

УДК 541.18

**А. Ф. Тимчук, О. О. Стрельцова, А. Д. Пуріч**

Одеський національний університет імені І. І. Мечникова,  
Кафедра фізичної та колоїдної хімії,  
вул. Дворянська, 2, Одеса, 65082, Україна  
Tymchuk@onu.edu.ua

## **ВНЕСОК АСОЦІАЦІЇ ВИСОКОМОЛЕКУЛЯРНИХ СПОЛУК ПРИРОДНОГО ПОХОДЖЕННЯ У ПІДВИЩЕННЯ ЕФЕКТИВНОСТІ ФЛОКУЛЯЦІЙНИХ ПРОЦЕСІВ**

Природні високомолекулярні сполуки знаходять широке використання в процесах очистки та підготовки води, мають переваги завдяки екологічності, безпеці та можливості біологічного розкладання в природних умовах. Тому дослідження систем, що містять природні високомолекулярні сполуки та їх композиції є актуальним питанням в теоретичному та практичному плані. Було вивчено процес флокуляції суспензій бентоніту з використанням композицій високомолекулярних сполук природного походження. Показано, що використання в якості флокулянтів хітозану та альгінату натрію як окремо, а також у вигляді композицій, є гідною альтернативою синтетичним флокулянтам та коагулянтам. Експериментально доведено, що досліджені природні високомолекулярні сполуки, що утворюють полімер-колоїдні комплекси в розчинах, діють як ефективні флокулянти. Ступінь освітлення досягає 90–98%. На ефективність процесу флокуляції впливає природа полімеру та асоціація макромолекул, що сприяє швидкому утворенню флокул. Використання полімерних композицій дозволяє прискорити флокуляційний процес, підвищити його ефективність та зробити більш екологічним.

**Ключові слова:** високомолекулярні сполуки, хітозан, альгінат натрію, флокуляція, асоціація.

### **ВСТУП**

Високомолекулярні сполуки природного походження, так само, як синтетичні аналоги, все частіше використовуються для прискорення процесів освітлення суспензій, підвищення ефективності відокремлення фаз у природоохоронних та технологічних процесах. Метод флокуляції набув широкого поширення для очищення природних вод, стічних вод хімічних, нафтохімічних, целюлозно-паперових виробництв. Процеси переробки та збагачення мінералів, біотехнологічного та фармацевтичного виробництва також використовують природні полімери. Флокуляція високомолекулярних сполук природного походження знаходить застосування для модифікування та вивчення властивостей поверхонь, стабілізації практично важливих суспензій та емульсій [1–2].

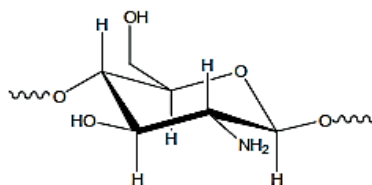
Використання природних та синтетичних високомолекулярних сполук в якості флокулянтів надає можливість поліпшити якість стічних та питних вод: знижується кольоровість, запах, присмак і мікробна забрудненість води. Метод флокуляції є простим та ефективним, дозволяє мінімізувати витрати на технічне обладнання, поліпшити якість води за невеликий проміжок часу, підвищити ефективність

систем фільтрації [3]. Разом з цим, існують особливості, що декілька ускладнюють флокуляційний процес: неможливо підібрати універсальний флокулянт для виділення широкого спектру забруднюючих речовин, виникають труднощі з підтримкою оптимальних параметрів процесу в реальних умовах – температури, рН розчину, концентрації флокулянту. Тому зараз актуальним питанням є пошук нових високоефективних природних флокулянтів, особливо їх композицій, що дозволить розширити спектр їхньої дії в умовах зміни температури та кислотності водного середовища.

Дослідження спрямовані на вивчення флокуляційної здатності композицій природних високомолекулярних сполук та з'ясування внеску процесу асоціації в підвищення ефективності їх дії.

### МАТЕРІАЛИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕНЬ

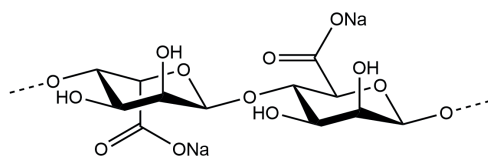
В роботі досліджували композиції природних та синтетичних флокулянтів. Природний флокулянт 2-аміно-2-дезоксид-β-D-глюкан – хітозан (ХТЗ) виробництва компанії HGD Tech. Co. LTD, катіонний поліелектроліт, похідне хітину. Розчиняється у воді, якщо більшість його аміногруп протоновані, при рН < 5 [4]. Структурна формула хітозану:



Структура молекулярних ланцюгів надає розчинам хітозану в органічних кислотах ряд незвичайних властивостей. Невелике збільшення молекулярної маси полімеру викликає нелінійне збільшення в'язкості, велика кількість водневих зв'язків між молекулами хітозану призводить до його нерозчинності у воді. Хітозан набухає і розчиняється в розведених розчинах кислот (лимонної, оцтової), може бути виділений з них без змін. Як флокулянт або сорбент, здатний зв'язувати великий спектр речовин органічної і неорганічної природи, що надає найширші можливості для його застосування. Завдяки утворенню водневих зв'язків, може зв'язувати органічні водорозчинні речовини [4] (бактеріальні токсини і токсини, які утворюються в результаті травлення).

Середньов'язкісну молярну масу визначали віскозиметричним методом, Розчини хітозану готували в ацетатному буфері, альгінату натрію – у дистильованій воді. Молярна маса, розрахована за рівнянням Марка-Хаувінка, склала для хітозану  $6 \cdot 10^4$ , для альгінату натрію –  $17 \cdot 10^4$ .

Використовували також природний флокулянт альгінат натрію (АН) отриманий із водоростей *Laminaria*, *Cystosira Barbara* лужною обробкою. Має спірально-подібний ланцюг з ланок залишків β-D-мануранової та α-L- гулуранової кислот:



Альгінат натрію – аніонний поліелектроліт з високою колоїдно – хімічною активністю, в певних концентраціях має стабілізуючі властивості. Розчиняється у воді повільно (при нагріванні в присутності спирту), утворює високов’язкі розчини. При рН < 5 і рН > 9 відбувається деполімеризація [5].

Флокулюючу здатність природних флокулянтів вивчали з використанням суспензій бентоніту. Як модельну систему використовували каолін Глуховецького родовища, марки П-2, ГОСТ 21285–75. В поверхневому шарі його частинки мають негативний заряд за рахунок силанольних груп. Для флокуляції використовували зразки подрібненої природної бентонітової глини Черкаського родовища бентонітових і палигорськітових глин з мінеральним складом: лужноземельний монтморилоніт – 85%, високодисперсний кварц та кальцит – до 15%.

Велика кількість глинистих мінералів міститься в стічних водах, що утворюються при обробці мінералів, виробництві паперу і зневодненні осадів. Глинисті мінерали часто змиваються з мінеральних руд з використанням значної кількості води, в результаті утворюється значна кількість стабільних суспензій, що містять до 90% твердої фази.

З метою визначення розмірності досліджуваних систем та флокулюючої здатності природних полімерів використовували метод безперервного виміру седиментаційного осідання суспензій [6], за стандартною методикою визначали розмір частинок:

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

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

де  $H$  – висота осідання частинок;  $t$  – час осідання;  $\eta$  – динамічна в’язкість дисперсійного середовища;  $\rho$  та  $\rho_0$  – густина дисперсної фази та дисперсійного середовища відповідно.

За отриманими експериментальними даними будували седиментаційні криві, обробляли графічним способом і отримували дані для побудови інтегральної та диференціальної кривих розподілу часток за розміром.

Кількісною характеристикою флокулюючого ефекту слугував параметр  $D$ , що використовують [7] для визначення ефективності флокуляції:

$$D = \frac{(V - V_0)}{V_0}, \quad (3)$$

де  $V$  і  $V_0$  – швидкості осадження дисперсної фази (визначали при седиментації) у розчині флокулянту та у воді відповідно.

