалось для сточных вод, содержащих гексахлорофен и бентонит, эффективность и условия флокуляции аналогичны параметрам флокуляции бентонитовых суспензий (таблица 5.3).

Гидравлическая крупность или дисперсность загрязнений также влияет на флокулирующую активность органических флокулянтов. Это влияние проявляется в большей степени при флокуляции модельных однокомпонентных дисперсий и сточных вод, содержащих дисперсные примеси одной природы.

Расход флокулянта увеличивается с уменьшением размеров частиц при постоянной массовой концентрации дисперсной фазы, когда растет и их численная концентрация. Подтверждением этому являются результаты, полученные при флокуляции дисперсных загрязнений разной природы и дисперсности. Каолиновые суспензии с более высокой степенью дисперсности флокулируют при более высоких дозах (0,2-2 мг/л), чем бентонитовые (0,1-1 мг/л).

Аналогичные результаты получены при флокуляции модельных нефтесодержащих дисперсий (таблица 6.2). При увеличении радиуса частиц дисперсной фазы с 3,5 до 8,7 мкм и постоянной концентрации нефтепродуктов 76 мг/л доза флокулянта уменьшается с 4 до 1 мг/л.

Таблица 6.2

Влияние дисперсности эмульгированных нефтепродуктов на оптимальную дозу ВПК-402

Радиус частиц, мкм	Число частиц, см ⁻³	Удельная поверхность частиц, см ² /см ³	Доза ВПК-402, мг/л
8,7	32400	0,31	1,0
6,2	89650	0,43	2,5
3,5	458800	0,71	4,0

Оптимальные дозы флокулянтов серии Праестол для очистки сточной воды по показателю мутности выше, чем для удаления взвешенных веществ, при очистке поверхностных сточных вод, что также подтверждает роль дисперсного состава загрязнений сточных вод на величину оптимальной дозы флокулянтов (рис. 6.3).

К другим характеристикам сточных вод, влияющим на эффективность очистки воды флокулянтами, относится содержание солей, ПАВ и растворенных соединений, способных вступать в химическое взаимодействие с флокулянтами (см. главу 5). Было установлено, что при содержании солей в сточной воде более 3 г/л эффективность применения ионогенных флокулянтов снижается вследствие подавления диссоциации ионогенных групп макромолекул и уменьшения их гидродинамических размеров (рис. 2.14 и рис. 2.15).

Увеличение содержания ПАВ и ионогенных органических соединений, как это наблюдалось при очистке концентрированных сточных вод, сопровождается резким возрастанием дозы флокулянтов, что может удорожать очистку и делать применение флокулянтов экономически нецелесообразным.

Из полученных данных следует, что для выбора и предварительной оценки эффективности применения флокулянтов для конкретного типа сточных вод, требуется полная информация о качественном и количественном составе сточной воды, которая должна включать все приоритетные показатели, перечисленные в таблице 6.1.

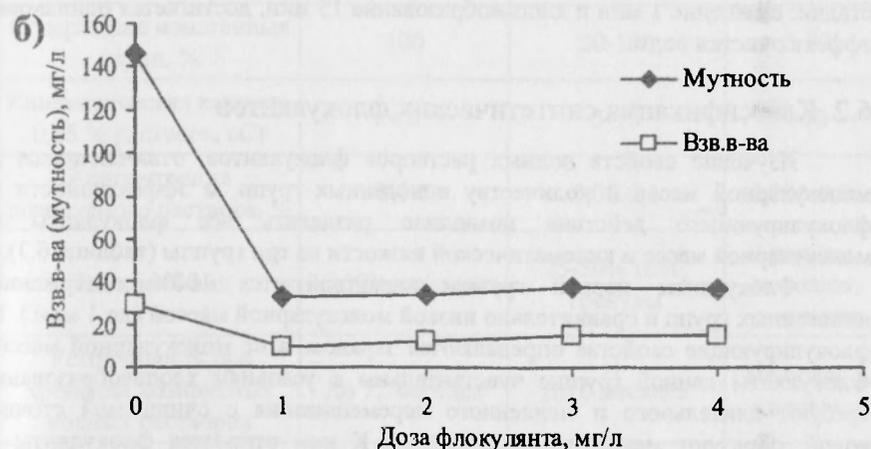
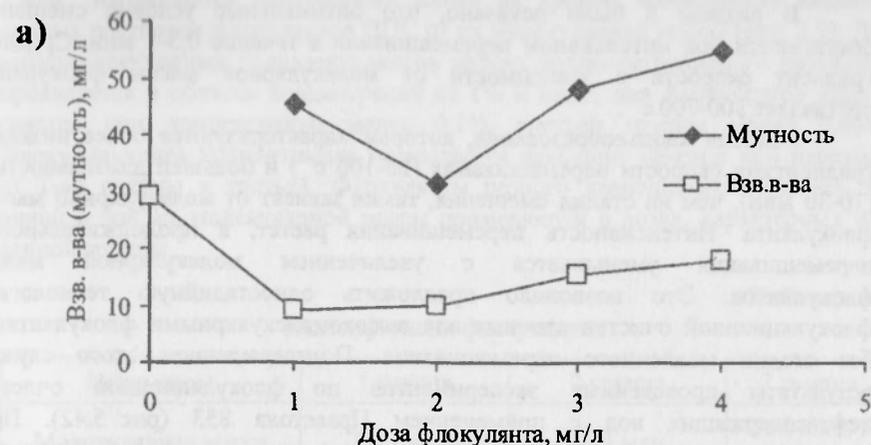


Рис. 6.3. Зависимость мутности и содержания взвешенных веществ в очищенной воде от дозы флокулянта. а) – Праестол 650, мутность 146,8 мг/л, взв. в-ва 29,0 мг/л; б) – Праестол 853.

6.1.3. Значимые технологические параметры флокуляционной очистки сточных вод

Выбор определяющих технологических параметров эффективности применения флокулянтов для очистки сточных вод осуществлялся с учетом механизма флокуляции дисперсных загрязнений. Как было показано в главе 4, флокуляция дисперсий включает три стадии: адсорбцию флокулянта на частицах дисперсных загрязнений, образование флокул и их отделение. Поэтому схемы флокуляционной очистки сточных вод обычно включают стадии смешения, хлопьеобразования и осветления.

В разделе 5 было показано, что оптимальные условия смешения достигаются при интенсивном перемешивании в течение 0,5-1 мин. Средний градиент скорости в зависимости от молекулярной массы флокулянта составляет 300-700 с⁻¹.

Условия хлопьеобразования, которые характеризуются более низкими градиентами скорости перемешивания (25-100 с⁻¹) и большей длительностью (10-30 мин), чем на стадии смешения, также зависят от молекулярной массы флокулянта. Интенсивность перемешивания растет, а продолжительность перемешивания уменьшается с увеличением молекулярной массы флокулянтов. Это позволило предложить одностадийную технологию флокуляционной очистки сточных вод высокомолекулярными флокулянтами без стадии медленного перемешивания. Подтверждением этого служат результаты проведенных экспериментов по флокуляционной очистке нефтесодержащих вод с применением Праестола 853 (рис. 5.42). При проведении процесса в одну стадию (только смешение в течение 5 мин) и в 2 стадии: смешение 1 мин и хлопьеобразование 15 мин, достигается одинаковый эффект очистки воды.

6.2. Классификация синтетических флокулянтов

Изучение свойств водных растворов флокулянтов, отличающихся по молекулярной массе и количеству ионогенных групп, и эффективности их флокулирующего действия позволило разделить все флокулянты по молекулярной массе и кинематической вязкости на три группы (таблица 6.3).

Флокулянты первой группы характеризуется 100% содержанием ионогенных групп и сравнительно низкой молекулярной массой (до 1 млн.). Их флокулирующие свойства определяются зарядом, а не молекулярной массой. Флокулянты данной группы чувствительны к условиям хлопьеобразования, требуют длительного и медленного перемешивания с очищаемой сточной водой, образуют менее прочные хлопья. К ним относятся флокулянты на основе аминов, диаллилдиметиламмоний хлорида (Биопаг, Каустамин 15, ВПК 402).

Вторая группа флокулянтов характеризуется средними величинами молекулярных масс, которая колеблется в пределах от 1 до 3 млн. Их флокулирующие свойства зависят как от молекулярной массы, так и от заряда. Эти флокулянты требуют специального оборудования для растворения. К ним относятся флокулянты ППС, Флокатор 200, К 100, КФ 91, КФ 99.

Третья группа флокулянтов с молекулярной массой более 3 млн., требует специального оборудования для растворения, чувствительна к условиям смешения со сточной водой. Их флокулирующая активность определяется в большей степени размером макромолекул, а не величиной заряда. К ним относятся флокулянты серий Праестол, АК 636.

Несмотря на определенную условность деления флокулянтов на три группы, сравнение характеристик товарных продуктов и результаты исследований свойств их водных растворов подтверждают правомочность такого деления. Так при переходе к флокулянтам с молекулярной массой более

1 млн., наблюдается характерный излом на кривой приведенной вязкости водных растворов флокулянтов ППС от их молекулярной массы (рис. 2.9). Для низкомолекулярных полиэлектролитов эффект полиэлектролитного набухания проявляется в области концентраций от 1% и ниже, для флокулянтов второй группы при концентрации менее 0,1%, третьей группы менее 0,05%. Флокулирующая концентрация уменьшается особенно заметно при переходе от 1-ой группы к третьей. Флокулянты разного химического строения, но одной и той же молекулярной массы применяются в дозах, характерных для данной группы.

Таблица 6.3

Классификация флокулянтов

Параметры	1 группа	2 группа	3 группа
Молекулярная масса	До 1 млн.	До 3 млн.	От 3 млн. и выше
Содержание ионогенных групп, %	100	20-100	5-80
Кинематическая вязкость 0,05 % раствора, сСт	< 5	5-10	>10
Концентрация дозируемого раствора, %	0,1-1	0,05-0,1	0,005-0,05
Товарный вид	25-50% жидкость	25-50% гель, гранулы	Гранулы, порошок, эмульсия
Устойчивость при хранении дозируемых водных растворов	До 12 месяцев	До 6 месяцев	Не более 2 недель
Ориентировочные дозы,* мг/л	5-10	3-7	< 3
Технологическая схема флокуляционной очистки	Смешение, хлопьеобразование, осветление фильтрованием	Смешение, хлопьеобразование, осветление флотацией, или фильтрованием	Смешение, осветление отстаиванием или флотацией

* Для удаления дисперсных загрязнений.

Информация о товарных характеристиках флокулянтов разных марок, входящих в данные группы, представлены в главе 2.

Как следует из таблицы 6.2, в зависимости от метода осветления используются флокулянты разных групп. При отстаивании преимущественно применяют высокомолекулярные флокулянты 3 группы, при флотации – 2-ой и 3-ей групп, при фильтровании – 1-ой группы.

