

ХИМИЯ

УДК 544.6.018.47-036.5

DOI 10.55421/3034-4689_2025_28_11_5

Г. В. Булидорова

ИЗУЧЕНИЕ ХАРАКТЕРИСТИК КАТИОННОГО ФЛОКУЛЯНТА В ВОДНО-СОЛЕВЫХ СРЕДАХ

Ключевые слова: водорастворимый катионный полиэлектролит, порошок, флокуляция, водно-солевая среда, стесненное осаждение, электрокинетический потенциал (дзета-потенциал).

Работа посвящена поиску физико-химического и коллоидно-химического обоснования применения катионного водорастворимого полиэлектролита полидиаллилдиметиламмоний хлорида (ВПК-402) для ускорения седиментации модельных дисперсий в режиме стесненного осаждения в водных и водно-солевых средах. Для исследования выбраны охра, оксид цинка, диоксид титана, тальк, а также низкомолекулярные электролиты: хлориды натрия и калия и тиосульфат натрия. Измерена плотность частиц порошков. Двумя методами оценен средний размер частиц порошков, охарактеризована полидисперсность по размерам. Исследовано осаждение дисперсий порошков в стесненном режиме. Измерен электрокинетический потенциал частиц, исследовано влияние адсорбции полимера на величину ζ -потенциала. Получены концентрационные зависимости вязкости полиэлектролита в водных и водно-солевых средах. Исследованы особенности полиэлектролитного поведения катионного флокулянта ВПК-402. Определена концентрационная область проявления эффекта полиэлектролитного набухания. Вычислены константы уравнения Фуосса. Показано подавление полиэлектролитного набухания в водно-солевых средах. Исследована кинетика стесненного осаждения модельной дисперсии присутствии ВПК-402 в водно-солевых средах. Показано, что скорость осветления дисперсии определяется не природой электролита, а ионной силой раствора. Оценено влияние двух механизмов: коагуляционного и флокуляционного на скорость разделения фаз. Показано, что при высоких концентрациях полимера решающую роль играет фактор изменения конформации макромолекул полиэлектролита.

G. V. Bulidorova

STUDY OF THE CHARACTERISTICS OF CATIONIC FLOCCULANT IN WATER-SALT MEDIA

Key words: cationic water-soluble polyelectrolyte, powder, flocculation, water-salt media, constrained deposition, electrokinetic potential (zeta-potential).

The work is devoted to finding a physicochemical and colloid-chemical justification for the use of the cationic water-soluble polyelectrolyte poly(diallyldimethylammonium chloride) (VPK-402) to accelerate the sedimentation of model dispersions in a restricted precipitation mode in aqueous and aqueous-saline media. Ochre, zinc oxide, titanium dioxide, talc, as well as low-molecular electrolytes: sodium and potassium chlorides and sodium thiosulfate were selected for the study. The density of powder particles was measured. Two methods were used to estimate the average particle size of the powders, and their polydispersity was characterized. The deposition of powder dispersions in a confined mode was studied. The electrokinetic potential of the particles was measured, and the effect of polymer adsorption on the value of the ζ -potential was investigated. Concentration dependencies of polyelectrolyte viscosity in aqueous and aqueous-saline media were obtained. The peculiarities of the polyelectrolyte behavior of the cationic flocculant VPK-402 were investigated. The concentration range of the polyelectrolyte swelling effect was determined. The constants of the Foucault equation were calculated. The suppression of polyelectrolyte swelling in aqueous-saline media was demonstrated. The kinetics of restricted precipitation of a model dispersion in the presence of VPK-402 in aqueous-saline media were investigated. It has been shown that the rate of dispersion clarification is determined not by the nature of the electrolyte, but by the ionic strength of the solution. The influence of two mechanisms, coagulation and flocculation, on the rate of phase separation has been evaluated. It has been shown that at high polymer concentrations, the factor of change in the conformation of polyelectrolyte macromolecules plays a decisive role.

