

УДК 541.64:538.27

## СИНТЕЗ И ФЛОКУЛИРУЮЩИЕ СВОЙСТВА МАГНИТОУПРАВЛЯЕМЫХ НАНОКОМПЗИТОВ

© 2024 г. В. Е. Проскурина<sup>а,\*</sup>, Ю. Г. Галяметдинов<sup>а</sup>

<sup>а</sup>Казанский национальный исследовательский технологический университет  
420015 Казань, ул. Карла Маркса, 68

\*e-mail: v\_proskurina@mail.ru

Поступила в редакцию 11.03.2024 г.

После доработки 10.04.2024 г.

Принята в печать 21.05.2024 г.

Синтезированы магнитные флокулянты на основе наночастиц магнетита  $Fe_3O_4$  и природных полисахаридов (цитрусовый пектин и хитозан). Характеристические свойства их индивидуальных частиц составлены с помощью методов динамического светорассеяния и ИК-спектроскопии. Эффективность флокуляции с участием магнитных наноконпозитов на суспензии бентонитовой глины оценена количественно по величине флокулирующего эффекта. Проанализировано влияние рН среды при минимальной и максимальной концентрации магнитных флокулянтов на седиментацию суспензии бентонитовой глины. Методом вторичной флокуляции, основанным на поэтапном анализе процесса флокуляции сначала в режиме стесненного, а после свободного оседания, определены адсорбционные параметры магнитных флокулянтов. Разноименный знак заряда частиц бентонитовой глины и макромолекул хитозана в составе магнитного флокулянта свидетельствует о преимущественно нейтрализационном механизме флокуляции. При седиментации бентонитовой глины с участием цитрусового пектина установлен мостичный механизм флокуляции. Показано, что высокоэффективный многофункциональный магнитный флокулянт является селективным для разделения фаз в дисперсных системах.

DOI: 10.31857/S2308114724010129, EDN: MFOVVZ

### ВВЕДЕНИЕ

Возрастающий уровень промышленного производства привел к значительному увеличению стоков, содержащих большое количество дисперсных примесей, органические и неорганические частицы, а также различные ионы металлов. Разделение и удаление этих частиц считается сложным процессом из-за их высокой дисперсности и наличия одноименных поверхностных зарядов, которые отталкивают частицы друг от друга [1–4].

Флокуляция является одним из наиболее удобных, экономичных и эффективных методов очистки воды, широко применяемым в качестве основного способа при обычной водоочистке. Учитывая, что взвешенные в воде частицы имеют, как правило, отрицательный поверхностный заряд, то флокулянтами при обработке воды с высокой мутностью преимущественно выступают катионные полимеры. Добавление флокулянта способствует образованию крупных твердых агрегатов, флокул, которые легко удаляются из

сточных вод и при этом служат высокоэффективными реагентами из-за низкого требования к их дозировке и простоты процесса обработки [5–8].

В продолжение систематических исследований в области флокуляции наряду с синтетическими сополимерами акриламида [9] представляло интерес оценить флокулирующее поведение природных полисахаридов, характеризующихся широкой доступностью, низкой ценой, нетоксичностью и способностью к биологическому разложению. Среди природных полимеров наибольшее распространение получили хитозан и цитрусовый пектин [10–12]. Катионный полиэлектролит хитозан является биологически разлагаемым нетоксичным полимером, который получают из хитина панцирей речных и морских ракообразных. Полиэлектролитная природа хитозана, обусловленная наличием протонированных аминогрупп, обеспечивает его способность к комплексообразованию. Цитрусовый пектин представляет собой гетерогенный полисахарид, формирующийся в клеточных стенках и

межклеточных слоях растений [13, 14]. Широкий набор функционально активных групп данных полисахаридов позволяет связывать различные органические соединения и металлы, а также получать на их основе стабильные частицы с воспроизводимыми характеристиками, регулируемым составом и размером менее 100 нм [15].

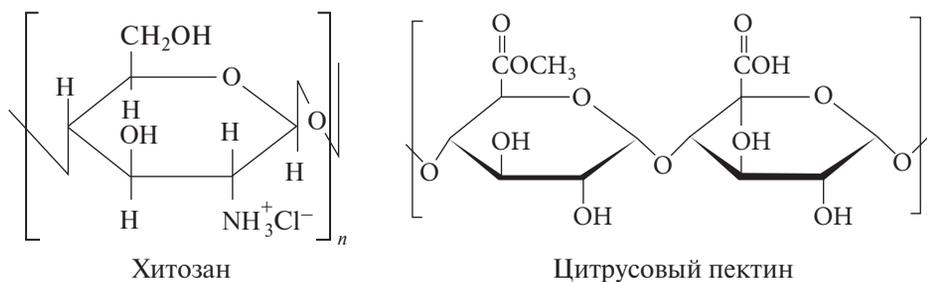
В последнее время повышенное внимание уделяется разработке и применению методов магнитного разделения, в которых фигурируют магнитные флокулянты, содержащие наночастицы магнетита ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ). Наряду с использованием в биомедицине [16], наночастицы магнетита можно задействовать в качестве адсорбентов для удаления ионов тяжелых металлов и органических загрязнителей из сточных вод, а также катализаторов в ряде производств органического синтеза. Согласно литературным данным [17, 18], намагниченность для оксидов железа при комнатной температуре составляет 92 эму/г. Магнитные материалы выступают в качестве флокулянтов, представляющих собой экологически устойчивую альтернативу традиционным процессам флокуляции, обеспечивая средства для извлечения полимерных добавок. Ключевой новизной магнитных наноконструкций можно назвать то, что наночастицы и флокулянт, входящие в их состав, являются многоразовыми, позволяя избежать химического изменения воды. Технология магнитной

