

УДК 541.64:678.745 (088.8)

**В. Ф. Куренков, Х.-Г. Хартан, Ф. И. Лобанов**

## **ИНТЕНСИФИКАЦИЯ ВОДООЧИСТКИ ПОЛИАКРИЛАМИДНЫМИ ФЛОКУЛЯНТАМИ**

*Ключевые слова: вода, очистка, флокулянт.*

*Рассмотрены общие закономерности очистки воды с помощью полиакриламида и его анионных и катионных производных в отсутствие и в присутствии минеральных коагулянтов. Показано влияние на очистку воды концентрации, молекулярной массы, природы, химического состава и конформации макромолекул флокулянта, концентрации и природы коагулянта, способа и времени дозировки флокулянта и коагулянта, а также качества исходной воды и условий водоподготовки.*

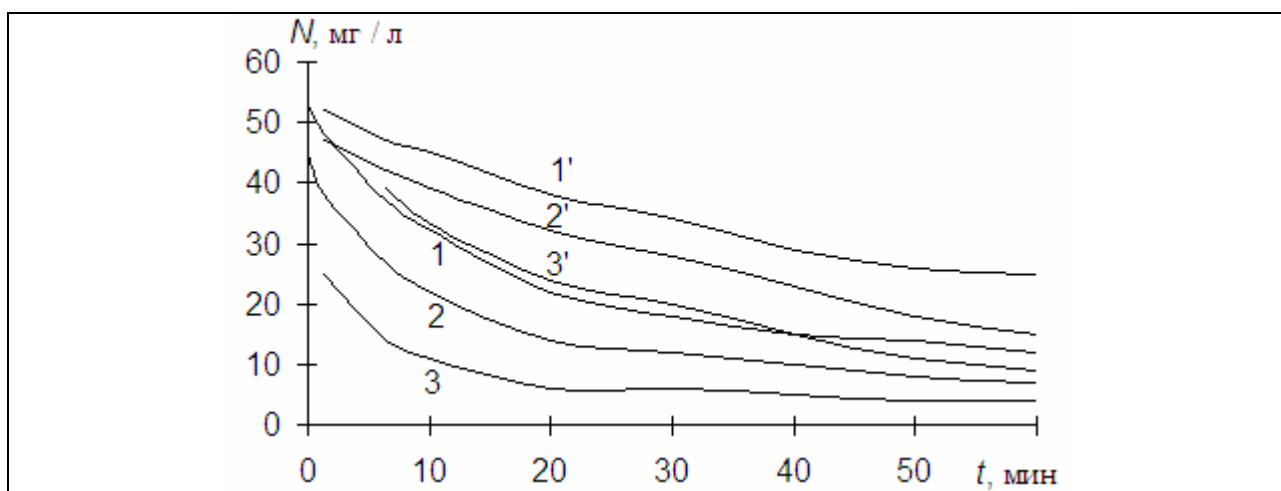
Очистка природных и сточных вод тесно связана с охраной окружающей среды и является актуальной проблемой современности. В последние десятилетия отмечено значительное повышение в водах открытых водоемов содержания тяжёлых металлов, нефтепродуктов, трудноокисляемых органических соединений, синтетических поверхностно-активных веществ, пестицидов и других загрязнений вследствие сброса промышленными и коммунальными предприятиями недостаточно очищенных сточных вод. Несмотря на большое число разработок, отраженных в литературе [1-4], проблему очистки природных и сточных вод нельзя считать решенной. Это вызывает необходимость совершенствования технологии очистки воды, которая существенно зависит от интенсификации реагентной и, в частности, флокуляционной её обработки. Для этих целей используются водорастворимые высокомолекулярные соединения, среди которых наиболее распространенными и универсальными являются полиакриламидные флокулянты [5-10]. В результате их применения достигается эффективность удаления тяжёлых металлов на 95%, соединений фосфора более 90%, взвешенных веществ более 80%, органических веществ более 75% [7]. Кроме того, флокуляционная очистка воды характеризуется низкими капитальными и эксплуатационными затратами по сравнению с другими методами водоочистки [1]. Вопросам флокуляции модельных и реальных дисперсных систем с использованием полиакриламидных флокулянтов посвящены монографии [2-4, 6, 9] и обзоры [10-14]. С учетом этой информации и наиболее значимых данных последних лет в настоящем обзоре приводятся основные закономерности очистки природных и сточных вод полиакриламидом (ПАА) и его анионными и катионными производными в отсутствие и в присутствии минеральных коагулянтов, а также рассмотрены наиболее эффективные способы интенсификации водоочистки.

### **Очистка природной воды коагулянтами и флокулянтами**

Природная вода является сложной коллоидной системой, содержащей органические и неорганические вещества, а также тонкодиспергированные компоненты. Кроме того, качество природных вод может меняться в зависимости от времени года, химического и дисперсионного состава. Поэтому при производственных испытаниях необходимо учитывать качество исходной воды и индивидуальные особенности водоочистных станций. Влияние этих факторов на водоочистку охарактеризовано в монографиях [1, 3, 4, 15], а влияние коагулянтов – в монографиях [16, 4] и поэтому эти вопросы в данном обзоре подробно не рассматривались. Одной из основных задач в технологии водообработки является

ся выбор оптимальных видов реагентов для конкретного водоисточника, определение условий их применения и необходимых доз. Для очистки природной воды от взвешенных и коллоидно-дисперсных веществ на отечественных водопроводных станциях до последнего времени применялись в основном коагулянт - сульфат алюминия (СА) и флокулянт – ПАА. С появлением новых реагентов стала оцениваться их эффективность в сравнении с СА и ПАА и проводятся испытания водоочистки в различных городах и регионах России. Отдельные сведения по реагентной обработке воды поверхностных источников с использованием коагулянтов и флокулянтов приведены в работах, опубликованных в последние годы [17-19].

Использованная технология очистки воды р. Дон на водопроводной станции г. Новочеркаска предусматривает применение бинарных реагентов - высокомолекулярного флокулянта Феннопола А-321 с коагулянтами - гидроксохлоридом алюминия (ГОХА) и СА [20]. Влияние коагулянтов на мутность очищенной воды при отстаивании показано на рис. 1. Видно, что в широком интервале концентраций ГОХА обеспечивает более полное осветление воды и его оптимальная доза меньше, чем СА. Добавки Феннопола (доза 0,15-0,2 мг/л) эффективно осветляли воду при температуре 2<sup>0</sup>С и снижали дозу коагулянта до 2-4 мг/л. Аэрирование воды на стадии её смешения с реагентами ускоряло процесс десорбции углекислоты, образующейся вследствие гидролиза коагулянта, и увеличивало завершённость гидролиза. Удаление углекислого газа из сферы реакции гидролиза способствовало образованию плотных хлопьев, быстрому их осаждению и осветлению воды.



**Рис. 1 - Зависимость мутности воды  $N$  от времени  $t$  при применении гидроксохлорида алюминия (1,2,3) и сульфата алюминия (1',2',3').**

**Доза (в пересчёте на  $Al_2O_3$ ) коагулянтов  $C_K$  (мг/л): 5 (1,1'); 15 (2,2'); 30 (3,3')**

Сопоставление действия СА ( $K_1$ ) и ГОХА ( $K_2$ ) в отсутствие и присутствии ПАА при очистке воды р. Волги на водопроводной станции КУП «Водоканал» г. Казани показано в работе [21]. Результаты испытаний, проведенных в летний период 1999 г., показаны в табл. 1. Табличные данные свидетельствуют об улучшении нормативных показателей очищенной воды при замене СА на ГОХА. Дополнительное введение после коагулянтов ПАА не эффективно сказывалось на водоочистке, поскольку исходная вода в июле 1999 г. не характеризовалась большой загрязнённостью.

На Рублевской водопроводной станции «Мосводоканала» (москворецкий источник) испытана пилотная установка компании «Дегремон» для очистки воды с применением бинарных реагентов - коагулянтов СА и оксихлорида алюминия (ОХА) с анионным флоку-

лянтот ASP 25 [сополимер акриламида (АА) с акрилатом натрия (Na-АК) с содержанием ионогенных звеньев  $\alpha=5$  мол%] [18]. Испытания проводились в 1997-1998 гг. в течение всех сезонных изменений качества исходной воды. СА оказался более эффективным в период теплой исходной воды, а в зимний период более эффективным являлся ОХА. Совместное использование коагулянтов и флокулянта эффективно снижало основные характеристики загрязненности воды после отстаивания: мутность - на 80–85%, цветность – на 50–60%, перманганатная окисляемость – на 40–50%, содержание железа – на 90%, аммония – до  $0,1 \text{ мг}\cdot\text{л}^{-1}$  и содержание фитопланктона - на 97–98% (даже в период бурного цветения воды).

**Таблица 1 - Влияние сульфата алюминия ( $K_1$ ) и гидроксохлорида алюминия ( $K_2$ ) в сочетании с ПАА на качество очищенной воды в различные дни испытаний [ $C_{Al} = 4 \text{ мг/л}$ ;  $C_{п}=0,15 \text{ мг/л}$ ]. Флокулянт вводили после коагулянта через 2 мин**

Цветность, град.	Мутность, мг / л	Концентрация, мг / л		
		Al	Fe	Mn
Исходная вода				
62 (46)*	2,5 (3,8)	0 (0)	0,9 (0,8)	0,16 (0,14)
Требования СанПиН				
20	1,5	0,5	0,3	0,2
Очищенная вода Коагулянт $K_2$				
20 (20)	0,3 (0,5)	0,2 (0,1)	0,2 (0,18)	0,06 (--)
15 (23)	0,1 (0,4)	0,1 (0,1)	0,15 (0,22)	0,08 (0,05)
17	0,2	0,2	0,2	0,07
20	0,3	0,2	0,2	0,05
Коагулянт $K_1$				
22 (18)	0,9 (0,2)	0,2 (0,1)	-- (0,15)	-- (0,05)
21 (20)	0,7 (0,2)	0,4 (0,2)	-- (0,3)	-- (0,04)
21	1,1	0,3	--	--
21	0,8	0,1	--	--
22	0,7	0,2	--	--
20	0,7	0,2	0,25	0,04

\* В скобках приведены данные для совместного применения коагулянтов с ПАА

Влияние интервала между моментом введения СА и анионного флокулянта Магнафлок LT27 на очистку воды рассмотрено в работе [22]. При малой дозе флокулянта (0,02 мг/л) и дозе коагулянта 5 мг/л интервал времени 30-120 с между дозировкой реагентов не влиял на цветность воды, а при большой дозе флокулянта (0,30 мг/л) и той же дозе коагулянта с увеличением интервала времени между дозировками реагентов цветность воды снижалась. Увеличение интервала до момента ввода флокулянта способствовало более полной сорбции гумусовых веществ частицами гидроксида алюминия и последующей сорбции флокулянта (табл. 2).