Введение

Катионные полиэлектролиты – водорастворимые полимеры, диссоциирующие в растворе с образованием поликатиона, представляют большой практический интерес. Они находят широкое применение для очистки природных и сточных вод от взвешенных веществ и примесей, для обезвоживания осадков, для стабилизации коллоидных систем, при производстве бумаги; используются в катализе, пищевой, косметической, медицинской промышленности, в нефтедобыче, строительстве, а также для борьбы с эрозией почвы, для структурирования грунтов, для снижения интенсивности турбулентности течения жидкостей,

для обработки семян с целью повышения всхожести, повышения урожайности и устойчивости к неблагоприятным факторам и т.д. [1-3]. К сожалению, большинство представленных на рынке реагентов имеют импортное происхождение. Одним из активно используемых на практике катионных полиэлектролитов является полидиаллилдиметиламмоний хлорид. Это сополимер аллилхлорида и диметиламина с эмпирической формулой $-(C_8H_{16}NCl)_n-$. Этот полимер выпускается в России под торговым названием ВПК-402 [4]. Полиэлектролит ВПК-402 разрешен для очистки питьевой воды [5].

В водоочистке и водоподготовке одна из первых задач – разделение твердой и жидкой фаз. При

введении в водную дисперсию катионного полиэлектролита происходит процесс объединения коллоидных частиц в агрегаты, которые быстро оседают под действием силы тяжести. Этот процесс называют флокуляцией, образующиеся агрегаты частиц – флокулами, а полиэлектролит – флокулянт. В настоящее время флокуляция является одним из наиболее эффективных и экономичных способов очистки воды от взвешенных частиц, а также концентрирования, обогащения, обезвоживания суспензий [1, 3, 6-8].

Чтобы выбор оптимальных параметров процессов флокуляции был научно-обоснованным, необходимы детальные знания о закономерностях процесса, о конформации макромолекул флокулянтов в различных условиях, о характере и структуре агрегатов-флокул, об их устойчивости и свойствах, о зависимости механизма флокуляции от характеристик дисперсной фазы, дисперсионной среды, режима осаждения (свободный или стесненный) и ряда других факторов. Однако, несмотря на значительное число работ, различным образом затрагивающих перечисленные вопросы, многие их аспекты остаются недостаточно изученными. Большинство работ посвящено реальным, сложным и многокомпонетным системам (например, сточным водам различных производств), которые коренным образом отличаются друг от друга, и потому в за частую выбор самого флокулянта, его концентрации и режима ввода осуществляется эмпирическим путем [9-13].

В связи с вышеизложенным можно заключить, что исследование поведения катионного полиэлектролита ВПК-402 в водно-солевых средах и его флокулирующего действия в модельных дисперсиях в режиме стесненного осаждения является актуальной задачей. Ее решение даст возможность сделать еще один шаг к возможности прогнозировать эффективность и направленность флокуляционных процессов.

Экспериментальная часть

В работе использован катионный полиэлектролит ВПК-402 [14]; в качестве модельных дисперсий использовали порошковые материалы, допущенные к применению в пищевом, фармацевтическом и косметическом производстве: охра, оксид цинка, диоксид титана, тальк.

Для оценки гранулометрических параметров порошковых материалов был проводился седиментационный анализ в режиме свободного (нестесненного) оседания с использованием седиментометра СВ-1. Размеры частиц и полидисперсность по размерам оценивались обработкой кривой седиментации. Для полученных экспериментальных кривых при помощи Microsoft Excel 2010 были подобраны полиномиальные линии тренда (степень 6), величина достоверности аппроксимации R^2 не менее 0,99965. Используя производную dy/dx , определяли отрезки, отсекаемые касательными к кинетической кривой в ряде произвольно выбранных точек, таким образом находились вес частиц, осевших к моменту времени

т. Радиусы r частиц каждой фракции рассчитывали по уравнению Стокса (приняв модель шарообразных частиц) [15]. Плотность частиц ρ определяли при помощи при помощи пикнометра. Полученные нами характеристики порошков приведены в табл. 1.