флокуляции, применяемая в области очистки воды и различных видов сточных вод, имеет ряд весомых преимуществ: простота и экономичность, быстрое осаждение и разделение, низкое содержание воды и является конкурентоспособным методом очистки [19, 20].

Цель настоящего исследования – получение новых высокоэффективных магнитных флокулянтов на основе наночастиц магнетита и природных полисахаридов, а также количественное изучение влияния концентрации представленных образцов на флокулирующие свойства при варьировании pH среды в отношении реальной дисперсной системы – суспензии бентонитовой глины при наложении внешнего магнитного поля.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве флокулирующих агентов выбрали природные полисахариды: хитозан с  $M = 3.8 \times 10^4$  и степенью деацетилирования 80% (Закрытое акционерное общество “Биопрогресс”, Россия); цитрусовый пектин с  $M = 2.3 \times 10^4$  и концентрацией ионогенных звеньев 10 мол. % ( $\geq 74\%$ ; “Sigma-Aldrich”). Растворение хитозана проводили в 0.05 моль/л растворе HCl (квалификация х.ч.; Общество с ограниченной ответственностью “Компонент-реактив”, Россия):



Для синтеза магнетитов в работе применяли следующие реагенты:  $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (99%) и  $\text{FeCl}_3$  (97%) фирмы “Sigma-Aldrich”; 25 мас. %  $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (квалификация ч.д.а.; Акционерное общество “Сибреактив”, Россия) с последующим разбавлением его дистиллированной водой до концентрации 15 мас. %. Чистоту воды контролировали по величине удельной электропроводности 4.2 мк См/см.

В ряде публикаций [21–23] описаны разнообразные модифицированные варианты метода Рене Массара, которые отличаются типом используемых солей железа и гидроксидов,

концентрацией солей, температурой и продолжительностью нагревания. Наиболее важными параметрами, влияющими на форму, размер и состав частиц, являются молярное соотношение  $\text{Fe(II)} : \text{Fe(III)}$ , природа осадителя, температура и продолжительность нагревания. В работе [24] показано, что, изменяя концентрацию хлоридов в реакционной смеси (от 0.0125 до 1.0 моль/л) и задействуя короткое время гидролиза (2–10 мин) после добавления основания, можно получать сфероидальные наночастицы магнетита.

В настоящей работе для синтеза магнитных наночастиц выбрали метод химического

соосаждения, как наиболее простой и эффективный. Методом соосаждения солей  $\text{FeCl}_2$  и  $\text{FeCl}_3$  в присутствии  $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  при мольном соотношении  $\text{Fe}^{3+} : \text{Fe}^{2+} = 2 : 1$  при  $80^\circ\text{C}$  и постоянном перемешивании в атмосфере  $\text{N}_2$  в течение 30 мин получили образец магнетита  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  по методике Рене Массарта [21]. С помощью 15 мас. % раствора аммиака рН смеси доводили до 9.3–9.5. Наночастицы  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  осаждали постоянным неодимовым магнитом, верхнюю жидкость декантировали. После выделения наночастицы промывали 4 раза водой и распределяли в 100 мл воды для дальнейшего применения.

По методике синтеза [21] известно, что магнетит является структурной смесью  $\text{FeO}$  и  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , которую можно представить общей формулой  $n\text{FeO} \cdot m\text{Fe}_2\text{O}_3$ . При  $n = m$  магнетит характеризуется наибольшей магнитной восприимчивостью. Образцы магнетита  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  имеют состав: 31%  $\text{FeO}$  – вюстит и 69%  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  – маггемита. С помощью метода динамического светорассеяния далее определяли размеры синтезированных наночастиц магнетита  $d = 841$  нм. Учитывая, что для систем, содержащих магнитные частицы, только с размерами 50–100 нм зафиксирована достаточно высокая их седиментационная устойчивость с сохранением высокой площади поверхности, то частицы магнетита подвергали обработке в течение 20 мин на ультразвуковом диспергаторе “УЗДН–2Т” (ООО “У-РосПрибор”) при рабочей частоте 40 кГц, получив размер частиц  $d = 50.8$  нм. После этого в водный раствор полисахарида добавляли заданную массу наночастиц  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  и перемешивали в течение 6 ч. Образцы магнитного флокулянта отделяли при помощи постоянного магнита и промывали деионизированной водой. Синтезированные образцы магнитного флокулянта сушили в вакуумной печи при  $105^\circ\text{C}$  в течение 24 ч. Затем для приготовления вводимой добавки магнитного флокулянта в суспензию бентонитовой глины примешивали различные дозы магнетита и полимера в оптимальных соотношениях и проводили оценку их флокулирующего действия в зависимости от введенной концентрации образцов.

