

**Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение  
«Казанский национальный исследовательский технологический  
университет»**

**«НОБЕЛЕВСКИЕ НАДЕЖДЫ КНИТУ - 2019»**

Номинация «Физическая химия, жидкие кристаллы для источников света и дисплеев»

Научно – исследовательская работа

«Органо-органические гибриды в процессах флокуляции диоксида кремния»

**Выполнила:** Мияссарова Альбина Фаритовна  
Ученица 10 класса  
МБОУ № 72  
г. Казани

**Научный руководитель:**  
(*учитель химии высшей категории Дубровская Н.Л.,  
д.х.н., профессор каф. ФКХ ФГБОУ ВО «КНИТУ» Проскурина В.Е.*)

Казань, 2019

## ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	3
1. АНАЛИЗ СОСТОЯНИЯ НАУКИ В ОБЛАСТИ ФЛОКУЛИРУЮЩИХ АГЕНТОВ ДЛЯ СЕЛЕКТИВНОГО РАЗДЕЛЕНИЯ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ	4
2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ	15
2.1 Характеристика объектов исследования	15
2.2 Методы исследования	17
2.2.1 Динамическое рассеяние света	17
2.2.2 рН-метрия	18
2.2.3 Методика изучения процесса седиментации суспензии диоксида кремния в режиме свободного (нестесненного) осаждения	19
3. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ	21
3.1 Получение органо-органических гибридов	21
3.2 Закономерности флокуляции суспензии диоксида кремния в режиме свободного оседания с участием флокулянтов природного и синтетического происхождения и органо-органических гибридов на их основе в водной и водно-солевой средах	21
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	27
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	28

## ВВЕДЕНИЕ

Растущие требования к экологической безопасности производств, бурное развитие микробиологии и биотехнологии определяют высокий интерес к использованию природных полимеров в качестве биосорбентов, флокулянтов и деэмульгаторов в технологиях водоподготовки и переработки сточных вод, а также разделения и концентрирования клеточных суспензий и других биокolloидов [1-3]. Несмотря на значительно более привлекательную, по сравнению с биополимерами, стоимость, традиционно используемые для решения этих задач синтетические полимеры на основе полиакриламида и акриловой кислоты имеют ряд существенных недостатков. Устойчивость к биологической деструкции, токсичность и канцерогенность, обусловленные присутствием остаточного количества не полимеризованного акриламида, ограничивают применение синтетических флокулянтов в пищевой промышленности, биотехнологии, фармации и других отраслях, где они могут представлять прямую угрозу здоровью и жизни человека или животных [4-6]. Именно в этих областях биоразлагаемые и нетоксичные природные полимеры могут стать экономически обоснованной альтернативой синтетическим флокулянтам. Благодаря широкой распространенности в природе, доступности и уникальным структурным особенностям, наиболее высокий промышленный потенциал в качестве эффективных флокулянтов имеют полисахариды – пектин, хитозан и крахмал [7-9]. Разработка новых продуктов на их основе – не только перспективный способ ликвидации недостатков синтетических полимеров, но и путь более рационального использования возобновляемых биоресурсов и переработки биоотходов. В мировой практике при изучении закономерностей процессов флокуляции в качестве модельной дисперсной системы (ДС) применяют суспензию диоксида кремния, предпочтительность использования которой обусловлена наличием стабильных показателей у частиц дисперсной фазы (ДФ) не только по размерам и полидисперсности по размерам, но и по поверхностным характеристикам (распределение зарядов, отсутствие «размытых» участков) [10].

*Целью данной работы* является разработка органо-органических гибридных материалов на основе природных полисахаридов и ионогенных сополимеров акриламида и оценка их флокулирующей способности на модельной дисперсной системе – суспензии  $\text{SiO}_2$  в водной и водно-солевой средах.

Для достижения поставленной цели решался ряд задач:

- 1) получение органических гибридов на основе природных полисахаридов (пектина и хитозана) и ионогенных сополимеров акриламида;
- 2) оценка флокулирующей способности полученных органических гибридов на модельной ДС – суспензии  $\text{SiO}_2$  в водной и водно-солевой (NaCl) средах.

# 1. АНАЛИЗ СОСТОЯНИЯ НАУКИ В ОБЛАСТИ ФЛОКУЛИРУЮЩИХ АГЕНТОВ ДЛЯ СЕЛЕКТИВНОГО РАЗДЕЛЕНИЯ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ

Флокулянты – это водорастворимые высокомолекулярные соединения, которые при введении в дисперсные системы адсорбируются или химически связываются с поверхностью частиц дисперсной фазы и объединяют частицы во флокулы, способствуя их быстрому осаждению [11]. Флокулянты принадлежат к классу линейных полимеров, для которых характерна цепочечная структура макромолекул. Молекулярная масса достигает нескольких миллионов, а длина цепочки, которая состоит из ряда повторяющихся звеньев сотен и тысяч Ангстрем. В качестве флокулянтов используют высокомолекулярные вещества (ВМВ), хорошо растворимые в воде. По современным представлениям их растворы являются истинными растворами, то есть гомогенными однофазными и термодинамически устойчивыми системами.

Механизм действия флокулянтов сводится к следующему. Благодаря большому количеству функциональных групп, одна макромолекула взаимодействует одновременно с несколькими коллоидными частицами, как бы связывая их нитями или мостиками (рис. 1).

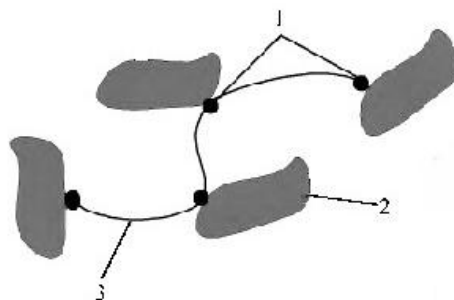


Рис. 1. Мостиковые структуры при флокуляции: 1-функциональные группы флокулянтов; 2-коллоидная частица; 3-макромолекула флокулянта.

Согласно мостиковой модели, флокуляция состоит, во-первых, в закреплении концов макромолекул на поверхности частиц, и, во-вторых, в адсорбции простертых в глубину раствора сегментов молекул на вакантных участках соседних частиц. Адсорбционное закрепление макромолекул на твердых поверхностях характеризуется следующими закономерностями:

1) оптимальные условия флокуляции достигаются при дозах реагентов, обеспечивающих покрытие свободных участков поверхности твердых частиц;

2) пересыщение поверхности частиц макромолекулами приводит к ухудшению флокуляции, так как в этом случае свободные концы макромолекул могут адсорбироваться на той же поверхности, образуя петли, а число мостиковых связей между соседними частицами при этом уменьшается;

3) между оптимальной дозой флокулянта и площадью, доступной для адсорбции поверхности частиц дисперсной фазы, существует линейная зависимость;

4) катионные флокулянты адсорбируются преимущественно на отрицательно заряженных частицах, а анионные, соответственно, на положительно заряженных. Неионогенные флокулянты адсорбируются преимущественно на незаряженных участках поверхности своими гидрофобными участками.

Следует отметить, что для успешной полимерной флокуляции необязательна как гидрофобизация частиц, так и снижение потенциала до критического значения. Флокуляция может происходить и в концентрированных солевых растворах, где потенциал близок к нулю и действие простых электролитов малоэффективно. Концентрации полиэлектролитов, которые необходимы для начала флокуляции суспендированных частиц, существенно ниже концентраций неорганических электролитов, вызывающих коагуляцию этих же частиц [12].

Эти факты можно объяснить тем, что флокуляция начинается на значительно большем расстоянии, чем обычная коагуляция. Вполне возможно, что адсорбция макромолекул создает условие для образования хлопьев и из

устойчивых частиц, в отсутствие полимера не способные преодолеть существующие между ними силы отталкивания и коагулировать.

Наиболее эффективная флокуляция и максимальный размер хлопьев должны наблюдаться при определенном размере макромолекул, точнее при определенном соотношении между размером коллоидных частиц и макромолекул полимера. Следует отметить, что при большом различии в размерах коллоидных частиц и макромолекул полимера флокуляция вообще становится невозможной из-за малой вероятности образования полимерных мостиков. Причины невозможности флокуляции в этом случае видны из рис. 2.

