

УДК 541.18

А. Ф. Тымчук, Е. А. Квасюк

Одесский национальный университет имени И.И. Мечникова,
кафедра физической и коллоидной химии,
ул. Дворянская, 2, Одесса, 65082, Украина
Tymchuk@onu.edu.ua

ВКЛАД СОРБЦИИ В ЭФФЕКТИВНОСТЬ ПРОЦЕССА ФЛОКУЛЯЦИИ СУСПЕНЗИЙ КОМПОЗИЦИЯМИ ПАВ-ПРИРОДНЫЙ ПОЛИМЕР

Изучена флокуляция глинистых суспензий композициями, содержащими поверхностно-активное вещество (ПАВ) и природный флокулянт. Показано, что существенная роль в процессе флокуляции принадлежит сорбции ПАВ, которая определяется природой флокулянта. Сорбция в исследуемых системах носит физический характер. Установлено, что композиции природных флокулянтов (хитозана и альгината натрия) с катионным ПАВ действуют эффективнее, чем индивидуальные флокулянты. Полученные данные позволяют утверждать, что исследуемые композиции могут найти применение для осветления суспензий, благодаря ряду преимуществ: эффективности действия, низким расходам реагентов, экологической безопасности.

Ключевые слова: флокулянты, суспензии, хитозан, альгинат натрия.

Экономическая целесообразность и простота исполнения таких распространенных методов, как флокуляция и коагуляция, способствуют их постоянному развитию [1-6]. На сегодняшний день накоплен огромный опыт по использованию синтетических флокулянтов. Однако, несмотря на невысокую стоимость и доступность часто используемых полиакриламидных флокулянтов, они могут стать источником экологической опасности из-за токсичности мономеров акриламида, о чем свидетельствует ряд исследований [7-8]. Применение многих синтетических полимеров ограничивается в пищевой, фармацевтической промышленности и биотехнологии из-за их токсичности и устойчивости к биодеструкции. Именно поэтому биополимеры стали объектом пристального внимания специалистов, занимающихся вопросами разработки новых экологически безопасных флокулянтов и композиций на их основе.

Проведенные ранее исследования [10] показали эффективность действия природных флокулянтов – производных целлюлозы – по сравнению с синтетическими при осаждении суспензий каолина, бентонита и донных глинистых отложений. Механизм их действия несколько отличается от синтетических, поскольку состояние рассматриваемых биополимеров в значительной степени зависит от pH раствора. Нивелировать этот фактор можно с помощью добавок поверхностно-активных веществ (ПАВ) или противоположно заряженных полиэлектролитов, т.е. используя флокулирующие композиции.

Авторы [11] показали, что достаточной эффективностью обладают флокулирующие композиции на основе биополимеров, в состав которых входят неорганические коагулянты или синтетические флокулянты. Однако в процессе коагуляции солями железа или алюминия образуются мелкие, легко разрушающиеся при тем-

пературах ниже (10-15)⁰С хлопья, большое количество осадка. Добавки полиэлектролитов в таких композициях играют роль агломераторов. Образующиеся в присутствии флокулянтов крупные и объемные флокулы лучше осаждаются, при этом позволяя значительно снизить концентрацию неорганических солей. К сожалению, механизм действия композиций высокомолекулярных флокулянтов изучен недостаточно полно, что затрудняет их целенаправленный подбор в каждом конкретном процессе. Существенную роль в реализации механизмов флокуляции играет процесс сорбции. Ее вклад определяется рядом факторов: природой, молекулярной массой, концентрацией, плотностью заряда флокулянта, а также свойствами и особенностями самих дисперсий.

Цель работы – изучение роли сорбции в процессе флокуляции глинистых суспензий композициями высокомолекулярных флокулянтов природного происхождения и поверхностно-активных веществ.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Минеральный состав донных глинистых отложений (ДГО) составил [9] (мас. %): органическая часть -10; кремнезем в виде мелкодисперсного песка – 10; связанная вода – 20; монтмориллонит и каолинит в соотношении 3:1 – 60. Использовали ПАВ катионного типа – триметилоктадециламмоний хлорид (ТМОДАХ) класса четвертичных аммониевых солей, растворим в воде, органических растворителях – бензоле, циклогексане [12].