Таблица 1 – Характеристика порошковых материалов

Table 1 – Characteristics of powder materials

Порошок	Охра	Тальк	Оксид цинка	Диоксид титана
ρ , г/см ³	2,63	2,52	5,62	4,13
Общая характеристика				
r , мкм	39	46,9	32,7	30,6
$s_{уд}$, см ² /г	292	254	163	238
Характеристика частиц в надосадочной жидкости				
d , нм	393,1	426,4	819,8	638,9
m , г	8,36 Е-14	1,022 Е-13	1,62 Е-12	5,63 Е-13
s , см ²	4,85Е -13	5,71 Е-13	2,11 Е-12	1,28 Е-12

Исследование надосадочной жидкости, проведенное на приборе Malvern Zetasizer Nano, подтвердило, что порошки содержат не только крупные фракции, но и частицы нанодиапазона, с диаметром d 80-600 нм (табл. 1).

Для изучения кинетики осаждения использовался метод, основанный на контроле положения границы раздела между осветленной и неосветленной частями мерного цилиндра. При использовании данного метода седиментация происходит в режиме несвободного (стесненного или солидарного) осаждения, то есть при достаточно высоких концентрациях дисперсной фазы. Исследования проводились в мерных цилиндрах на 100 мл. Перемешивание осуществлялось равномерным пятикратным переворачиванием цилиндра. Все добавки вводились в осветленную часть системы.

Вискозиметрический анализ растворов проводили на вискозиметре Оствальда с диаметром капилляра $0,54 \cdot 10^{-3}$ м. Поправка на кинетическую энергию течения жидкости была менее 1,5 % и поэтому не учитывалась.

Определение дзета-потенциала проводили на приборе Malvern Zetasizer Nano.

Результаты и их обсуждение

Первоначально требовалось предварительно определить концентрационную область, в которой наблюдалась бы граница между дисперсией порошка и жидкостью, то есть определить концентрационную границу перехода нестесненного и стесненного осаждения дисперсии, а также оценить скорость осаждения. Для оксида цинка и талька граница стесненного осаждения наблюдалась при концентрации дисперсной фазы, равной 8 % масс.; для диоксида титана – при 10%, для охры – начиная с концентрации 22%. Учитывая, что размер

частиц у всех образцов примерно одинаков, столь значительное отклонение для охры, возможно, связано с достаточно большой долей частиц мелкого (нано-) размера (табл. 1). В случае талька сказывалась флотация частиц вследствие плохой смачиваемости поверхности. Кинетические кривые осаждения приведены на рис. 1.

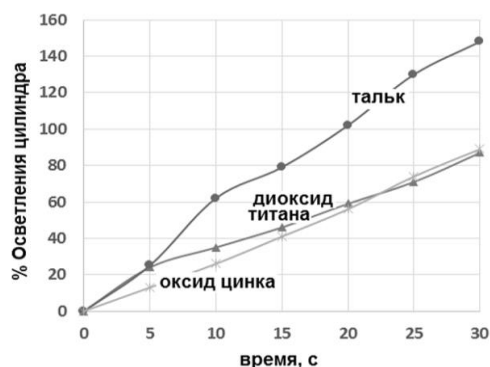


Рис. 1 – Кинетические кривые стеснённого осаждения порошков

Fig. 1 – Kinetic curves of restricted powder precipitation

Исследовалась также устойчивость композиций порошков. Во всех случаях осаждение бинарных композиций протекало медленнее, чем чистых порошков. Для дальнейшего исследования в качестве модельной дисперсии была выбрана смесь охры и оксида цинка в соотношении 1:1 масс.

На рис. 2 приведена зависимость времени осветления цилиндра от концентрации полимера при различных концентрациях дисперсной фазы. Для всех исследованных систем в области малых концентраций полимера наблюдалось ускорение осаждения дисперсии, затем, с ростом концентрации ВПК в системе, осаждение замедлялось, становясь медленнее, чем в системе без полимера, а в дальнейшем вновь ускорялось, стремясь к некоторому постоянному максимальному значению.