Електрокінетичний ( $\xi$ ) потенціал часток визначали методом мікроелектрофорезу за допомогою приладу Абрамсона. Обчислення величини  $\xi$ -потенціалу проводили за формулою Гельмгольца-Смолуховського:

$$\xi = \eta u_{e\phi} / \epsilon \epsilon_0, \quad (4)$$

де  $\eta$  – динамічна в'язкість дисперсійного середовища (для води і розбавлених водних розчинів при 18°C  $\eta = 1,002 \cdot 10^{-3}$  Па·с);  $\varepsilon$  – діелектрична проникність дисперсійного середовища (для води  $\varepsilon = 81$  при 18°C);  $\varepsilon_0$  – діелектрична проникність вакууму ( $\varepsilon_0 = 8,85 \cdot 10^{-12}$  Ф/м);  $u_{\text{еф}}$  – електрофоретична рухливість, яку розраховували за формулою

$$u_{\text{еф}} = h/\tau H, \quad (5)$$

де  $H = J / \chi S$  – градієнт потенціалу зовнішнього електричного поля;  $J$  – сила струму, А;  $\chi$  – питома електрична провідність досліджуваного розчину;  $S$  – площа перетину камери;  $h$  – шлях часток;  $\tau$  – час.

Поверхневий натяг вимірювали методом Вільгельмі, реологічні дослідження проводили за допомогою віскозиметрії з використанням скляного віскозиметру Уббелодє.

### РЕЗУЛЬТАТИ ЕКСПЕРИМЕНТУ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

Ефективність процесу флокуляції з використанням композицій полімерів залежить не тільки від природи флокулянтів, а також від розміру і густини утворених флокул, інтенсивності і тривалості перемішування, природи та міцності утворених полімерних комплексів. Зазвичай перемішування скорочує час досягнення адсорбційної рівноваги, однак при цьому зменшується кількість адсорбованого флокулянту та руйнується частина утворених агрегатів. В умовах рівноважного співвідношення процесів утворення та руйнування флокул, виконується рівняння [8]:

$$R = Kn^2\theta_c^2(1-\theta_c)^2, \quad (6)$$

де  $K$  – коефіцієнт пропорційності;  $n$  – число часток в одиниці об'єму рідини;  $Q_c$  – поверхня часток, що зайнята адсорбованими молекулами флокулянта;  $(1-Q_c)$  – вільна поверхня.

Зі збільшенням зайнятої поверхні розмір стійких флокул зростає, при визначених оптимальних дозах флокулянту досягає свого максимального значення. Це призводить до утворення окремих агрегатів, що здатні до швидкого осадження. Однак, використання рівняння (6) ускладнюється, якщо процес флокуляції складається з декількох додаткових стадій, включаючи процес асоціації високомолекулярних сполук одночасно з адсорбцією часток. При дуже малих або зavelиких дозах полімеру може спостерігатися не флокуляція, а навпаки, стабілізація дисперсної системи. Так, при надмірній кількості флокулянту альгінату натрію в воді утворюється сітка асоційованих макромолекул, що перешкоджає зближенню і агрегації частинок суспензії. Тому при використанні полімерних комплексів з альгінатом натрію, як показав експеримент, доцільно використовували його невеликі кількості – до 5 мг/л.

На процес флокуляції впливає розмір макромолекул та асоціатів, що утворюються у водному розчині. Якщо в основі процесу асоціації лежить електростатична взаємодія, за рахунок гідрофобізації поверхні утворюються більш міцні структури [10]. Зі збільшенням розміру полімерних комплексів зростає кількість сегментів, здатних до адсорбції. Це призводить до утворення більших агрегатів за рахунок максимально можливого захоплення дисперсної фази суспензій.

З метою порівняння було проведено освітлення суспензій каоліну та бентоніту без додавання флокулянтів. Освітлення відбувається тривалий час, ступінь освітлення невисока. Додавання композицій флокулянтів значно прискорює час освітлення суспензій бентоніту та підвищує його ступінь. Для освітлення суспензій достатньо було 25–30 с в умовах нашого експерименту. Для систем, що містять композиції АН та ХТЗ спостерігається найкращий флокулюючий ефект, параметр D склав 14–16. Це можна пояснити тим, що утворені асоціати мають більші за середньоквадратичним розміром макромолекулярні клубки. Це сприяє захвату часток дисперсної фази суспензій.