В качестве природных флокулянтов служили хитозан (ХТЗ) и альгинат натрия (АН). Хитозан (табл. 1) – товарный продукт HGD Tech.Co.LTD, простейшее производное хитина – 2-амино-2-дезоксид-β-D-глюкан, который получают в результате деацетилирования хитина. Молекула хитозана содержит свободные аминогруппы, что позволяет ему связывать ионы водорода и приобретать избыточный положительный заряд катионного флокулянта [13].

Таблица 1

Характеристика хитозана (Серия:GS110520)

Показатель	Значение
Описание	Порошок белого цвета
Содержание основного вещества	90,95 %
Вязкость	125 мПа·с
Влажность	9,07 %
Сульфатная зола	0,81 %
Размер частиц	7,5 ·10 ⁻⁶ м
Прозрачность	0,34 г/мл

Альгинат натрия получают из водорослей *Laminaria*, *Cystosira Barbara* обработкой Na_2CO_3 (щелочной обработкой). В водорослях содержится 13-40% альгинатов Са и Mg. Получаемая активная часть – натриевая соль альгиновой (водорослевой) кислоты. Это спиралеобразная цепь из звеньев β -D-маннуриновой кислоты [14], соединенных β -1,4-связями. Альгинаты натрия – типичные анионные полиэлектролиты с высокой коллоидно – химической активностью. Растворяется в воде медленно (лучше при нагревании в присутствии спирта, глицерина или сахара), образуются высоковязкие растворы. При $\text{pH} < 5$ и $\text{pH} > 9$ происходит деполимеризация.

Для определения радиуса частиц (r) применяли седиментационный анализ [15]:

$$r = K \sqrt{\frac{H}{t}}, \quad (1)$$

Величину K рассчитывали по уравнению:

$$K = \sqrt{\frac{9\eta}{2(\rho - \rho_0)g}}, \quad (2)$$

где H – высота оседания частиц; t – время оседания частиц; η – вязкость дисперсионной среды; ρ и ρ_0 – плотность дисперсионной фазы и дисперсионной среды соответственно; g – ускорение свободного падения.

Для количественной оценки процесса флокуляции рассчитывали степень осветления суспензий:

$$D = \frac{V_0 - V}{V_0} \cdot 100\% \quad (3)$$

где V и V_0 – скорости осаждения дисперсионной фазы в воде с флокулянтom и без него соответственно.

Сорбцию проводили в статических условиях, температуру опытов изменяли в пределах 298-318 К. Концентрацию ПАВ до и после сорбции определяли согласно стандартной методике [16], поверхностное натяжение исследуемых растворов измеряли методом Вильгельми [15].

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В дистиллированной воде наиболее вероятный радиус частиц дисперсий глинистых минералов составил не более 10 мкм (рис. 1). В табл. 2 представлены результаты седиментации исследуемых суспензий.

Суспензии ДГО оседали в течение часа и более. Наиболее эффективными были дозы флокулянтов от 0,5 до 3 мг. Увеличение концентрации хитозана приводит к повышению устойчивости дисперсий, но при концентрации более 50 мг/л снова наблюдается потеря седиментационной устойчивости. Альгинат натрия составляет исключение, поскольку способен стабилизировать систему, начиная с небольших концентраций 5 мг/л и выше.

Таблица 2

Кинетика седиментации ДГО

Флокулянт хитозан									
С, мг/л	0	0,5	1	3	5	10	20	50	100
Время осветл., t, сек	800	60	90	90	240	300	380	10	10
Флокулянт альгинат натрия									
С, мг/л	0	0,5	1	3	5	10	20	50	100
Время осветл., t, сек	800	85	80	160	200	350	420	600	900

Добавки флокулянтов в сочетании с ПАВ (1-5 мг/л) не только существенно сокращают время осветления исследуемых суспензий, но и расширяют диапазон эффективных значений pH. Потеря устойчивости суспензий может происходить вследствие адсорбции ПАВ как на твердых частицах, что незначительно увеличивает флокулирующий эффект, так и предварительно на поверхности флокулянтов. В результате ассоциации увеличивается наиболее вероятный радиус частиц в 2-2,5 раза (рис. 1).