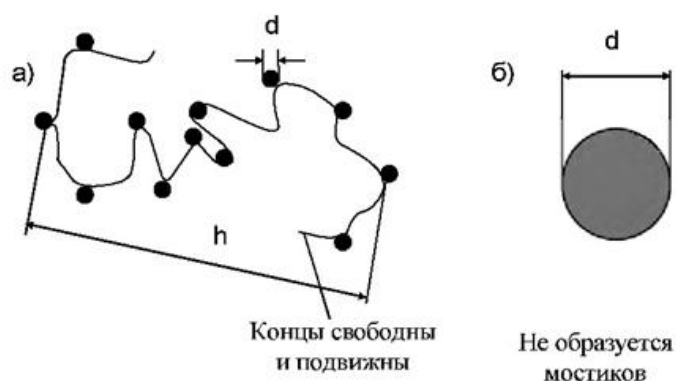


Рис. 2. Влияние соотношения размеров макромолекул и коллоидных частиц на процесс флокуляции: а) макромолекулы намного больше частиц; б) коллоидные частицы намного больше макромолекул:  $h$ -статистический размер макромолекул;  $d$ -размер коллоидных частиц.

Подобная адсорбция способствует стерической стабилизации коллоидных частиц. Стабилизирующие свойства полимеров усиливаются с уменьшением их молекулярной массы.

Флокулянты обычно подразделяют на три группы:

- 1) неорганические;
- 2) природные органические;
- 3) синтетические органические.

*Неорганические флокулянты*, обычно, представлены разными формами активированной кремниевой кислоты. Другие неорганические вещества редко используются как флокулянты.

*Органические вещества*, которые используются в качестве флокулянтов, могут быть природного происхождения или синтетические.

К природным флокулянтам относятся различные полисахариды, такие как крахмал, гуаровые смолы, хитозан, пектин и т.п. вещества. Кроме полисахаридов из природных веществ как флокулянты используют лигносульфонаты, гуминовые кислоты, белки и другие вещества.

Высокомолекулярные синтетические флокулянты обычно применяют в процессах водоочистки и обработки гидрофильных осадков [13]. К ним относятся разнообразные полимерные вещества, растворимые в воде. Чаще всего флокулянты представляют собой смеси молекул с разной массой, то есть они отличаются по степени полимеризации.

При растворении в сточных водах флокулянты могут быть в неионизированном и ионизированном состоянии. Последние носят название растворимых полиэлектролитов. В зависимости от состава полярных групп флокулянты бывают:

*Неионогенными* являются флокулянты, которые не содержат функциональных групп, способных к диссоциации в воде с образованием ионов (крахмал, оксиэтилцеллюлоза, поливиниловый спирт, полиакрилонитрил). Их действие связано с образованием водородных мостиков, которыми реагенты связывают в макрохлопья загрязнения в воде.

Наиболее распространенный и эффективный неионный флокулянт – *полиэтиленоксид* (ПЭО). В технической литературе [14, 15] чаще встречается как полиоксиэтилен. Состав его элементарного звена —CH<sub>2</sub>—CH<sub>2</sub>—O—. В качестве флокулянтов используют высокомолекулярные образцы ПЭО с молекулярной массой от 4·10<sup>4</sup> до 5·10<sup>7</sup>, чаще всего с  $M > 10^6$ . Известны низкомолекулярные аналоги полиэтиленоксида с молекулярной массой до 4·10<sup>4</sup>. С водой ПЭО смешивается в любых отношениях, но из-за своей



кристалличности является слабо гигроскопичным. Растворяется в большинстве органических растворителей – спирте, ацетонитриле, четыреххлористом углероде. Важное преимущество полиэтиленоксида как флокулянта заключается в отсутствии заметной зависимости его флокулирующей способности от pH раствора. В промышленности полиэтиленоксид получают полимеризацией этиленоксида на металлоорганических катализаторах. Полиэтиленоксид оказался эффективным флокулянтом суспензий глинистых минералов, углей, флотоконцентрата и отходов флотации углеобогащения, карбонатного шлама, золей золота, иодида серебра и других дисперсных систем [16-18].

*Катионные* – флокулянты, в структуру которых входят катионные группы, обычно, это аминные  $—NH_2$  или аммонийные группы ( $-NH_4$ ) (полиэтиленимин, сополимеры винилпиридина, ВА-212 и др.). К ним относят полиамины, полиаммонийные соли, включая и пиридиновые соединения.

*Полиэтиленимин* представляет собой бесцветную вязкую жидкость, является эффективным катионным флокулянтом, а также хорошо растворим в воде. Производится на коммерческой основе и применяется в ряде исследований по флокуляции модельных дисперсных систем. Его молекулярная масса достигает 100 тыс. За рубежом флокулянты на основе полиэтиленимина выпускают под названием: Седипур-КА, Сепаран С-120 и др. Используется в производстве бумаги и в качестве флокулянта при очистке промышленных и бытовых сточных вод.

*Полиамин* – это вязкая жидкость светло-желтого цвета, со слабым запахом. Полиамины отличаются от других полиэлектролитов тем, что их катионный заряд располагается на главной молекулярной цепи. Они являются продуктами полимеризации роста полифункциональных аминов и алкилгалогенидов или бифункциональных эпоксидалкильных и производных алкилэпоксида. Полиамины имеют относительно низкую молекулярную массу, но высокий уровень катионности. В зависимости от условий реакции,

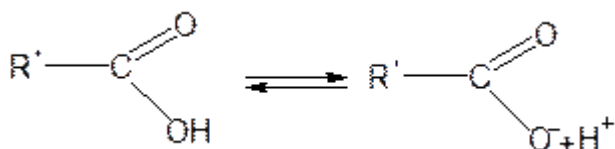
полиамины имеют тенденцию быть разветвленными, особенно высокомолекулярные продукты.

*Полидиаллилдиметиламмоний хлорид* – водорастворимый полиэлектролит катионного типа марки «ВПК-402», представляет собой высокомолекулярное соединение линейно-циклической структуры [19]. «ВПК-402» применяется в качестве флокулянта для интенсификации процессов очистки сточных вод нефтеперерабатывающей промышленности, очистки растворов антибиотиков в медицинской промышленности и в других отраслях народного хозяйства. Основными потребителями данного продукта являются предприятия водоканалов, целлюлозно-бумажной, угольной и химической промышленности.

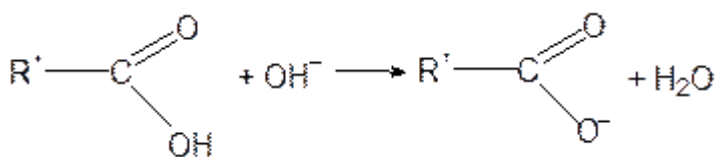
*Анионные* – флокулянты, в структуру которых включены анионные группы, такие как карбоксильные: — COOH, сульфоновые -SO<sub>3</sub>H, сульфатные =SO<sub>4</sub>, фосфатные ≡PO<sub>4</sub> и т.п. группы (активная кремниевая кислота, полиакрилат натрия, альгинат натрия, лигносульфонаты).

Анионные флокулянты закрепляются на поверхности частиц при помощи химического взаимодействия (хемосорбции) анионов с катионами, находящимися на поверхности частиц, а также из-за водородных связей.

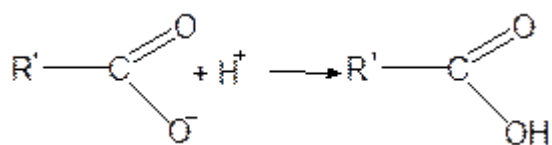
Диссоциация анионного полимера:



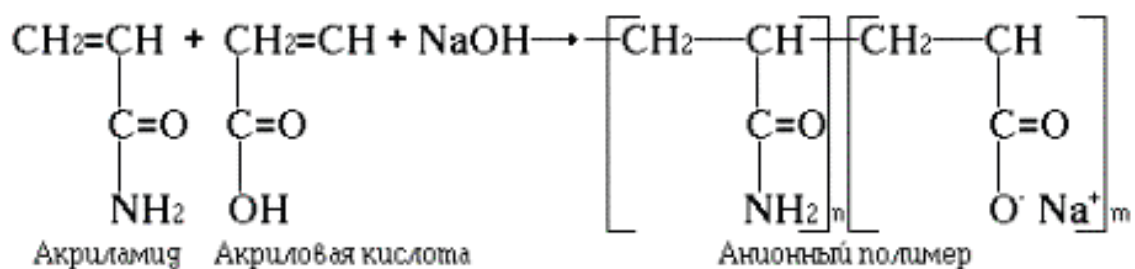
При повышении pH анионные флокулянты разворачиваются, то есть линейные размеры возрастают, так как увеличивается степень диссоциации анионных групп молекулы.



При уменьшении pH, молекулы анионных флокулянтов сворачиваются в клубки, таким образом уменьшая свои линейные размеры:



Анионные сополимеры получают с помощью сополимеризации мономеров акриламида и акрилата натрия в различных пропорциях:



Среди огромного числа водорастворимых высокомолекулярных соединений широкое применение получили полиакриламидные флокулянты (ПААФ) [20-23]. Это обусловлено высокой эффективностью ПААФ с функцией регуляторов седиментационной устойчивости в модельных и реальных дисперсных системах, малой токсичностью, стоимостью и широким спектром областей применения. Эти преимущества, по сравнению с другими флокулянтами, характерны не только в масштабе нашей страны, но и мира в целом [24-27].

