



Комплексные подходы к очистке сложно загрязненных сточных вод

*А. А. Токарева¹✉, А. В. Крылов¹, А. М. Бондарева¹, Т. А. Чеботарева¹,
П. В. Жеглатый¹*

¹Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «МИРЭА – Российский технологический университет», Москва, Россия, e-mail: NastasiyaTo@yandex.ru

Поступила в редакцию: 27.03.2023 г.; после доработки: 26.04.2023 г.; принята в печать: 11.05.2023 г.

Аннотация – В настоящей работе изучены особенности адсорбции катионного полиэлектролита полидиметилдиаллиламмоний хлорида (ПДМДААХ) на твердых и растворимых формах компонентов почвы в процессе очистки сточных вод на примере автомоек методами термохимии. Предложен механизм сорбции ПДМДААХ на различно заряженных поверхностях.

Ключевые слова: адсорбция на твердых поверхностях, сточные воды, ПАВ, полиэлектролиты, коагулянты, полидиметилдиаллиламмоний хлорид, гибридные материалы, коагуляция, флокуляция, осаждение.

Technologies for elimination of chemical hazards

Integrated approaches to the treatment of highly polluted wastewater

*Anastasiya A. Tokareva¹✉, Alexander V. Krylov¹, Alevtina M. Bondareva¹,
Tatiana A. Chebotareva¹, and Pavel V. Zheglaty¹*

¹Federal State Budgetary Educational Institution of Higher Professional Education "MIREA – Russian Technological University", Moscow, Russia, e-mail: NastasiyaTo@yandex.ru

Received: March 27, 2023; Revised: April 26, 2023; Accepted: May 11, 2023

Abstract – In this paper, the features of adsorption of cationic polyelectrolyte polydimethyldiallylammonium chloride (PDMDAAC) on solid and soluble forms of soil components in the process of wastewater treatment are studied by the example of car washes by thermochemistry methods. The mechanism of sorption of PDMDAAC on differently charged surfaces is proposed.

Keywords: wastewater, surfactants, polyelectrolytes, coagulants, polydimethyldiallylammonium chloride, hybrid materials, coagulation, flocculation, deposition, adsorption on solid surfaces.

ВВЕДЕНИЕ

Сточные воды автомоек относятся к сложно-загрязненным водным средам, содержащим неорганические компоненты почвы, остаточное количество компонентов моющих средств, восков и коагулянтов различной неорганической и органической природы. Моющие средства, в том числе и автомобильные, представляют собой сложные композиции из одного или нескольких поверхностно-активных веществ (ПАВ) и специальных добавок. Среди неорганических добавок широкое применение получили соли слабых минеральных кислот, такие как карбонаты и гидрокарбонаты натрия, и их двойные соли, силикаты натрия, пиродифосфаты натрия и калия, триполифосфаты натрия и гексаметафосфаты натрия.

К одним из самых распространенных ПАВ относятся неионогенные ПАВ, благодаря способности к хорошему пенообразованию, эмульгирующей способности, биоразлагаемости и низкому раздражающему действию. В составе некоторых моющих средств автомоек так же содержатся анионные, нейтральные и катионные ПАВ, при совместном применении которых проявляется синергизм моющих свойств. Вместе с этим, большое количество ПАВ в сточных водах вызывает образование пены, что уменьшает насыщение водоемов кислородом [1].

Поэтому очистка сточных вод является необходимой мерой для защиты экосистемы. Кроме перечисленных выше загрязнений, сточные воды автомоек имеют высокий уровень мутности из-за пыли и грязи, что требует применения процесса коагуляции/флокуляции как этапа предварительной очистки [2].

Для очистки сточных вод широко применяются неорганические коагулянты (НК), такие как соли алюминия или железа [3]. Среди солей алюминия наибольшее распространение получили сульфат и полиоксихлорид алюминия (ПОА) [4]. Установлено, что НК более эффективны для снижения цветности воды, чем для повышения перманганатной окисляемости. Коагулянт ПОА обладает большей эффективностью по снижению цветности на 7 – 11% и по снижению перманганатной окисляемости на 2 – 16%, по сравнению с сульфатом алюминия, но при этом значительно повышает щёлочность воды [4]. С другой стороны, при использовании сульфата алюминия происходит его взаимодействие с солями жесткости, что приводит к образованию гипса, и способствует забиванию теплообменного оборудования.

Важным параметром в процессе осветления загрязненных вод является изменение кислотности (рН) воды. Эффективность удаления цвета растворенных и дисперсных отходов красителя значительно повышается в щелочной среде, при дополнительном введении солей $MgCl_2/Ca(OH)_2$. Следует отметить, что использование неорганических коагулянтов в технологии водоочистки в значительной степени нарушает углекислотное равновесие воды [5]. Индекс насыщения воды по карбонату кальция почти всегда становится отрицательным (вода коррозионная), что требует постоянной стабилизационной обработки.