**Таблица 2 - Влияние интервала между моментами введения сульфата алюминия и Магнафлока LT27 на качество очистки воды (доза коагулянта 5,0 мг/л; температура воды 4<sup>0</sup>С)**

Доза флокулянта, мг / л	Интервал времени, с	Очищенная вода	
		Цветность, град	Мутность, мг / л
0	0	23,5	1,3
0,02	30	18,0	0,4
0,02	60	18,0	0,4
0,02	120	18,0	0,4
0,30	30	21,0	0,4
0,30	60	20,0	0,4
0,30	120	19,0	0,4

В настоящее время в г. Перми компанией ЗАО «Москва-Штокхаузен-Пермь» по немецкой технологии налажено производство высокоэффективных флокулянтов Праестолов, которые имеют высокую молекулярную массу (*M*), 100%-ное содержание основного вещества, а также широкий спектр марок неионного, анионного и катионного полимеров, адаптированных к различным видам суспензий и процессам их разделения. Рассмотрим результаты применения Праестолов в отсутствие и в сочетании с коагулянтами для обесцвечивания и очистки природной воды.

На основании модельных исследований на суспензии каолина [23,24] проведено сопоставление качества очистки природной воды различными флокулянтами в сочетании с СА [25]. В качестве флокулянтов применяли аммиачный ПАА производства Завода им. Я.М. Свердлова г. Дзержинск, неионный Праестол 2500 (ПАА), анионные Праестолы 2515 TR, 2530 TR и 2540 TR (сополимеры АА с Na-АК) производства компании ЗАО «Москва-Штокхаузен-Пермь». Характеристики флокулянтов приведены в табл. 3. Образцы частично гидролизованного ПАА (ГПАА) – В (Г), Е и гидролизованного Праестола (И) получали в производственных условиях на установке для растворения полимера щелочным гидролизом образцов Б, А и З соответственно. Щелочной гидролиз использовался для частичного замещения амидных групп ПАА на карбоксилатные и проводился в условиях, установленных на основании ранее выполненных исследований [26-28]. На рис. 2 показано влияние

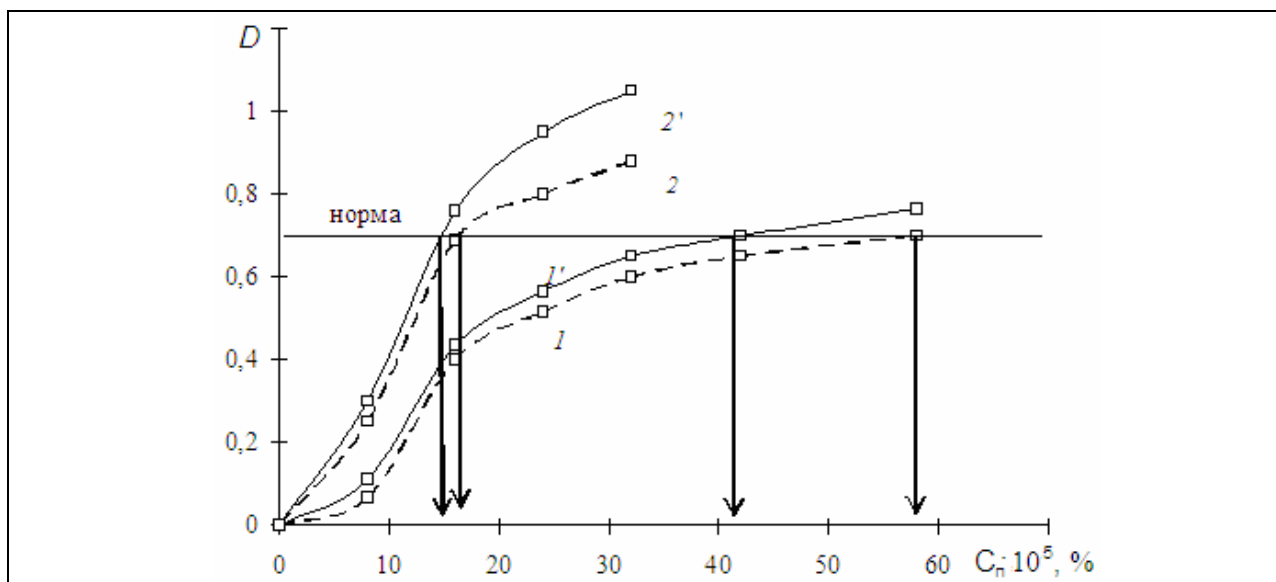
концентрации флокулянта ( $C_{\text{п}}$ ) на флокулирующий эффект ( $D$ ), который рассчитывали по формуле [29]

$$D = \frac{n_0 - n}{n},$$

где  $n_0$  и  $n$  - соответственно оптическая плотность воды (определена турбидиметрическим методом) в отсутствие и в присутствии флокулянта (и коагулянта).

**Таблица 3 - Характеристики флокулянтов**

Образец	Полимер	$[\eta]$ , см <sup>3</sup> /г	$M_{\eta} \cdot 10^{-6}$	Содержание в сополимере звеньев, мол %	
				акриламида	акрилата натрия
А	ПАА	900	4,2	100	0
Б	ПАА	580	2,3	100	0
В	ГПАА	580	1,3	89	11
Г	ГПАА	580	1,2	82	18
Е	ГПАА	900	2,2	82	18
Ж	Праестол 2500	1550	8,7	97	3
З	Праестол 2515 TR	1500	4,4	89	11
И	Праестол 2515 TR	1500	4,0	83	17
К	Праестол 2530 TR	1800	4,6	80	20
Л	Праестол 2540 TR	1600	4,4	72	28



**Рис. 2 - Зависимость флокулирующего эффекта  $D$  от концентрации полимеров  $C_{\text{п}}$ : 1 - ПАА (образец А); 1' - ГПАА (образец Е); 2 - Праестол (образец Ж); 2' - Праестол (образец И)**

Опыты, проведенные на одной партии природной воды (мутность 4,2 мг/л, цветность 48,5 градусов, щелочность 1,5 мг/л) при концентрации коагулянта  $C_K=6 \cdot 10^{-3} \%$  показали увеличение  $D$  с ростом  $C_{II}$  для всех флокулянтов. Это следствие увеличения концентрации макромолекулярных мостиков, образованных при адсорбции макромолекул на поверхности частиц дисперсной фазы, что формировало крупные агрегаты из частиц дисперсной фазы и макромолекул и снижало устойчивость системы. Сопоставление данных рис. 2 при  $C_{II}=\text{const}$ , свидетельствует о возрастании значений  $D$  при переходе от гомополимеров к сополимерам (кривые 1,2 и 1',2'). При одинаковом химическом составе макромолекул (табл. 3) образцы Праестола (кривые 2,2') характеризуются большими величинами  $D$  по сравнению с ПАА и ГПАА (кривые 1,1') вследствие более высоких значений  $M$  у Праестолов (табл. 3). Известно [30], что с увеличением  $M$  увеличиваются среднеквадратичные размеры макромолекулярных клубков в растворе  $(\bar{r}^2)^{1/2}$ . Это способствует охвату полимерными мостиками большего числа частиц дисперсной фазы, увеличивает размеры флокул и флокулирующий эффект. Из рис. 2 также следует, что отвечающий норме  $D = 0,7$  (определен при  $n=0,021$  и  $\lambda = 540$  нм или при  $n = 0,172$  и  $\lambda = 364$  нм, соответствующей мутности очищенной воды) достигается при меньших значениях  $C_{II}$  для Праестола по сравнению с ПАА и ГПАА [при одинаковом химическом составе образцов (табл. 3)]. Отмечено также увеличение значений  $D$  по мере роста  $C_K$  (при  $C_{II} = \text{const}$ ).

На образцах анионного Праестола с близкими значениями  $M$  (табл. 3) показано, что зависимость  $D = f(\alpha)$ , где  $\alpha$  - содержание звеньев Na-AK, является экстремальной (рис. 3 а). Это следствие аналогичной зависимости  $\eta_{уд}/C_{II} = f(\alpha)$  (при  $C_{II}=\text{const}$ ) (рис. 3 б). Симбатно изменениям  $\eta_{уд}/C_{II}$  изменяются значения  $[\eta]$  и следовательно  $(\bar{r}^2)^{1/2}$ , что следует из уравнения Флори [31]

$$[\eta] = \Phi \frac{(\bar{r}^2)^{3/2}}{M}$$

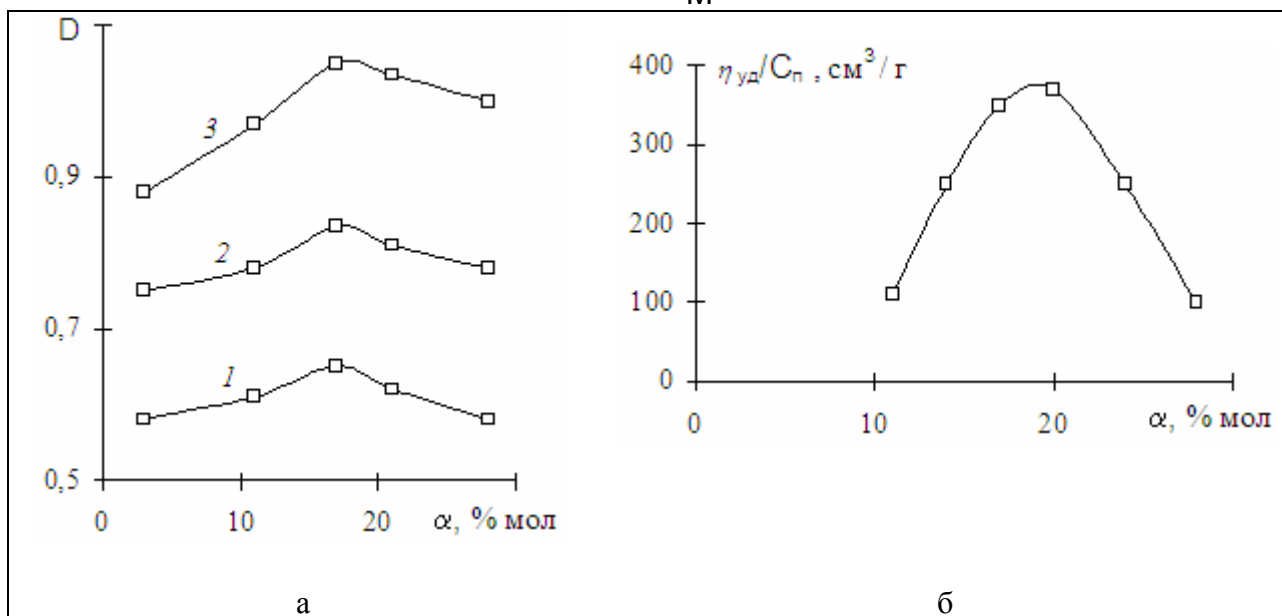


Рис. 3 - Зависимость флокулирующего эффекта  $D$  (а) и  $\eta_{уд}/C_{II}$  (б) от содержания звеньев Na-AK ( $\alpha$ ) в макромолекулах Праестола при различных концентрациях  $C_{II}$ .  $C_{II} \cdot 10^5$  (%): 1 - 12; 2 - 20; 3 - 32; б - 200.  $C_K = 6 \cdot 10^{-3} \%$

