



МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РЕСПУБЛИКИ КАЗАХСТАН

Казахский национальный исследовательский технический университет  
имени К.И. Сатпаева

Институт химических и биологических технологий

Кафедра Химической и биохимической инженерии

6M072100 – Химическая технология органических веществ

**УТВЕРЖДАЮ**

Заведующий кафедрой  
Химической и биохимической  
инженерии

PhD, асоц. профессор

 Рафикова Х.С.  
" 07 " 07 2020 г.

**ЗАДАНИЕ**

**на выполнение магистерской диссертации**

Магистранту Төлеп Ернұр Бақтиярұлы

Тема: Разработка технологии очистки промышленных и канализационных сточных вод.

Утверждена приказом Ректора Университета № \_\_\_\_\_ от " \_\_\_\_ " \_\_\_\_\_ 20 \_\_\_\_ г.

Срок сдачи законченной диссертации "24" июня 2020 г.

Исходные данные к магистерской диссертации: Исследование флокулирующих свойств сополимера МЕТМААХ-ДМДААХ и разработка технологической схемы процесса очистки сточных вод

Перечень подлежащих разработке в магистерской диссертации вопросов:

а) исследование флокулирующих свойств поли-ПАВ

б) оптимизация процесса флокуляции сополимером МЕТМАХ-ДМДААХ

в) разработка технологической схемы очистки сточных вод

Рекомендуемая основная литература:

• Dauletov, Y., Nuraje, N., Abdiyev, K., Toktarbay, Z., & Zhursumbaeva, M. (2019). Copolymers of Diallyldimethylammonium Chloride and Vinyl Ether of Monoethanolamine: Synthesis, Flocculating, and Antimicrobial Properties. Journal of Surfactants and Detergents. September 2019. Vol. 22. Issue 5. P. 1129–1137.

- Bratby, J. Coagulation and Flocculation in Water and Wastewater Treatment - Second Edition, 2015.
- Singh, R., & Hankins, N. P. (2016). Introduction to Membrane Processes for Water Treatment. Emerging Membrane Technology for Sustainable Water Treatment, 15–52.

**ГРАФИК**  
подготовки магистерской диссертации

<b>Наименование разделов, перечень разрабатываемых вопросов</b>	<b>Сроки представления научному руководителю</b>	<b>Примечание</b>
Исследование флокулирующих свойств поли-ПАВ	22.01.2019 – 16.04.2019	
Оптимизация процесса очистки сточных вод сополимером МЕТМАХ-ДМДААХ	17.04.2019 – 27.12.2019	
Разработка технологической схемы процесса очистки воды	14.01.2020 – 15.05.2020	

**Подписи**

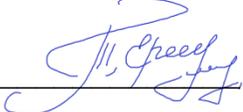
консультантов и нормоконтролера на законченную магистерскую диссертацию с указанием относящихся к ним разделов диссертации

<b>Наименования разделов</b>	<b>Консультанты, Ф.И.О. (уч. степень, звание)</b>	<b>Дата подписания</b>	<b>Подпись</b>
Нормоконтролер	Абдиев К.Ж., д.х.н., профессор	05.07.2020г	

Научный руководитель

  
\_\_\_\_\_ Абдиев К. Ж.

Задание принял к исполнению обучающийся

  
\_\_\_\_\_ Төлөп Е. Б.

Дата "\_06\_" \_\_\_\_\_07\_\_\_\_\_ 2020 г

## АҢДАТПА

Аталмыш магистрлік диссертациялық жұмыста өндірістік және канализациялық ағынды суларды тазарту әдістері зерттеліп, процестің технологиялық сызбанұсқасы жасалды. Суды тазарту дәрежесін жоғарылату үшін флокуляция және мембраналық фильтрация процестерін пайдаланып ағынды суларды тазартудың біріктірілген әдісі қолданылды.

Флокулянт әсерінен бентонит саз балғышы суспензиясының дисперстік бөлшектерінің флокуляциясы зерттелді. Флокулянт ретінде радикалдық сополимеризация әдісімен синтезделген [2-(метакрилоилокси) этил]триметил-аммоний хлориді мен N,N-диметил-N,N-диаллиламмоний хлоридінің (МЕТМАХ-ДМДААХ) сополимері пайдаланылды.

Суспензияны (ағын суды) құрамындағы зиянды механикалық қоспалардың дисперстік бөлшектерінен флокулянт пайдалана отырып тазалау процесінің оңтайлы жағдай анықталды. Ағын суды тазалау процесінің технологиялық сызбанұсқасы жасалды.

## АННОТАЦИЯ

В данной магистерской диссертационной работе разработана технологическая схема процесса очистки промышленных и канализационных сточных вод от дисперсных частиц вредных примесей. Для повышения степени очистки воды применен комбинированный метод очистки сточных вод с использованием методов флокуляции и мембранной фильтрации. Исследована флокуляция дисперсных частиц суспензии бентонитовой глины под действием флокулянта. В качестве флокулянта использован сополимер [2-(метакрилоил-окси)этил]триметиламмоний хлорида и N,N-диметил-N,N-диаллиламмоний хлорида (МЕТМАХ-ДМДААХ), синтезированный методом радикальной сополимеризацией.

Определены оптимальные условия процесса очистки суспензии (сточных вод) от дисперсных частиц вредных механических примесей с использованием флокулянта. Разработана технологическая схема процесса очистки сточных вод.

## **ANNOTATION**

In this master's dissertation, a technological scheme of industrial and sewage wastewater purification process from dispersed harmful impurities particles is developed. A combined wastewater treatment method using the flocculation process and membrane filtration was applied to increase the degree of water purification. The flocculation of dispersed particles of a suspension of bentonite clay under the influence of a flocculant was studied. A copolymer of [2- (methacryloyloxy) ethyl] trimethylammonium chloride with N, N-dimethyl-N, N-diallylammonium chloride (METMAX-DMDAAX), synthesized by a radical copolymerization method was used as a flocculant.

The optimal conditions of the suspension (wastewater) purification process from dispersed particles of harmful mechanical impurities using a flocculant are determined. The technological scheme of the wastewater treatment process is developed.

## **СОДЕРЖАНИЕ**

ВВЕДЕНИЕ.....	9
1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР.....	11
1.1 Загрязнение сточных вод и их влияние на окружающую среду.....	11
1.2 Степени очистки сточных вод .....	12
1.3 Растворимые полиэлектролиты .....	14
1.4 Процесс флокуляции.....	16
1.4.1 Полимерная адсорбция.....	17
1.4.2 Полимерные мосты.....	18
1.4.3 Нейтрализация заряда.....	22
1.4.4 Кинетические аспекты.....	24
1.5 Фильтрация флокулированной суспензии.....	27
1.5.1 Обратный осмос.....	28
1.5.2 Наночелювльтрация.....	30
1.5.3 Ультрафильтрация.....	32
1.5.4 Микрофильтрация.....	34
2 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ .....	37
2.1 Характеристика исходных реагентов .....	37
2.2 Приготовление суспензии бентонита.....	41
2.3 Синтез сополимера МЕТМАХ-ДМДААХ.....	42
2.4 Определение оптимальных условий флокуляции взвешенных дисперсных частиц суспензии бентонитной глины.....	43
2.5 Результаты и обсуждение.....	44
2.6 Разработка схемы процесса флокуляции частиц суспензий под действием синтезированного флокулянта с оптимальным составом.....	49
3 ОХРАНА ТРУДА И ТЕХНИКА БЕЗОПАСНОСТИ .....	52
3.1 Анализ опасных и вредных производственных факторов .....	52
3.2 Технические меры.....	54
3.3 Организация вентиляции.....	55
3.4 Обеспечение безопасности при химическом отравлении.....	55
3.5 Воздействие на человека используемых веществ.....	56
ЗАКЛЮЧЕНИЕ .....	58
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ .....	59

## ВВЕДЕНИЕ

Защита окружающей среды от загрязнения считается одной из важнейших проблем на сегодняшний день. В связи с этим вопрос очистки промышленных и канализационных сточных вод является все более актуальным, поскольку он тесно связан с охраной водных ресурсов. В настоящее время, по разным причинам, приток патогенных и коррозионных микроорганизмов в природные и сточные воды повышает важность очистки воды. Коррозионно-опасные микроорганизмы превращают сульфатные и сульфитные ионы в сероводород. Это сильно влияет на эрозию металлических устройств и конструкций в водной среде [1-3].

К качеству очистки сточных вод предъявляются жесткие требования, так как в большинстве случаев они отводятся в небольшие ручьи, реки или в непроточные водоёмы. Хотя большинство городов включают очистную систему, отсутствие надлежащей очистки промышленных и канализационных сточных вод представляет серьезную опасность для здоровья и окружающей среды во многих городах. Таким образом, эффективность этих очистных сооружений должна быть достаточно эффективной, чтобы они могли удалять взвешенные и растворенные химические и биологические загрязнители для производства воды, которая безопасна для сброса в окружающую среду или пригодна для повторного использования [4]. Для того чтобы получить эти условия, необходимо использовать передовые технологии, и в результате можно будет повторно использовать воду после обработки в сельскохозяйственных целях, промышленности или даже в качестве питьевой воды.

Большинство методов очистки промышленных и канализационных сточных вод с применением методов флокуляции и коагуляции веществ различных форм основаны на использовании химических реагентов. В последние годы водорастворимые высокомолекулярные поверхностно-активные вещества часто используются в виде флокулянтов для обработки сточных вод от разных загрязнений [5]. Использование флокулянтов позволяет улучшить качество очищенной воды и повышает производительность очистных сооружений.

Принимая во внимание внушительное количество обширных исследований, проведенных в сфере очистки вод, на данный момент существуют нерешенные проблемы, требующие научных исследований. Это обусловлено необходимостью совершенствования технологических схем и создания эффективных флокулянтов. Изучение свойств флокулянта является один из важных направлений. Проведение современных исследований, связанных с такими ситуациями, определяет важность темы исследования.

**Цели и задачи исследования.** Целью работы является разработка технологии очистки промышленных и канализационных сточных вод. Для того чтобы реализовать обозначенную цель в данной магистерской диссертации необходимо решить следующие задачи исследования:

- исследование флокулирующих свойств поли-ПАВ;
- оптимизация процесса очистки сточных вод с помощью сополимера МЕТМАХ-ДМДААХ;
- разработка технологической схемы процесса очистки воды.

**Научная новизна исследования.** Разработка технологической схемы процесса очистки сточных вод с помощью флокулянта МЕТМАХ-ДМДААХ в сочетании с методом фильтрации.

**Актуальность проблемы.** Одним из важнейших факторов загрязнения гидросферы являются промышленные и канализационные сточные воды, состав которых в последнее время все больше зависит от результатов деятельности человека. В настоящее время известно, что сбрасываемые сточные воды с территорий городов и промышленных предприятий, значительно загрязнены и без предварительной очистки не могут быть сброшены в водоемы. Поэтому организованный отвод с дальнейшей очисткой промышленных и канализационных сточных вод считается важной задачей для улучшения экологического состояния водоемов. Таким образом, управление сточными водами становится все более глобальной проблемой. В нынешней ситуации в большинстве городов отсутствует адекватное управление сточными водами из-за устаревшей, отсутствующей инфраструктуры канализации. Поэтому создание эффективной технологии очистки сточных вод является решающим вопросом для сохранения природной среды и долгосрочного будущего городского образа жизни.

**Теоретическая и методологическая основа:** Основной теоретической частью магистерской диссертации является обзор научных статей, связанных с очисткой сточных вод. Результаты исследования основаны на экспериментальных данных, полученных в процессе исследования. Высокоточные инструменты были использованы для определения главных характеристик. Повторение определенных этапов позволяет оценить достоверность результатов.

**Апробация работы.** Результаты исследовательской работы были представлены на международной научно-практической конференции «Наука XXI века: теория, практика, перспективы развития» (г. Кишинев, 2020), на Всероссийской школе-конференции молодых ученых «Фундаментальные науки – специалисту нового века» с международным участием (г. Иваново, 2020)

**Публикации.** По результатам научно-исследовательской работы опубликовано 2 статьи на Международных Конференциях.

## 1 Литературный обзор

### 1.1 Загрязнение сточных вод и их влияние на окружающую среду

Очистка сточных вод это как возможность повторного использования воды. Большая часть воды, используемой домами, промышленными предприятиями, должна быть очищена до ее возвращения в окружающую среду. Природа может справиться с маленькими объемами водных загрязнении, но было бы большой нагрузкой, если бы мы не обрабатывали миллионы кубов сточных вод, производимых каждый день, перед тем как направить их обратно в окружающую среду. Очистные сооружения уменьшают загрязняющие вещества в сточных водах до уровня, пределы которых не вредят природе [6, 7].

Сточные воды также включают ливневые стоки. Дождь, который идет по улице во время шторма, не является чистым. Вредные вещества, которые стекаются с дорог, крыш, могут нанести вред нашим рекам и озерам.

Очистка сточных вод считается одним из основных частей в защите окружающей среды. Существуют несколько причин, почему поддержание нашей воды в чистоте является важным приоритетом. Чистая вода имеет решающее значение для растений и животных, которые живут в воде. Это важно для рыбной отрасли, любителей спортивного рыболовства и будущих поколений. Среда обитания диких животных: наши реки и воды океана полны жизни, которая зависит от береговой линии, пляжей и болот. Они являются критическими средами обитания для сотен видов рыб и других водных организмов. Поэтому воду следует очищать должным образом, иначе в воде могут находиться бактерии и вирусы. Поскольку мы живем, работаем и играем так близко к воде, вредные бактерии должны быть удалены, чтобы сделать воду безопасной.

Если сточные воды тщательно не очищаются, это повлечет негативное влияние на окружающую среду и здоровье человека. Эти воздействия могут включать в себя ущерб рыбам и диким животным, дефицит кислорода, закрытие водоемов и другие ограничения на водопользование в рекреационных целях, ограничения на вылов рыбы и моллюсков и загрязнение питьевой воды. Есть много примеров загрязняющих веществ, которые можно найти в сточных водах, и потенциально вредное воздействие эти вещества могут оказать на экосистемы и здоровье человека. Разлагающиеся органические вещества и мусор могут израсходовать растворенный кислород в озере, поэтому рыбы и другие подводные животные не могут выжить. Избыточные питательные вещества, такие как фосфор и азот, включая аммиак, могут вызвать эвтрофикацию или чрезмерное удобрение принимающих вод, которые могут быть токсичными для водных организмов, способствовать чрезмерному росту растений, уменьшать доступный кислород, изменять среду обитания приводящие к сокращению определенных видов. Соединения хлора и неорганические хлорамины могут

быть токсичными для водных беспозвоночных, водорослей и рыб. Бактерии, вирусы и болезнетворные патогенные микроорганизмы могут загрязнять водоемы и загрязнять популяции моллюсков, что приводит к ограничениям в отношении людей, потребления питьевой воды и потребления моллюсков. Металлы: кадмий, свинец, мышьяк, хром и ртуть, могут оказывать острое и хроническое токсическое воздействие. Другие вещества, такие как некоторые фармацевтические препараты и средства личной гигиены, которые в основном попадают в сточные воды и загрязняют их, также могут быть угрозой для здоровья людей, водных организмов и дикой природы. Главная цель очистки сточных вод состоит в том, чтобы удалить как можно больше взвешенных частиц до того, как оставшаяся вода, называемая сточными водами, будет сброшена обратно в окружающую среду. Поскольку твердый материал разлагается, он поглощает кислород, который необходим растениям и животным, живущим в воде [8-11].

Все загрязнители сточных вод по составу разделяются на минеральные и органические вещества. К минеральным загрязнениям относятся взвешенные дисперсные частицы, песок, глина, ил, шлаки, минеральные соли и другие вещества. Органические загрязнители бывают двух разных видов происхождения, растительного и животного. Загрязнители растительного происхождения содержат остатки овощей, разновидности растений, бумаги и другие. В составе этих загрязнителей в основном присутствует углерод в виде клетчатки. Органические загрязнители животного происхождения состоят из физиологических выделений человека и животных, жировые вещества, органические кислоты. Основными химическими элементами этих загрязнений являются углерод, водород и азот в форме белков, жиров и углеводов [12,13].

С растущей потребностью в пресной воде и выращивании, проблеме дефицита воды рекультивации сточных вод и их повторного использования, в последнее время уделяется особое внимание за счет возможного потенциала для сохранения пресной воды и уменьшения выбросов загрязняющих веществ. Помимо этого, продвинутая очистка сточных вод для повторного использования увеличивает потребление химикатов, материалов и энергии, а значит, и стоимость [14]. Тем не менее, несмотря на эти недостатки, современные технологии очистки сточных вод играют важную роль в снижении общего риска и токсичности и являются более эффективными в удалении загрязняющих веществ.

## **1.2 Степени очистки сточных вод**

Использование традиционных или природных систем ведет к достижению различной степени очистки сточных вод. Традиционные очистки состоят из предварительной, первичной, вторичной и иногда усовершенствованной

обработки, в соответствии с уровнем очистки очистных сооружений, где присутствует высокая скорость биологической обработки. Природные системы дешевле и менее сложны в обслуживании и эксплуатации. В таких системах низкая скорость биологической очистки. Один из методов природных систем биологической очистки - использование прудов для стабилизации сточных вод. Другие методы натуральных систем биологической очистки: техника очистки земель, техника обработки питательной пленки. На первом этапе традиционной системы очистки идет предварительная обработка. На этом этапе удаляются большие твердые частицы и мусор, включая грубый скрининг, удаляется песок и идет дробление крупных частиц. Другие предварительные операции обработки могут включать флокуляцию, контроль запаха, химическую обработку и предварительную аэрацию. Следующий этап — это первичная обработка. Основной очисткой является удаление отстаиваемых органических и неорганических твердых веществ, осаждение и удаление плавающих материалов. Этот процесс также эффективен для удаления азота, фосфора и тяжелых металлов, но не подходит для удаления коллоидных, растворенных компонентов, биологических загрязнений [15-17]. Во многих странах первичная обработка может считаться достаточной очисткой, если сточные воды используются для орошения сельскохозяйственных культур, которые не потребляются людьми или для орошения садов, виноградников и некоторых продовольственных культур, где роль человека минимизирована. Вторичная очистка включает в себя удаление органических веществ и в некоторых случаях азота и фосфора с использованием процесса аэробной биологической очистки. Аэробная биологическая очистка происходит в присутствии кислорода, за счет чего микроорганизмы могут окислять органические вещества в сточных водах. Несколько типов аэробной биологической очистки включают в себя: активный ил, капельные фильтры. Усовершенствованная очистка сточных вод используется, когда требуется высококачественная очищенная вода, например, для орошения городских ландшафтов и необработанных пищевых продовольственных культур. Усовершенствованная очистка удаляет азот, фосфор, моющие средства, умягчители воды, тяжелые металлы. Тем не менее, азот и фосфор являются основными необходимыми питательными веществами для растений и, следовательно, их присутствие в сточных водах является преимуществом для орошения на определенных стадиях роста растений. Принцип усовершенствованной очистки сточных вод включает процессы фильтрации, нитрификации, денитрификации, биологического или химического удаления фосфора, коагуляции, адсорбции углерода, отгонки аммиака, обратного осмоса. [18] Дезинфекция может потребоваться, если качество сточных вод не достигнуто. Дезинфекция важна для уничтожения микроорганизмов. Наиболее распространенным дезинфицирующим средством является хлор. Другие

известные дезинфицирующие средства, используемые в сточных водах очистных сооружений это озон и ультрафиолетовый свет.