В последнее время все большее значение приобретает применение комплексных гибридных материалов в процессах очистки сточных вод

методами коагуляции/флокуляции [6, 7], включая неорганог-неорганические, неорганог-органические, органог-органические гибридные материалы.

В качестве неорганог-неорганических гибридных материалов совместно применяются гидролизованные соли железа и алюминия [8], при контроле основности, а также гели алюминия и титана Al – Ti [9].

Переход к применению гелевых или полимерных неорганических коагулянтов (ПНК) [6, 7, 10, 11] приводит к повышению молекулярной массы и размера коагулянта, что повышает эффективность очистки, по сравнению с традиционными неорганическими коагулирующими солями [9]. Следует отметить, что ПНК более устойчивы к воздействию температуры и pH в технологии очистки сточных вод [7].

Важную роль в эффективности коагулянтов / флокулянтов играет размер противоионов. По мнению авторов [12, 13], малый размер ионов Cl^- и SO_4^{2-} компенсируется добавлением силикатной группы в состав ПНК. В результате добавления силикатной группы формируется неорганический полимер-коллоидный комплекс (НПКК), с более крупной молекулярной структурой, что приводит к повышению агрегационной способности коагулянта.

Таким образом, были разработаны химически связанные гибридные НПКК, такие как железо-силикат или алюминий-силикат, состоящие из ПНК и силикатной группы [13]. Одновременно, для повышения характеристик неорганических-неорганических гибридных материалов, ряд исследователей пытались ввести другие химические группы в состав НПКК, такие как магний [2], натрий-бентонит [14].

При использовании коагулянтов на основе солей металлов есть ограничение, при котором количество образовавшегося химического и токсичного осадка напрямую зависит от количества использованных коагулянтов, что приводит к негативным экологическим проблемам [15, 16]. Для преодоления этого ограничения применяются неорганог-органические гибридные материалы на основе органических полимерных флокулянтов, таких как катионный полиакриламид (ПАМ), полидиметилдиаллиламмоний хлорид (ПДМДААХ) или хитозан, обладающие относительно высокой молекулярной массой и высокой растворимостью в воде. Установлено [11], что применение в технологии очистки органических полиэлектролитных флокулянтов приводит к полимерному эффекту укрупнения размеров частиц коагулянта с одновременным снижением его концентрации.

Неорганог-органические гибриды являются наиболее разработанной комбинацией среди гибридных материалов для целей коагуляции и флокуляции. Добавление ПАМ в состав неорганог-органических гибридных материалов улучшает способность агрегации дисперсных частиц по мостиковому механизму [12]. Такие полиэлектролиты более устойчивы к изменениям pH, чем обычные коагулянты, и достигают лучших характеристик флота с точки зрения размера, прочности, оседаемости и фильтруемости, что позволяет получить меньший объем осадка.

Катионный полиэлектролит ПДМДААХ входит в состав известного флокулянта и коагулянта ВПК-402 [17]. С помощью ПДМДААХ удаляется 98%

или более взвешенных твердых частиц, концентрация которых не превышает 300 мг/л [18, 19].

При использовании ПДМДААХ в сочетании с обычным коагулянтом образуются более крупные агрегаты из уже сформированных микрофлокусов [20], что наблюдалось в водах как с низкой и высокой цветностью, так и с высокой щелочностью и электропроводностью.

Учитывая, что дисперсные загрязняющие частицы, в основном, несут отрицательный заряд, действие полимерных органических катионных полиэлектролитов (КПЭ) описывается по хорошо известному коагуляционному механизму роста флокул, как дестабилизирующий агент при нейтрализации заряда (дзета потенциал $\xi \approx 0$) загрязняющих воду частиц [21]. Эффективность действия катионных полиэлектролитов определяется плотностью заряда, молекулярной массой (ММ) и концентрацией КПЭВ.

Катионные полиэлектролиты с высокой плотностью поверхностного заряда эффективны в удалении органики, ответственной за цветность, что обеспечивает наилучшее удаление мутности и цвета. При низких концентрациях КПЭ поведение полиэлектролита описывается механизмом, известным как модель электростатического заряда, катионный полимер адсорбируется на отрицательно-заряженной поверхности флока, образуя участки положительной области (пятна), сохраняя при этом участки с противоположным зарядом на флоке [7]. Прямое электростатическое притяжение между пятнами на разных частицах приводит к образованию доменов с противоположным зарядом, что приводит к флокуляции без участия мостиковых цепей. Как показали авторы [22], существует баланс между двумя механизмами, нейтрализации заряда с помощью высокозаряженных полимеров, и межчастичного связывания, когда полимер имеет низкое содержание поликатионов.