Как видно из рис. 3 а, максимальные значения  $D$  соответствуют значениям  $\alpha=15-20$  мол %. Очевидно, при этом реализуется оптимальное соотношение между плотностью заряда и гибкостью макромолекул, которое обеспечивает наибольшее значение  $(\bar{r}^2)^{1/2}$ . Это способствует охвату полимерными мостиками большего числа частиц дисперсной фазы, увеличению размера флоккул и  $D$ . Данные рис. 3 а позволяют также отметить, что с увеличением  $C_{\text{П}}$  характер зависимости  $D=f(\alpha)$  становится более явным (переход от кривой 1 к кривой 3) вследствие увеличения концентрации полимерных мостиков между частицами дисперсной фазы.

С учетом результатов лабораторных исследований на модельной суспензии каолина [32] были проведены опытно-промышленные испытания бинарных реагентов - ПАА (образец Б), ГПАА (образцы В и Г) и анионного Праестола 2515 (образец З) в сочетании с СА по очистке воды р. Волги на водопроводной станции КУП «Водоканал» г.Казани в осенне-зимний периоды 1998 г. [25, 27]. Согласно приведенным в табл. 4 данным, применение Праестола 2515 в осенний период года (температура воды 13<sup>0</sup>С, цветность 50–52 град, мутность 4,2–5,1 мг/л, общая щелочность 1,84–2,00 мг-экв/л) обеспечивало очистку воды до требуемых норм [33]. В зимний период года (температура воды 0,2<sup>0</sup>С, цветность 52–53 град, мутность 2,0–3,5 мг/л, общая щелочность 1,99–2,10 мг-экв/л) ПАА не обеспечивал требуемого качества водочистки (табл. 4), а при применении ГПАА и Праестола 2515 образовывались более крупные и хорошо оседающие хлопья, что улучшало процесс фильтрования, снижало мутность воды и содержание в ней алюминия, остальные показатели очищенной воды также отвечали нормативным требованиям. Это достигалось при меньших в 7–13 раз дозах более высокомолекулярного Праестола 2515 по сравнению с ГПАА (табл. 4).

**Таблица 4 - Влияние ПАА (образец Б), ГПАА (образцы В и Г) и Праестола 2515 (образец З) в сочетании с сульфатом алюминия на качество очищенной воды**

Дата	Флокулянт	С <sub>к</sub> , мг / л	С <sub>п</sub> , мг / л	Мутность, мг / л		Al, мг / л после очистки
				до очистки	после очистки	
01,10	Праестол (З)	13	0,014	4,4	0,7	0,3
02,10	---//---	13	0,012	4,9	0,9	0,2
03,10	---//---	17	0,014	5,1	0,8	0,3
04,10	---//---	17	0,014	4,2	1,0	0,2
02,12	ПАА ( Б )	35	0,15	2,1	1,7	0,8
21,12	---//---	34	0,15	2,2	1,2	0,8
28,12	---//---	35	0,15	1,9	1,2	0,4
03,12	ГПАА ( Г )	35	0,15	3,5	0,8	0,5
20,12	---//---	34	0,15	2,2	1,4	0,5
21,12	ГПАА ( В )	34	0,15	2,2	1,2	0,4
27,12	---//---	35	0,15	2,2	1,0	0,4
22,12	Праестол (З)	34	0,014	2,2	1,2	0,5
23,12	---//---	34	0,019	2,8	1,4	0,5
25,12	---//---	34	0,022	2,0	0,7	0,4

Сопоставление качества очистки воды р. Волги неионным Праестолом 2500 (ПР) и его частично гидролизованым производным (ГПР) проведено на водопроводной станции ОАО «Казаньоргсинтез» в летний период 2000 г. [34]. Технологическая схема водоочистки состояла из двух линий с одинаковым составом очистных сооружений (камеры хлопьеобразования, горизонтальные отстойники и кварцевые фильтры) с производительностью 1700 м<sup>3</sup>/ч. В одну из линий подавали ПР, а в другую - ГПР и определяли в каждой линии основные показатели очищенной воды, которые приведены в табл. 5. Как видно, очистка воды с применением ПР и ГПР обеспечивает качество питьевой воды согласно требований нормативов [33]. Остальные показатели очищенной воды также отвечали нормам. При этом качественная водоочистка обеспечивалась малыми дозами Праестола 2500. Табличные данные подтверждают, что при замене ПР на ГПР мутность воды снижалась на 18%, а содержание в ней Al<sup>3+</sup> - на 26%. При этом достигнуто улучшение качества водоочистки и снижение эксплуатационных затрат.

**Таблица 5 - Влияние флокулянтов ПР и ГПР (содержание звеньев Na-AK 19 мол %) в сочетании с сульфатом алюминия на качество очищенной воды**

Дата	C <sub>к</sub> ,	C <sub>п</sub> ,	Очищенная вода					
			мг / л		Мутность, мг / л		Al (III), мг / л	
			ПР	ГПР	ПР	ГПР		
1,06	13	0,015	1,10	0,97	0,33	0,28		
2,06	13	0,017	1,16	1,09	0,32	0,27		
3,06	14	0,013	1,12	1,02	0,30	0,24		
5,06	13	0,010	1,34	1,26	0,38	0,29		
10,06	16	0,017	1,16	1,15	0,24	0,17		
11,06	14	0,013	1,20	1,11	0,19	0,16		
12,06	16	0,016	1,01	0,90	0,21	0,15		
13,06	16	0,013	1,31	0,61	0,18	0,16		

Применение для водообработки на многих водопроводных станциях СА выявило ряд недостатков, таких как малая эффективность при низкой температуре воды, большие дозировки реагента и опасность превышения в питьевой воде ПДК по алюминию и железу [4]. Поэтому заслуживает внимания поиск для водоочистки новых эффективных реагентов. Поскольку коллоидные примеси в природных и сточных водах, а также частицы большинства суспензий заряжены отрицательно, то для их очистки целесообразно применение катионных флокулянтов.

Флокулирующие свойства анионного (А) и катионного флокулянтов (К) изучены при очистке воды (концентрация дисперсной фазы 2,7%), отобранной из отстойников водопроводной станции [35]. Флокулянтом А являлся сополимер АА с Na-AK, а флокулян-



том К – сополимер АА с гидрохлоридом диметиламиноэтилметакрилата (ГХ ДМАЭМА). Количественной характеристикой флокулирующего эффекта служил параметр

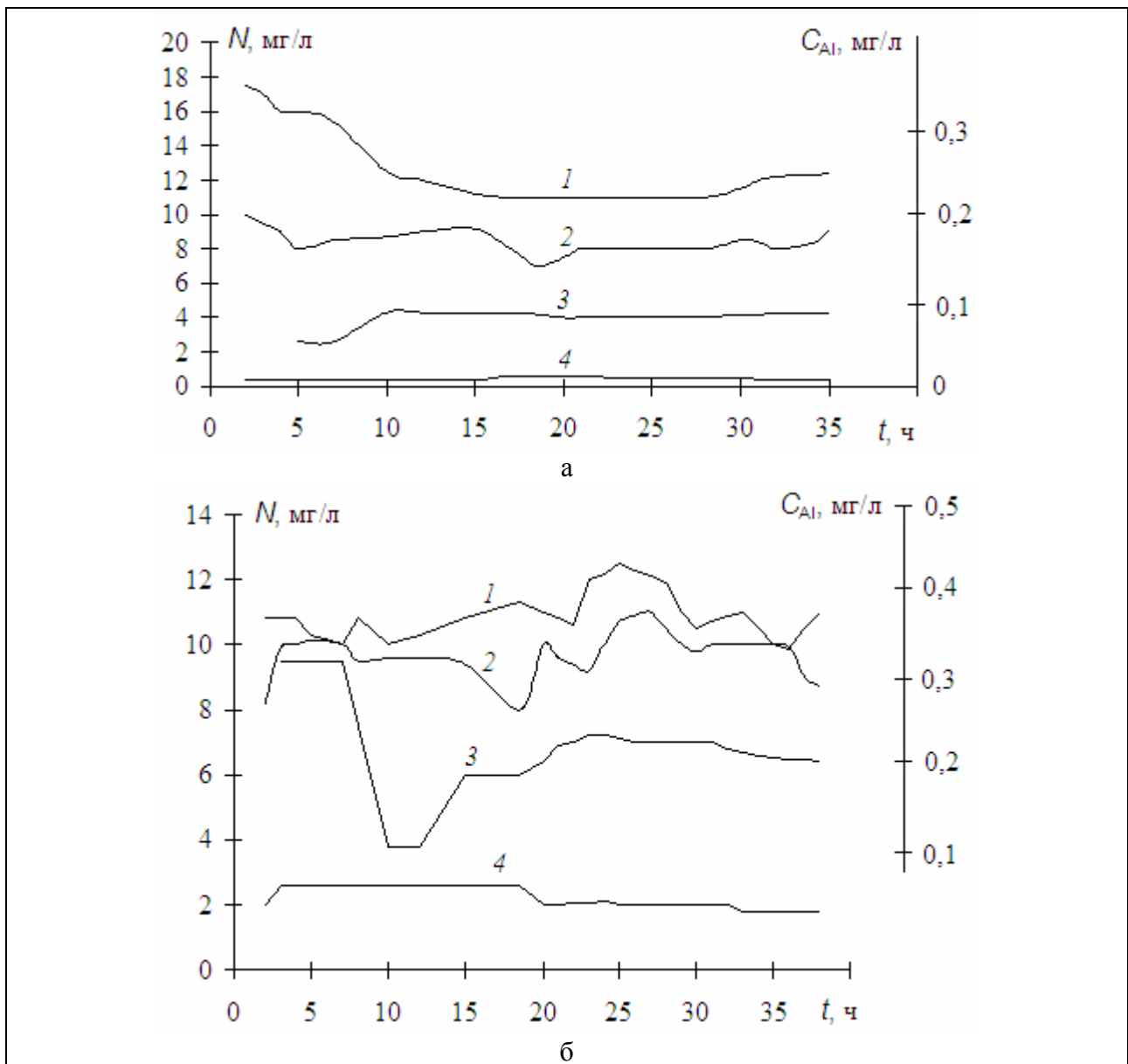
$$D = \frac{V - V_0}{V_0},$$

где  $V$  и  $V_0$  - соответственно скорости осаждения дисперсной фазы в воде (определяли при седиментации в цилиндрах) в присутствии и в отсутствие флокулянта.