При концентрации  $10 \text{ г/дм}^3$  частицы магнетита до ультразвуковой обработки были отрицательно заряжены  $\zeta = -19.2$  мВ, а после ультразвуковой обработки дзета-потенциал снизился до величины  $\zeta = -40.6$  мВ, что свидетельствует о высокой агрегативной устойчивости частиц  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . Однако  $\zeta$ -потенциал для водных растворов хитозана ( $C = 0.1 \text{ г/дм}^3$ ) был положительным ( $\zeta = +30$  мВ) и после смешивания хитозана с  $\text{Fe}_3\text{O}_4$   $\zeta$ -потенциал магнитного флокулянта хитозана возрастал до величины  $\zeta = +3.0$  мВ. В присутствии водного раствора цитрусового пектина ( $\zeta = -17.9$  мВ)  $\zeta$ -потенциал его магнитного флокулянта принимал

отрицательные значения ( $\zeta = -21.2$  мВ). Отметим, что присутствие раствора полисахарида улучшает не только стабильность синтезируемых наночастиц, но и повышает поверхностные свойства наночастиц, способствуя их биосовместимости.

Оценку флокулирующих параметров изучаемых реагентов проводили на реальной дисперсной системе – суспензии бентонитовой глины со средним размером частиц  $R_{cp} = 0.55 \times 10^{-6}$  м и электрокинетическим потенциалом  $\zeta = -33.5$  мВ. По данным гранулометрического анализа для суспензии бентонитовой глины характерна небольшая полидисперсность по размерам ( $R_{min} = 0.47 \times 10^{-6}$  м и  $R_{max} = 0.86 \times 10^{-6}$  м). Процесс седиментации в режиме стесненного оседания при условии постоянства концентрации дисперсной фазы  $C_{д.ф} = 8\%$  осуществляли в мерных цилиндрах объемом  $2000 \text{ см}^3$  по изменению положения границы раздела между осветленной и неосветленной частями мерного цилиндра во времени, и затем количественно оценивали по величине степени осветления  $Q$ . Полисахариды, магнитные флокулянты в виде 0.1% водных растворов вводили непосредственно перед стадией перемешивания суспензии, выполненной десятикратным медленным опрокидыванием.

Для создания магнитного поля использовали неодимовые магниты: N38 (12.5 кГс) диаметром 60 мм и толщиной 30 мм. Неодимовые магниты устанавливали на середине высоты измерительного цилиндра при удалении магнитов от измерительного цилиндра в горизонтальной плоскости на расстояние 1 и 4 см. С помощью датчика Холла измеряли величины магнитного поля: 20.8 и 8.0 мТл при  $L = 1$  и 4 см соответственно.

Для количественной оценки флокулирующих показателей рассчитывали интегральные флокулирующие эффекты  $D$  по формуле [25]

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

где  $\bar{u}_i$ ,  $\bar{u}_0$  – средние показатели скорости седиментации суспензии бентонитовой глины в присутствии полисахаридов и магнитных флокулянтов (концентрация  $C$ ) и в их отсутствие соответственно.

Размер и  $\zeta$ -потенциал частиц бентонитовой глины, магнетита и магнитного флокулянта определяли методом динамического светорассеяния на анализаторе размера частиц и дзета-потенциала серии “Zetasizer Nano ZS” (“Malvern Instruments Ltd”, Великобритания) с применением технологии “M3-PALS”. Анализатор был оснащен лазером He-Ne с мощностью 4 мВт и длиной волны 633 нм. Угол светорассеяния составлял  $173^\circ$ . Графическую интерпретацию

результатов измерения получали с помощью программного обеспечения “DTS Application Software” компании “Malvern Instruments”. Перед выполнением измерений образцы магнетита фильтровали через фильтры “Millipore” с мембраной “Dugapore PVDF” и диаметром пор 0.45 мкм. Ошибки измерений размера и  $\zeta$ -потенциала частиц составили  $\pm 2\%$  и  $\pm 0.12$  (мкм см) / (В с<sup>-1</sup>) соответственно.

ИК-спектры снимали на ИК-фурье-спектрометре “ALPHA-T S/N 102706” (“Bruker”) в спектральном диапазоне 400–4000 см<sup>-1</sup> с разрешением 4 см<sup>-1</sup> в таблетках с KBr.