Установлено [7], что катионный полиэлектролит ПДМДААХ эффективно взаимодействует с наночастицами кремнезема с образованием преимущественно стехиометрических интерполиэлектролитных комплексов (ИПЭК), которые осаждаются из водного раствора.

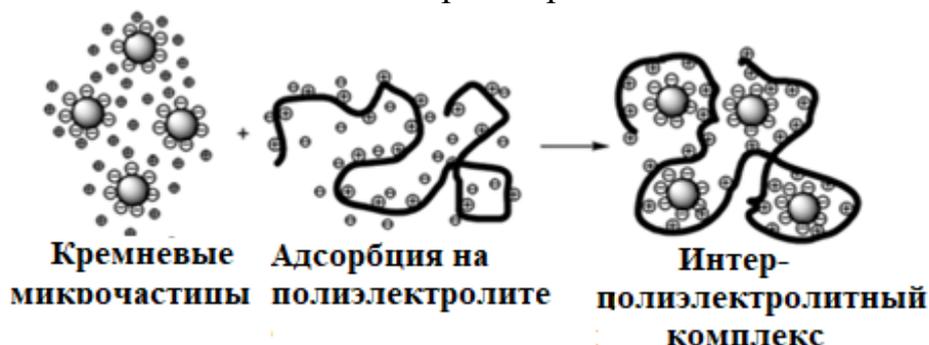


Рис.1. Схема флокуляции силикатных наночастиц с линейными катионными ИПЭК

Fig.1. Scheme of flocculation of silicate nanoparticles with linear cationic IPEC

Согласно авторам работы [23], механизм взаимодействия силикатных растворов с линейными полиэлектролитами может рассматриваться как

кооперативная адсорбция отрицательно заряженных наночастиц SiO_2 на положительно заряженных полиэлектролитах, в соответствии с рисунком 1.

Авторы работы [10] установили сложный характер зависимости осаждения нано- и микрочастиц кремнезема от концентрации ПДМДААХ. Введение небольшого количества $[\text{ПДМДААХ}] / [\text{SiO}_2] = 40 - 50$ мкмоль/г(SiO_2) обеспечивает достижения оптимума флокуляции. При дальнейшем увеличении концентрации полиэлектролита, повышается мутность раствора до значения плато адсорбции, для которого наблюдается полная стерическая рестабилизация частиц кремнезема с перезарядкой поверхности. При этом значение дзета-потенциала водной дисперсии изменяет свой знак от $\xi = -60$ мВ до $+50$ мВ с точкой $\xi = 0$ мВ при $[\text{ПДМДААХ}]/[\text{SiO}_2] = 40 - 50$ мкмоль/г SiO_2 . Присутствие индифферентных солей понижает плато адсорбции в 1,5 раза при введении NaCl с концентрацией от 0,05 до 0,3 М, что повышает возможность использования ПДМДААХ в загрязненных солями водах. При высокой концентрации полимера, сформированные флокулы кремнезема укрупняются, за счет стабилизации полимерной цепью ПДМДААХ, сохраняя при этом положительный дзета-потенциал флокулированных частиц кремнезема.

Процесс адсорбции ПДМДААХ на плоских кремнеземных подложках изначально ограничен диффузией и незначительно возрастает с ростом ионной силы, что связано с уменьшением гидродинамического радиуса полимера. Адсорбированное количество полиэлектролита еще больше увеличивается с ростом рН, что авторы [24] связывают с соответствующим увеличением поверхностного заряда кремнеземной подложки в щелочной среде.

С увеличением удельной поверхности растут величины адсорбции алифатических углеводородов, взаимодействующих с ионитами за счет дисперсионных сил. На макропористых и макросетчатых ионитах происходит быстрая и обратимая адсорбция в крупных порах, а затем медленное проникновение адсорбтива в гелевую форму зерен. Адсорбция алифатических углеводородов ионитами возрастает с увеличением молекулярной массы адсорбтива.

Исследование иммобилизации водорастворимых органических реагентов (ОР) на поверхности силикагелей показало [24], что наиболее эффективно ОР закрепляются на ксерогелях в присутствии катионных поверхностно-активных веществ (КПАВ), которые выполняют роль связующего звена между поверхностью сорбента и водорастворимым органическим реагентом.

