

УДК 541.18.042.2:678.745

СЕДИМЕНТАЦИЯ СУСПЕНЗИИ ДИОКСИДА ТИТАНА МАГНИТНЫМИ ФЛОКУЛЯНТАМИ

© 2023 г. В. Е. Проскурина¹, *, Е. С. Кашина¹, А. П. Рахматуллина¹

¹Казанский национальный исследовательский технологический университет,
ул. Карла Маркса, 68, Казань, 420015 Россия

*e-mail: v_proskurina@mail.ru

Поступила в редакцию 13.07.2022 г.

После доработки 12.10.2022 г.

Принята к публикации 12.10.2022 г.

Синтезированы магнитные флокулянты на основе наночастиц магнетита Fe_3O_4 и ионогенных и неионогенных сополимеров акриламида, отличающихся по концентрации ионогенных звеньев и значению молекулярной массы. Синтез осуществляли в два этапа: осаждением аммиаком из смешанного водного раствора солей хлоридов железа II и III было выделено два образца магнетита, различающихся по размерным и поверхностным характеристикам, которые затем смешивали с водными растворами полиакриламидных флокулянтов. Характеристику индивидуальных частиц магнетита, сополимеров, магнитных флокулянтов на их основе осуществляли методом динамического светорассеяния. Оценено влияние природы и флокулирующей способности магнитных флокулянтов на процесс седиментации суспензии диоксида титана. Изменяя размеры магнитных наночастиц и молекулярные параметры сополимеров акриламида в магнитном флокулянте, можно получить высокоэффективный многофункциональный флокулянт для селективного разделения многокомпонентных дисперсных систем.

DOI: 10.31857/S0023291222600420, EDN: KFCFCX

ВВЕДЕНИЕ

Наноконпозиты на основе частиц магнетита и синтетических полимеров благодаря сочетанию магнитных характеристик и активности функциональных групп полимеров являются идеальными кандидатами для создания высокоэффективных, селективных полифункциональных наноструктур, применимых в различных областях науки и техники [1–3]. Наночастицы оксида железа (Fe_3O_4) привлекли повышенное внимание исследователей в связи с высоким значением магнитного момента, биосовместимостью, химической стабильностью, нетоксичностью и простотой изготовления, что обуславливает их широкое применение в биомедицине: адресная доставка лекарств, магнитно-резонансная томография, магнитно-опосредованное разделение биомолекул [4–6]. Наряду с вышеперечисленным, актуальны исследования, связанные с применением наночастиц магнетита в качестве потенциальных адсорбентов для удаления ионов тяжелых металлов и органических загрязнителей из сточных вод, а также катализаторов в ряде реакций органического синтеза. Магнитные сорбенты характеризуются простотой получения и возможностью управлять их движением извне с помощью магнитного поля. Они сочетают в себе высокую сорбционную спо-

собность благодаря развитой удельной поверхности и магнитные свойства, характерные для оксидов железа, преимущественно для магнетита (Fe_3O_4) и маггемита ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$), которые демонстрируют ферромагнетизм при комнатной температуре с намагниченностью, достигающей до 92 эму/г [7, 8]. Магнитные наночастицы имеют высокое соотношение площади поверхности к объему, повышенную скорость связывания с обнаруживаемыми веществами и могут осуществлять магнитоуправляемую агрегацию и диспергирование, что позволяет реализовывать предварительное концентрирование, очистку и разделение дисперсных систем различной природы более простыми и легкими методами. Эти методы имеют ряд преимуществ: высокая специфичность, быстрота и хорошая воспроизводимость [8–10]. Для повышения их эффективности в вышеупомянутых областях применения необходимо получение наночастиц магнетита со средним размером частиц менее 100 нм [11]. Из всего ассортимента используемых методов химическое соосаждение является наиболее простым и эффективным путем получения наночастиц магнетита с большим выходом с заданным размерным диапазоном [10].

Однако наночастицы Fe_3O_4 имеют тенденцию к агрегации и увеличению размера агломератов

Таблица 1. Основные параметры флокулирующих агентов

| Название флокулянта и его химическая формула повторяющихся звеньев | Условные обозначения флокулянтов | β , мол % | $M \times 10^{-6}$ | ξ , мВ |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------|-----------------|--------------------|------------|
| Статистический сополимер акриламида с гидрохлоридом диметиламиноэтилметакрилата $\left(\begin{array}{c} \text{H}_2 \\ \\ \text{C} \\ \\ \text{H} \\ \\ \text{CONH}_2 \end{array} \right)_n \left(\begin{array}{c} \text{H}_2 \\ \\ \text{C} \\ \\ \text{H} \\ \\ \text{O}=\text{C}-\text{O}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{N}^+\begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \text{Cl}^- \\ \text{CH}_3 \end{array} \end{array} \right)_m$ | К1 (катионный) | 4 | 3.8 | +7.8 |
| Статистический сополимер акриламида с акрилатом натрия $\left(\begin{array}{c} \text{H}_2 \\ \\ \text{C} \\ \\ \text{H} \\ \\ \text{CONH}_2 \end{array} \right)_n \left(\begin{array}{c} \text{H}_2 \\ \\ \text{C} \\ \\ \text{H} \\ \\ \text{O}=\text{C}-\text{O}^- \text{Na}^+ \end{array} \right)_m$ | А (анионный) | 71.2 | 13.5 | -18.2 |
| Полиакриламид $\left[\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{HC} \\ \\ \text{C}=\text{O} \\ \\ \text{NH}_2 \end{array} \right]_n$ | Н (неионогенный) | 0 | 46.2 | 0 |