Таблиця 1

Освітлення суспензій каоліну та бентоніту

Table 1

Lighting of kaolin and bentonite suspensions

ХТЗ-каолін									
$C_{\text{фл}}$ , мг/л	0	0,5	1	3	5	10	20	30	50
Макс. час освітлення, t, сек	700	130	130	190	240	300	380	10	10
АН-каолін									
$C_{\text{фл}}$ , мг/л	0	0,5	1	3	5	10	20	30	50
Макс. час освітлення, t, сек	700	120	100	160	200	350	420	600	900
ХТЗ-бентоніт									
$C_{\text{фл}}$ , мг/л	0	0,5	1	3	5	10	20	30	50
Макс. час освітлення, t, сек	400	80	85	210	215	60	60	20	0
АН-бентоніт									
$C_{\text{фл}}$ , мг/л	0	0,5	1	3	5	10	20	30	50
Макс. час освітлення, t, сек	400	60	60	65	60	200	340	500	900
АН-ХТЗ-бентоніт									
Співвід. 1:1 mАН: mХТЗ	0	0,1	0,5	0,8	1,0	2,0	3,0	5,0	10,0
Макс. час освітлення, t, сек	400	50	30	25	25	10	0	0	0

За результатами седиментаційного аналізу були розраховані середні та найбільш вірогідні радіуси часток, що утворені в системах з використанням флокулянтів хітозану та альгінату натрію. Дослідження підтвердили, що в процесі флокуляції композиціями полімерів утворюються більш об'ємні флокули. Так, найбільш вірогідний радіус частинок збільшується при додаванні хітозану та альгінату натрію в суспензії бентоніту до  $(1,8-2,2) \cdot 10^{-5}$  м, а при використанні їх композицій, за рахунок утворення полімерних комплексів, збільшується практично на порядок  $(1,0-2,5) \cdot 10^{-4}$  м. Раніше дослідження з використанням ПАР-полімерних комплексів [9] показали, що їх утворення аналогічно призводить до збільшення найбільш вірогідного радіусу часток, але в меншому ступеню, до  $(2-2,5) \cdot 10^{-5}$  м

За результатами седиментаційних досліджень було визначено максимальний час освітлення суспензій з додаванням різної кількості флокулянтів та їх композицій. Досліджувані суспензії бентоніту седиментують протягом години та більш. Композиції флокулянтів суттєво знижують час освітлення суспензій, завдяки утворенню комплексам збільшується діапазон ефективних значень рН.

Порівняння властивостей окремих природних флокулянтів та їх композицій показує, що останні діють ефективніше. Ступінь освітлення суспензій, що визначали оптичним методом як обернену величину пропускання Т, має незначну залежить від концентрації.

Таблиця 2

Ефективність освітлення суспензій каоліну та бентоніту

Table 2

Lighting efficiency of kaolin and bentonite suspensions

Досл. система	α, %		
	0,5 мг/л	1 мг/л	5 мг/л
ХТЗ-бентоніт	90,0	87,7	97,5
АН-бентоніт	86,3	90,0	94,8
ХТЗ-каолін	96,0	97,0	96,8
АН-каолін	74,4	67,9	62,9
ХТЗ-АН-каолін	95,0	98,0	99,2
ХТЗ-АН-бентоніт	98,8	97,5	80,0

При невеликих концентраціях природні флокулянти позитивно впливають на освітлення суспензій. Для пояснення механізму процесу флокуляції були досліджені електрокінетичні властивості систем.

Експериментально було показано, що при рН близьких до нейтрального середовища частки бентоніту мають невеликий негативний заряд  $-22$  мВ, а каоліну  $-35$  мВ. В нейтральній області при невеликих концентраціях хітозану відбувається перезарядження поверхні бентоніту, в області значень рН 6–10 спостерігається невеликий позитивний заряд часток до 35 мВ. В системах бентоніт-хітозан

