

УДК 541.18.042.2:678.745

**В. Е. Проскурина, К. С. Гришина, Ю. Г. Галяметдинов**

**ОЦЕНКА ВЛИЯНИЯ ЧИСЛА ИОНОГЕННЫХ ЗВЕНЬЕВ СОПОЛИМЕРА АКРИЛАМИДА  
В ГИБРИДНОМ ФЛОКУЛЯНТЕ ПРИ СЕДИМЕНТАЦИИ СУСПЕНЗИИ ДИОКСИДА ТИТАНА**

*Ключевые слова: катионные сополимеры акриламида, полимер-неорганические гибриды, флокуляция, кинетика седиментации, флокулирующий эффект.*

*В режиме свободного (нестесненного) оседания изучена кинетика флокуляции суспензии диоксида титана (анатаз) при дозированном введении пяти статистических сополимеров акриламида с гидрохлоридом диметиламиноэтилметакрилата с высокой молекулярной массой ( $M > 3,6 \cdot 10^6$ ) и с различной концентрацией ионогенных групп  $\beta$ . На основе кинетического анализа и результатов метода динамического светорассеяния установлена зависимость механизма процесса флокуляции от влияния числа ионогенных звеньев катионного сополимера акриламида в гибридных полимер-неорганических системах: при  $\beta \leq 20\%$  – преимущественно мостичный, а при  $\beta > 20\%$  – нейтрализационный. На количественном уровне установлен оптимальный режим флокуляции в дисперсной системе с участием полимер-неорганических гибридов с  $\beta = 10\%$ .*

*Keywords: cationic copolymers of acrylamide, polymer-inorganic hybrids, flocculation, sedimentation kinetics, flocculating effect.*

*In the free (unconstrained) sedimentation mode titanium dioxide suspension (anatase) kinetics at dosing of five random copolymers of acrylamide and dimethylaminoethyl methacrylate hydrochloride with high molecular mass ( $M > 3,6 \cdot 10^6$ ) and with various concentrations of ionic groups  $\beta$  was investigated. Based on kinetics analysis and the results of dynamic light scattering method, the flocculation mechanism dependence from the cationic copolymer of acrylamide ionic units in hybrid polymer-inorganic systems is:  $\beta \leq 20\%$  - largely bridged, and when  $\beta > 20\%$  - neutralization. Quantitatively the optimal mode of flocculation in a dispersed system with polymer-inorganic hybrids was determined at  $\beta = 10\%$ .*

**Введение**

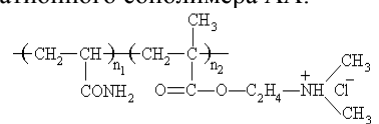
Исследования, направленные на всестороннее изучение закономерностей макроскопических процессов осаждения частиц дисперсной фазы в присутствии водорастворимых полимеров-флокулянтов становятся приоритетными, в связи с повышением в водах открытых водоемов содержания тяжёлых металлов, нефтепродуктов, трудноокисляемых органических соединений, синтетических поверхностно-активных веществ, пестицидов и других загрязнений дисперсного характера [1–4]. Помимо индивидуальных полимерных добавок, в настоящее время в различных областях науки и техники широко применяются гибридные материалы: при изготовлении тонких пленок, волокон, электроизоляционных и флуоресцирующих покрытий на различных подложках, металлоксидных газовых сенсоров; в медицине при создании нанороботов, в качестве агентов для целенаправленной доставки лекарственных средств [5, 6]. Одним из наиболее перспективных направлений полимер-неорганических гибридов является их использование в качестве коагулирующе-флокулирующих композиций, которые одновременно выполняют функции флокулянта и коагулянта [7, 8].

В развитие исследований в этом направлении в данной работе проанализирован малоизученный аспект флокуляции – влияние числа ионогенных звеньев катионного сополимера акриламида (АА) в гибридных полимер-неорганических системах на их флокулирующие свойства на примере модельной ДС – суспензии  $TiO_2$  в режиме свободного (нестесненного) оседания.