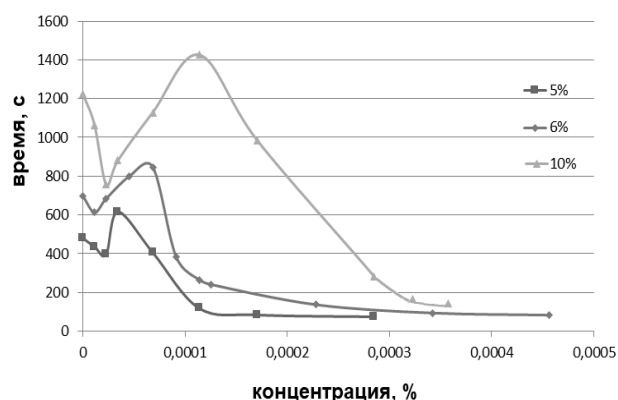


Рис. 2 – Зависимость времени 30% осветления цилиндра от концентрации полимера при различных концентрациях дисперсной фазы

Fig. 2 – Dependence of the time required for 30% clarification of the cylinder on the polymer concentration at various concentrations of the dispersed phase

Было сделано предположение, это явление связано с изменением вязкости раствора полимера, однако эксперимент показал, что в области настолько низких концентраций вязкость его незначительно отличается от вязкости воды. Концентрационная зависимость чисел вязкости растворов полимера, имеющая характерный для полиэлектролита U-образный вид, приведена на рис. 3. По полученным вискозиметрическим данным были рассчитаны коэффициенты в уравнении Фуосса [15]. Расчеты показывают, что коэффициент A в уравнении равен 6,80 В, коэффициент В равен 1,5.

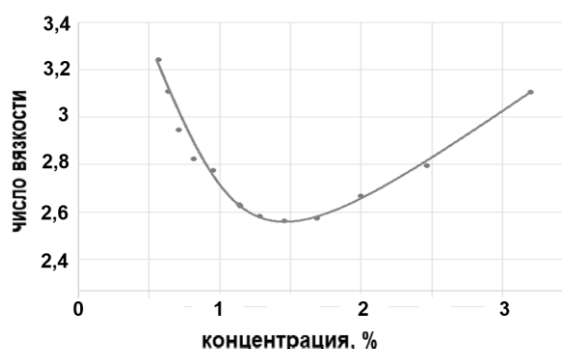


Рис. 3 – Зависимость чисел вязкости растворов полимера от его концентрации

Fig. 3 – Dependence of the viscosity numbers of polymer solutions on their concentration

Другой фактор, который мог оказывать большое влияние на кинетику стесненного осаждения дисперсий – заряд поверхности частиц. Адсорбция катионного полиэлектролита ВПК-402 приводит снижению (по абсолютному значению) величины ζ -потенциала и дальнейшей перезарядке частиц (рис. 4). Область перезарядки соответствует минимуму на кривой зависимости времени 30% осветления цилиндра от концентрации полимера.

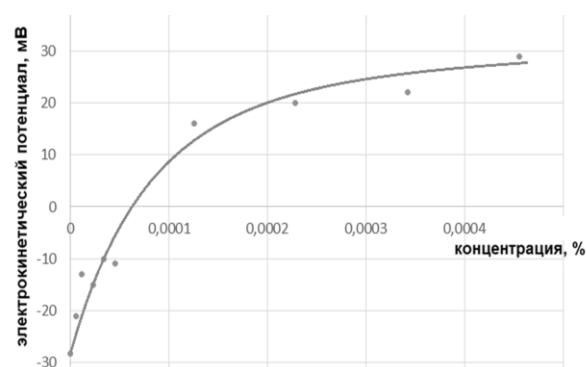


Рис. 4 – Зависимость величины ζ -потенциала талька от концентрации полимера

Fig. 4 – Dependence of the magnitude of the ζ -potential of talc on the concentration of the polymer

Появление достаточно высокого положительного заряда возвращает ситуацию к исходной, осаждение частиц замедляется. Дальнейшее добавление полимера в систему приводит к проявлению

мостичного механизма флокуляции, образованию агрегатов частиц и ускорению их осаждения.