Характеристика сточных вод и применяемых для их очистки флокулянтов

Таблица 6.4

Группа сточных вод	Источники образования (завод, отрасль)	Дисперсный загрязнитель				Растворенный загрязнитель		Флокулянт	
		Вид	Концентрация, мг/л	Диаметр частиц, мкм (U ₀ , мм/с)	ЭКП, мВ	Вид	Концентрация, мг/л (по ХПК)	Знак заряд	Группа
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Суспензии минеральные	Каолиновая суспензия	Каолин	до 3000	3-5	-35	-	-	+ (-)	3
	Бентонитовая суспензия	Бентонит	до 1000	25-50	-	-	+ (-)	3	
	Производство фарфора	Каолин, Бентонит		(0,02-0,1)	-	-	-	3	
	Производство керамики	Бентонит		25-50	-	-	+	2, 3	
	Камнеобработка	Мрамор, гранит	До 2200	3-100	-30	-	- (+)	2, 3	
	Производство полупроводниковых камней	Оксиды металлов	До 200	(< 0,3)	-19	-	+	2	
	Производство пигментов	Оксиды металлов		3-20	-	-	+	2	
	Электродное производство	Минералы	До 1750	5-100	-	-	+	2	

Продолжение таблицы 6.4

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Суспензии органические	Картонно-бумажный комбинат Картонно-рубероидный завод	Целлюлоза, каолин	500-1500 200-1500	20-100 2-20	-(22-25)	полимеры	(До 3000)	+	2, 3
		Целлюлоза	150-2300		-(22-25)			+	1, 3
	Нефтеперерабатывающий завод Нефтеперерабатывающие базы	Нефтепродукты	30-325	12-27	-(18-25)	ПАВ Соли	5-100 До 10000 До 40000	+	1-3
		Нефтепродукты	25-150	10-30		Соли		+	2, 3
Эмульсионно-суспензионные сточные воды	Машиностроительный завод (общий сток) Промышленной и поверхностный сток	Масла	25-40	10-30			+	2, 3	
		Нефтепродукты, жиры, твердые примеси	8-135	(< 0,1)		ХПК	(160-1500)	+	3
Органо-минеральные суспензии	Буровые сточные воды	Глина	250-13000			ПАВ, полимеры Соли	(500-5000) 1000-22500	+	1, 2
		Производство древесно-волоконистых плит	360-550			Анионные	2000-9000	+	2, 3

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Органо-минеральные суспензии	Производство красителей	Красители	8000 град			Соли, Красители ПАВ	До 10000 (До 8000)	+	1
Органо-минеральные эмульсии	Красильное отделочное производство Производство и применение латексов и красок на их основе Окрасочное производство	Красители Латекс полимеров Краски	25-60 2000-6000 До 10000	30-200 10-50		ПАВ ПАВ	40-100 (2000-26000) До 5000	+	1, 2 3 3 1
	Отработанные масляные эмульсии	Масла	5000-20000			ПАВ	До 500	+	3
	Отработанные моечные растворы	Масла	До 1000	< 1 мкм		ПАВ	До 500	Смеси	3
	Нефтепромысловые стоки	Нефте-продукты	50-350	< 4 мкм		ПАВ	100-3000	+	2, 3
	Мясокомбинаты	Жиры	50-200	(< 0,1)		Белки	(1000-10000)	+	2, 3

6.3. Классификация сточных вод

Изучение характеристик сточных вод показало, что существующие способы классификации дисперсных систем не охватывают все виды сточных вод вследствие сложного и многокомпонентного состава примесей загрязнений и не всегда могут быть использованы для оценки эффективности применения флокуляционного метода очистки.

Проведенное изучение и анализ состава сточных вод и закономерностей флокуляции позволяет предложить классификацию, которая содержит 4 группы сточных вод: суспензии, эмульсионно-суспензионные сточные воды, органо-минеральные суспензии и органо-минеральные эмульсии (таблица 6.4).

Как следует из таблицы, для сточных вод 1-ой и 2-ой групп применяются преимущественно флокулянты, для сточных вод 3-ей и 4-ой групп – флокулянты после предварительной обработки воды неорганическими коагулянтами, или смешанные реагенты.

6.4. Методология и алгоритм оптимизации флокуляционной технологии

Определяющими критериями оптимизации флокуляционной очистки сточных вод является вид применяемого флокулянта, его доза и эффективность. Поэтому для оптимизации флокуляционного процесса важно знать не только определяющие факторы, но и установить их роль при выборе флокулянта, его дозы и обеспечении высокого эффекта очистки сточной воды. Структурная схема влияния трех групп факторов при выборе флокуляционной технологии очистки сточных вод представлена на рис. 6.4.

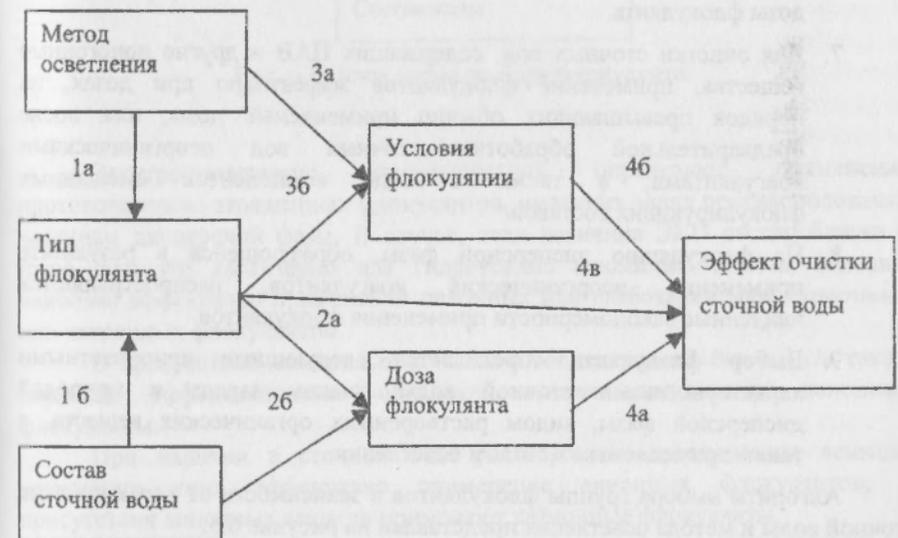


Рис. 6.4. Основные этапы и порядок оптимизации флокуляционного процесса.

В соответствии с этой схемой выбор флокулянта определяется характеристиками сточных вод и применяемым методом осветления. Доза флокулянта зависит от вида флокулянта и состава сточной воды (наличия растворенных примесей в сточной воде). Эффективность флокуляции зависит от дозы выбранного флокулянта и условий флокуляции, которые определяются характеристиками флокулянта и методом осветления сточной воды.

6.4.1. Алгоритм выбора флокулянтов для очистки сточных вод и технологии их применения

При выборе флокулянтов для очистки сточных вод следует учитывать следующие характеристики флокулянтов.

1. Флокулянты не повышают рН и солесодержание сточной воды, не обладают коррозионной активностью.
2. Флокулянты используются в небольших дозах, что способствует образованию небольших количеств осадка с высокой обезвоживающей способностью.
3. Флокулянты эффективны при очистке сточных вод с низкой температурой.
4. Для приготовления рабочих растворов высокомолекулярных флокулянтов требуется механическое перемешивание.
5. Эффективность очистки повышается, а доза уменьшается при увеличении молекулярной массы флокулянта.
6. Увеличение основности, т.е. количества ионогенных групп в макромолекуле флокулянта, при сравнительно низкой молекулярной массе также способствует увеличению глубины очистки и снижению дозы флокулянта.
7. Для очистки сточных вод, содержащих ПАВ и другие ионогенные вещества, применение флокулянтов эффективно при дозах, на порядок превышающих обычно применяемые дозы, или после предварительной обработки сточных вод неорганическими коагулянтами, а также в виде компонентов смешанных флокулирующих составов.
8. На флокуляцию дисперсной фазы, образующейся в результате применения неорганических коагулянтов, распространяются найденные закономерности применения флокулянтов.
9. Выбор флокулянта определяется следующими приоритетными характеристиками сточной воды: знаком заряда и природой дисперсной фазы, видом растворенных органических веществ, а также применяемым методом осветления.

Алгоритм выбора группы флокулянтов в зависимости от характеристик сточной воды и метода осветления представлен на рисунке 6.5.

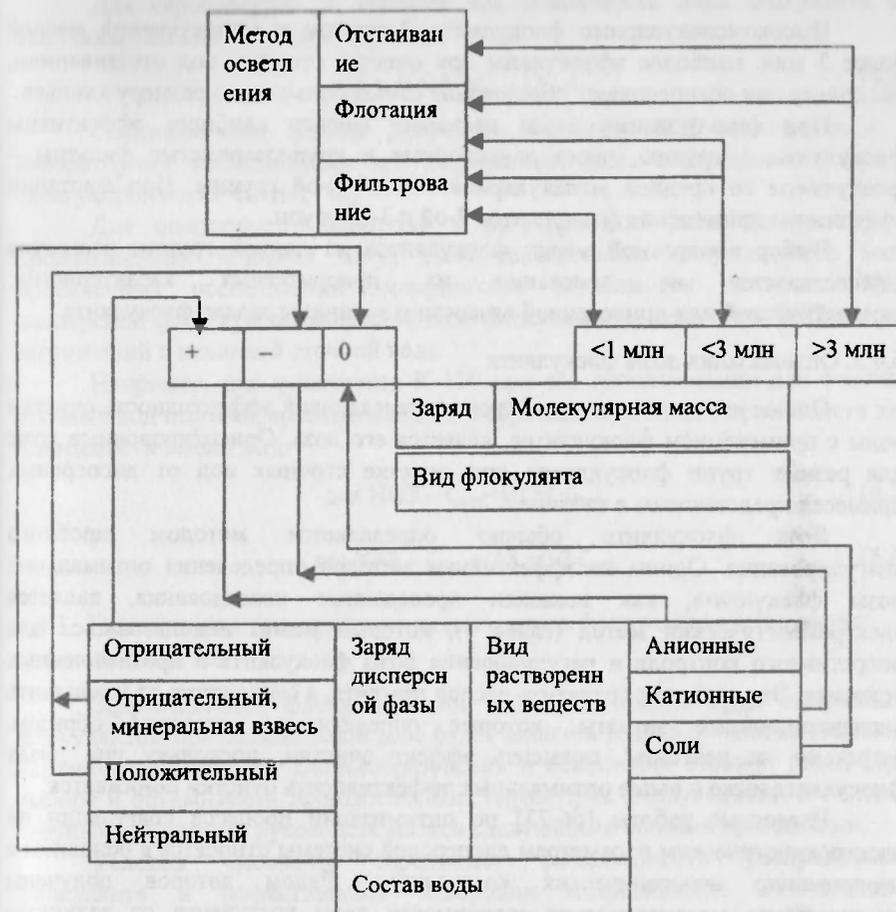


Рис. 6.5. Блок схема выбора флокулянта.

Электростатические взаимодействия определяют применение противоположно заряженных флокулянтов, имеющих заряд противоположный частицам дисперсной фазы. В случае, если величина ЭКП частиц близка к нулю, как это характерно для гидроксидов алюминия, железа, кальция, наиболее эффективно применяются неионные или слабозаряженные анионные или катионные флокулянты.

В присутствии минеральных солей с концентрацией более 3 г/л также большей эффективностью обладают высокомолекулярные неионные флокулянты.

При наличии в сточной воде растворенных органических веществ катионного типа эффективно применение анионных флокулянтов, в присутствии анионных веществ применяют катионные флокулянты.

Высокомолекулярные флокулянты 3 группы с молекулярной массой более 3 млн. наиболее эффективны при очистке сточных вод отстаиванием, поскольку они обеспечивают образование самых больших по размеру хлопьев.

При фильтровании через песчаный фильтр наиболее эффективны флокулянты 1 группы, через двухслойные и крупнозернистые фильтры – флокулянты со средней молекулярной массой 2-ой группы. При флотации эффективно применение флокулянтов 2-ой и 3-ей групп.

Выбор конкретной марки флокулянтов из данной группы реагентов осуществляется на основании их приоритетных характеристик кинематической или приведенной вязкости и величины заряда флокулянта.

6.4.2. Оптимизация дозы флокулянта

Одним из основных параметров, определяющих эффективность очистки воды с применением флокулянтов, является его доза. Ориентировочные дозы для разных групп флокулянтов при очистке сточных вод от дисперсных примесей представлены в таблице 6.2.

Доза флокулянта обычно определяется методом пробного коагулирования. Одним из эффективных методов определения оптимальной дозы флокулянта, как показали проведенные исследования, является электрокинетический метод (глава 4), который может использоваться для оперативного контроля и регулирования дозы флокулянта в промышленных условиях. Это позволит сократить расход реагента, а следовательно уменьшить эксплуатационные затраты, которые определяются, главным образом, затратами на реагенты, повысить эффект очистки, поскольку при дозах флокулянта ниже и выше оптимальных эффективность очистки понижается.

Известные работы [66-73] по оптимизации процесса коагуляции по электрокинетическим параметрам дисперсной системы относятся в основном к дозированию неорганических коагулянтов. Рядом авторов получены эмпирические математические зависимости дозы коагулянта от величины электрокинетического потенциала, которые могут быть использованы для определения, контроля и регулирования дозы коагулянта. Зацеком [68] выведено уравнение, в котором мерилом эффекта служит величина ЭКП частиц дисперсной фазы до и после флокуляции:

$$\zeta_{\text{опт}} / \zeta = A(C_{\text{исх}}/D)^{1/3}, \quad (6.1)$$

где $\zeta_{\text{опт}}$, ζ – ЭКП частиц после и до флокуляции; D – доза коагулянта; $C_{\text{исх}}$ – загрязненность воды (по какому-либо параметру); A – константа, зависящая от вида сырой воды.