**Экспериментальная часть**

При рассмотрении закономерностей флокуляции модельной дисперсной системой являлась суспензия диоксида титана (анатаз) (ТУ 6-09-2166-77) со средним радиусом частиц  $D_{Ф} \bar{R} = 1,5 \cdot 10^{-6}$  м и с плотностью  $\rho = 3,59 \cdot 10^3$  кг/м<sup>3</sup>.

В качестве водорастворимых полимерных образцов в работе были использованы пять ионогенных (катионных) статистических сополимеров акриламида высокой молекулярной массы ( $M > 3,6 \cdot 10^6$ ) и с различными по величине концентрациями ионогенных групп  $\beta$ , полученные радикальной сополимеризацией акриламида с гидрохлоридом диметиламиноэтилметакрилата в водной среде. Химическая формула повторяющихся звеньев катионного сополимера АА:



Кинетику седиментации суспензии  $TiO_2$  изучали в режиме свободного (нестесненного) оседания при  $C_{ДФ} = 0,8\%$  на весовом седиментометре СВ-1. Непосредственно перед проведением экспериментов расчетные количества разбавленных растворов катионных сополимеров АА и гибридных образцов с концентрацией  $C = 0,01\%$  вводили в верхний, надосадочный слой жидкости, перемешивали и изучали кинетику седиментации суспензий.

Средний размер частиц и величину электрокинетического потенциала  $TiO_2$  определяли

методом динамического светорассеяния (ДРС) на приборе анализатор размера частиц и дзета-потенциала серии Zetasizer Nano-ZS (Malvern Instruments Ltd (Великобритания)). Анализатор оснащен гелий-неоновым лазером (633 нм, 4 мВт). Графическую интерпретацию результатов измерения получали с помощью программного обеспечения «DTS Application Software» компании Malvern Instruments для работы под управлением операционной системы Windows®. Определение дзета-потенциала в водных дисперсных системах осуществляли методом электрофоретического рассеяния света с использованием технологии M3-PALS (использование быстро и медленно переменного электрического поля наряду с фазовым и частотным анализом рассеянного света).

### Результаты и их обсуждение

Анализ литературных данных показывает, что на закономерности процесса флокуляции существенное влияние оказывает специфика и параметры используемых сополимерных флокулянтов. К ним относятся конфигурационные параметры макромолекул, включая химические формулы повторяющихся звеньев, структуру макромолекул – привитые-, блочные- или статистические (со)полимеры, а также микроструктуру макромолекул сополимеров, стереорегулярность, конформационные параметры, связанные с кинетической и термодинамической гибкостью макромолекул, молекулярные характеристики – средняя молекулярная масса  $\bar{M}$ , содержание ионогенных звеньев  $\beta$ , полидисперсность по  $\bar{M}$  и  $\beta$  у анализируемого ансамбля макромолекул. В рамках данного аспекта установлено [9], что полимерные флокулянты имеют достаточно большой набор параметров, варьирование которых позволяет изменять седиментационную устойчивость дисперсных систем. В связи с этим представляло интерес на примере суспензии диоксида титана (анатаза) оценить влияние числа ионогенных звеньев катионного сополимера акриламида в гибридных полимер-неорганических системах на их флокулирующие свойства.

Методом вискозиметрического анализа были определены молекулярные массы анализируемых флокулянтов. Молекулярные характеристики полимерных флокулянтов представлены в таблице 1.