На рис. 5 приведена зависимость времени 30% осветления цилиндра от концентрации солей. Были также получены зависимости чисел вязкости полиэлектролита от концентрации полимера в присутствии и в отсутствие солей в области, где проявляется полиэлектролитное набухание. Было показано, что введение в состав раствора низкомолекулярного электролита устраняет этот эффект.

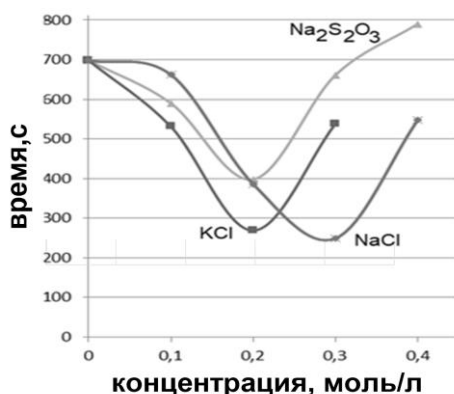


Рис. 5 – Зависимость времени 30% осветления цилиндра от концентрации солей

Fig. 5 – Dependence of the time required for 30% cylinder clarification on salt concentration

Влияние солей на кинетику седиментации модельной дисперсии в присутствии флокулянта ВПК-402 проявлялось неоднозначно. При малых концентрациях полимера добавки соли во всех случаях ускоряли процесс осаждения дисперсии, хотя вследствие уменьшения размеров полиэлектролитных клубков должен снижаться вклад мостичного механизма в процесс флокуляции, и это должно приводить к замедлению осаждения по сравнению с бессолевой средой. Причина ускорения седиментации, по всей видимости, заключается в первую очередь в снижении ζ -потенциала частиц и их объединении в агрегаты, то есть коагуляции. С повышением концентрации полимера осаждение в водно-солевых растворах становится, напротив, более медленным, чем в бессолевых. То есть в этом случае превалирующим был фактор изменения конформации макромолекул полиэлектролита.

Закключение

Исследована кинетика осаждения модельных дисперсий в режиме стесненного осаждения в присутствии ВПК-402. Показано, что изменения скорости осаждения частиц обусловлены перезарядкой их поверхности в результате адсорбции полимера. Выявлено, что в области малых концентраций полимера (до 0,00002%) превалирующим является нейтрализационный механизм флокуляции, а при более высоких концентрациях – мостичный механизм.

Показано, что в водно-солевых средах скорость осветления дисперсии определяется не природой

электролита, а ионной силой раствора. Оценено влияние двух механизмов: коагуляционного и флокуляционного на скорость разделения фаз. Показано, что при высоких концентрациях полимера решающую роль играет фактор изменения конформации макромолекул полиэлектролита.

Литература

1. Д.А. Топчиев, Ю.А. Малкандуев *Катионные полиэлектролиты*. Получение, свойства и применение. М., ИКЦ Академкнига, 2004. 232 с.
2. Е.Е. Ергожин, Б.Е. Бегенова, *Полиэлектролиты и комплексоны*. Алматы, Институт химических наук, 2010. 163 с.
3. Р.Р. Даминев, Л.Р. Асфандиярова, Р.Р. Насыров, Г.В. Юнусова *Бутлеров. сооб.*, **43**, 7, 117-121 (2015).
4. Р.Р. Даминев, Р.Н. Асфандияров, Л.Р. Асфандиярова, Л.Р. Фаткуллин, Г.В. Юнусова, *Нефтегазовое дело*, **6**, 431-442 (2015).
5. *Перечень материалов, реагентов и малогабаритных очистных устройств, разрешенных госкомитетом санитарно-эпидемиологического надзора российской федерации для применения в практике хозяйственно-питьевого водоснабжения*. 23.10.1992. N 01-19/32-11.
6. В.А. Мягченков, А.А. Баран, Г.В. Булидорова *Полиакриламидные флокулянты*. Казань, Изд-во Казан. гос. технол. ун-та, 1998. 288 с.
7. Л.В. Гандурина *Очистка сточных вод с применением синтетических полиэлектролитов*. М., ЗАО Дар Водгео, 2007. 198 с.
8. Ю.И. Вейцер, Д.М. Минц *Высокомолекулярные флокулянты в процессах очистки природных и сточных вод*. М., Стройиздат, 1984. 200 с.
9. А.П. Зосин, Т.И. Приймак, Э.Э. Шалль, Л.П. Сулименко, Н.Г. Алеев, *Экология промышленного производства*, **3**, 28-32 (2007).
10. Е.А. Давидович *Инженерно-техническое обеспечение АПК*, **2**, 311 (2011).
11. Л.Н. Пузанова, Е.П. Рыжкова, *Sахар* **10**, 60-62 (2010).
12. Ф.А. Агзамов, А.А. Исмаилов, А.А. Кабдушев, М.М. Бекмуратов *Нефть и газ* **105** 3 74-87 (2018).
13. О.Д. Линников, И.В. Родина *Водоснабжение и санитарная техника* **1** 33-37 (2014).
14. ТУ 2227-184-00203312-98. *Полиэлектролит марки ВПК-402*.
15. Е.И. Агафонова *Практикум по физической и коллоидной химии*. М., Новая книга, 2001. 167 с.