### 1.3 Растворимые полиэлектролиты

Полиэлектролиты это разнообразие природных или синтетических водорастворимых макромолекулярных соединений, которые обладают способностью дестабилизировать или усилить флокуляцию составляющих водоема. Полиэлектролиты представляют собой особые классы полимеров содержащие определенные функциональные группы вдоль основной цепи полимера, которые могут быть ионизируемыми. Когда ионизируемые группы диссоциируют, молекулы полимера становятся заряженными либо положительно или отрицательно, в зависимости от конкретной функциональной группы, таким образом, называются катионными или анионными полиэлектролитами. Полиэлектролиты, которые обладают как положительно, так и отрицательными зарядами упоминаются как амфолитические [19]. Полиэлектролиты, которые не имеют ионизируемой функциональной группы называются неионогенными полиэлектролитами. Степень полимеризации полиэлектролита характеризуется молекулярной массой. Высокие молекулярные массы означают длинные цепи, в то время как низкие молекулярные массы указывают короткие полиэлектролитные цепи. Функциональные группы вдоль полиэлектролитной цепи, обладают свойством адсорбироваться. Следовательно, эта дестабилизация полиэлектролитами может задействовать механизм, объединяющий как эффекты заряда, так и эффекты из-за адсорбции. Установлены два основных механизма, которые в некоторых случаях могут действовать совместно, тогда как в других один преобладает над другим. Механизмы основаны на мостовой модели, где сегменты полиэлектролита адсорбируются на поверхностях соседних взвешенных частицах, тем самым коллоиды связывают их вместе и модель, посредством которой ионные полиэлектролиты, несущие заряды противоположного знака, адсорбируются и тем самым уменьшают потенциальную энергию отталкивания между соседними коллоидами. С этой второй моделью связано явление, где противоположно заряженные полиэлектролиты, их присутствие в двойных слоях дисперсного материала, уменьшают энергию взаимодействия [20].

Полиэлектролиты широко используются в качестве флокулянта, вспомогательных веществ, как для очистки воды, так и для очистки сточных вод. В очистке воды они обычно добавляются с металлическими коагулянтами для достижения некоторого желаемого эффекта. Целью является дополнения процесса ортокINETической флокуляции и изменения характеристик флокул, с точки зрения увеличения предельного размера льдин, плотности, проницаемости, сжимаемости, оседаемости и фильтруемости. Как правило, оптимальная

дозировка полиэлектrolита, необходимая для каждого из этих критериев, составляет по сути то же самое. В биологической очистке сточных вод могут быть добавлены в дополнение к естественной биологической флокуляции, тем самым способствуя перегрузке вторичных отстойников. Когда полиэлектrolиты добавляются в суспензии, дестабилизированные первичными коагулянтами, в общем случае наилучшие результаты получаются, когда добавление происходит через некоторое время после первичного добавления коагулянта [21]. Эта процедура, вероятно, предпочтительнее, потому что первичные частицы, образовавшиеся при дестабилизации, получают возможность расти до заметного размера до добавления полиэлектrolита и адсорбции, что приводит к более низким требованиям к полиэлектrolиту. Тем не менее, есть некоторые случаи, когда помощь флокулянта была добавлена с пользой впереди металлических коагулянтов, примеры включают использования активированного кремнезема и альгината натрия, где такая процедура может служить для усиления химического взаимодействия между полиэлектrolитом и первичным коагулянтом. Также сообщается, когда полиэлектrolиты добавляются до металлических коагулянтов частично можно объяснить неэффективной начальной дисперсией с помощью флокулянта и, следовательно, эффект замедленного действия. С другой стороны, когда полиэлектrolит и частицы имеют противоположные знаки, добавление полиэлектrolита перед металлом, коагулянта, может служить для уменьшения поверхностного заряда частиц на адсорбции, тем самым уменьшая количество добавляемого металлического коагулянта, необходимого для снижения заряда. В большинстве случаев добавление после металлического коагулянта приносит пользу. В таких случаях анионные полиэлектrolиты часто оказываются эффективными, вероятно, потому что первичные частицы, сформированные разновидностями гидроксида металла, заряжены положительно.

Полиэлектrolиты имеют функциональные группы, которые ионизируются в воде. За счет функциональных групп полимеры подразделяются на сильные и слабые кислоты и основания. Полиэлектrolиты где присутствуют функциональные группы  $[-(P=O)-(OH)_2; -SO_3H; -COOH; -OH]$  кислотные и  $[-NH_2; -NHR; -NR_3(OH)]$  основные являются амфотерными полиэлектrolитами. Акриловые полимеры играют особую роль в классе водорастворимых полиэлектrolитов [22]. Среди них растворимые гомополимеры и сополимеры, акриловые кислоты и полиамфолиты, компоненты структуры почвы, глины, суспензии, моющие композиции, эмульсии и другие.

## 1.4 Процесс флокуляции

Флокулянты представляют собой высокомолекулярные соединения, которые связывают частицы вместе через полимерные мостики без изменения электрических свойств системы, которые приводят к образованию хлопьев. Флокуляция - это процесс, с помощью которого высокомолекулярные соединения добавляются в дисперсную систему, взаимодействуя образуют хлопьевидные агрегаты - флокулы [23]. Процесс хлопьеобразования состоит из двух этапов. Во-первых, учитывая название перикинетической флокуляции, возникает из теплового возбуждения и является естественным случайным процессом. Флокуляция на этом этапе начинается сразу после дестабилизации и завершается в течение секунд, так как есть ограничение размера флокулы, за пределами которого Броуновское движение не имеет или мало влияет. Кроме того, потенциальный энергетический барьер, существующий между коллоидными частицами может быть преодолен тепловой кинетической энергией Броуновского движения, поскольку частицы постепенно объединяются в величину энергетического барьера увеличивающегося примерно пропорционально в области хлопьев, так что в конечном итоге перикинетическая флокуляция таких потенциально отталкивающих частиц должна прекратиться [24, 25].

Скорость флокуляции или скорость снижения количества частиц взвеси за счет перикинетической флокуляции описывается законом скорости второго порядка. Например, в мутной воде, содержащей 10 частиц на мл, концентрация частиц будет уменьшена на половину в течение периода около 6 дней, при условии, что частицы полностью были дестабилизированы, и частицы не становятся большими и находятся за пределами диапазона Броуновского движения. Вторая стадия в процессе флокуляции называется ортокинетической флокуляцией и возникает из индуцированных градиентов скорости в жидкости. Такие градиенты скорости могут быть вызваны приведением жидкости в движение путем прохода вокруг перегородок или механического перемешивания в течение флокуляции в реакторе, также извилистый путь через промежутки гранулированного фильтрующего слоя, где хлопья достаточно сформированы, осаждением в отстойнике. Влияние градиентов скорости внутри тела жидкости заключается в установленной относительной скорости между частицами, обеспечивая тем самым возможность для контакта [26-28]. Для данной флокулирующей системы главный параметр регулирующий скорость ортокинетической флокуляции является применяемый градиент скорости. Степень флокуляции регулируется как применяемыми градиентами скорости, так и временем флокуляции. Эти два параметра воздействуют на скорость и степень агрегации частиц, скорость и степень распада этих агрегатов.

Механизмы флокуляции частиц полимерами описываются следующим образом: полимерные мосты, нейтрализация заряда.

### 1.4.1 Полимерная адсорбция

Если имеется некоторое сродство между полимерными сегментами и поверхностями частиц, то может происходить адсорбция полимерных цепей. Сродство к адсорбции должно быть достаточным, чтобы перевесить потери энтропии связанные с адсорбцией полимера, потому что адсорбированная цепь будет иметь более ограниченную конфигурацию, чем случайная цепь в растворе. На самом деле, близость между полимерным сегментом и участком поверхности не является необходимой, поскольку имеется много точек крепления. Для длинной полимерной цепи, вероятность того, что все присоединенные сегменты станут отрываться одновременно является очень низкой. По этой причине, адсорбция полимеров часто считается необратимой. Широко принятая модель адсорбированной полимерной цепи показана на рисунке 1 [29]. В этой модели есть три отдельных категории сегмента: прикрепление к поверхности, проецирование в растворе как хвосты, и в виде петель, между соединениями.

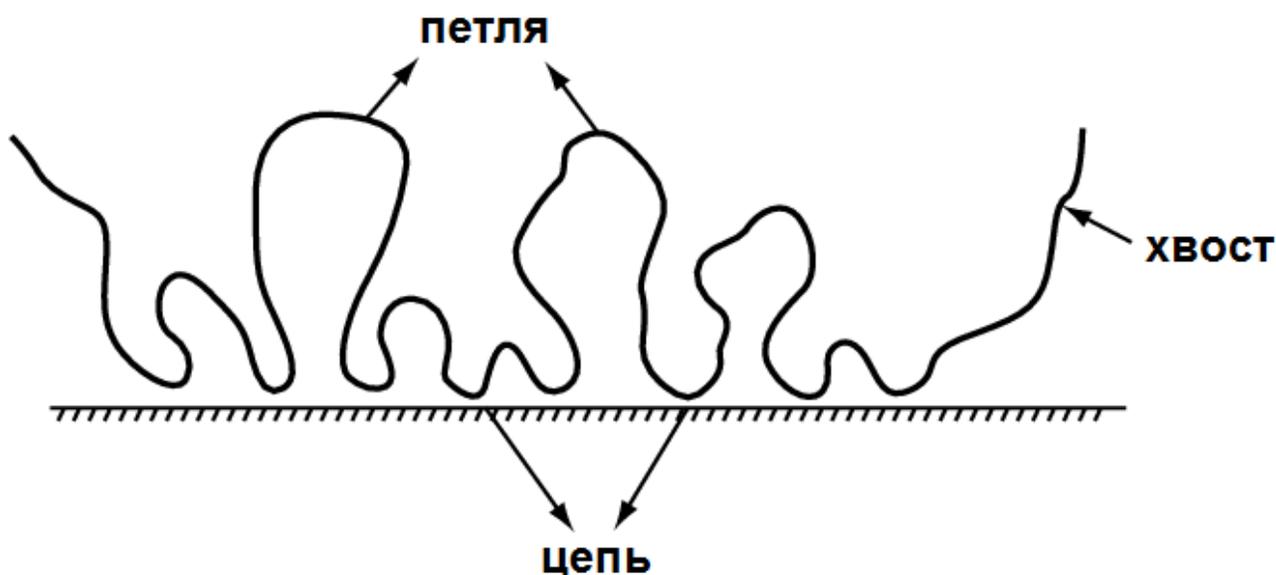


Рисунок 1 - Модель адсорбированной полимерной цепи.

Следует отметить, что это равновесное состояние, которое может занять некоторое время после первого контакта полимерной цепи с поверхностью. Скорость, с которой трудно достичь равновесия, но время в нескольких секунд для полимеров длинной цепью может быть логичным. Это очень важный фактор в кинетике полимерной флокуляции. Степень хвостов и петель и, следовательно, толщины адсорбированного слоя сильно зависит от взаимодействия полимерных сегментов с растворителем и с поверхностью. Как правило, если взаимодействие с поверхностью довольно слабая, сегменты адсорбированной цепи простираются дальше в растворы. С полиэлектролитами, там могут быть важные эффекты ионной силы [30]. Существует несколько возможных типов адсорбционного

взаимодействия: электростатическое взаимодействие, полиэлектролиты с противоположными зарядами (например, катионные полиэлектролиты на отрицательных поверхностях) почти всегда сильно адсорбируются, из-за притяжения между противоположно заряженными ионными группами. Даже для довольно низких молекулярных масс, адсорбция полиэлектролита может быть по существу полной, по крайней мере, до тех пор, пока поверхностный заряд не будет нейтрализован. Обычно обнаруживается, что противоположно заряженные полиэлектролиты адсорбируются в довольно плоской равновесной конфигурации, без обширных петель и хвостов. В некоторых случаях есть важные солевые эффекты. Например, было обнаружено, что катионный полиэлектролит, адсорбированный на целлюлозных волокнах, может быть десорбируется добавлением солей, особенно с высоким зарядом [31].

Водородная связь: полимеры, такие как полиакриламиды и полиэтиленоксид могут адсорбироваться на поверхностях с подходящими участками Н-связи. Например, оксиды, такие как диоксид кремния, имеют поверхностный гидроксил группы, которые могут образовывать Н-связи с амидными группами полиакриламида или эфиры кислорода полиэтиленоксида. Такие взаимодействия важны в широком спектре приложений. Во многих случаях ионные связи могут вызывать адсорбцию отрицательно заряженных поверхностей, несмотря на электростатическое отталкивание. Однако это может произойти, только при наличии достаточной концентрации ионов двухвалентных металлов. Весьма вероятно, что  $\text{Ca}^{2+}$  может действовать как "мостик" между анионными группами в полимере и отрицательными участками на поверхности. Несколько отрицательно заряженных частиц можно легко флокулировать с анионным полиакриламидом при достаточно низких концентрациях кальция (около 1 мм или более), но в отсутствие двухвалентных катионов флокуляция не происходит даже при довольно высокой ионной силе. Хотя адсорбция полимера во многих случаях является необратимой, существуют примеры, когда может происходить десорбция полимера цепи. Например, с диапазоном молекулярной массой, маленькие молекулы могут сначала адсорбироваться (из-за их более быстрой диффузии) и затем постепенно вытесняться материалом с более высокой молекулярной массой.[32]

#### **1.4.2 Полимерные мосты**

Полимеры с длинной цепью адсорбируются на частицах способом показанном на рисунке 1, структура может иметь петли и хвосты. Таким образом прикрепляя свисающие сегменты полимера с другими частицами, соединяя стороны вместе. Такой механизм был признан в 1950 годах и является чрезвычайно важным на практике [33]. Схематическое изображение частиц, с образованием мостов, адсорбированных полимеров, приведены на рисунке 2.

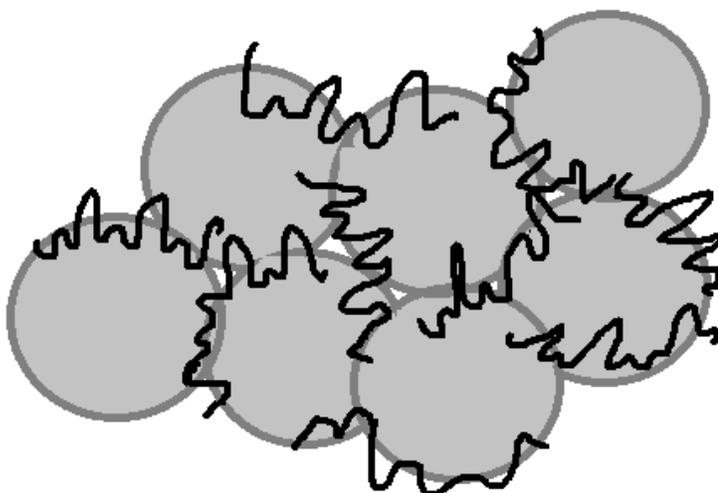


Рисунок 2 - Флокуляция с образованием полимерных мостов.

Основным требованием для преодоления флокуляции является то, что на поверхности частицы должны быть свободные доли для прикрепления сегментов полимерных цепей, адсорбированных на других частиц. Отсюда следует, что адсорбированное количество не должно быть слишком большим, иначе поверхности частицы будут сильно покрыты, и не будет достаточно мест для образования мостов [34]. На рисунке 3 показано, что частицы стабилизируются. Также следует отметить, что адсорбированное количество не должно быть слишком низким, иначе будет недостаточное количество соединительных контактов. Эти соображения приводят к оптимальной дозировке для преодоления флокуляции.

В ранней концепции было то, что оптимальная дозировка соответствует половине покрытия поверхности. Если фракционное покрытие поверхности имеет вид  $x$ , то непокрытая часть поверхности  $(1-x)$  и это нетрудно показать, что доля успешных мостовых контактов между частицами с покрытием и без покрытия поверхностей пропорционально произведению  $x \cdot (1-x)$ . Этот термин имеет максимальное значение, при  $x = 0,5$ , в соответствии с половиной поверхности покрытия [35].

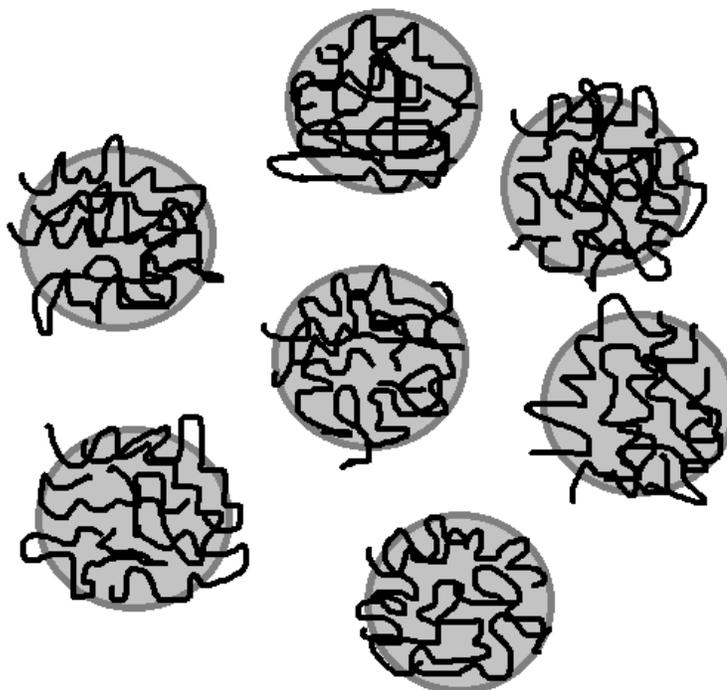


Рисунок 3 - Стабилизация адсорбированными полимерными цепями.

