

ГОСУДАРСТВЕННОЕ НАУЧНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ  
«ИНСТИТУТ ФИЗИКО-ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ  
НАЦИОНАЛЬНОЙ АКАДЕМИИ НАУК БЕЛАРУСИ»

УДК 544.23.022.03 : 544.353

Давлюд  
Дарья Николаевна

**РАСТВОРЕНИЕ, СОЛЬВАТАЦИЯ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ  
СВОЙСТВА АКРИЛАМИДНЫХ ПОЛИМЕРОВ  
В СОЛЕВЫХ СРЕДАХ**

АВТОРЕФЕРАТ  
диссертации на соискание ученой степени  
кандидата химических наук  
по специальности 02.00.06 – высокомолекулярные соединения

Минск, 2020

Научная работа выполнена в Государственном научном учреждении  
«ИНСТИТУТ ОБЩЕЙ И НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ НАЦИОНАЛЬНОЙ  
АКАДЕМИИ НАУК БЕЛАРУСИ»

**Научный руководитель** **Воробьева Елена Викторовна**, доктор химических наук, доцент, заведующая лабораторией полимерсодержащих дисперсных систем Государственного научного учреждения «ИНСТИТУТ ОБЩЕЙ И НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ НАЦИОНАЛЬНОЙ АКАДЕМИИ НАУК БЕЛАРУСИ»

**Официальные оппоненты:** **Костюк Сергей Викторович**, доктор химических наук, заведующий лабораторией катализа полимеризационных процессов Учреждения Белорусского государственного университета «Научно-исследовательский институт физико-химических проблем»

**Глоба Анастасия Ивановна**, кандидат химических наук, доцент кафедры полимерных композиционных материалов Белорусского государственного технологического университета

**Опонирующая организация** Государственное научное учреждение «ИНСТИТУТ ХИМИИ НОВЫХ МАТЕРИАЛОВ НАЦИОНАЛЬНОЙ АКАДЕМИИ НАУК БЕЛАРУСИ».

Защита состоится «11» сентября 2020 г. в 14.00 на заседании Совета по защите диссертаций Д 01.24.01 при Государственном научном учреждении «ИНСТИТУТ ФИЗИКО-ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ НАЦИОНАЛЬНОЙ АКАДЕМИИ НАУК БЕЛАРУСИ» по адресу: 220072, Минск, ул. Сурганова, 13, к. 402. Тел./факс: (+37517)272-16-79, электронная почта: [secr@ifoch.bas-net.by](mailto:secr@ifoch.bas-net.by).

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Государственного научного учреждения «ИНСТИТУТ ФИЗИКО-ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ НАЦИОНАЛЬНОЙ АКАДЕМИИ НАУК БЕЛАРУСИ»

Автореферат разослан «19» марта 2020 г.

Ученый секретарь  
Совета по защите диссертаций  
Кандидат химических наук



С. А. Праценко

## ВВЕДЕНИЕ

Полиакриламид и сополимеры акриламида с солями акриловой кислоты широко используются в качестве флокулянтов в процессах концентрирования и обезвоживания дисперсий, для очистки от взвешенных частиц природных и промышленных сточных вод. В калийной промышленности они применяются в качестве флокулянтов солевых дисперсий глины, в которых дисперсионной средой является концентрированный солевой раствор хлоридов калия и натрия. Полимеры в дисперсную систему обычно вводят в виде растворов.

Для повышения эффективности флокулирующего действия полимеров в солевых дисперсиях, а также для решения актуальной проблемы технологического обогащения калийной руды – повышения концентрации солевых выщелачивающих растворов для увеличения степени извлечения хлорида калия – целесообразным является использование солевых растворов флокулянтов. Однако данных о растворении акриламидных полимеров в концентрированных растворах солей (хлориды калия и натрия) и о том, как влияет состав растворителя на конформационное состояние макромолекул, физико-химические свойства и флокулирующую способность полимеров, в литературе практически нет.

Нами было обнаружено, что полиакриламид и сополимеры акриламида с солями акриловой кислоты растворяются в концентрированных солевых растворах хлоридов натрия и калия, причем растворимость полимеров в солевых растворах не ниже, чем в воде. Для объяснения этого факта и исследования состояния и взаимодействия макромолекул полимеров, молекул воды и ионов, присутствующих в системе, в работе использованы как экспериментальные (вискозиметрия, гель-тест, фотометрия) методы, так и компьютерное квантово-химическое моделирование.

Актуальность темы диссертационной работы обусловлена необходимостью получения данных о растворении высокомолекулярных акриламидных полимеров, их сольватации и физико-химических свойствах в солевых средах, в практическом плане важно решение задачи повышения эффективности использования водорастворимых полимеров в технологиях переработки минерального сырья.

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Связь работы с научными программами (проектами), темами.** Диссертационная работа соответствует приоритетным направлениям научных исследований Республики Беларусь на 2016–2020 гг. «8. Многофункциональные материалы и технологии», утвержденным постановлением Совета Министров Республики Беларусь от 12 марта 2015 г. № 190, а также приоритетным направлениям научно-технической деятельности в Республике Беларусь на 2016–2020 гг., утвержден-

ным Указом Президента Республики Беларусь от 22 апреля 2015 г. № 166 (п. 8. Рациональное природопользование и глубокая переработка природных ресурсов: устойчивое использование природных ресурсов и охрана окружающей среды).

Диссертационная работа выполнялась в лаборатории полимерсодержащих дисперсных систем Государственного научного учреждения «ИНСТИТУТ ОБЩЕЙ И НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ НАЦИОНАЛЬНОЙ АКАДЕМИИ НАУК БЕЛАРУСИ» в рамках ГПНИ «Химические технологии и материалы, природно-ресурсный потенциал», задание 1.02 «Закономерности процессов стабилизации, флокуляции, структурообразования водных и солевых дисперсных систем полимерами и их композициями с целью разработки комплексных технологий, направленных на повышение эффективности химико-технологических процессов переработки минерального сырья» (2011–2016 гг., № гос. регистрации 20111930); ГПНИ «Химические технологии и материалы» подпрограмма 2.1. «Новые химические технологии и продукты», задание 1.02 «Особенности процесса кристаллизации солей калия, натрия, кальция, магния в сложных солевых системах в присутствии органических добавок» (2016–2020 гг., № гос. регистрации 20160219); ГНТП «Химические технологии и производства» подпрограмма «Химические технологии и техника», задание 6 «Разработать технологию получения удобри-тельных составов на основе обезвоженных глинисто-солевых шламов для техни-ческих культур, ускоренного выращивания древесины в лесах плантационного типа, мелиорации и восстановления почв, загрязненных радионуклидами» (2011–2015 гг., № гос. регистрации 20113776).

**Цель и задачи исследования.** Цель диссертационной работы – установить закономерности растворения и физико-химические свойства полиакриламида и сополимеров акриламида с солями акриловой кислоты в водных растворах хлоридов калия и натрия, провести квантово-химическое моделирование сольватации полимеров и разработать способ флокуляции солевых дисперсий глинистых минералов акриламидными полимерами.

Для достижения поставленной цели решались следующие задачи:

– оценить влияние состава растворителя (растворов хлоридов калия, натрия) на набухание и растворение полиакриламида и сополимеров акриламида с солями акриловой кислоты с различным содержанием ионогенных групп;

– изучить физико-химические (вискозиметрические, конформационные) свойства солевых растворов полимеров, влияние хлоридов калия и натрия на гидродинамический радиус и эффективный объем макромолекул, константу Хаггинса, сегмент Куна;

– исследовать концентрационные переходы в водно-солевых полимерных системах, определить области неперекрывающихся клубков макромолекул между концентрацией кроссовера и концентрацией образования флуктуационной сетки зацеплений, характеризующие взаимодействие полимеров в солевых средах;

– рассчитать геометрические и электронные параметры молекулярных моделей микросостояний полиакриламида и сополимера акриламида с солями акриловой кислоты в системах «полимер-вода» и «полимер-вода-соль (хлориды калия, натрия)» с использованием метода ССП МО ЛКАО;

– на основании квантово-химических расчетов молекулярных моделей определить количественные параметры межйонных и ион-молекулярных взаимодействий в водно-солевой полимерной системе;

– разработать способ флокуляции солевых дисперсий глинистых минералов акриламидными полимерами, растворенными в концентрированных солевых растворах хлоридов калия и натрия, для повышения эффективности флокулирующего действия полимеров.

