

- руднення природних екосистем полігонами та звалищами відходів / С.Ю. Громаченко, А.М. Рокочинський // Гідромеліорація та гідротехнічне будівництво: зб. наук. праць. – Рівне: НУВГП, 2009. – Вип. 34 – С. 88–96.
8. Громаченко, С.Ю. Исходные предпосылки к обоснованию конструкции и расчету параметров дренажно-аккумулирующих систем для природоохранного обустройства объектов складирования отходов / С.Ю. Громаченко, А.Н. Рокочинский // Сб. научн. трудов. под ред. А.А. Волчека [и др.]. – Брест, 2012. – С. 92–95.
9. Власюк, А.П. Числове моделювання процесу перехоплення мігрантів утилізацією їх з використанням фільтрів – вловлювачів / А.П. Власюк, Г.М. Куліш // Вісник НУВГП. – 2009. – Вип. 31. Частина 2 – С. 214–219.

Матеріал поступил в редакцію 13.02.13

**ROKOCHINSKIY A.N., GROMACHENKO S.Y. The substantiation of environment protection measures in the municipal solid wastes disposal area based on the theory of physicochemical barriers**

The methodological approaches to mathematic modeling the process of substances migration interception within the wastes site with anthropogenic physicochemical barriers as drainage-accumulation networks in nature conservation land-reclamation measures have been considered.

УДК 628.544

**Романовский В.И., Грузинова В.Л.**

**ВОДОУДЕРЖИВАЮЩИЕ СВОЙСТВА АГРЕГАТОВ, ПОЛУЧЕННЫХ ИЗ ОТХОДОВ ОТРАБОТАННЫХ ИОНООБМЕННЫХ СМОЛ**

Уровень использования отходов производства в нашей стране продолжает оставаться низким. Многие из них до сегодняшнего дня не перерабатываются, а размещаются на ведомственных полигонах и полигонах твердых коммунальных отходов и в течение длительного времени практически не поддаются биодеградации. К таким отходам относятся и отходы водоподготовки. В литературе предложено множество технологических схем по использованию некоторых из них, однако в Республике Беларусь данные отходы не перерабатываются, а складываются на промышленных площадках и по мере накопления вывозятся на объекты захоронения. Однако состав многих из них позволяет использовать их в качестве вторичного сырья.

Одними из таких отходов являются отработанные синтетические иониты, которые до настоящего времени в нашей стране не рассматривались в качестве вторичного сырья. Однако такие свойства отработанных ионитов, как достаточно высокая остаточная сорбционная емкость, идентичность химического состава составу водорастворимых полиэлектролитов, которые являются эффективными флокулянтами, и др. свидетельствуют о перспективности их использования для получения различных продуктов.

Известно, что противоположно заряженные водорастворимые полиэлектролиты способны образовывать полиэлектролитные комплексы, обладающие рядом свойств [2]. Процесс взаимодействия противоположно заряженных дисперсных частиц в дисперсионной среде (гетерокоагуляция), лежит в основе нарушения устойчивости дисперсных систем. Отделяемый от жидкой фазы осадок, как правило, хорошо уплотняется. При взаимодействии в водной среде измельченных до определенной степени дисперсности отработанных ионитов происходит образование агрегатов в основном за счет электростатического взаимодействия.

Как правило, имеет место незавершенность интерполимерных взаимодействий, и степень связывания, определяемая по наличию остаточных функциональных групп, никогда не равна 100%. Оставшиеся свободными функциональные группы оказываются способными к ионному обмену.

Взаимодействуя между собой, противоположно заряженные макромолекулы способны включать в образующиеся агрегаты частицы загрязняющих веществ, как имеющие поверхностный заряд, так и незаряженные.

Частицы измельченных отработанных ионитов, как показано в работе [1], в водной среде имеют заряды, которые отличаются по знаку и величине. Противоположно заряженные дисперсные частицы образуют агрегаты, природа которых несколько отличается от полиэлектролитных комплексов, которые образуют водораствори-

мые полиэлектролиты. Однако и для одних и для других в основе образования лежит взаимодействие между противоположно заряженными частицами, молекулами. В работе [1] была отмечена возможность образования таких агрегатов, однако до настоящего времени они подробно изучены не были.