Показано, что КПАВ при иммобилизации водорастворимых ОР выполняют двойственную функцию: с одной стороны, их сорбцию на поверхности ксерогеля за счет нехимических сил гидрофобного взаимодействия, что подтверждается формой кривой изотермы адсорбции; с другой стороны, их непосредственное взаимодействие КПАВ с ОР, содержащими анионные сульфо-, карбоксильные или фенольные группы, образуя ионные ассоциаты с полиэлектролитом.

Таким образом, основным принципом закрепления водорастворимых ОР на поверхности силикатными микрочастицами является использование КПАВ

как скрепляющего слоя между КГ и органические соединениями или их солями.

Сложно загрязненные воды автомоек содержат различное количество частиц почвы, которая характеризуется различным составом и требует своих методов очистки, для этого необходимо изучение механизма и прочности адсорбции катионного полиэлектролита ПДМДААХ на твердых и растворимых формах компонентов почвы.

В настоящей работе для создания модели взаимодействия полимера с частицами почвы и определения теплот адсорбции нами использовались твердые адсорбенты с различным распределением пор, различными размерами частиц, и зарядовыми характеристиками на поверхности адсорбента.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве модельных твердых адсорбентов использовались оксиды, гидроксиды и соли кремния, алюминия и титана, характеристики которых приведены в таблице 1. Основными факторами, влияющими на адсорбционные свойства, являются размер частиц, распределение пор и характеристики поверхностных групп, определяющие заряд поверхности. Для сравнения с перечисленными твердыми компонентами почвы мы использовали катионит Purolite ST-175, представляющий полистирольную макропористую, сильнокислотную ионообменную смолу в ионной форме – SO_3H^+

Адсорбенты для определения теплот адсорбции:

1. *Силикагели в различных модификациях:*

- Аэросил А-200, содержащий до 99,8% SiO_2 . Обладает значительной гидрофобностью.
- Мелкопористый силикагель SiO_2 марки МСКГ-60 с упрочняющей добавкой окиси алюминия с общей формулой $x\text{SiO}_2 \cdot \gamma\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$.

Поверхность аэросила и силикагеля содержит определенную долю изолированных или парных групп SiOH . Положительный заряд Н в группе SiOH это положительный заряд на поверхности адсорбента.

2. *Оксиды $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и гидроксиды алюминия $\text{Al}(\text{OH})_3$*

- Твердая гидроокись алюминия $\text{Al}(\text{OH})_3$, марки КА-201 производства США. Размер гранул 0,6-6,0 мм
- Оксид алюминия $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, содержит 0,1–0,6 % Na_2O ; 0,1–1,0 % SiO_2 ; 0,1–0,4 % Fe_2O_3 . В адсорбции он проявляет высокую активность при взаимодействии с H_2O с выделением тепла. В водном растворе с $\text{pH} = 5 - 7$ заряд поверхности $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ определяется степенью диссоциации связи Al-OH , формируя на поверхности $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ как положительные, так и отрицательные заряженные центры адсорбции.

3. *Оксид и соль титана.*

- Твердый оксид титана TiO_2 в форме анатаза. На основе литературных данных [25] гидроксильные группы, расположенные на поверхности TiO_2 диссоциируют как по кислотному, так и по основному механизму, формируя на поверхности TiO_2 положительно и/или отрицательно заряженные центры адсорбции. В целом, образующиеся

гидроксильные группы Ti – OH на поверхности оксида титана придают ей положительный заряд.

- Сульфат титанила $TiOSO_4$ в форме кристаллогидрата состава $TiOSO_4 \cdot nH_2O$, является солью сильной кислоты и слабого основания, поверхность которой заряжена положительно.

4. **Катионит Purolite ST-175**, представляющий полистирольную макропористую, сильнокислотную ионообменную смолу в ионной форме - SO_3H^+ на основе сополимера стирол-дивинилбензола. Преимущественный размер частиц – 0,425 – 1,2 мм. При ионном обмене противоионы стехиометрически обмениваются на ионы электролита того же знака. В ходе обменного процесса возможны побочные реакции и адсорбция молекул электролита. Благодаря крупной пористости и высокой кислотности катионит применяется как сильный катализатор ионного обмена в многокомпонентных фильтрах водоподготовки.

Таблица 1. Физико-химические показатели твердых адсорбентов.

Table 1. Physico-chemical parameters of solid adsorbents.