References

1. D.A. Topchiev, Yu.A. Malkanduev *Cationic polyelectrolytes. Production, properties, and applications*. Moscow, IKTs Akademkniga, 2004. 232 p.
2. E.E. Ergozhin, B.E. Begunova, *Polyelectrolytes and complexons*. Almaty, Institute of Chemical Sciences, 2010. 163 p.
3. R.R. Daminev, L.R. Asfandiyarova, R.R. Nasyrov, G.V. Yunusova *Butlerov. Comm.*, **43**, 7, 117-121 (2015).
4. R.R. Daminev, R.N. Asfandiyarov, L.R. Asfandiyarova, L.R. Fatkullin, G.V. Yunusova, *Oil and Gas Business*, **6**, 431-442 (2015).
5. List of materials, reagents, and small-scale purification devices approved by the State Committee for Sanitary and Epidemiological Surveillance of the Russian Federation for use in domestic and drinking water supply. 23.10.1992. N 01-19/32-11.
6. V.A. Myagchenkov, A.A. Baran, G.V. Bulidorova *Polyacrylamide flocculants*. Kazan, Kazan State Technological University Press, 1998. 288 p.

7. L.V. Gandurina Wastewater treatment using synthetic polyelectrolytes. Moscow, Dar Vodgeo CJSC, 2007. 198 p.
8. Yu.I. Veitzer, D.M. Mints High-molecular flocculants in natural and wastewater treatment processes. Moscow, Stroyizdat, 1984. 200 p.
9. A.P. Zosin, T.I. Priymak, E.E. Shall, L.P. Sulimenko, N.G. Aleev, Ecology of Industrial Production, 3, 28-32 (2007).
10. E.A. Davidovich Engineering and Technical Support for the Agro-Industrial Complex. 2, 311 (2011).
11. L.N. Puzanova, E.P. Ryzhkova, Sugar 10, 60-62 (2010).
12. F.A. Agzamov, A.A. Ismailov, A.A. Kabdushov, M.M. Bekmuratov Oil and Gas 105 3 74-87 (2018).
13. O.D. Linnikov, I.V. Rodina Water Supply and Sanitary Engineering 1 33-37 (2014).
14. TU 2227-184-00203312-98. Polyelectrolyte brand VPK-402.
15. E.I. Agafonova Practical Course in Physical and Colloid Chemistry. Moscow, Novaya Kniga, 2001. 167 p.

© **Г.В. Булидорова** – к.х.н., проф. каф. Физической и коллоидной химии, Казанский национальный исследовательский технологический университет, Казань, Россия, BulidorovaGV@corp.knrtu.ru

© **G.V. Bulidorova** – PhD (Chemical Sci.), Professor of the Department of Physical and Colloid Chemistry, Kazan National Research Technological University, Kazan, Russia, BulidorovaGV@corp.knrtu.ru.

Дата поступления рукописи в редакцию – 24.09.24.

Дата принятия рукописи в печать – 05.10.25.