Адсорбцию магнитных флокулянтов на частицах бентонитовой глины оценивали по данным вторичной флокуляции. После завершения процесса флокуляции в режиме стесненного оседания для магнитных флокулянтов хитозана и цитрусового пектина при анализируемых значениях концентрации  $C_0$  из каждого цилиндра отбирали пробы маточного раствора объемом 250 см<sup>3</sup>. Затем в мерном цилиндре на 1000 см<sup>3</sup> готовили суспензию бентонитовой глины с  $C_{д.ф} = 0.8\%$  и с помощью автоматического седиментометра СВ-1 изучали седиментацию системы без введения полимерных добавок. Далее из верхней части надосадочной жидкости после ее отстаивания отбирали 250 см<sup>3</sup> дисперсионной среды, и затем, вместо нее в рабочий цилиндр добавляли 250 см<sup>3</sup> предварительно отобранных маточных растворов из цилиндров с  $C_0$  после проведения в них флокуляции в режиме стесненного оседания и изучали процесс осаждения уже в другом режиме флокуляции – в режиме свободного (нестесненного) оседания. Для получения градуировочных кривых в режиме свободного оседания суспензии бентонитовой глины при  $C_{д.ф} = 0.8\%$  магнитные флокулянты хитозана и цитрусового пектина в виде 0.1% водных растворов вводили в надосадочный объем жидкости непосредственно перед стадией перемешивания суспензии. По градуировочным кривым  $D = f(C)$  определяли концентрацию магнитного флокулянта в надосадочной жидкости  $C_x$ . Степень адсорбции  $\omega$  рассчитывали по соотношению

$$\omega = \frac{(c_0 - c_x)}{c_0} = 1 - \frac{c_x}{c_0}. \quad (2)$$

Доли свободных (неадсорбированных) на частицах дисперсионной фазы) макромолекул флокулянтов  $(1 - \omega)$  находили по формуле

$$1 - \omega = \frac{c_x}{c_0}. \quad (3)$$

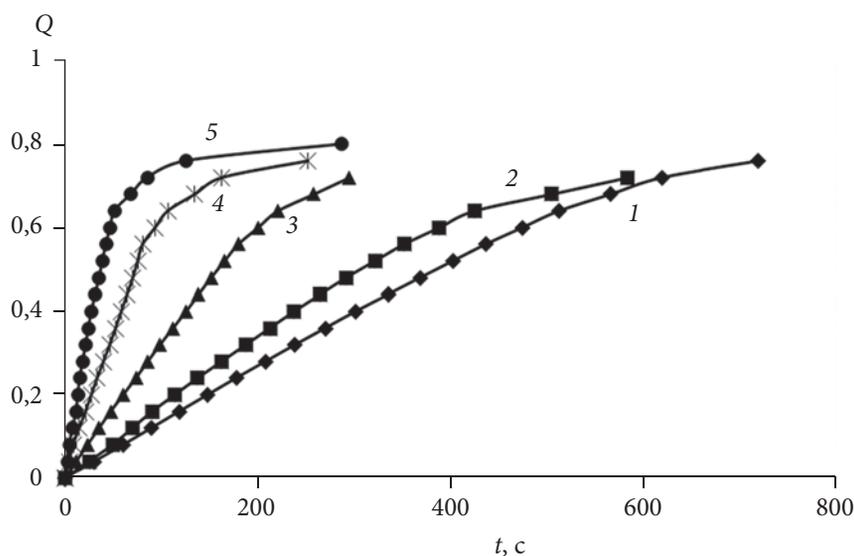
Использованная методика контроля за процессом флокуляции суспензии бентонитовой глины позволила осуществить переход к коэффициентам адсорбции ( $\kappa$ ) полисахаридов:

$$\kappa = \frac{a}{S} = \frac{(c_0 - c_x)\rho\bar{R}}{3C_{д.ф}}, \quad (4)$$

где  $a$  – масса адсорбированного полисахарида на поверхности частиц дисперсионной фазы, г;  $S$  – суммарная поверхность адсорбента, см<sup>2</sup>;  $\rho$  – плотность частиц дисперсионной фазы ( $\rho = 2.63$  г/см<sup>3</sup>). При расчетах параметра  $\kappa$  частицы дисперсионной фазы считали сферическими со средним радиусом  $R_{ср} = 0.55 \times 10^{-4}$  см;  $C_{д.ф} = 8\%$ .