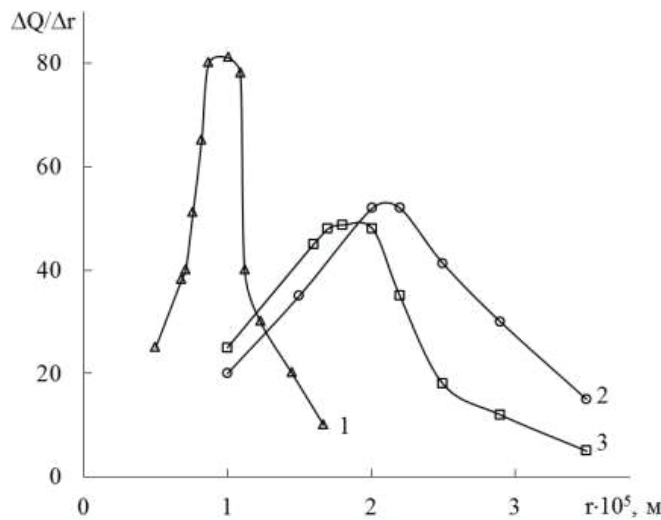


Рис. 1. Дифференциальные кривые распределения частиц донных глинистых отложений в воде (1); в системах ХТЗ-ПАВ (2); АН-ПАВ (3).

На рис. 2 представлены изотермы поверхностного натяжения, которые подтверждают наличие ассоциации ПАВ-полиэлектролит в растворах.

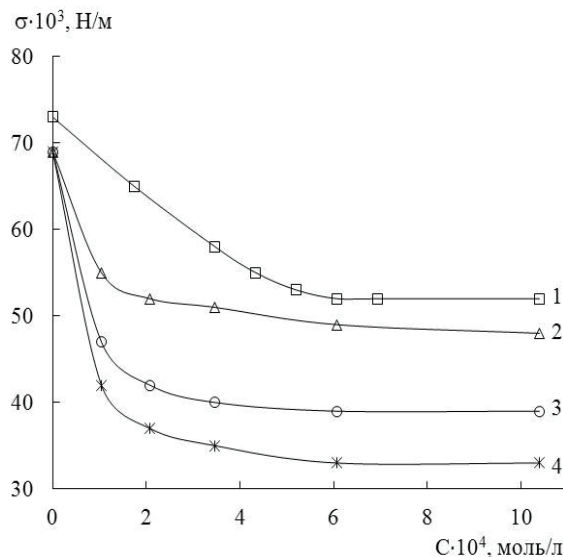


Рис. 2. Изотермы поверхностного натяжения растворов ТМОДАХ (1); систем ТМОДАХ-АН, выдержанных в течение 1 сут. (2); 5сут. (3); 7сут. (4).

Хитозан и альгинат натрия проявляют поверхностно-активные свойства, как и ТМОДАХ, который снижает поверхностное натяжение до 55 мН/м. Хитозан снижает поверхностное натяжение уксуснокислых растворов до 48 мН/м. Образующиеся ассоциаты ПАВ-ХТЗ и ПАВ-АН проявляют высокую поверхностную активность, особенно в значительном временном интервале (от 1 до 7 суток), поверхностное натяжение снижается до 30 мН/м. Это связано не только с процессом ассоциации, но и с изменением конформации макромолекул во времени. Образование ПАВ-полимерных комплексов, которые проявляют высокую поверхностную активность по сравнению с образующими их компонентами, было показано и ранее [17], причем природа происходящего явления может быть различной. Это может происходить за счет электростатического взаимодействия между отрицательно заряженными звеньями АН и поверхностно-активными катионами. Образование ПАВ-полимерных комплексов хитозана происходит исключительно за счет водородных связей и гидрофобного взаимодействия молекул ПАВ с углеводородными фрагментами хитозана.

С целью выяснения роли сорбции во флокуляционном процессе были проведены исследования по сорбции ТМОДАХ хитозаном и альгинатом натрия в зависимости от концентрации и температуры. Изотермы сорбции представлены на рис. 3. Сорбция носит полимолекулярный характер.

Для интерпретации результатов были использованы сорбционные модели Фрейндлиха, Ленгмюра и Хилла-Де Бура [18]. Расчет констант процесса сорбции осуществляли графически, используя соответствующие уравнения:

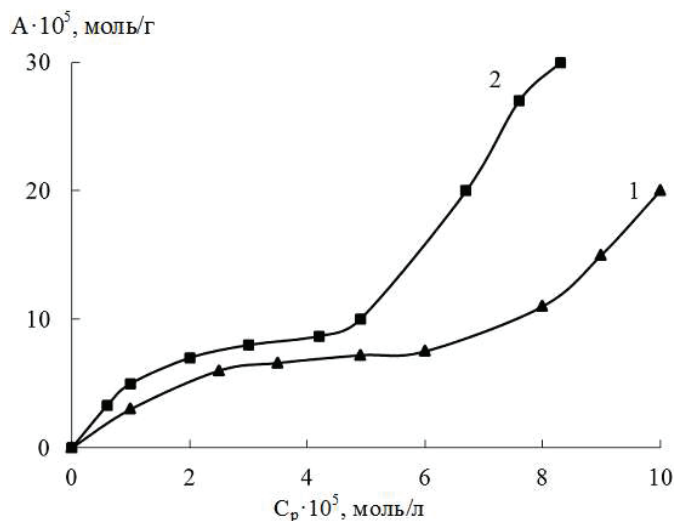


Рис. 3. Изотермы сорбции ТМОДАХ с помощью АН (1), ХТЗ (2) при 298 К.

$$\ln A = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C, \quad (4)$$

где A – величина сорбции, C – равновесная концентрация, K_F и n – константы.

$$\frac{1}{A} = \frac{1}{K_L A_\infty} \cdot \frac{1}{C} + \frac{1}{A_\infty}, \quad (5)$$

где A – величина сорбции, C – равновесная концентрация, A_∞ – предельная сорбция, K_L – константа сорбционного равновесия.

$$\frac{\Theta_i}{1-\Theta_i} + \ln \frac{\Theta_i}{1-\Theta_i} - \ln C_i = \ln K_1 \left(\frac{\omega_i}{\omega_{H_2O} \cdot 55,5} \right) + K_2 \Theta_i, \quad (6)$$

где $\Theta_i = \frac{A}{A_\infty}$ – степень заполнения поверхности сорбента; A – величина сорбции; A_∞ – величина предельной сорбции в монослое; C_i – равновесная концентрация органического компонента; K_1 – константа, отражающая взаимодействие молекул сорбата и сорбента; K_2 – константа, отражающая межмолекулярное притяжение в сорбционном слое; ω_i и ω_{H_2O} – соответственно площади, занимаемые на поверхности сорбента молекулой органического компонента и молекулой воды; 55,5 – количество моль воды в 1 кг воды.

Представленные модели удовлетворительно описывают сорбцию в исследуемых системах, о чем свидетельствуют зависимости в прямолинейных координатах.

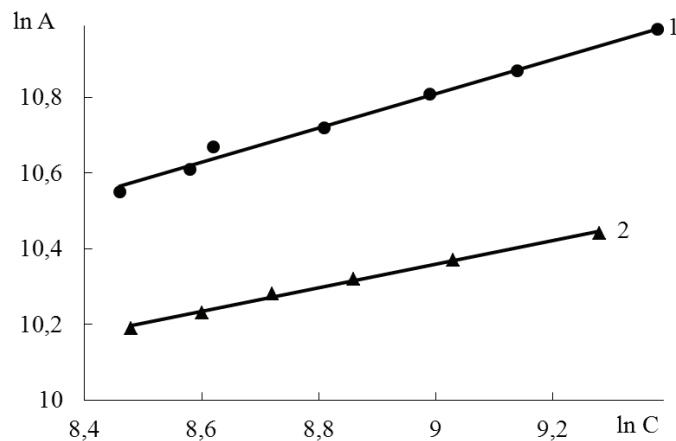


Рис. 4. Зависимости в прямолинейных координатах уравнения Фрейндлиха для сорбции ТМОДАХ-ХТЗ (1), АН (2).

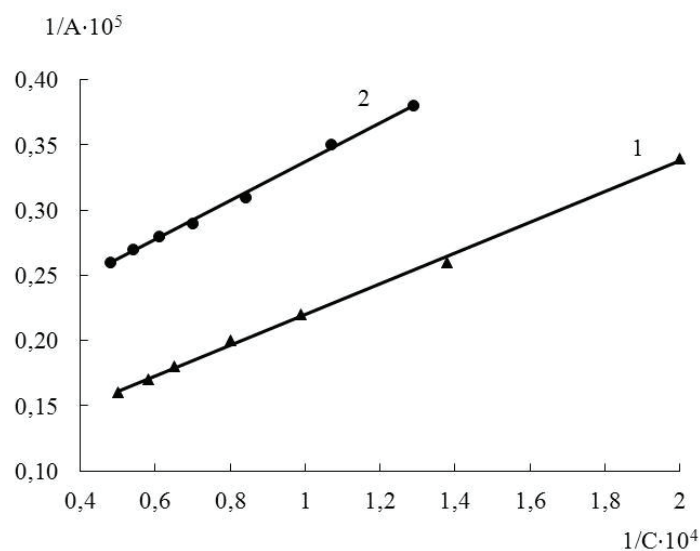


Рис. 5. Зависимости в прямолинейных координатах уравнения Ленгмюра для сорбции ТМОДАХ-ХТЗ (1), АН (2).