Установлено увеличение значений  $D$  с повышением концентрации флокулянтов А и К ( $C_{\text{П}}$ ). При близких значениях  $M$  и содержания ионогенных звеньев в макромолекулах значения  $D$  возрастали при замене флокулянта К на А. Это следствие более эффективной адсорбции отрицательно заряженных макромолекул флокулянта А на частицах дисперсной фазы по сравнению с положительно заряженными макромолекулами флокулянта К. Увеличение концентрации дисперсной фазы в воде ( $C_{\text{Д}}$ ) понижало величину  $D$  по причине уменьшения отношения  $C_{\text{П}}/C_{\text{Д}}$  при  $C_{\text{П}}=\text{const}$ . При добавлении в воду поверхностно-активного вещества (ОП-10) значения  $D$  увеличиваются более существенно для флокулянта К, чем для флокулянта А. Очевидно, молекулы ОП-10, адсорбируясь на дисперсных частицах, способствуют локальной адсорбции макромолекул флокулянта К. Для флокулянта А отмечено уменьшение (в присутствии ОП-10) среднеквадратичных размеров макромолекулярных клубков в растворе  $(\bar{r}^2)^{1/2}$ , которое уменьшало величину  $D$ .

На водоочистой станции г. Кемерово [36] проанализированы причины повышения содержания остаточного алюминия в питьевой воде, и для снижения этого показателя предложена замена реагентов - СА на гидрососульфат алюминия (ГСА) и аммиачного ПАА на низкомолекулярный катионный флокулянт ВПК-402 (полидиметилдиаллиламмонийхлорид), выпускаемый ПО «Каустик» г. Стерлитамак. Опыты проводили на пилотной установке фирмы Preussag Noell при температуре воды 20<sup>0</sup>С. Были проанализированы два фильтроцикла при тех же дозах реагентов, что и на очистных сооружениях. На рис. 4 приведена зависимость мутности воды и концентрации остаточного алюминия в фильтрованной воде  $C_{\text{А}}$  от времени для фильтроциклов по очистке р. Томи при использовании ГСА (2 мг/л  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) с ВПК-402 (0,2 мг/л), а также СА с ПАА в тех же дозах. Фильтроцикл на пилотной установке с применением СА и ПАА хорошо моделировал работу очистных сооружений. Мутность воды после отстойника не отличалась от исходной, а после фильтров - сохранялась на уровне 2 мг/л, что свидетельствует о неэффективной работе установки. При применении ГСА и ВПК-402 обеспечивалась лучшая работа отстойника и качество фильтрованной воды соответствовало требованиям нормативов по мутности. Содержание остаточного алюминия не превышало 0,1 мг/л, тогда как при использовании СА с аммиачным ПАА его величина равнялась 0,2 мг/л.

В работе [37] приведены результаты очистки воды р. Дон на водопроводной станции г. Ростова-на-Дону с использованием катионного флокулянта ВПК-402, который применяли как единственный реагент с марта 1994 г. При введении флокулянта в камеры хлопьеобразования осветление воды в отстойниках было слабым, а мутность очищенной воды намного превышала нормы качества питьевой воды. Поэтому флокулянт стали вводить во всасывающие линии насосов на промежуточной насосной станции подкачки, расположенной в 3 км от очистных сооружений. При этом взаимодействие флокулянта с коллоидными загрязнениями в воде проходило уже в трубах и повышало мутность очищаемой воды по сравнению с речной водой, что способствовало последующему эффективному осветлению воды в отстойниках. В табл. 6 приведены результаты осветления воды коагулянтам (1993 г.) и флокулянтам (1995 г.), а в табл. 7 сведены показатели качества водоочистки. Согласно данным таблиц 6 и 7, флокулянт ВПК-402 по сравнению с коагулянтами СА



**Рис. 4 - Зависимость мутности воды  $N$  (1-3) и концентрация остаточного алюминия в фильтрованной воде  $C_{Al}$  (4) от времени  $t$  для фильтроциклов по очистке р. Томи на пилотной установке фирмы Preussag Noell.**

**а - для гидроксосульфата алюминия (2 мг/л  $Al_2O_3$ ) и ВПК-402 (0,2 мг/л); б - для сульфата алюминия (2 мг/л  $Al_2O_3$ ) и ПАА (0,2 мг/л).**

**Вода: 1 –исходная; 2 – осветлённая; 3 – фильтрованная**

обеспечивал более глубокий и устойчивый в течение всего года эффект осветления воды в отстойниках и фильтрах. Дозирование флокулянта ВПК-402 в воду без разбавления позволило упростить и удешевить конструкцию реагентного хозяйства и его эксплуатацию. По данным табл. 7 замена коагулянта СА на флокулянт ВПК-402 снизила содержание в очищенной воде остаточного алюминия, а остальные показатели очищенной воды изменялись одинаково. По сравнению с СА при использовании флокулянта ВПК-402 требуемый эффект очистки воды обеспечивался меньшими на порядок дозами.

**Таблица 6 - Влияние флокулянта ВПК-402 и сульфата алюминия на качество очистки воды на водопроводной станции г. Ростова-на-Дону**

В среднем за год	Доза реагентов, мг / л		Мутность воды, мг / л			
	ВПК-402	Сульфат алюминия	исходной	в смеси-теле	После отстаивания	очищенной
1993	---	19,9	12,5	12,2	5,3	1,1
1995	0,23	---	13,3	7,7	3,7	0,96

**Таблица 7 - Влияние флокулянта ВПК-402 и сульфата алюминия на качество очистки воды на водопроводной станции г. Ростова-на-Дону**

Показатели	Среднегодовые данные			
	1993 г. (сульфат алюминия)		1995 г. ( ВПК-402)	
	Вода		Вода	
	р. Дон	очищенная	р. Дон	очищенная
Цветность, град	17	7	18	8
рН	8,2	7,8	8,1	7,8
Сухой остаток, мг / л	928	924	781	780
Жесткость общая, мг-экв / л	7,75	7,75	6,57	6,57
Щелочность, мг-экв / л	3,6	3,4	3,4	3,3
Хлориды, мг / л	154	156	115	117
Сульфаты, мг / л	280	278	230	229
Аммиак, мг / л	0,37	0,13	0,43	0,15
Нитриты, мг / л	0,058	0,003	0,057	0,005
Нитраты, мг / л	3,88	3,03	3,59	2,75
Железо, мг / л	0,40	0,17	0,58	0,23
Алюминий, мг / л	0,07	0,18	0,07	0,08
Цинк, мг / л	0,012	0,009	0,009	0,001
Медь, мг / л	0,021	0,016	0,020	0,016
Марганец, мг / л	0,054	0,028	0,110	0,084
Нефтепродукты, мг / л	0,15	0,05	0,10	0,05

Испытания катионного флокулянта ВПК-402 на водозаборе г. Новосибирска, проведенные в осенний паводок, показали его высокую эффективность при низкой температуре воды [38].

Влияние флокулянтов - анионного Магнафлока LT27 и катионного Магнифлока LT 573С совместно коагулянтом СА на цветность и мутность очистки воды р. Днепр в условиях Днепровской водопроводной станции г. Киева рассмотрено в работах [22]. Опыты проведены по методике пробного контактного коагулирования-флокулирования [39]. При дозе СА 5 мг/л повышение степени осветления и обесцвечивания воды обеспечивалось лишь небольшими дозами (0,01-0,05 мг/л) Магнафлока LT27, а превышение этих доз увеличивало цветность очищенной воды (табл. 8). Магнифлок LT 573С в малых дозах повышал цветность воды и только при больших дозах - 0,5-1,25 мг/л (при дозе коагулянта 2,5-5,0 мг/л) снижал мутность и цветность очищенной воды (табл. 9). Предварительное озонирование и хлорирование воды не повышало эффективность водоочистки.