по причине высокого соотношения поверхности к объему и намагниченности. Одним из способов решения данной проблемы является синтез наночастиц магнетита в присутствии полимеров или с последующим смешением с растворами полимеров, обладающих подходящими функциональными возможностями [12–15]. Большинство широко используемых флокулянтов – это производные полиакриламида, что связано с их хорошей растворимостью в воде, высокой молекулярной массой и способностью образовывать нейтральные, а также катионные и анионные структуры в результате полимераналогичных превращений или сополимеризации соответствующих мономеров [16]. Макромолекулы полимеров способны выступать в роли покрывающих агентов для отделения частиц друг от друга и уменьшения общего размера полученных наночастиц. Поэтому разработка и синтез магнитных нанокомпозитов имеет большое значение, а особый интерес представляют нанокомпозиты, позволяющие разделять и концентрировать биологические дисперсные системы.

Цель настоящей работы заключалась в получении новых высокоэффективных магнитных флокулянтов на основе наночастиц магнетита и ионогенных и неионогенных полиакриламидных флокулянтов и количественном изучении влияния концентрации полученных образцов на флокулирующие свойства в отношении модельной дисперсной системы – суспензии диоксида титана в

отсутствие и при наложении внешнего магнитного поля.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве флокулирующих агентов были выбраны катионные, анионный и неионогенный (со)полимеры акриламида (АА) (ЗАО “АльфаХим-Пром”, г. Москва), основные параметры которых приведены в табл. 1.

Для синтеза магнетитов в работе использовали следующие реагенты: $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, Aldrich, 99%; FeCl_3 , Aldrich, 97%; 25 мас. % раствор аммиака, квалификации “чда”, АО “Сибреактив” с последующим разбавлением его до концентрации 15 мас. %.

Частицы магнетита Fe_3O_4 требуемого состава были получены методом соосаждения солей двух- и трехвалентного железа в присутствии гидрата аммиака при мольном соотношении $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+} = 2 : 1$ по методике, описанной в статье [17]. Известно [7], что магнетит является структурной смесью оксидов железа (II) и (III), которую можно представить общей формулой $n\text{FeO} \cdot m\text{Fe}_2\text{O}_3$, причем магнетит, у которого $n = m$, обладает наибольшей магнитной восприимчивостью. Именно использование более слабого основания позволяет достичь одинакового содержания в структуре магнетита оксидов железа (II) и (III), поэтому синтез осуществляли с участием гидрата аммиака $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$. С помощью 15 мас. % раствора аммиа-

ка рН смеси доводили до 9.3–9.5. В ходе синтеза было получено 2 образца магнетита, различающихся условиями их выделения. Образец 1 центрифугировали при 3000 об./мин в течение 10 мин. Образец 2 подвергали ультразвуковой обработке на установке УЗДН-1 (22 кГц) в течение 10 мин. К образцу 2 при перемешивании добавляли раствор HCl для нейтрализации анионных зарядов на наночастицах магнетита и придания им положительного заряда. После образцы 1, 2 дважды промывали дистиллированной водой, а затем этанолом и сушили при 40°C в вакууме в течение 6 ч. На рис. 1 представлены размеры магнитных наночастиц МНЧ1 и МНЧ2. В табл. 2 представлены данные по измерению ξ -потенциала магнитных флокулянтов (МФ). Образцы МФ были подобраны таким образом, чтобы отрицательно заряженные МНЧ1 взаимодействовали с положительно заряженными макромолекулами катионных полимерных образцов, а положительно заряженные МНЧ2 – соответственно с отрицательно заряженным анионным сополимером АА и с неионогенным образцом. При концентрации 10 г/дм³ частицы магнетита (образец 1, МНЧ1) были отрицательно заряжены $\xi = -17.6$ мВ, а в образце 2 (МНЧ2) – положительно заряжены $\xi = +15.3$ мВ. Однако ξ -потенциал для водных растворов катионных полимеров К1, К2 был положительным и после смешивания сополимеров акриламида с Fe₃O₄ ξ -потенциал магнитных флокулянтов резко возрастал. В присутствии водного раствора анионного образца ξ -потенциал МФ принимал отрицательные значения, а неионогенный образец полиакриламида не оказывал влияние на изменение значения ξ -потенциала МФ.