**Таблица 1 – Основные характеристики использованных полимерных флокулянтов**

Условные обозначения флокулянтов	$\beta$ , % мол.	$[\eta]$ , м <sup>3</sup> /кг	$K \cdot 10^5$	$a$	$M \cdot 10^{-6}$
K1	4	0,999	0,679	0,785	3,80
K2	10	1,25	0,646	0,804	3,70
K3	20	1,50	0,620	0,819	3,74
K4	45	2,30	0,725	0,838	3,65
K5	68	3,20	0,820	0,851	3,71

Полимерные объекты исследования были подобраны таким образом, чтобы их молекулярные массы имели высокие, но близкие значения, для того,

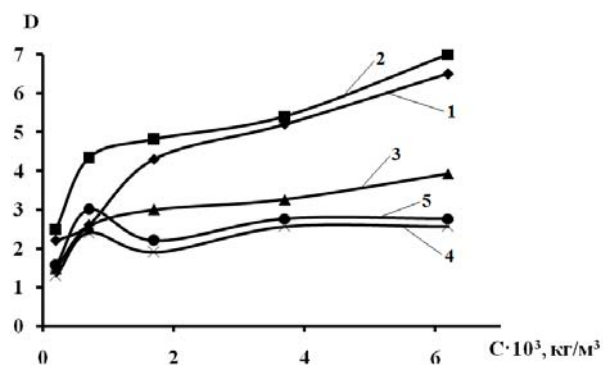
чтобы оценить влияние конкретного параметра флокулянта – содержания звеньев гидрохлорида диметиламиноэтилметакрилата в макромолекулярной цепи на их флокулирующие свойства.

Переход от кинетических кривых седиментации к количественному параметру – интегральный флокулирующий эффект  $D$  осуществлялся по формуле [9]:

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

где  $\bar{u}_0$ ,  $\bar{u}_i$  – средние скорости седиментации (для создания идентичных условий при проведении сопоставительных оценок по скоростям седиментации в ДС все последующие расчеты проведены для фиксированных значений  $m(t)/m_{\max}=0,7$ ) анализируемых суспензий соответственно в отсутствие и при введении флокулирующих систем.

Дополнительным подтверждением наличия различий в механизмах флокуляции в присутствии анализируемых пяти катионных образцов могут служить данные рис. 1, где приведена концентрационная зависимость параметра  $D$ . При анализе концентрационных кривых отчетливо наблюдается тенденция роста интегрального флокулирующего эффекта  $D$  в присутствии катионных сополимеров AA с небольшим содержанием ионогенных звеньев (K1–K3)  $\beta \leq 20\%$ , а при участии катионных образцов K4, K5 в области низких концентраций полимеров отмечен небольшой рост параметра  $D$ , а затем его значения стабилизировались.



**Рис. 1 – Зависимость интегрального флокулирующего эффекта  $D$  от концентрации флокулянтов  $C$ . 1 – K1; 2 – K2; 3 – K3; 4 – K4; 5 – K5**

На рис. 2 приведены зависимости интегрального флокулирующего эффекта  $D$  от состава сополимеров AA для ряда фиксированных значений  $C$ . Для зависимостей  $D=f(\beta)$  характерно наличие максимума, что свидетельствует о сложном, неоднозначном характере влияния  $\beta$  на эффективность действия анализируемых катионных образцов в качестве флокулянтов. Максимумы на кривых при пяти фиксированных концентрациях соответствуют процессу седиментации суспензии  $TiO_2$  в присутствии катионного образца K2 с  $\beta = 10\%$ , что подтверждается экспериментальными

данными рис. 2. Как известно, от  $\beta$  зависит адсорбционная способность макромолекул сополимеров, их конформационное состояние, а также вероятность образования либо якорных, либо мостиковых связей при взаимодействии макрокатионов с частицами ДФ. Необходимо отметить, что кинетический анализ процессов флокуляции в присутствии ионогенных сополимеров АА позволяет сделать важное заключение о самом механизме процесса – мостиковом или нейтрализационном.