Основные показатели	Аэросил 200	Силикагель МСКГ-60	$\gamma-Al_2O_3$	Al(OH) ₃ , КА-201	TiO ₂	TiOSO ₄	ST-175
Удельная поверхность (БЕТ), м ² /г	200 ± 25	530	400	380 ± 30	110 ± 20	170 ± 20	30–200
Средний размер первичных частиц, мкм	0,012	40-63	3000 – 4000	600 – 6000	0,09	0,12	425–1200
Насыпная плотность, г/см ³	50	0,4-0,9	50	0,6-0,9	4,05	0,6-0,9	0,75-0,78
Суммарный объем пор, см ³ /г	0,021	0,8	0,4–0,7	0,51	0,014	-	0,4-0,6
Средний радиус пор, нм	-	6,0	3-4	5,0	0,5	-	40–70
Заряд поверхности	+	+	+/-	+	+	+/-	+

В качестве органических полиэлектролитов был выбран ПДМДААХ со средней молекулярной массой (Mw) равной от 50 до 70 кДа. Влияние неорганических солей оценивали введением твердых, предварительно высушенных до постоянного веса солями NaCl, и Na₂SO₄ марки х.ч. Для калибровки калориметра использовали соль KCl марки ч.д.а.

Тепловой эффект реакций растворения и сорбции соединений определяли по следующему уравнению, относительно теплоты растворения эталонной соли KCl марки ч.д.а.:

$$\Delta H_i^0 = \Delta H_{KCl}^0 \cdot [m_i \cdot Mw_{KCl} / m_{KCl} \cdot Mw_i] \cdot \left(\frac{\Delta T_i}{\Delta T_{KCl}} \right) \text{ [кДж/моль]}$$

где m_i - масса навески i – вещества

ΔT_i - скачек температуры для i – вещества

Mw_i - молекулярная масса i – вещества

Ошибка определения теплового эффекта не превышала $\pm 0,2 - 0,25$ кДж/моль.

Полиэлектролит ПДМДААХ со средней молекулярной массой $M_w = 50 - 70$ кДа добавлялся в систему в виде 3 масс. % водного раствора постоянного объема. Конечная концентрация полиэлектролита в водном растворе составила 0,2 масс. %, что соответствует рабочим растворам, применяемым при очистке сточных вод. Вклад теплоты смешения раствора ПДМДААХ с исходной водной системой вода – сорбент принимали постоянной и не учитывали отдельно при исследовании процесса адсорбции. Все опыты проводили при комнатной температуре $23 - 25$ °С.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Тепловой эффект сорбции ПДМДААХ определяли добавлением полиэлектролита к системе вода – твердый сорбент для исключения вклада теплоты сорбции воды на результат. Во всех опытах сохраняли постоянным общий объем воды в количестве 200 мл и количество твердого сорбента – 3 г. (за исключением Аэросила А-200 – 0,85 г).

В случае $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и TiOSO_4 водный раствор представлял собой дисперсную систему – золь. В остальных случаях наблюдалось быстрое разделение системы на твердую и водную фазы. Было проведено две серии опытов по последовательности ввода компонентов:

Система 1: Сорбент + ПДМДААХ + NaCl (или Na_2SO_4);

Система 2: Сорбент + NaCl (или Na_2SO_4) + ПДМДААХ.

Влияние неорганических солей на характер сорбции оценивали введением неорганических солей NaCl или Na_2SO_4 , в количестве твердый сорбент: соль = 1:1 г/г. Неорганическая соль предварительно высушивалась до постоянной массы и вводилась в систему в сухом виде.

Результаты исследования процесса адсорбции ПДМДААХ в системе 1 представлены в таблице 2.

Таблица 2. Термодинамические характеристики адсорбции ПДМДААХ на поверхности твердого сорбента

Table 2. Thermodynamic characteristics of the adsorption of PDMDAАН on the surface of a solid sorbent

Сорбент	Удельная поверхность (БЕТ), м ² /г	Размер частиц, мкм	$V_{\text{пор}}$, см ³ /г	$R_{\text{пор}}$, нм	ΔH° , кДж/моль
Аэросил А-200	200 ± 25	0,012	0,021	-	-2,99
TiO ₂	110 ± 20	0,09	0,014	0,5	-2,14
TiOSO ₄	170 ± 20	0,12			-12,21
ST-175	30 – 200	425 – 1200	0,4 – 0,6	40 – 70	-19,91
Al(OH) ₃ , КА-201	380 ± 30	600 – 6000	0,51	5,0	-23,97
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	400	3000 – 4000	0,4–0,7	3 – 4	-4,95
МСКГ-60	530	40 – 63	0,8	6,0	-22,38

Как видно из таблицы 2 все твердые сорбенты разделились условно на несколько групп, в зависимости от размера частиц, а именно: I группа – от 12 до 120 нм (А-200, TiO_2 , $TiOSO_4$); II группа – от 0,04 до 0,063 мм (МСКГ-60); III группа – от 0,425 до 6 мм ($Al(OH)_3$, КА-201 $\gamma-Al_2O_3$, $\gamma-Al_2O_3$).