**Объекты исследования:** полиакриламид и сополимеры акриламида с солями акриловой кислоты, содержащие 20 и 40 % ионогенных групп; водно-солевые растворы полимеров, содержащие хлориды калия и натрия; полимерсодержащие солевые дисперсии глинистых минералов.

**Предмет исследования:** набухание и растворение акриламидных полимеров в водных растворах хлоридов калия и натрия; состояние макромолекул, ионов электролита и молекул воды в водно-солевой полимерной системе; физико-химические свойства водно-солевых растворов полиакриламида и сополимеров акриламида с различным содержанием ионогенных групп и их влияние на процесс флокуляции солевых дисперсий глинистых минералов.

**Научная новизна.** В диссертационной работе впервые предложена и реализована идея растворения акриламидных полимеров в концентрированных растворах хлоридов калия и натрия. Предложен новый подход к описанию растворения и сольватации акриламидных полимеров в солевых средах, позволяющий на основании результатов квантово-химического моделирования определить положение макромолекул, молекул воды и электролитов относительно друг друга и характер их взаимодействий. С помощью полученных количественных характеристик (длина и тип связи) дано объяснение высокой растворимости полимеров в солевых растворах, а также различию скорости растворения и физико-химических свойств полимеров в растворах хлоридов калия и натрия.

Для акриламидных полимеров в солевых растворах установлено увеличение гидродинамического радиуса и эффективного объема макромолекул, уменьшение концентрации кроссовера, гибкости полимерных цепей для сополимеров акриламида по сравнению с полиакриламидом, в солевых растворах полимеров по сравнению с водными при введении электролитов и в растворах хлорида натрия по сравнению с хлоридом калия.

Предложен метод растворения акриламидных полимеров в растворах хлоридов калия и натрия, в котором отсутствует стадия растворения полимера в воде, позволяющий при введении раствора полимера в солевую дисперсию сохранить

развернутую конформацию макромолекул, улучшить условия флокуляции и повысить её эффективность в 1,3–1,5 раза.

**Положения, выносимые на защиту:**

1. Обоснование возможности приготовления солевых растворов акриламидных полимеров, используемых для флокуляции солевых дисперсий, на основании установленных закономерностей набухания и растворения полиакриламида и сополимеров акриламида с солями акриловой кислоты в концентрированных (3,4 моль/л) растворах хлоридов калия и натрия.

2. Результаты квантово-химического моделирования водно-солевой полимерной системы, доказывающие взаимодействие катионов  $\text{Na}^+$  и  $\text{K}^+$  с молекулами воды и карбоксилатной и/или амидной группами акриламидных полимеров, позволяющие объяснить высокую растворимость акриламидных полимеров в растворах хлоридов калия и натрия.

3. Закономерности изменения физико-химических свойств солевых растворов акриламидных полимеров в зависимости от состава растворителя и полимера, на основании которых предложен усовершенствованный метод растворения акриламидных полимеров в растворах хлоридов калия и натрия, исключающий стадию растворения полимера в воде.

4. Способ флокуляции солевых дисперсий глинистых минералов акриламидными полимерами, растворенными в концентрированных солевых растворах хлоридов калия и натрия, повышающий эффективность флокуляции в 1,3–1,5 раза по сравнению с использованием водных растворов полимеров.

**Личный вклад соискателя** заключается в анализе патентно-информационной и научной литературы по теме диссертационной работы, выполнении эксперимента, обработке и интерпретации полученных результатов, представлении результатов исследований на конференциях. Совместно с научным руководителем и соавторами публикаций осуществлялась постановка задач и планирование эксперимента, обобщение и обсуждение результатов исследований, изложение их в виде статей и докладов.

Компьютерное квантово-химическое моделирование микросостояний полимеров проводили совместно с сотрудниками ИФОХ НАН БЕЛАРУСИ к.х.н. Е. Г. Косандровичем, к.ф.-м.н. Т. В. Безъязычной под руководством академика, д.х.н., профессора В. С. Солдатова.

**Апробация диссертации и информация об использовании её результатов.** Результаты исследований докладывались и обсуждались на Всеукраинской конференции молодых ученых с международным участием «Химия, физика и технология поверхности» (Украина, Киев, 2012); VII Всероссийской конференции молодых ученых, аспирантов и студентов с международным участием по химии и наноматериалам «Менделеев-2013» (РФ, Санкт-Петербург, 2013); XIII и XV международных конференциях молодых

учёных «Современные проблемы науки о полимерах» (РФ, Санкт-Петербург, 2017 и 2019); «Устойчивое развитие: региональные аспекты» (РБ, Брест, 2017); «Актуальные проблемы экологии» (РБ, Гродно, 2017); XX, XXI Всероссийских конференциях молодых ученых-химиков с международным участием (РФ, Нижний Новгород, 2017, 2018); IV междисциплинарном научном форуме с международным участием «Новые материалы и перспективные технологии» (РФ, Москва, 2018); XVI Российской конференции молодых научных сотрудников и аспирантов (РФ, Москва, 2019); XVI международной конференции молодых учёных «Молодежь в науке 2.0» (РБ, Минск, 2019).

Результаты диссертационной работы использованы при проведении опытно-промышленных испытаний на ОАО «Беларуськалий» (Акт опытно-промышленных испытаний ОАО «Беларуськалий» от 19.03.12).

**Опубликование результатов диссертации.** По теме диссертации опубликовано 24 научные работы, в том числе 8 статей – в рецензируемых научных изданиях, включенных в Перечень научных изданий, утвержденный ВАК Республики Беларусь, 2 статьи – в других рецензируемых научных изданиях (общий объём 6,2 авторских листа), 2 статьи в сборниках трудов конференций, 10 тезисов докладов. Общее число авторских листов – 7,6. Новизна технических решений, представленных в диссертационной работе, подтверждена 2 патентами Республики Беларусь.

**Структура и объем диссертации.** Диссертационная работа состоит из перечня сокращений и условных обозначений, введения, общей характеристики работы, четырех глав, заключения, библиографического списка и приложений. Полный объем диссертационной работы составляет 137 страниц, в том числе 31 иллюстрация (на 30 стр.), 11 таблиц (на 11 стр.), 3 приложения (на 4 стр.). Библиографический список на 17 страницах содержит 185 наименований, включая 24 публикаций соискателя.

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

**В первой главе** обобщены и проанализированы литературные данные, описывающие влияние низкомолекулярных электролитов на физико-химические свойства водных растворов полимеров и конформацию макромолекул. Экспериментальные методы вискозиметрии, наиболее часто используемые для исследования растворов полимеров, дают качественное представление о конформационных переходах, фазовых равновесиях, динамических свойствах полимерных цепей в водных растворах при введении солей. Для получения количественной информации о состоянии и взаимодействии макромолекул полимеров, ионообменных си-

стем, ионов электролитов, молекул воды используется метод квантово-химического моделирования.

Вопросы растворения полимеров в концентрированных солевых растворах, сольватация, физико-химические свойства полимеров в солевых средах практически не рассматриваются в литературе, являются актуальными с научной точки зрения и важными в практическом плане в связи с использованием акриламидных полимеров в качестве флокулянтов в технологических процессах обогащения минеральных руд при производстве калийных удобрений.