Чудновским С.М. [91] установлены следующие эмпирические зависимости между дозой и величиной ЭКП частиц дисперсной фазы:

$$\text{для оксихлорида алюминия } D = 2,26 \zeta - 29,4, \quad (6.2)$$

$$\text{для сернокислого алюминия } D = 1,49 \zeta - 4,7 \quad (6.3)$$

Для серосодержащих сточных вод зависимость дозы коагулянта от величины ЭКП имеет следующий вид:

$$D = 100,8 \cdot \lg \zeta - 137,4 \quad (6.4)$$

Специалистами фирмы Дегремон величина ЭКП используются в лабораторных исследованиях для определения дозы коагулянтов и заряда скоагулированных частиц [26].

Для оперативного контроля и регулирования дозы флокулянта в промышленных условиях могут быть использованы полученные в ходе проведенных исследований эмпирические зависимости величины ЭКП дисперсной фазы при оптимальной дозе флокулянта от величины ЭКП частиц загрязнений в исходной сточной воде.

Например, для флокулянта К 100 при его использовании для очистки сточных вод нефтеперерабатывающего и картонно-бумажного производств эти зависимости имеют вид:

$$\text{для НПЗ} - \zeta_{\text{опт}} = 0,61 \cdot \zeta_{\text{исх}} \quad (6.5)$$

$$\text{для КРЗ} - \zeta_{\text{опт}} = 13 + 0,2 \cdot \zeta_{\text{исх}} \quad (6.6)$$

6.4.3. Оптимизация технологических параметров флокуляционной очистки сточных вод

Эффективность флокуляционной очистки сточной воды выбранным флокулянтном при оптимальной дозе будет зависеть только от технологических параметров смешения, хлопьеобразования и осветления сточной воды. При выборе и оптимизации технологических параметров флокуляционной очистки сточных вод следует руководствоваться следующими общими принципами.

Условия смешения определяют равномерность распределения флокулянта и эффективность адсорбции макромолекул на частицах дисперсных загрязнений, условия хлопьеобразования определяют размер и плотность образующихся хлопьев, а следовательно и эффективность их последующего отделения. Вследствие этого технологическая схема очистки воды флокулянтами включает следующие технологические процессы: смешение, хлопьеобразование, осветление.

При использовании высокомолекулярных флокулянтов с молекулярной массой более 3 млн процесс хлопьеобразования (укрупнения сфлокулированных загрязнений) может происходить на стадии смешения и схема очистки включает смешение и осветление.

Оптимальные условия смешения практически не зависят от типа реагента и достигаются при величине среднего градиента скорости перемешивания, равной 500 с^{-1} и продолжительности 30-60 секунд.

Условия хлопьеобразования зависят от метода осветления и молекулярной массы флокулянтов. Интенсивность перемешивания колеблется в пределах $25-100 \text{ с}^{-1}$, продолжительность перемешивания – от 5 до 30 мин.

Гидравлическая крупность сфлуктурированных загрязнений, поступающих на осветление отстаиванием или флотацией должна быть не менее 0,2 мм/с. При осветлении сфлуктурированной воды фильтрованием гидравлическая крупность сфлуктурированных загрязнений зависит от крупности загрузки и составляет 0,1-0,2 мм/с для крупнозернистой и 0,05-0,1 мм/с для мелкозернистой.

Оптимизация технологических параметров флокуляционной очистки конкретного вида сточных вод может быть осуществлена с использованием кинетических уравнений 4.22 и 4.23, что позволяет:

- определить константу скорости флокуляционной очистки воды различными реагентами;
- определить оптимальные условия хлопьеобразования для достижения требуемого эффекта очистки воды;
- определить эффект очистки воды с использованием различных флокулянтов при заданных параметрах очистки воды.

В итоге представленная в данной главе методология оптимизации флокуляционной очистки сточных вод позволяет обосновать и оценить эффективность применения флокулянтов в той или иной технологической схеме, ускорить выбор эффективного флокулянта, определить технологию и оптимальные параметры очистки сточной воды с его применением.

ГЛАВА 7.

Промышленный опыт применения флокулянтов для очистки сточных вод

Одним из важных этапов реализации методов совершенствования флокуляционной очистки промышленных сточных вод является проведение пилотных и промышленных испытаний. Главной целью таких испытаний является демонстрация адаптационных способностей предложенных технологий и выбранных флокулянтов в реальных условиях при изменяющемся качестве и расходе очищаемой сточной воды. В этой связи в данном разделе представлены результаты промышленных и пилотных испытаний, подтверждающие эффективность флокулянтов и оптимальных технологических параметров флокуляционной очистки разных видов промышленных сточных вод.

7.1. Технологические показатели эффективности применения флокулянтов

Поскольку наиболее простым и экономически выгодным способом повышения эффективности очистки воды является интенсификация работы действующих очистных сооружений, практический интерес представляют результаты, полученные на действующих очистных сооружениях с применением существующего оборудования без его реконструкции или с минимальной реконструкцией. Это позволит на разных стадиях очистки сточных вод повысить качество очищенной воды и увеличить пропускную способность очистных сооружений без значительных капитальных затрат.

Флокулянты применяются в различных технологических схемах:

- на стадии механической очистки для увеличения эффекта осветления в отстойниках и флотаторах;
- на стадии физико-химической очистки для сокращения дозы или замены коагулянта и увеличения эффективности осветления сточной воды;
- на стадии глубокой очистки воды фильтрованием с использованием фильтров с минеральной и полистирольной загрузкой;
- для локальной очистки сточных вод.

Использование катионных флокулянтов на стадии механической очистки при осветлении воды в отстойниках и флотаторах позволяет увеличить эффект осветления до 83-97% и стабилизировать работу очистных сооружений при колебаниях расхода и температуры воды, концентрации загрязнений. Такие результаты были получены в ходе промышленных испытаний на флокуляционной очистке нефте-, жиро- и целлюлозосодержащих сточных вод [4, 32, 53, 120, 126, 132].

Примером интенсификации и стабилизации работы существующих очистных сооружений механической очистки является промышленный опыт использования флокулянта ВПК-402 на картонно-рубероидном заводе [120].

Очистка воды осуществлялась по схеме смешение флокулянта со сточной водой в вихревых смесителях, отстаивание в вертикальных отстойниках. Концентрация взвешенных веществ в сточной воде колебалась в пределах от 370 до 2300 мг/л, нефтепродуктов – от 9 до 25 мг/л. Эффект осветления сточных вод на существующих очистных сооружениях, работающих в безреагентном режиме, составлял 30-50%. При использовании флокулянта ВПК 402 в дозах 7,5-11 мг/л, который подавался перед смесителями, содержание взвешенных веществ в очищаемой сточной воде снижалось на 81-86% и составляло 79-82 мг/л при скорости восходящего потока в отстойнике 0,3 мм/с (рис. 7.1). При уменьшении дозы флокулянта в 2 раза или при увеличении скорости восходящего потока в отстойнике до 0,7 мм/с, эффект очистки уменьшается и составляет 59-70%.

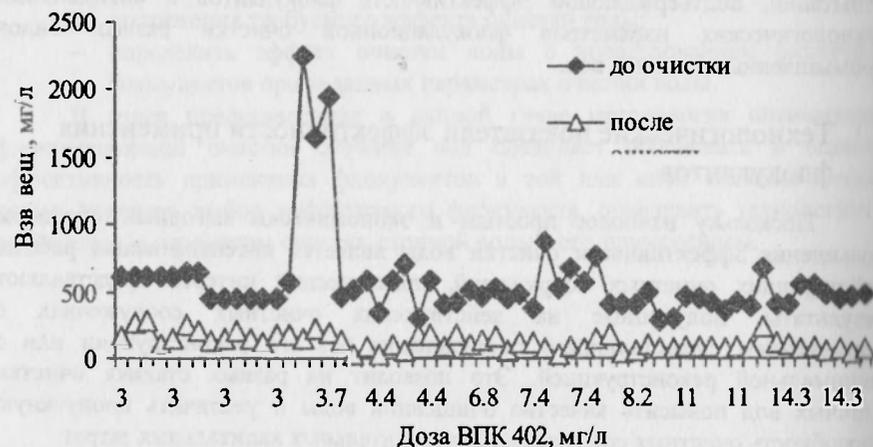


Рис. 7.1. Результаты промышленных испытаний ВПК 402 при очистке сточных вод КРЗ.

Интенсификация механической очистки сточных вод в жируловителях-отстойниках с последующей доочисткой в напорных флотаторах с применением катионного флокулянта Флокатор 200 была осуществлена на очистных сооружениях мясокомбината [132]. Эффективность очистки по существующей схеме без реагентов не превышает 55% по ХПК, 75% по жирам и 80% по взвешенным веществам.

Промышленные испытания проводились после дооборудования очистных сооружений раствором флокулянта, гидравлическим ершовым смесителем, реконструкции флотокамеры с переводом ее в режим пневматической флотации с подачей воздуха через пористый полимерный материал. При использовании флокулянта Флокатор 200 и введении его перед жируловителем (50% от оптимальной дозы) и флотатором содержание жиров в очищаемой воде снижалось на 82-98% (до 20-35 мг/л), взвешенных веществ

на 95-97% (до 30-50 мг/л). Величина ХПК уменьшается на 79-85% (до 160-650 мг/л). При этом суммарная доза Флокатора 200 составляла 25-30 мг/л.

Эффективность применения катионного флокулянта ППС вместо сернокислого алюминия была подтверждена результатами промышленной эксплуатации очистных сооружений ПО «Уральские самоцветы» (рис. 7.2).

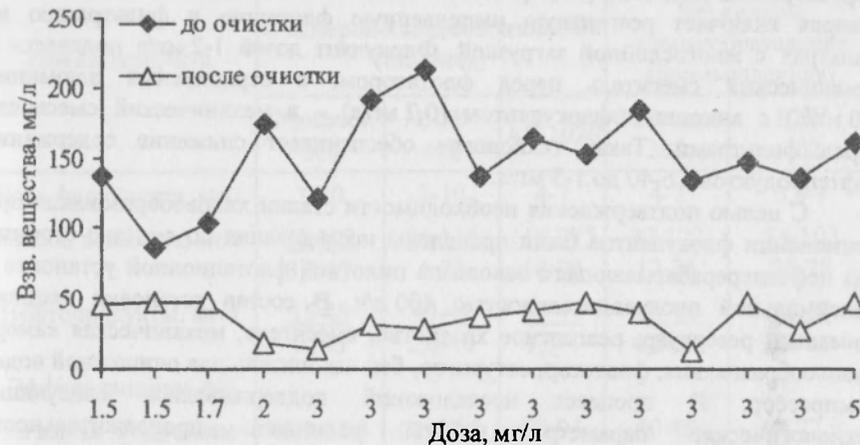


Рис. 7.2. Зависимость качества сточной воды ПО «Уральские самоцветы» от дозы флокулянта ППС на промышленной установке.

Сточные воды с расходом 120 м³/с, обрабатывались флокулянтом ППС, который вводился вместо сернокислого алюминия в питающий трубопровод перед осветлением воды в осадительных маятниковых центрифугах. Доочистка сточной воды осуществлялась на установке напорной флотации ЦНИИ-5. При использовании флокулянта ППС в дозе 2-3 мг/л степень очистки в среднем составляет 76%, а содержание взвешенных веществ в очищенной воде 36 мг/л [115].

Промышленные испытания эффективности применения флокулянтов К 100 и ВПК 402 для очистки целлюлозосодержащих оборотных сточных вод картонно-бумажного комбината осуществлялись на очистных сооружениях производительностью 1200 м³/ч [118]. Очистка воды осуществлялась по схеме: смешение с раствором флокулянта и отстаивание в радиальных отстойниках в течение 2 часов. Раствор флокулянта с концентрацией 0,1% подавали во всасывающую линию насоса, подающего воду на очистку. Было установлено, что флокулянт ВПК 402 дозой 3-5 мг/л позволяет снизить содержание взвешенных веществ в очищаемой сточной воде с 860-1860 мг/л до 20-80 мг/л, т.е. на 96-98%, а флокулянт К 100 дозой 4-5 мг/л – с 1140-1770 мг/л до 30-97 мг/л, т.е. на 94-97,5%. Такой же эффект очистки сточной воды достигается с использованием сернокислого алюминия в количестве 200 мг/л совместно с полиакриламидом в дозе 2 мг/л. Применение флокулянтов для очистки оборотных вод позволяет без дополнительных капитальных затрат снизить

расход реагентов в 40-50 раз, уменьшить коррозионную активность воды, снизить ее солесодержание.