Оценку флокулирующего поведения изучаемых реагентов проводили в режиме стесненного оседания на модельной дисперсной системе (ДС) – суспензии TiO₂ со средним размером частиц $R_{cp} = 1.5 \times 10^{-6}$ м и электрокинетическим потенциалом $\zeta = -11$ мВ. Результаты гранулометрического анализа суспензии TiO₂ свидетельствуют о сравнительно небольшой полидисперсности по размерам ($R_{min} = 0.44 \times 10^{-6}$ м и $R_{max} = 4.2 \times 10^{-6}$ м). До начала эксперимента в надосадочный слой жидкости в цилиндры объемом 2000 см³ последовательно вводили расчетное количество разбавленных растворов ионогенных и неионогенных сополимеров АА и магнитных флокулянтов с концентрацией 0.01%. Содержимое цилиндра перемешивали, и процесс седиментации изучали по изменению положения границы раздела между осветленной и неосветленной частями мерного цилиндра во времени. Погрешность измерения составила 1%. Для создания магнитного поля использовали неодимовые магниты: N35 (12.2 кГс) и N38 (12.5 кГс) диаметром 65 и 60 мм, толщиной 5 и 30 мм соответственно. Для количественной

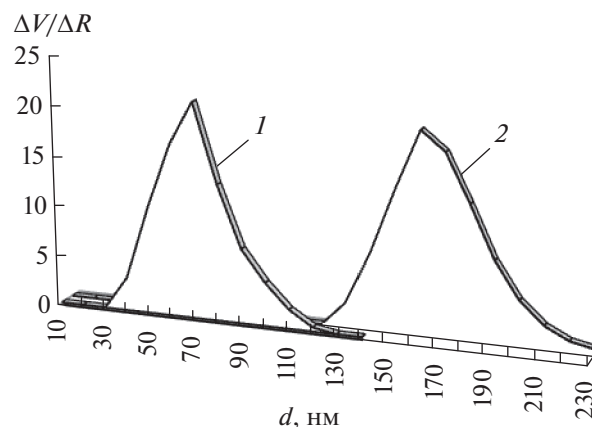


Рис. 1. Распределение по размерам частиц d магнетита в водной среде (образцы 1 (МНЧ1), 2 (МНЧ2)) по данным ДРС.

оценки флокулирующих показателей были рассчитаны интегральные флокулирующие эффекты D по формуле [16]:

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

где \bar{u}_i , \bar{u}_0 – средние скорости седиментации суспензии TiO₂, соответственно в присутствии полимеров и магнитных флокулянтов (концентрации C) и в их отсутствие.

Ионогенные и неионогенные (со)полимеры АА были изучены методом вискозиметрического анализа на вискозиметре Оствальда с диаметром капилляра 0.54×10^{-3} м. Погрешность измерений составила $\pm 3\%$. Поправка на кинетическую энергию течения жидкости была менее 1.5% и поэтому не учитывалась при расчете чисел вязкости $\eta_{уд}/C$. Молекулярную массу (со)полимеров акриламида определяли с использованием соотношения Марка–Куна–Хаувинка $[\eta] = KM^a$, где $[\eta]$ – предельное число вязкости. Для снятия полиэлектролитного эффекта при определении $[\eta]$ в качестве растворителя использовали водный раствор 0.5 М КВг.

Средний размер частиц и величину ζ -потенциала поверхности частиц дисперсной фазы определяли методом динамического рассеяния света

Таблица 2. ξ -Потенциал индивидуальных магнитных наночастиц ($C = 10$ г/дм³) и магнитных флокулянтов ($C = 0.1$ г/дм³) на основе катионных, анионного и неионогенного (со)полимеров акриламида

| ξ , мВ | | | | | |
|------------|-------|-------|-------|-------|-------|
| МНЧ1 | МНЧ2 | МФ1К1 | МФ1К2 | МФ2А | МФ2Н |
| -17.6 | +15.3 | +19.2 | +31.7 | -26.2 | +15.3 |

Таблица 3. Соотношение количества макромолекул полимеров и частиц диоксида титана при различных концентрациях сополимеров АА

| Параметр | $C \times 10^4$, кг/м ³ | K1 | K2 | A | H |
|---------------------------------------------|-------------------------------------|-------|-------|-------|--------|
| Число макромолекул $N_M \times 10^{-15}$ | 4 | 0.063 | 0.065 | 0.002 | 0.0005 |
| | 12 | 0.190 | 0.195 | 0.005 | 0.001 |
| | 28 | 0.443 | 0.455 | 0.012 | 0.004 |
| | 60 | 0.950 | 0.976 | 0.027 | 0.008 |
| $N_M/N_{\text{ч}} \times 10^{-5}$ | 4 | 0.044 | 0.045 | 0.012 | 0.004 |
| | 12 | 0.131 | 0.134 | 0.037 | 0.011 |
| | 28 | 0.305 | 0.313 | 0.086 | 0.025 |
| | 60 | 0.655 | 0.678 | 0.184 | 0.054 |
| $N_{\text{ч}} \times 10^{-10}$ | 15.8 | | | | |

(ДРС) на анализаторе размера частиц и дзета-потенциала серии Zetasizer Nano-ZS, оснащенный гелий-неоновым лазером (633 нм, 4 мВт). Графическую интерпретацию результатов измерения получали с помощью программного обеспечения “DTS Application Software” (Malvern Instruments). Определение ζ -потенциала в водных дисперсных системах осуществляли методом электрофоретического рассеяния света с применением технологии M3-PALS (использование быстро и медленно переменного электрического поля наряду с фазовым и частотным анализом рассеянного света). Ошибки измерений размера и ζ -потенциала частиц составили $\pm 2\%$ и ± 0.12 мВ соответственно.