К тому же, для адсорбированных полимеров сложно определить поверхностный охват, качественные и количественные прогнозы, основанные на этой концепции, имеют ограниченные данные. В целом установлено, что оптимальное мостообразование для флокуляции происходит, когда уровень значительно ниже насыщения покрытия частицы поверхности адсорбированным полимером. В таких условиях полимер практически весь адсорбируется и из этого следует, что оптимальная дозировка должна быть прямо пропорциональна общей площади поверхности и концентрации частиц. Основные оптимальные дозы в практических системах соответствуют 1 мг полимера на грамм взвешенных веществ. Также известно, что полимерные мостики могут давать более прочные хлопья, чем образованные другими способами, такими как соли металлов. Заметно по общему наблюдению, что полимеры с длинной цепью могут формировать очень большие агрегаты в условиях высоких сдвигов, как в сосуде с мешалкой. Хлопья обычно растут до равновесного устойчивого размера, которые зависят от приложенного сдвига или скорости перемешивания. Чем сильнее хлопья, тем больше они могут расти при данных условиях сдвига. Мостовые соединения более устойчивы к разрыву при повышенных уровнях сдвига [36]. Тем не менее, разрушение агрегатов может быть необратимым, поэтому сломанные агрегаты не могут быть легко переформированы при уменьшении скорости сдвига. Необратимое повреждение может иметь отношение к разрыву полимерных цепей в турбулентных условиях или с отсоединением сегментов адсорбированного полимера с последующей

повторной адсорбцией и менее склонной для образования мостов. Сила агрегатов была изучена более фундаментально путем прямых измерений требуемой силы для разрушения хлопьев. В подход микромеханики измеряются силы порядка нескольких нН, в то время как агрегаты могут показать силы разрыва до нескольких сотен нН. Сила, необходимая для разрыва углерод-углеродной связи в полимерной цепи, находится в диапазоне от 1 до 10 нН, но между частицами обычно существует множество связей, что фактическая сила разрыва может быть намного выше. Одна из причин очень сильных флокулов, образующихся при соединении полимеров может быть гибкость связи, позволяющая растягивать до момента разрыва [37-39]. Обычно считается, что наиболее эффективными полимерами для образования мостов являются линейные цепи с высокой молекулярной массой. В случае полиэлектролитов плотность заряда может иметь большое влияние на эффективность моста. Если плотность заряда высокая, то будет трудно адсорбироваться на частицы с тем же знаком заряда, как в случае анионного полиакриламида и отрицательных частиц. Также, адсорбированная полимерная конфигурация может не образовать мосты, когда плотность заряда высокая. Однако, некоторая степень плотности заряда выгодна, так как отталкивание между заряженными сегментами дает расширение цепи, как объяснено ранее, и это усиливает эффект мостообразования. Поэтому, существует оптимальная плотность заряда для флокуляции. Отталкивание между заряженными частицами сильно зависит от ионной силы, и было обнаружено, что мостик с помощью неионогенных полимеров происходит только тогда, когда толщина адсорбированного слоя более чем в два раза превышает толщину электрического слоя, которая определяет диапазон отталкивания. Это еще одна причина, по которой эффекты ионной силы важны при флокуляции частиц. Это может свидетельствовать о том, что полимеры с более высокой плотностью заряда более устойчивы к деградации при сдвиге [40]. Было показано, что флокуляция анионной полиакриламида была повреждена в присутствии многовалентных ионов металлов, такими как  $Fe^{3+}$ . Это связано с комплексообразованием металла с карбоксилатными группами на полимерной цепи, за счет чего следует эффективное снижение плотности заряда. Однако, как уже упоминалось выше, адсорбция анионных полиэлектролитов на отрицательных поверхностях может потребоваться определенная концентрация иона двухвалентного металла. Может быть, что существует оптимальная концентрация соли для преодоления флокуляции, но информации по этому вопросу немного. Выдержка растворов полимеров оказывает сильное влияние на их эффективность флокуляции. К примеру полиакриламид в возрасте от 1 до 6 дней, дает оптимальную флокуляцию через 72 часа. Вероятно, это связано с медленным распутыванием полимерных цепей из хлопьев, образующихся сразу после растворения твердого полимера. Длительная выдержка приводит к снижению вязкости растворов полимера, уменьшая молекулярную массу [41, 42].

В некоторых случаях это может привести к медленному ухудшению параметров флокуляции. Тем не менее, разложение полимера может быть значительно снижено при низких концентрациях спирта в растворе, путем предотвращения свободной радикальной атаки. Таким образом, следующие утверждения могут быть сделаны о процессе флокуляции: линейные полимеры с высокими молекулярными массами наиболее эффективны; нужно только ограниченное количество адсорбированного полимера, так как избыток может стабилизировать частицу; в случае полиэлектролитов существует оптимальная плотность заряда, ионная сила играет очень важную роль, и наличие определенных ионов металлов очень важны, устойчивые агрегаты образуются за счет формирования мостов, но разрушенные агрегаты не могут легко увеличиваться.

### 1.4.3 Нейтрализация заряда

Во многих практических случаях частицы загрязнения отрицательно заряжены, поэтому катионные полиэлектролиты являются более эффективными флокулянтами. Известно, что электростатическое взаимодействие вызывает сильную адсорбцию в этих системах и может привести к нейтрализации поверхности частиц. Таким образом, существует вероятность того, что флокуляция может происходить в результате снижения поверхностного заряда частицы и уменьшения электрического отталкивания между ними. Во многих исследованиях было установлено, что оптимальная флокуляция происходит при дозировке полиэлектролита необходимой для нейтрализации заряда частицы [43-46]. Также было обнаружено, что полиэлектролиты с высокой плотностью заряда более эффективны, потому что для данной дозировки они имеют больше заряда на поверхности частиц. Поскольку полимеры с высокой плотностью заряда имеют тенденцию адсорбироваться в плоской конфигурации, мало возможностей для преодоления взаимодействий. Фактически, полиэлектролиты с низкой молекулярной массой, и с высокой плотностью заряда, такие как поли-ДМДААХ, являются довольно эффективными флокулянтами. Когда полиэлектролиты с высокой плотностью заряда адсорбируются на отрицательных поверхностях с довольно низкой плотностью заряженного участка, возникает возможность, которая стала известна как механизм электростатического участка. Эта модель была предложена Каспером Д. Р. [47]. Основная идея заключается в том, что высоко заряженный катионный полимер адсорбируется на слабо отрицательно заряженной поверхности для общей нейтрализации, также физически невозможно для каждого поверхностно заряженного участка быть нейтрализованным катионным полимерным сегментом. Причина в том, что среднее расстояние между участками поверхности больше, чем между заряженными сегментами вдоль полимерной цепи. Отсюда следует, что поверхность может иметь общий заряд, близкий к

нейтральному, есть клочки или островки положительного заряда между регионами без покрытия, отрицательно заряженная поверхность, как схематически показано на рисунке 4. Важным следствием адсорбции клочка является то что, во время приближения частиц возникает электростатическое притяжение между положительными частями и отрицательными областями, за счет чего происходит флокуляция частиц.

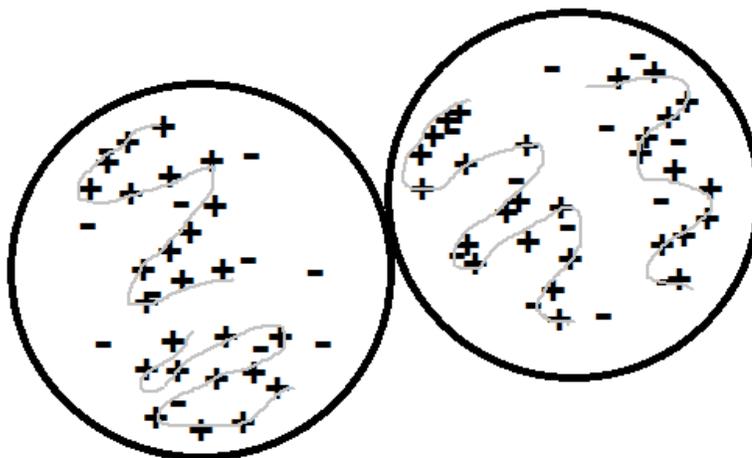


Рисунок 4 - Модель электростатического притяжения между положительными частями и отрицательными областями.

Полученные таким образом агрегаты не так прочны, как сформированные мостами, но устойчивые, чем агрегаты, образовавшиеся в присутствии соли металлов или простой нейтрализацией заряда. Повторная флокуляция после разрушения агрегатов происходит легче в случае электростатического притяжения [48, 49]. При низкой ионной силе эффект электростатического притяжения может дать значительное увеличение скорости флокуляции, хотя в этих условиях оптимальный диапазон дозировки может быть узким. С увеличением концентрации соли эффективный диапазон дозировки становится шире, а скорость флокуляции уменьшается. Эти эффекты соответствуют стандартной теории коллоидной устойчивости. Плотность заряда полиэлектролита должна быть достаточно высокой для флокуляции за счет электростатического притяжения. В то время, как плотность заряда уменьшается, флокуляция с образованием мостов становится более вероятной. Можно моделировать эффект электростатического притяжения полуколичественным образом, но это только ограниченное применение на практике. Непосредственное наблюдение осаждения частиц кремнезема на плоской поверхности с адсорбцией катионных полиэлектролитов дает полезную информацию. Был использован полиэлектролит поли-ДМАЕМА с низкой молекулярной массой (около 31 000), эффективный диаметр положительных частиц был рассчитан как 11 нм. Частицы кремнезема были сферическими с диаметром около 0,5 мкм и было обнаружено,

что они приклеиваются к поверхности, которая имела только 10% покрытия положительных частиц. В этих условиях, поверхность частицы имела заметный отрицательный заряд и среднее расстояние между участками было 20 нм, по этой причине только несколько частей были вовлечены в прикрепление отдельных частиц [50]. Важным практическим следствием положительных участков на поверхности частиц в том, что действуют как опорные точки для адсорбции анионоактивных полиэлектролитов с высокой молекулярной массой. Это основа одного типа двойной полимерной системы, где комбинация катионного полиэлектролита с низкой молекулярной массой и высокой плотностью заряда, с анионным материалом с высокой молекулярной массой приводит к очень эффективной флокуляции. Поскольку количество положительных частей ограничено, анионная полимерная цепь не может образовывать множество прикрепления к поверхности, как показано на рисунке 1, но имеет тенденцию принимать довольно расширенную конфигурацию на поверхности, дающая большую возможность для образования мостов [51-54]. Концепция схематично показана на рисунке 5.

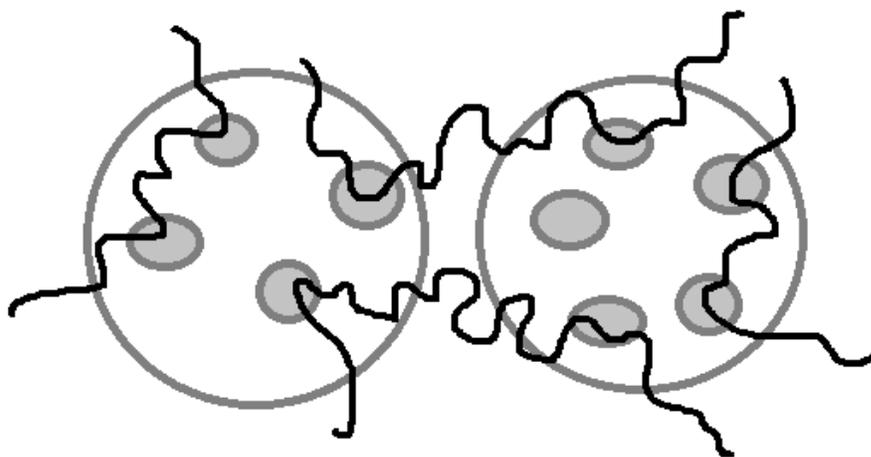


Рисунок 5 - Схема адсорбции и флокуляции анионных полимеров на частицах с катионными участками. Пример двух-полимерной системы.

#### 1.4.4 Кинетические аспекты

После добавления полимерного флокулянта в суспензию, инициируются несколько процессов, которые протекают при разных скоростях. Эти процессы, схематично показаны на рисунке 6. Первый этап это смешивание, который считается важным процессом, при котором полимер распределяется равномерно по всей подвеске. Необходимо, чтобы это было происходило быстро, иначе избыточные концентрации дадут неоднородную адсорбцию и некоторые частицы могут стабилизироваться в результате адсорбирования избытка полимера. Плохое смешивание отвечает за остаточную мутность в воде после полимерной флокуляции и седиментации [55, 56]. В 1-литровом сосуде время перемешивания

составляет несколько секунд. В промышленной обработке время перемешивания очень сильно зависит от гидродинамических условий в точке дозирования. Как правило, высокая степень турбулентности считается желательной, хотя в этих условиях может происходить некоторое расщепление полимерных цепей. Возможно, что быстрое смешивание может иметь серьезные последствия для процесса флокуляции. Так как концентрированные растворы полимеров могут быть вязкими, смешивание обычно становится легче и флокуляция более эффективна при более разбавленной дозировке. Смешивающие эффекты как правило, более важные для более концентрированных суспензий.

Следующим этапом является адсорбция: присоединение полимерных цепей к частицам происходит со скоростью, которая зависит прежде всего от их концентрации. Когда концентрация частиц увеличивается, оптимальная доза полимера обычно увеличивается пропорционально, поскольку адсорбция представляет процесс второго порядка, скорость адсорбции заметно возрастает. Адсорбция полимеров с низкой молекулярной массой зависит от диффузии, а с более высокими молекулярными массами флокулянтов возникает столкновения между молекулами полимера и частицами, которые становятся более важными [57]. Это означает, что скорость адсорбции полимера может зависеть от условий смешивания. При низких концентрациях частиц, как при низкой мутности воды время, необходимое для адсорбции достаточного количества полимера может быть порядка минут, тогда как время адсорбции, где высокие концентрации твердых веществ, могут составлять менее 1 секунды. Когда время адсорбции является в том же порядке, что и время перемешивания, условия перемешивания могут сильно влиять на производительность флокуляции [58].

Третий этап это перегруппировка адсорбированных цепей, на этом этапе полимерная цепочка адсорбируется на частице, прикрепление происходит лишь несколькими сегментами цепей. Через некоторое время полимерная цепь достигает своей равновесной адсорбированной конфигурации с характеристикой распределения петли, цепи и хвоста как показано на рисунке 1. Время, необходимое для перегруппировки адсорбированной цепочки, зависит от ряда факторов. Для высокомолекулярных полимеров это может занять несколько секунд, в течение которого адсорбированный полимер имеет более расширенную конфигурацию, чем в конечном равновесном расположении готовой для образования мостов. Была разработана кинетическая модель, разделенная на активные и неактивные адсорбированные полимерные цепи, первая в расширенной конфигурации, а вторая уплощенная на поверхности. Важно что скорость восстановления должна быть независимой от концентрации частиц [59, 60]. Восстановление может быть очень трудным, если частицы уже частично покрыты адсорбированным полимером. Примером этого является использование полимерных блоков в двойной полимерной системе.

Четвертый этап состоит из процесса флокуляции, когда частицы приобретают достаточно адсорбированный полимер для дестабилизации, и столкновения приводят к прикреплению, за счет образования мостов или электростатического притяжения. Флокуляция процесс второго порядка, поэтому скорость зависит от концентрации частиц в квадрате. Таким образом, при высоких концентрациях твердых веществ, скорость флокуляции становится очень высокой. Все практические процессы проводятся при разных формах сдвига, как в резервуаре с мешалкой или в проточном реакторе. В этом случае можно показать, что для высокомолекулярных полимеров время адсорбции полимеров может быть значительно больше чем время столкновения частиц, поэтому этап адсорбции можно считать, определяющим скорость [61].

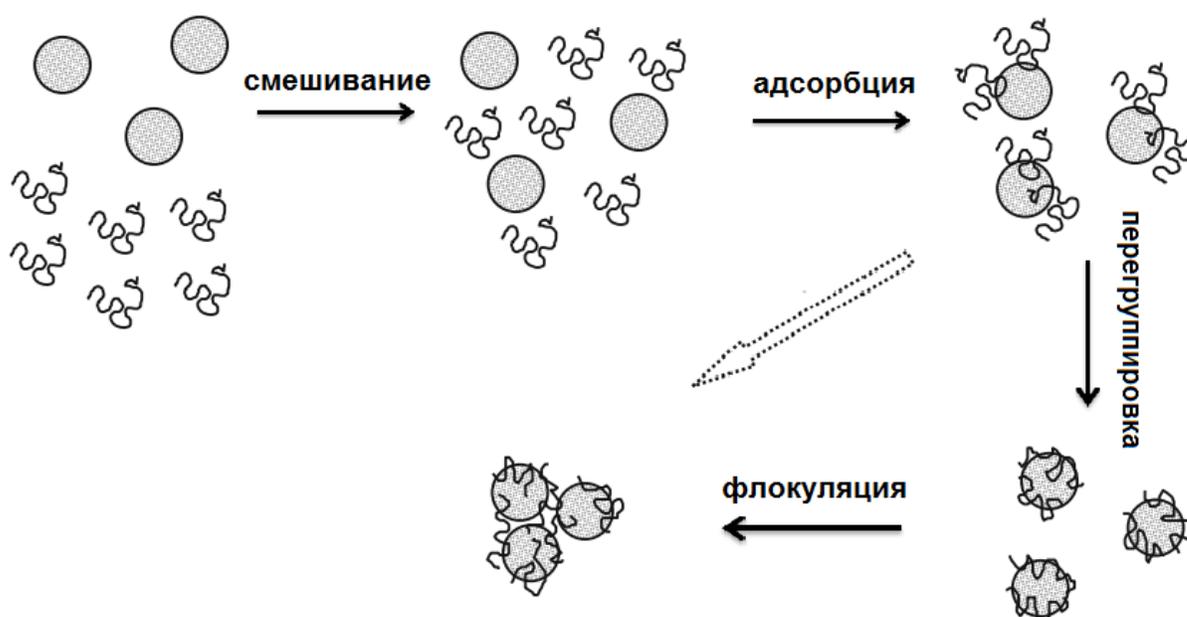


Рисунок 6 - Схема процесса флокуляции.

Также необходимо учитывать время столкновения частицы относительно времени восстановления. Если первое довольно короткое, как в концентрированной суспензии, то частицы столкнутся прежде чем, как адсорбированный полимер достигнет равновесной конфигурации. Образование мостов становится более вероятным, давая возможность неравновесной флокуляции, показанной пунктирной стрелкой на рисунке 6. В случае катионных полиэлектролитов и отрицательных частиц, возможна образования мостов во время неравновесной фазы, но флокуляция за счет электростатического притяжения является более вероятной, когда адсорбированные цепи находятся в более плоской конфигурации [62-64]. Заключение является то, что флокуляция с образованием мостов более вероятна в концентрированной суспензии.

## 1.5 Фильтрация флокулированной суспензии

В промышленности широко используются мембранные фильтры для разделения жидкостей и твердого вещества при очистке воды [65]. Преимущества, связанные с использованием мембранных фильтров, обеспечивают высокую степень очистки при удалении взвешенных веществ, селективность по размеру загрязняющего вещества, подлежащего удалению на данном этапе, и использование компактных очистных сооружений. Поры мембраны измеряются в ангстремах ( $10^{-10}$  м), и требуется давление для проталкивания жидкости через них. Практически, поры в мембранах для обратного осмоса и нанофильтрации очень маленькие, их трудно увидеть с помощью электронного микроскопа.