**Таблица 8 - Влияние флокулянта Магнафлока LT27 и сульфата алюминия на качество очистки воды при 3<sup>0</sup>С**

Дозы реагентов, мг / л		Очищенная вода	
Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	Магнафлок LT 27	Цветность, град	Мутность, мг / л
0	0	23,0	0,5
0,02	0	21,0	0,5
0,02	0,01	18,0	0,3
0,02	0,02	18,0	0
0,02	0,05	18,0	0
0,02	0,07	21,0	0
0,02	0,10	21,0	0
0,02	0,30	22,0	0

**Таблица 9 - Влияние флокулянта Магнифлока LT573С и сульфата алюминия на качество очистки воды при 4<sup>0</sup>С**

Дозы реагентов, мг / л		Очищенная вода	
Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	Магнифлок LT573С	Цветность, град	Мутность, мг / л
0	0	23,0	4,0
0,02	0	18,0	0,4
0,02	0,015	15,0	0,4
0,02	0,025	15,0	0,4
0,02	0,050	15,0	0,4
0,02	0,150	15,0	0,4
0,02	0,250	15,0	0,4
0,02	0,500	14,5	0,4

В работе [40] оценено качество очистки воды из поверхностных источников в питьевой водоподготовке при совместном использовании СА и различных флокулянтов - катионных Праестолов 611 и 650 (сополимеры АА с N-акриламидопропил-N,N,N-триметиламмонийхлоридом), анионных Праестолов 2530 и 2540, ПАА производства г. Ленинск-Кузнецкий, неионного ПАА АО «Бератон» (г. Березники), неионного ПАА Н-600 производства Завода им. С.М. Кирова (г. Пермь) и композиционного коагулянта-флокулянта КФ-91 производства КПП г. Волжский. Отмечено наиболее эффективное снижение остаточного алюминия и фитопланктона в воде, а также увеличение скорости седиментации при использовании Праестола 650 в весенний и летний периоды года и Праестола 2515 в зимних условиях (оптимальные дозы флокулянтов составляли 0,05-0,2 мг/дм<sup>3</sup>). Результаты опытно-промышленных испытаний бинарных реагентов - СА и ОХА с Праестолом 650 и ПАА Н-600 при водоочистке на водопроводной станции г. Екатеринбурга показаны в табл. 10. Обработка воды Праестолом 650 по сравнению с ПАА Н-600 позволила в 2,5-3 раза снизить расход флокулянта и получить очищенную воду, качество которой соответствует нормативным показателям. Сочетание при водоочистке Праестола 650 с СА или ОХА обеспечило более высокую очистку воды по цветности, ХПК, окисляемости, содержанию железа, гуминовых и фульвокислот. Содержание остаточного алюминия снижено до минимального предела обнаружения в воде, доза коагулянта снижена на 10-15% и увеличена производительность очистных сооружений за счет более высокой степени очистки воды.

**Таблица 10 - Влияние сульфата алюминия (К<sub>1</sub>) и оксихлорида алюминия (К<sub>2</sub>) с Праестолом 650 (Ф<sub>1</sub>) и ПАА Н-600 (Ф<sub>2</sub>) на снижение показателей очистки воды (в %)**

Показатели	Двухступенчатая очистка				Контактное коагулирование			
	К <sub>2</sub> +Ф <sub>1</sub>	К <sub>2</sub> +Ф <sub>2</sub>	К <sub>1</sub> +Ф <sub>1</sub>	К <sub>1</sub> +Ф <sub>2</sub>	К <sub>2</sub> +Ф <sub>1</sub>	К <sub>2</sub>	К <sub>1</sub> +Ф <sub>1</sub>	К <sub>1</sub>
Цветность	84,3	76,3	82,4	70,0	80,5	72,4	79,5	70,0
Мутность	72,1	65,5	69,5	64,5	78,0	74,0	60,4	55,4
Окисляемость	69,7	61,3	64,4	62,2	73,0	62,0	69,9	55,9
Железо (общ.)	86,2	79,4	84,5	80,3	83,2	78,0	77,9	75,4
ХПК	51,2	35,1	48,2	40,1	58,9	45,2	48,6	39,8
Гуминовые кислоты	57,6	41,4	53,5	44,7	56,3	44,3	55,1	43,8
Фульвокислоты	50,8	45,3	48,2	43,0	54,4	47,0	42,8	39,6

В работе [41] отмечено, что среди нескольких десятков изученных коагулянтов и флокулянтов наиболее эффективными при водоочистке являются средне- и высокоосновные полихлориды алюминия, которые применялись с катионными Праестоломи 611 ВС и 650 ВС.

На стадии предварительной очистки воды на ТЭЦ оценена эффективность использования анионных и катионных Праестолов совместно с сульфатом железа и подщелачивающим агентом гидроксидом кальция [42, 43]. Реагентную обработку проводили на одной партии речной воды из технологического цикла Казанской ТЭЦ-2 (общая жесткость

4,1 мг-экв/л, щелочность 2,85 мг-экв/л, рН 8,34, содержание SiO<sub>2</sub> 6,05 мг/л). Флокулирующий эффект оценивали по формуле

$$D = \frac{V - V_0}{V_0},$$

где  $V$  и  $V_0$  - соответственно скорости 50%-ного изменения мутности воды (определяли фотоседиментационным методом) в присутствии и в отсутствие флокулянта и коагулянта.

Эффект удаления железа из воды определяли по значениям параметра

$$D_{Fe} = (C_{Fe}^0 - C_{Fe}) / C_{Fe}^0,$$

где  $C_{Fe}$  и  $C_{Fe}^0$  – соответственно содержание железа в воде после коагуляции по сравнению с исходной водой (%) в присутствии и отсутствие флокулянта.

Удаление органических веществ оценивали параметром

$$DOV = (COV_0 - COV) / COV_0,$$

где  $COV$  и  $COV_0$  – соответственно перманганатная окисляемость воды в присутствии и в отсутствие флокулянта по сравнению с исходной водой.

При неизменных концентрациях подщелачивающего агента и коагулянта значения  $D$ ,  $D_{Fe}$ ,  $DOV$  и  $\eta_{уд}/C_{п}$  (при  $C_{п} = const$ ) экстремально изменяются в зависимости от содержания ионогенных звеньев ( $\alpha$ ) у анионного (максимум при  $\alpha=11$  мол%) и катионного Праестолов (максимум при  $\alpha=20$  мол%) и обусловлены изменением размеров макромолекулярных клубков флокулянта в растворе ( $\bar{r}^2$ )<sup>1/2</sup>. В работе [43] проведен анализ полидисперсности системы по методике [44] и показано, что наименьшая степень полидисперсности частиц дисперсной фазы в воде наблюдается в системе, содержащей анионный Праестол с  $\alpha=11$  мол% и катионный Праестол с  $\alpha=20$  мол%, эти же системы характеризуются большими размерами частиц. Эти факты объясняют причины высоких скоростей седиментации дисперсной фазы в воде в присутствии анионного и катионного Праестолов указанного состава. Показано также, что анионные Праестолы обеспечивают больший флокулирующий эффект по сравнению с катионными Праестолами. При этом катионные Праестолы более эффективно удаляют железо и органические вещества из воды, что может быть следствием образования интерполимерных комплексов [45] между положительно заряженными макромолекулами флокулянта и отрицательно заряженными макромолекулами гуминовых и фульвокислот и их комплексов с железом, содержащемся в воде после подщелачивания её до рН 11. В присутствии катионного Праестола с  $\alpha=20$  мол% высокая степень очистки воды сохраняется при уменьшении его концентрации до 0,4 мг/л и концентрации коагулянта до 15 мг/л.

### **Обесцвечивание природной воды коагулянтами и флокулянтами**

Важной и недостаточно изученной проблемой при водоочистке является обесцвечивание цветных вод. Для успешного решения этой проблемы необходимо всестороннее и глубокое изучение природы образования цветности с учётом влияния антропогенных примесей для каждого конкретного водоисточника и выяснение влияния различных факторов на интенсификацию обесцвечивания воды. В средней полосе России обесцвечивание природных вод не вызывает значительных проблем, но они возникают при очистке поверхностных вод Сибири, Дальнего Востока и Крайнего Севера с цветностью до 200-300 град. и мутностью не превышающей 25 мг/л. Именно такие воды наиболее трудно поддаются очистке до нормативных показателей. Из двух главных представителей гумусовых веществ - гуминовых и фульвокислот - наиболее растворимы фульвокислоты. Для них характерны высокая степень окисляемости и существенно меньшая  $M$  соединений и их ассоциатов

[46]. Благодаря высокой растворимости фульвокислоты составляют основную часть растворённых органических веществ в поверхностных водах [47].

На цветность природных вод влияют различные факторы и поэтому для каждого источника водоснабжения возможно применение различных методов обесцвечивания воды. Среди различных методов обесцвечивания природных вод (реагентная, электро- и электрохимическая коагуляция, мембранное фильтрование, флотация, очистка макропористыми ионитами, применение озонирования и сорбции, очистка в биореакторах, комплексное использование окислителей совместно с УФ-излучением) наиболее распространённым является флокуляция с использованием ПАА, коагулянта СА, хлора и, при необходимости, подщелачивания. Качественная очистка воды до нормативных показателей не достигается без применения флокулянта. При хлорировании воды, обогащённой органическими веществами, образуется значительное количество хлороформа и других хлорорганических соединений. Кроме того, воздействие окислителей (хлора и озона) на соединения гумусовых веществ в комплексах с ионами тяжёлых металлов приводит к полному выделению токсичных веществ из нетоксичных комплексов [48]. Устойчивость дисперсных систем, содержащих гуминовые и фульвокислоты, к низкомолекулярным электролитам затрудняет хлопьеобразование и повышает содержание остаточного алюминия в питьевой воде. Увеличение дозы коагулянта для дестабилизации дисперсной системы приводит к несоответствию качества очищенной воды по содержанию ионов алюминия. Кроме того, взаимодействие продуктов гидролиза СА с фульвокислотами способствует образованию растворимых и трудно удаляемых из воды комплексов [49].

На основании анализа литературных данных выявлено, что одним из эффективных коагулянтов для обесцвечивания воды является ГОХА. С целью интенсификации работы водопроводной станции и повышения качества питьевой воды в работе [50] предложено проводить обесцвечивание природной воды (цветность 98 град, мутность 0,9-1,2 мг/л, щелочность 0,98 мг-экв/л) под действием бинарных реагентов - СА и ГОХА с ПАА. Методом И. В. Тюрина [51] зафиксировано, что в исследуемой воде содержались только фульвокислоты. Показано, что без предварительного хлорирования снижение цветности начинается при использовании ГОХА и СА в дозах 6 и 12 мг/л соответственно (при дозе ПАА 0,5 мг/л), а при дозах соответственно 17 и 20 мг/л и неизменной дозе флокулянта очистка воды достигает нормативных показателей. Резкое снижение цветности при дозах 12-16 мг/л можно объяснить уменьшением степени диссоциации функциональных групп фульвокислоты и увеличением содержания гидрокомплексов за счёт понижения рН воды до 6,5 (рис. 5). Эффективность очистки коагулянтами исходной хлорированной и не хлорированной воды практически одинакова, хотя предварительное хлорирование дозами от 4 до 9 мг/л позволяет снижать цветность на 15-20 град, что не способствует экономии коагулянта, а дополнительно загрязняет воду хлорорганическими соединениями и приводит к перерасходу хлора. При дозах коагулянтов выше 20 мг/л эффективность хлорирования не наблюдается. При применении СА наблюдается резкое снижение рН (рис. 5) и требуется подщелачивание.