**Во второй главе** содержится описание объектов исследования (полиакриламид (ПАА) и сополимеры акриламида с солями акриловой кислоты, содержащие 20 и 40 % ионогенных групп (СА20, СА40), методик проведения исследований водно-солевых растворов полимеров и флокуляции солевых дисперсий глины.

В работе использованы атомно-абсорбционная спектроскопия, вискозиметрия, спектрофотометрия, оптическая микроскопия. Методом потенциометрического титрования установлено, что в растворах хлоридов калия и натрия ионогенные группы сополимеров акриламида находятся в солевой форме, определено их содержание. По результатам вискозиметрии рассчитана концентрация кроссовера ( $C^*$ ), концентрация образования флуктуационной сетки зацеплений ( $C_e$ ), константа Хаггинса ( $K_H$ ), сегмент Куна ( $L_c$ ), гидродинамический радиус ( $R_h$ ), эффективный объем ( $V_{эфф}$ ) макромолекул исследуемых полимеров.

Для квантово-химического моделирования выбраны молекулярные модели полимеров, содержащие четыре мономерных звена – либо два звена акриламида и два звена акрилата металла, расположенные через один (P(I), либо четыре звена акриламида (РА), 20 молекул воды на один мономерный остаток и по две пары ионов  $Na^+$  (I) и  $Cl^-$  или  $K^+$  (I) и  $Cl^-$  на модельную систему.

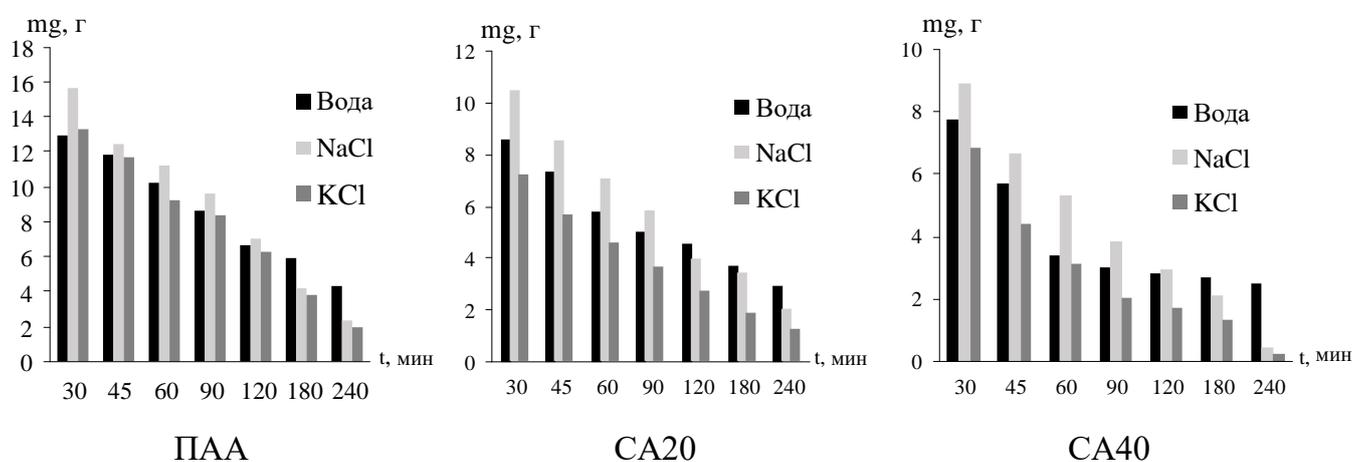
Параметры моделей рассчитаны методом ССП МО ЛКАО с использованием базиса MINI Huzinaga. Изображения оптимизированных моделей визуализировались с помощью программы HyperChem Professional.

**Третья глава** посвящена обсуждению полученных экспериментальных результатов по набуханию и растворению полиакриламида и сополимеров акриламида с солями акриловой кислоты, содержащих 20 и 40 % анионных групп, в солевых растворах хлоридов калия и натрия (концентрация 3,4 моль/л), а также исследованию сольватации полимеров и состояния взаимодействующих макромолекул, ионов и молекул воды в водно-солевых полимерных системах методом квантово-химического моделирования.

Время перехода исследуемых систем от гетерогенного состояния к гомогенному уменьшается в следующем ряду: (ПАА–NaCl) → (ПАА–KCl) → (СА20–NaCl) → (СА20–KCl) → (СА40–NaCl) → (СА40–KCl), то есть для сополимеров акриламида по сравнению с полиакриламидом, в случае полиэлектролитов – с

увеличением содержания ионогенных групп, а также в растворах хлорида калия по сравнению с хлоридом натрия. После растворения ПАА, СА20, СА40 в течение 24 часов в концентрированных солевых растворах гелевая фракция отсутствовала.

В процессе набухания система «полимер-растворитель» содержит две фазы – полимерный гель и раствор полимера. В гетерогенной системе с ПАА масса гелевой фракции при растворении полимера в течение часа мало зависит от состава растворителя, далее масса геля уменьшается в 4,1–4,3 раза в солевой среде и в 2 раза в водной (рисунок 1). Масса геля СА40 в 1,5 раза выше в растворе NaCl по сравнению с KCl, и в 1,1 раза выше по сравнению с водой. При растворении СА40 в солевой среде в интервале от 90 до 240 минут масса гелевой фракции резко уменьшается (в 8,2–9,5 раза), тогда как в воде уменьшается примерно на 10 %.



**Рисунок 1. – Масса геля полимера в системе «полимер-растворитель» в зависимости от времени растворения и природы растворителя**

Обнаружено неравномерное распределение ионов  $\text{Na}^+$  и  $\text{K}^+$  между фазами в процессе растворения полимеров: на начальной стадии концентрация катионов в растворе ниже, чем в геле, но по мере перехода системы из гетерогенного в гомогенное состояние концентрации катионов выравниваются. Для СА20 и СА40 в системе с NaCl это происходит в течение 180 и 120 минут, в системе с KCl – 120 и 90 минут, соответственно.

Влияние состава растворителя на скорость растворения полимеров и распределение катионов между жидкой фазой и гелем в процессе растворения, вероятно, обусловлено гидратационными свойствами катионов  $\text{Na}^+$  и  $\text{K}^+$ .

Для получения количественных характеристик состояния ионов  $\text{Na}^+$  и  $\text{K}^+$ , молекул воды и макромолекул полимеров, межйонных и ион-молекулярных взаимодействий в водно-солевой полимерной системе использован метод квантово-химического моделирования. На рисунке 2 представлена структура модели « $\text{P}(\text{Na})+80\text{H}_2\text{O}+2\text{NaCl}$ », подобные структуры смоделированы для систем

«P(K)+80H<sub>2</sub>O+2KCl», «PA+80H<sub>2</sub>O+2NaCl», «PA+80H<sub>2</sub>O+2KCl», «P(Na)+80H<sub>2</sub>O», «P(K)+80H<sub>2</sub>O», «PA+80H<sub>2</sub>O». Из рисунка 2 видно, что все элементы системы образуют трехмерную сетку межмолекулярных связей. Два иона Na<sup>+</sup> связаны с атомами кислорода карбоксилатных групп, остальные связи только с водой и находятся в окружении ее молекул; ионы Cl<sup>-</sup> находятся на периферии.