ИК-спектры получали на Фурье-спектрометре ALPHA-T S/N 102706 (“Bruker”) в спектральном диапазоне 375–4000 см⁻¹, разрешением 4 см⁻¹, в таблетках с KBr. Отнесение характеристических полос проводили по справочным материалам¹.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Анализ ИК-спектров магнитных флокулянтов

ИК-спектры магнитных флокулянтов указывали на изменение поверхностных свойств частиц магнетита с покрытием, что позволило предположить об успешном проведении синтеза. Для определения химической структуры образцов МФ с частицами магнетита разного размера были использованы данные ИК Фурье-спектроскопии. Характерный пик для этих материалов составляет около 564 см⁻¹ (вибрация Fe–O), что объясняется присутствием Fe–O в Fe₃O₄. Полоса поглощения при 3402 см⁻¹ была отнесена к группе-NH₂, пики при 1653 и 1404 см⁻¹ были приписаны C=O и C–N

связям в амидных группах, соответственно. Характерный пик при 947 см⁻¹ относится к катионной группе четвертичного аммония-N⁺(CH₃)₃. В образцах были отмечены пики поглощения, соответствующие связи F–O объемного магнетита в областях 634, 564 и 446 см⁻¹. Характерные пики, соответствующие статистическим сополимерам АА и Fe₃O₄, присутствовали на ИК-спектрах всех образцов МФ.

Флокулирующие свойства магнитных флокулянтов на основе наночастиц магнетита и ионогенных и неионогенных полиакриламидных флокулянтов

На следующем этапе исследования была оценена флокулирующая способность индивидуальных сополимеров АА и полученных МФ на основе двух образцов магнетита и анализируемых сополимеров АА в режиме стесненного оседания на модельной ДС – суспензии диоксида титана под действием внешнего магнитного поля. При рассмотрении процессов флокуляции следует учитывать, что даже для минимальных значений $C = 4 \times 10^{-4}$ кг/м³ количество макромолекул N_M , приходящихся на одну частицу дисперсной фазы (ДФ) – $N_{\text{ч}}$, составляет несколько сотен или тысяч и с увеличением концентрации флокулянтов происходит пропорциональный рост их числа (табл. 3), где $N_{\text{ч}}$ – число частиц дисперсной фазы в суспензии TiO₂; N_M – число макромолекул (со)полимеров АА, приходящихся на число частиц диоксида титана в объеме суспензии. Расчеты проведены для концентрации частиц ДФ $C_{\text{ДФ}} = 0.8\%$.

Эффективность действия полимеров на устойчивость дисперсий определяется особенностями адсорбции их макромолекул на границе раздела фаз и структурой образующихся адсорбционных слоев [18]. Можно предположить, что сложный, избирательный характер процессов адсорбции [19]

¹ Тарасевич Б.Н. ИК-спектры основных классов органических соединений. Справочные материалы. М.: МГУ, 2012. С. 14–27.

отдельных ионогенных и неионогенных (акриламидных) фрагментов макромолекул А, К1, К2 и Н на заряженных и незаряженных участках поверхности раздела фаз является причиной существенных различий в макроскопических процессах адсорбции и флокуляции с участием сополимеров АА. В случае адсорбции образцов К2 и А, имеющих высокую концентрацию ионогенных звеньев, доминирующим механизмом снижения устойчивости частиц диоксида титана является нейтрализационный механизм. Чем меньше заряд макромолекулы, тем больше ее молекулярная масса и, соответственно больше вклад мостичного механизма в агрегацию. Данный механизм реализуется для образцов полимеров К1 и Н.