В широком интервале концентраций ГОХА (5-35 мг/л) остаточный алюминий в очищенной воде не обнаружен (табл. 11), а при концентрации СА 15 мг/л концентрация остаточного алюминия не превышает нормативного показателя. Отмечено, что ГОХА незначительно снижает рН как исходной воды (рис. 5), так и хлорированной воды. Таким образом, в оптимальной области рН для одинакового извлечения фульвокислот ГОХА требуется меньше, чем СА.

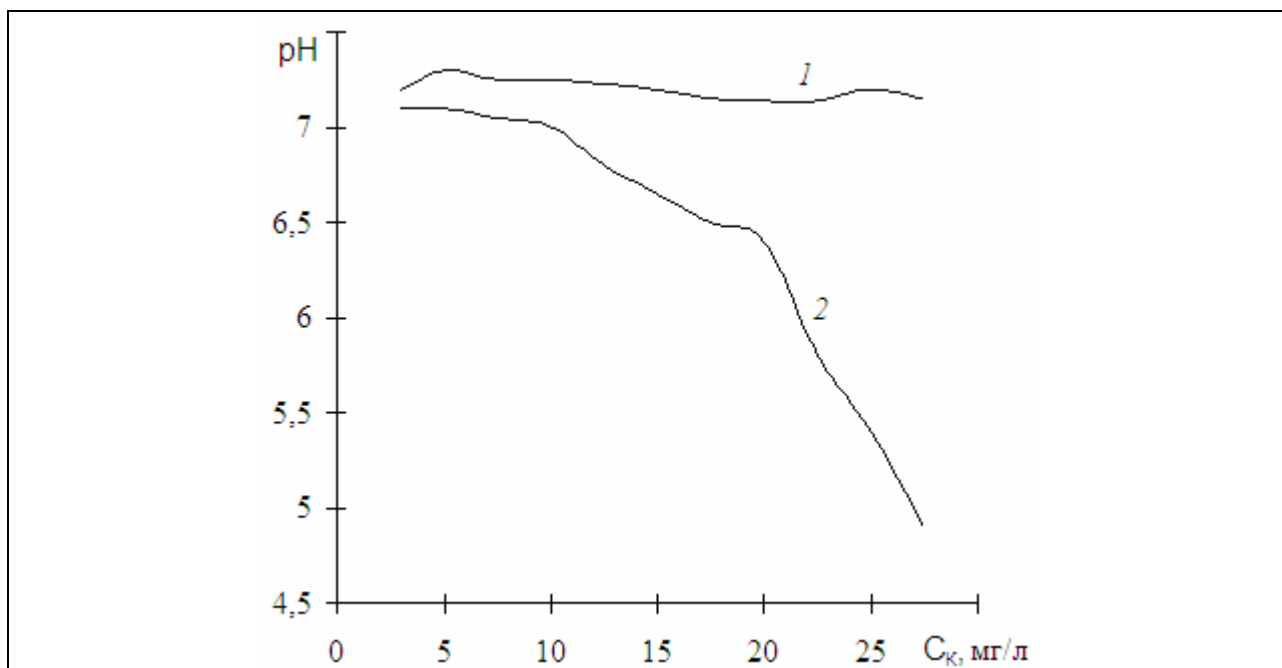


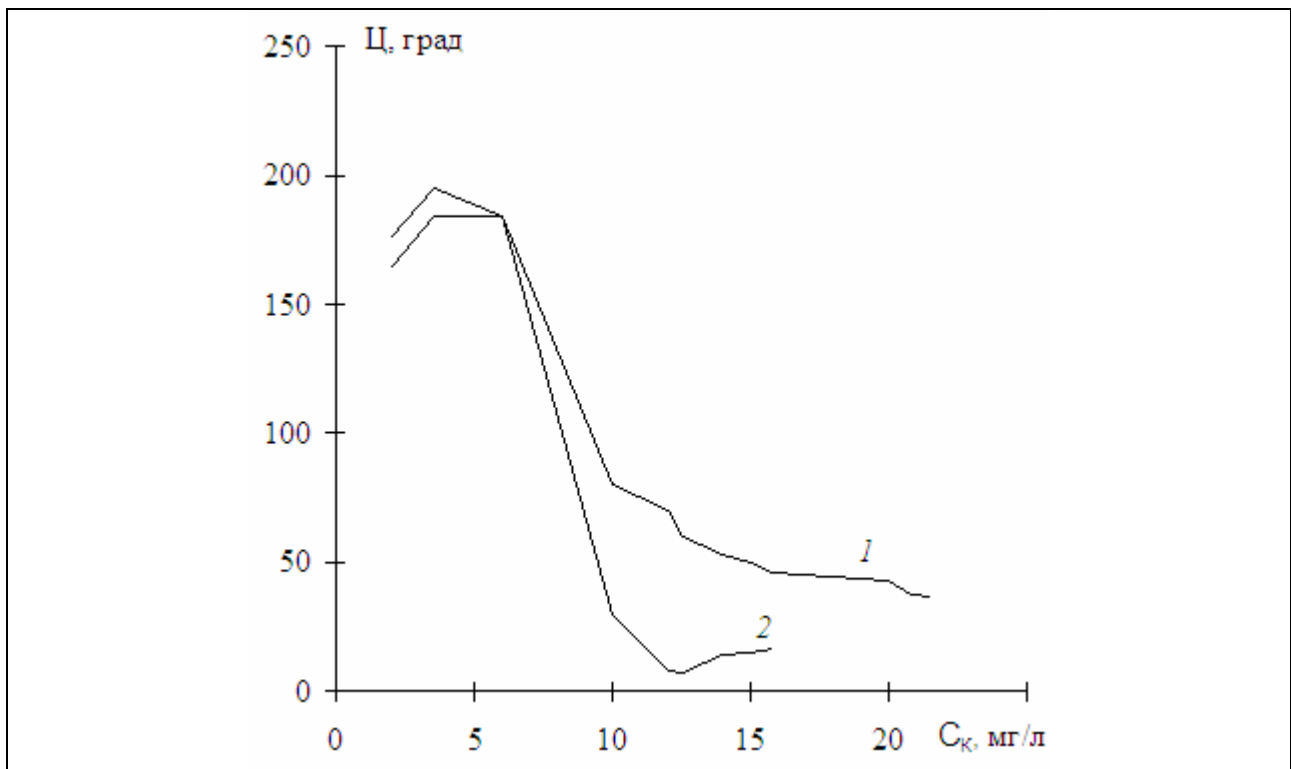
Рис. 5 - Влияние дозы коагулянта  $C_k$  на pH очищаемой воды без предварительного хлорирования: 1 - гидроксохлорид алюминия; 2 - сульфат алюминия.  $C_p = 0,5$  мг/л

Таблица 11 - Влияние сульфата алюминия и гидроксохлорида алюминия совместно с ПАА на качество очищенной воды

Показатель	Исх. вода	Коагулянты									
		Гидроксохлорид алюминия					Сульфат алюминия				
Доза по $Al_2O_3$ , мг/л <sup>1</sup>		5	15	25	35	45	5	15	25	35	45
Доза ПАА, мг / л		0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
Цветность, град	98	115	20	11	12	12	104	25	18	15	25
Концентрация взв. веществ, мг/л	1,3	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
pH	7,28	7,30	7,24	7,10	7,05	6,80	7,15	6,75	5,2	4,62	4,5
Содержание Al, мг/л	--	0,5	0	0	0	2,15	2,1	0,45	2,25	4,48	6,22

Результаты лабораторных исследований хорошо согласуются с производственными испытаниями по обесцвечиванию высокоцветной воды р. Ваха (цветность - 154 град, мутность - 10,4 мг/л, щелочность 0,2 мг-экв/л) [50]. ГОХА лучше снижает цветность, чем СА. При дозе ГОХА 10 мг/л цветность снижается до 10 град., а в случае СА эффективного снижения цветности не происходит даже при дозе 20 мг/л (рис. 6).





**Рис. 6 - Влияние дозы коагулянта  $C_k$  на цветность  $\rho$  очищаемой воды р. Ваха: 1- гидроксид алюминия; 2 - сульфат алюминия.  $C_p = 0,5$  мг/л**

Для обесцвечивания воды могут использоваться анионные и катионные Праестоны в сочетании с СА. Для успешного применения Праестонов необходимы данные, характеризующие взаимосвязь флокулирующих свойств с характеристиками полимеров, которые освещены в литературе недостаточно. Поэтому в работах [52, 53] изучено влияние молекулярных характеристик флокулянтов и технологических факторов на обесцвечивание водных растворов гумусовых веществ (с цветностью 226 град. по бихромат-Со шкале) при совместном действии бинарных реагентов - анионных и катионных Праестонов с СА. Эффект обесцвечивания воды ( $\Theta$ ) оценивали по формуле

$$\Theta = \frac{n_0 - n}{n},$$

где  $n_0$  и  $n$  - соответственно оптическая плотность воды (определена фотоколориметрическим методом) в отсутствие и присутствии коагулянта и флокулянта.

Зафиксировано увеличение значений  $\Theta$  при замене одновременной на последовательную дозировку реагентов и при смене порядка ввода (флокулянт + коагулянт) на порядок (коагулянт + флокулянт). Последнее свидетельствует о различии и необратимости процессов адсорбции макромолекул на частицах гумусовых веществ. Ввод катионного флокулянта [53] после коагулянта способствовал образованию сложных мостиков типа коагулянт - гумусовые вещества – флокулянт, последнее звено которых образовано интерполимерными комплексами [45] за счёт взаимодействия свободных (не связанных с коагулянтом) карбоксильных и гидроксильных групп гуминовых кислот с аминогруппами катионного флокулянта. По мере увеличения концентрации и  $M$  у анионного Праестола [52] и катионного Праестола [53] значения  $\Theta$  возрастают по причине увеличения концентрации

полимерных мостиков и увеличения  $(\bar{r}^2)^{1/2}$  макромолекул флокулянта, которое способствовало охвату полимерными мостиками большого числа молекул гумусовых веществ, увеличивало размеры флокул и ускоряло их осаждение. Отмечены большие значения  $\Theta$  у катионного Праестола по сравнению с анионным Праестолом, несмотря на большие значения  $M$  у анионного Праестола [52]. Это следствие более эффективного связывания гуминовых кислот катионным Праестолом в интерполимерных комплексах [45]. Выявлен экстремальный характер изменения  $\Theta$  и  $\eta_{уд}/C_{П}$  (при  $C_{П} = \text{const}$ ) от содержания ионогенных звеньев  $\alpha$  у анионного (максимум при  $\alpha=20$  мол%) и катионного Праестолов (максимум при  $\alpha=27$  мол%), а также экстремальный характер изменения величины  $\Theta$  от pH среды (максимум при pH 7). Эти результаты обусловлены зависимостью обесцвечивания и вязкости от значений  $(\bar{r}^2)^{1/2}$  для макромолекул флокулянтов в растворе. Выявленные закономерности обесцвечивания воды на модельных растворах гумусовых веществ под действием СА с анионными и катионными Праестолами, несомненно, должны проявляться в реальных дисперсных системах.