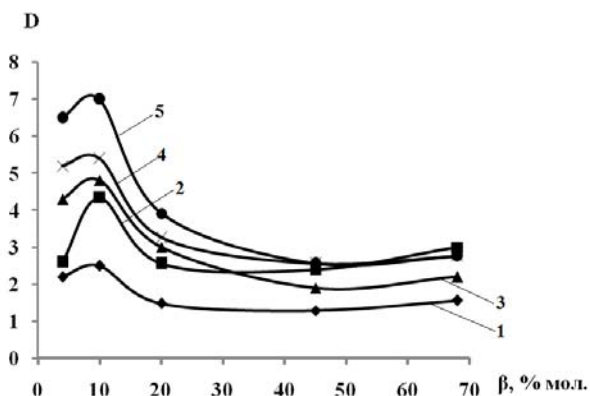


Рис. 2 – Зависимость флокулирующего эффекта  $D$  от содержания ионогенных звеньев  $\beta$  в макромолекулах флокулянтов при  $C \cdot 10^3$ ,  $\text{кг}/\text{м}^3$ : 1 – 0,2; 2 – 0,7; 3 – 1,7; 4 – 3,7; 5 – 6,2

Применение гибридных флокулянтов позволяет достичь большей селективности процесса, улучшение качества очистки сточных вод, фильтрационных свойств бумажной массы и качества бумаги, достижение более высоких показателей по структуре и эксплуатационным параметрам образующихся осадков. В связи с этим, актуальна разработка способа получения гибридных полимеров, оценка их свойств и применение их в качестве флокуляционной системы. Экспериментальным путем были получены гибридные полимер-неорганические системы на основе коллоидного золя гидроксида алюминия и ионогенных (катионных) сополимеров акриламида. Синтез проводили в две стадии, аналогично работе [10].

Для нахождения новых нетрадиционных путей управления процессами флокуляции в многокомпонентных дисперсных системах нами были изучены флокулирующие показатели синтезированных гибридных образцов. На рис. 3 в качестве примера показаны выборочные кинетические данные по флокуляции, иллюстрирующие характер влияния концентрации у гибридного флокулянта ГК2 на седиментационную устойчивость суспензии диоксида титана.

Из анализа приведенных кинетических данных следует, что с увеличением числа заряженных звеньев в макромолекулах гибридных образцов значения параметра  $D$  уменьшаются. Для гибридного образца ГК2 в области низких и высоких концентраций отмечено значительный рост значений параметра  $D$ . Сопоставительный анализ флокулирующих эффектов при седиментации суспензии диоксида титана в присутствии индивидуального катионного сополимера

К2 (рис. 1) и гибрида на его основе ГК2 (рис. 4) показывает наибольшую эффективность в актах флокулообразования гибридной полимер-неорганической системы ГК2, что обусловлено сложной спецификой процессов адсорбции и формирования структурных элементов (флокул) из частиц  $\text{TiO}_2$  и полимерной добавки.

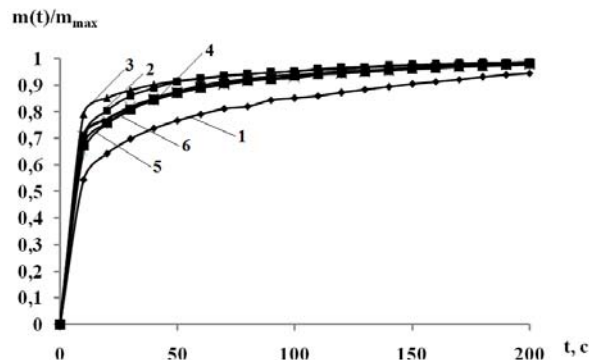


Рис. 3 – Кинетические кривые седиментации суспензии диоксида титана в присутствии гибридного флокулянта ГК2 при  $C \cdot 10^3$ ,  $\text{кг}/\text{м}^3$ : 1 – 0,2; 2 – 0,7; 3 – 1,7; 4 – 3,7; 5 – 6,2

Для получения более подробной информации о характере взаимосвязи между интегральными флокулирующими эффектами  $D$  и содержанием ионогенных звеньев  $\beta$  на рис. 4 приведены экспериментальные данные по зависимостям  $D$  от концентрации для всех пяти изученных гибридных образцов с различным числом ионогенных звеньев.