Для Аэросила А-200 и TiO_2 преимущественным процессом является обволакивание мелких частиц линейными цепями ПДМДААХ с образованием интерполиэлектродитных комплексов, которые осаждаются из водного раствора. Этот процесс характеризуется невысокими значениями энтальпии $\Delta H^\circ = -2 - 3$ кДж/моль.

С увеличением размера частиц и, соответственно, удельной поверхности частиц в случае $\gamma-Al_2O_3$, $Al(OH)_3$ и МСКГ-60 заметную роль играет процесс адсорбции ПДМДААХ. В условиях близкой к нейтральной среде положительное зарядовое состояние поверхности окиси алюминия или кремния определяется гидратированными группами $Al - OH$ и $Si - OH$, т.е. с центрами одноименных зарядов к катионным центрам N^+ полиэлектролита. Такой процесс, по нашему мнению, можно объяснить координацией полимера с поверхностью сорбента через анионы Cl^- OH^- ионных пар реакционных центров N^+ ПДМДААХ, как показано на рисунке 2 (а).

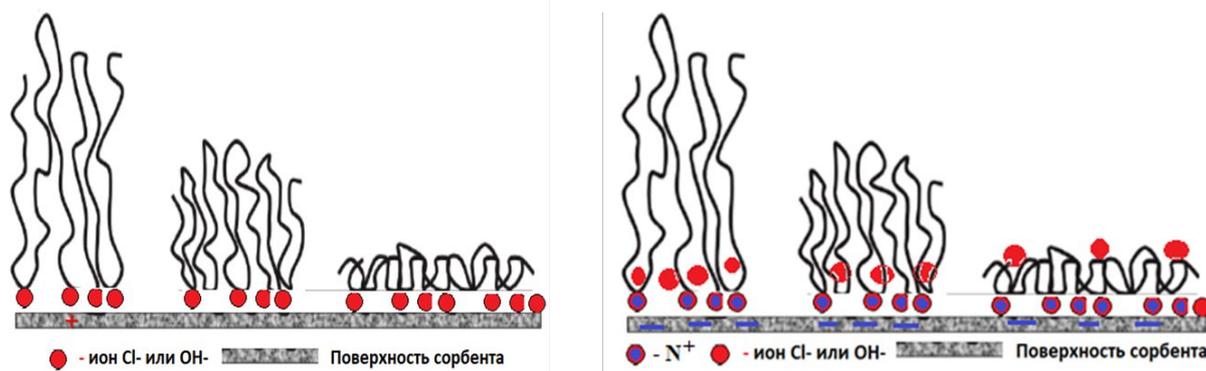


Рис. 2. Механизм адсорбции полимера. а) На катионной поверхности; б) На анионной поверхности.

Fig. 2. Mechanism of polymer adsorption. а) On the cationic surface; б) On the anionic surface.

Это предположение хорошо подтверждается адсорбцией ПДМДААХ на катионите Purolite ST-175, представляющий полистирольную макропористую, сильнокислотную ионообменную смолу в ионной форме – SO_3H^+ , определяющей положительный заряд поверхности сорбента. Малое влияние размера пор от 5 до 50 нм подтверждает преимущественную петлеобразную адсорбцию полиэлектролита на поверхности, а не в порах сорбента.

Вклад теплоты адсорбции полимера существенно выше для $Al(OH)_3$ и МСКГ-60 и достигает $-22, -24$ кДж/моль. Повышенную теплоту адсорбции для $Al(OH)_3$ можно объяснить образованием на поверхности сорбента алюминатов полимера – $R_4N^+ - AlO_2$.

В случае $\gamma-Al_2O_3$ наблюдается заметно меньший тепловой эффект $-4,9$ кДж/моль, что подтверждает наличие на поверхности реакционных центров, как с положительным, так и с отрицательным зарядом. Переход к поверхностям

с преобладанием отрицательно заряженных центров адсорбции в случае кислой соли $TiOSO_4$ приводит к еще большей экзотермичности процесса до значения энтальпии ΔH° , равного $-12,1$ кДж/моль по сравнению с $\gamma-Al_2O_3$, что показывает на возможность адсорбции непосредственно на отрицательных центрах сорбента с катионными центрами ПДМДААХ, как показано на рисунке 2(б). Полученное значение энтальпии ΔH° почти в два меньше, чем для сорбентов с положительно заряженной поверхностью, что объясняется стерическими факторами доступности N^+ в полимерной цепи полиэлектролита.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате проведенной работы показано, что катионный полимерный полиэлектролит ПДМДААХ селективно и прочно сорбируется на силикатных, алюмосиликатных компонентах почвы, являющихся основными загрязняющими компонентами вод, что позволяет эффективно проводить комплексную очистку сточных вод, применяя комбинированный процесс коагуляции / флокуляции / осаждения и адсорбции. Процесс адсорбции носит экзотермический характер, в соответствии со значением энтальпии ΔH° равным от -3 до -24 кДж/моль. Заметные отличия в теплотах адсорбции для различных поверхностей позволяют сделать вывод о преимущественной адсорбции ПДМДААХ петлеобразно на поверхности твердого сорбента. Полимерные молекулы в большей степени координируются через противоион X^- полиэлектролита на положительно-заряженной поверхности адсорбента и, в меньшей степени, катионным центром на отрицательно-заряженных областях поверхности адсорбента.