### Очистка сточных вод коагулянтами и флокулянтами

На очистку сточных вод и обезвоживание осадков существенное влияние оказывает природа и концентрация загрязнений, технологические параметры флокуляции и молекулярные характеристики органических флокулянтов [3, 4, 19, 54]. Однако флокулирующие свойства полиакриламидных флокулянтов при очистке сточных вод изучены недостаточно. В работе [55] рассмотрено осветление сточных вод текстильного производства (средний размер частиц дисперсной фазы  $6 \cdot 10^{-5}$  м) анионным (А) и катионным флокулянтами (К). В качестве флокулянта А применяли сополимер АА с Na-АК, а флокулянта К – сополимер АА с ГХ ДМАЭМА. Увеличение дозы флокулянтов А и К повышало флокулирующий эффект. Отмечено также усиление флокулирующего эффекта с ростом ММ у флокулянта А в результате увеличения  $(\bar{r}^2)^{1/2}$ , которые повышали способность макромолекул связывать большее число частиц дисперсной фазы посредством мостикообразования. В широкой области содержания ионогенных звеньев в макромолекуле  $\alpha$  для флокулянта А ( $\alpha=7-30$  % мол) флокулирующий эффект максимален и не зависит от  $\alpha$ . В отличие от флокулянта А применение флокулянта К оказалось нецелесообразным для очистки сточных вод текстильного производства.

Эффективность применения анионных и катионных флокулянтов в сочетании с СА при очистке промывных вод, загрязнённых полимерными наполнителями, оценена в работе [56]. Наиболее качественная очистка воды обеспечивалась анионным флокулянтом Флотином (смесь ПАА и полиакриловой кислоты) в сочетании с СА, а использование катионного флокулянта Тимаксола-П (полимер диметилсульфата ДМАЭМА) не позволяло дестабилизировать загрязнения в воде. Однако осаждение взвешенных веществ в контактных осветлителях при очистке промывных вод выявило значительное преимущество катионного флокулянта по сравнению с сульфатным ПАА и Флотином [57]. Эффект очистки промывных вод Тимаксолом-П без коагулянта выше, чем Флотином с СА (наблюдается меньшее содержание взвешенных веществ и ионов алюминия). Как видно из табл. 12, использование анионного флокулянта без коагулянта не даёт заметного эффекта очистки промывных вод. Максимальное осветление воды отмечено при использовании Тимаксола-П и при совместном применении ПАА и СА. При этом оптимальная доза ПАА составляла 2-3 мг/л при применении с СА (дозы 30-60 мг/л), а Тимаксола-П 4-5 мг/л (при концентрации в промывных водах взвешенных веществ 42-172 мг/л, содержании железа

0,65 мг/л, ионов алюминия 12 мг/л). Очищенная вода при обработке ПАА совместно с коагулянтом, а также Тимаксолом-П по всем показателям [кроме  $Al^{3+}$  (0,8-7,1 мг/л)] соответствовала требованиям нормативов.

**Таблица 12 - Влияние флокулянтов Тимаксола-П, Флотина и ПАА на качество очищенной воды после 120 мин отстаивания**

Вид флокулянта	Доза, мг / л		Показатели качества воды			
	ПАА	$Al_2(SO_4)_3$	Взвешенные вещества, мг/л	pH	$Al^{3+}$ , мг/л	$Fe_{общ}$ , мг/л
ПАА	2 - 3	30 - 60	6 - 10	4,0-4,6	2,6 - 7,1	0,20 - 0,28
Флотин	3 - 4	---	26 - 42	6,2-7,0	2,1 - 5,2	0,18 - 0,29
Тимаксол-П	4 - 5	---	2 - 4	6,5-7,3	0,8 - 1,2	0,20 - 0,23

В работе [58] оптимизирован процесс очистки сточных вод красильного цеха обойной фабрики от водорастворимых красителей, казеинового клея, каолина и латекса при применении флокулянта и коагулянта. Определены оптимальные гидродинамические условия флокуляции: время перемешивания в отстойнике 10 мин при градиенте скорости перемешивания  $15-20 \text{ мин}^{-1}$ , которые сократили продолжительность отстаивания загрязнений с 16-18 ч до 2-3 ч. Проведены производственные испытания очистки сточных вод с применением неионного ПАА с невысокой  $M$ , неионного ПАА Н-150, а также анионного флокулянта А-930 с высокой  $M$ . Выявлена наилучшая флокулирующая активность анионного флокулянта по сравнению с другими полимерами, который существенно снижает цветность воды при изменении состава сточных вод. Введение флокулянта А-930 увеличивало эффективность задержания взвешенных веществ при центрифугировании с 55-63 до 90-95 % для влажности обезвоженного осадка 75-78%. Отмечено, что для повышения эффективности процесса осветления стоков необходимо поддерживать pH обрабатываемой воды в пределах 7,5 - 8,0.

Обработка сточных вод дубильных операций кожевенного производства с применением флокулянта Феннопола А-321 (сополимер АА с Na-АК с  $\alpha=6$  % мол) с кальцинированной содой позволяло интенсифицировать процесс разделения суспензии гидроксида хрома [59]. Введение флокулянта и подогрев смеси до  $80^{\circ}C$  сокращало время осаждения в четыре раза, уменьшало объем образующего осадка в 2-2,5 раза и приводило к содержанию в сливной воде концентрации трёхвалентного хрома не более 10 мг/л.

Технология очистки нефтесодержащих сточных вод, описанная в работе [60], предусматривает совместное использование флокулянта Феннопола А-321 с СА. Подача растворов реагентов производилась перед отстойниками в трубопровод сточной воды (на расстоянии 0,5 км от распределительной камеры) с временем пребывания реагентов 5-6 мин (1 вариант) и непосредственно в распределительную камеру с временем пребывания реагентов 0,6 мин (2 вариант). Дозы флокулянта 0,3 мг/л и коагулянта 2,5-9 мг/л обеспечивали удаление нефтепродуктов на 60% (при 1 варианте) и 42% (при 2 варианте), снижение ХПК на 80% (при 1 варианте) и на 30% (при 2 варианте), а без реагентной очистки эффективность удаления нефтепродуктов в отстойниках составляла 25%, а по ХПК-30%. При вводе реагентов по 1-ому варианту на 25% возрастала производительность отстойников по сравнению с проектными данными. Таким образом, более длительный контакт реа-

гентов с нефтесодержащими сточными водами при интенсивном перемешивании способствовал интенсификации процесса флокуляции, а применение в схемах очистки оптимальных конструкций смесителей и хлопьеобразователей повышало эффективность удаления загрязнений в 1,5-3 раза и снижало расход реагентов.

Влияние извести и катионных флокулянтов (ВПК-402, выпускаемых ПО «Каустик» г. Стерлитамак и К100, К131, КНФ, Ф100, Ф200, выпускаемых Волжским филиалом НИИ Химполимер) на процесс обезвоживания осадков на очистных сооружениях канализации г. Харькова рассмотрено в работе [61]. Исследования проводили с сырым осадком из первичных отстойников, смесью осадков из первичных отстойников и избыточного активного ила, уплотнённым активным илом, сброженной смесью сырого осадка и избыточного активного ила, аэробно-стабилизированным активным илом. Дозы флокулянтов составляли 0,05-1%, а коагулянта 0,75-1% от массы сухого вещества в зависимости от вида осадка. Скорость обезвоживания осадков определяли на воронке Бюхнера. Обработка осадков коагулянтом совместно с флокулянтами вызывала нейтрализацию поверхностного заряда и укрупнение частиц осадка, приводила к резкому снижению их удельного сопротивления фильтрации и способствовала интенсификации процесса фильтрации. Так, при небольших дозах флокулянта (0,1-0,2%) скорость фильтрации возрастала в 3-5 раз для сырого осадка, в четыре раза - для сброженной смеси и в 2,5 раза - для активного ила по сравнению с безреагентным фильтрованием, а также в 1,5 раза для всех осадков по сравнению с обработкой их только флокулянтами. Добавление флокулянтов совместно с коагулянтом изменяло структуру осадков и уменьшало содержание связанной воды. При этом использование коагулянта позволяло значительно сократить дозу флокулянта.

Анионный Праестол 2540 (доза 6 мг/л) в сочетании с СА (доза 60 мг/л) [62] повышал скорость осаждения частиц при очистке отходов флотации в 1,5 раза по сравнению с опытами без коагулянта. Аналогичные результаты достигались и при использовании смеси анионного Праестола 2540 и катионного флокулянта ВПК-402 при их весовом соотношении 3:1. Добавки Праестола без коагулянта способствовали увеличению скорости осаждения частиц в 1,3-1,6 раза и снижению концентрации твёрдой фазы в осветлённом слое на 20-40% по сравнению с аммиачным ПАА и полиэтиленоксидом. Однако в другой работе [63] зафиксирован сильный антагонистический эффект действия смеси анионных и катионных флокулянтов, который, по мнению авторов, обусловлен селективными взаимодействиями между противоположно заряженными макромолекулами.

### **Заключение**

На основании всей совокупности обнаруженных закономерностей следует отметить, что полиакриламидные флокулянты в отсутствие и в сочетании с минеральными коагулянтами могут успешно использоваться для очистки природных и сточных вод от взвешенных и коллоидно-дисперсных веществ. Оптимизация процесса водоочистки не является чётким алгоритмом и зависит от множества факторов. На водоочистку влияют характеристики флокулянта (природа, химический состав, молекулярная масса, конформация макромолекул и концентрация флокулянта) и коагулянта (природа и концентрация), технологические факторы (способ и момент дозировки флокулянта и коагулянта, эффективность перемешивания, продолжительность смешения и др.), а также качество исходной воды (химический и дисперсионный состав, величина рН и температура). Несомненно, что с учетом этих факторов можно интенсифицировать очистку и обесцвечивание природных и сточных вод, а также осуществлять процесс управляемой водоочистки с целью получения

очищенной воды соответствующей нормам качества питьевой воды и требованиям потребителей.