По сравнению с индивидуальными полимерными образцами магнитные флокулянты на их основе (рис. 2) позволяют более направленно регулировать свойства суспензии диоксида титана и протекающих в ней макроскопических процессов адсорбции макромолекул флокулянтов, агрегирования частиц ДФ с образованием флокул и аспекты седиментации. Наличие указанных различий обусловлено тем, что ионы Fe^{2+} и Fe^{3+} на поверхности образца магнетита Fe_3O_4 (МНЧ1) получают возможность активно взаимодействовать с группами COO^- анионного сополимера АА, предположительно, за счет реакции лигандного обмена (рис. 2а). 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. Поверхностные группы Fe_3O_4 (МНЧ2) заряжены положительно и адсорбируют отрицательно заряженные группы анионного образца А за счет электростатического взаимодействия (рис. 2б). Установлено [7], что диффузия в разбавленных растворах при перемешивании протекает очень быстро после добавления раствора (со)полимера АА: в течение 20 с достигается практически полный контакт полиэлектролита с частицами дисперсной фазы магнетита. Как правило, за это время конформация макромолекул еще не успевает измениться, и поэтому скорость диффузии сопоставима со скоростью столкновения частиц. Для всех систем при максимальной концентрации полимерной добавки ($C = 60 \times 10^{-4}$ кг/м³) наблюдаются высокие значения параметра D. Максимальные значения флокулирующих эффектов отмечены для образцов МФ1К1 и МФ2А по сравнению с индивидуальными полиакриламидными флокулянтами. Стоит отметить, что измерения намагниченности синтезированных магнитных флокулянтов не проводились, ввиду того что в ряде публикаций [20–23] уже представлены данные по намагниченности

магнетита, а так как анализируемые магнитные флокулянты состоят из магнетита и сополимеров акриламида, то последние обладают высокой флокулирующей способностью и на намагниченность не влияют. В результате проявляется комбинированное действие компонентов, составляющих магнитный флокулянт. Отмечено незначительное ускорение процесса седиментации в магнитном поле с участием образцов МФ1К1 и МФ2А, по сравнению с процессом в отсутствие магнитного поля. Полученный результат можно объяснить тем, что заряженные частицы дисперсной фазы, находясь в верхней части цилиндра, оседают под действием силы тяжести, затем в процессе оседания в результате формирования агрегатов-флокул с участием магнитных флокулянтов испытывают силу притяжения со стороны магнита, расположенного у основания цилиндра, при этом процесс седиментации ускоряется, но не сильно. Предполагается, что магнитные наночастицы в составе магнитного флокулянта в магнитном поле ориентируются по силовым линиям. Как только заряженные наночастицы магнетита, участвующие в процессе седиментации суспензии диоксида титана, пересекают силовые линии магнитного поля, то возникает направленное их движение. В магнитном поле на заряженную частицу действует сила Лоренца. В результате возникают две конкурирующие силы: сила тяжести и сила Лоренца. Исходя из анализа экспериментальных данных выяснили, что необходим оптимальный диапазон размера магнитных наночастиц от 50 до 100 нм для того, чтобы сохранялась нужная намагничиваемость, и при этом была достаточно высокая агрегативная и седиментационная устойчивость данных частиц с сохранением высокой площади поверхности для последующего взаимодействия с полимерными составляющими магнитного флокулянта. Учитывая высокую флокулирующую способность образцов МФ1К1 и МФ2А на основе наночастиц магнетита с размером 70 и 164 нм соответственно, именно эти МФ (рис. 3) были выбраны для оценки варьирования места наложения и величины магнитного поля двумя неодимовыми магнитами, положение которых изменяли как по высоте цилиндра, так и по расстоянию между ними (рис. 4). Согласно литературным данным [24], процесс флокуляции в присутствии высокомолекулярных соединений возможен как за счет адсорбции одной макромолекулы на поверхности частиц дисперсной фазы, так и за счет межмолекулярного связывания их ранее адсорбированными макромолекулами с образованием зацеплений, переплетений, вторичных структур и ассоциатов. Необходимо акцентировать внимание на том, что молекулярное связывание возможно не только в момент взаимодействия частиц ДФ со сформированным адсорбированным слоем, но и в самом дальнейшем процессе по-