Цель настоящей работы – определение водоудерживающей способности агрегатов, полученных из отходов отработанных ионитов.

**Методики эксперимента.** Для получения агрегатов применяли отработанные синтетические иониты, которые использовались в процессах водоподготовки в течение 2 лет (АВ-17-8 и КУ-2-8) в соотношении анионита к катиониту 1:4, 1:2, 1:1, 2:1, 4:1. Исследования проводили на ионитах в Н- и ОН-формах с различным содержанием связанной воды. Анионит АВ-17-8 и катионит КУ-2-8 имеют схожую структуру (сополимер стирола и дивинилбензола) [4]. Отличие рассматриваемых ионитов наблюдается только в заместителях в паре положении. Также следует отметить, что выбранные иониты по составу близки к применяемым в настоящее время водорастворимым флокулянтам.

Измельчение отработанных ионитов проводили в планетарной шаровой мельнице (мощность двигателя – 250 Вт, внутренний диаметр загрузочных барабанов – 40 мм, мелющие тела (металлические шарики) диаметром 7–9 мм, объем загрузки ионита – 25 см<sup>3</sup>).

Исследование дисперсного состава измельченных ионитов проводили методом микроскопии [5]. Дисперсный состав оценивали для пробы, содержащей не менее 500 частиц. Для каждого образца проводилось исследование не менее 10 проб.

**Результаты исследований.** Отработанные иониты предварительно измельчались в планетарной мельнице в течение 4 мин. Для исследований отбирали фракцию размером менее 250 мкм (составляет более 90% от общей массы).

Для получения исследуемых агрегатов использовали несколько методов:

- непосредственное смешение противоположно заряженных диспергированных ионитов, взятых в соответствующих соотношениях;
- постепенное добавление одного диспергированного ионита к другому.

Одной из важных характеристик получаемых агрегатов является водоудерживающая способность. Для определения водоудерживающих свойств находили отношение образованного в водной среде агрегата к объему сухой смеси ионитов. Также параллельно исследовалась способность получаемых агрегатов к уплотнению в течение суток, как отношение объема образованного агрегата к объему его через 24 часа. Полученные значения для агрегатов, образованных при различ-

**Романовский Валентин Иванович**, ассистент кафедры промышленной экономики Белорусского государственного технологического университета.

Беларусь, БГТУ, 220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а.

**Грузинова Валерия Леонидовна**, ст. преподаватель кафедры экологии и рационального использования водных ресурсов Белорусского государственного университета транспорта.

Беларусь, БелГУТ, 246653, г. Гомель, ул. Кирова, 34.

ных соотношениях анионит: катионит, представлены в табл. 1.

Все приведенные выше показатели набухания относятся к 24 часам взаимодействия агрегата с растворителем, поскольку дальнейший контакт растворителя с агрегатом не вызывает изменения объемов, что свидетельствует о равновесном состоянии системы.

**Таблица 1.** Водоудерживающие свойства исследуемых агрегатов

Соотношение компонентов агрегата, анионит: катионит	Отношение объема агрегата в водной среде к сухому	Степень уплотнения, в течение 24 часов
АВ-17-8 и КУ-2-8 совместный ввод		
4:1	3,77	1,32
2:1	5,38	1,20
1:1	6,31	1,37
1:2	3,85	1,32
1:4	2,62	1,21
АВ-17-8 и КУ-2-8 последовательный ввод		
4:1	3,85	1,85
2:1	5,46	1,37
1:1	6,08	1,32
1:2	4,46	1,45
1:4	3,08	1,27

*Примечание* : Ввод второго реагента осуществляли через 5 мин после ввода первого

Лучшими водоудерживающими свойствами обладают агрегаты, образованные при последовательном вводе анионита и катионита. Это можно объяснить тем, что при добавлении в воду сначала одного ионита происходит его набухание, и далее при введении второго ионита образуется более рыхлая структура. Однако максимальные водоудерживающие свойства наблюдаются у агрегата, взятого при соотношении компонентов 1:1, при совместном вводе и независимо от режима ввода веществ более рыхлые хлопья образуются при соотношении анионит : катионит, равном 1:1.