Промышленные испытания эффективности применения катионного флокулянта Флокатор-200 для флотационной очистки сточных вод нефтепереравальной базы [53] проводились на очистных сооружениях по схеме, которая включает реагентную импеллерную флотацию и фильтрацию на фильтрах с многослойной загрузкой. Флокулянт дозой 1-2 мг/л подавался в механический смеситель перед флотатором, а сернокислый алюминий (10 мг/л) с анионным флокулянтом (0,2 мг/л) – в механический смеситель перед фильтрами. Такая технология обеспечивает снижение содержания нефтепродуктов с 6-40 до 1-3 мг/л.

С целью подтверждения необходимости стадии хлопьеобразования при применении флокулянтов были проведены исследования по очистке сточных вод нефтеперерабатывающего завода на пилотной флотационной установке с максимальной производительностью 400 л/ч. В состав установки входили приемный резервуар, реагентное хозяйство, смеситель, механическая камера хлопьеобразования, флотатор, сатуратор, бак накопитель для очищенной воды, компрессор. В процессе исследований поддерживались следующие технологические параметры работы установки: продолжительность пребывания жидкости в смесителе – 2 мин, в камере хлопьеобразования – 20 мин, в сатураторе – 2 мин, во флотаторе – 20 мин. Градиент скорости перемешивания в камере хлопьеобразования составлял 55 с^{-1} , давление в сатураторе – 400-500 кПа, удельная нагрузка на флотокамеру – $13 \text{ м}^3/\text{м}^2\text{ч}$.

Результаты, представленные в таблице 7.1 показывают, что с камерой хлопьеобразования эффективность очистки от взвешенных веществ и нефтепродуктов выше в среднем на 15-17%. Большой эффективностью обладает флокулянт К 1020, характеризующий наибольшими гидродинамическими размерами макромолекул в растворе, что согласуется с результатами лабораторных исследований.

Пилотные и промышленные испытания эффективности применения различных флокулянтов (ВПК 101, ВПК 402, ВАФ-2, ППС, К 1020, Праестол 852) вместо сернокислого алюминия для флотационной очистки сточных вод нефтеперерабатывающего завода [32] показали, что большей эффективностью при меньших дозах обладают высокомолекулярные флокулянты. На рис. 7.3-7.4 представлены результаты по флотационной очистке нефтесодержащих сточных вод с использованием низкомолекулярного флокулянта ВПК 101 и высокомолекулярного Праестола 852.

Флокулянт ВПК 101 при дозе 5-10 мг/л, в среднем, снижает нефтепродукты и взвешенные вещества на 83-86%, величину ХПК – на 53%. Эффект удаления нефтепродуктов колеблется в пределах от 60 до 95% и определяется не содержанием нефтепродуктов, а присутствием растворенных органических веществ, повышающих стабильность эмульгированных нефтепродуктов в сточной воде. Так при одинаковом содержании нефтепродуктов в исходной сточной воде 110-114 мг/л эффект их удаления составляет 60 и 92% при одной и той же дозе ВПК 101.

Таблица 7.1

Эффективность флотофлокуляционной очистки нефтесодержащих сточных вод в зависимости от условий флокуляции

Показатели, мг/л	Установка				
	С камерой хлопьеобразования (опытная)			Без камеры хлопьеобразования (промышленная)	
	Флокатор 200	ВПК 402	АК 1020	Флокатор 200	ВПК 402
Доза флокулянта, мг/л	3-10	3-10	4-7	4-7	3,5-9
Взвеш. вещества, мг/л	30-102	95-115	115-275	30-122	84-102
	3,5-17	4-22	18-30	12-25	26-28
Нефтепродукты, мг/л	15-48	40-47	37-47	20-74	28-70
	0,5-5	2,0-10	1,5-4	4,0-22	10-15
Эффект очистки, %:					
	по взвеш. веществам	83,3-88,5	77-96,5	89-94	60-80
по нефтепродуктам	89,5-96,5	75-95,5	90-96	70-80	71-92,5

Примечание. В числителе – до очистки, в знаменателе – после очистки.

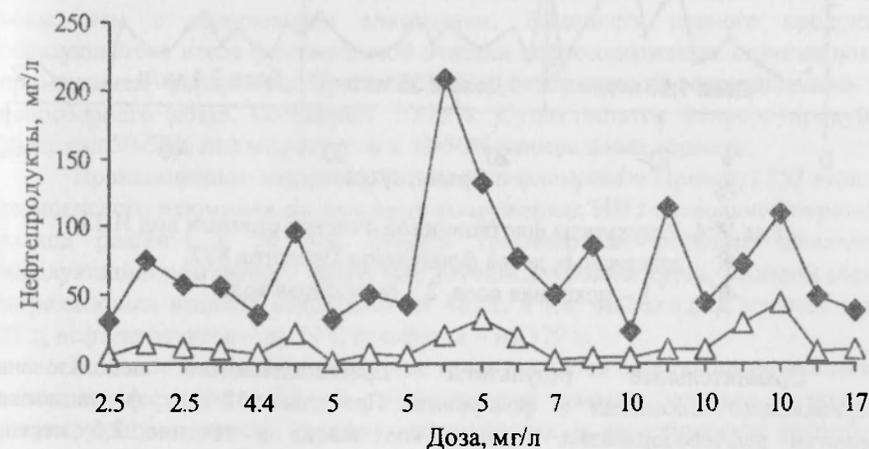


Рис. 7.3. Зависимость содержания нефтепродуктов в очищенной флотацией сточной воде НПЗ от дозы ВПК 101 и содержания нефтепродуктов в исходной воде.

Промышленный опыт применения флокулянта Праестол 852 показал (рис. 7.4), что оптимальная доза флокулянта составляет 3 мг/л. При

уменьшении дозы эффективность очистки от нефтепродуктов снижается. Так, при использовании флокулянта Праестол 852 в дозе 1,5 мг/л эффективность очистки сточных вод от нефтепродуктов в среднем составляет 71%, а при дозе 3 мг/л – 81% (исходная средняя концентрация нефтепродуктов в сточной воде 40 мг/л). При этом эффект очистки по взвешенным веществам составил 70 и 94%, а по ХПК – 17 и 61%, соответственно. По сравнению с другими ранее испытанными флокулянтами (ВПК 101, ВПК 402, ВАФ 2, ППС) Праестол 852 обеспечивает более высокий эффект очистки сточной воды при меньших (в 2-3 раза) дозах, вследствие его большей молекулярной массы, что согласуется с результатами лабораторных исследований.

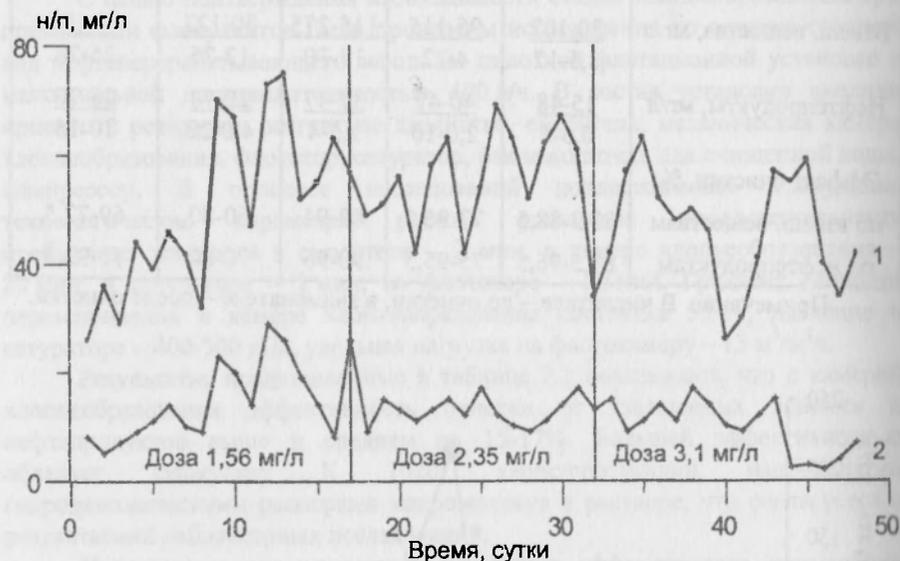


Рис. 7.4. Результаты флотационной очистки сточных вод НПЗ при разных дозах флокулянта Праестол 852.
1 – исходная вода, 2 – очищенная вода.

Сравнительные результаты промышленного использования сернокислого алюминия и флокулянта Праестол 852 для флотационной очистки нефтесодержащих сточных вод завода в течение 2,5 месяцев представлены на рис. 7.5. Для создания оптимальных условий растворения флокулянта была проведена реконструкция реагентного хозяйства. Растворные ёмкости были снабжены приемным бункером с дозатором сухого флокулянта, перфорированными трубами для подачи сжатого воздуха. Для приготовления рабочего 0,2% раствора флокулянта были использованы существующие расходные баки, перемешивание рабочего раствора в которых осуществлялось сжатым воздухом. Раствор флокулянта подавался в сточную воду вместо сернокислого алюминия по существующей схеме перед флотатором.

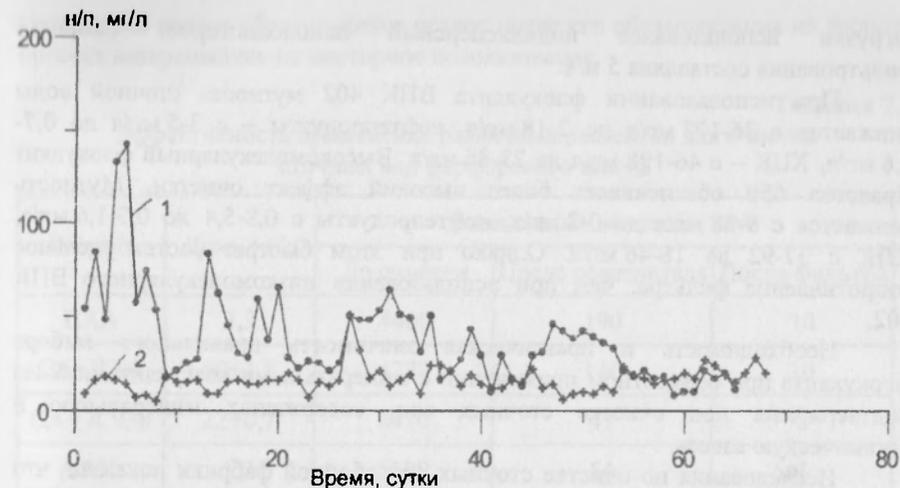


Рис. 7.5. Содержание нефтепродуктов (н/п) в очищенной сточной воде НПЗ после флотационной очистки с применением сернокислого алюминия и флокулянта Праестол 852.
1 – сернокислый алюминий, 2 – флокулянт Праестол 852.

Как видно из рисунка 7.5 применение флокулянта Праестол 852 позволяет получать более стабильное и высокое качество очищенной сточной воды, чем с сернокислым алюминием. Влажность пенного продукта, образующегося после флотационной очистки нефтесодержащих сточных вод с применением флокулянта Праестол 852 и отобранного непосредственно из пеносборного лотка, составляла 70-75%. Сухой остаток пенного продукта содержал 50-52% нефтепродуктов и 48-50% минеральных веществ.

Промышленное внедрение катионного флокулянта Праестол 852 вместо сернокислого алюминия на очистных сооружениях НПЗ позволило сократить расход реагента в 50 раз, снизить транспортные расходы, облегчить эксплуатацию реагентного хозяйства, улучшить условия труда. Годовой сброс загрязняющих веществ сократился на 485 т, в т.ч. взвешенных веществ – на 77 т, нефтепродуктов – на 29 т, сульфатов – на 379 т.

Большое внимание в последние годы уделяется очистке поверхностного стока от нефтепродуктов. В существующих схемах, которые включают регулируемую емкость, систему механических и адсорбционных фильтров, предусматривается обработка сточной воды двумя реагентами: оксихлоридом алюминия и флокулянтам Праестол 650 [32, 123]. Как показали лабораторные исследования возможно упрощение схемы очистки воды путем применения катионных флокулянтов ВПК 402, Праестол 650 или 853 без коагулянта. Проведенные опытные испытания на опытной фильтровальной установке непрерывного действия производительностью 40 л/ч подтвердили эффективность такой очистки [151]. Флокулянт подавался перед воздухоотделителем дозировочным насосом. В качестве фильтрующей

загрузки использовался полидисперсный пенополистирол. Скорость фильтрации составляла 5 м/ч.