Уравнение Фрейндлиха достаточно хорошо описывает сорбцию ПАВ в интервале концентраций, не превышающих $(3,0-4,0) \cdot 10^{-5}$ моль/л. Уравнение Ленгмюра справедливо в более широком интервале концентраций, описывает сорбцию на однородной поверхности без учета взаимодействия сорбированных молекул друг с другом. Уравнение Хилла – Де Бура, учитывает ассоциацию сорбированных молекул ПАВ в поверхностном слое, выполнимо при степенях заполнения сорбента $\Theta = 0,4-0,8$.

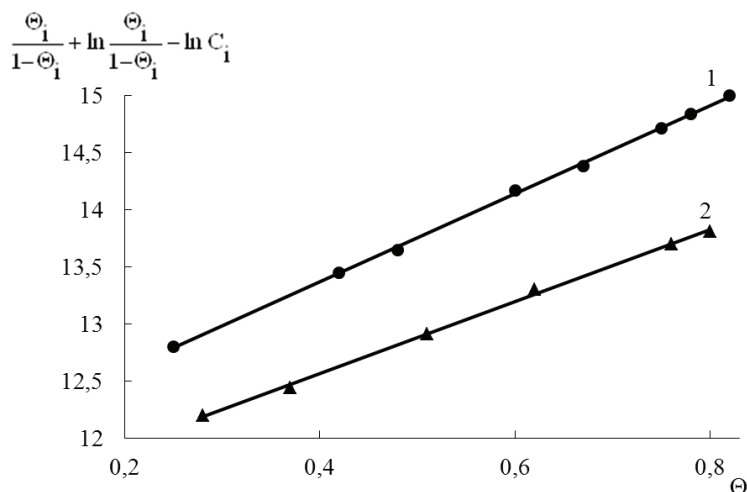


Рис. 6. Зависимости в прямолинейных координатах уравнения Хилла-Де Бура для сорбции ТМОДАХ- ХТЗ (1), АН (2).

Расчеты параметров сорбции, согласно приведенным моделям, представлены в таблице 3.

Таблица 3

Параметры сорбции ТМОДАХ хитозаном и альгинатом натрия

Т, К	Модель Фрейндлиха		Модель Ленгмюра		Модель Хилла-Де Бура	
	1/n	K _F · 10 ⁴ , л/г	K _L · 10 ⁴ , л/моль	A _c · 10 ⁴ , моль/г	K ₁ · 10 ⁴ , л/моль	K ₂
Хитозан						
298	0,38	1,12	5,67	2,13	3,80	2,88
310	0,32	0,91	5,02	2,10	3,74	2,45
318	0,25	0,83	4,87	1,92	3,65	2,11
Альгинат натрия						
298	0,25	7,60	2,00	2,01	2,25	4,70
310	0,21	6,10	1,80	0,82	2,16	2,81
318	0,17	4,50	1,40	0,50	2,05	2,50

Сравнительный анализ систем ТМОДАХ-ХТЗ и ТМОДАХ-АН показывает, что хитозан действует эффективнее, несмотря на наличие положительно заряженных групп в цепи. В исследуемых системах наблюдается когезия средней силы, причем в меньшей степени это проявляется в системе ТМОДАХ-ХТЗ. Происходит кооперативное связывание молекул ПАВ макромолекулами хитозана.

По температурным зависимостям сорбции были рассчитаны термодинамические параметры процесса (табл. 4). Сорбция протекает эффективно, носит физический характер, значения тепловых эффектов сорбции ΔH^0 отрицательны, находятся в пределах (20,0-22,0) кДж/моль. С учетом ранее полученных результатов [10], можно утверждать, что образование ПАВ-полимерных комплексов вносит существенный вклад во флокуляционный процесс.