Водоудерживающие свойства напрямую зависят от размеров частиц агрегата, которые достигают 3 мм для агрегатов, взятых при соотношении 4:1 и 1:4 и 7–8 мм для агрегата, взятого при соотношении 1:1.

Для соотношения ионитов 1:1 определим параметры образования агрегатов в зависимости от дисперсности ионитов. Полученную фракцию (менее 250 мкм) разделяли на три при помощи сит: менее 50 мкм, 50–150 мкм и 150–250 мкм. Полученные результаты водоудерживающих свойств агрегатов в зависимости от дисперсности ионитов представлены в табл. 2.

**Таблица 2.** Результаты водоудерживающих свойств агрегатов в зависимости от дисперсности ионитов

Фракция анионита, мм	Фракция катионита, мм	Отношение объема агрегата в водной среде к сухому	Степень уплотнения, в течение 24 часов
250–150	250–150	3,69	1,48
150–50	150–50	6,54	1,25
<50	<50	2,31	1,05
50–250	50–250	6,15	1,36
50–250	<50–150	11,69	1,45
<50–150	<50–150	8,62	1,35
<50–150	50–250	5,15	1,17

*Примечание*: соотношение ионитов 1:1

Из результатов, представленных в табл. 2, следует вывод, что наибольшей водоудерживающей способностью обладает агрегат, образованный частицами с размерами: анионита – 50–150 мкм, катионита – менее 150 мкм. С учетом практической реализации процесса получения и использования полученных агрегатов для очистки сточных вод и обработки отходов (обезвоживание осадков сточных вод, разделения смазочно-охлаждающих жидкостей и др.), учитывая желательную безотходность производства, можно рекомендовать

использование частиц ионитов размерами менее 150 мкм, а более крупную фракцию отправлять на повторный помол.

В табл. 3 определены водоудерживающие свойства агрегатов в зависимости от дозы ионитов при соотношении 1:1.

**Таблица 3.** Водоудерживающие свойства агрегатов в зависимости от дозы ионитов

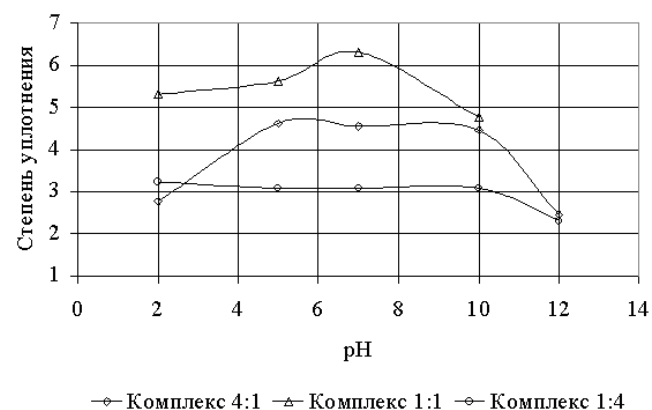
Доза ионитов, г/л	Отношение объема агрегата в водной среде к сухому	Степень уплотнения, в течение 24 часов
12,5	6,77	1,0
25	4,92	1,38
50	6,31	1,37
100	4,58	–

*Примечание*: соотношение ионитов 1:1

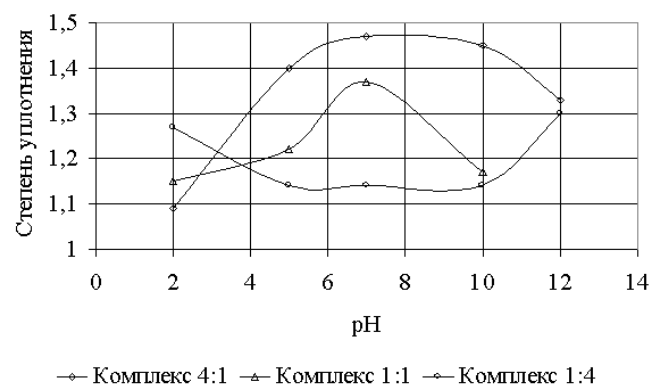
По полученным результатам нельзя сделать однозначное заключение о влиянии дозы ионитов на водоудерживающие свойства.