При использовании флокулянта ВПК 402 мутность сточной воды снижается с 36-173 мг/л до 2-18 мг/л, нефтепродукты – с 3-5 мг/л до 0,7-2,6 мг/л, ХПК – с 46-198 мг/л до 23-85 мг/л. Высокомолекулярный флокулянт Праестол 650 обеспечивает более высокий эффект очистки. Мутность снижается с 9-28 мг/л до 0-2 мг/л, нефтепродукты с 0,8-5,4 до 0,3-1,6 мг/л, ХПК с 37-92 до 18-46 мг/л. Однако при этом быстрее растет удельное сопротивление фильтра, чем при использовании низкомолекулярного ВПК 402.

Необходимость и практическая значимость правильного выбора флокулянта при совместном применении с минеральными коагулянтами была подтверждена при очистке сточных вод, содержащих минеральную и органическую взвесь.

Исследования по очистке сточных вод обойной фабрики показали, что использование сернокислого алюминия совместно с анионным флокулянтом А-930 позволяет снизить концентрация взвешенных веществ со 150-2038 до 5-42 мг/л и ХПК – с 1464-4880 мг/л до 244-415 мг/л, что значительно ниже требуемых норм для сбросов в городскую канализацию [126].

Высокая эффективность очистки сточных вод от красителей цеха печати бумажной фабрики достигнута при использовании сернокислого алюминия (35-150 мг/л) и Праестола 853 (1,5-3 мг/л). Очистка сточных вод по схеме: смешение, хлопьеобразование, отстаивание, обеспечивает снижение цветности по разбавлению с 1:200-1:800 до 1:10-1:16. Величина ХПК снижается с 380-1250 мг/л до 40-60 мг/л. Образующийся осадок с влажностью 98-96% легко обезвоживается на мешочных фильтрах до влажности 84-86%.

Высокомолекулярные анионные или неионные флокулянты А 930, А 1510, Н 150 обеспечивают более высокую эффективность очистки сточных вод фарфоровых заводов [40] по сравнению с гелеобразным полиакриламидом при использовании как самостоятельно, так и в сочетании с коагулянтом – сернокислым алюминием (СА). В таблице 7.2 представлены результаты промышленных испытаний флокулянта А 930 при его применении вместо ПАА на очистных сооружениях фарфорового завода. Очистка воды осуществлялась по схеме: усреднение сточных вод, смешение с реагентами в вихревом смесителе, отстаивание в осветлителях со взвешенным слоем осадка и доочистка на кварцевых фильтрах. Время пребывания в смесителе составляло 1 мин, продолжительность осветления – 30 мин, средний градиент скорости перемешивания – 80 с^{-1} .

Как следует из представленных данных при использовании флокулянта А 930 совместно с коагулянтом сокращается расход коагулянта в три раза, доза флокулянта – в два раза, остаточное содержание взвешенных веществ после осветлителя – в три раза. При значительных колебаниях содержания взвешенных веществ в исходной воде от 1000 до 7500 мг/л, концентрация взвешенных веществ в очищенной воде изменялась в меньших пределах и составляла после осветлителей 30-320 мг/л, а после фильтров – 1-22 мг/л.

Очищенная вода и образующийся осадок после его обезвоживания на фильтр-прессах возвращались на повторное использование.

Таблица 7.2

Эффективность применения различных реагентов для очистки сточных вод фарфорового завода

Реагент	Доза, мг/л	Взвешенные вещества, мг/л		
		До очистки	После осветлителя	После фильтра
ПАА	3,3	4400	190	10
СА+ПАА	60+1,8	4270	140	10
СА+ А 930	22+0,7	4470	47	8
А 930	1,7	5500	54	7

Эффективность применения разработанных смешанных реагентов серии ЛКР (таблица 5.8) была подтверждена многочисленными опытными и промышленными испытаниями для очистки многокомпонентных концентрированных сточных вод окрасочных производств (таблица 5.9).

Реагенты ЛКР, которые представляют собой высокоэффективные порошкообразные или жидкие продукты на основе солей алюминия, органических флокулянтов, щелочных и сорбирующих добавок, могут вводиться в очищаемую воду непосредственно в ванну гидрофильного, которая должна иметь зону повышенной турбулентности для смешения реагента с водой и зону отстаивания для отделения сфлуктурированных лакокрасочных материалов (ЛКМ). Краскосодержащие сточные воды после гидрофильного окрасочных камер также могут очищаться на локальных очистных установках, в состав которых должно входить оборудование для смешения сточной воды с реагентом ЛКР, хлопьеобразования и их отделения.

Реагенты серии ЛКР эффективны для очистки воды от водоземлюсионных, нитроцеллюлозных, полиуретановых, алкидных ЛКМ и их смесей. Оптимальные дозы составов ЛКР составляют $0,025-2 \text{ кг/м}^3$ при исходной концентрации ЛКМ в воде гидрофильного от 0,1 до 3,0 г/л (см. таблица 5.9). Сфлуктурированные частицы ЛКМ в виде крупных, лишенных липкости частиц удаляются отстаиванием, флотацией или фильтрованием. Эффективность очистки воды от ЛКМ составляет 99-100%. Очищенная вода направляется на повторное использование.

7.2. Экономические показатели эффективности применения флокулянтов

Одной из причин, сдерживающих внедрение флокулянтов в качестве самостоятельных реагентов, является их значительно более высокая стоимость (3-5 евро/кг) по сравнению с солями алюминия и железа. Поэтому

представляется интересным сравнить затраты на реагенты при флокуляционной очистке сточных вод разных видов с применением выбранных флокулянтов и применяемых минеральных коагулянтов.

Проведенный сравнительный анализ затрат на реагенты – сернокислый алюминий и флокулянт Праестол 852, при расходе сточной воды нефтеперерабатывающего завода 800 м³/ч показал, что, несмотря на высокую стоимость флокулянта, затраты на флокулянт ниже затрат на сернокислый алюминий на 306 тысяч рублей в год (таблица 7.3). Экономический эффект значительно возрастает, если будет учтена экономия расходов на доставку реагента, на обезвоживание и утилизацию осадка, предотвращение коррозии оборудования и снижение экологического ущерба.

Технико-экономическое сравнение флокуляционной очистки с применением различных реагентов на примере очистки смешанных промышленных и поверхностных сточных вод Угрешского промулла г. Москвы, показывает несомненное экономическое и техническое преимущество применения высокомолекулярных флокулянтов Праестол вместо их совместного использования с минеральным коагулянтом или низкомолекулярным флокулянтом ВПК 402 (варианты 1 и 3, таблица 7.4). Удельные затраты на реагенты уменьшаются более чем в 2,5 раза и составляют 0,3-0,5 руб./м³.

Таблица 7.3

Технико-экономические показатели использования флокулянта для очистки нефтесодержащих сточных вод НПЗ

Показатели	Ед. изм.	Сульфат алюминия	Праестол 852
Расход сточной воды	м ³ /с	19200	19200
Доза реагента по товарному продукту	кг/м ³	0,150	0,003
Расход реагента	т/сутки	2,880	0,057
Расход реагента	т/год	1051,2	21
Стоимость реагента с НДС на 11 кв. 2003г.	руб./т	3200	147000
Затраты на реагенты	млн. руб./год	3,364	3,058
Нефтепродукты в очищенной воде	мг/л	12-15	5-7

Представленные результаты подтверждают высокую эффективность, экономичность и экологическую безопасность интенсификации процесса очистки сточных вод за счет совершенствования технологии очистки сточных вод с применением эффективных органических флокулянтов. Экономия за счет

снижения затрат на реагенты достигается при использовании катионных флокулянтов вместо неорганических коагулянтов при условии уменьшения удельного расхода реагента не менее, чем в 25 раз, и превышения цены за флокулянт по сравнению с коагулянтом не более, чем в 45 раз.

Таблица 7.4

Технико-экономические показатели различных вариантов флокуляционной очистки смешанного промливневого стока

Вид реагента	Расход, кг/м ³	Расход, т/сутки	Расход, т/год	Затраты, тыс. руб./год
Вариант 1				
Аква-аурат 18	0,147	3,5	1260	6300
Праестол 851	0,002	0,048	11,5	2721,6
Каустическая сода	0,65	4,0	1440	2880
			Итого	11901,6
Вариант 2				
Праестол 853	0,002	0,048	17,28	2721,6
Праестол 2540	0,0015	0,036	12,96	1632,9
			Итого	4354,5
Вариант 3				
ВПК 402	0,016	0,384	138,24	1658,9
Праестол 2540	0,00375	0,09	32,4	4082,4
			Итого	5741,3

Массовое внедрение флокулянтов на всех стадиях технологического процесса очистки сточных вод позволит повысить эффективность, надежность и стабильность работы очистных сооружений при снижении их габаритных характеристик и минимизации капитальных и эксплуатационных затрат.

Список использованной литературы

1. Бабенков Е.Д. Очистка воды коагулянтами. - М.: Наука, 1977.- 355 с.
2. Запольский А.К., Баран А.А. Коагулянты и флокулянты в процессах очистки воды. - Ленинград: Химия, 1987.- 202 с.
3. Гандурина Л.В. Современные способы повышения качества питьевой воды // Инженерное обеспечение объектов строительства: Обзорная информация. / ВНИИТПИ.- М., 2003. -Вып.4. - 59 с.
4. Гандурина Л.В., Буцева Л.Н. Водорастворимые полимеры, их свойства и области применения // Общеотраслевые вопросы развития химической промышленности: Обзорная информация / НИИТЭХИМПИ.- М., 1980. - Вып.12 (182).- 62 с.
5. Вейцер Ю.И., Минц Д.М. Высокомолекулярные флокулянты в процессах очистки природных и сточных вод. - М.: Стройиздат, 1984. - 201 с.
6. Максименко Ю.Л., Гандурина Л.В. Современное состояние и перспективы развития научно-исследовательских и опытно-конструкторских работ по созданию, производству и применению химических реагентов для очистки природных и сточных вод и обработки осадка // Проблемы окружающей среды и природных ресурсов: Научно-технический бюллетень /ВИНИТИ. - М., 1980.- №4 (7). - 38 с.
7. Гандурина Л.В. Органические флокулянты в технологии очистки природных и промышленных сточных вод и обработки осадка // Инженерное обеспечение объектов строительства: Обзорная информация / ВНИИТПИ.- М., 2000. - Вып. 2. - 59 с.
8. Воюцкий С.С. Курс коллоидной химии.- М.: Химия, 1976.- 511с.
9. La Mer V.K. Coagulation symposium introduction// Journal of Colloid Science, 1964. - 19. - №4.
10. Walter H-J, Winkler F. Wasserbehandlung durch flockungsprozesse. - Berlin, 1981.
11. Ives K.J. The Scientific Basis of Flocculation. - The Netherlands: Sijthoff & Noordhoff, 1978.
12. Баран А.А. Полимерсодержащие дисперсные системы. - Киев: Наук Думка, 1986. - 201 с.
13. Мягченков В.А., Баран А.А., Бектуров Е.А., Булидорова Г.В. Полиакриламидные флокулянты. - Казань, 1998. - 247 с.
14. Мягченков В.А., Френкель С.Я. Композиционная неоднородность сополимеров. - Ленинград: Химия, 1988. - 288 с.
15. Небера В.П. Флокуляция минеральных суспензий. - М.: Недра, 1983. - 288 с.
16. Гончарук В.В., Дешко И.И., Герасименко Н.Г., Баран А.А., Соломенцева И.М., Сотскова Т.З., Ярошевская Н.В. Коагуляция, флокуляция, флотация и фильтрование в технологии водоподготовки //Химия и технология воды. - 1998. - 20. - №1.- С.19.
17. Гончарук В.В., Соломенцева И.М. Коллоидно-химические основы совместного использования коагулянтов и флокулянтов в процессах водоподготовки // Вода: экология и технология: Тезисы / IU Международный конгресс. - М., 2000. - С. 326.
18. Берлин Ад. А., Кисленко В.Н., Молдованов М.А., Берлин Ар. А. Эмпирическая математическая модель кинетики флокуляции суспензий // Химия и технология воды. - 1992. - 14. - №4. - С. 243.
19. Михайлов В.А., Бутко А.В., Лысов В.А., Моктар А.А. Самоследов О.А., Ивлев В.С., Борилько В.А. Применение флокулянта ВПК 402 на водопроводе г. Ростов на Дону. ВСТ // Водоснабжение и санитарная техника. -1997. - №7. - С. 15.
20. Драгинский В.Л., Алексеева Л.П. Повышение эффективности реагентной обработки воды на водопроводных станциях. ВСТ// Водоснабжение и санитарная техника. - 2000. -№5. - С. 11.
21. Алексеева Л.П., Драгинский В.Л. Подготовка питьевой воды для городов и поселков республики Саха. ВСТ// Водоснабжение и санитарная техника. - 1995. - №6. - С. 15.
22. Ярошевская Н.В., Муравьев В.Р., Сотскова Т.З. Влияние флокулянтов LT27 и 573С на качество очистки воды при контактной коагуляции // Химия и технология воды. - 1997, - 19. - №3. - С. 308.
23. Благова О.Е., Столярова Е.А. Использование современных коагулянтов и флокулянтов в практике водоподготовки на московских водопроводных станциях // Вода: экология и технология: Тезисы / U Международный конгресс. - М., 2002. - С. 474.
24. Бруницина Л.А., Пьянков А.А., Богомазов О.А., Лобанов Ф.И., Хартан Ханс-Георг. Опыт применения полиэлектролитов «Праестол» для повышения качества питьевой воды и обезвоживания осадков // Вода и экология. - 2000. - №1. - С. 40.
25. Гумен С.Г., Дариенко И.Н., Евельсон Е.А., Русанова П.П. Применение современных химических реагентов для обработки маломутных цветных вод. ВСТ// Водоснабжение и санитарная техника. - 2001. - №3. - С. 12.
26. Герасимов Г.Н. Процессы коагуляции-флокуляции при обработке поверхностных вод. ВСТ// Водоснабжение и санитарная техника. - 2001. - №3. - С. 26.
27. Алексеева Л.П., Драгинский В.Л., Моисеев А.В. Механическое смешение реагентов с обрабатываемой водой. ВСТ// Водоснабжение и санитарная техника. - 2001. - №3. - С. 16.
28. Станков С.К., Низковских В.М., Багаев Ю.Г. Совершенствование организации наладочных работ. ВСТ// Водоснабжение и санитарная техника. - 1999. - №6. - С. 8.
29. Драгинский В.Л., Алексеева Л.П., Гетманцев С.В. Коагуляция в технологии очистки природных вод. - М., 2005. - 576 с.
30. Кузнецов О.Ю., Данилина Н.И. Очистка и обеззараживание воды бактерицидным полиэлектролитом. ВСТ// Водоснабжение и санитарная техника. - 2000. - №10. - С. 8.