## Литература

1. *Кульский, Л.А.* Технология очистки природных вод / Л.А. Кульский, П.П. Строкач - Киев: Вища школа, 1981. - 328с.
2. *Небера, В.П.* Флокуляция минеральных суспензий / В.П. Небера - М.: Недра, 1983. - 288 с.
3. *Вейцер, Ю.И.* Высокомолекулярные флокулянты в процессах очистки природных и сточных вод / Ю.И. Вейцер, Д.М. Минц - М.: Стройиздат, 1984. – 202 с.
4. *Запольский, А.К.* Коагулянты и флокулянты в процессах очистки воды: Свойства. Получение. Применение / А.К. Запольский, А.А. Баран - М.: Химия, 1987. - 208 с.
5. *Николаев, А.Ф.* Водорастворимые полимеры / А.Ф. Николаев, Г.И. Охрименко - Л.: Химия. 1979. - 144 с.
6. *Абрамова, Л.И.* Полиакриламид / Л.И. Абрамова [и др.] ; под. ред. В. Ф. Куренкова - М. : Химия. 1992. - 192 с.
7. *Яковлев, С.В.* [и др.] // Водоснаб. и сан. техника. - 1995. - №3. - С. 28.
8. *Куренков, В.Ф.* // Соросовский образовательный журнал. - 1997. - №7. - С. 57 – 63.
9. *Мягченков, В.А.* Полиакриламидные флокулянты / В.А. Мягченков [и др.] - Казань: Из-во Казан. гос. технол. ун-та, 1998. - 288 с.
10. *Vostrcil J., Juracka F.* Commercial organic flocculants. Park (N.Y.): Noyes data corp. - 1976. - V. 7. - 173 p.
11. *Unno Hajime* // Кагаку когё, Chem. Ind. 1984. V. 35. N 2. С. 171-179.
12. *Попов Х.Я.* Флокулянты / Х.Я. Попов София: Техника, 1986. - 267 с.
13. *Myagchenkov V.A., Kurenkov V.F.* // Polym.-Plast. Technol. Eng. - 1991. - V. 30. - № 2-3. - P. 109-135.
14. *Hocking M.B., Klimchuk K.A., Lowen S.* // J. Macrom. Sci. Part C. - 1999. - V. 39. - № 2. - P. 177-203.
15. *Фрог, Б.Н.* Водоподготовка / Б.Н. Фрог, А.П. Левченко; под ред. Г.И.Николадзе. М.: Изд-во МГУ, 1996. - 680 с.
16. *Бабенков, Е.Д.* Очистка воды коагулянтами / Е.Д. Бабенков М.: Наука, 1977. – 356 с.
17. *Драгинский В.Л., Алексеева Л.П.* // Водоснабжение и сан. техника. - 2000. - № 5. - С. 11-14.
18. *Герасимов Г.Н.* // Водоснаб. и сан. техника. - 2001. - № 3. - С. 26-31.
19. *Гандурина Л.В.* // Вода и экология. - 2001. - № 2. - С.60-75.
20. *Линевич С.Н.* [и др.] // Водоснаб. и сан. техника. - 1996. - №7. - С. 16 - 17.
21. *Куренков В.Ф., Снигирев С.В., Чуриков Ф.И.* // ЖПХ. - 2000. - Т. 73. - № 8. - С. 1346-1349.
22. *Ярошевская Н. В., Муравьев В. Р., Соскова Т. З.* // Химия и технология воды. - 1997. - Т. 19. - № 3. - С. 308 - 314.
23. *Куренков В.Ф., Чуриков Ф.И., Снигирев С.В.* // ЖПХ. - 1999. - Т. 72. - № 5. - С. 828-831.
24. *Куренков В.Ф.* [и др.] // ЖПХ. - 1999. - Т. 72. - № 11. - С. 1892-1896.
25. *Куренков В.Ф., Чуриков Ф.И., Снигирев С.В.* // ЖПХ. - 1999. - Т. 72. - №9. - С. 1485-1489.
26. *Куренков В.Ф.* [и др.] // Изв. вузов. Химия и хим. технология. - 1996. - Т. 39. - № 1-2. - С. 71-73.
27. *Куренков В.Ф., Чуриков Ф.И., Снигирев С.В.* // Вестник Казанского технол. ун-та. - 1998. - № 2. - С. 104-108.
28. *Куренков В.Ф., Хартан Х.-Г., Лобанов Ф.И.* // ЖПХ. - 2001. - Т.74. - № 4. - С. 529-540.
29. *Куренков, В.Ф.* Флокулирующие свойства полимеров / В.Ф. Куренков, С.В. Снигирев Казань: изд-во Казан. гос. технол. ун-та, 2000. - 32 с.
30. *Моравец Г.* Макромолекулы в растворе / Г. Моравец - М.: Мир, 1969. - 398 с.
31. *Fox T.G., Flory P.J.* // J. Fm. Chem. Soc. - 1951. - V. 73. - № 5. - P. 1904-1908.
32. *Куренков В.Ф.* [и др.] // Вестник Казанского технол. ун-та. - 1999. - № 1-2. - С. 97-101.
33. СанПиН 2.1.4.559. Питьевая вода. Гигиенические требования к качеству воды централизованных систем питьевого водоснабжения. Контроль качества. М.: Госкомсанэпиднадзор, 1996. - 112с.
34. *Куренков В.Ф.* [и др.] // ЖПХ. - 2001. - Т. 74. - № 3. - С. 435 - 438.
35. *Куренков В.Ф.* [и др.] // Химия и технология воды. - 1991. - Т. 13. - № 4. - С. 309-312.

36. Muhle K., Domash K. // J. Colloid Polym. Sci. 1980. - V. 258. - № 11. - P. 1296-1298.
37. Михайлов В. А. [и др.] // Водоснаб. и сан. техника. - 1997. - № 7. - С. 15-19.
38. Котовская А. И., Белоусова Т. В., Наконечный А. Н. // Водоснаб. и сан. техника. - 1999. - №3. - С. 17-18.
39. Строкач П.П., Кульский Л.А. Практикум по технологии очистки природных вод / П.П. Строкач, Л.А. Кульский - Минск: Высшая школа, 1980. – 320 с.
40. Брусницына Л.А. [и др.] // Вода и экология. - 2000. - Т.1. - С.40-47.
41. Пальгунов П.П. [и др.] // Водоснабжение и сан. техника. - 1996. - № 6. - С.4-5.
42. Куренков В.Ф. [и др.] // ЖПХ. - 2001. - Т. 74. - № 9. - С. 1551-1554.
43. Куренков В.Ф., Гоголашвили Э.Л., Исаков А.А. // Сб. Структура и динамика молекулярных систем. Йошкар-Ола, 2001. - № 2. - Ч. 2. - С. 116-120.
44. Цюрупа Н.Н. // Коллоидный журнал. - 1964. - Т. 26. - № 1. - С.117-125.
45. Бектуров Е.А., Бимендина Л.А. Интерполимерные комплексы/ Е.А. Бектуров, Л.А. Бимендина - Алма-Ата: Наука, 1977. - 264 с.
46. Орлов Д.С. Гумусовые кислоты почв и общая теория гумификации / Д.С. Орлов - М.: МГУ, 1990. - 324 с.
47. Серышев В. А. Субкавальный диагноз почв: автореф. дис. ... д-ра техн. наук / В.А. Серышев - Новосибирск, 1992. - 32 с.
48. Чернышова Н. Н., Свинцова Л. Д., Гиндулина Т. М. // Хим. и технол. воды. - 1995. - Т. 17. - № 6. - С. 601-608.
49. Апельцина Е. И. // Водоснаб. и сан. техника. - 1986. - №2. - С.8-10.
50. Никитин А. М., Курбатов П. В. // Водоснаб. и сан. техника. - 1999. - №3. - С. 26-28.
51. Гончарук В.В. [и др.] // Хим. и технол. воды. - 1997. - Т. 19. - №5. - С.481-488.
52. Куренков В.Ф., Снигирев С.В., Шишкарёва Л.С. // ЖПХ. - 2000. - Т. 73. - № 2. - С. 257-261.
53. Куренков В.Ф., Снигирев С.В., Когданина Л.С. // ЖПХ. - 2001. - Т. 74. - № 1. - С. 83-86.
54. Hogg R. Flocculation and dewatering / R. Hogg // Int. J. Miner. Process. - 2000. - V. 58. - P. 223-236.
55. Нагель М.А., Куренков В.Ф., Мягченков В.А. // ЖПХ. - 1986. - Т. 59. - № 7. - С. 1579-1584.
56. Буцева Л. Н., Гандурина Л. В., Штондина В. С. // Водоснаб. и сан. техника. - 1996. - №4. - С. 8-9.
57. Феофанов Ю. А., Смирнова Л. Ф. // Водоснаб. и сан. техника. – 1995. - №7. - С. 5-6.
58. Буцева Л.Н. [и др.] // Водоснаб. и сан. техника. – 1998. - №8. - С. 27-30.
59. Цао Чжун Хуа. // Водоснаб. и сан. техника. - 1999. - №2. - С. 37-38.
60. Мясников И.Н. [и др.] // Водоснаб. и сан. Техника. - 1999. - № 1. - С. 8 - 9.
61. Эпоян С. М., Пантелют Г. С. // Водоснаб. и сан. техника. – 1996. - № 9. - С. 22-23.
62. Клейн М. С., Байченко А. А., Иванов Г. В. // Материалы Всесоюзной конференции «Коагулянты и флокулянты в очистке природных и сточных вод». 14-17 окт. 1988. Одесса, - С. 126-127.
63. Проскурина В.Е., Мягченков В.А. // ЖПХ. - 1999. - Т. 72. - №10. - С. 1704-1708.

---

© В. Ф. Куренков – д-р хим. наук, проф. каф. технологии пластических масс КГТУ; Х.-Г. Харган – Компания «Штокхаузен ГмбХ», Крефельд, Германия; Ф. И. Лобанов – д-р хим. наук, проф. ООО «Ашленд Евразия».