Определяемые параметры водоудерживающих свойств зависят также от соленосодержания и pH раствора, которые, в свою очередь, влияют на степень ионизации функциональных групп ионитов. Поэтому представляет интерес исследование водоудерживающих свойств при различных pH раствора (pH 1–14; корректировка pH производилась HCl и NaOH) и соленосодержании (дистиллированная вода; 0,01–1 М раствор NaCl).

Ниже приведены результаты водоудерживающих свойств (рис. 1) и степени уплотнения агрегата (рис. 2) в зависимости от pH раствора.



**Рис. 1.** Отношение объема агрегата в воде к сухому в зависимости от pH раствора



**Рис. 2.** Степень уплотнения агрегата в зависимости от pH раствора

Полученные результаты свидетельствуют о том, что водоудерживающие свойства зависят как от соотношения реагентов в растворе, так и от pH раствора. Причем для агрегата, взятого в соотношении 1:1, с увеличением pH способность поглощать проходит через экстремум при pH 6,5–7 и при pH 5,0–10,0 для агрегата 4:1. Для агрегата, взятого в соотношении 1:4, pH практически не влияет на водо-

удерживающую способность, и в исследуемом интервале pH отношение объема агрегата в растворе к сухому уменьшается с 3,23 до 2,31. Наибольшей водоудерживающей способностью обладает агрегат при соотношении анионит : катионит, равном 1:1. Также следует отметить, что при pH выше 12 агрегат не образуется.

Выявленные закономерности обусловлены влиянием нескольких факторов: содержанием свободных функциональных групп в агрегате, степенью их ионизации и др. Так, известно, что при возрастании pH раствора растет степень ионизации функциональных групп, что, в свою очередь, приводит к увеличению степени гидратации агрегата. В то же время увеличение pH раствора приводит к возрастанию числа солевых связей между макромолекулами. Эти оба процесса являются конкурирующими. Наибольший вклад в конечном итоге и определяет способность исследуемых агрегатов удерживать воду.

Для агрегата в соотношении анионит: катионит 1:4 способность удерживать воду при увеличении pH раствора незначительно и уменьшается при увеличении pH, что, вероятно, связано с увеличением количества взаимодействующих функциональных групп.

**Степень связывания функциональных групп в агрегате, также будет зависеть от ионной силы и солесодержания раствора.** Проведены исследования по установлению влияния ионной силы на способность агрегатов удерживать воду. Водоудерживающие свойства в зависимости от солесодержания раствора приведены в табл. 4.

**Таблица 4.** Влияния ионной силы на водоудерживающие свойства агрегатов

Концентрация NaCl, М	Отношение объема агрегата в водной среде к сухому	Степень уплотнения, в течение 24 часов
Соотношение ионов 4:1		
1	4,31	2,24
0,5	3,62	1,68
0,1	4,15	1,28
0,05	4,23	1,28
0,01	4,46	1,18
Соотношение ионов 1:1		
1	2,46	1,19
0,5	2,50	1,29
0,1	3,08	1,18
0,05	3,31	1,12
0,01	4,08	1,09
Соотношение ионов 1:4		
1	3,85	1,45
0,5	3,23	1,25
0,1	3,38	1,27
0,05	3,46	1,26
0,01	3,69	1,17

Полученные значения для солевых растворов меньше, чем значения, полученные для агрегатов в дистиллированной воде. Из полученных данных видно, что при увеличении солесодержания раствора способность агрегата 1:1 поглощать воду уменьшается. Для агрегатов 4:1 и 1:4 водоудерживающая способность уменьшается с увеличением солесодержания раствора, но в 1 М растворах полученные значения приближаются к значениям для 0,01 М растворов.

**Указанные закономерности обусловлены, главным образом, степенью ионизации функциональных групп. При увеличении ионной силы раствора происходит «сжатие» агрегата и снижение степени гидратации.** Следует отметить, что частицы агрегата, независимо от условий получения, оседают полностью в течение 1 мин в цилиндре высотой 0,5 м. В течение 120 мин происходит их полное уплотнение (через сутки изменения объема не происходит).