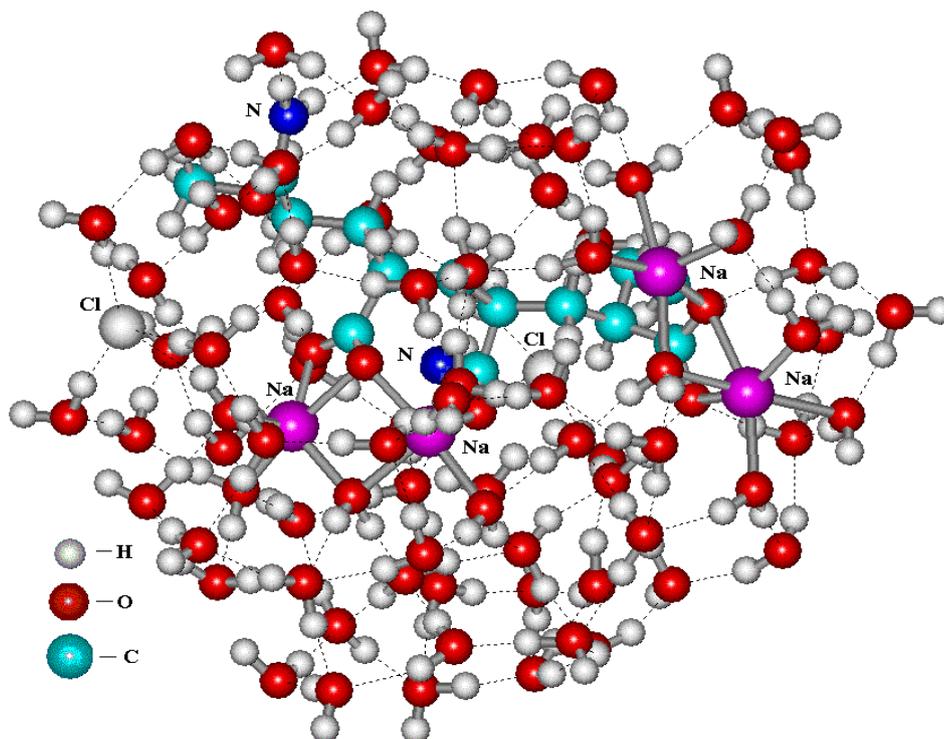
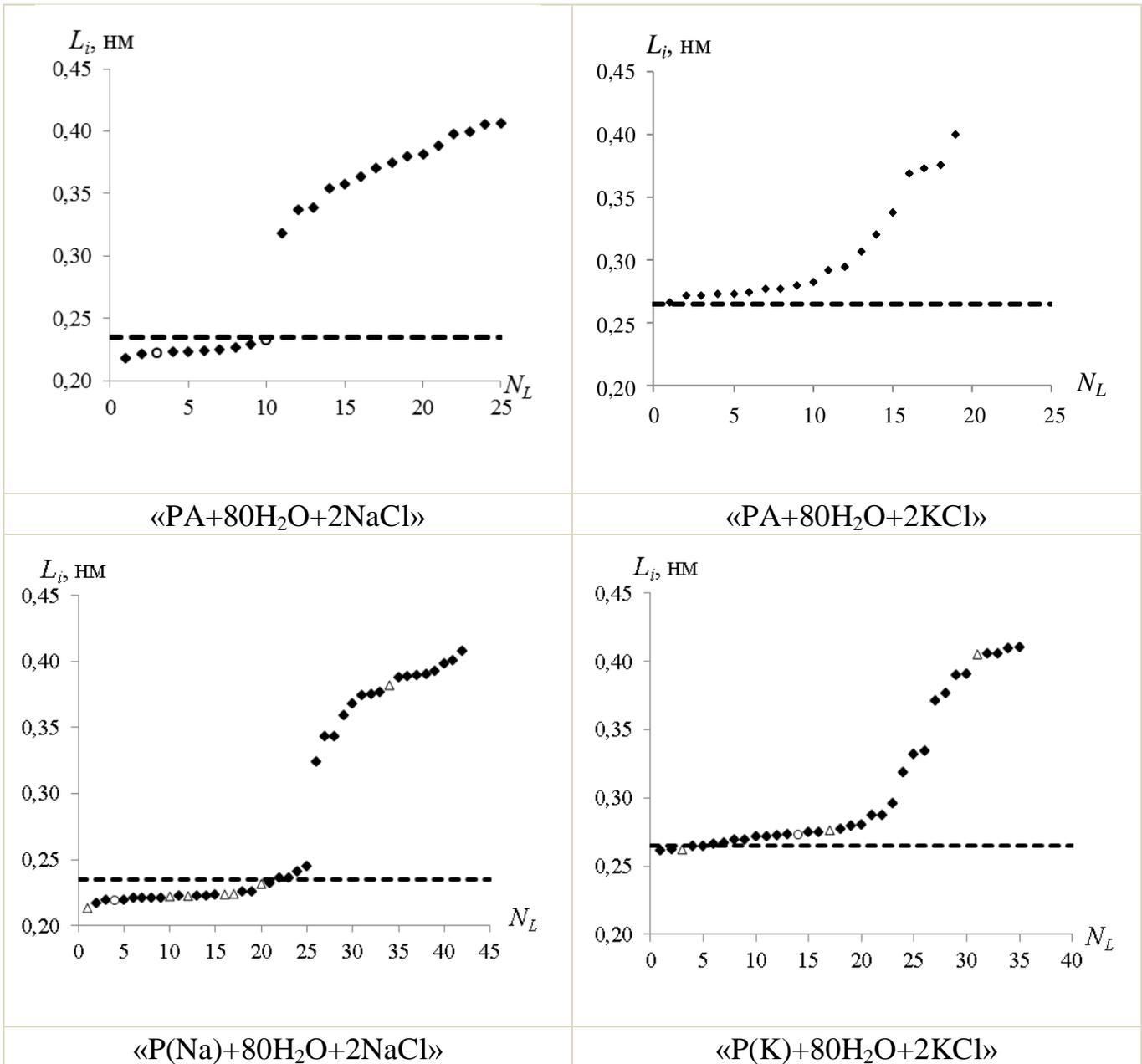


Рисунок 2. – Молекулярная модель «P(Na)+80H<sub>2</sub>O+2NaCl»

Определены расстояния ( $L_i$ ) между катионами и атомами кислорода молекул воды, карбоксилатных анионов и амидных групп полимера. Величины  $L_i$  отсортированы в порядке возрастания и пронумерованы так, что наименьшему расстоянию  $\Gamma^+ \cdots O^{2-}$  присвоен  $N_L = 1$ . Их последовательности образуют корреляционные ряды  $L_i - N_L$ , приведенные на рисунке 3.

Каждый элемент такого ряда характеризуется численным значением расстояния и принадлежностью атома кислорода к структурному элементу системы: молекуле воды, карбоксилатной или амидной группе. При проведении квантово-химических расчетов для выделения основных различий в гидратации ионов и их связи с функциональными группами учитывали взаимодействие каждого элемента системы только с ближайшими соседями. В связи с этим рассматривали молекулы воды, находящиеся на расстояниях менее 0,4 нм от катионов, что превышает сумму радиусов катионов и кислорода в 1,5–2 раза.



$\Delta$  – карбоксилатная группа;  $\circ$  – амидная группа

**Рисунок 3. – Расстояние между центрами катионов и атомами кислорода ближайших молекул воды и функциональных групп фрагментов полимеров**

Отмечено существенное различие в первом молекулярном слое ионов натрия и калия: атомы кислорода молекул воды, карбоксилатных и амидных групп находятся на расстояниях от иона натрия меньшем, чем сумма их радиусов, и образуют с  $\text{Na}^+$  короткие и прочные электростатические связи с долей ковалентности (порядок связи  $Bo > 0,05$ ). Длина связей  $\text{K}^+ \cdots \text{O}^{2-}$  равна или больше сумм радиусов взаимодействующих ионов, взаимодействие электростатическое ( $Bo < 0,05$ ).

Таким образом, в исследуемой системе все элементы молекулярных моделей связаны друг с другом водородными связями (молекулы воды, атомы кислорода карбоксилатных и амидных групп) или электростатическими связями (короткими и сильными в случае  $\text{Na}^+\cdots\text{O}^{2-}$  и более слабыми и длинными для  $\text{K}^+\cdots\text{O}^{2-}$ ), образующими непрерывную пространственную сеть, в которую без искажения ее геометрии встраиваются молекулы полимеров с кислородсодержащими функциональными группами. Этим можно объяснить высокую растворимость изученных полимеров в растворах хлоридов калия и натрия.