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Формирование магнитного флокулянта подтверждали методом ИК-фурье-спектроскопии. С этой целью были получены ИК-спектры магнетита, хитозана, цитрусового пектина и магнитного флокулянта на их основе. Для хитозана отмечается наличие полос поглощения в интервале, характерном для амидных групп (1650–1300 см<sup>-1</sup>). Присутствие полос поглощения 1521 и 1318 см<sup>-1</sup> подтверждает высокую степень деацетилирования исходного образца хитозана и его катионную форму, обусловленную присутствием групп  $\text{NH}_3^+$ . Характерный пик для магнетитов составляет  $\sim 564$  см<sup>-1</sup> (вибрация Fe–O), что объясняется присутствием Fe–O в  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . В ИК-спектре образца цитрусового пектина присутствуют следующие характеристические полосы поглощения: 3600–3200 см<sup>-1</sup> с максимумом при 3423 см<sup>-1</sup> – валентные колебания группы O–H; полоса с максимумом при 2936 см<sup>-1</sup> – валентные колебания связей C–H; 1746 см<sup>-1</sup> – валентные колебания карбонильной группы >C=O, связанной с метоксильными группами; 1620 и 1442 см<sup>-1</sup> – асимметричные и симметричные валентные колебания ионизированной карбоксильной группы  $\text{COO}^-$ ; в интервале 1000–1200 см<sup>-1</sup> располагается интенсивная полоса с максимумами при 1102, 1050 и 1016 см<sup>-1</sup>. Первая полоса отвечает асимметричным валентным колебаниям простой эфирной группы –C–O–C–, две другие – валентным колебаниям (C–C, C–O) пиранозных колец. Согласно результатам ИК-спектроскопии новых связей между полисахаридами и магнетитом не обнаружено, а следовательно, химического взаимодействия макромолекул адсорбата с анионами магнетита не наблюдается. Поэтому можно свидетельствовать лишь о физической адсорбции полисахаридов на поверхности магнетита. Ввиду того что магнетит является структурной смесью оксидов железа (II) и (III), то ионы  $\text{Fe}^{2+}$  и



**Рис. 1.** Кривые седиментации суспензии бентонитовой глины с участием образца магнитного флокулянта хитозана при  $C \times 10^4 = 0$  (1), 4 (2), 12 (3), 28 (4) и 60% (5) при pH 9.

$Fe^{3+}$  на поверхности образца магнетита  $Fe_3O_4$  получают возможность активно взаимодействовать с группами  $COO^-$  цитрусового пектина, предположительно, за счет реакции лигандного обмена. Несмотря на то что поверхностные группы  $Fe_3O_4$  заряжены отрицательно, адсорбируется достаточно большое количество анионного образца, что обеспечивает стабилизацию дисперсной системы за счет действия стерического и электростатического механизмов.

На следующем этапе исследования была оценена флокулирующая способность синтезированных магнитных флокулянтов на основе магнетита и природных полисахаридов в режиме стесненного оседания на реальной дисперсной системе – суспензии бентонитовой глины под действием внешнего магнитного поля. На рис. 1 в качестве примера показаны кривые седиментации суспензии, иллюстрирующие характер влияния концентрации образца магнитного флокулянта хитозана на седиментационную устойчивость суспензии бентонитовой глины при  $L = 1$  см.

Сопоставительный анализ кривых свидетельствует об ускорении процесса флокуляции с ростом концентрации образца магнитного флокулянта хитозана. Аналогичные кривые были получены для суспензии бентонитовой глины с участием образца магнитного флокулянта цитрусового пектина. Адсорбция магнитного флокулянта цитрусового пектина на частицах бентонитовой глины реализуется за счет мостичного механизма флокуляции, при котором адсорбированные макромолекулы магнитного флокулянта, закрепляясь на поверхности небольшим числом контактов, слабо деформируются и могут содержать достаточно длинные петли и хвосты. Стоит отметить, что измерения намагниченности синтезированных магнитных флокулянтов не проводились, ввиду того что в ряде публикаций [26–28] уже представлены данные по намагниченности.

При рассмотрении процессов флокуляции важно учитывать, что даже для минимальных значений  $C = 4 \times 10^{-3}$  кг/м<sup>3</sup> количество макромолекул  $N_m$ , приходящихся на одну частицу дисперсной фазы  $N_q$ , составляет несколько сотен

**Таблица 1.** Соотношение количества макромолекул полисахаридов и частиц бентонитовой глины при минимальной и максимальной концентрации полимерной добавки при pH 9

Полимерная добавка	$C \times 10^3$ , кг/м <sup>3</sup>	$N_m \times 10^{-15}$	$(N_m / N_q) \times 10^{-5}$	$N_q \times 10^{-10}$
Цитрусовый пектин	4	5.24	$31.2 \times 10^3$	16.5
	60	162.4	$9.84 \times 10^5$	16.5
Хитозан	4	1.45	$8.8 \times 10^3$	16.5
	60	44.9	$2.72 \times 10^5$	16.5

Примечание.  $N_q$  – количество частиц дисперсной фазы в суспензии бентонитовой глины;  $N_m$  – количество макромолекул полисахаридов, приходящихся на количество частиц бентонитовой глины в объеме суспензии.