В работе определены водоудерживающие свойства агрегатов, образованных из диспергированных анионита АВ-17-8 и катионита КУ-2-8. Показано, что агрегаты образуются в широком диапазоне pH (1–12). Установлено, что дисперсность, pH и солесодержание раствора оказывают влияние на взаимодействие между частицами. Получаемые агрегаты обладают значительно большими водоудерживающими свойствами по сравнению с исходным ионитом, а это определяет перспективу его использования в качестве коагулянта.

В зависимости от наличия и величины заряда частиц, удаляемых из сточных вод, можно предложить либо совместный ввод измельченных анионита и катионита, либо их последовательный ввод.

#### СПИСОК ЦИТИРОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Романовский, В.И. Влияние механохимической активации отходов ионитов на дисперсный состав и свойства получаемых продуктов / В.И. Романовский, В.Н. Марцұл // Весці Нацыянальнай акадэміі навук Беларусі. Сер. хім. навук. 2008. – № 2. – С. 111–117.
2. Шибика, Л.А. Синтез и свойства полиэлектролитных комплексов на основе поли-N,N-диметил-N,N-диаллиламмонийхлорида и лигносульфонатов натрия: дис. ... канд. хим. наук: 02.00.06 / Л.А. Шибика. – Минск, 2004. – 137 с.
3. Романовский, В.И. Механохимическая переработка отходов отработанных ионитов в сорбционные материалы и коагулянты / В.И. Романовский, В.Н. Марцұл // Новые технологии рециклинга отходов производства и потребления: материалы докл. Международной науч.-тех. конф. БГТУ, Минск, 28–29 мая 2008 г. / Белорус. гос. техн. ун-т; редкол.: И.М. Жарский [и др.]. – Минск, 2008. – С. 58–61.
4. Зубакова, Л.Б. Синтетические ионообменные материалы / Л.Б. Зубакова, А.С. Тевлина, А.Б. Даванков. – М.: Химия, 1978. – 184 с.
5. Градус, Л.Я. Руководство по дисперсионному анализу методом микроскопии / Л.Я. Градус. – М.: Химия, 1979. – 232 с.

*Материал поступил в редакцию 02.02.13*

#### ROMANOVSKY V.I., GRUZINOVA V.L. Water-retaining properties of the units received from waste of fulfilled ion-exchange pitches

In work water-retaining properties of the units formed of dispersed анионита by АВ-17-8 and катионита by КУ-2-8 are defined. It is shown that units are formed in the wide range pH (1–12). It is established that dispersion, pH and salinity of solution has impact on interaction between particles. Received units possess considerably big water-retaining properties in comparison with an initial ionite, and it defines prospect of its use in quality of a coagulant.

УДК 628.544

**Романовский В.И., Грузинова В.Л.**

### ПОВЕРХНОСТНЫЕ СВОЙСТВА АГРЕГАТОВ, ПОЛУЧЕННЫХ ИЗ ОТХОДОВ ОТРАБОТАННЫХ ИОНООБМЕННЫХ СМОЛ

Синтетические иониты по своему составу близки и практически идентичны полиэлектролитам, которые находят применение в технологии очистки природных и сточных вод в качестве флокулянтов. В отличие от синтетических ионитов, они хорошо растворимы в воде. Известно [1], что остаточная обменная емкость отработанных ионитов является весьма значительной и превышает таковую для ряда природных и синтетических сорбционных материалов. В связи с этим авторами [2] были предложены технологии получения сорбентов и коагулянтов из отходов отработанных ионообменных смол.

Для получения сорбционных материалов для очистки сточных вод на основе отработанных ионитов в работе использовали измельчение до определенной степени дисперсности.

Поскольку коллоидно-химические свойства ионитов изменяются в процессе измельчения и зависят от дисперсности, то требуемую степень измельчения материала определяли с учетом направления использования получаемого продукта. Так, для получения продукта, обладающего свойствами коагулянтов, степень измельчения должна быть близкой к дисперсности частиц гидроксокомплексов, образу-