Полимеры с остатками сульфокислоты [28, 29] могут сохранять свой анионный заряд в средах, где низкое значение pH. Основные представители полимеров, содержащие остатки сульфокислоты, это поливинилсульфокислоты и полистиролсульфокислоты. *Поливинилсульфокислоты* - это простейшие представители данного семейства полностью ионизированных сильных полимерных электролитов. Их получают полимеризацией этилена сульфоновой кислоты или ее солей натрия под действием свободных радикалов и очищают осаждением в водных растворах в виде натриевой соли с метанолом либо диоксаном.

*Полистиролсульфокислота.* Формула ее элементарного звена  $\text{CH}_2\text{CHC}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{OH}$ . Ее получают свободно-радикальной полимеризацией

мономера в растворе с использованием кислоты, натриевой соли или калиевой соли или путем сульфирования полистирола. Данный путь требует тщательного подбора условий, необходимо уменьшить сшивание и образование нерастворимых гелей. Полистиролсульфокислоту получают в виде белого порошка. Применяется для осаждения взвешенных веществ в первичных отстойниках стадий очистки городских и производственных сточных вод [30].

Совместно с флокулянтами синтетического происхождения, имеющими давнюю историю практического применения, все большим спросом пользуются природные полимеры, как экологически чистые флокулянты, востребованные в области охраны окружающей среды [31, 32]. В качестве природных флокулянтов, применяемых в системах очистки сточных вод, можно выделить: крахмал и его производные, производные целлюлозы, хитозан, желатин, альгинаты и гумаровые смолы. Эти природные флокулянты способны понизить мутность воды, и имеют эффективность удаления примесей порядка 98% [33].

*Крахмал* состоит из двух полимерных углеводов – линейного полимера амилазы и разветвленного амилопектина. Эти вещества имеют одинаковый состав элементарного звена:  $C_2H_5O_2(CH_2OH)$ . Молекулярная масса амилазы составляет несколько сотен тысяч, а амилопектина – достигает нескольких миллионов. Отрицательный заряд растворимого крахмала обусловлен наличием небольшого количества эфиров фосфатной кислоты  $CH_2OPO(OH)_2$ . На основе крахмала синтезированы эффективные катионные флокулянты – крахмалы, в состав которых входят третичные аминогруппы -  $OCH_2-CH_2N(CH_3)_3Cl$  [34]. Эффективными флокулянтами являются крахмалы, к которым присоединены синтетические полимеры: полиакриламид, полиакриловая кислота, эфиры полиметакриловой кислоты. Как неионные флокулянты используют *декстрин* – крахмал, обработанный серной кислотой. Он содержит амилазы и его макромолекулы имеют меньшие размеры. С помощью целлюлозы получают производные метил-, карбоксиметил-, оксиэтилцеллюлозы и другие водорастворимые анионные полиэлектролиты. Наиболее распространена натриевая соль карбоксиметилцеллюлозы (Na-КМЦ) состава  $C_2H_5O_2(OH)_2-$

$x(\text{CH}_2\text{OH})_{1-y}(\text{OCH}_2\text{COONa})_x(\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CONa})_y$ . Молекулярная масса в зависимости от условий синтеза колеблется в пределах  $40 \cdot 10^3 \div 450 \cdot 10^3$ , чаще всего  $40 \cdot 10^3 \div 110 \cdot 10^3$ . Соли тяжелых металлов с Na-КМЦ не растворимы в воде. *Гуаровые смолы* получают из семян бобовых растений. Флокулянты на основе гуаровых смол содержат активную галактоманозу  $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2(\text{OH})\text{CH}_2\text{OH}$  с молекулярной массой порядка  $220 \cdot 10^3$ . Эти реагенты принадлежат к неионным флокулянтам и имеют высокую флокулирующую способность. *Хитозан* представляет собой поли(1,4-β, D-глюкозамин) и имеет состав элементарного звена  $\text{C}_2\text{H}_5(\text{OH})(\text{NH}_2)\text{CH}_2(\text{OH})$ . Молекулярная масса составляет  $(5 - 15) \cdot 10^4$ . Хорошо растворим в органических кислотах. Аминогруппа придает хитозану свойства катионного полиэлектролита. Хитозан широко распространен в природе [35-37], занимая второе место после целлюлозы среди полисахаридов. Обладает высокой плотностью положительных зарядов, образует прочные прозрачные пленки, растворим в разбавленных органических и некоторых неорганических кислотах, образуя растворы различной вязкости, обладает хорошей осаждаемостью хлопьев, поглощает и удерживает ионы металлов, образует гель с многовалентными анионами. Многообразие уникальных свойств хитозана обеспечивает ему перспективность использования в создании катионоактивных флокулянтов широкого спектра действия. *Альгинат натрия* – это соль полиальгиновой кислоты, которая имеет состав основного звена  $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_2(\text{OH})_2\text{COOH}$ . Это белый порошок, хорошо растворимый в воде и весьма устойчивый при хранении при комнатной температуре. Он считается типичным анионным полиэлектролитом. Молекулярная масса альгината натрия зависит от технологии его получения и составляет от 15 до 170 тыс.

Полисахариды и их производные имеют высокий потенциал для применения в качестве флокулянтов. Возможности повышения их эффективности путем варьирования ионных форм, введения функциональных заместителей, совместного использования с неорганическими коагулянтами и синтетическими флокулянтами позволяют существенно повысить флокулирующую способность и сократить стоимость их применения до уровня

традиционно используемых синтетических флокулянтов, применение которых не всегда возможно [38-40]. Несмотря на то, что в большинстве случаев высокая гидрофильность полисахаридов рассматривается как достоинство, в системах, содержащих гидрофобные органические соединения, жиры и масла, она может оказывать негативное влияние на эффективность разделения фаз.

Расширение сфер применения и использования полимеров-флокулянтов, растущие требования к их свойствам стимулируют исследования по проблеме их модификации, т.е. направленного изменения свойств природных или синтетических полимеров для получения ценного материала с заданными характеристиками – так называемых гибридных материалов. Согласно классификации Нанко, гибридные материалы разделяют на 3 основные группы:

- Органо-органические гибридные материалы – гибридные материалы, образованные при взаимодействии двух различных классов органических веществ.

- Органо-природные гибридные материалы – гибридные материалы, представляющие собой гибриды на основе природных полимеров. При взаимодействии синтетических полимеров с природными полимерами образуются гибридные органо-природные полимеры с заданными свойствами обоих компонентов. Примерами таких соединений являются гибриды на основе: альгината натрия привитого с полиакриламидом, хитозана сшитого с N,N-диметилакриламидом, полиакриламида сшитого с карбоксиметилкрахмалом и др.

- Гибридные материалы на основе двух природных полимеров. Такие материалы могут быть получены при взаимодействии двух природных полимеров друг с другом. Примером такого соединения служит гибрид, полученный при взаимодействии катионного крахмала со сшитым сополимером хитозана.

## 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

### 2.1 Характеристика объектов исследования

Диоксид кремния ( $\text{SiO}_2$ ) – вещество, состоящее из бесцветных кристаллов, обладающих высокой прочностью, твердостью и тугоплавкостью. Диоксид кремния устойчив к воздействию кислот и не взаимодействует с водой. При повышении температуры реакции вещество взаимодействует со щелочами, растворяется в плавиковой кислоте, является прекрасным диэлектриком. В природе диоксид кремния распространен довольно широко: кристаллический оксид кремния представлен такими минералами как яшма, агат (мелкокристаллические соединения двуокиси кремния), горный хрусталь (крупные кристаллы вещества), кварц (свободная двуокись кремния), халцедон, аметист, морион, топаз (окрашенные кристаллы диоксида кремния) [41]. Диоксид кремния промышленным способом получается на кварцевых заводах, производящих чистый кварцевый концентрат, который затем используется в химической и электронной промышленности, в производстве оптики, наполнителей для резиновых и лакокрасочных изделий, изготовлении ювелирных украшений [42]. Природный диоксид кремния, иначе называемый кремнеземом, широко применяется в строительстве (бетон, песок, звуко- и теплоизолирующие материалы). Получение диоксида кремния синтетическим способом осуществляется с помощью воздействия кислот на силикат натрия или методом коагуляции коллоидного кремнезема под воздействием ионов.