Мембранная фильтрация делится на тупиковый и тангенциальный [66]. В тупиковой фильтрации жидкость проходит через мембрану. Остаток частиц накапливается на поверхности мембраны, за счет чего снижается пропускаемость фильтра. Тупиковую фильтрацию используют при бактериальном тестировании, когда жидкость для тестирования проходит через мембрану, оставляя все бактерии на поверхности. При тангенциальной фильтрации поток жидкости происходит вдоль мембраны как на рисунке 7. Тангенциальная фильтрация обладает значительными преимуществами по сравнению с тупиковой фильтрацией. Так как обрабатываемые жидкости непрерывно протекают через фильтр, не образуется фильтрационная корка, которая может привести к загрязнению и снижению потока. Также осуществляет непрерывный автоматизированный процесс фильтрации, который обеспечивает контролируемое качество очистки. Фильтрующие средства не используются, а мембраны имеют долгосрочный срок службы. В промышленности используется тангенциальная мембранная фильтрация, где фильтруемый поток течет под давлением и с высокой скоростью параллельно мембране [67].

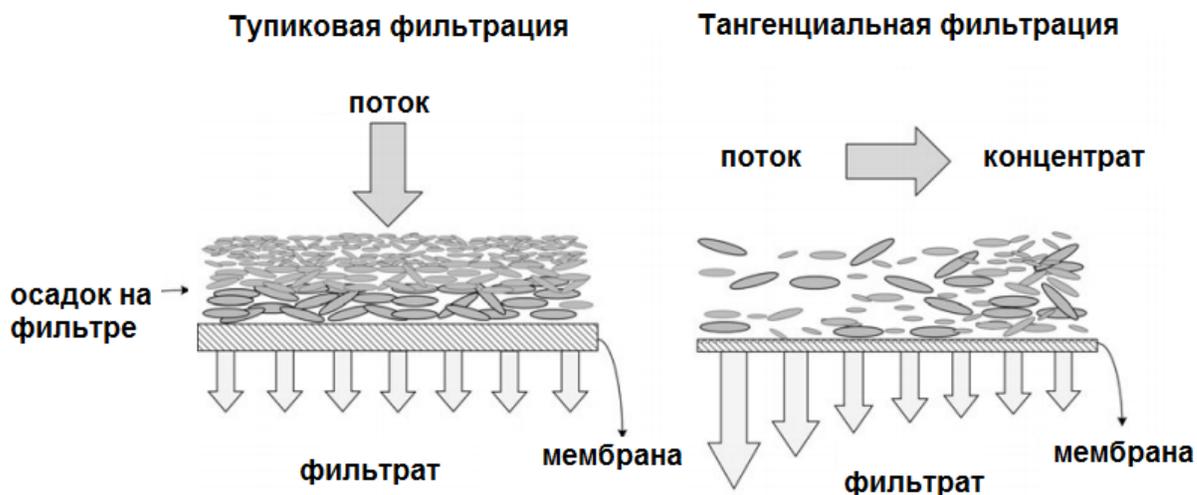


Рисунок 7 - Схема тупиковой и тангенциальной фильтрации.

Мембранные фильтры делятся на четыре общепринятые категории. Использование этих фильтров зависит от размеров материала, который они должны отделять от жидкости. Типы мембран известны как обратный осмос, нанофильтрация, ультрафильтрация и микрофильтрация, в порядке увеличения размера пор [68].

### **1.5.1 Обратный осмос**

Обратный осмос – это один из видов мембранной фильтрации, который содержит полупроницаемую тонкую мембрану с порами, достаточно маленькими для пропускания чистой воды, в то время как более крупные частицы, такие как растворенные соли, бактерии и другие отфильтровываются. Обратный осмос используется для производства воды с высокой степенью обработки, для промышленных котлов, для обработки продуктов питания, для фармацевтического производства, для опреснения морской воды и многих других применений [69].

Сооружение обратного осмоса сконструирована вокруг отдельных мембран. Каждая мембрана представляет спирально-намотанный лист из полупроницаемого материала. Существуют мембраны с диаметром 5, 10 и 20 сантиметров, мембраны с размерами 10 и 20 сантиметров чаще всего используются в промышленности. Также принято метровая длина в качестве стандартного размера, для того чтобы мембраны разных производителей могли быть взаимозаменяемыми в системах оборудования. Одним из основных измерений мембраны является ее квадратный метраж. Мембраны доступны в диапазоне 32-42 квадратных метров площади поверхности.

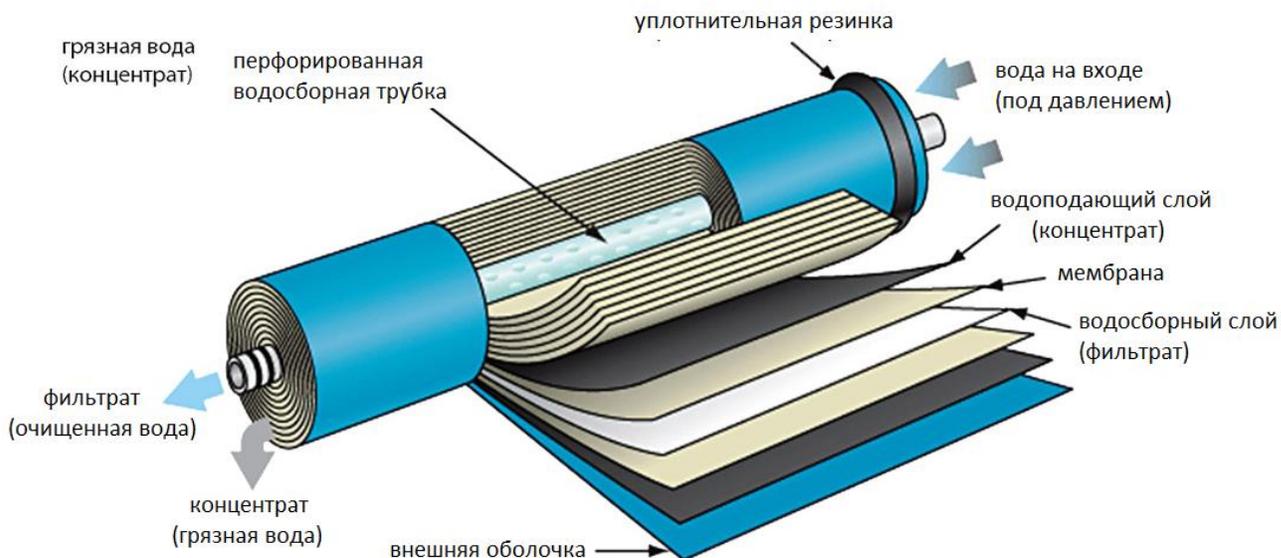


Рисунок 8 – Строение мембраны обратного осмоса.

При производстве полупроницаемых мембран вначале использовался ацетат целлюлозы, но позже производители переключились на использование тонкопленочного композита, помещаемого поверх более прочного основания. Обратный осмос считается технологически непрерывной очисткой воды, в которой используется давление, для того чтобы пропустить исходную воду через тонкую мембрану и таким образом отделить примеси от воды. Данный процесс работает, полностью изменяя принцип осмоса, в котором вода содержащая ионы солей протекает сквозь полупроницаемую мембрану к более концентрированной ионами жидкости. В природе встречается данный процесс. Растения применяют его для поглощения воды из почвы. Также человеческие почки используют осмос для поглощения воды из крови. Давление используется для преодоления естественного осмотического давления, нагнетающего питательную воду с ее содержанием растворенных солей и других примесей через полупроницаемую мембрану, которая отделяет высокий процент примесей. В конечном итоге в процессе обратного осмоса получают высокоочищенную воду. Отделенные соли и примеси собираются над мембраной и переносятся из системы на дренаж или на другие процессы. В промышленности 75% воды очищается, но когда необходима экономия воды, защита окружающей среды, 85% воды очищается [70-72]. Система обратного осмоса использует тангенциальную фильтрацию, когда раствор протекает вдоль мембраны и очищенная вода течет в одну сторону, а загрязненная в другом направлении. Тангенциальная фильтрация исключает накопления загрязняющих материалов, тем самым позволяет воде смывать и обеспечивать достаточную турбулентность для поддержания поверхности мембран в чистоте.

В системе обратного осмоса используется самая плотная мембрана при очистке воды. В целом, вода является единственным веществом, которая может проходить через мембрану. Все другие вещества, такие как бактерии, споры, жиры, белки, соли, сахара, минералы и другие пройти не могут.

### 1.5.2 Наночильтрация

Наночильтрация является процессом разделения, которое представляет собой тонкопленочную органическую композитную мембрану с размером пор от 1 до 10 нм (рисунок 9). Мембраны наночильтрации работают при низких давлениях и могут обеспечивать селективное отделение растворенных веществ как по заряду, так и по размеру, в отличие от систем обратного осмоса, которые отфильтровывают все растворенные вещества. Разбавленные растворы одновалентных ионов в целом проходят через наночильтрационную мембрану, в то время как многочисленные многовалентные ионы, такие как сульфат и карбонат удаляются [73].

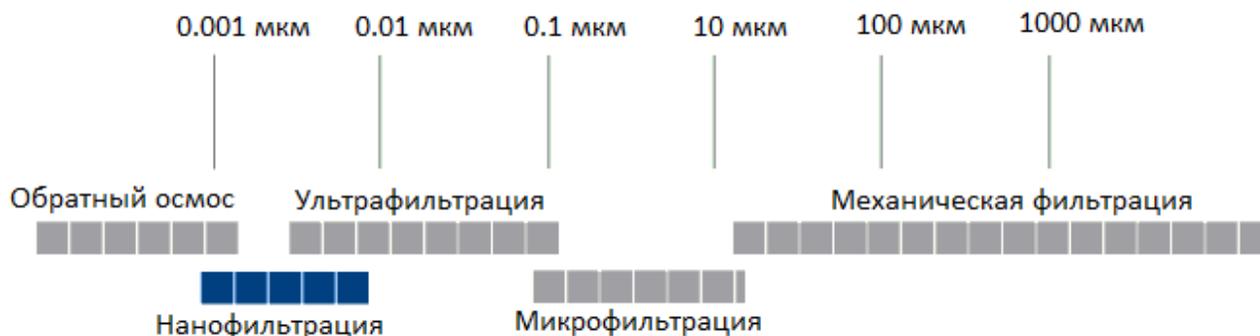


Рисунок 9 – Схематический спектр для мембранных процессов и механической фильтрации.

Также как мембраны обратного осмоса, наночильтрационные мембраны являются композитными мембранами, состоящими из тонкого селективного слоя. Спиральные структуры наиболее предпочтительны для процесса очистки воды. Для очистки жидкости в большем объеме необходимо мало площади из-за компактной системы и высокой плотности упаковки. Для того чтобы использовать спиральные элементы нужно, чтобы начальный раствор был высокого качества с низкой концентрацией твердых веществ, также необходима предварительная очистка. Спиральные модули еще применяются в фармацевтической промышленности. Разновидность мембран для наночильтрации с различными характеристиками обеспечивает множества

вариантов решений, для того чтобы удовлетворить строгие требования к очистке. Наночильтрационные мембраны настраиваются на определенные загрязнители лучше чем обратный осмос. Различные разработки мембран значительно увеличили их возможности в средах с очень высокой или низкой кислотностью и их применения к неводным жидкостям. Пластиковые опоры хорошо сшиты, что обеспечивает долгосрочную стабильность и гарантированный срок службы в более агрессивных средах. Поверхность мембраны немного заряжена отрицательным зарядом. Поверхностный заряд занимает особую роль в механизме транспортировке и разделении мембраны. Как и во всех других мембранных фильтрации, фильтр в наночильтрации тоже загрязняется, поэтому во время проектирования системы наночильтрации нужно минимизировать вероятность загрязнения при надлежащей загрузке, следует учитывать материал мембраны, скорость поперечного потока, для очистки поверхности мембраны от скопившихся веществ с помощью вращающихся или вибрирующих мембранных держателей [74, 75].



Рисунок 10 – Процесс наночильтрации

Наночильтрация пропускает небольшие ионы, такие как минералы, и отфильтровывает более крупные ионы и множество органических веществ, таких как бактерии, жиры, белки, сахара и другие.

### 1.5.3 Ультрафильтрация

Ультрафильтрация является одним из процессов мембранной фильтрации, похожей на обратный осмос, где за счет гидростатического давления вода проталкивается через мембрану. Ультрафильтрация помогает удалять мелкие частицы, находящиеся в сточной воде, скорость фильтрации зависит от пор мембран, параметров активного слоя. Диапазон размеров пор для ультрафильтрации приблизительно 0,001-0,1 мкм [76]. Данный процесс является контролируемым барьером для взвешенных частиц, вирусов, бактерии, и других микроорганизмов для производства высокоочищенной воды и с низким содержанием ила. Взвешенные частицы и высокомолекулярные вещества отделяются, в то время как вода и низкомолекулярные вещества проходят через мембрану. Система ультрафильтрации похожа с системой обратного осмоса, микрофильтрации и нанофильтрации, за исключением размера удерживаемых веществ. Ультрафильтрационная мембрана содержит тонкий слой композитного материала, который отделяет вещества, при пропускании жидкости под давлением через мембрану. Технология использующаяся в прошлом только для опреснения, сейчас эти процессы все больше применяются для удаления, вирусов, бактерий, взвешенных частиц, органических материалов, которые придают воде цвет, вкус и запахи и реагируют с дезинфицирующими средствами, образуя побочные продукты дезинфекции. За счет напорных насосов, предварительно обработанная вода, пропускается через микроскопические поры, которые участвуют как физический барьер, пропуская только очищенную воду. Ультрафильтрационные системы полезны для обработки сточных вод, так как обеспечивают высокий уровень очистки. После процесса ультрафильтрации очищенная вода может быть направлена на установку обратного осмоса для дальнейшей обработке или может быть направлена для целевого использования. Очищенную воду также используют в промышленности, включая добавление питательной воды в котел, для регулировки кислотности, для мойки оборудования, для транспортных средств, для противопожарной защиты, для промывки производственных линий, для уборки помещения, для продувки и очистки труб, для строительных работ и бетонирования.

К тому же, повторное использование технологической воды дает большие экологические преимущества, и обеспечивает устойчивое высокоочищенное водоснабжение. Еще одна возможность, как дополнительный источник воды, повторное использование воды позволяет снизить утечку воды из жизненно важных, чувствительных экосистем, и придает достаточное количество очищенной воды дикой природе, растениям, что помогает им жить и размножаться. Из-за дефицита стоков в итоге отвлечения на городские, сельскохозяйственные, и промышленные цели, есть вероятность ухудшения качества воды, и нанесения вреда окружающей среде. Повторное использование

воды удовлетворяют многие потребности, за счет чего высвобождается огромное количество воды для окружающей среды. Иные экологические выгоды составляют минимизация сбросов сточных вод и уменьшение или предотвращение потенциального загрязнения.

Во многих странах мира применяются ультрафильтрационные системы для обеспечения достаточного количества очищенной воды для общего потребления. В системе ультрафильтрации эффективность очистки воды могут превышать в 250 раз, чем у традиционных установок фильтрации воды. Данные заводы также снабжают многие промышленные отрасли, которым требуются высокоочищенная вода, полученная с этих мест. Ультрафильтрационные фильтры, используемые на этих системах, дают уменьшение мутности, также используются в качестве предварительной обработки для долгосрочного использования мембран обратного осмоса. Также считается, что данные системы имеют низкую стоимость, несложны в эксплуатации, не накапливают загрязняющие остатки и обладают высоким коэффициентом извлечения.

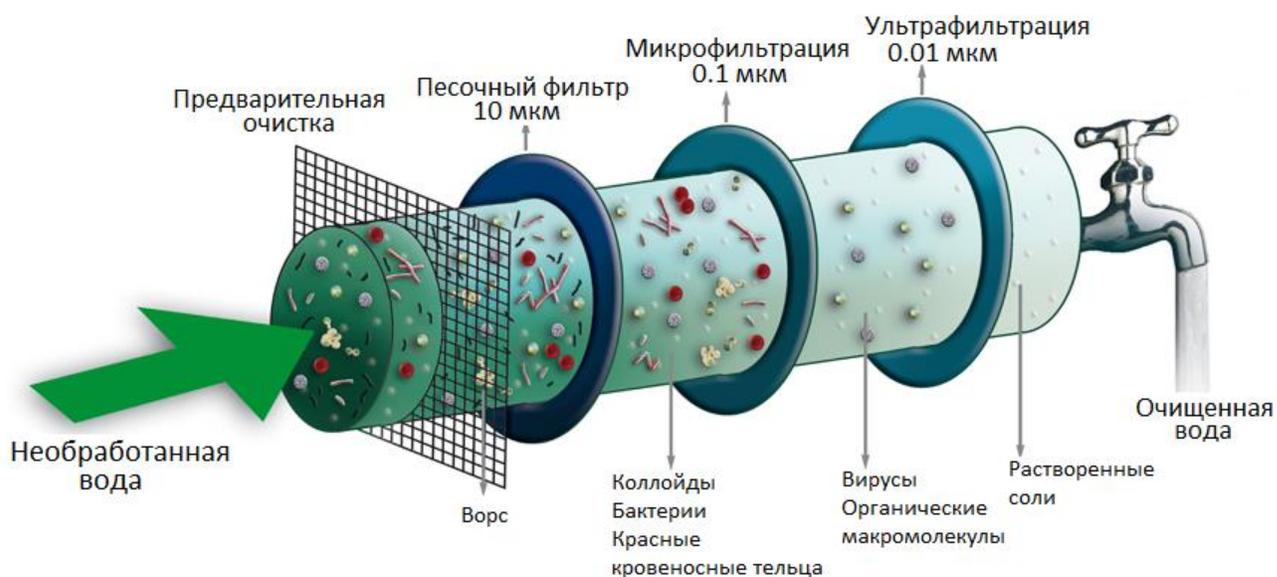


Рисунок 11 – Схема очистки воды с ультрафильтрацией.

Предварительная обработка жидкости перед ультрафильтрацией играет особую роль для предотвращения повреждения мембраны и для уменьшения последствий загрязнения, которые значительно влияют на эффективность фильтрования. Типы предварительной очистки зависят от вида и качества жидкости. При обработке сточных вод, бытовые отходы и другие твердые вещества отфильтровываются. Системная последовательность каждого этапа предварительной очистки занимает важное значение для предотвращения повреждения на последующих этапах [77, 78].

### 1.5.4 Микрофльтрация

Микрофльтрация считается одним из процессов обработки жидкости при низком давлении, за счет мембран с открытыми порами. Микрофльтрационные мембраны изготавливаются из органических материалов, на полимерной основе, также могут быть получены из неорганических материалов, таких как керамика или нержавеющая сталь. Размеры пор мембран варьируются в диапазоне от 0,1 до 10 мкм [79]. Процесс микрофльтрации происходит путем поперечного разделения, в котором жидкость подается в мембрану под давлением и протекает по поверхности мембраны, и остатки смываются водой. Микрофльтрационные мембраны отфильтровывают все бактерии и взвешенные частицы. Определенная часть вирусного загрязнения удаляется в системе, однако вирусы меньше, чем поры микрофльтрационной мембраны. Это можно объяснить тем, что вирусы могут прикрепляться к бактериальной биопленке. Микрофльтрация используется во многих различных процессах обработки воды, когда нужно отфильтровать частицы диаметром более 0,1 мкм из воды.

Также как и в других системах, в процессе микрофльтрации используется давление для подачи потока сырья в мембрану. За счет больших размеров пор микрофльтрационных мембран необходимо меньшее давление, благодаря чему экономится энергия, необходимая для получения фильтра.