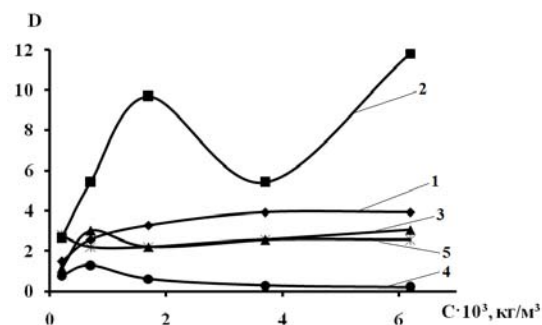


Рис. 4 – Зависимость интегрального флокулирующего эффекта  $D$  от концентрации гибридных полимер-неорганических систем  $C$ : 1 – ГК1; 2 – ГК2; 3 – ГК3; 4 – ГК4; 5 – ГК5

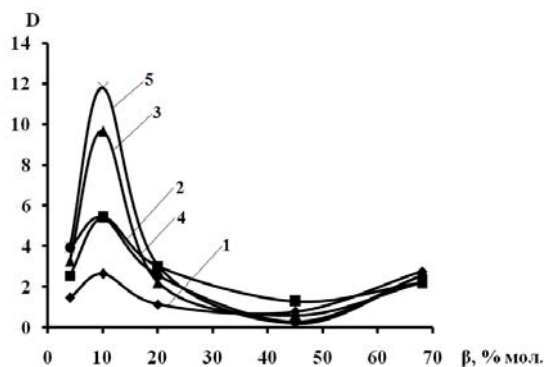
Дополнительным подтверждением сказанному служат данные, полученные методом динамического светорассеяния на приборе анализатор размера частиц и дзета-потенциала серии Zetasizer Nano-ZS. По данным табл. 2 на количественном уровне прослеживается заметное укрупнение частиц ДФ в присутствии гибридного образца ГК2. Различия в величинах  $\xi$ -потенциала свидетельствуют об изменении строения двойного электрического слоя вокруг частиц дисперсной фазы [11], а также об изменении самого механизма адсорбции макромолекул сополимеров и гибридных

флокулянтов на частицах  $TiO_2$ , а следовательно и механизма процесса флокуляции.

Для зависимостей  $D=f(\beta)$  (рис. 5) также характерно наличие максимума при пяти фиксированных концентрациях при седиментации суспензии  $TiO_2$  в присутствии гибридного образца ГК2 с  $\beta = 10\%$ . В этом аспекте можно предположить, что наличие в гибридной системе неорганической составляющей в виде  $Al(OH)_3$  усиливает помимо флокулирующих свойств и коагулирующие свойства гибридной системы. Поэтому, при седиментации суспензии  $TiO_2$  наблюдается более быстрое во времени образование агрегатов и соответственно, более высокая скорость осаждения, что и подтверждается данными рис. 5.

**Таблица 2 – Обобщенные данные по флокулирующим эффектам, размерам частиц и  $\xi$ -потенциалу агрегированных частиц  $TiO_2$  в присутствии катионного сополимера АА (К2) и гибрида на его основе (ГК2)**

Флокулирующая добавка	$C \cdot 10^3$ , кг/м <sup>3</sup>	D	$\xi$ , мВ	$\bar{R}$ , нм
К2	0,2	2,50	+3,43	1545
	0,7	4,33	+3,87	1571
	1,7	4,81	+4,44	1790
	3,7	5,40	+5,14	2065
	6,2	7,0	+5,46	2190
ГК2	0,2	2,64	+8,11	2205
	0,7	5,40	+11,2	2313
	1,7	9,66	+13,6	2525
	3,7	5,40	+18,2	2115
	6,2	11,8	+24,0	2625