Взаимодействие макромолекул полимера с растворителем характеризует константа Хаггинса ( $K_X$ ): чем она ниже, тем лучшим в термодинамическом плане является растворитель для данного вещества. При растворении сополимеров в концентрированных растворах солей (3,4 моль/л)  $K_X$  меньше в растворе хлорида натрия по сравнению с KCl, и при уменьшении содержания ионогенных групп. В случае полиакриламида  $K_X$  одинакова для растворов хлорида калия и натрия и возрастает при уменьшении концентрации соли. Более интенсивное взаимодействие макромолекул полимера с положительно гидратированным катионом  $\text{Na}^+$  приводит к снижению гибкости полимерной цепи, что отражает увеличение показателей сегмента Куна ( $L_c$ ) растворов полимеров в NaCl (таблица 1).

Таблица 1. – Гидродинамические параметры солевых растворов полимеров

Растворитель	$C^*$ , г/л	$C_e$ , г/л	$K_X$	$R_h$ , нм	$L_c$ , нм
ПАА					
KCl, 0,07 моль/л	1,7	–	0,7	100,0	1,2
KCl, 3,4 моль/л	1,5	–	0,5	106,3	1,7
NaCl, 3,4 моль/л	1,0	–	0,5	121,3	2,2
СА20					
KCl, 0,07 моль/л	0,8	2,0	0,6	140,1	3,5
KCl, 3,4 моль/л	1,2	1,3	0,7	121,5	3,2
NaCl, 3,4 моль/л	0,8	1,5	0,5	141,9	4,6
СА40					
KCl, 0,07 моль/л	0,5	2,0	0,7	161,4	5,9
KCl, 3,4 моль/л	1,4	1,7	1,1	115,2	3,0
NaCl, 3,4 моль/л	1,3	1,4	0,9	120,0	3,2

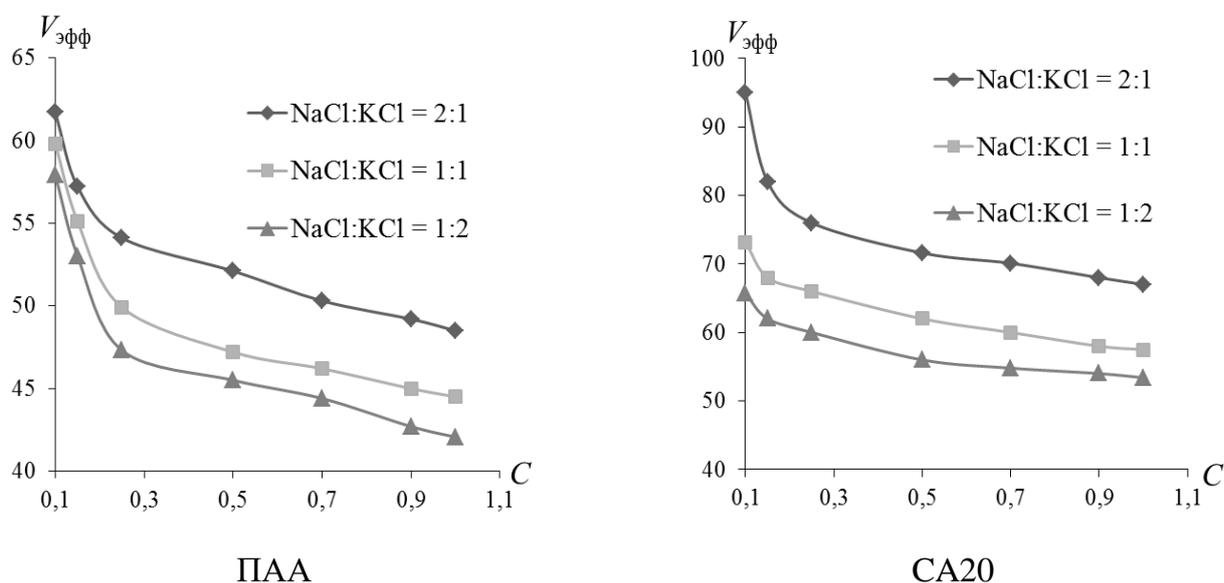
В разбавленных растворах полимеров при концентрации ниже концентрации кроссовера  $C^*$  (разбавленный режим) макромолекулы движутся трансляционно, независимо друг от друга. В области полуразбавленных растворов при концентрации выше  $C^*$ , но ниже концентрации образования флуктуационной сетки зацеплений ( $C_e$ ) клубки перекрываются и взаимодействуют друг с другом. Гидро-

динамический радиус макромолекул ( $R_h$ ) ПАА мало зависит от концентрации соли и увеличивается при переходе от хлорида калия к хлориду натрия, как и в случае полиэлектролитов.

В смешанном растворителе (смесь хлоридов калия и натрия) физико-химические (вискозиметрические, конформационные) свойства полимеров определяются соотношением катионов и соответствуют данным, полученным для той или другой соли.

Установлено, что эффективный объем макромолекул ПАА, СА20, СА40, приготовленных в растворах хлоридов калия и натрия, выше по сравнению с растворами полимеров в воде с дальнейшим добавлением соли. Растворение полиакриламида и сополимеров акриламида в солевых растворах приводит к равномерному распределению ионов соли по всему объему раствора, включая сольватные оболочки макромолекул. В таком случае макромолекулы не испытывают эффекта сжатия, как при переходе из водной в солевую среду, и функциональные группы, находящиеся на поверхности макромолекулярного клубка, могут более эффективно адсорбироваться на глинистых частицах в процессе флокуляции дисперсий.

Рассчитанный по экспериментальным данным эффективный объем макромолекул полимеров выше в солевом растворе (3,4 моль/л) хлорида натрия, чем хлорида калия, для полиэлектролитов выше, чем для неионогенного полимера, и убывает с увеличением концентрации полимера в растворе (рисунок 4).



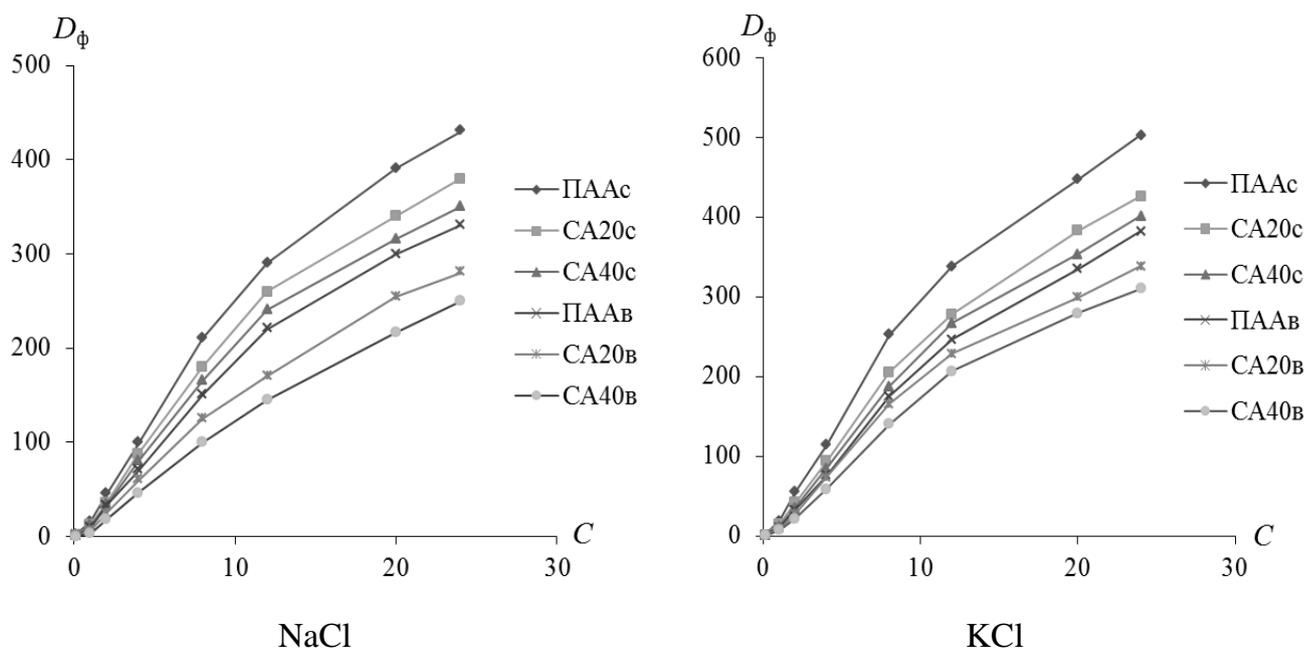
**Рисунок 4.** – Изменение эффективного объема макромолекул ( $V_{эфф}$ ,  $\text{дм}^3 \cdot 10^{-19}$ ) в зависимости от концентрации полимера ( $C$ , г/л) и состава растворителя