Таблица 4

Термодинамические параметры процесса сорбции в системах ТМОДАХ-ХТЗ и ТМОДАХ-АН

Т, К	- ΔG^0 , кДж/моль		- ΔH^0 , кДж/моль		ΔS^0 , Дж/моль·К	
	ТМОДАХ-ХТЗ	ТМОДАХ-АН	ТМОДАХ-ХТЗ	ТМОДАХ-АН	ТМОДАХ-ХТЗ	ТМОДАХ-АН
298	25,38	25,72	21,67	20,00	150	150
310	23,68	23,23			150	140
318	22,03	22,97			180	160

Проведенные исследования показали, что степень осветления глинистых суспензий (D) существенно повышается при использовании композиций ПАВ-природный полимер. Степень осветления суспензий повысилась до 98% и 96% путем использования композиций ПАВ-ХТЗ и ПАВ-АН соответственно. В то время, как добавки только флокулянтов действуют менее эффективно (степень осветления 70-80%).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Вейцгер Ю.И., Минц Д.М. Высокомолекулярные флокулянты в процессах очистки воды. – М.: Стройиздат, 1984. – 189 с.
2. Dao V.H., Cameron N.R., Saito K. Synthesis, properties and performance of organic polymers employed in flocculation applications // Pol. Chem. – 2016. – Vol. 7, N 1. – P.11-25. <https://doi.org/10.1039/c5py01572c>
3. Jiang J.Q. The role of coagulation in water treatment // Curr. Opin. Chem. Eng. – 2015. – Vol. 8. – P. 36-44. <https://doi.org/10.1016/j.coche.2015.01.008>
4. Lee C.S, Robinson J., Chong M.F. A review on application of flocculants in wastewater treatment // Process Saf. Environ. Prot. – 2014. – Vol. 92, N 6. – P. 489-508. <https://doi.org/10.1016/j.psep.2014.04.010>
5. Lee K.E., Morad N., Teng T.T., Poh B.T. Development, characterization and the application of hybrid materials in coagulation/flocculation of wastewater: a review // Chem. Eng. J. – 2012. – Vol. 203. – P. 370-386. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2012.06.109>
6. Renault F., Sancey B., Badot P-M, Crini G. Chitosan for coagulation/flocculation process-an eco-friendly approach // Eur. Polym. J. – 2009. – Vol. 45, N5. – P. 1337-1348. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2008.12.027>
7. Bolto B., Gregory J. Organic polyelectrolytes in water treatment // Water Res. – 2007. – Vol. 41, N 11. – P. 2301-2324. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2007.03.012>
8. Ажгихин И.С. Технология лекарств. – М.: Медицина, 1980. – 440 с.
9. Паховчишин С.В., Прокопенко В.А., Гриценко В.Ф. Колоїдно-хімічні та лікувальні властивості нанорозмірних систем глинистих мінералів // Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології. – 2004. – Т. 2, № 3. – С. 1069–1074.
10. Тымчук А.Ф., Грубняк А.Е. Влияние природных и синтетических флокулянтов на седиментационную устойчивость суспензий // Вісник ОНУ. Хімія. – 2017. – Т. 22, № 2. – С. 71-81. [https://doi.org/10.18524/2304-0947.2017.2\(62\).102215](https://doi.org/10.18524/2304-0947.2017.2(62).102215)

11. Братская С.Ю., Червонецкий Д.В., Перфильев А.В., Юдаков А.А., Авраменко В.А. Применение хитозана и его производных в питьевом водоснабжении и переработке сточных вод различного состава // РЫБ-ПРОМ-2010. – № 2. – С. 58 – 63.
12. Абрамов А.А., Леонов Ф.Б., Сорокин М.М. Химия флотационных систем. – М.: Недра, 1982. – 312с.
13. Скрябин К.Г., Вихорева Г.А., Варламов В.П. Хитин и хитозан. – М.: Наука, 2002. – 360 с.
14. Хотимченко Ю.С., Савченко О.В., Зиганишина О.А. Физико-химические свойства, физиологическая активность и применение альгинатов – полисахаридов бурых водорослей // Биология моря. – 2001. – Т. 27, №3. – С. 151-162.
15. Баранова В.И., Бибик Е.Е., Кожевникова Н.М. Практикум по коллоидной химии: Учеб. Пособие для хим-технол. спец. вузов // под ред. И.С. Лаврова. – М.: Высш. Шк., 1983. – 216 с.
16. Абрамзон А.А., Боброва Л.Е., Зайченко Л.П., Шукин Е.Д. Поверхностные явления и поверхностно-активные вещества. – Л.: Химия, 1984. – 392 с.
17. Шилова С.В. Третьякова А.Я., Барабанов В.П. Ассоциация хитозана с ДДСН в водных растворах // Вестник Казанского технологического университета. – 2010. – №11. – С. 11-17.
18. Когановский А.М., Левченко Т.М., Кириченко В.А. Физическая адсорбция из многокомпонентных фаз. – М.: Наука, 1972. – 155 с.