**Таблица 2.** Обобщенные данные по флокулирующим и адсорбционным параметрам для суспензии бентонитовой глины с участием магнитных флокулянтов МФК и МФА при pH 9

Магнитный флокулянт	$C_0 \times 10^4$ , %	$D_{8\%}$	$D_x$	$C_x \times 10^4$ , %	$\omega$	$1-\omega$	$\kappa \times 10^8$ , г/см <sup>2</sup>
Цитрусовый пектин	4	4.0	0.446	0.533	0.866	0.134	2.08
	12	5.88	2.31	0.8	0.933	0.067	6.75
	28	4.0	1.99	0.2	0.992	0.08	16.7
	60	2.79	2.54	0.96	0.984	0.016	35.5
Хитозан	4	0.244	0.732	0.133	0.967	0.033	2.33
	12	1.36	1.79	0.225	0.981	0.019	7.09
	28	4.08	17.8	1.45	0.948	0.052	16.0
	60	9.92	32.0	1.65	0.973	0.027	35.2

или тысяч, и с увеличением концентрации флокулянтов происходит пропорциональный рост их числа (табл. 1). Расчеты проведены для концентрации частиц дисперсной фазы 0.8%.

В табл. 2 приведены обобщенные количественные данные по оценке флокулирующих и адсорбционных параметров для магнитных флокулянтов хитозана и цитрусового пектина на частицах бентонитовой глины при наложении внешнего магнитного поля. Проявляется комбинированное действие компонентов, составляющих магнитный флокулянт. Эффективность магнитных флокулянтов оценивается по величине флокулирующего эффекта  $D$ . При условии  $u_i > u_0$ ,  $D > 0$ , добавка магнитного флокулянта ускоряет процесс седиментации, проявляя свойства флокулянта, а если  $u_i < u_0$ ,  $D < 0$ , то в этом случае добавка магнитного флокулянта выступает в качестве стабилизатора частиц дисперсной фазы. Поскольку значения параметра  $D > 0$ , то анализируемые магнитные флокулянты являются эффективными добавками. Выявлено, что для магнитного образца магнитного флокулянта хитозана флокулирующий эффект  $D$  выше, чем для магнитного флокулянта цитрусового пектина. Разноименный знак заряда частиц бентонитовой глины и макромолекул магнитного флокулянта хитозана свидетельствует о преимущественно нейтрализационном механизме флокуляции. Отметим, что молекулярное связывание возможно не только в момент взаимодействия частиц бентонитовой глины со сформованным адсорбированным слоем, но и в процессе поэтапного формирования поверхностного слоя при взаимодействии агрегатов макромолекул с поверхностью частиц бентонитовой глины [29]. Из данных табл. 2 видно, что параметр  $\omega$  имеет значение в пределах 0.86–1.0. Это позволяет утверждать, что магнитные флокулянты практически полностью адсорбируются на частицах дисперсной фазы при флокуляции бентонитовой глины.

Отметим, что среди параметров дисперсионной среды достаточно эффективным является значение pH среды, которая влияет на агрегативную и на седиментационную устойчивость частиц дисперсной фазы. Данные процессы отражаются на изменении соотношения и концентрации сильно полярных гидратированных ионов  $H^+$  и  $HO^-$  в пределах протяженности двойного электрического слоя. Повышенная способность к флокуляции при варьировании pH может быть обусловлена увеличением концентрации ионов  $OH^-$  и концентрации ионов  $H^+$ . Изменение флокулирующего эффекта при варьировании pH среды в диапазоне от 2 до 11 при минимальной  $C = 4 \times 10^{-4}$  % и максимальной концентрации магнитного флокулянта  $C = 60 \times 10^{-4}$  % показано на рис. 2.

В области pH  $> 8$  для магнитных флокулянтов хитозана и цитрусового пектина наблюдается незначительное возрастание параметра  $D$  при  $C = 4 \times 10^{-4}$  %, а при максимальной концентрации  $C = 60 \times 10^{-4}$  % показан наибольший рост значений флокулирующего эффекта. В сильнощелочной области (pH 11) значение флокулирующего эффекта  $D$  с участием образца магнитного флокулянта хитозана при  $C = 60 \times 10^{-4}$  % в 4 раза выше по сравнению с образцом цитрусового пектина. Появление различий в значениях параметра  $D$  при варьировании pH среды обусловлено не только изменением строения двойного электрического слоя вокруг частиц бентонитовой глины, но и изменением характера адсорбции макромолекул магнитных флокулянтов на частицах дисперсной фазы – макромолекулы адсорбируются либо на одной частице дисперсной фазы, либо на уже образовавшихся флокулах.