Микрофльтрация в частности применяется для предварительной очистки потоков промышленных процессов перед дальнейшим разделением, обработка жидкости с различным составом с целью получения питьевой воды, обработка отходов в соответствии со стандартами по очистке сточных вод и использованию других применимых процессов обработки. Данные мембранные фильтры могут быть разных конфигураций и материалов. Процессы микрофльтрации помогают поддерживать полупроницаемые мембраны обратного осмоса более чистыми и эффективными.

Мембраны могут быть разных видов в зависимости от назначения, конфигурации и производителя. Спирально-навитые мембраны считаются одними из наиболее широко используемых. Мембраны содержат плоские листы между сетчатыми прокладками, которые помещены в корпус и намотаны вокруг центральной трубки. Также они компактны и используются в больших объемах с низким содержанием взвешенных веществ. Полное волокно более подходящие для жидкостных потоков с низким содержанием твердого вещества, состоит из тысяч полых волокон, которые напоминают спагетти, и их можно эффективно содержать в чистоте с помощью периодической обратной промывки. Еще есть трубчатые, где несколько трубчатых мембран размещены внутри трубы, оболочки, и во время прохождения потока через трубы, переносит фильтрат на сторону трубы. Они могут быть менее проницаемыми при более низкой

плотности упаковки и обычно используются для труднообрабатываемых потоков, такие как масло, смазки и жиры. Пластинчато-рамные виды фильтрационной мембраны, расположенные на верхней части пластины подобных структур, которые собирают твердые вещества на внутренней стороне опорной пластины. Также у них низкая плотность упаковки и бывают менее эффективными, чем другие методы фильтрации, но один из плюсов это удобное использование и незатрудненная очистка. Обычно используется для растворов, которые трудно фильтровать. Они также относятся к более дешевым мембранам, но более дорогим системам [80].

Микрофильтрационные мембраны изготавливаются из органических полимеров или неорганических материалов, такие как керамика, стекло, нержавеющая сталь.

Полимерные мембраны подразделяются на два класса: гидрофильные и гидрофобные. Гидрофильные полимеры, такие как целлюлоза и ее производные применяются для изготовления мембран. Однако, ацетат целлюлозы чувствителен к кислотному или щелочному гидролизу, температуре. Также для мембран микрофильтрации используются гидрофобные мембраны такие как политетрафторэтилен, полиэтилен, изотактический полипропилен. Мембраны модифицируются, для того чтобы уменьшить загрязнения за счет смешивания с гидрофильными полимерами. Полимеры считаются предпочтительными, так как они обеспечивают гибкость и имеют благоприятные химические свойства, но керамические мембраны ( $Al_2O_3$ ,  $ZrO_2$ ,  $TiO_2$ ,  $CeO_2$ ), стекло ( $SiO_2$ ) и мембраны из нержавеющей стали можно использовать для процессов, где требуется высокая прочность, таких как обработка технологических потоков с высокими значениями кислотности, экстремальные температурные условия [81].

На рисунке 12 показана характеристика мембранной фильтрации. В целом, микрофильтрация с более крупными размерами пор пропускает через мембрану воду, одновалентные и многовалентные ионы, вирусы, при этом отфильтровывая определенные бактерии и взвешенные вещества.

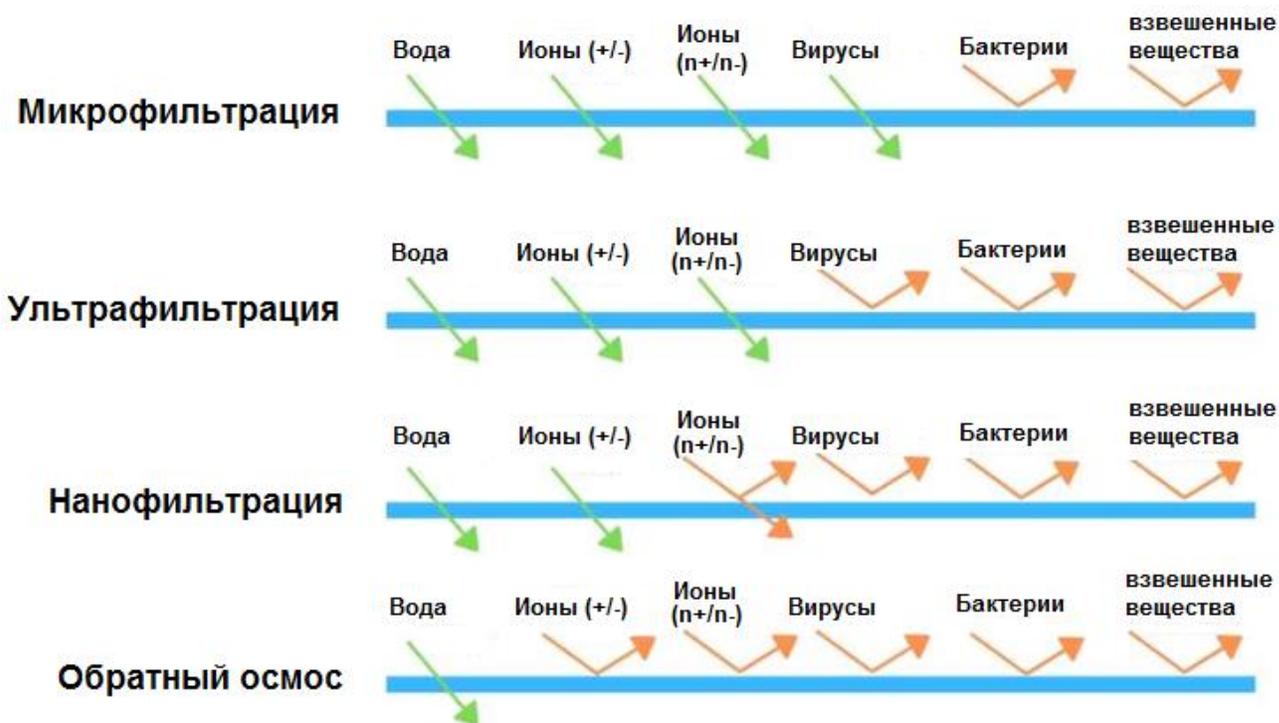


Рисунок 13 - Характеристика мембранной фильтрации.

Технические усовершенствования мембранных систем открыли возможности для их более широкого применения в обработке питьевой воды. Мембраны нового поколения спроектированы так, чтобы быть более устойчивыми к загрязнению, прочными и надежными, также мембранные процессы теперь могут функционировать при низких затратах энергии и с меньшей концентрацией оператора, по сравнению с тем что это было невозможно ранее. Наиболее успешные производители систем микрофильтрации для питьевой воды разрабатывают свои устройства специально для промышленного рынка и обеспечивают соответствие этих систем действующим нормативным требованиям. Некоторые предпринимают дополнительные шаги, чтобы получить сертификацию своей технологии в соответствующих государственных органах. Поскольку мембранная фильтрация необходима для удаления патогенных микроорганизмов при очистке воды, ожидается, что обычная обработка питьевой воды в конечном итоге будет полностью заменена мембранными системами.

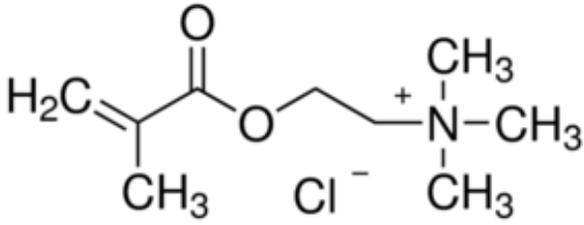
## 2 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

## 2.1 Характеристика исходных реагентов

Для синтеза флокулянта – сополимера методом радикальной сополимеризации необходимы следующие реагенты: мономер [2-(метакрилоилокси) этил]триметиламмоний хлорид, мономер N, N-диметил-N, N-диаллиламмоний хлорид, инициатор для реакции, бентонитная глина.

1) Мономер [2-(метакрилоилокси) этил]триметиламмоний хлорид, сокращенное название МЕТМАХ (75 мас.% водного раствора, плотность 1.105 г/мл) был приобретен у Sigma Aldrich (США). При полимеризации образует амфифильный катионный полиэлектролит, содержащий обе гидрофобные группы, метильные группы и основная цепь, и гидрофильные положительно заряженные третичные аминогруппы в каждой элементарной единице [82]. Ниже приведена характеристика МЕТМАХ в таблице 1.

Таблица 1 - Характеристика МЕТМАХ

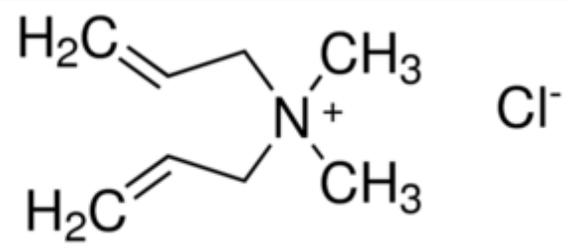
Параметры	Значения
Название	[2-(метакрилоилокси) этил]триметиламмоний хлорид
Внешний вид	Бесцветная жидкость
Плотность	1,105 г/ см <sup>3</sup>
Молекулярная масса	207,7 г/моль
Молекулярная формула	C <sub>9</sub> H <sub>18</sub> ClNO <sub>2</sub>
Структурная формула	

2) Мономер N,N-диметил-N,N-диаллиламмоний хлорид, сокращенное название ДМДААХ (65 мас.% водного раствора, плотность 1.183 г/мл) был куплен у Sigma Aldrich (США) и использовался без дополнительной очистки. ДМДААХ представляет собой мономер четвертичной аммониевой соли, растворимой в воде с молекулярной массой 161,67 г/моль. Структурная формула содержит двойные связи, которые могут образовывать линейный гомополимер и различные виды сополимеров через полимерных реакций. Особенности

ДМДААХ в том, что при нормальной температуре довольно стабильный, негидролизированный, негорючий и с низкой токсичностью. В основном применяется для синтеза различных видов высокомолекулярных соединений для очистки воды. Воздействиями являются электрическая нейтрализация, адсорбция, флокуляция, очистка и обесцвечивание. Гомополимеры поли-ДМДААХ с высокой молекулярной массой или сополимеры с акриламидом могут быть использованы в качестве вспомогательного средства для фильтрации. Особенно эффективно с заряженными частицами, для которых неорганические флокулянты неэффективны. Он также может быть использован для очистки промышленных и канализационных сточных вод. Также поли-ДМДААХ может быть использован в качестве закрепляющего средства для шелка, шерсти и нейлона. Это дает ткани хорошую жесткость. Еще он может быть использован как антистатический агент для текстиля. После обработки полимером ДМДААХ, а затем окрашивания, ткани приобретают свежий цвет и обладают устойчивостью к стирке, истиранию, воздействию света и хлора. Также это улучшает свойство вентиляции текстиля. Шампуни, использующие поли-ДМДААХ в качестве основного компонента, обладают превосходными кондиционирующими эффектами и долго держат укладку без вреда для волос. При мытье шампунем, составленным из данного полимера и соли четвертичного аммония и метилцеллюлозы, волосы становятся мягкими. Также полимер является основным компонентом кремов для бритья, который способствует размазыванию и вспениванию кремов. Добавление в мыло, улучшает разбухание и предотвращают растрескивание, а также убивает бактерии. Соплимеры с целлюлозой можно использовать в качестве загустителя для косметики высокого качества.

Поли-ДМДААХ более эффективен для уничтожения вирусов в воде и более эффективен при обработке воды в качестве флокулянта, чем квасцы и некоторые другие катионные полимеры. Он также используется как диспергатор пигмента для бумаги, используемой для упаковки пищевых продуктов. В качестве флокулянта он удаляет такие ионы металлов, как Fe, Cu и Ca и снижает содержание кислот, сложных эфиров и альдегидов. Соплимеры ДМДААХ с акриловой кислотой используются как бактерицидные средства для смазочно-охлаждающих жидкостей. Он также подходит для подавления роста сорняков и водорослей. В нефтяной промышленности полимер может быть использован для снижения поглощения жидкости для гидроразрыва и загущающей кислоты. Это основной компонент стабилизатора глины, который имеет не только способность противодействовать набуханию, а также способность ингибировать миграцию мелких частиц. Еще может быть использован для очистки сточных вод на нефтепромыслах и нефтеперерабатывающих заводах [83-85]. Характеристика ДМДААХ приведена в таблице 2.

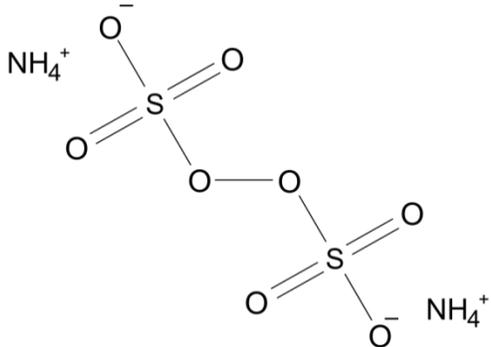
Таблица 2 - Характеристика ДМДААХ

Параметры	Значения
Название	N, N-диметил-N, N-диаллиламмоний хлорид
Внешний вид	Бесцветная жидкость
Плотность	1,183 г/ см <sup>3</sup>
Молекулярная масса	161,67 г/моль
Молекулярная формула	C <sub>8</sub> H <sub>16</sub> NCl
Структурная формула	

3) Персульфат аммония (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> используемый как инициатор для реакции с чистой 99.7 мас% были получены от ООО «LaborPharma», Казахстан. Характеристика персульфата аммония приведена в таблице 3.

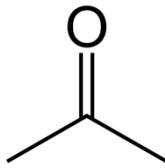
Таблица 3 - Характеристика (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>

Параметры	Значения
Название	Персульфат аммония
Внешний вид	Бесцветные кристаллы
Плотность	1,98 г/см <sup>3</sup>
Молекулярная масса	228,18 г/моль
Молекулярная формула	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub>

Структурная формула	
---------------------	--

3) Ацетон с чистотой 99.9 мас% был приобретен у ООО «Labchimprom», Казахстан. Характеристика ацетона приведена в таблице 4.

Таблица 4 - Характеристика ацетона

Параметры	Значения
Название	Ацетон
Внешний вид	Бесцветная жидкость
Плотность	0,7899 г/ см <sup>3</sup>
Молекулярная масса	58,08 г/моль
Молекулярная формула	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O
Структурная формула	

4) Аргон с чистотой 99,995 мас% был получен от ООО «Ikhsan», Казахстан. Аргон – инертный газ плотностью при нормальных условиях 1,784 кг/м<sup>3</sup>. Температура кипения составляет 87,3 К. Температура плавления 83,8 К.

5) Во всех экспериментах была использована дистиллированная вода с электропроводностью 2,4 мСм/ см при 20 °С.

6) Бентонитная глина Таганского месторождения (Восточный Казахстан) была использована для исследования процесса флокуляции взвешенных дисперсных частиц суспензии бентонита. Химический состав бентонита представлен в таблице 5 [86].

Таблица 5 – Химический состав бентонитной глины

Состав	Процентное содержание, %
SiO <sub>2</sub>	58,78
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	22,46
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	8,60
CaO	3,99
MgO	3,59
Na <sub>2</sub> O	1,00
TiO <sub>2</sub>	0,79
K <sub>2</sub> O	0,59
SO <sub>3</sub>	0,06
Cl	0,02
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,01

## 2.2 Приготовление суспензии бентонита

Для приготовления суспензии бентонита было взято 5 г бентонитной глины Таганского месторождения (Восточный Казахстан), которая была добавлена в цилиндр с водой объемом 1000 мл. Перед использованием глина измельчалась в шаровой мельнице в течении 15 минут и затем просеивалась через сито с диаметром пор 0,01 мм. Для этого исследования взят образец с диаметром частиц не более 0,01 мм. Бентонит имеет следующий состав (мас.%): SiO<sub>2</sub>-58.8, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-22.5, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-8.6, MgO-3.6, CaO-4.0 и другие примеси-2.5. Приготовленная суспензия после тщательного перемешивания, оставлена на 24 часа для набухания бентонита. Бентонитные глины представляют собой довольно заряженную сложную структуру. За счет притяжения противоположных зарядов поверхности бентонита и молекул воды происходит гидратация глин. Водородная связь образуется на отрицательно заряженной поверхности пластинки за счет притяжения положительно заряженной водородной части молекулы H<sub>2</sub>O. Адсорбирование воды в несколько слоев приводит к набуханию соседних слоев глины.



Рисунок 14 – Суспензия бентонитной глины.

### 2.3 Синтез сополимера МЕТМАХ-ДМДААХ

Оптимизация условий синтеза поли-ПАВ, используемого в качестве флокулянта.

На основании анализа научной литературы можно сделать вывод, что несмотря на большое количество различных типов флокулянтов, используемых в промышленности флокулянты не всегда соответствуют требованиям. Это связано со сложностью реакции синтеза и полимеризации сырья (мономера), высокой стоимостью или низкой эффективностью самого продукта. Согласно литературным данным [87-91], алкиламины, производные (мет) акриламиды, соединения четвертичного аммония, соединения серы, простые виниловые эфиры обладают очень выраженными бактерицидными свойствами. Это позволяет им образовывать водорастворимые поли-ПАВ с биоцидными свойствами.

С целью получения нового эффективного флокулянта с биоцидными свойствами методом радикальной сополимеризации мономеров МЕТМАХ и ДМДААХ был синтезирован сополимер МЕТМАХ-ДМДААХ (рисунок 15), при разных молярных соотношениях, в присутствии инициатора – персульфата аммония  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$  (0.06% от массы мономеров).

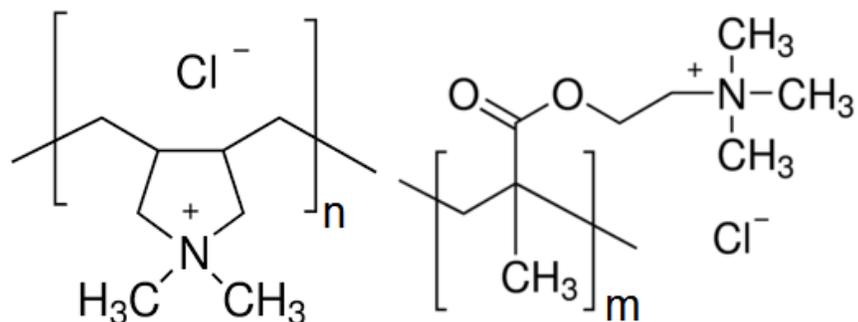


Рисунок 15 - Структурная формула сополимера МЕТМАХ-ДМДААХ

Реакции сополимеризации были проведены в водной среде. После продувки аргоном в течение 15 минут ампулу, содержащую мономеры и раствор инициатора, герметизировали и помещали в водяную баню с подогревом при 338 К в течение 3 часов. Образовавшийся сополимер высажен из реакционной среды и очищен ацетоном. Эту операцию повторяли три раза для удаления непрореагировавших мономеров. Осажденные сополимеры затем сушили в вакууме при 313 К до достижения постоянного веса [86, 92, 93].