В настоящей работе суспензия  $\text{SiO}_2$  ( $\xi = -11,4$  мВ) была использована в качестве модельной ДС с целью оценки флокулирующей способности индивидуальных природных и синтетических полимеров и органо-органических гибридов на их основе. Методом седиментационного анализа был рассчитан средний радиус частиц суспензии  $\text{SiO}_2$   $\bar{R} = 1,9 \cdot 10^{-6}$  м. Данные рис. 3 свидетельствуют также о сравнительно небольшой полидисперсности по размерам ( $R_{\min} = 0,25 \cdot 10^{-6}$  м и  $R_{\max} = 3,75 \cdot 10^{-6}$  м) у анализируемой ДС.

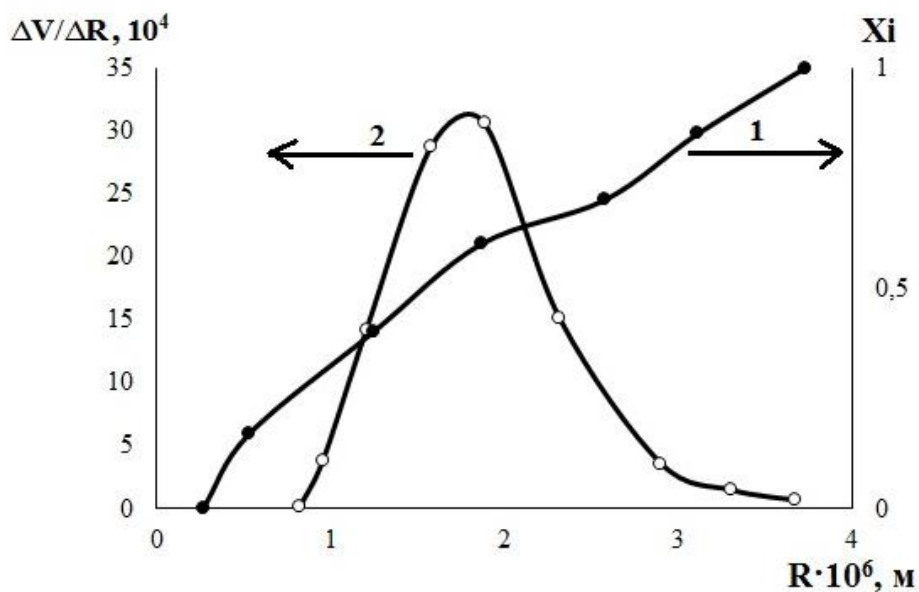


Рис. 3. Интегральная (1) и дифференциальная (2) кривые распределения по размерам частиц для суспензии диоксида кремния ( $C_{ДФ} = 0,8 \%$ )

В экспериментах применяли водорастворимые синтетические и природные полимеры, основные характеристики которых представлены в таблице.

Таблица. Основные характеристики полимерных флокулянтов

Название флокулянта	Химические формулы повторяющихся звеньев	Условные обозначения флокулянтов	$\beta$ , % мол.	$M \cdot 10^{-6}$
Пектин		A1	26	0,332
Хитозан		K1	51,2	0,08



Статистический сополимер акриламида с акрилатом натрия	$\left( \text{CH}_2 - \underset{\text{CONH}_2}{\text{CH}} \right)_{n_1} \left( \text{CH}_2 - \underset{\text{O}=\text{C}-\text{O}^- \text{Na}^+}{\text{CH}} \right)_{n_2}$	A2	6,5	3,9
Статистический сополимер акриламида с гидрохлоридом диметиламиноэтилметакрилата	$\left( \text{CH}_2 - \underset{\text{CONH}_2}{\text{CH}} \right)_{n_1} \left( \text{CH}_2 - \underset{\text{O}=\text{C}-\text{O}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{NH}^+\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{Cl}^- \\ \text{CH}_3 \end{matrix}}{\text{C}} \begin{matrix} \text{CH}_3 \\   \\ \text{CH}_3 \end{matrix} \right)_{n_2}$	K2	4	3,8

## 2.2 Методы исследования

### 2.2.1 Динамическое рассеяние света

Средний размер частиц и величину электрокинетического потенциала SiO<sub>2</sub>, молекулярную массу анализируемых полимерных образцов определяли методом динамического светорассеяния (ДРС) на приборе анализатор размера частиц и дзета-потенциала серии ZetasizerNano-ZS (MalvernInstrumentsLtd (Великобритания)). Анализатор оснащен гелий-неоновым лазером (633 нм, 4 мВт). Графическую интерпретацию результатов измерения получали с помощью программного обеспечения «DTS ApplicationSoftware» компании MalvernInstruments для работы под управлением операционной системы Windows®.

Метод основан на измерении диффузии частиц под действием броуновского движения и преобразовании полученных результатов в размер частиц по уравнению Стокса-Эйнштейна:

$$d(H) = \frac{k_B T}{3 \pi \eta D},$$

где d(H) - гидродинамический диаметр, k<sub>B</sub> - константа Больцмана, T - абсолютная температура, η - вязкость, D - коэффициент диффузии.

Определение дзета-потенциала в водных дисперсных системах осуществляли методом электрофоретического рассеяния света с использованием технологии МЗ-PALS (использование быстро и медленно переменного электрического поля наряду с фазовым и частотным анализом рассеянного света).

Молекулярную массу анализируемых полимерных флокулянтов определяли методом ДРС. В качестве иллюстрации на рис. 4 показано определение молекулярной массы пектина (А1).

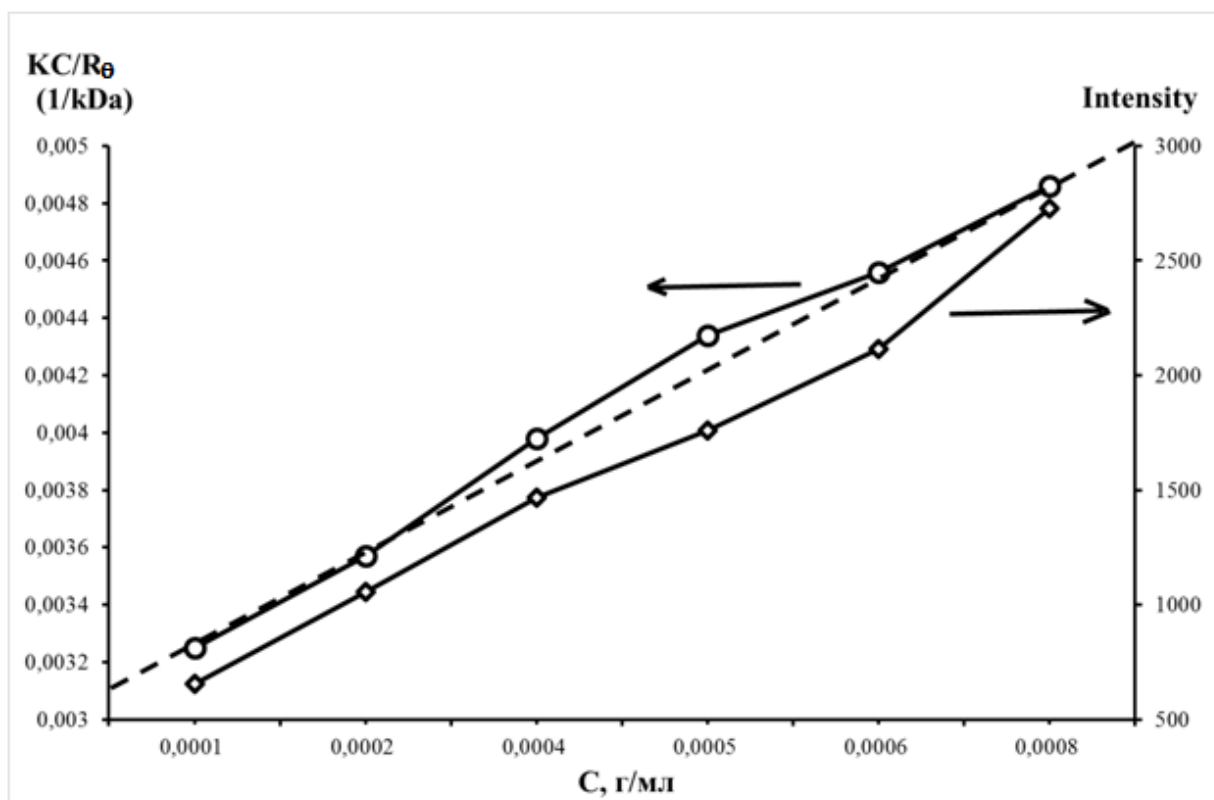


Рис. 4. Зависимость  $KC/R_0$  от концентрации пектина.