Результаты работы были практически подтверждены разработкой технологии очистки сточных вод автомоек, применяя комбинированный процесс коагуляции / флокуляции / осаждения (C/F/S) и адсорбции. Эффективность процесса оценивалась по изменению цвета, мутности, общего количества твердых веществ, летучих твердых веществ, общего количества растворенных твердых веществ, поверхностно-активных веществ и химической потребности в кислороде [26].

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

CONFLICT OF INTERESTS:

The authors declare no conflict of interests.

Список литературы / References:

1. Shahbazi, R., Kasra-kermanshahi, R., Gharavi, S., Moosav, Nejad Z., & Borzooee F. (2013). Screening of SDS-degrading bacteria from car wash wastewater and study of the alkylsulfatase enzyme activity. *Iranian Journal of Microbiology*, 5(2), 153–158.
2. Monney, I., Buamah. R., Donkor, E. A., Etuafu, R., Nota, H. K., & Ijzer, H. (2019). Treating waste with waste: the potential of synthesized alum from bauxite waste for treating car wash

- wastewater for reuse. *Environmental Science and Pollution Research*, 26(13), 12755–12764. <https://doi.org/10.1007/s11356-019-04730-0>.
3. Veit, M. T., Novais, G. V., Juchen, P. T., Palácio, S. M., Gonçalves, G.C., & Zanette, J. C. (2020). Automotive Wash Effluent Treatment Using Combined Process of Coagulation/Flocculation/Sedimentation–Adsorption. *Water Air Soil Pollut*, 231(10), 494(12). <https://doi.org/10.1007/s11270-020-04862-x>.
 4. Komarovskiy, D.P., & Monyak, T.M. (2016). *Application of aluminum-containing coagulants for water treatment of the Western Dvina river*. Bulletin of the Brest State Technical University. P. 74–77 (In Russ.).
 5. Pedashenko, D.D., Bozhko, L.N., Scriabin, A. Yu., & Popovyan, G.V. (2011). Influence of coagulation water treatment on the equilibrium of forms of carbonic acid. *Water supply and sanitary engineering*, 8, 31–34. (In Russ.).
 6. Leel, K.E., Teng, T.T., & Poh, B.T. (2012). Development, characterization and the application of hybrid materials in coagulation/flocculation of wastewater: A review. *Chemical Engineering Journal*, 203, 370–386. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2012.06.109>.
 7. Kudaibergenov, S.E., Tatykhanova, G.S., Arinov, B.Zh., Kozhakhmetov, S.K., & Aseyev, V.O. (2008). Hybrid inorganic-organic nano- and microcomposites based on silica sols and synthetic polyelectrolytes. *Polymer Letters*, 2(2), 101–110. <https://doi.org/10.3144/expresspolymlett.2008.14>.
 8. Boluarte, I. A. R., Andersen, M., Pramanik, B. K., Chang, C.-Y., Bagshaw, S., Farago, L., et al. (2016). Reuse of car wash wastewater by chemical coagulation and membrane bioreactor treatment processes. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 113, 44–48. <https://doi.org/10.1016/j.ibiod.2016.01.017>.
 9. Guo, K., Wang, Z., Pan, J., Liu, B., Wang, Y., Yue, Q., Gao, Y., & Gao B. (2022). Highly efficient Al-Ti gel as a coagulant for surface water treatment: Insights into the hydrolysate transformation and coagulation mechanism. *Water Research*, 221(3), 118826. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2022.118826>.
 10. Buchhammer, H.M., Petzold, G., & Lunkwitz, K. (1999). Salt Effect on Formation and Properties of Interpolyelectrolyte Complexes and Their Interactions with Silica Particles. *Langmuir*, 15, 4306–4310.
 11. Xin-Hui, Su C., Tow, Teng T., Morad, N., & Rafatullah, M. (2016). Optimisation of the Coagulation-Flocculation of Reactive Dye Wastewater Using Novel Inorganic-Organic Hybrid Polymer. *Iranica Journal of Energy and Environment*, 7(1), 31–38. <https://doi.org/10.5829/IDOSI.IJEE.2016.07.01.05>.
 12. Abujazar, M., Karaagac, S.U., & Bashir, M. (2022). Recent advancement in the application of hybrid coagulants in coagulation-flocculation of wastewater: A review. *Journal of Cleaner Production*, 345, 131133. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2022.131133>.
 13. Tzoupanos, N.D., Zouboulis, A.I., & Zhao, Y.C. (2008). The application of novel coagulant reagent (polyaluminium silicate chloride) for the post-treatment of landfill leachates. *Chemosphere*. 73. P. 729–736. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2008.06.051>.
 14. Janek, M., & Lagaly, G. (2003). Interaction of a cationic surfactant with bentonite: a colloid chemistry study. *Colloid Polym Sci*, 281, 293–301. <https://doi.org/10.1007/s00396-002-0759-z>.
 15. Kristianto, H., Rahman, H., Prasetyo, S., & Sugih, A.K. (2019). Removal of Congo red aqueous solution using *Leucaena leucocephala* seed's extract as natural coagulant. *Applied Water Science*, 9(4), 88. <https://doi.org/10.1007/s13201-019-0972-2>.
 16. Zhao, Y. X., Gao, B. Y., Shon, H. K., Cao, B. C., Kim, J. (2011). Coagulation characteristics of titanium (Ti) salt coagulant compared with aluminum (Al) and iron (Fe) salts. *Journal of Hazardous Materials*, 185(2–3), 1536–1542. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.10.084>.
 17. Shevchenko, V.S., & Zakharov, V.R. (2002). The experience of using flocculant VPK-402 in the practice of water treatment at water treatment plants. *Omsk Scientific Bulletin*. 18, 70–71. (in Russ.).