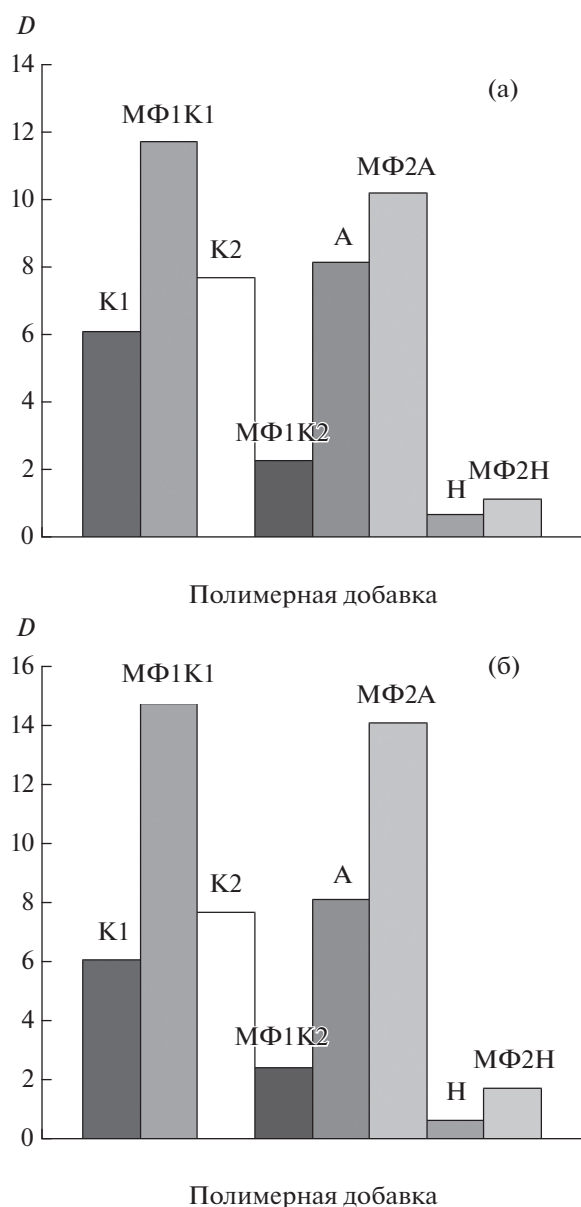


Рис. 2. Флокулирующий эффект индивидуальных полимеров и магнитных флокулянтов при концентрации $C = 60 \times 10^{-4}$ кг/м³ в отсутствие (а) и при наложении (б) внешнего магнитного поля.

этапного формирования поверхностного слоя при взаимодействии агрегатов макромолекул с поверхностью частиц диоксида титана [25].

По результатам сопоставительного анализа флокулирующего поведения МФ прослеживается корреляция между расстоянием от цилиндра и флокулирующим эффектом (рис. 3). Два неодимовых магнита N35 расположены в горизонтальной плоскости перпендикулярно оси цилиндра. Увеличение расстояния от магнитов приводит к улучшению оседания частиц дисперсной фазы, и как следствие к росту флокулирующего эффекта.

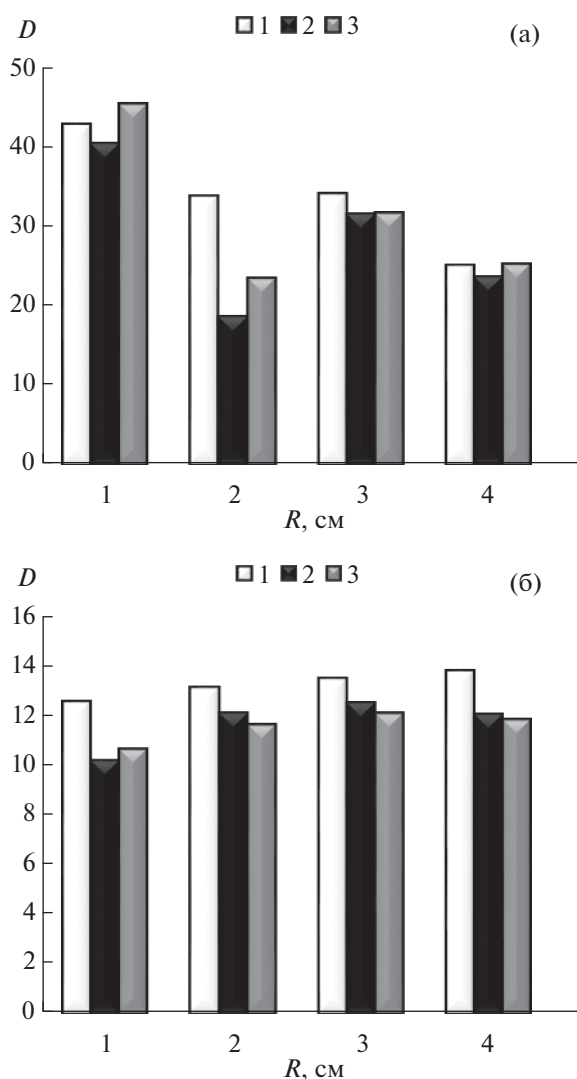


Рис. 3. Изменение флокулирующего эффекта D магнитных флокулянтов МФ1К1 (а) и МФ2А (б) при варьировании места локализации магнитного поля (положения: 1 – верх, 2 – середина, 3 – низ) и расстояния R до цилиндра (1, 2, 3, 4 см) при концентрации $C = 12 \times 10^{-4}$ кг/м³.

Этот результат мы констатируем как экспериментальный факт, который объясняется тем, что при удалении магнитов от оси цилиндра на расстояние 1, 2, 3, 4 см постоянное магнитное поле, создаваемое неодимовыми магнитами, взаимодействует с переменным магнитным полем, возникающим при движении заряженного потока частиц, сформированных с участием магнитных флокулянтов в процессе их седиментации. При $R = 1$ см и приложении магнитов в положении 1, значение параметра D для образца МФ1К1 в 4 раза выше по отношению к МФ2А, а при расстоянии от цилиндра $R = 4$ см значение параметра D для образца МФ1К1 в 2 раза выше по отношению к МФ2А. Этот результат можно связать с селективностью и