31. Гетманцев С.В. Состояние производства и импорта алюмосодержащих коагулянтов в России. ВСТ// Водоснабжение и санитарная техника. - 2003. - №2. - С. 5.
32. Гандурина Л.В. Флокуляционные технологии очистки сточных вод от нефтепродуктов// Инженерное обеспечение объектов строительства. Обзорная информация. / ВНИИИТПИ. - М., 2004. - Вып. 4. - 49 с.
33. Яковлев С.В., Карелин Я.А., Ласков Ю.М., Воронов Ю.В. Очистка производственных сточных вод. - М.: Стройиздат, 1979. - 627 с.
34. Швецов В.Н., Морозова К.М., Мясников И.Н., Белевцев А.Н., Двинский Е.В. Классификатор технологий очистки сточных вод // Вода: экология и технология: Тезисы / VI Международный конгресс. - М., 2004. - С. 644.
35. Kerdachi D.A. The increasing use of polymeric flocculants in water treatment // Chemsa. - 1987. - 5. - С. 127.
36. Луценко Г.Н., Цветкова А.И., Свердлов И. Ш.. Физико-химический очистка городских сточных вод. - М.: Стройиздат, 1984. - 88 с.
37. Холодный В.А., Пантелят Г.С., Ерохин А.В. Глубокая очистка сточных вод основных металлургических производств от взвешенных веществ и масел// Процессы и сооружения для разделения взвесей при очистке природных и сточных вод: Материалы семинара /МДНТП им. Дзержинского. - М., 1980. - С. 112.
38. Гандурина Л.В., Воробьева Н.Я., Васильева Е.Б., Семенова Г.М. Технологическая схема очистки сточных вод лакокрасочных заводов // Научные исследования в области физико-химической очистки промышленных сточных вод: Труды / Институт ВОДГЕО. - М., 1989. - С. 26.
39. Герасимов Г.Н., Ризо Е.Г. Очистка и повторное использование сточных вод в производстве изделий из электротехнического фарфора. // Процессы и сооружения для разделения взвесей при очистке природных и сточных вод: Материалы семинара / МДНТП им. Дзержинского. - М, 1980. - С. 152.
40. Гандурина Л.В., Буцева Л.Н., Штондина В.С., Бессмертнов Г.В., Гаврилов А.И. Физико-химическая очистка сточных вод фарфорового завода. ВСТ// Водоснабжение и санитарная техника. - 1997. - №12. - С. 10.
41. Бабанов Б.В., Сергеев А.П., Гетманцев С.В., Рохманова О.А. Опыт очистки сточных вод на Клинском мясокомбинате. ВСТ// Водоснабжение и санитарная техника. - 2003. - №2. - С. 36.
42. Кротов А.П., Грязев В.Ю., Дубровская Т.В. Комарова Л.Ф., Сартаков О.Ю. Интенсификация очистки сточных вод г. Барнаула реагентными методами // Вода: экология и технология: Тезисы / IV Международный конгресс. - М., 2000. - С. 528.
43. Мясников И.Н., Потанина В.А., Демин Н.И., Леонов Ю.М., Попов В.А. Очистка нефтесодержащих сточных вод с применением реагентов. ВСТ// Водоснабжение и санитарная техника. - 1999. - №1. - С. 8.
44. Авдеева Э.И., Каримов А.М., Гройсман Е.Б., Балужева И.В., Цыкина Н.М. Совершенствование технологии обработки обезжиренных сточных вод фабрик первичной обработки шерсти // Вода: экология и технология: Тезисы / VI Международный конгресс. - М., 2004. - С. 738.
45. Харитонов В.П. Развитие производства химических реагентов для очистки воды на ОАО «Сорбент» // Вода: экология и технология: Тезисы / III Международный конгресс. - М., 1998. - С. 331.
46. Заявка 2322128 Великобритания, C02F1/56. Part polymeric-part inorganic coagulant. - Заявл. 18.02.97; Оpubл. 19.08.98.
47. Шпильман Т.М. Осветление шахтных вод Карагандинского бассейна с помощью флокулянта Боцефлок А-31 // Мелиорация и водное хозяйство. Серия 4. Комплексное использование и охрана водных ресурсов: Экспресс-информация. - М., 1987. - Вып. 4. - С. 5.
48. Верховых Н.А., Зайнутдинов С.А., Лурье Ю.Ю., Чумаков Ф.П. Применение синтетических высокомолекулярных полиэлектролитов для очистки некоторых видов промышленных сточных вод// Очистка промышленных сточных вод: Труды института ВОДГЕО. - М., 1975. - С. 70.
49. Гринев Д.И. Применение флокулянтов для обработки окалинмаслосодержащих стоков и осадков // Вода: экология и технология: Тезисы / UI Международный конгресс. - М., 2004. - С. 715.
50. Пилипенко П.В., Одэгаард Х. Удаление взвешенных веществ и образование осадка при коагуляции бытовых сточных вод катионными полиэлектролитами // Вода: экология и технология: Тезисы / U Международный конгресс. - М., 2002. - С. 502.
51. Пат. 4676913 США, МКИ С 02F1/56. Coal liquor clarification with water-soluble, high molecular weight polymers having low concentration of cationic moieties / J.P.Easterly, W.C. Jr. Foshee, J.C.Lamphere. - Заявл. 06.02.86 №826939; Оpubл. 30.06.87.
52. Галеев Р.Г., Гимаев Р.Н., Иоакимис Э.Г., Усманова Г.И. Галеев Р.Р. Использование катионных полиэлектролитов при флотационной очистке сточных вод нефтеперерабатывающих заводов // Геоэкология в Урало-Каспийском регионе: Тезисы. /Междунар. науч.-практ. конф. - Уфа, 1996. - С. 65.
53. Гандурина Л.В., Буцева Л.Н., Штондина В.С. Физико-химическая очистка нефтесодержащих сточных вод // Нефтепереработка и нефтехимия. - 1996. - №2. - С. 27.
54. Гандурина Л.В., Буцева Л.Н., Штондина В.С., Меншутин Ю.А., Фомичева Е.В., Воронов В.И. Интенсификация очистки промышленно-ливневых вод на Угрешских очистных сооружениях. ВСТ // Водоснабжение и санитарная техника. - 2004. - №5. - С. 17.
55. Well Y.J. Chemical treatment of paper mill effluents to reduce dissolved organics // Pap. Ja Puu. - 1987. - 69. - 8. - С. 541.
56. Барабанов В.П., Трегьякова А.Я., Сагирова Н.С. Эффективность действия катионных полиэлектролитов при флокуляции дисперсий полимеров, стабилизированных ПАВ // Водорастворимые полимеры и их применение: Тезисы / 4-ая Всесоюзная конф. - Иркутск, 1991. - С. 196