Стаття надійшла до редакції 30.01.2019

А. Ф. Тимчук, К. О. Квасюк

Одеський національний університет імені І.І. Мечникова,
кафедра фізичної та колоїдної хімії,
вул. Дворянська, 2, Одеса, 65026, Україна
Tymchuk@onu.edu.ua

ВНЕСОК СОРБЦІЇ В ЕФЕКТИВНІСТЬ ПРОЦЕСУ ФЛОКУЛЯЦІЇ СУСПЕНЗІЙ КОМПОЗИЦІЯМИ ПАР-ПРИРОДНИЙ ПОЛІМЕР

Методи коагуляції/флокуляції досить поширені завдяки економічній привабливості та простоті виконання. Перевагою цих методів є їх універсальність. Флокуляцію частіше використовують з метою первинної очистці води або обезводнення осадів. В літературі багато відомостей стосовно успішного використання синтетичних полімерних флокулянтів. Але не завжди вони можуть застосовуватись, оскільки деякі мономерні токсичні та стійкі до біологічного руйнування. Тому в останній час з'явилося чимало досліджень, що присвячені використанню природних полімерів в якості флокулянтів. Вже існує опит використання композицій природних флокулянтів з неорганічними коагулянтами та синтетичними полімерами.

Проведені нами раніше дослідження показали достатньо високу ефективність використання природних полімерів в якості флокулянтів суспензій каоліну та донних осадів. Ступінь освітлення суспензій досягала 80 %. Однак на ефективність процесу значно впливала зміна кислотності розчину. З технологічної точки зору це знижує ефективність очистці води. Уникнути цієї проблеми можна завдяки використанню композицій природних полімерів з іншими неорганічними та органічними речовинами.

Вивчено флокуляцію глинистих суспензій композиціями, що містять поверхнево-активну речовину (ПАР) та природний флокулянт. Досліджено сорбцію катіонної ПАР високомолекулярними сполуками зі зміною температури. З'ясовано, що сорбція протікає ефективно, має фізичний характер. Показано значний внесок сорбції в процес флокуляції суспензій з використанням флокулюючих композицій ПАР-природний полімер (хитозан, альгінат натрію). Сорбція визначається природою флокулянту, його концентрацією та зарядом. Ефективність флокуляції підвищується завдяки використанню композицій ПАР-природний полімер.

Ключові слова: Флокулянти, суспензії, хитозан, альгінат натрію.

A. F. Tymchuk, K. A. Kvasuk
Odessa I.I. Mechnikov National University,
Department of physical and colloidal chemistry,
Dvoryanskaya Str. 2, Odessa, 65026, Ukraine
Tymchuk@onu.edu.ua

ROLE OF SORPTION IN EFFECTIVE OF SUSPENSIONS FLOCCULATION BY COMPOSITIONS SURFACTANTS AND NATURAL POLYMERS

Natural flocculants as chitosan and sodium alginate has physic-chemical properties: biodegradability, reaction and complexing ability, compatibility with living tissues without toxicity. Researches had shown that chitosan and sodium alginate can be used for flocculation of suspensions, sorption from aqueous solutions of heavy metals.

Sorption has a specific role in the flocculation process. Sorption determined by the nature, molecular weight, concentration, charge density of the flocculants, as well as the properties of dispersions. It is necessary to understand the mechanism of processes in these systems in order to select an effective flocculants. The mechanism of action of natural flocculants is different from synthetic. The state of biopolymers depends on the pH of the solution. A positive effect on flocculation exerted by the addition of inorganic substances, surfactants or oppositely charged polyelectrolytes. The aim of our researches was to study the flocculation ability of compositions natural flocculants and surfactants.

It was studied sedimentation stability of suspensions ground sediments containing macromolecular substances (flocculants) and cationic surfactants.

It was shown that the sedimentation stability defines as flocculants characteristics such as molecular weight, concentration, nature of flocculants, polyelectrolyte's charge density and nature of the suspensions. It was found that compositions of natural flocculants chitosan and sodium alginate with surfactants are effective. The findings suggest that the studied compositions of natural flocculants have significant potential for use, thanks to a number of advantages: the efficiency of their actions, low reagent consumption, environmental safety.

Key words: flocculants, suspensions, chitosan, sodium alginate.