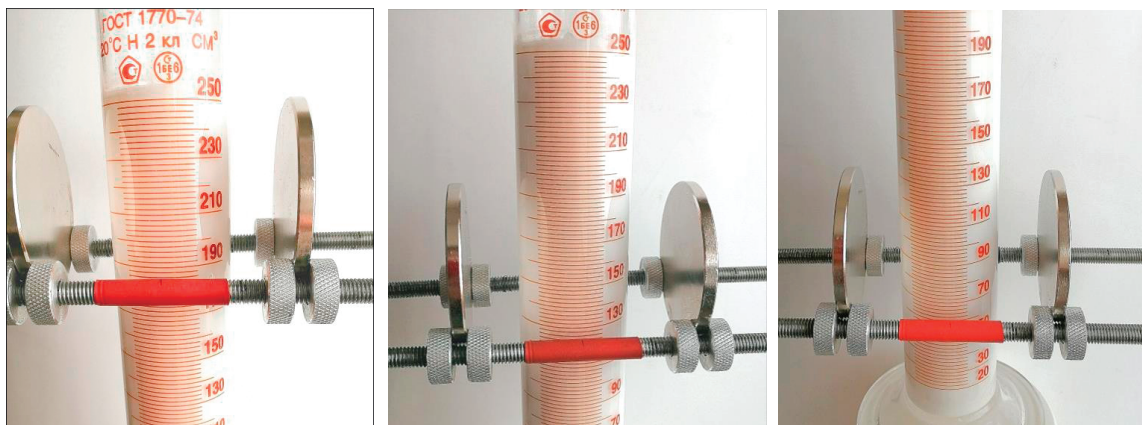


Рис. 4. Фото расположения неодимовых магнитов N35 в положениях 1, 2 и 3.

необратимостью процессов адсорбции макромолекул сополимеров К1 и А, входящих в состав МФ, на поверхности частиц TiO_2 . Отмечено влияние положения магнитов по высоте цилиндра на процесс флокуляции: на начальной стадии (положение 1) увеличивается скорость седиментации, а положение 3 влияет на стадию уплотнения осадков. Установленные в работе закономерности флокуляции суспензии диоксида титана могут быть применены для управления свойствами многокомпонентных дисперсных систем с участием ионогенных и неионогенных сополимеров АА и магнитных флокулянтов на их основе.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В режиме стесненного оседания отмечено влияние флокулирующего поведения магнитных флокулянтов на основе магнетита и ионогенных и неионогенных (со)полимеров АА на процесс седиментации суспензии диоксида титана. Изменяя природу и концентрацию сополимеров АА в магнитном флокулянте, варьируя величину и место наложения магнитного поля двумя неодимовыми магнитами, можно получить высокоэффективный многофункциональный безопасный флокулянт для селективного выделения ценных материалов и разделения биокomпонентов.

Исследование проведено с использованием оборудования Центра коллективного пользования “Наноматериалы и нанотехнологии” Казанского национального исследовательского технологического университета при финансовой поддержке проекта Минобрнауки России в рамках гранта № 075-15-2021-699.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Jumadi J., Kamari A., Hargreaves J.S.J., Yusof N. A review of nano-based materials used as flocculants for water treatment // *International Journal of Environmental Science and Technology*. 2020. V. 17. P. 3571–3594.
2. Kobylinska N., Klymchuk D., Shakhovskiy A., Khainakova O., Ratushnyak Y., Duplij V., Matvieieva N. Biosynthesis of magnetite and cobalt ferrite nanoparticles using extracts of “hairy” roots: preparation, characterization, estimation for environmental remediation and biological application // *RSC Advances*. 2021. V. 11. № 43. P. 26974–26987.
3. Першина А.Г., Сазонов А.Э., Мильто И.В. Использование магнитных наночастиц в биомедицине // *Бюллетень сибирской медицины*. 2008. Т. 7. № 2. С. 70–78.
4. Ghibardo F., Gerbino E., Copello G.J., Dall’Orto V.C., Gómez-Zavaglia A. Pectin-decorated magnetite nanoparticles as both iron delivery systems and protective matrices for probiotic bacteria // *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*. 2019. V. 180. P. 193–201.
5. El-kharrag R., Abdel Halim S.S., Amin A., Greish Y.E. Synthesis and characterization of chitosan-coated magnetite nanoparticles using a modified wet method for drug delivery applications // *International Journal of Polymeric Materials and Polymeric Biomaterials*. 2019. V. 68. № 1–3. P. 73–82.
6. Li S.N., Li B., Yu Z.R., Gong L.X., Xia Q.Q., Feng Y., Tang L.C. Chitosan *in-situ* grafted magnetite nanoparticles toward mechanically robust and electrically conductive ionic-covalent nanocomposite hydrogels with sensitive strain-responsive resistance // *Composites Science and Technology*. 2020. V. 195. P. 108173.
7. Курмангажи Г., Тажибаева С.М., Мусабеков К.Б., Левин И.С., Кузин М.С., Ермакова Л.Э., Ю В.К. Получение дисперсных композиций магнетит-бентонит и адсорбция на них казкаина // *Коллоидный журнал*. 2021. Т. 83. № 3. С. 320–329.
8. Джардималиева Г.И., Иржак В.И., Братская С.Ю., Майоров В.Ю., Привар Ю.О., Касьмова Э.Д., Кыдралиева К.А. Стабилизация наночастиц магнетита в среде гуминовых кислот и исследование их сорб-