57. Пат. 2107038 РФ, МКИ С 02 F 1/56. Способ очистки сточных вод от поверхностно-активных веществ / Г.А. Шолохова, Л.С. Губеева, В.С. Ненахов (РФ). - Заявл. 23.07.96; Опубли. 20.03.98, Бюл. №8.
58. Зайцев В.С., Изумрудов В.А. Использование водорастворимых поликатионов невысокой степени полимеризации для выделения и концентрирования белковых веществ // Свойства и применение водорастворимых полимеров: Тезисы /2-ая Всесоюзная научно-техн. конференция. - Ярославль, 1991. - С. 160.
59. Baraniak B. Flokulanty i ich zastosowanie do agregacji biatec // Przem.spoz. - 1987. - 41. - №7. - С. 177.
60. Стерина Р.М. Применение катионных полиэлектролитов для очистки питьевой воды: Автореферат диссерт. канд. техн. наук. М., 1971. - 47 с.
61. Мизандронцев М.И., Титова И.А., Ролич И.Б., Байбородина Е.И. Исследование взаимодействия щелочного лигнина с поликатионами // Водорастворимые полимеры и их применение: Тезисы / 4-ая Всесоюзная конф. - Иркутск, 1991. - С. 217.
62. Григорьев А.Б., Трунова Н.А. Технология очистки и опыт эксплуатации очистных сооружений на предприятиях текстильной промышленности // Очистка природных и сточных вод: Тезисы / Всесоюзное научно-техн. совещание. - М., 1989. - С. 80.
63. Тевлина А.С., Симанова С.А., Бурмистрова Н.М., Скрипченко Н.И., Шогенова А.А., Ан И.В. Исследование процесса извлечения металлов платиновой группы азотсодержащими водорастворимыми полиэлектролитами. //Свойства и применение водорастворимых полимеров: Тезисы / 2-ая Всесоюзная научно-техн. конференция. - Ярославль, 1991. - С. 169.
64. МУ 2.1.4.783-99. Гигиеническая оценка материалов, реагентов, оборудования, технологий, используемых в системах водоснабжения. - М., 1999. - С. 47.
65. Малликополу Г., Цумеркас Ф., Ксенос Д. Использование измерения числа частиц в качестве индикатора эффективности завода по обработке воды // Вода: экология и технология: Тезисы / U Международный конгресс. - М., 2002. - С. 615.
66. Jackson P.J., Tomlinson E.J., Automatic coagulation control – evaluation of strategies and techniques // Water Supply. - 1986. - 4. - №4. - С. 55.
67. Bernhardt H., Schell H., Lusse. Criteria for the control of flocculation and filtration processes in the water treatment of reservoir water // Water Supply. - 1986. - 4. - №4. - С. 99.
68. Zacek L. Zjennoduseny matematicky model koagulacich procesu probihajicich priupavevody, Vyskumny ustav Vodohospodarsky Prace a Studie, Neft 1837. - Praga, 1975.
69. Чудновский С.М., Алекберова В.В. Электрокинетический способ определения оптимальной дозы коагулянта при очистке городских сточных вод //Наука и техника в гор. хозяйстве. - Киев, 1976. - Вып. 32. - С. 78.
70. Letterman R.D. Tanner R.D. Zeta-potential control direct filtration coagulation // Water and Sewage Works. - 1974. - 121.- №8. - P. 62.
71. Кудряшов Н.М., Муллер В.М., Ванаев С.Ф. Изучение коагулирующего действия катионоактивных веществ и их влияние на электрокинетический потенциал красного гидрозоля золота // Коллоидный журнал. - 1978. - №3. - С. 463.
72. Grrosmán A. Ksiezzyk-Sikora A. Proby ustalenia zaleznosci miedzy zmianami potencjalu elektrokinetycznego osadu organicznego a efekty wnoscia dzialania polielektrolitow wspomagajacich process // Arch. Ochr. Srodov. - 1978. - №3-4. - С. 67.
73. Welsh F.W., Zall R.R. Using zeta potential to optimize coagulating aid doses used to treat food processing wastes //Proc. Biochem. - 1981. - 16. - №4. - P. 31.
74. Линевиц С.Н., Игнатенко С.Н., Громова Л.К. ζ –метрический способ определения оптимальной дозы коагулянта при контактном осветлении серосодержащих вод. // Известия ВУЗ. Строительство и архитектура. - 1986. - №10. - С. 101.
75. Понятов С.В., Мананников В.Н., Ольговская Н.Н. Автоматизация дозирования химических реагентов на водоочистных сооружениях №2 города Нижневартовска // Вода: экология и технология: Тезисы / U Международный конгресс. - М., 2002. - С. 737.
76. Епифанцев Б.Н., Толмачева Н.А. Эффективность контура управления дозой флокулянта на станциях водоподготовки. ВСТ// Водоснабжение и санитарная техника. - 2002. - №2. - С. 21.
77. Бобровник В.М., А.Г. Попов Оценка эффективности применения флокулянтов при очистке сточных вод // Химия и технология топлив и масел. - 1982. - №9. - С. 36.
78. Салов В.Н., Сусяева М.Ю. Экономические и технологические аспекты синтеза полимерных флокулянтов и инновационные технологии полимеризации // Вода: экология и технология: Тезисы / IU Международный конгресс. - М., 2000. - С. 416.
79. Бутова С.А., Гнатюк П.П., Кротов А.П., Малий В.А., Маслов А.П. Флокулянты. Свойства. Получение. Применение: Справочное пособие - М.: Стройиздат, 1997. - 160 с.
80. МУ 2.1.4.1060-01. Санитарно-эпидемиологический надзор за использованием синтетических полиэлектролитов в практике питьевого водоснабжения: Методические указания. - М, 2001. - 58 с.
81. Флокулянты Феннопол: Рекламная информация, «Кемира».
82. Производственные возможности фирмы Sanyo chemical industries в области катионоактивных флокулянтов: Технический бюллетень, 1982.
83. Зетаг и Магнафлок. Высокоэффективные синтетические флокулянты для обработки коммунальных и промышленных сточных вод и шламов: Рекламная информация фирмы «Сиб». -
84. Обоснование организации промышленного производства порошкообразных сополимеров акриламида на совместном Российско-

- германском предприятии ЗАО «Компания «Москва – Штокхаузен – Пермь»: Информационный бюллетень, 1996.
85. Реагенты для питьевой воды: Рекламная информация фирмы SNI FLOERGER.
 86. Сайтек индастриз: Рекламная информация фирмы Сутес.
 87. Коагулянты и флокулянты: анализ и оценка современного технологического уровня производства: Аналитический обзор /Черкасский НИИТЭХИМ. - Черкассы, 2001. - 37 с.
 88. Васильев Б.В., Малышев А.В., Гумен С.Г., Большенников Я.А., Цветков В.И. Установка по производству и использованию флокулянта «Перколь» в процессе обезвоживания осадков сточных вод центральной станции аэрации С.-Петербурга // Вода: экология и технология: Тезисы / III Международный конгресс. - М., 1998. - С. 380.
 89. Сан ПиН 2.1.4.1074-01. Питьевая вода. Гигиенические требования к качеству централизованных систем питьевого водоснабжения. Контроль качества воды. - М.: Госком-санэпиднадзор России, 2001. - 111 с.
 90. Перечень предельнодопустимых концентрации и ориентировочных безопасных уровней воздействия вредных веществ для воды рыбохозяйственных водоемов. - М.: Мединор, 1995. - 303 с.
 91. Энциклопедия полимеров, М: Советская энциклопедия, 1972.
 92. Шульгина Э.С. Разбавленные и концентрированные растворы полимеров - Ленинград: Ленинградский технологический институт им. Ленсоветов, 1976. - 41 с.
 93. Гандурина Л.В. Синтез, свойства и применение полиалкилвинилпиридинийгалогенидов: Дис. канд. хим. наук. М., 1974. - 190 с.
 94. Gregor H.P., Gold D.H. Viscosity and electrical conductivity of salts of Poly-N-vinylmethylimidazolium Hydroxide // J. Phys. Chem. - 1957. - 61. - P. 1347.
 95. Моравец Г. Макромолекулы в растворе. - М.: Мир, 1967. - 315 с.
 96. Белкин И.М. Виноградов Г.В., Леонов А.И. Ротационные приборы измерения вязкости и физико-химических характеристик материалов. М., 1968.
 97. Fuoss R.M. // J. Polymer Sci. - 1948. - №3. - С. 603.
 98. Технические указания по применению полиакриламида (ПАА) для очистки питьевых вод на городских водопроводах. - М.: ОНТИ АКХ РСФСР, 1982. - 47 с.
 99. Харламов А.М., Федотов Н.А., Ушаков А.В. Об электропроводности водных растворов некоторых полиэлектролитов на основе сульфостирола // Электрохимия. - 1972. - 37. - №4, - С. 637.
 100. Гандурина Л.В., Буцева Л.Н., Селезнева Л.В. Дзета-потенциал в оптимизации флокуляции промышленных сточных вод // Химия и технология воды. - 1986. - 8. - №1. - С. 24-27.
 101. Лобачев В.В., Кривов М.Н. Приборы для измерения электрокинетических параметров. ВСТ// Водоснабжение и санитарная техника. - 1979. - №4. - С. 21.
 102. Танчук Ю.В., Поп Г.С. Поверхностная активность и мицеллообразование поверхностно-активных полимеров // Коллоидный журнал. - 1978. - 40. - №6. - С. 1209.
 103. Бойко В.П. Поверхностное натяжение водных растворов сополимера стирола и малеиновой кислоты на границе с воздухом // Коллоидный журнал. - 1976. - 38. - №3. - С. 539.
 104. Практикум по коллоидной химии. Под ред. Ю.Г.Фролова. - М., 1974. - 109 с.
 105. Фролов Ю.Г. Курс коллоидной химии. - М.: Химия, 1982. - 400 с.
 106. Перевалов В.Г., Алексеева В.А. Очистка сточных вод нефтепромыслов, М.: Наука, 1969. - 210 с.
 107. Химическая энциклопедия, М.: Сов. энциклопедия, 1990. - т. 2. - С. 152, 412.
 108. Black A.P., Vilaret M.R. Stability of colloidal dispersions // J.AWWA. - 1969. - 61. - №4. - P. 31.
 109. Gregory J. Fundamental of Flocculation // Critical Reviews in Environmental Control. - 1989. - 19. - №3. - P. 185.
 110. Gregory J. Polymer adsorption and flocculation in sheared suspensions // Colloid and Surface: Spec. Issue, 1988. - №31. - P. 231.
 111. Проскураков В.А., Шмидт Л.И. Очистка сточных вод в химической промышленности. - Л.: Химия, 1977. - 463 с.
 112. Пушкарев В.В., Трофимов Д.И. Физико-химические особенности очистки сточных вод от ПАВ. - М.: Химия, 1975. - 144 с.
 113. Справочник проектировщика. Канализация населенных мест и промышленных предприятий. - М.: Стройиздат, 1981.
 114. Кульский Л.А., Строкач П.П. Технология очистки природных вод. - Киев: Высшая школа, 1986. - 352 с.
 115. Бобков В.Н., Болотова В.Ф., Буцева Л.Н., Гандурина Л.В. Катионные флокулянты для очистки сточных вод. ВСТ// Водоснабжение и санитарная техника. - 1987. - №3. - С. 28-29.
 116. Завьялов В.Е. Центробежное осветление промышленных стоков, содержащих нерастворимые загрязнения минерального происхождения // Процессы и сооружения для разделения взвесей при очистке природных и сточных вод: Материалы семинара / МДНТП им. Дзержинского. - М., 1980. - С. 75.
 117. Монгайт И.Л., Текиниди К.Д., Николадзе Г.И. Очистка шахтных вод. - М.: Недра, 1976. - 172 с.
 118. Буцева Л.Н., Гандурина Л.В., Адуха В.И., Торгонин А.Я., Коваленко В.И. Совершенствование технологии очистки сточных и оборотных вод картонного производства // Очистка природных и сточных вод: Тезисы / Всесоюзное научно-техн. сов. - М., 1989. - С. 79.
 119. Романова Г.А., Передня А.Е., Шебеченко В.Ф., Усова Н.С. Опыт использования осветлителей со взвешенным слоем осадка для очистки волоконсодержащих сточных вод ЦБП // Совершенствование систем