дестабілізація суспензій відбувається за нейтралізаційним механізмом. В системах бентоніт-альгінат натрію спостерігається перехід в область від'ємних значень до  $-30$  мВ. У випадку альгінату натрію заряд часток негативний (до  $-30$  мВ) у всьому інтервалі рН. Тому механізм взаємодії часток бентоніту та флокулянту обумовлений в більшому ступеню гідрофобними взаємодіями між поверхнею бентоніту та гідрофобними ділянками полімерних сегментів макромолекул. Також це спостерігається в системах ХТЗ-АН-бентоніт. Спочатку відбувається утворення полімерних комплексів за рахунок електростатичної взаємодії протилежно заряджених поліелектролітів. Флокуляція відбувається згідно механізму утворення «містків» через адсорбовані комплекси полімерів, тобто відбувається зміна механізму процесу. Оптимальною областю дестабілізації суспензій досліджуваними флокулянтами є область значень рН від 5 до 8.

В результаті проведених досліджень встановлено, що ефективність процесу флокуляції суспензій визначається природою, концентрацією високомолекулярних сполук, величиною заряду частинок. Експериментально встановлено, що в ефективному інтервалі масових співвідношень флокулянтів відбувається їх асоціація, що сприяє утворенню стійких та міцних флокул, ступінь освітлення суспензій бентоніту досягає 99%. Оптимальною областю дестабілізації суспензій є область значень рН 5–8. На підставі проведених досліджень встановлено, що природні флокулянти хітозан та альгінат натрію доцільно використовувати у вигляді композицій, завдяки високій флокулюючій дії, екологічності та доступності.

#### СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. *Stechemesser H., Dobias B.* Coagulation and flocculation. Surfactant science series. CRC Press, 2005.– 882 p. <https://doi.org/10.1201/9781420027686>
2. *Dao V.H., Cameron N.R., Saito K.* Synthesis, properties and performance of organic polymers employed in flocculation applications. // *Polym. Chem.*– 2016. – Vol. 7, N1. – P. 11–25. <http://dx.doi.org/10.1039/C5PY01572C>
3. *Jiang J.Q.* The role of coagulation in water treatment. // *Curr. Opin. Chem.*– 2015. – Vol. 8. – P. 36–44. <https://doi.org/10.1016/j.coche.2015.01.008>
4. *Ran Yang, Haijiang Li, Mu Huang, Hu Yang, Aimin Li* A review on chitosan-based flocculants and their applications in water treatment // *Water Res.*– 2016. – Vol. 95. – P. 59–89. <http://dx.doi.org/10.1016/j.watres.2016.02.068>
5. *Sodium Alginate-Based Nanomaterials for Wastewater Treatment.* Ed. by *Ahmad A., Ahmad I., Tabassum S., Kamal T., Asiri A.M.* Series Micro and Nano Technologies. Elsevier.– 2023.– 338 p.
6. *Ковальчук В. А.* Очистка стічних вод. Рівне: ВАТ «Рівненська друкарня».– 2002.– 622 с.
7. *Шкоп А. О.* Закономірності процесів розділення шламових вод з полідисперсною твердою фазою в осаджувальних центрифугах. Дис. ... канд. техн. наук: 05.17.08. – Суми.– 2017.– 136 с.
8. *Мешкова-Клименко Н. А., Косогіна І. В., Толстопалова Н. М.* Технологія та обладнання одержання питної та технічної води. Конспект лекцій. КПІ ім. Ігоря Сікорського. Київ: КПІ ім. Ігоря Сікорського.– 2018.– 141 с
9. *Тимчук А. Ф., Квасюк Е. А.* Вклад сорбції в ефективність процесу флокуляції суспензій композиціями ПАВ-природний полімер // *Вісник ОНУ. Хімія.*– 2019. – Т. 24, № 1(69). – С. 80–92. [https://doi.org/10.18524/2304-0947.2019.1\(69\).158422](https://doi.org/10.18524/2304-0947.2019.1(69).158422)
10. *Тимчук А. Ф.* Complexes of natural polymers as flocculants. // *Proceeding of Ukrainian conference with international participation "Chemistry, physics and technology of surface"*. – Kyiv.– 2020. – P. 186.