- ционных свойств // Коллоидный журнал. 2020. Т. 82. № 1. С. 11–17.
9. *Niculescu A.G., Chircov C., Grumezescu A.M.* Magnetite nanoparticles: synthesis methods—a comparative review // *Methods*. 2021. V. 199. P. 16–27.
 10. *Ma J., Fu X., Jiang L., Zhu G., Shi J.* Magnetic flocculants synthesized by Fe₃O₄ coated with cationic polyacrylamide for high turbid water flocculation // *Environmental Science and Pollution Research*. 2018. V. 25. № 26. P. 25955–25966.
 11. *Wu W., Wu Z., Yu T., Jiang C., Kim W.S.* Recent progress on magnetic iron oxide nanoparticles: synthesis, surface functional strategies and biomedical applications // *Science and Technology of Advanced Materials*. 2015. V. 16. № 2. Article ID 023501.
 12. *Wang T., Yang W.L., Hong Y., Hou Y.L.* Magnetic nanoparticles grafted with amino-riched dendrimer as magnetic flocculant for efficient harvesting of oleaginous microalgae // *Chemical Engineering Journal*. 2016. V. 297. P. 304–314.
 13. *Yu W., Wang C., Wang G., Feng Q.* Flocculation performance and kinetics of magnetic polyacrylamide microsphere under different magnetic field strengths // *Journal of Chemistry*. 2020. V. 2020. Article ID 1579424.
 14. *Gu N., Wang C., Zhang J., Shen T.* Synthesis and characterization of magnetic poly (acrylamide-co-maleic anhydride) grafted gelatin as a novel heavy metal ions wastewater treatment agent // *Desalination and Water Treatment*. 2018. V. 116. P. 170–178.
 15. *Wang S., Zhang C., Chang Q.* Synthesis of magnetic crosslinked starch-graft-poly (acrylamide)-co-sodium xanthate and its application in removing heavy metal ions // *Journal of Experimental Nanoscience*. 2017. V. 12. № 1. P. 270–284.
 16. *Мягченков В.А., Баран А.А., Бектуров Е.А., Булидорова Г.В.* Полиакриламидные флокулянты. Казань: Изд-во Казанского гос. технол. ун-та, 1998. 288 с.
 17. *Кашина Е.С., Проскурина В.Е., Крупин А.С., Губочкина Д.В., Голдобина С.С., Галяметдинов Ю.Г.* Магнитный флокулянт для очистки трансформаторного масла // *Вестник технологического университета*. Казань. 2021. Т. 24. № 10. С. 5–9.
 18. *Мягченков В.А., Булидорова Г.В., Чуриков Ф.И.* Оценка адсорбции и десорбции ионогенных и неионогенных (со)полимеров акриламида на каолине по данным о кинетике вторичной флокуляции // *Известия Вузов. Серия: Химия и химическая технология*. 1997. Т. 40. № 6. С. 41–44.
 19. *Гервальд А.Ю., Прокопов Н.И., Ширякина Ю.М.* Синтез суперпарамагнитных наночастиц магнетита // *Вестник МИТХТ им. МВ Ломоносова*. 2010. Т. 5. № 3. С.45–49.
 20. *Niculescu A.G., Chircov C., Grumezescu A.M.* Magnetite nanoparticles: Synthesis methods—A comparative review // *Methods*. 2022. V. 199. P. 16–27.
 21. *Shchetinin I.V., Seleznev S.V., Dorofievich I.V.* Structure and magnetic properties of nanoparticles of magnetite obtained by mechanochemical synthesis // *Metal Science and Heat Treatment*. 2021. V. 63. № 1. P. 95–100.
 22. *Nguyen M.D., Tran H.V., Xu S., Lee T.R.* Fe₃O₄ Nanoparticles: structures, synthesis, magnetic properties, surface functionalization, and emerging applications // *Applied Sciences*. 2021. V. 11. № 23. P. 11301.
 23. *Cursaru L.M., Piticescu R.M., Dragut D.V., Tudor I.A., Kuncser V., Iacob N., Stoiciu F.* The influence of synthesis parameters on structural and magnetic properties of iron oxide nanomaterials // *Nanomaterials*. 2020. V. 10. № 1. P. 85.
 24. *Баран А.А.* Полимерсодержащие дисперсные системы / Под ред. А.А. Баран. Киев: Наук. думка, 1986. 204 с.
 25. *Липатов Ю.С., Тодосийчук Т.Т., Чорная В.Н.* Адсорбция смесей полимеров из разбавленных и полуразбавленных растворов // *Успехи химии*. 1995. Т. 64. № 5. С. 497–504.