#### 2.4 Определение оптимальных условий процесса флокуляции взвешенных дисперсных частиц суспензии бентонитной глины

Раствор МЕТМАХ-ДМДААХ был приготовлен накануне путем растворением 0.1 г сополимера в 100 г воды.

Флокуляцию взвешенных дисперсных частиц суспензии бентонитной глины проводили в пробирках объемом 30 мл. Для этого в 5 пронумерованных пробирок добавляли по 15 мл суспензии. Затем при интенсивном перемешивании в суспензию был добавлен определенный объем раствора сополимера.

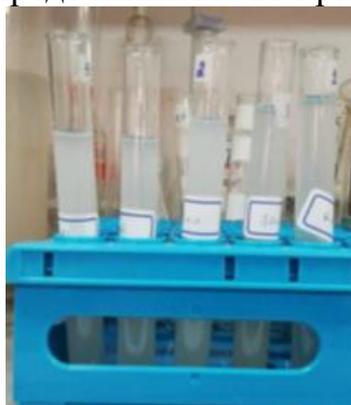


Рисунок 16 - Добавление сополимера в суспензию с бентонитом.

Флокуляцию частиц под действием макромолекул сополимера контролировали путем измерения оптической плотности суспензии на спектрофотометре в течение 60 мин.

## 2.5 Результаты и обсуждение

Результаты измерения оптической плотности при добавлении различного объема 0.1 мас.% раствора сополимера МЕТМАХ-ДМДААХ в соотношении 30:70 представлены в таблице 6.

Таблица 6 - Данные оптической плотности суспензии бентонитной глины от времени при добавлении различного объема 0.1 мас.% раствора сополимера

Время, t (мин)	Оптическая плотность, D, при V = 0.5 мл	Оптическая плотность, D, при V = 1 мл	Оптическая плотность, D, при V = 2 мл	Оптическая плотность, D, при V = 3 мл	Оптическая плотность, D, при V = 4 мл
0	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
5	1.48	1.45	1.4	1.3	1.4
10	1.4	1.35	1.2	1	1.12
15	1.3	1.25	1	0.85	0.93
20	1.15	1.1	0.85	0.66	0.75
25	1	0.95	0.7	0.5	0.6
30	0.9	0.8	0.55	0.38	0.48
35	0.75	0.65	0.4	0.31	0.37
40	0.66	0.6	0.33	0.25	0.33
45	0.56	0.5	0.28	0.22	0.28
50	0.46	0.4	0.25	0.21	0.24
55	0.36	0.35	0.25	0.21	0.24
60	0.3	0.3	0.25	0.2	0.24

Анализ данных был проведен на программе Python 3 (Jupyter Notebook).

```
import pandas as pd
import matplotlib.pyplot as plt
%matplotlib inline

df = pd.read_excel('Data_(МЕТМАХ-ДМДААХ).xlsx',
                  sheet_name = 'Оптическая_плотность')

plt.subplots(figsize = (10,10))
```

```

# Figure 1
plt.subplot(3,2,1)
plt.plot(df['Время, t (мин)'], df['Оптическая плотность, D, при V = 0.5 мл'],
        'blue', linewidth = 3, linestyle = '--')
plt.xlabel('Время, t (мин)', fontsize = 14)
plt.ylabel('Оптическая плотность, D', fontsize = 14)
plt.title('V = 0.5 мл', fontsize = 15)

```

```

# Figure 2
plt.subplot(3,2,2)
plt.plot(df['Время, t (мин)'], df['Оптическая плотность, D, при V = 1 мл'],
        'green', lw = 3, ls = '-', marker = '*', ms=10)
plt.xlabel('Время, t (мин)', fontsize = 14)
plt.ylabel('Оптическая плотность, D', fontsize = 14)
plt.title('V = 1 мл', fontsize = 15)

```

```

# Figure 3
plt.subplot(3,2,3)
plt.plot(df['Время, t (мин)'], df['Оптическая плотность, D, при V = 2 мл'],
        'purple', lw = 3, ls = '-', marker = 'o')
plt.xlabel('Время, t (мин)', fontsize = 14)
plt.ylabel('Оптическая плотность, D', fontsize = 14)
plt.title('V = 2 мл', fontsize = 15)

```

```

# Figure 4
plt.subplot(3,2,4)
plt.plot(df['Время, t (мин)'], df['Оптическая плотность, D, при V = 3 мл'],
        'red', lw = 3)
plt.xlabel('Время, t (мин)', fontsize = 14)
plt.ylabel('Оптическая плотность, D', fontsize = 14)
plt.title('V = 3 мл', fontsize = 15)

```

```

# Figure 5
plt.subplot(3,2,5)
plt.plot(df['Время, t (мин)'], df['Оптическая плотность, D, при V = 4 мл'],
        'black', lw = 4, ls = ':')
plt.xlabel('Время, t (мин)', fontsize = 14)
plt.ylabel('Оптическая плотность, D', fontsize=14)
plt.title('V = 4 мл', fontsize=15)
plt.tight_layout(2)
plt.show()

```

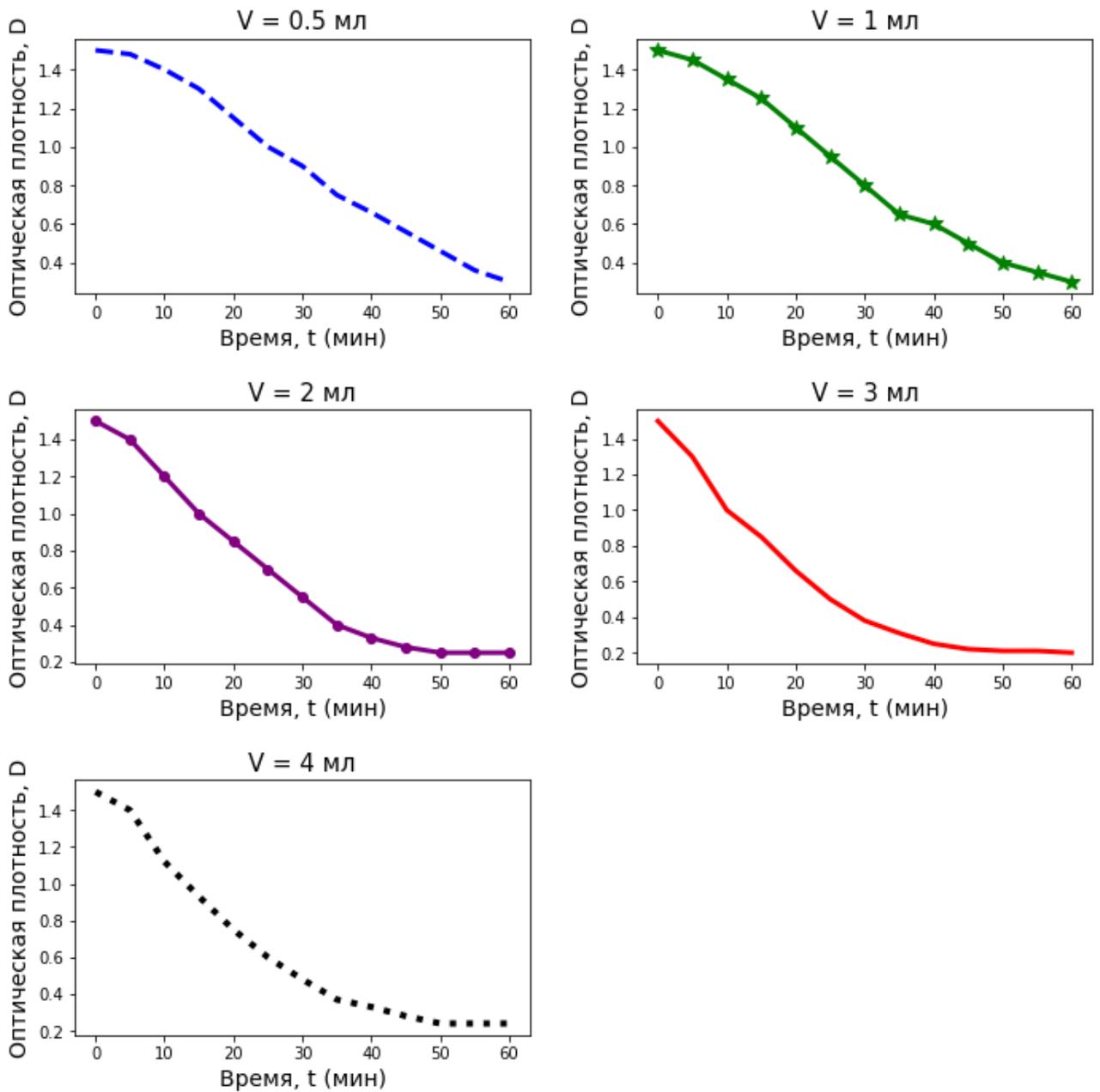


Рисунок 17 - Зависимость оптической плотности суспензии бентонитной глины от времени при добавлении различного объема 0.1 мас.% раствора сополимера

Продолжение кода на программе Python 3 (Jupyter Notebook).

```
figure = plt.figure()
final_graph = figure.add_axes([0.1, 0.1, 0.9, 0.9])
final_graph.plot(df['Время, t (мин)'],
                 df['Оптическая плотность, D, при V = 0.5 мл'],
                 'blue', linewidth = 3, linestyle = '--', label = 'V = 0.5 мл')
final_graph.plot(df['Время, t (мин)'],
                 df['Оптическая плотность, D, при V = 1 мл'],
                 'green', lw = 3, ls = '-', marker = '*', ms=10, label = 'V = 1 мл')
final_graph.plot(df['Время, t (мин)'],
                 df['Оптическая плотность, D, при V = 2 мл'],
                 'purple', lw = 3, ls = '-', marker = 'o', label = 'V = 2 мл')
final_graph.plot(df['Время, t (мин)'],
                 df['Оптическая плотность, D, при V = 3 мл'],
                 'red', lw = 3, label = 'V = 3 мл')
final_graph.plot(df['Время, t (мин)'],
                 df['Оптическая плотность, D, при V = 4 мл'],
                 'black', lw = 4, ls = ':-', label = 'V = 4 мл')
final_graph.set_xlabel('Время, t (мин)', fontsize = 15)
final_graph.set_ylabel('Оптическая плотность, D', fontsize = 15)
final_graph.set_title('МЕТМАХ:ДМДААХ - (30:70)', fontsize = 15)
final_graph.legend()
plt.show()
```

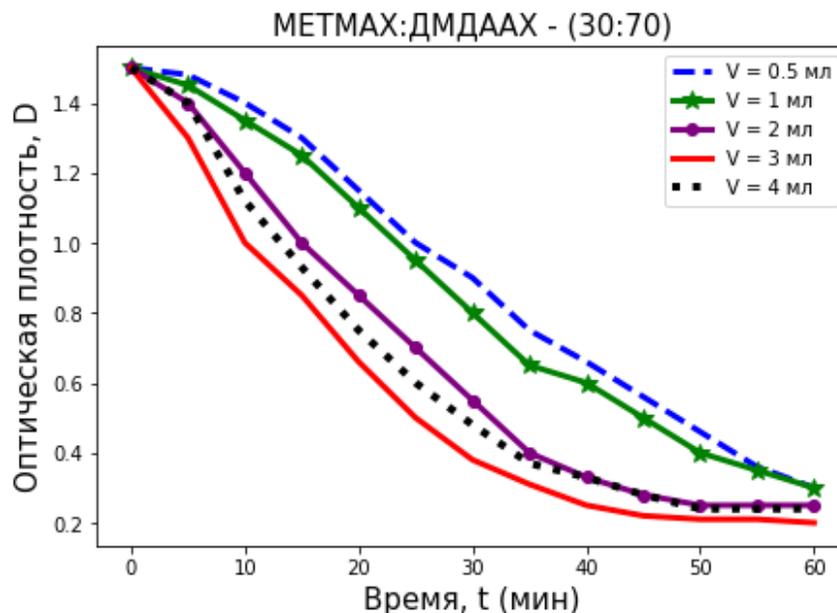


Рисунок 18 – Зависимость оптической плотности суспензии бентонитной глины от времени при разных объемах добавленного раствора сополимера. Концентрация раствора сополимера 0.1 мас.%

Из рисунка 18 видно, что с истечением времени оптическая плотность уменьшается. Это можно объяснить осаждением частиц суспензии глины. Также можно заметить, что скорость осаждения частиц суспензии зависит от объема добавленного раствора сополимера. При этом следует отметить, что оптимальный объем 0.1% раствора сополимера для флокуляции частиц суспензии составляет 3 мл.

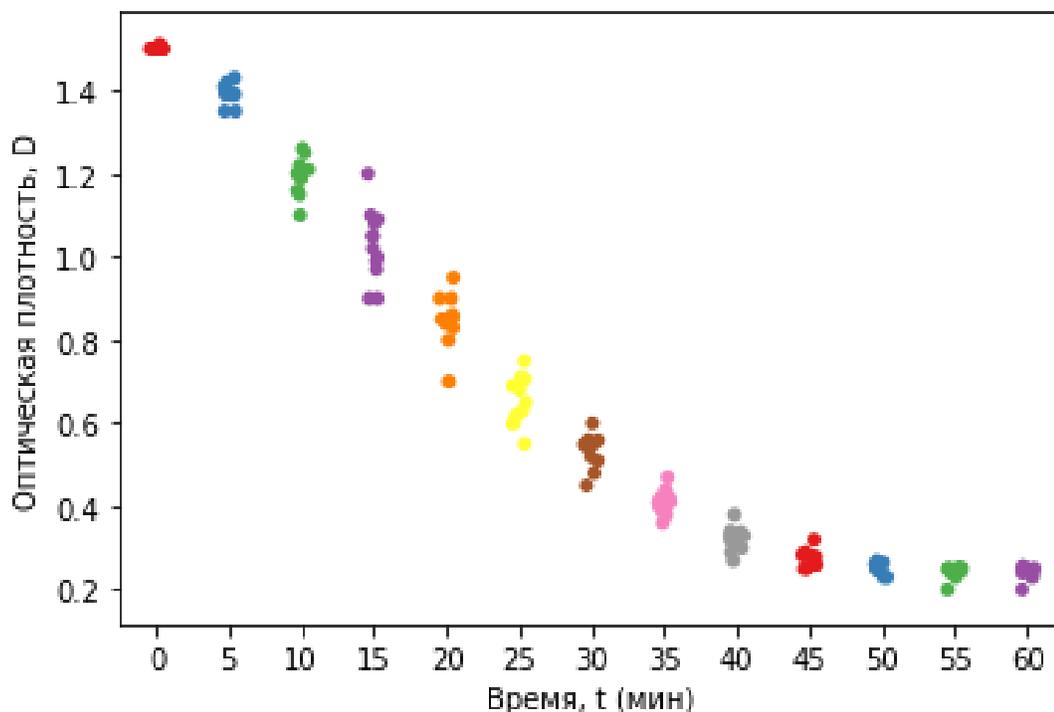


Рисунок 19 – График с первоначальными данными.

На рисунке 19 представлены первоначальные данные при добавлении 2 мл 0.1% раствора сополимера с соотношением мономеров МЕТМАХ:ДМДААХ 30:70, со всеми отклонениями, которые зависели от внешних факторов.

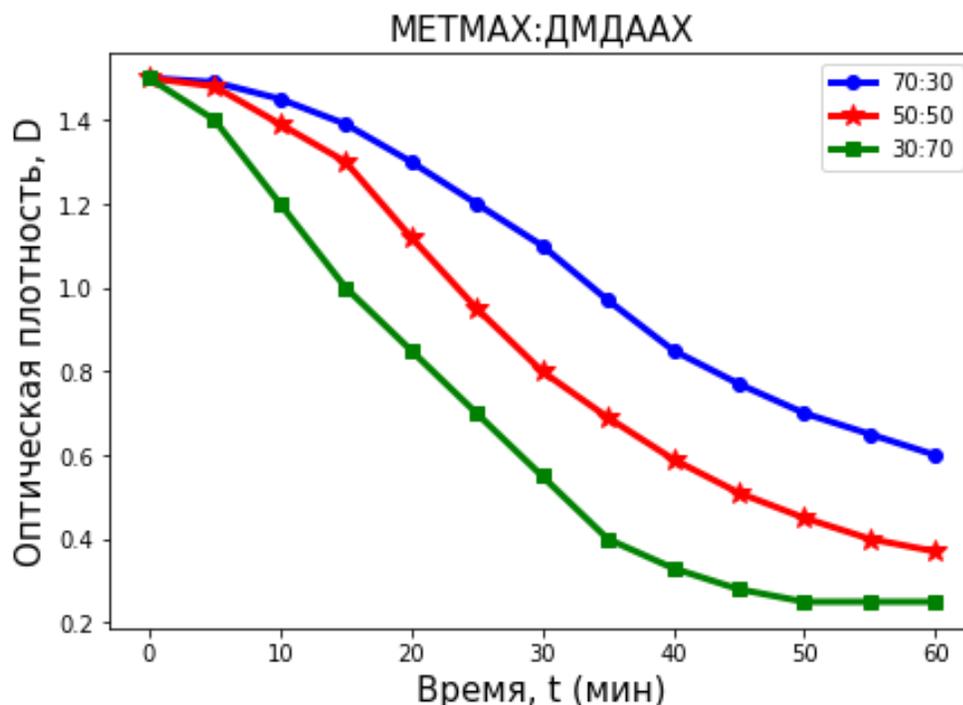


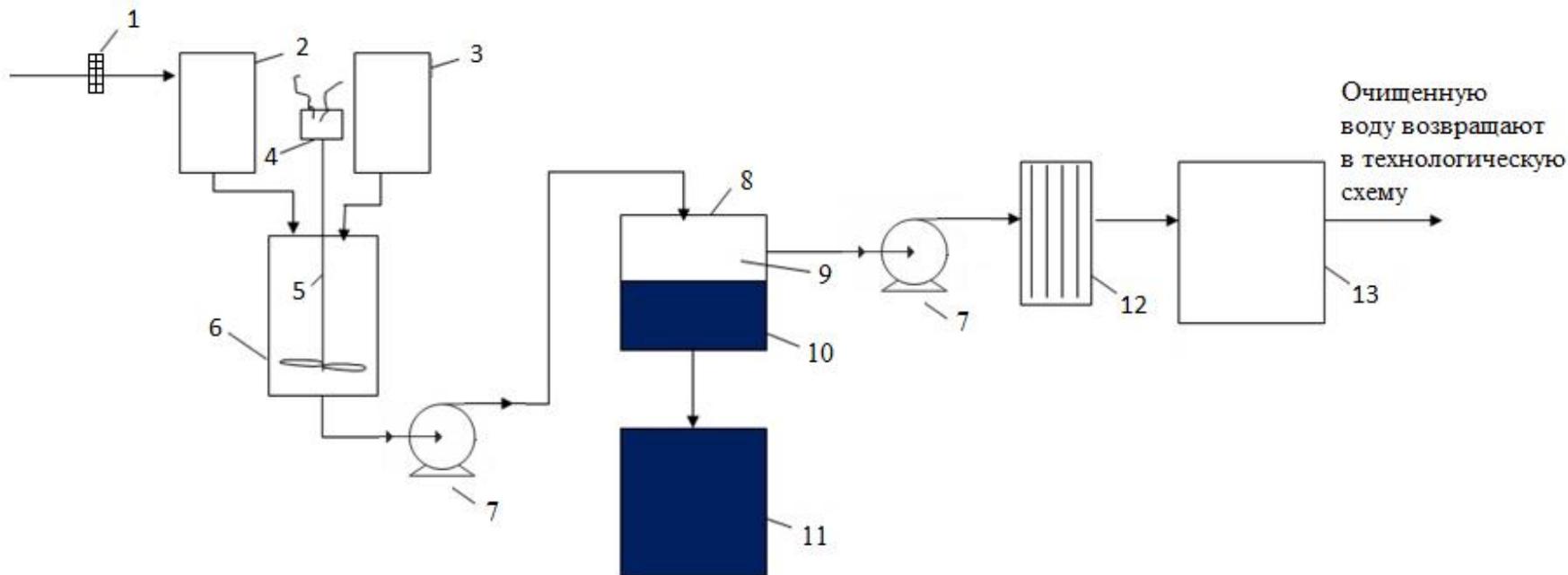
Рисунок 20 – Влияние соотношения мономеров в сополимере МЕТМАХ-ДМДААХ на оптическую плотность.