### 2.2.2 рН-метрия

Концентрацию ионогенных звеньев  $\beta$  [в % (мол.)] сополимеров акриламида определяли на основании данных потенциометрического титрования. К 100 мл 0,1%-ного раствора полимера добавляли 100 мл дистиллированной воды, раствор перемешивали магнитной мешалкой в течение 20 мин и измеряли рН раствора. Затем доводили рН раствора 0,1 N раствором соляной кислоты до рН 3,8, после чего добавляли 0,05 N раствор едкого натра

до рН 7,5. Холостую пробу обрабатывают аналогичным образом, используя 200 мл дистиллированной воды.

Концентрацию ионогенных звеньев  $\beta$  рассчитывали по формуле:

$$\beta = \frac{7,1(V-V_0) \cdot N}{0,01Cq - 0,023(V-V_0) \cdot N}$$

где  $V$  и  $V_0$  – объемы растворов титранта NaOH соответственно для рабочей и холостой проб ( $\text{см}^3$ );  $N$  – молярности титранта;  $C$  – концентрация раствора сополимера (%);  $q$  – объем титруемого раствора сополимера ( $\text{см}^3$ ).

### **2.2.3 Методика изучения процесса седиментации суспензии диоксида кремния в режиме свободного (нестесненного) осаждения**

В режиме свободного (нестесненного) оседания при концентрации дисперсной фазы  $C_{\text{ДФ}} = 0,8$  % изучен процесс седиментации на весовом седиментометре СВ–1 (схема) в присутствии полимерных добавок различной концентрации. Непосредственно перед проведением экспериментов расчетные количества разбавленных растворов природных полисахаридов, сополимеров акриламида и органических гибридов на их основе с концентрацией  $C = 1\%$  вводили в верхний, надосадочный слой жидкости, перемешивали и изучали процесс седиментации суспензий.



Схема седиментометра СВ-1.

Для количественной оценки флокулирующих показателей рассчитывали величины флокулирующих эффектов  $D$  по формуле:

$$D = \frac{\bar{u}_i}{\bar{u}_0} - 1,$$

где  $\bar{u}_0$ ,  $\bar{u}_i$  – средние скорости седиментации суспензии  $\text{SiO}_2$  соответственно в присутствии природных и синтетических флокулянтов и органических гибридов (концентрации  $C$ ) и в их отсутствии (для создания идентичных условий при проведении сопоставительных оценок по скоростям седиментации в ДС все последующие расчеты проведены для фиксированных значений  $m(t)/m_{\max} = 0,7$ ).

При  $u > u_0$ ,  $D > 0$ , значит, полимерная добавка ускоряет процесс седиментации, и «работает» как флокулянт, а если  $u < u_0$ ,  $D < 0$ , то в этом случае полимерная добавка выступает с функцией стабилизатора частиц ДФ.

## **1. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ**

Анализ литературных данных показывает, что в последнее время особое внимание исследователей направлено на получение биodeградируемых флокулянтов на основе полисахаридов (пектин, хитозан), содержащих различные функциональные группы. Для повышения их флокулирующей способности проводят модификацию органическими соединениями, получая соответственно органо-органические гибриды.

### **3.1 Получение органо-органических гибридов**

В качестве метода синтеза органо-органических гибридов был выбран наиболее простой и доступный метод путем смешения водных растворов природных (с концентрацией 1 %) и синтетических (концентрация выбранных образцов 0,1 %) полимерных флокулянтов при комнатных условиях без проведения полимеризации. Определены оптимальные условия синтеза: рН = 3-4, T = 25 °С, соотношения исходных компонентов полисахарид ÷ синтетический полимер 1÷3; 1÷1 и 3÷1. Были синтезированы органические гибриды: ГК2К1, ГА2К1.

### **3.2 Закономерности флокуляции суспензии диоксида кремния в режиме свободного оседания с участием флокулянтов природного и синтетического происхождения и органо-органических гибридов на их основе в водной и водно-солевой средах**

На следующем этапе исследования на суспензии диоксида кремния проведен сравнительный анализ эффективности действия природных и синтетических флокулянтов, а также органо-органических гибридов на их основе.

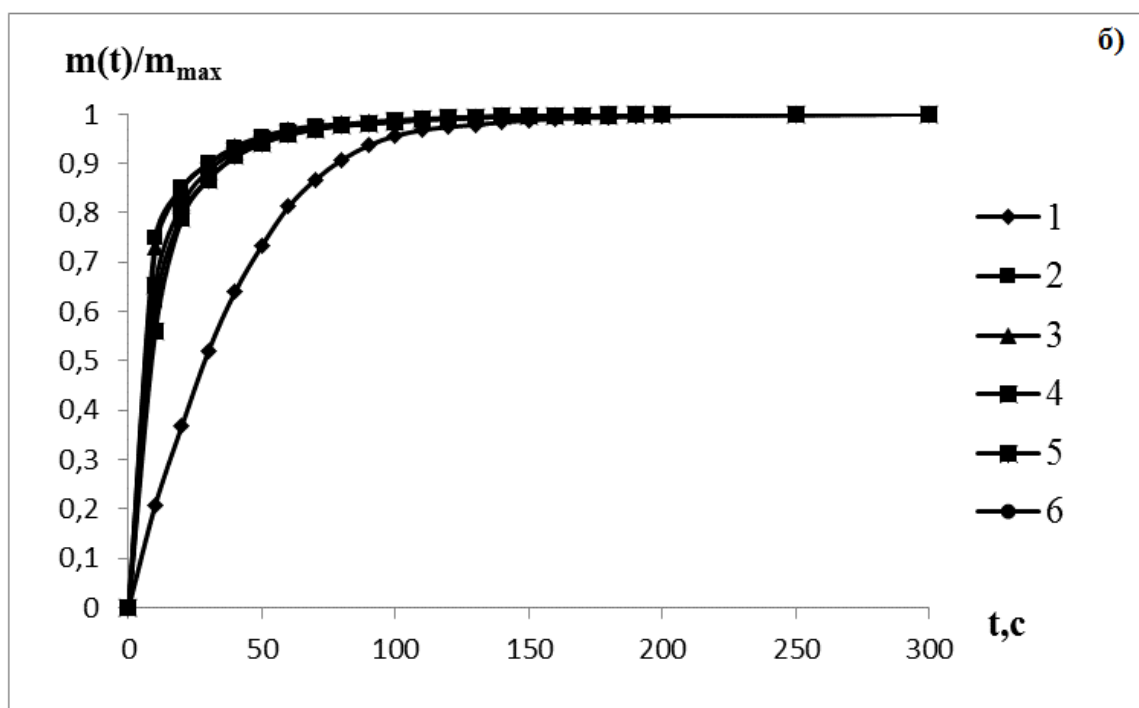
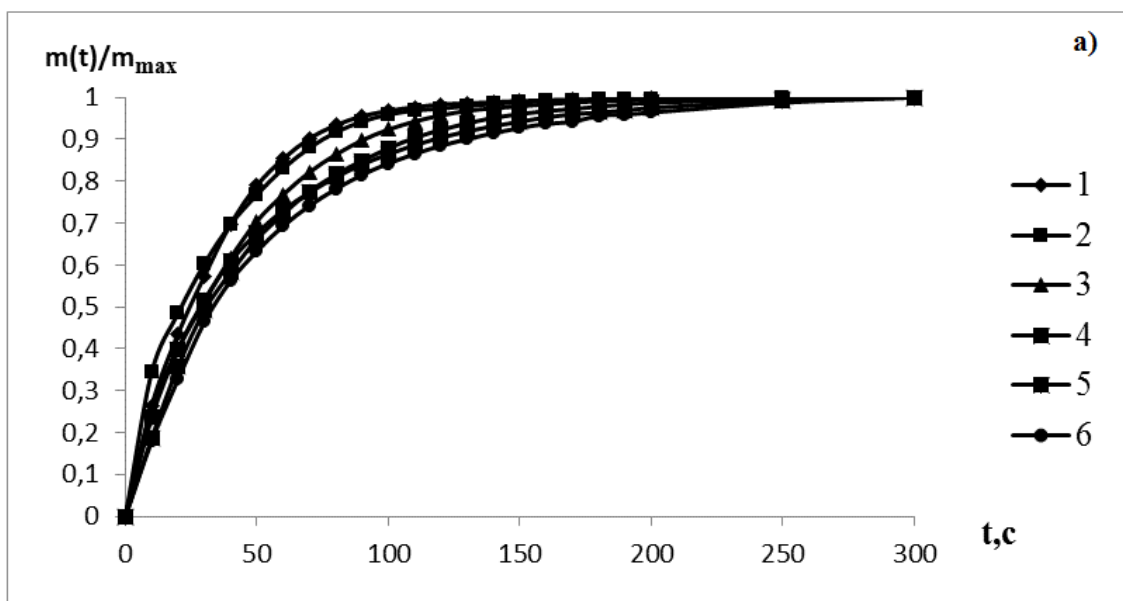


Рис. 5. Кривые седиментации суспензии  $\text{SiO}_2$  с участием синтетического флокулянта А2 (а) в водной среде и К2 (б) в водно-солевой среде. ( $[\text{A2}] = [\text{K2}] \cdot 10^4$ ,  $\text{кг/м}^3$ : 0(1); 2,0(2); 6,0(3); 14(4); 30(5); 62(6).