- водопользования и методов обезвреживания промышленных выбросов предприятий ЦБП: Сб. научных трудов. - Л., 1982. - С. 31.
120. Гандурина Л.В., Буцева Л.Н., Елохина Е.А., Аверичев В.А. Флокуляционная очистка сточных вод картонно-рубероидного завода ВСТ// Водоснабжение и санитарная техника. - 1990. - №7. - С. 23.
 121. Стахов Е.А. Очистка нефтесодержащих сточных вод предприятия хранения и транспортировки нефтепродуктов. - Л.: Недра, 1983.
 122. Временные рекомендации по проектированию сооружений для очистки поверхностного стока с территорий промышленных предприятий и расчету условий выпуска его в водные объекты. - М, 1983. - 46 с.
 123. Журба М.Г., Говорова Ж.М., Говоров О.Б., Ишханян.К.Р., Левиков В.В., Черников Г.А., Трубаев А.Г., Чечулин А.П., Курдюкова Л.Р., Броновицкий О.В., Горюнова Н.И. Разработка и внедрение водоочистных комплексов поверхностного стока. ВСТ // Водоснабжение и санитарная техника. - 2003. - №3. - С. 25.
 124. Галкин Ю.А. Эмульсионно-суспензионные микрогетерогенные системы и их классификация // Химия и технология воды. - 1989. - 11.- №11. - С. 1048.
 125. Богданова Л.В. Качественная оценка органических загрязнений общего стока машиностроительных заводов // Очистка промышленных сточных вод: Труды / Институт ВОДГЕО. - М., 1975. - Вып. 50. - С. 24.
 126. Буцева Л.Н., Гандурина Л.В., Керин А.С., Штондина В.С., Черняк В.Д., Юдин В.Г. Очистка сточных вод и обезвоживание осадка обойного фабрик. ВСТ// Водоснабжение и санитарная техника. - 1998. - №8. - С. 27.
 127. Надысев В.С. Очистка сточных вод предприятий масло-жировой промышленности. - М.: Пищевая промышленность, 1976. - 183 с.
 128. Кихтева В.И., Кобзарь Т.И., Киряева З.И. Очистка отработанных моющих растворов, содержащих компоненты препаратов «Лабомид» и «МС»// Научные исследования в области физико-химической очистки промышленных сточных вод: Труды / Институт ВОДГЕО. - М., 1989. - С. 20.
 129. Генкин В.Е., Кавюк В.А., Вихров А.В., Лубоцкая Т.А., Решетова Л.И. Очистка сточных вод производства акриловых дисперсий на опытной установке // Физико-химическая очистка и методы анализа промышленных сточных вод: Труды / Институт ВОДГЕО. - М., 1988. - С. 33.
 130. Буцева Л.Н., Гандурина Л.В. Очистка буровых сточных вод с применением коагулянтов и флокулянтов // Нефтяное хозяйство. - 1984. - №1. - С. 47.
 131. Гандурина Л.В., Буцева Л.Н., Штондина В.С., Фомичева Е.В. Коагулянты для очистки краскосодержащих сточных вод окрасочных производств. ВСТ// Водоснабжение и санитарная техника. - 2001.- №4. - С. 33.
 132. Гандурина Л.В., Фомичева Е.В. Интенсификация физико-механической очистки сточных вод. ВСТ// Водоснабжение и санитарная техника. - 1994. - №4.- С. 14-15.
 133. Липатов Ю.С., Сергеева Л.М. Адсорбция полимеров. - Киев: Наукова Думка, 1972. - 195 с.
 134. Коршунова М. Л. Химико-аналитическое исследование и применение водорастворимых флокулянтов на основе N,N-диаллиламмонийхлорида: Автореферат дис. канд. техн. наук. М., 1983. - 49 с.
 135. Баран А.А., Тусунбаев И.К., Соломенцева И.М. и др. Изучение флокуляции гидрофобных золь водорастворимыми полимерами методом проточной ультрафильтрации // Коллоидный журнал. - 1980. - 42. - №1. - С. 11.
 136. Кисленко В.Н., Берлин Ад. А., Молдованов М.А., Коливошко С.Н. Простейшая кинетическая модель процесса флокуляции // Химия и технология воды. - 1991. - 13. - №6. - С. 486.
 137. Sakohara S., Unno H., Akehata T. Turbidity removal from clay suspensions by use of organic polymeric flocculants.//J. Chem.Eng. Jap. - 1985. - 18. - №4.- P. 331.
 138. Camp T. R. Flocculation and flocculation basins // Proc. Amer. Soc. Civil Eng.- 1953. - 79. - №283.
 139. Эпоян С.М. Оценка прочности хлопьев, образующихся при флокуляционном перемешивании. ВСТ // Водоснабжение и санитарная техника. - 1997. - №4. - С. 24.
 140. Glasgow L.A. Effects of the physiochemical environment on floc properties// Chem. Engineering Progress. - 1989. - №8 - P. 51.
 141. Клячко В.А., Апельцин И.Э. Очистка природных вод. - М., 1971. - С. 101.
 142. Гандурина Л.В., Буцева.Л.Н. Применение бентонитовых глин для очистки сточных вод, содержащих гексахлорофен // Текстильная промышленность. - 1988. - №10. - С. 50-52.
 143. Головенков Ю.Н., Артемьева Н.А., Мартыросов Г.А., Артемьев С.Н., Зиненко В.Н. Очистка сточных вод камнеобрабатывающих предприятий // Вопросы физико-химической очистки промышленных сточных вод: Труды / Институт ВОДГЕО. - М., 1984. - С.10.
 144. Буцева Л.Н., Милованов Л.В. Физико-химическая очистка сточных вод производства пигментов // Технология физико-химической очистки промышленных сточных вод. Аналитический контроль - процессы очистки: Труды / Институт ВОДГЕО. - М., 1990. - С. 10.
 145. Воробьева Н.Я., Мейльман В.Б. Очистка сточных вод лакокрасочной промышленности // Процессы и сооружения для разделения взвесей при очистке природных и сточных вод: Материалы семинара / МДНТП им. Дзержинского. - М., 1980. - С. 44.
 146. Мельников Н.Б., Соеолов В.Г., Молвина Л.И. Критерии эффективности композиций на основе катионных полиэлектролитов при очистке сточных вод целлюлозно-бумажного производства // ЖПХ. - 2004. - 77. - №3. - С. 414.
 147. Буцева Л.Н., Гандурина Л.В. Очистка сточных вод нефтеперерабатывающих заводов катионными флокулянтами // Физико-

- химические методы в технологии очистки промышленных сточных вод: Труды / Институт ВОДГЕО. - М., 1987. - С. 30-32.
148. Буцева Л.Н., Гандурина Л.В., Устинов Б.М., Придаткин П.И. Флотационная очистка сточных вод с применением катионных флокулянтов // Химия и технология топлив и масел. - 1986. - №6. - С. 36-38.
149. Буцева Л.Н., Гандурина Л.В. Очистка сточных вод нефтеперерабатывающих заводов катионными флокулянтами // Физико-химические методы в технологии очистки промышленных сточных вод: Труды института ВОДГЕО. - М., 1987. - С. 30-32.
150. Гандурина Л.В., Буцева Л.Н., Штондина В.С. Очистка поверхностных сточных вод органическими коагулянтами и флокулянтами. ВСТ // Водоснабжение и санитарная техника. - 2005. - №1. - С. 31-35.
151. Говорова Ж.М., Говоров О.Б., Гандурина Л.В., Буцева Л.Н. Очистка ливневого поверхностного стока на осветлительно-сорбционных фильтрах с применением катионных флокулянтов // Очистка сточных вод: Труды института ВОДГЕО. - М., 2004. Вып. 7. - С. 52.
152. Hunter R.J. Some effects of a dissolved salt on flocculant performance // *Filtr. and Separ.* - 1982. - 19. - №4. - С. 289.
153. Патент 2156741 РФ, МКИ C02 F 1/56. Коагулянт для очистки воды от лакокрасочных материалов/ Л.В. Гандурина, Л.Н. Буцева, В.С. Штондина (РФ). - №99127515; заявл. 22.12.99; опубл. 27.09.00, Бюл. №27
154. Isamu Kashiki, Akira Suzuki. Flocculation System as a Particulate Assemblage: a Necessary Condition for Flocculants to be Effective // *Ind. Eng. Chem. Fundam.* - 1986. - 25. - №3. - С. 444.
155. Francois R.J., Van Haute A.A. The Role of rapid mixing time on a flocculation Process // *Wat. Sci. and Tech.* - Amsterdam, 1985. - 17. - №6-7. - С. 1091.
156. Ives K.J., Bhole A.G. Study of Flowthrough coquette Flocculators. 1. Design for uniform and tapered flocculation // *Water Research.* - 1975. - 9. - №12. - С. 1085.
157. Ogedengbe Olusola. The performance-potential of polyelectrolytes and high velocity gradients in the treatment of wastewaters // *Effluent Water Treatment Journal.* - 1976. - 16. - №6. - С. 289.
158. Doll B. Particle Destabilization in Turbulent Pipe Flow // *Water Sci. Tech.* - 1989. - 21. - С. 435.
159. Ксенофонтов Б.С., Моисеев М.Н., Дулина Л.А. Оптимизация режима реагентной очистки жиросодержащих сточных вод // Вода: экология и технология: Тезисы / U I Международный конгресс. - М., 2004. - С. 675.
160. Найденко В.В., Кулакова А.П., Шеренков И.А. Оптимизация процессов очистки природных и сточных вод. - М.: Стройиздат, 1984. - 151 с.
161. Ахназарова С.Л., Кафаров В.В. Методы оптимизации эксперимента в химической технологии. - М.: Высшая школа, 1985. - 326 с.
162. Математические модели контроля загрязнения воды. Под редакцией Свирижева Ю.М. - М.: Мир, 1981. - 471 с.

163. Рубенштейн Ю.Б., Волков Л.А. Математические методы в обогащении полезных ископаемых. - М.: Недра, 1987. - 296 с.
164. Адлер Ю.П., Маркова Е.В., Грановский Ю.В. Планирование эксперимента при поиске оптимальных условий. - М.: Наука, 1976. - 279 с.
165. Справочник по типовым программам моделирования; Под ред. А.Г. Ивахненко - Киев: Техника, 1980.

Содержание

Предисловие	3
ГЛАВА 1. Состояние проблемы флокуляционной очистки сточных вод	5
1.1. Роль и место флокуляционного метода в технологии очистки сточных вод	5
1.2. Исследование и использование флокулянтов в процессах очистки воды	7
1.2.1. Закономерности флокуляции	7
1.2.2. Синтетические флокулянты в процессах очистки природных вод	10
1.2.3. Синтетические флокулянты в процессах очистки сточных вод	13
1.2.4. Контроль процесса флокуляционной очистки воды	18
1.3. Технологические и экономические проблемы флокуляционной очистки воды	20
ГЛАВА 2. Характеристики Синтетических флокулянтов и физико-химические свойства их водных растворов	22
2.1. Номенклатура и характеристики синтетических флокулянтов	23
2.1.1. Виды реагентов	23
2.1.2. Способы получения синтетических флокулянтов	25
2.1.3. Товарные характеристики синтетических флокулянтов	26
2.1.4. Низкомолекулярные флокулянты – полиэлектролиты	28
2.1.5. Высокомолекулярные флокулянты	31
2.2. Физико-химические свойства водных растворов флокулянтов	38
2.2.1. Вязкостные свойства растворов катионных флокулянтов	39
2.2.2. Электрохимические свойства водных растворов катионных флокулянтов	52
2.2.3. Поверхностные свойства водных растворов катионных флокулянтов	58
ГЛАВА 3. Характеристика сточных вод	61
3.1. Коллоидно-дисперсные характеристики сточных вод	61
3.2. Характеристика загрязняющих веществ [33, 34, 107, 113]	64
3.3. Классификация сточных вод	67
3.3.1. Характеристика сточных вод, содержащих твердые минеральные и органические загрязнения	69
3.3.2. Характеристики сточных вод, содержащих эмульгированные загрязнения	72
3.3.3. Характеристика сточных вод, содержащих растворенные ионогенные вещества	75

ГЛАВА 4. Механизм флокуляции дисперсных загрязнений сточных вод	79
4.1. Адсорбция полимеров из водных растворов	79
4.2. Механизм адсорбции катионных флокулянтов	84
4.3. Кинетика адсорбции	95
4.4. Адсорбция катионных флокулянтов полидисперсными эмульсиями	96
4.5. Механизм флокуляции дисперсий	100
4.6. Кинетика флокуляции	101
4.7. Кинетика осаждения сфлокулированных загрязнений	104
ГЛАВА 5. Флокулирующие свойства синтетических флокулянтов	111
5.1. Флокуляция суспензионных загрязнений сточных вод	112
5.1.1. Флокуляция каолиновых суспензий	112
5.1.2. Флокуляция бентонитовых суспензий	116
5.1.3. Флокуляционная очистка сточных вод фарфоровых и керамических производств	120
5.1.4. Флокуляционная очистка сточных вод камнеобрабатывающих предприятий	121
5.1.5. Флокуляция минеральных и органических взвешенных веществ	125
5.2. Флокуляция эмульгированных загрязнений	128
5.2.1. Флокуляционная очистка сточных вод нефтеперерабатывающих заводов	129
5.2.2. Флокуляционная очистка сточных вод нефтебаз	133
5.2.3. Флокуляционная очистка поверхностных сточных вод	134
5.3. Флокуляционная очистка сточных вод, содержащих растворенные ионогенные загрязнения	139
5.4. Технологические параметры флокуляционной очистки сточных вод	143
ГЛАВА 6. Методология Оптимизации флокуляционной очистки сточных вод	152
6.1. Систематизация факторов, определяющих флокуляционный процесс	152
6.1.1. Значимые характеристики флокулянтов	154
6.1.2. Значимые характеристики сточных вод	157
6.1.3. Значимые технологические параметры флокуляционной очистки сточных вод	159
6.2. Классификация синтетических флокулянтов	160
6.3. Классификация сточных вод	165
6.4. Методология и алгоритм оптимизации флокуляционной технологии	165
6.4.1. Алгоритм выбора флокулянтов для очистки сточных вод и технологии их применения	166
6.4.2. Оптимизация дозы флокулянта	168

6.4.3. Оптимизация технологических параметров флокуляционной очистки сточных вод	169
ГЛАВА 7. Промышленный опыт применения флокулянтов для очистки сточных вод	171
7.1. Технологические показатели эффективности применения флокулянтов	171
7.2. Экономические показатели эффективности применения флокулянтов	179
Список использованной литературы	182

Л. В. ГАНДУРИНА

ОЧИСТКА СТОЧНЫХ ВОД С ПРИМЕНЕНИЕМ СИНТЕТИЧЕСКИХ ФЛОКУЛЯНТОВ

Компьютерная верстка Кудрявцев А. В.

Подписано в печать 10.11.2007 (с готовых ps-файлов)
Формат 60x88 1/16 Усл. печ. л. 14
Тираж 500 экз.

Издательство ЗАО «ДАР/ВОДГЕО»,
119992, Москва, Комсомольский пр., 42 стр. 2

Отпечатано в ООО «Желтый Кайман»