Методом динамического светорассеяния был установлен характер изменения электрокинетического потенциала частиц бентонитовой глины, образца магнитного флокулянта

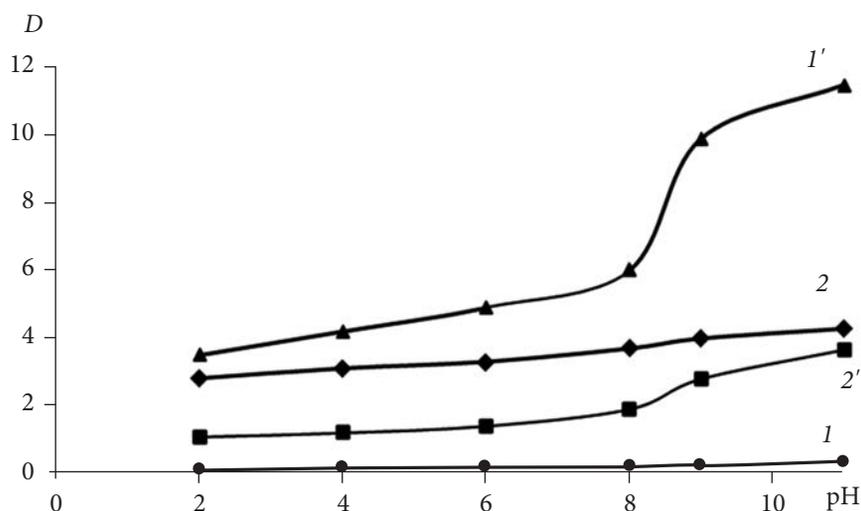


Рис. 2. Зависимость флокулирующего эффекта  $D$  магнитных флокулянтов хитозана ( $1, 1'$ ) и цитрусового пектина ( $2, 2'$ ) от pH среды при концентрации  $C_{min} = 4 \times 10^{-4} \%$  ( $1, 2$ ) и  $C_{max} = 60 \times 10^{-4} \%$  ( $1', 2'$ ).

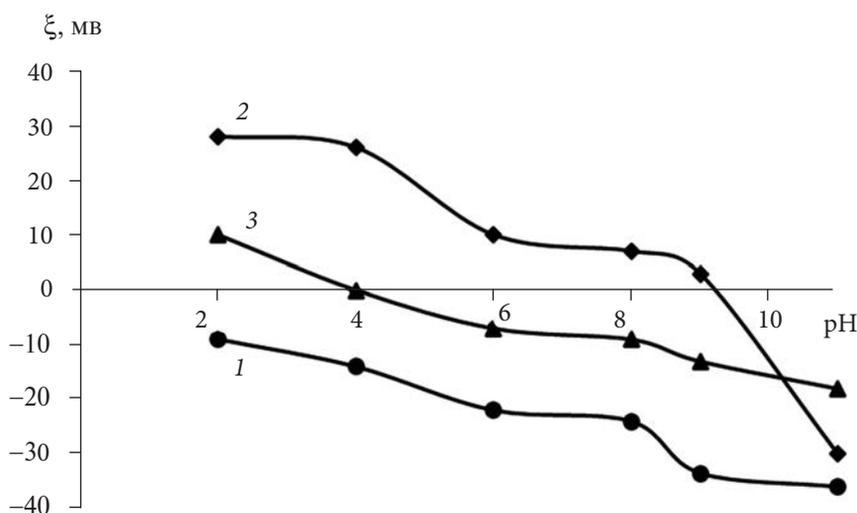


Рис. 3. Зависимость дзета-потенциала бентонитовой глины ( $1$ ), магнитного флокулянта хитозана ( $2$ ) и осадка, содержащего бентонитовую глину и магнитный флокулянт хитозана ( $3$ ) от pH среды.

хитозана и осадка, содержащего бентонитовую глину, и магнитного флокулянта хитозана при варьировании pH среды (рис. 3). По результатам сопоставительного анализа кривых на рис. 3 видно, что бентонитовая глина заряжена отрицательно при тестируемых значениях pH в диапазоне от 2 до 11. Для осадка, содержащего частицы бентонитовой глины с участием магнитного флокулянта хитозана в кислой области pH 2–4, дзета-потенциал имеет положительный знак заряда ввиду того, что дополнительная дозировка HCl способствует увеличению положительного заряда на отрицательно заряженной поверхности частиц бентонитовой глины. Для

магнитного флокулянта хитозана изоэлектрическая точка установлена при pH 9.3. При значении pH ниже 9.3, вследствие наличия электростатического притяжения между магнитным флокулянтом хитозана и частицами бентонитовой глины, определенный вклад вносит механизм нейтрализации заряда, что приводит к снижению величины дзета-потенциала.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Варьируя концентрацию магнитных флокулянтов на основе магнетита и природных

полимеров, величину рН среды и силу магнитного поля (расстояние между магнитами), можно влиять на флокулирующие и адсорбционные параметры системы. Результаты исследований, представленные в настоящей работе, могут быть применены для управления свойствами многокомпонентных дисперсных систем с участием магнитных флокулянтов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках Госзадания на оказание государственных услуг (проект № 075-01508-23-00).