На рис. 5 представлены кривые седиментации, иллюстрирующие характер влияния концентрации анионного сополимера АА (А2) в водной среде и катионного сополимера АА (К2) в водно-солевой среде на флокуляцию суспензии диоксида кремния. Анализ кривых седиментации рис. 5а показывает замедление процесса осаждения частиц ДФ с ростом концентрации вводимой

добавки образца А2. Предположительно макромолекулы сополимера А2 инертны к процессу флокулообразования при их адсорбции на частицах диоксида кремния. Совершенно иная ситуация отмечена при седиментации суспензии  $\text{SiO}_2$  в водно-солевой среде с участием сополимера К2 (рис. 5б).

Переход от кривых седиментации к интегральной оценке флокулирующего эффекта  $D$  иллюстрируют данные рис. 6, 7.

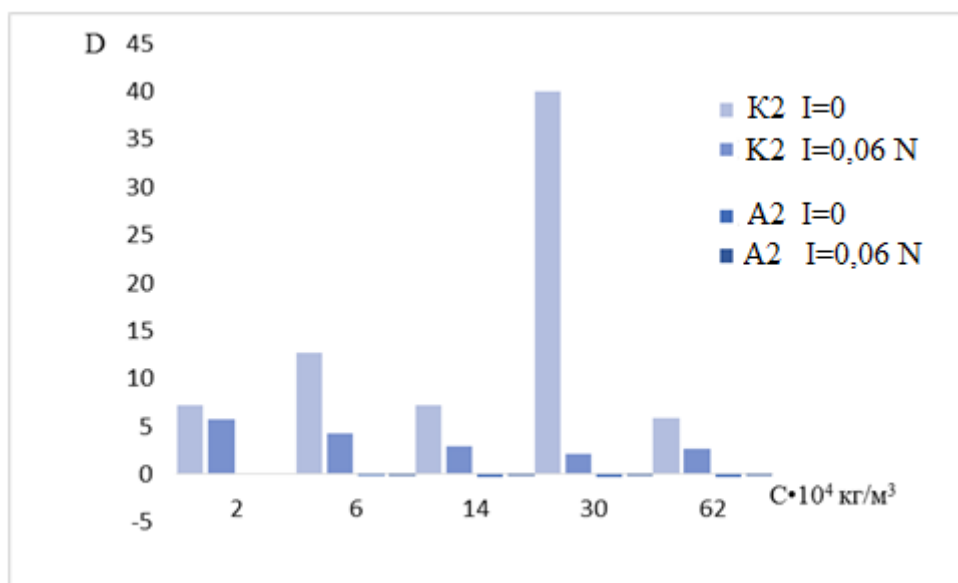
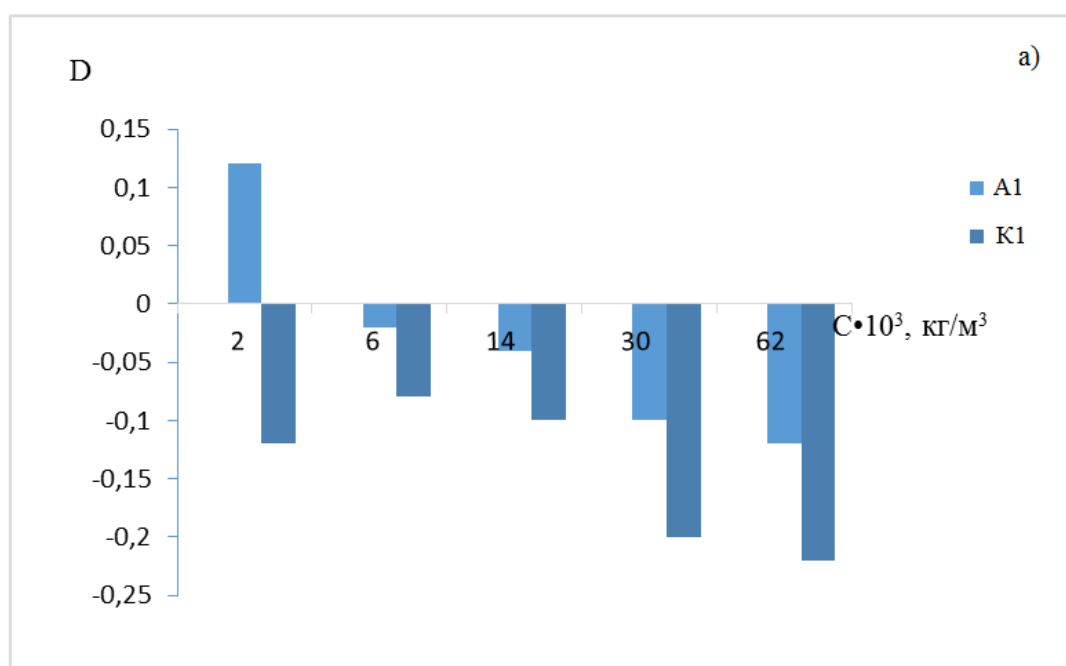


Рис. 6. Концентрационная зависимость флокулирующего эффекта синтетических сополимеров при седиментации суспензии  $\text{SiO}_2$  в режиме свободного оседания в водной и водно-солевой (NaCl) средах



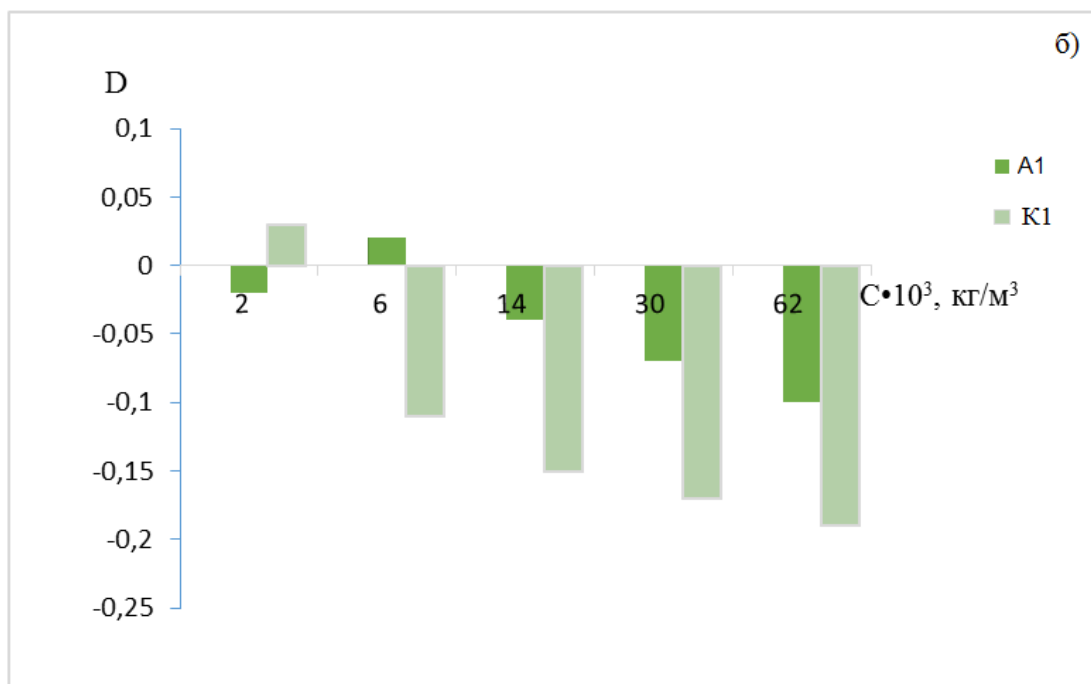


Рис. 7. Концентрационная зависимость флокулирующего эффекта природных полимеров при седиментации суспензии  $\text{SiO}_2$  в режиме свободного оседания в водной (а) и водно-солевой (б) (NaCl) средах

При сопоставительной оценке эффективности действия синтетических и природных полимеров на суспензии  $\text{SiO}_2$  в водной и в водно-солевой средах отметим флокулирующие свойства только катионного сополимера АА (К2) во всем интервале концентраций. Все остальные образцы в области низких концентраций полимерной добавки проявляли флокулирующие свойства [43], в области высоких концентраций полимеров исключительно стабилизирующие свойства как в водной, так и водно-солевой средах.