Стаття надійшла до редакції 18.05.2023



**A. F. Tymchuk, O. O. Streltsova, A. D. Purich**

I. I. Mechnikov Odesa National University, Dvoryanskaya str, 2, Odesa, Ukraine, 65082,

E-mail: Tymchuk@onu.edu.ua

## CONTRIBUTION OF THE ASSOCIATION OF NATURAL HIGH-MOLECULAR COMPOUNDS IN IMPROVING THE EFFICIENCY OF FLOCCULATION PROCESSES

Natural flocculants as chitosan and sodium alginate has a complex of environmental and physico-chemical properties: biodegradability, playback of the raw material base, reaction and complexing ability. Researches had shown that natural polymers can be used for flocculation of suspensions. Association has a specific role in the flocculation process.

Association determined by the nature and charge density of the flocculants. It is necessary to understand the mechanism of processes in these systems in order to select an effective flocculants. The mechanism of action of compositions natural flocculants is different from synthetic. The state of biopolymers depends on the pH of the solution. The aim of our researches was to study the flocculation ability of the compositions natural flocculants.

It was studied sedimentation stability of suspensions containing macromolecular substances (flocculants) of different nature. We used an aqueous suspension of kaolin and bentonite. Kaolin and bentonite were dried to constant weight. The concentration of the dispersed phase in suspensions was 1–3%. 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 are more effective of individual flocculants. The degree of separation suspensions reaches 90–98%. The findings suggest that the studied 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:** high-molecular compounds, chitosan, sodium alginate, flocculation, association.

## REFERENCES

1. Stechemesser H., Dobias B. *Coagulation and flocculation*. Surfactant science series. CRC Press. 2005. 882 p. <https://doi.org/10.1201/9781420027686>
2. Dao V.H., Cameron N.R., Saito K. *Synthesis, properties and performance of organic polymers employed in flocculation applications*. Polym. Chem. 2016, vol. 7, no 1. pp. 11–25. <http://dx.doi.org/10.1039/C5PY01572C>
3. Jiang, J.Q. *The role of coagulation in water treatment*. Curr. Opin. Chem. Eng., vol. 8, pp. 36–44. <https://doi.org/10.1016/j.coche.2015.01.008>
4. Ran Yang, Haijiang Li, Mu Huang, Hu Yang, Aimin Li *A review on chitosan-based flocculants and their applications in water treatment*/ Water Research. 2016. vol. 95, pp. 59–89. <http://dx.doi.org/10.1016/j.watres.2016.02.068>
5. *Sodium Alginate-Based Nanomaterials for Wastewater Treatment*. Edited by Ahmad A., Ahmad I., Tabassum S., Kamal T., Asiri A. M., Series Micro and Nano Technologies. Elsevier. 2023, 338 p.
6. Kovalchuk V.A. *Ochystka stichnykh vod*. Rivne: VAT «Rivnenska drukarnia». 2002, 622 p. (in Ukrainian).
7. Shkop A.O. *Zakonomirnosti protsesiv rozdilennia shlamovykh vod z polidispersnoiu tverdoiu fazoiu v osadzhuvalnykh tsentryfuhakh*. Dys. ... kand. tekhn. nauk: 05.17.08. Sumy. 2017, 136 p. (in Ukrainian).
8. *Tekhnolohiia ta obladnannia oderzhannia pytnoi ta tekhnichnoi vody*. Konspekt lektsii [Elektronnyi resurs]. KPI im. Ihorii Sikorskoho. ukklad.: Mieshkova-Klymenko N.A., Kosohina I.V., Tolstopalova N.M. Kyiv, KPI im. Ihorii Sikorskoho. 2018, 141 p. (in Ukrainian)
9. Tymchuk A.F., Kvasiuk K.A. *Vnesok sorbitsii v efektyvnist protsesu flokulatsii suspenzii kompozytsiinykh PAR-pryrodniy polimer*. Visn. Odes. nac. univ., Him., vol. 24, no 1(69), pp. 80–91. [https://doi.org/10.18524/2304-0947.2019.1\(69\).158422](https://doi.org/10.18524/2304-0947.2019.1(69).158422) (in Ukrainian)
10. Tymchuk A.F. *Complexes of natural polymers as flocculants*. Proceeding of Ukrainian conference with international participation "Chemistry, physics and technology of surface". Kyiv, 2020, 210 p. pp. 186.