Анализ данных рисунка 20 показал, что соотношение мономеров в сополимере МЕТМАХ-ДМДААХ сильно влияют на степень очистки воды от частиц бентонитной глины. Отсюда следует, что оптимальное соотношение мономеров МЕТМАХ:ДМДААХ в 0.1% раствора сополимера для флокуляции частиц суспензии составляет 30:70.

## 2.6 Разработка схемы процесса флокуляции частиц суспензий под действием синтезированного флокулянта с оптимальным составом

На основании полученных экспериментальных данных определены оптимальные условия проведения процесса флокуляции частиц суспензий под действием флокулянта.

Условия проведения флокуляции суспензий: в емкость заливают сточную воду (суспензию), затем в суспензию при интенсивном перемешивании постепенно добавляют необходимый объем раствора флокулянта и смесь отстаивают в течение 20÷30 минут. При этом нужно выполнить следующие условия:  $T=5\div 50^{\circ}\text{C}$ ;  $P=1$  атм;  $pH=2\div 4$ . В данной работе предлагается технологическая схема процесса очистки сточных вод от дисперсных частиц различных примесей с помощью флокулянта в сочетании с методом фильтрации (рисунок 21).



1 – решетка для удаления мусора, 2 – сборник сточной воды, загрязненной тонкодисперсными механическими примесями; 3 – сборник раствора флокулянта; 4 – мотор механической мешалки; 5 – механическая мешалка; 6 – емкость для проведения процесса флокуляции (осаждения) тонкодисперсных частиц сточной воды; 7 – напорный насос; 8 – отстойник для осаждения частиц (флокул); 9 – осветленная (очищенная) часть сточной воды; 10 – осадок частиц (флокулы); 11 – приемник отходов (механические примеси); 12 – мембранный фильтр; 13 – сборник очищенной воды;

Рисунок 21 - Технологическая схема процесса очистки промышленных сточных вод от дисперсных механических примесей с помощью флокулянта в сочетании с методом фильтрации

Порядок осуществления процесса очистки промышленных сточных вод от дисперсных механических примесей:

1. Сточная вода проходит через решетку 1 для удаления мусора.
2. Сточную воду, загрязненную механическими примесями из сборника 2 подают в емкость 6 для флокуляции частиц.
3. В емкость 6 при интенсивном перемешивании с помощью мешалки 5 из сборника 3 подают необходимое расчетное количество водного раствора флокулянта по маленьким порциям в течение 3÷5 минут.
4. Смесь сточной воды с флокулянтом в емкости 6 перемешивают еще в течение 3÷4 минут.
5. Затем сточную воду из емкости 6 с помощью насоса 7 подают в отстойник 8, где смесь отстаивается в течение 20÷30 минут в зависимости от концентрации суспензии.
6. В отстойнике 8 укрупненные частицы (флокулы) примесей оседают на дно отстойника 10, а в верхней части образуется очищенная от примесей (осветленная) вода 9.
7. Далее очищенную на 97÷98 мас. % сточную воду, с помощью напорного насоса под давлением подают на мембранные фильтры 12, где удерживается оставшаяся часть частиц примесей. После фильтрации степень очистки сточной воды достигает 99.0÷99.5 мас. %.
8. Осадок (флокулы с влажностью 10÷15 мас. %) из нижней части отстойника 8 подают в приемник отходов 11.

### **3 ОХРАНА ТРУДА И ТЕХНИКА БЕЗОПАСНОСТИ**

#### **3.1 Анализ опасных и вредных производственных факторов**

Во время этой работы возможны производственные травмы в результате нарушений безопасности, в том числе:

- поражение электрическим током при контакте с неисправной электрической установкой, а также в случае воздействия на установку химически активной среды;
- при работе с кислотами, щелочами, неорганическими соединениями и органическими соединениями.

В таблице приведены максимально возможные концентрации и токсичность веществ, используемых в работе.

- химические ожоги и ожоги органов дыхания из-за неправильного обращения с кислотами и щелочными растворами;
- отравление химическими реагентами;
- возможность пожара в случае повреждения электроустановки или короткого замыкания и использования открытого огня при работе с органическими соединениями.

Анализ условий труда проводится для выявления потенциальных рисков и вреда. Неудовлетворительные условия труда приводят к производственным травмам, производственным заболеваниям и несчастным случаям. Неблагоприятные факторы труда и производственных процессов, которые наносят вред организму при одном дыхании, называются промышленными опасностями. В рабочей среде существуют случаи, когда определенные факторы оказывают постоянное или длительное вредное воздействие на здоровье работников, и последствия не являются моментальными, а только через некоторое время проявляются. Заболевания, возникающие в результате работы, получения вреда для организма, называются производственными заболеваниями. Производственная опасность и вред возникают:

- под воздействием движущихся механизмов, транспортных средств;
- от электрического тока;
- от горячего оборудования и материалов, пламени;
- тепло, ультрафиолетовое и другое излучение со светом, который мешает зрению;
- загрязнение воздуха вредными веществами;
- под воздействием взрывчатых и легко воспламеняющихся веществ.

Технические методы исследований и экспериментов используются для проверки и оценки условий труда. К ним относятся, например, обнаружение нежелательных примесей в воздухе различными анализаторами и изменения температуры, влажности и скорости воздуха. Комплексный анализ условий труда позволяет дать рекомендации по рациональному размещению производственных

помещений и лабораторий, проектированию оборудования и характеру технологических процессов, организации работ по предупреждению получения травм и заболеваний.

Организационные мероприятия.

Руководитель учебной лаборатории отправляет на работу человека, получившего следующие виды инструкций:

- вводные инструкции при приеме на работу составляются работниками отдела охраны труда. Основаны на ознакомлении с особенностями работы;
- первичная инструкция проводится руководителем лаборатории на рабочем месте;
- промежуточные инструкции, основанные на применении безопасных методов работы и контроле за соблюдением инструкций работников;
- повторное обучение через 6 месяцев для проверки уровня образования;
- внеплановое обучение в случае внеплановой работы, изменений технологических процессов и изменений в оборудовании. Необходимо обобщить различные меры, средства и методы создания нормальных условий труда для их изучения и рационального использования. Все возможные методы охраны труда делятся на следующие 4 группы:
  - организация производства труда;
  - создание производственных мест и цехов;
  - технологические процессы и установки;
  - личная защита.

Действующее законодательство основано на его первоисточниках, законодательных актах и постановлениях, положениях, трудовых договорах, коллективных договорах и контрактах, льготах и выгодах для неблагоприятных условий труда. Отдел охраны труда выполняет комплексную и разностороннюю работу. Здесь рассматриваются все аспекты гигиены труда и культуры, рационального освещения, вентиляции, электробезопасности, контроля шума и вибрации, пожарной безопасности и нормальных условий труда. Проверки проводятся для контроля соблюдения техники безопасности. В состав инспекционной группы входят: сотрудники отдела охраны труда и представители всех отделов и лабораторий института. Инспекционная группа определяет правильность мер пожарной безопасности, хранения химикатов, реагентов в лабораториях и оценивает состояние электрооборудования и других устройств. Ответственность за безопасность труда в этой лаборатории лежит на руководителе учебной лабораторий. В лаборатории есть инструкции по технике безопасности для работы в опасных и небезопасных условиях труда для студентов и сотрудников. Улучшение условий труда нуждается в принятии комплексных мер для всех этих групп. К ним относятся организация производства и труда, подбор работников, работы и отдыха, рабочего времени, правильного ведения работы, утверждение стандартов, гигиенических норм и

стандартов технической безопасности, разработка правил и руководств по безопасности, оснащение рабочих мест специальными техническими устройствами для обеспечения безопасности работников. К таким техническим средствам относятся ограждения, блокировка, вентиляционные устройства, координационное оборудование и другие установки. Вместе они являются основным источником охраны труда. Помимо основных средств, используются различные технические средства для личной деятельности - электрозащитные устройства, средства индивидуальной защиты и прочее, в целях предотвращения опасных и вредных производственных факторов, влияющих на человека. Назначение технических средств охраны труда основано на предотвращении опасных ситуаций, влияющих на работника.

### 3.2 Технические меры

Источником взрывов в лаборатории специализированных курсов могут быть легковоспламеняющиеся жидкости, такие как керосин, октиловый спирт и т.д.. Ошибки, допущенные во время эксплуатации или хранения этих предметов, могут привести к несчастным случаям. В целях предотвращения возможности взрывов необходимо принять меры, указанные в инструкциях по пожарной безопасности и техники безопасности КазНТПУ им. К.И. Сатпаева.

Легковоспламеняющиеся жидкости включают жидкости, которые способны самопроизвольно воспламениться после удаления источника возгорания с температурой вспышки выше  $61^{\circ}\text{C}$  или  $66^{\circ}\text{C}$ .

По температуре возгорания легковоспламеняющиеся жидкости делятся на три группы:

- чрезвычайно опасная легковоспламеняющаяся жидкость, температура воспламенения  $-18^{\circ}\text{C}$  и ниже;
- особо опасная легковоспламеняющаяся жидкость, температура воспламенения от  $-18^{\circ}\text{C}$  до  $+23^{\circ}\text{C}$ ;
- опасная легковоспламеняющаяся жидкость, при высоких температурах воздуха от  $23^{\circ}\text{C}$  до  $61^{\circ}\text{C}$ .

По степени воздействия на организм человека легковоспламеняющаяся жидкость делится на 4 класса:

- чрезвычайно опасно;
- высокий риск;
- умеренно опасный;
- менее опасно.

Используемые в работе органические вещества относятся к классу опасные легковоспламеняющиеся жидкости, потому что температура воспламенения веществ составляет  $50-61^{\circ}\text{C}$ . А с точки зрения степени воздействия на организм - умеренно опасный.

Пути попадания в организм человека: пищеварительный тракт, кожа, дыхательные пути.

Меры, направленные на предотвращение разлива легковоспламеняющихся жидкости в помещении и выброса паров в воздух:

- быстрый сбор внезапных разливов;
- хранение горюче-смазочных материалов в шкафу;
- герметизация емкостей для хранения горюче-смазочных материалов;
- После завершения работ неиспользованные отходы легковоспламеняющихся жидкости будут вывозиться в специальные места для хранения.

### **3.3 Организация вентиляции**

Вентиляция является наилучшим способом обеспечения гигиенических свойств воздуха в результате загрязнения воздуха, выходящего из помещения, и поступления свежего воздуха в помещение. В соответствии с используемым методом движение воздуха делится на естественную и механическую (искусственную) вентиляцию. В зависимости от применения вентиляция делится на месте эксплуатации на общую и местную. Вентиляция используется для подачи воздуха, а вытяжка - для его удаления.

Лаборатория оборудована местной вытяжной вентиляцией. Выполняется в виде воздушных завес. Они создаются путем подачи воздуха от пола до верха или по соседним стенам. Воздушные завесы используются соседними лабораториями для предотвращения попадания загрязненного воздуха из отопляемых и неотапливаемых помещений и других ситуаций. Воздушно-тепловые завесы предназначены для предотвращения попадания холодного воздуха в помещение.

Местная вентиляция предназначена для удаления загрязненного воздуха непосредственно из источника токсичных выбросов. Поскольку в эксперименте используются кислоты, щелочи и пахучие органические вещества, организация вентиляции является обязательным условием для организации нормальных условий труда.

### **3.4 Обеспечение безопасности при химическом отравлении**

Санитарные нормы для проектирования лабораторий устанавливают гигиенические нормы в виде максимально возможных концентраций паров, пыли и аэрозолей в воздухе в рабочей зоне.

Эффективной мерой предотвращения химического отравления является аспирация устройства. Во время аспирации в замкнутом пространстве, связанном с вентиляционным отверстием, происходит замедление, что предотвращает

выброс загрязненного воздуха и газов. Оборудованная вентиляция используется для поглощения токсичных отходов сразу после их образования.

Работа велась в вытяжном шкафу. Во время работы с органическими веществами, щелочами и кислотами использовались средства индивидуальной защиты в виде респираторов или марли, специальная одежда из хлопчатобумажных, резиновых или хлорвиниловых перчаток, рукава, шапки.

Проведен анализ вредных и опасных производственных факторов и организационных мероприятий, технических мероприятий, мер по взрывобезопасности, электробезопасности, вентиляции, безопасности при химическом отравлении, организации освещения рабочего места, санитарно-гигиенических мероприятий, мер пожарной безопасности.

### **3.5 Воздействие на человека используемых веществ**

МЕТМАХ – [2-(метакрилоилокси) этил]триметиламмоний хлорид – бесцветная жидкость плотностью 1.105 г/мл применяется в виде 75 мас.% водного раствора. Может вызвать аллергическую кожную реакцию. Когда попадает на кожу следует промыть большим количеством воды. Также вызывает серьезное раздражение глаз. Когда попадает в глаза в течение нескольких минут тщательно промыть водой. При раздражении кожи или появлении сыпи нужно обратиться к врачу. Всегда следует носить защитные перчатки, средства защиты лица [94].

ДМДААХ – N, N-диметил-N, N-диаллиламмоний хлорид – бесцветная жидкость плотностью 1.183 г/мл, применяется в виде 65 мас.% водного раствора. Когда попадает на кожу вызывает частичное раздражение поэтому немедленно следует промыть водой. Если чувствуется постоянное раздражение кожи, следует обратиться к врачу. Когда попадает в глаза нужно тщательно промыть водой, и следует при этом держать глаза широко открытыми, чтобы полностью удалить химические вещества. Если чувствуется раздражение глаз, следует обратиться к врачу [95].

Персульфат аммония  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$  – бесцветные кристаллы плотностью 1,98 г/см<sup>3</sup>. Когда попадает на кожу вызывает аллергическую кожную реакцию, которая проявляется при повторном воздействии этого материала. Также вызывает раздражение глаз и кожи. При проглатывании может вызвать раздражение желудочно-кишечного тракта. Вдыхание может привести к летальному исходу в результате спазма, воспаления, отека гортани и бронхов, химического пневмонита и отека легких. При работе строго соблюдать технику безопасности [96].

Ацетон – бесцветная жидкость плотностью 0,7899 г/ см<sup>3</sup>. Легковоспламеняющаяся жидкость представляет особую опасность, из-за этого следует работать под тягой. Пары ацетона вызывают серьезное раздражение глаз, также

могут вызвать сонливость и головокружение. При попадании в глаза следует тщательно промыть водой в течение нескольких минут [97].

Аргон – инертный газ плотностью при нормальных условиях 1,784 кг/м<sup>3</sup>. Поскольку аргон является инертным газом, он не способствует пожару, но может помочь с тушением, уменьшив содержание кислорода в воздухе путем разбавления до уровня ниже, чтобы поддерживать горение. Вдыхание аргона в чрезмерных концентрациях может привести к головокружению, тошноте, потере сознания и смерти. При низких концентрациях кислорода, потеря сознания с летальным исходом может произойти в считанные секунды. Аргон считается безвредным веществом для окружающей среды. Во время работы следует соблюдать все меры безопасности [98].

Все вещества используемые в экспериментах относятся к малотоксичным и малоопасным веществам или к умеренно опасным. При работе с веществами нужно соблюдать технику безопасности. В таблице 7 приведены полулетальные дозы используемых веществ.

Таблица 7 – Полулетальная доза используемых веществ

Вещество	Брутто формула	№ CAS	ЛД-50
МЕТМАХ	$C_9H_{18}ClNO_2$	5039-78-1	н.д.
ДМДААХ	$C_8H_{16}NCl$	7398-69-8	7100 мг/кг (мыши, перорально)
Персульфат аммония	$(NH_4)_2S_2O_8$	7727-54-0	689 мг/кг (крысы, перорально)
Ацетон	$C_3H_6O$	67-64-1	5800 мг/кг (крысы, перорально)
Аргон	Ar	7440-37-1	н.д.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Методом радикальной сополимеризации мономеров МЕТМАХ и ДМДААХ в присутствии инициатора – персульфата аммония  $(NH_4)_2S_2O_8$  был

синтезирован новый флокулянт - сополимер МЕТМАХ-ДМДААХ, обладающий структурообразующими свойствами.

2. Исследованы флокулирующие свойства сополимера МЕТМАХ-ДМДААХ с различным мольным составом. В качестве модельной системы была выбрана 0,5 мас. % суспензия бентонитной глины Таганского месторождения (Восточный Казахстан). Установлено, что в присутствии сополимера скорость осаждения (флокуляции) частиц суспензии и степень очистки воды резко возрастают.

3. Был установлен оптимальный состав флокулянта - сополимера МЕТМАХ-ДМДААХ и режим процесса флокуляции частиц бентонитной глины в присутствии флокулянта.

4. Разработана технологическая схема процесса очистки промышленных и канализационных сточных вод с помощью флокулянта в сочетании с методом фильтрации. Предлагаемая технология позволяет увеличить степень очистки сточных вод от высокодисперсных частиц механических примесей до 99,5 мас. %.

Поставленные задачи полностью были выполнены. Было показано, что сополимер МЕТМАХ-ДМДААХ обладает флокулирующими свойствами и может применяться в качестве флокулянта для очистки промышленных и канализационных сточных вод. Результаты экспериментальных исследований могут использоваться как теоретическая основа для создания новых поли-ПАВ – эффективных флокулянтов с биоцидными свойствами.

## СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Mahida, U.N., Water Pollution, Tata McGraw-Hill Publishing Co., New Delhi, 1983, p. 323.
2. Abu-Zeid, K. M. (1998). Recent trends and developments: reuse of wastewater in agriculture. *Environmental Management and Health*, 9(2), 79–89.
3. Bertheoux, P.M., Hunter, W.G. and Pallesen, L. (1978), Monitoring sewage treatment plants: some quality control aspects, *Journal of Quality Technology*, Vol. 10, 139-49.
4. West, D., & Mangiameli, P. (2000). Identifying process conditions in an urban wastewater treatment plant. *International Journal of Operations & Production Management*, 20(5), 573–590
5. Вейцер Ю.И. Высокомолекулярные флокулянты в процессах очистки природных и сточных вод./ Ю.И. Вейцер, Д.М. Минц. - 2-е изд. Перераб. и доп. М.: Стройиздат, 1984, 200с.
6. Younis, S. S., Al Mansi, N. M., & Fouad, S. H. (1998). Chemically assisted primary treatment of municipal wastewater. *Environmental Management and Health*, 9(5), 209–214.
7. Tanik, A., Ates Genceli, E., & Ekdal, A. (2002). Chemical treatability of dairy wastewater. *Environmental Management and Health*, 13(2), 163–174
8. Abdel-Shafy, H. I., & Emam, A. S. (1991). Chemical Treatment of Industrial Wastewater. *Environmental Management and Health*, 2(3), 19–23
9. Sushil. (1990). Waste Management: A Systems Perspective. *Industrial Management & Data Systems*, 90(5), 1–67.
10. Crowley, F.W., "Recycling of Treatment Plant Waste", Proceedings of Afro-Asean Conference on Integrated Water Management in Urban Areas, 3-6 December, Bombay, 1987.
11. Ekbote, R.S., "Waste Water Utilisation in Factory Premises", Proceedings of Afro-Asean Conference on Integrated Water Management
12. Kakkar, A. A., "Reuse of Waste Water", Proceedings of Afro-Asean Conference on Integrated Water Management in Urban Areas, 3-6 December, Bombay, 1987.
13. Fernandez, L. (1997). Reverting wastewater treatment objectives. Applying Maximum Entropy to Econometric Problems, 217–235.
14. Reinlock, Waste Water Engineering Design for Unsewered Areas, Technomic, Lanchaster, 1986.
15. Germain, J.E., "Economical Treatment of Domestic Waste by Plastic-medium Trickling Filters", *Journal of the Water Pollution Control Federation*, Vol. 38, 1966, p
16. Hospido, A., Moreira, M.T., Fernández-Couto, M. and Feijoo, G. (2004), "Environmental performance of a municipal wastewater treatment plant", *The International Journal of Life Cycle Assessment*, Vol. 9 No. 4, pp. 261-271.

17. Pasqualino, J.C., Meneses, M. and Castells, F. (2011), "Life cycle assessment of urban wastewater reclamation and reuse alternatives", *Journal of Industrial Ecology*, Vol. 15 No. 1, pp. 49-63.
18. Rahman, S.M., Eckelman, M.J., Onnis-Hayden, A. and Gu, A.Z. (2016), "Life-cycle assessment of advanced nutrient removal technologies for wastewater treatment", *Environmental Science & Technology*, Vol. 50 No. 6, pp. 3020-3030.
19. John Bratby, *Coagulation and Flocculation*, 1980, 76-88.
20. Dobrynin, A. V. & Rubinstein, M. *Theory of Polyelectrolytes in Solutions and at Surfaces*. *Prog. Polym. Sci.* 30, 2005, 1049–1118.
21. Fu, J., Fares, H. M. & Schlenoff, J. B. *Ion-Pairing Strength in Polyelectrolyte Complexes*. *Macromolecules* 50, 2017, 1066–1074.
22. Chollakup, R., Smitthipong, W., Eisenbach, C. D. & Tirrell, M. *Phase Behavior and Coacervation of Aqueous Poly(Acrylic Acid)–Poly(Allylamine) Solutions*. *Macromolecules* 43, 2518–2528 (2010).
23. Eisma, D. (1986). *Flocculation and de-flocculation of suspended matter in estuaries*. *Netherlands Journal of Sea Research*, 20(2-3), 183–199.
24. Hogg, R. (2000). *Flocculation and dewatering*. *International Journal of Mineral Processing*, 58(1-4), 223–236.
25. Gregory, J., & O'Melia, C. R. (1989). *Fundamentals of flocculation*. *Critical Reviews in Environmental Control*, 19(3), 185–230
26. Odegaard, H. (1979). *Orthokinetic flocculation of phosphate precipitates in a multicompartiment reactor with non-ideal flow*. *Kinetics of Wastewater Treatment*, 61–88.
27. Oyegbile B., Ay P., Narra S., *Flocculation kinetics and hydrodynamic interactions in natural and engineered flow systems: A review*. *Environmental Engineering Research* 2016; 21(1): 1-14.
28. Howard S. Harris, Warren J. Kaufman, Ray B. Krone, *Orthokinetic Flocculation in Water Purification*. *Journal of the Sanitary Engineering Division*, 1966, Vol. 92, Issue 6, 95-114
29. Zhulina, E. B., Borisov, O. V., & Priamitsyn, V. A. (1990). *Theory of steric stabilization of colloid dispersions by grafted polymers*. *Journal of Colloid and Interface Science*, 137(2), 495–511
30. Zhang, Y., Tirrell, M., & Mays, J. W. (1996). *Effects of Ionic Strength and Counterion Valency on Adsorption of Hydrophobically Modified Polyelectrolytes*. *Macromolecules*, 29(22), 7299–7301.
31. Pelton, R. H., & Allen, L. H. (1983). *The effects of some electrolytes on flocculation with a cationic polyacrylamide*. *Colloid & Polymer Science*, 261(6), 485–492.
32. Lipatov, Y. S., Dudarenko, G. V., Chornaya, V. N., & Todosiichuk, T. T. (2008). *Change of molecular weight distribution of polymers by adsorption from binary*

and ternary solutions. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 326(1-2), 53–60.

33. Ruehrwein, R.A., Ward, D.W., 1952. Mechanism of clay aggregation by polyelectrolytes. *Soil Sci.* 73 (6), 485–492.

34. Fellows, C. M., & Doherty, W. O. S. (2005). Insights into Bridging Flocculation. *Macromolecular Symposia*, 231(1), 1–10.

35. La Mer, V.K., 1966. Filtration of colloidal dispersions flocculated by anionic and cationic polyelectrolytes. *Disc. Faraday Soc.* 42, 248–254

36. Muhle K., Domasch K., Floc strength in bridging flocculation. *Chemical water and wastewater treatment*. Springer, Berlin, Heidelberg, 1990. 105-115.

37. Jarvis, P., Jefferson, B., Gregory, J., & Parsons, S. A. (2005). A review of floc strength and breakage. *Water Research*, 39(14), 3121–3137.

38. Biggs, C.A., Lant, P.A., 2000. Activated sludge flocculation: on-line determination of floc size and the effect of shear. *Water Res.* 34, 2542–2550

39. Bache, D.H., Johnson, C., McGilligan, J.F., Rasool, E., 1997. A conceptual view of floc structure in the sweep floc domain. *Water Sci. Technol.* 36 (4), 49–56.

40. Henderson, J.M., Wheatley, A.D., 1987. Factors effecting a loss of flocculation activity of polyacrylamide solutions—shear degradation, cation complexation, and solution aging. *J. Appl. Polym. Sci.* 33 (2), 669–684.

41. Sagou, J.-P. S., Rotureau, E., Thomas, F., & Duval, J. F. L. (2013). Impact of metallic ions on electrohydrodynamics of soft colloidal polysaccharides. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 435, 16–21.

42. ] E. Rotureau, H.P. van Leeuwen, Kinetics of metal ion binding by polysaccharide colloids, *J. Phys. Chem. A* 112 (2008) 7177–7184.

43. Ries, H. E., & Meyers, B. L. (1968). Flocculation Mechanism: Charge Neutralization and Bridging. *Science*, 160(3835), 1449–1450.

44. Bolto, B. A. (2006). Coagulation and flocculation with organic polyelectrolytes. *Interface Science in Drinking Water Treatment - Theory and Application*, 63–88.

45. Cruz, D., Pimentel, M., Russo, A., & Cabral, W. (2020). Charge Neutralization Mechanism Efficiency in Water with High Color Turbidity Ratio Using Aluminium Sulfate and Flocculation Index. *Water*, 12(2), 572.

46. Ghernaout, D., & Ghernaout, B. (2012). Sweep flocculation as a second form of charge neutralisation—a review. *Desalination and Water Treatment*, 44(1-3), 15–28.

47. Kasper, D.R., 1971. Theoretical and Experimental Investigation of the Flocculation of Charged Particles in Aqueous Solution by Polyelectrolytes of Opposite Charge. *California Institute of Technology, Pasadena*.

48. Cheng, Y.-L., Wong, R.-J., Lin, J. C.-T., Huang, C., Lee, D.-J., & Mujumdar, A. S. (2010). Water Coagulation Using Electrostatic Patch Coagulation (EPC) Mechanism. *Drying Technology*, 28(7), 850–857.

49. Czemińska, M., Szcześ, A., & Jarosz-Wilkolazka, A. (2015). Purification of wastewater by natural flocculants. *BioTechnologia*, 4, 272–278.

50. Mabire, F., Audebert, R., Quivoron, C., 1984. Flocculation properties of some water-soluble cationic copolymers toward silica suspensions—a semiquantitative interpretation of the role of molecular-weight and cationicity through a patchwork model. *J. Colloid Interface Sci.* 97 (1), 120–136.
51. Fan, A., Turro, N. J., & Somasundaran, P. (2000). A study of dual polymer flocculation. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 162(1-3), 141–148.
52. Lemanowicz, M., Gierczycki, A., & Al-Rashed, M. H. (2011). Dual-polymer flocculation with unmodified and ultrasonically conditioned flocculant. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, 50(1), 128–138.
53. Rasteiro, M., Garcia, F., Hunkeler, D., & Pinheiro, I. (2016). Evaluation of the Performance of Dual Polyelectrolyte Systems on the Re-Flocculation Ability of Calcium Carbonate Aggregates in Turbulent Environment. *Polymers*, 8(5), 174
54. Lapointe, M., & Barbeau, B. (2017). Dual starch–polyacrylamide polymer system for improved flocculation. *Water Research*, 124, 202–209.
55. Amirtharajah, A., & Jones, S. C. (1996). Mixing for Coagulation: Organic Polymers, Static Mixers, and Modeling. *Chemical Water and Wastewater Treatment IV*, 3–15.
56. Miyunami, K., Tojo, K., Yokota, M., Fujiwara, Y., & Aratani, T. (1982). Effect of mixing on flocculation. *Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals*, 21(2), 132–135.
57. Gregory, J., & Barany, S. (2011). Adsorption and flocculation by polymers and polymer mixtures. *Advances in Colloid and Interface Science*, 169(1), 1–12.
58. Rasteiro, M. G., Pinheiro, I., Ahmadloo, H., Hunkeler, D., Garcia, F. A. P., Ferreira, P., & Wandrey, C. (2015). Correlation between flocculation and adsorption of cationic polyacrylamides on precipitated calcium carbonate. *Chemical Engineering Research and Design*, 95, 298–306.
59. Einarson, M., Aksberg, R., Ödberg, L., & Berg, J. C. (1991). Adsorption and reconformation of a series of cationic polyacrylamides on charged surfaces. *Colloids and Surfaces*, 53(1), 183–191.
60. Shulga, A., Widmaier, J., Pefferkorn, E., Champ, S., & Auweter, H. (2003). Kinetics of adsorption of polyvinylamine on cellulose fibers. *Journal of Colloid and Interface Science*, 258(2), 219–227.
61. Gender A. L., Adsorption and flocculation as applied to sewage sludges. *Sewage works journal*, Vol. 6, N 4 (1934), 689-720.
62. Jankovics, L. (1964). Equilibrium in flocculated systems (1). *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Letters*, 2(2), 247–251.
63. Wilson, D. J. (1978). Kinetic and Equilibrium Aspects of Floc Coagulation. *Separation Science and Technology*, 13(1), 25–37.

64. Pelssers, E. G. M., Stuart, M. A. C., & Fler, G. J. (1989). Kinetic aspects of polymer bridging: Equilibrium flocculation and nonequilibrium flocculation. *Colloids and Surfaces*, 38(1), 15–25.
65. Singh, R., & Hankins, N. P. (2016). Introduction to Membrane Processes for Water Treatment. *Emerging Membrane Technology for Sustainable Water Treatment*, 15–52.
66. Berk, Z. (2018). Membrane processes. *Food Process Engineering and Technology*, 261–287
67. Pearce, G. (2007). Introduction to membranes: Filtration for water and wastewater treatment. *Filtration & Separation*, 44(2), 24–27.
68. Baker, R. W., & Low, B. T. (2015). Membrane Separation. Reference Module in Chemistry, Molecular Sciences and Chemical Engineering.
69. El-Dessouky, H. T., & Ettouney, H. M. (2002). Reverse Osmosis. *Fundamentals of Salt Water Desalination*, 409–437.
70. Lee, K. P., Arnot, T. C., & Mattia, D. (2011). A review of reverse osmosis membrane materials for desalination—Development to date and future potential. *Journal of Membrane Science*, 370(1-2), 1–22.
71. Ghosh, A. K., Jeong, B.-H., Huang, X., & Hoek, E. M. V. (2008). Impacts of reaction and curing conditions on polyamide composite reverse osmosis membrane properties. *Journal of Membrane Science*, 311(1-2), 34–45.
72. Venzke, C. D., Rodrigues, M. A. S., Giacobbo, A., Bacher, L. E., Lemmertz, I. S., Viegas, C., Pozzebon, S. (2017). Application of reverse osmosis to petrochemical industry wastewater treatment aimed at water reuse. *Management of Environmental Quality: An International Journal*, 28(1), 70–77.
73. Van der Bruggen, B. (2018). Microfiltration, ultrafiltration, nanofiltration, reverse osmosis, and forward osmosis. *Fundamental Modelling of Membrane Systems*, 25–70.
74. Nagy, E. (2019). Nanofiltration. *Basic Equations of Mass Transport Through a Membrane Layer*, 417–428.
75. Roth, C. D., Poh, S. C., & Vuong, D. X. (2014). Customization and Multistage Nanofiltration Applications for Potable Water, Treatment, and Reuse. *Nanotechnology Applications for Clean Water*, 201–207.
76. Sahai, R. (2000). Membrane separations | Filtration. *Encyclopedia of Separation Science*, 1717–1724.
77. Abdessemed, D., Nezzal, G., Ben Aim, R. (1999). Treatment of wastewater by ultrafiltration. *Desalination*, 126(1-3), 1–5.
78. Fakhrol-Razi, A. (1994). Ultrafiltration membrane separation for anaerobic wastewater treatment. *Water Science and Technology*, 30(12), 321–327.
79. Koyuncu, I., Sengur, R., Turken, T., Guclu, S., & Pasaoglu, M. E. (2015). Advances in water treatment by microfiltration, ultrafiltration, and nanofiltration. *Advances in Membrane Technologies for Water Treatment*, 83–128.

80. Scott, K. (1995). Microfiltration. Handbook of Industrial Membranes, 373–429.
81. Kennedy, M. D., Kamanyi, J., Rodriguez, S. G. S., Lee, N. H., Schippers, J. C., Amy, G. (2008). Water Treatment by Microfiltration and Ultrafiltration. Advanced Membrane Technology and Applications, 131–170.
82. Khutoryanskiy, V. V., Nurkeeva, Z. S., Mun, G. A., Sergaziyev, A. D., Ryskalieva, Z., & Rosiak, J. M. (2003). Polyelectrolyte complexes of soluble poly-2-[(methacryloyloxy)ethyl]trimethylammonium chloride and its hydrogels with poly(acrylic acid). European Polymer Journal, 39(4), 761–766.
83. Wandrey, C., Hernández-Barajas, J., & Hunkeler, D. (n.d.). Diallyldimethylammonium Chloride and its Polymers. Advances in Polymer Science, 123–183.
84. Marcelo, G., Tarazona, M. P., & Saiz, E. (2005). Solution properties of poly(diallyldimethylammonium chloride) (PDDA). Polymer, 46(8), 2584–2594.
85. Dautzenberg, H., Gornitz, E., & Jaeger, W. (1998). Synthesis and characterization of poly(diallyldimethylammonium chloride) in a broad range of molecular weight. Macromolecular Chemistry and Physics, 199(8), 1561–1571.
86. Dauletov, Y., Nuraje, N., Abdiyev, K., Toktarbay, Z., & Zhursumbaeva, M. (2019). Copolymers of Diallyldimethylammonium Chloride and Vinyl Ether of Monoethanolamine: Synthesis, Flocculating, and Antimicrobial Properties. Journal of Surfactants and Detergents. September 2019. Vol. 22. Issue 5. P. 1129–1137.
87. Zhang C., Yang J., Li J., Fang Z., He Y. (2016). Poly-(acryl amine-co-dimethyldiallyl ammonium chloride) graft starch flocculant for cleaning-up of wastewater. Water Science & Technology. Vol 73, Issue 10. 2394-2401.
88. Kolya, H., Das, S. & Tripathy, T. (2014). Synthesis of Starch-g-Poly-(N-methyl acrylamide-co-acrylic acid) and its application for the removal of Mercury (II) from aqueous solution by adsorption. Eur. Polym. J. 58, 1–10.
89. Noppakundilokrat S., Nanakorn P., Jinsart W., Kiatkamjornwong S. (2010). Synthesis of Acrylamide/Acrylic Acid-Based Aluminum Flocculant for Dye Reduction and Textile Wastewater Treatment. Polymer Engineering and Science. Vol 50. Issue 8. 1535 -1546
90. Jiraprasertkul W., Nuisin R., Jinsart W., Kiatkamjornwong S. (2006). Synthesis and Characterization of Cassava Starch Graft Poly(acrylic acid) and Poly[(acrylic acid)-co-Acrylamide] and Polymer Flocculants for Wastewater Treatment. Applied Polymer Science. Vol 102. Issue 3. 2915-2928.
91. Wang C., Lee C. (2001). Denitrification with acrylamide by pure culture of bacteria isolated from acrylonitrile–butadiene–styrene resin manufactured wastewater treatment system. Chemosphere. Vol 44. Issue 5. 1047-1053
92. Abdiyev, K. Z., Toktarbay, Z., Zhenisova, A. Z., Zhursumbaeva, M. B., Kainazarova, R. N., & Nuraje, N. (2015a) The new effective flocculants-copolymers of N,N-dimethyl-N,N-diallylammonium chloride and N,N-dimethylacrylamide. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 480: 228–235.

93. Abdiyev, K. Z., Toktarbay, Z., Zhenissova, A. Z., Zhursumbaeva, M. B., & Kainazarova, R. N. (2015b). Copolymerization of N,N-dimethyl-N,N-diallylammonium chloride with N,N-dimethylacrylamide. *Polymer Science, Series B*, 57: 217–223.

94. Material Safety Data Sheet [2-(Methacryloyloxy)ethyl]trimethyl ammonium chloride solution (CAS 5039-78-1)

95. Material Safety Data Sheet Diallyldimethylammonium chloride solution (CAS 7398-69-8)

96. Material Safety Data Sheet Ammonium persulfate (CAS 7727-54-0)

97. Material Safety Data Sheet Acetone (CAS 67-64-1)

98. Material Safety Data Sheet Argon (CAS 7440-37-1)