Для нахождения новых нетрадиционных путей управления процессами флокуляции в многокомпонентных ДС нами были изучены флокулирующие показатели синтезированных двух гибридных образцов (ГК2К1, ГА2К1) в водной и водно-солевой средах. Свойства органо-органических гибридов на основе анализируемых флокулянтов зависят, прежде всего, от свойств исходных компонентов. Кроме того, гибридные реагенты могут также приобретать новые характеристики в результате взаимодействия или взаимного влияния входящих в него компонентов.



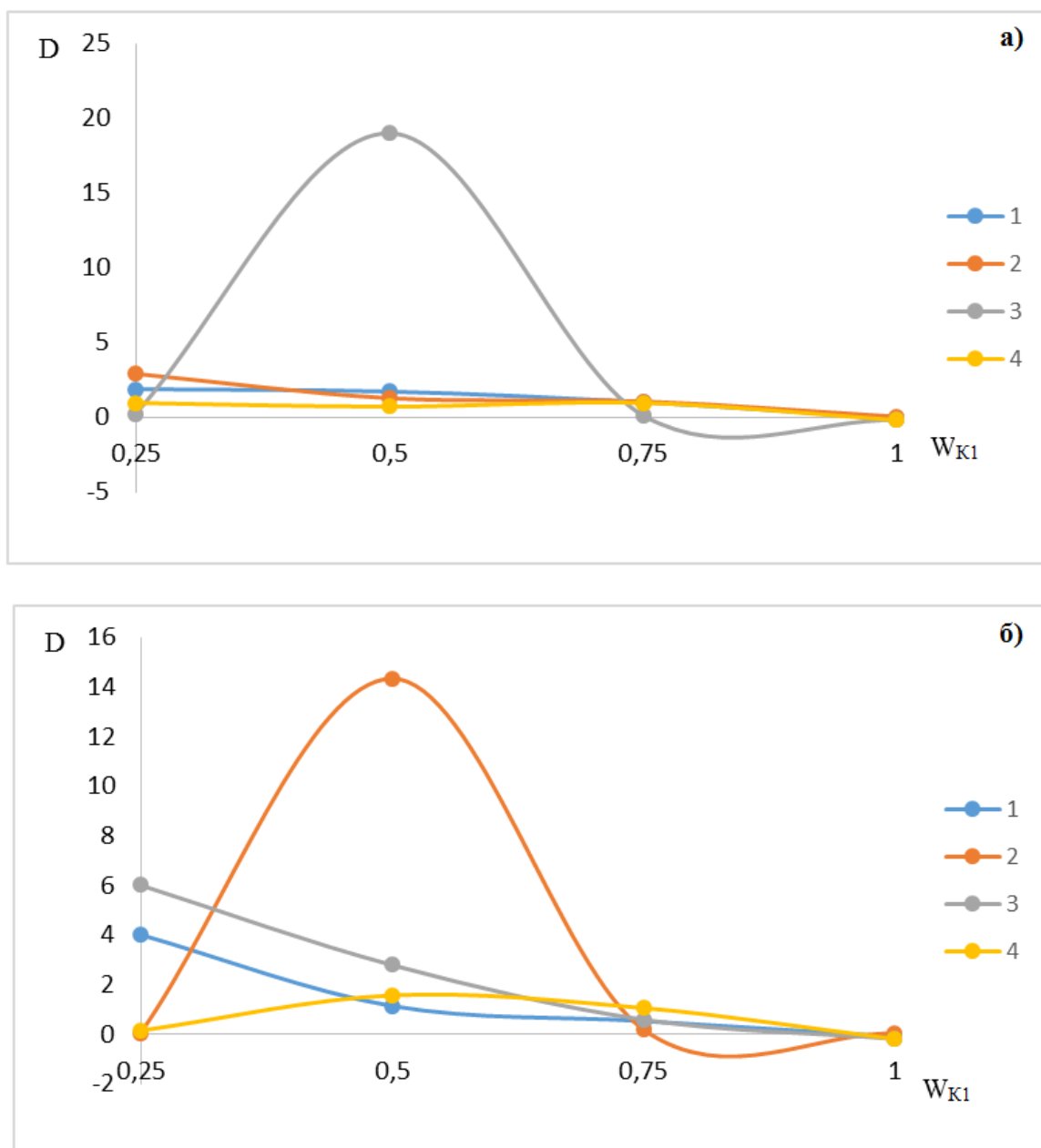


Рис. 8. Изменение параметра D в зависимости от состава компонентов в гибриде GK2K1 (а) и GA2K1 (б) при минимальной ( $C = 2 \cdot 10^{-3} \text{ кг/м}^3$ ) (1, 2) и максимальной концентрациях ( $C = 62 \cdot 10^{-3} \text{ кг/м}^3$ ) (3, 4) при  $I = 0$  (1, 3) и при  $I = 0,06 \text{ N}$  (2, 4)

При введении в суспензию  $\text{SiO}_2$  при  $I = 0,06 \text{ N}$  гибридного образца GA2K1 при  $C = 2 \cdot 10^{-3} \text{ кг/м}^3$  наибольшая флокулирующая способность установлена при соотношении компонентов гибрида A2 и K1 1:1 (рис. 8б). Совершенно идентичные данные по флокулирующей способности были получены при введении в суспензию  $\text{SiO}_2$  образца GK2K1 при соотношении компонентов 1:1

(рис. 8а). Установлено, что специфика механизма флокуляции, проявляющаяся в образовании либо «мостичных», либо «якорных» связей между макромолекулами органических гибридов на основе природного и синтетического полимеров и частицами  $\text{SiO}_2$ , объясняет заметное различие в значениях флокулирующих показателей у исследуемых образцов [44]. По данным седиментационного анализа в системах с участием гибридных образцов наблюдалось увеличение флокулирующей способности по сравнению с индивидуальными добавками.

Обобщая вышеизложенное, можно отметить, что получение новейших типов функциональных материалов на основе органо-органических гибридов актуально в отношении процессов очистки промышленных сточных вод от дисперсных примесей органической и неорганической природы при разработке новых гибридных материалов для управления свойствами дисперсных систем.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В заключение необходимо отметить, что разработка доступных технологий регулирования седиментационной и агрегативной устойчивости дисперсных систем актуальна и важна для многих промышленных процессов, связанных с необходимостью интенсификации и повышения селективности разделения твердых и жидких фаз при флокуляции, фильтрации, отстаивании, отделении и обезвоживании полученных осадков. В настоящее время актуальны исследования, связанные с использованием наряду с добавками водорастворимых высокомолекулярных соединений, новейших типов функциональных материалов на основе органо-органических гибридов. При проведении данной экспериментальной работы можно сделать следующие выводы:

1. Синтезированы органо-органические гибриды на основе природных полисахаридов (пектин, хитозан) и анионного и катионного сополимеров акриламида.
2. Установлено различие по флокулирующим показателям индивидуальных полимерных добавок и органо-органических гибридов на модельной ДС – суспензии  $\text{SiO}_2$  в водной и водно-солевой средах. Синтетические сополимеры акриламида (А2, К2) и пектин (А1) действуют по мостичному механизму, хитозан (К1) по якорному механизму во всем интервале концентраций.
3. Различие по флокулирующим показателям органо-органических гибридов в водной и водно-солевой средах обусловлено влиянием ионов электролита  $\text{Na}^+$  и  $\text{Cl}^-$  на электроповерхностные свойства частиц  $\text{SiO}_2$  и, прежде всего, на  $\xi$ -потенциал и физико-химические показатели локализованных и нелокализованных центров адсорбции, на протяженность и структуру адсорбционных слоев.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Guo J., Yang C., Zeng G. Treatment of swine wastewater using chemically modified zeolite and bioflocculant from activated sludge //Bioresource technology. – 2013. – Т. 143. – С. 289-297.
2. Huang X. et al. Compound bioflocculant used as a coagulation aid in synthetic dye wastewater treatment: The effect of solution pH //Separation and Purification Technology. – 2015. – Т. 154. – С. 108-114.
3. Guo J. et al. Characterization and flocculation mechanism of a bioflocculant from potato starch wastewater //Applied microbiology and biotechnology. – 2015. – Т. 99. – №. 14. – С. 5855-5861.
4. More T. T. et al. Biopolymers Production by Mixed Culture and Their Applications in Water and Wastewater Treatment //Water Environment Research. – 2015. – Т. 87. – №. 6. – С. 533-546.
5. Lee C. S., Robinson J., Chong M. F. A review on application of flocculants in wastewater treatment //Process Safety and Environmental Protection. – 2014. – Т. 92. – №. 6. – С. 489-508.
6. Agbovi H. K., Wilson L. D., Tabil L. G. Biopolymer Flocculants and Oat Hull Biomass To Aid the Removal of Orthophosphate in Wastewater Treatment //Industrial & Engineering Chemistry Research. – 2017. – Т. 56. – №. 1. – С. 37-46.
7. Тарановская Е. А. и др. Технология получения и использования композиционных материалов из хитозана и шелухи проса для очистки стоков от ионов тяжелых металлов // Вестник Пермского национального исследовательского политехнического университета. Прикладная экология. Урбанистика. – 2016. – №. 1. – С. 50-62.
8. Michael-Kordatou I. et al. Dissolved effluent organic matter: characteristics and potential implications in wastewater treatment and reuse applications // Water research. – 2015. – Т. 77. – С. 213-248.