В четвертой главе представлены результаты исследования флокуляции солевых дисперсий глинистых минералов акриламидными полимерами, растворенными в солевых растворах (3,4 моль/л) и в воде (с обозначением индексами «с» и

«в», соответственно). В дисперсии с хлоридом натрия и калия (рисунок 5) наиболее высокий флокулирующий эффект проявляет ПАА, растворенный в соответствующих солевых растворах.

Использование водных растворов полимеров приводит к снижению эффективности флокулирующего действия солевой дисперсии, что объясняется резким изменением конформационного состояния макромолекул, сжатием макромолекулярного клубка и уменьшением контактов полимера с глинистыми частицами.

Установлено, что флокулирующий эффект зависит от ионогенности полимера и метода растворения и возрастает в ряду полимеров  $CA40_B \rightarrow CA20_B \rightarrow PAA_B \rightarrow CA40_C \rightarrow CA20_C \rightarrow PAA_C$ . Эффективность флокуляции солевых (хлориды калия и натрия) дисперсий глины полиакриламидом и анионными сополимерами акриламида увеличивается при условии растворения флокулянта в солевых растворах, соответствующих по составу жидкой фазе глинистой дисперсии: при использовании ПАА и СА20 в среднем в 1,3 раза, СА40 – в 1,5 раза по сравнению с водными растворами флокулянтов.



**Рисунок 5. – Флокулирующий эффект ( $D_\phi$ ) полимеров в зависимости от их концентрации ( $C$ , г/л· $10^{-3}$ ) в солевой дисперсии**

Для глинисто-солевых дисперсий с содержанием дисперсной фазы 0,5 % средний размер флокул увеличивается с ростом содержания ионогенных групп в полимере и составляет (см): в дисперсиях хлорида натрия – 0,26; 0,28; 0,32; хлорида калия – 0,22; 0,24; 0,32, соответственно, для ПАА, СА20 и СА40.

Акриламидные полимеры в солевых растворах являются гибкоцепными полимерами (сегмент Куна менее 10 нм). При увеличении гибкости макромолекул

ПАА (более низкие значения  $L_c$ ) по сравнению с сополимерами акриламида возрастает количество контактов участков полимерной цепи с частицами каолина, что приводит к увеличению плотности флокул в среднем в 1,5 раза и обеспечивает более высокие показатели эффекта флокуляции.

На основании результатов выполненных исследований предложен метод растворения акриламидных полимеров в концентрированных растворах хлоридов калия и натрия, позволяющий сохранить исходные размеры макромолекул (гидродинамический радиус, эффективный объем), гибкость полимерных цепей при введении в солевую дисперсию, что способствует улучшению адсорбции полимеров на поверхности глинистых частиц, увеличению плотности флокул и скорости их осаждения.

Разработан способ флокуляции солевых дисперсий глины акриламидными полимерами, растворенными в концентрированных солевых растворах хлоридов калия и натрия, позволяющий увеличить эффективность флокуляции в 1,3–1,5 раза по сравнению с использованием водных растворов полимеров, повысить степень осветления жидкой фазы солевой дисперсии. Использование разработанного способа флокуляции позволяет оптимизировать водный баланс технологического процесса обогащения калийной руды, увеличить извлечение калия из руды за счет сокращения количества воды, вводимой в технологический цикл.

Проведенные в производственных условиях ОАО «Беларуськалий» опытно-промышленные испытания флокуляции солевых дисперсий глины полиакриламидом показали, что ПАА<sub>с</sub> вызывает более эффективное осаждение частиц дисперсной фазы солевой дисперсии и обеспечивает меньшую влажность глинистого осадка по сравнению с ПАА<sub>в</sub>. Введение солевых растворов флокулянта в солевую дисперсию глины способствует формированию мостичных контактов между частицами дисперсии и макромолекулами, что приводит к более полному вовлечению частиц во флокулы.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

### Основные научные результаты диссертации:

1. Установлено, что при растворении акриламидных полимеров в концентрированных (3,4 моль/л) водных растворах хлоридов калия и натрия время перехода системы из гетерогенного в гомогенное состояние уменьшается с увеличением содержания ионогенных групп в полимерах и в растворах хлорида калия по сравнению с хлоридом натрия, в ряду: «ПАА–NaCl» → «ПАА–KCl» → «СА20–NaCl» → «СА20–KCl» → «СА40–NaCl» → «СА40–KCl». На стадии набухания полимеров концентрация катионов выше в фазе набухшего полимера, чем в растворе, и разница в содержании натрия выше, чем калия. В растворе полимера с концентрацией 0,5 % через 24 часа гелевая фракция отсутствует вне зависимости от природы полимера (неионогенный полимер, полиэлектролит), катионного состава и концентрации солевого растворителя [3–7, 9, 12, 17, 19, 24].

2. В результате квантово-химического моделирования систем, содержащих полимер (полиакриламид или сополимер акриламида с акрилатами в натриевой и калиевой формах), молекулы воды, ионы электролитов (хлориды калия и натрия), показано, что все элементы молекулярных моделей объединены межмолекулярными связями между катионами  $\text{Na}^+$  и  $\text{K}^+$  с атомами кислорода молекул воды, карбоксилатной и/или амидной групп акриламидных полимеров, образующими непрерывную пространственную сеть, в которую без искажения ее структуры встраиваются молекулы полимеров, имеющие в своем составе кислородсодержащие группы. Катионы  $\text{Na}^+$  и  $\text{K}^+$  локализуются около атомов кислорода карбоксилатных и амидных групп акриламидных полимеров, анионы  $\text{Cl}^-$  находятся на периферии системы, длина связи  $\text{Na}^+\cdots\text{O}^{2-}$  меньше суммы радиусов взаимодействующих ионов (менее 0,235 нм), а  $\text{K}^+\cdots\text{O}^{2-}$  – равна или больше 0,265 нм. Установленные закономерности, связанные с сольватацией полимеров в солевых средах и образованием межмолекулярных и ион-молекулярных связей между компонентами системы, дают объяснение высокой растворимости акриламидных полимеров в солевых растворах [3, 8, 19, 21, 22].