**Рис. 5 – Зависимость интегрального флокулирующего эффекта D от содержания ионогенных звеньев  $\beta$  в макромолекулах катионных сополимеров в составе гибридных систем при  $C \cdot 10^3$ , кг/м<sup>3</sup>: 1 – 0,2; 2 – 0,7; 3 – 1,7; 4 – 3,7; 5 – 6,2**

На основании проведенных исследований установлено, что сравнительный анализ

закономерностей процессов флокуляции суспензии  $TiO_2$  (анатаз) с участием индивидуальных высокомолекулярных соединений и полимер-неорганических гибридов показывает более высокую эффективность флокулообразования в дисперсной системе в присутствии последних с  $\beta=10\%$ , содержащих в своей структуре звенья органической и неорганической природы, усиливающих действие друг друга.

## Литература

1. Lee, K.E. Development, characterization and the application of hybrid materials in coagulation/flocculation of wastewater: A review / Khai Ern Lee et al // Chemical Engineering Journal. – 2012. – V.203. – P. 370–386.
2. Проскурина, В.Е. Моделирование процессов флокуляции с использованием гибридных полимер-неорганических наносистем / В.Е. Проскурина [и др.] // Вестник Казан. технол. ун-та. – 2012. – № 12. – С. 95-98.
3. Проскурина, В.Е. Синтез гибридных полимер-неорганических наносистем и их флокулирующие свойства / В.Е. Проскурина [и др.] // Вестник Казанского технологического университета, КГТУ, Казань. – 2012. №22. С.55–57.
4. Zouboulis, A.I. Polyaluminium silicate chloride-A systematic study for the preparation and application of an efficient coagulant for water or wastewater treatment / A.I. Zouboulis, N.D. Tzoupanos // J. Hazard. Mater. – 2009. V.162. P. 1379–1389.
5. Zou, J. Preparation of a new inorganic–organic composite flocculant used in solid–liquid separation for waste drilling fluid / J. Zou et al. // Chem. Eng. J. – 2011. – V.171. P. 350–356.
6. 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.
7. Yasir, Al-Ani. Degradation of C.I. Reactive Blue 19 using combined iron scrap process and coagulation/flocculation by a novel  $Al(OH)_3$ -polyacrylamide hybrid polymer / Al-Ani Yasir et al // Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers. – 2012. №43. P. 942–947.
8. Y. Zeng, J. Park, Characterization and coagulation performance of a novel inorganic polymer coagulant-poly-zinc-silicate-sulfate / Y. Zeng, J. Park // Colloid. Surf. – 2009. – A 334. P. 147–154.
9. Мягченков, В.А. Сополимеры акриламида с функцией флокулянтов: монография / В.А. Мягченков, В.Е. Проскурина. М-во образ. и науки РФ, КГТУ. Казань: КГТУ, 2011. – 296с.
10. 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.
11. Проскурина, В.Е. Кинетика флокуляции и уплотнение осадка модельных дисперсных систем в присутствии полимер-неорганических гибридов / В.Е. Проскурина [и др.] // Журнал прикладной химии. – 2014. – Т. 87. №7.

© В. Е. Проскурина - канд. хим. наук, доц. кафедры физической и коллоидной химии КНИТУ, v\_proskurina@mail.ru; К. С. Гришина – магистр той же кафедры КНИТУ, ks-only@mail.ru; Ю. Г. Галяметдинов - д-р. хим. наук, проф., зав. каф. физической и коллоидной химии КНИТУ, yugal2002@mail.ru.

© V. E. Proskurina - Ph.D., Associate Professor, Department of Physical and Colloid Chemistry KNITU, v\_proskurina@mail.ru; K. S. Grishina - Master of the same department KNITU, ks-only@mail.ru; U. G. Galyametdinov - Doctor of Chemistry, Professor, Head of the Department of Physical and Colloid Chemistry KNITU, yugal2002@mail.ru.