REFERENCES

1. Veytser U.I., Mints D.M. *Vysokomolekulyarnie flokulianty v protsessah ochistki vody*. Moscow, Stroyizdat, 1984, 189 p. (in Russian)
2. Dao V.H., Cameron N.R., Saito K. *Synthesis, properties and performance of organic polymers employed in flocculation applications*. Pol. Chem., 2016, vol. 7, no 1, pp. 11-25. <https://doi.org/10.1039/c5py01572c>
3. Jiang J.Q., Robinson J., Chong M.F. *The role of coagulation in water treatment*. Curr. Chem. Eng., 2015, vol. 8, pp. 36-44. <https://doi.org/10.1016/j.coche.2015.01.008>
4. Lee C.S *A review on application of flocculants in wastewater treatment*. Process Saf. Environ. Prot., 2014, vol. 92, pp. 489-508. <https://doi.org/10.1016/j.psep.2014.04.010>
5. Lee K.E., Morad N., Teng T.T., Poh B.T. *Development, characterization and the application of hybrid materials in coagulation/flocculation of wastewater: a review*. Chem. Eng. J., 2012, Vol. 203, pp. 370-386. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2012.06.109>
6. Renault F., Sancey B., Badot P-M, Crini G. *Chitosan for coagulation/flocculation process-an eco-friendly approach*. Eur. Polym. J., 2009, vol. 45, no 5, pp. 1337-1348. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2008.12.027>
7. Bolto B., Gregory J. *Organic polyelectrolytes in water treatment*. Water Res., 2007, vol. 41, no 11, pp. 2301-2324. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2007.03.012>
8. Ajgihin I.S. *Tehnologiya lekarstv*. M: Medicina, 1980, 440 s. (in Russian).
9. Pahovchishin S.V., Prokopenko V.A., Grischenko V.F. *Koloïdno_himichni ta likuvalni vlastivosti nanorozmirnih sistem glinistih mineraliv*. Nanosistemi, nanomateriali, nanotehnologii, 2004, vol. 2, no 3, pp. 1069-1074 (in Ukraine).

10. Tymchuk A.F., Grubnyak A.E. *Influence of natural and synthetic flocculants on the sedimentation stability of suspensions*. Visn. Odes. nac. univ. Him., 2017, vol. 22, no 2, pp. 71-81. [https://doi.org/10.18524/2304-0947.2017.2\(62\).102215](https://doi.org/10.18524/2304-0947.2017.2(62).102215) (in Russian).
11. Bratskaya S.Y., Chervonetsky D.V., Perfilyev A.V., Yudakov A.A., Avramenko V.A. *Primenenie hitozana i ego proizvodnyh v pit'evom vodosnabzhenii i pererabotke stochnyh vod razlichnogo sostava*. RIBPROM, 2010, no 2, pp. 58 – 63. (in Russian).
12. Abramov A.A., Leonov F.B., Sorokin M.M. *Himiya flotacionnih system*. Moscow, Nedra, 1982, 312 p. (in Russian).
13. Skryabin K.G., Vikhoreva G.A., Varlamov V.P. *Hitin i hitozan*. Moscow, Science, 2002, 360 p. (in Russian).
14. Hotimchenko Yu.S., Savchenko O.V., Ziganshina O.A. *Fiziko-himicheskie svoistva, fiziologicheskaya aktivnost i primeneniye alginatov – polisaharidov burih vodoroslei*. Biologiya moray, 2001, T.27, no 3, pp. 151-162. (in Russian).
15. Baranova V.I., Bibik E.E., Kozhevnikova N.M. *Praktikum po kolloidnoj himii: Ucheb. Posobie dlja him-tehnol. spec. vuzov*. Pod red. I.S. Lavrova. Moscow, Higher. sc, 1983, 216 p. (in Russian).
16. Abramzon A.A., Bobrova L.E., Zaichenko L.P., Schukin E.D. *Poverhnostnie yavleniya i poverhnostno-aktivnie veschestva*. L, Himiya, 1984, 392 p. (in Russian).
17. Shilova S.V., Tretyakova A.Ya., Barabanov V.P. *Associaciya hitozana s DDSN v vodnih rastvorah*. Vestnik Kazanskogo tehnologicheskogo universiteta, 2010, no 11, pp. 11-17. (in Russian).
18. Koganovskii A.M., Levchenko T.M., Kirichenko V.A. *Fizicheskaya adsorbciya iz mnogokomponentnih faz*. Moscow, Nauka, 1972, 155 p. (in Russian).