3. Метод растворения акриламидных полимеров в растворах хлоридов калия и натрия по сравнению с растворением в воде с последующим введением солей, приводит к увеличению гидродинамического радиуса и эффективного объема макромолекул полимеров в 1,2–1,4 раза, снижению концентрации кроссовера в 1,4 раза для сополимеров акриламида с солями акриловой кислоты и в 1,5 раза для полиакриламида, что обусловлено более интенсивным взаимодействием полимеров с растворителем (снижение константы Хаггинса солевых растворов в 1,3 раза). Установлено, что гидродинамический радиус макромолекул в растворах хлорида натрия в 1,1 раза выше, чем в растворах хлорида калия, а гибкость полимерной цепи меньше в 1,3 раза, что обусловлено различными гидратационными свой-

ствами катионов натрия и калия. Показано, что в солевых растворах полиакриламида гибкость полимерной цепи выше (сегмент Куна ниже в 1,8 раз), концентрация кроссовера совпадает с концентрацией образования флуктуационной сетки зацеплений и в 1,3 раза меньше по сравнению с растворами сополимеров акриламида с солями акриловых кислот. Увеличение размеров клубков макромолекул, гибкости полимерной цепи, снижение концентрации образования сетки зацеплений макромолекул полимеров в солевых растворах при их использовании в качестве флокулянтов солевых дисперсий способствует взаимодействию полимера с частицами дисперсной фазы и адсорбированных макромолекул друг с другом [1–7, 11, 13–16, 18, 20–22].

4. Разработан способ флокуляции солевых дисперсий глины акриламидными полимерами, растворенными в концентрированных солевых растворах хлоридов калия и натрия, соответствующих по составу жидкой фазе глинистой дисперсии. Данный способ позволяет повысить эффективность флокуляции в 1,3–1,5 раза за счет сохранения развернутой конформации макромолекул, улучшения адсорбции полимеров, увеличения гибкости полимерных цепей и плотности флокулов из глинистых частиц. Использование разработанного способа флокуляции на предприятиях калийной промышленности, в соответствии с проведенным расчетами, позволит увеличить степень извлечения калия из руды и снизить потери целевого продукта на 2110 т/год при нагрузке по руде 1100 т/ч за счет сокращения количества воды на 1828 м<sup>3</sup>/мес в технологическом цикле обогащения калийной руды [2, 5–7, 10, 11, 16, 20, 21, 23, 24].

## **Рекомендации по практическому использованию результатов**

К практическому использованию рекомендуется способ флокуляции солевых дисперсий глинистых минералов акриламидными полимерами, основанный на растворении полиакриламида и сополимеров акриламида с солями акриловой кислоты в концентрированных солевых растворах хлоридов калия и натрия.

Результаты диссертационных исследований использованы для выполнения работ по договору с ОАО «Беларуськалий» «Провести исследования и разработать оптимальный режим растворения полимерных флокулянтов с использованием солевых растворов в качестве жидкой фазы» (№ госрегистрации 20112941).

На ОАО «Беларуськалий» проведены опытно-промышленные испытания технологии растворения полиакриламида в солевых растворах (Акт опытно-промышленных испытаний ОАО «Беларуськалий» от 19.03.12). Целью испытаний являлась отработка технологии растворения порошкообразного полиакриламида в солевых растворах и оценка флокулирующего действия полученного раствора. Установлено, что при использовании солевого раствора полимера показатели флокуляции соответствуют заданным, при этом увеличивается извлечение хлорида калия, снижаются его потери за счет сокращения объемов воды, вводимой в технологический процесс с раствором флокулянтов.

По результатам выполненных исследований выданы два патента Республики Беларусь по способам приготовления солевых растворов флокулянтов и очистке солевых растворов флокулянтами на основе акриламидных полимеров.

## СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ СОИСКАТЕЛЯ УЧЕНОЙ СТЕПЕНИ

### *Статьи в научных журналах*

1. Давлюд, Д. Н. Реологические свойства солевых растворов анионных сополимеров акриламида / Д. Н. Давлюд, Е. В. Воробьева, И. И. Басалыга // Весці Нац. акад. навук Беларусі. Сер. хім. навук. – 2013. – № 2. – С. 16–20.
2. Давлюд, Д. Н. Реологические свойства и концентрационные переходы в водно-солевых растворах полиакриламида и анионных (со)полимеров акриламида / Д. Н. Давлюд, Е. В. Воробьева, Е. В. Лаевская, Н. П. Крутько, П. Д. Воробьев, Д. В. Чередниченко // Доклады Национальной академии наук Беларуси. – 2017. – Т. 61, № 4. – С. 69–76.
3. Давлюд, Д. Н. Растворение анионных (со)полимеров акриламида в водно-солевых средах / Д. Н. Давлюд, П. Д. Воробьев, Ю. В. Матрунчик, Е. В. Воробьева, Н. П. Крутько // Весці Нац. акад. навук Беларусі. Сер. хім. навук. – 2018. – Т. 54, № 3. – С. 329–337.
4. Давлюд, Д. Н. Анионные сополимеры акриламида и полиакриловой кислоты в качестве гидроаккумулирующих полимерных материалов / Д. Н. Давлюд, Ю. В. Матрунчик, Е. В. Воробьева, Д. В. Чередниченко, П. Д. Воробьев // Весці Нац. акад. навук Беларусі. Сер. хім. навук. – 2019. – Т. 55, № 2. – С. 188–195.
5. Давлюд, Д. Н. Флокулирующие и гидродинамические свойства солевых растворов акриламидных полимеров / Д. Н. Давлюд, Е. В. Воробьева, Е. В. Лаевская, Д. В. Чередниченко, П. Д. Воробьев // Журнал прикладной химии. – 2019. – Т. 92, № 8. – С. 1043–1050.
6. Давлюд, Д. Н. Полиакриламидные флокулянты в процессах фазового разделения солевых дисперсий минеральных руд / Д. Н. Давлюд, П. Д. Воробьев, Д. В. Чередниченко, Н. П. Крутько, Е. В. Лаевская, Е. В. Воробьева, С. В. Буча // Весці Нац. акад. навук Беларусі. Сер. хім. навук. – 2019. – Т. 55, № 3. – С. 369–376.
7. Давлюд, Д. Н. Гидродинамические и адсорбционные свойства анионных сополимеров акриламида в водно-солевых средах / Д. Н. Давлюд, П. Д. Воробьев, Ю. В. Липай, Е. В. Воробьева, С. В. Буча, А. Р. Черникова // Весці Нац. акад. навук Беларусі. Сер. хім. навук. – 2019. – Т. 55, № 4. – С. 455–463.
8. Давлюд, Д. Н. Состояние ионов и молекул воды в водно-солевых растворах полиакриламида и сополимера «акриламид-Na/K соль акриловой кислоты» / В. С. Солдатов, Д. Н. Давлюд, Т. В. Безъязычная, Е. В. Воробьева, Е. Г. Косандрович, П. Д. Воробьев // Доклады Национальной академии наук Беларуси. – 2019. – Т. 63, № 6. – С. 695–703.

*Статьи в других рецензируемых научных изданиях*

9. Давлюд, Д. Н. Использование водорастворимых полимеров в ресурсосберегающих технологических процессах водоподготовки / И. В. Шестак, Е. В. Воробьева, Д. Н. Давлюд, А. Д. Воробьев, О. Б. Дормешкин // Природные ресурсы. – 2017. – № 1. – С. 93–101.

10. Давлюд, Д. Н. Органоминеральные структурообразователи почв на основе глинистых минералов калийной руды и торфа / Е. В. Лаевская, Е. В. Воробьева, И. И. Лиштван, П. Д. Воробьев, Д. В. Чередниченко, Д. Н. Давлюд // Природные ресурсы. – 2017. – № 1. – С. 5–13.

*Статьи в сборниках материалов конференций*

11. Давлюд, Д. Н. Использование полимеров при переработке глинодержащих отходов калийного производства / Д. Н. Давлюд, Е. В. Лаевская // Устойчивое развитие: региональные аспекты: материалы междунар. науч.-практ. конф. молодых ученых в рамках года науки в Республике Беларусь, Брест, 20–21 апреля 2017 г. / Брестский гос. техн. ун-т ; редкол.: А. А. Волчек [и др.]. – Брест, 2017. – С. 318–320.