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Jumadi J., Kamari A., Hargreaves J.S.J., Yusof N.* // Int. J. Environ. Sci. Technol. 2020. V. 17. P. 3571.
2. *Raouf M.E.A., Maysour N.E., Farag R.K.* // Int. J. Environ. Agri. Sci. 2019. V. 3. P. 018.
3. *Katrivesis F.K., Karela A.D., Papadakis V.G., Paraskeva C.A.* // J. Water Proc. Eng. 2019. V. 27. P. 193.
4. *Wei H., Gao B., Ren J., Li A., Yang H.* // Water Res. 2018. V. 143. P. 608.
5. *Vajihinejad V., Gumfekar S.P., Bazoubandi B., Rostami Najafabadi Z., Soares J.B.* // Macromol. Mater. Eng. 2019. V. 304. № 2. P. 1800526.
6. *Dao V.H., Cameron N.R., Saito K.* // Polym. Chem. 2016. V. 7. № 1. P. 11.
7. *Ma J., Zheng H., Tan M., Liu L., Chen W., Guan Q., Zheng X.* // J. Appl. Polym. Sci. 2013. V. 129. № 4. P. 1984.
8. *Li W., Zhao C., Zheng H., Ding J., Hao S., Zhou Y., Li X.* // Mini-Rev. Org. Chem. 2018. V. 15. № 2. P. 141.
9. *Проскурина В.Е., Кашина Е.С., Рахматуллина А.П.* // Коллоидный журн. 2023. Т. 85. № 1. С. 77.
10. *Yang R., Li H., Huang M., Yang H., Li A.* // Water Res. 2016. V. 95. P. 59.
11. *Lichtfouse E., Morin-Crini N., Fourmentin M., Zemmouri H., do Carmo Nascimento I.O., Queiroz L.M., Crini G.* // Environ. Chem. Lett. 2019. P. 1.
12. *Işıklan N., Tokmak Ş.* // Int. J. Biol. Macromol. 2018. V. 113. P. 669.
13. *Perumal P., Selvin P.C., Selvasekarapandian S.* // Ionics. 2018. V. 24. № 10. P. 3259.
14. *Singh R.P., Pal S., Rana V.K., Ghorai S.* // Carbohydr. Polym. 2013. V. 91. № 1. P. 294.
15. *Bochek A.M., Zabivalova N.M., Popova E.N., Lebedeva M.F., Lavrentiev V.K., Yudin V.E.* // Polymer Science A. 2021. V. 63. № 1. P. 6.
16. *Parfenova A.M., Lasareva E.V., Azovtseva N.A.* // Lett. Appl. NanoBioSci. 2021. V. 10. № 2. P. 2279.
17. *Yu W., Wang C., Wang G., Feng Q.* // J. Chem. 2020. V. 2020. Article ID 1579424.
18. *Proskurina V.E., Kashina E.S., Rakhmatullina A.P.* // Изв. Вузов. Химия и хим. технология. 2022. Т. 65. № 9. С. 39.
19. *Шачнева Е.Ю.* // Журн. Белорусского гос. ун-та. Экология. 2022. № 1. С. 94.
20. *Nguyen M.D., Tran H.V., Xu S., Lee T.R.* // Appl. Sci. 2021. V. 11. № 23. P. 11301.
21. *Massart R.* // IEEE Trans. Magn. 1981. V. 17. № 2. P. 124471248.
22. *Kaur R., Hasan A., Iqbal N., Alam S., Saini M.K., Raza S.K.* // J. Sep. Sci. 2014. V. 37. P. 1805.
23. *Niculescu A.G., Chircov C., Grumezescu A.M.* // Methods. 2022. V. 199. P. 16.
24. *Martinez-Mera I., Espinoza-Pesqueira M.E., Perez-Hernandez R., Arenas-Alatorre J.* // Mater. Lett. 2007. V. 61. P. 4447.
25. *Мягченков В.А., Баран А.А., Бектуров Е.А., Булдоророва Г.В.* Полиакриламидные флокулянты. Казань: Изд-во Казанского гос. технол. ун-та, 1998.
26. *Sarkar T., Muscas G., Barucca G., Locardi F., Varvaro G., Peddis D., Mathieu R.* // Nanoscale. 2018. № 10. P. 22990.
27. *Shchetinin I.V., Seleznev S.V., Dorofievich I.V.* // Metal. Sci. Heat Treatment. 2021. V. 63. № 1. P. 95.
28. *Cursaru L.M., Piticescu R.M., Dragut D.V., Tudor I.A., Kuncser V., Iacob N., Stoiciu F.* // Nanomaterials. 2020. V. 10. № 1. P. 85.
29. *Липатов Ю.С., Тодосийчук Т.Т., Чорная В.Н.* // Успехи химии. 1995. Т. 64. № 5. С. 497.