18. Brandt, M.J., Johnson, K. M., Elphinston, A.J., & Ratnayaka, D.D. (2017). Chapter 8 - Storage, Clarification and Chemical Treatment. *Twort's Water Supply (Seventh Edition)*, 323–366
19. Tian, B., Ge, X., Pan, G., Fan, B., & Zhaokun L. (2006). Adsorption and flocculation behaviors of polydiallyldimethylammonium (PDADMA) salts: influence of counterion. *International Journal of Mineral Processing*, 79, 209–216. <https://doi.org/10.1016/j.minpro.2005.11.012>.
20. Jianfeng, Y., Dongsheng, W., Mingquan, Y., Changqing, Y., Min, Y., & Xiaopeng G. (2007). Optimized Coagulation of High Alkalinity, Low Temperature and Particle Water: pH Adjustment and Polyelectrolytes as Coagulant Aids. *Environmental Monitoring and Assessment*, 131, 377-386. <https://doi.org/10.1007/s10661-006-9483-3>.
21. Mihai, M., Dragan, E. S., Schwarz, S., & Janke, A. (2007). Dependency of Particle Sizes and Colloidal Stability of Polyelectrolyte Complex Dispersions on Polyanion Structure and Preparation Mode Investigated by Dynamic Light Scattering and Atomic Force Microscopy. *Journal of Physical Chemistry B*, 111, 8668–8675. <https://doi.org/10.1021/jp071655q>.
22. Beltrán-Heredia, J., & Sánchez-Martín, J. (2009). Municipal wastewater treatment by modified tannin flocculant agent. *Desalination*, 249(1), 353–358. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2009.01.039>.
23. Kasaikin, V.A., Pavlova, N. V., Zezin, A.B., & Kabanov, V.A. (1985). Flocculation and stabilization of colloid silica by linear polyelectrolytes is the result of cooperative reactions between complementary particles. *Doklady Akademii Nauk SSSR*, 281, 888–892.
24. Popa, I., Cahill, B.P., Maroni, P., Papastavrou, G., & Borkovec, M. (2007). Thin adsorber films of a strong cationic polyelectrolyte on silica substrates. *Journal of Colloid and Interface Science*, 309, 28–35. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2007.01.050>.
25. Tomita, K. A., Petrykin V., Kobayashi, M., Shiro, M. et al. (2006). A water-soluble titanium complex for the selective synthesis of nanocrystalline brookite, rutile, and anatase by a hydrothermal method. *Angewandte Chemie International Edition*, 45, 2378–2381. <https://doi.org/10.1002/anie.200503565>.
26. Volkova, G.A., & Storozhuk, N.Yu. (2012). *Methods of wastewater treatment containing synthetic surfactants*. Bulletin of the Brest State Technical University. 2, 45–49. (in Russ.).