9. Teh C. Y., Wu T. Y., Juan J. C. Potential use of rice starch in coagulation–flocculation process of agro-industrial wastewater: treatment performance and flocs characterization // *Ecological engineering*. – 2014. – Т. 71. – С. 509-519.
10. Никитенко П., Хрустицкая Л. Хитозан-полимер будущего // *Наука и инновации*. – 2013. – Т. 9. – №. 127.
11. Singh R. P., Pal S., Mal D. A high performance flocculating agent and viscosifiers based on cationic guar gum // *Macromolecular symposia*. – WILEY-VCH Verlag, 2006. – Т. 242. – N 1. – P. 227-234.
12. Song Y. et al. Alkaline hydrolysis and flocculation properties of acrylamide-modified cellulose polyelectrolytes // *Carbohydrate polymers*. – 2011. – Т. 86. – №. 1. – С. 171-176.
13. Suopajarvi T. et al. Coagulation–flocculation treatment of municipal wastewater based on anionizednanocelluloses // *Chemical engineering journal*. – 2013. – Т. 231. – С. 59-67.
14. Ma J. et al. Flocculation performance of cationic polyacrylamide with high cationic degree in humic acid synthetic water treatment and effect of kaolin particles // *Separation and Purification Technology*. – 2017. – Т. 181. – С. 201-212.
15. Nanko M. Definitions and categories of hybrid materials // *Adv. Tech. Mat. Mat. Proc. J.* – 2009. – Т. 11. – С. 1.
16. Yang Y. et al. Applying hybrid coagulants and polyacrylamide flocculants in the treatment of high-phosphorus hematite flotation wastewater (HHFW): Optimization through response surface methodology // *Separation and Purification Technology*. – 2010. – Т. 76. – №. 1. – С. 72-78.
17. Zouboulis A. I., Tzoupanos N. D. Polyaluminium silicate chloride–A systematic study for the preparation and application of an efficient coagulant for water or wastewater treatment // *Journal of Hazardous Materials*. – 2009. – Т. 162. – №. 2. – С. 1379-1389.

18. Maniruzzaman M., Jang S. D., Kim J. Titanium dioxide–cellulose hybrid nanocomposite and its glucose biosensor application //Materials Science and Engineering: B. – 2012. – Т. 177. – №. 11. – С. 844-848.
19. Mikitaev A. K., Ligidov M. K., Zaikov G. E. Polymers, Polymer Blends, Polymer Composites and Filled Polymers: Synthesis, Properties and Applications. – Nova Publishers, 2006.
20. Hirano S., Yamaguchi Y., Kamiya M. Novel N-saturated-fatty-acyl derivatives of chitosan soluble in water and in aqueous acid and alkaline solutions //Carbohydrate Polymers. – 2002. – Т. 48. – №. 2. – С. 203-207.
21. Rani G. U. et al. Synthesis and applications of poly (2-hydroxyethylmethacrylate) grafted agar: A microwave based approach //International journal of biological macromolecules. – 2013. – Т. 61. – С. 276-284.
22. Ho Y. C. et al. Characterization of biopolymeric flocculant (pectin) and organic synthetic flocculant (PAM): A comparative study on treatment and optimization in kaolin suspension //Bioresource Technology. – 2010. – Т. 101. – №. 4. – С. 1166-1174.
23. Очистка нефтесодержащих сточных вод/ Л.Р. Асфандиярова, Р.М. Асфандияров, Е.К. Кантор, А.Р. Рашидова, К.А. Гвоздева // Башкирский химический журнал. Уфа. 2011. Т. 18. № 2. С.52-55.
24. Медяник Н.Л., Варламова И.А., Калугина Н.Л., Бодьян Л.А. Изучение возможности применения водорастворимых высокомолекулярных веществ для флокуляции суспензий // Известия Самарского научного центра Российской академии наук. – 2010. –Т.12. - №1(5). – С 1236-1239.
25. Абрамова Л.И., Байбурдов Т.А., Григорян Э.П., Зильберман Е.Н., Куренков В.Ф., Мягченков В.А. Полиакриламид. Под. ред. В.Ф. Куренкова. М.: Химия. 1992. 192с.
26. Яковлев С.В., Мясников И.Н., Потанина В.А., Буков Ю.В., Ляхтеэнмяки Х., Кескинен Т. Водоснаб. и сантехника. 1995. №3. С.28.
27. Куренков В.Ф. Соросовский образовательный журнал. 1997. №7. С.57-63.

28. Ребиндер П.А. Поверхностные явления в дисперсных системах: Коллоидная химия / П.А. Ребиндер – М.: Наука, 1978. – 368 с.
29. Липатов Ю.С. Коллоидная химия полимеров / Ю.С. Липатов – Киев: Наук. думка, 1984. – 343 с.
30. Mikitaev A.K. Polymers, Polymer Blends, Polymer Composites and Filled Polymers. Synthesis, Properties, Application / A.K. Mikitaev, A.Y. Bedanokov, O.B. Lednev, M.A. Mikitaev // New York: Nova Science Publishers. – 2006. – №5. – P. 68.
31. Hazer D. B., Hazer B., Dinçer N. Soft tissue response to the presence of polypropylene-G-poly (ethylene glycol) comb-type graft copolymers containing gold nanoparticles //Journal of BioMed Research. – 2011. – Т. 2011.
32. Giri T. K., Pure S., Tripathi D. K. Synthesis of graft copolymers of acrylamide for locust bean gum using microwave energy: swelling behavior, flocculation characteristics and acute toxicity study //Polímeros. – 2015. – Т. 25. – №. 2. – С. 168-174.
33. Shah D. P., Jani G. K. A newer application of physically modified Gellan gum in tablet formulation using factorial design //ArsPharmaceutica. – 2010. – Т. 51. – №. 1. – С. 28-40.
34. Nasser M. S., James A. E. The effect of electrolyte concentration and pH on the flocculation and rheological behaviour of kaolinite suspensions //Journal of Engineering Science and Technology. – 2009. – Т. 4. – №. 4. – С. 430-446.
35. Куренков В.Ф. Водорастворимые полимеры акриламида. Л.: Химия, 1997, 67 с.
36. Tridib Tripathy, Bhudeb Ranjan De. Flocculation: A New Way to Treat the Waste Water / Tridib Tripathy, Bhudeb Ranjan De// Journal of Physical Sciences.- 2006. – Vol. 10. – P. 93 – 127.
37. Грачек В.И. Водорастворимые полиэлектролиты на основе полиакрилонитрила для очистки сточных вод / В.И. Грачек, А.А. Шункевич, В.И. Мартинович, О.П. Попова // Журнал прикладной химии. – 2011. –Т.84. –№2. – С. 299-304.

38. Corsaro A. et al. //Microwaves in Organic Synthesis, Second Edition. – 2008. – С. 579-614.
39. Wang J. P. et al. Optimization of coagulation–flocculation process for a paper-recycling wastewater treatment using response surface methodology //Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. – 2007. – Т. 302. – №. 1. – С. 204-210.
40. Wang H. et al. Biological preparation and application of poly-ferric sulfate flocculant //Transactions of Nonferrous Metals Society of China. – 2011. – Т. 21. – №. 11. – С. 2542-2547.
41. Proskurina V. Flocculation on nanohybrid polymer-inorganic nanosystems in gravity and centrifugal force fields / V. Proskurina et al. // Russian Journal of Applied Chemistry. – 2013. – V. 86. № 11. P. 1785–1790.
42. Lan W. Characteristic of a novel composite inorganic polymer coagulant-PFAC prepared by hydrochloric pickle liquor / W. Lan et al // J. Hazard. Mater. – 2009. – V.162. – P. 174–179.
43. Мягченков В. А., Проскурина В. Е. Сополимеры акриламида с функцией флокулянтов //Казань: Изд-во Казан. гос. технол. ун-та. 2011. – 296с.
44. Проскурина В.Е. Флокуляция суспензии SiO<sub>2</sub> органическими гибридами в водной и водно-солевой средах / В.Е. Проскурина, Е.С. Кашина, Е.В. Лопатина, И.О. Занина, Ю.Г. Галяметдинов. Вестник технологического университета. – 2018. – Т.21. – №10. – С. 7–11.