12. Давлюд, Д. Н. Использование водорастворимых полимеров для водоподготовки и очистки водно-солевых растворов / Д. Н. Давлюд, И. В. Шестак, Д. В. Чередниченко, П. Д. Воробьев // Сб. науч. статей по матер. XII междунар. науч.-практ. конф. «Актуальные проблемы экологии – 2017», Гродно, 4–6 октября 2017 г. / Гродненский гос. ун-т. им. Я. Купалы ; редкол. В. Н. Бурдь [и др.]. – Гродно, 2017. – С. 189–191.

*Тезисы докладов*

13. Давлюд, Д. Н. Поведение анионного сополимера акриламида в растворах низкомолекулярных электролитов / Д. Н. Давлюд, Е. В. Воробьева, И. И. Басалыга // Всеукр. конф. с междунар. участием «Актуальные проблемы химии и физики поверхности», Киев, 15–16 мая 2012 г. : тез. докл. / Институт химии поверхности им. Чуйко ; редкол.: В. В. Гончарук [и др.]. – Киев, 2012. – С. 87–88.

14. Давлюд, Д. Н. Реологические свойства солевых растворов анионных сополимеров акриламида / Д. Н. Давлюд, П. Д. Воробьев // VII Всеросс. конф. молодых ученых, аспирантов и студентов с междунар. участием по химии и наноматериалам, Санкт-Петербург, 2–5 апреля 2013 г. : тез. докл. / Санкт-Петербургский государственный университет ; редкол.: А. И. Русанов [и др.]. – Санкт-Петербург, 2013. – С. 149–150.

15. Давлюд, Д. Н. Rheological properties of polyacrylamide and polyacrylamide (co)polymers salt solutions / Д. Н. Давлюд, Е. В. Воробьева, И. В. Шестак // XIII Межд. конф. молодых ученых «Современные проблемы науки о полимерах», Санкт-Петербург, 13–16 ноября 2017 г. : тез. докл. / Институт высокомолекулярных соединений Российской академии наук ; редкол.: А. А. Полоцкий [и др.]. – Санкт-Петербург, 2017. – С. 85.

16. Давлюд, Д. Н. Флокулирующая активность акриламидных (co)полимеров в солевых средах / Д. Н. Давлюд, П. Д. Воробьев, И. В. Шестак // XX Всерос. конф. молодых ученых-химиков (с междунар. участием), Нижний Новгород, 18–20 апреля 2017 г. : тез. докл. / Нижегородский гос. ун-т им. Н. И. Лобачевского ; редкол.: А. В. Князев [и др.]. – Нижний Новгород, 2017. – С. 303.

17. Давлюд, Д. Н. Получение и использование новых полимерных материалов на основе гидрогелей / Ю. В. Матрунчик, Е. В. Воробьева, Д. Н. Давлюд, И. В. Шестак // 21 Всерос. конф. молодых ученых-химиков (с междунар. участием), Нижний Новгород, 15–17 мая 2018 г. : тез. докл. / Нижегородский госуниверситет им. Н. И. Лобачевского ; редкол.: А. В. Князев [и др.]. – Нижний Новгород, 2018. – С. 472.

18. Давлюд, Д. Н. Реологические свойства анионных сополимеров акриламида в концентрированных солевых растворах / Д. Н. Давлюд, Е. В. Воробьева, С. В. Буча // 21 Всерос. конф. молодых ученых-химиков (с междунар. участием), Нижний Новгород, 15–17 мая 2018 г. : тез. докл. / Нижегородский госуниверситет им. Н. И. Лобачевского ; редкол.: А. В. Князев [и др.]. – Нижний Новгород, 2018. – С. 80.

19. Давлюд, Д. Н. Применение атомно-абсорбционной спектроскопии для изучения процесса растворения сополимеров акриламида в водно-солевых средах / Д. Н. Давлюд, Е. В. Воробьева // Четвертый междисциплинарный научный форум с международным участием «Новые материалы и перспективные технологии», Москва, 27–30 ноября 2018 г. ; тез. докл. / Совет молодых ученых Российской академии наук ; редкол.: Е. М. Петрович [и др.]. – Москва, 2018. – С. 637–639.

20. Давлюд, Д. Н. Флокулирующие и конформационные свойства полиакриламида и сополимеров акриламида с акриловой кислотой / Д. Н. Давлюд // XVI Российская ежегодная конференция молодых научных сотрудников и аспирантов «Физико-химия и технология неорганических материалов», Москва, 1–4 октября 2019 г. ; тез. докл. / Институт металлургии и материаловедения Российской академии наук ; редкол.: Ю. В. Цветков [и др.]. – Москва, 2019. – С. 413–414.

21. Давлюд, Д. Н. Физико-химические свойства солевых растворов акриламидных полимеров / Д. Н. Давлюд // XVI Международная конференция молодых учёных «Молодежь в науке 2.0», Минск, 14–17 октября 2019 г. : тез. докл. / Нац.

акад. наук Беларуси, Совет молодых ученых ; редкол.: В. Г. Гусаков [и др.]. – Минск, 2019. – С. 539–540.

22. Давлюд, Д. Н. Quantum-chemical modeling of intermolecular and ion-molecular interactions in water-salt solutions of acrylamide (co)polymers / Д. Н. Давлюд, Е. Г. Косандрович, Е. В. Воробьева, Т. В. Безъязычная // XV Межд. конф. молодых ученых «Современные проблемы науки о полимерах», Санкт-Петербург, 28–31 октября 2019 г. : тез. докл. / Институт высокомолекулярных соединений Российской академии наук ; редкол.: А. А. Полоцкий [и др.]. – Санкт-Петербург, 2019. – С. 238.

### *Патенты*

23. Способ очистки раствора хлорида натрия: пат. ВУ 22142 / Д. Н. Давлюд, Е. В. Воробьева, Д. В. Чередниченко, П. Д. Воробьев, Ю. В. Матрунчик, Е. В. Лаевская, И. В. Шестак, Н. П. Крутько, В. В. Шевчук, А. Д. Смычик, Л. В. Овсеенко. – Оpubл. 25.05.2018.

24. Способ приготовления раствора флокулянта: пат. ВУ 22426 / Д. Н. Давлюд, Е. В. Воробьева, Д. В. Чередниченко, П. Д. Воробьев, Ю. В. Матрунчик, Е. В. Лаевская, И. В. Шестак, Н. П. Крутько, В. В. Шевчук, Л. В. Овсеенко. – Оpubл. 26.12.2018.

## РЭЗІЮМЭ

Даўлюд Дар'я Мікалаеўна

### Растварэнне, сальватацыя і фізіка-хімічныя ўласцівасці акрыламідных палімераў у солевых асяродках

**Ключавыя словы:** акрыламідны палімер, растварэнне, солевы раствор, міжіённыя і іён-малекулярныя ўзаемадзеянні, сальватацыя, канфармацыённыя ўласцівасці, гнуткасць, флакуляцыя.

**Мэта працы:** усталяваць заканамернасці растварэння і фізіка-хімічныя ўласцівасці поліакрыламідну і супалімераў акрыламідну з солямі акрылавай кіслаты ў водных растворах хларыдаў калію і натрыю, правесці квантава-хімічнае мадэляванне сальватацыі палімераў і распрацаваць спосаб флакуляцыі солевых дысперсій гліністых мінералаў акрыламіднымі палімерамі.

**Метады даследавання:** капілярная і ратацыйная вісказіметрыя, атамна-абсарбцыйная спектраскапія, спектрафотаметрыя, аптычная мікраскапія, патэнцыяметрычнае тытраванне, камп'ютарнае квантава-хімічнае мадэляванне, метады ацэнкі флакулюючай актыўнасці акрыламідных палімераў.

**Атрыманыя вынікі і іх навізна:** у дысертацыйнай працы ўпершыню прапанавана і рэалізавана ідэя растварэння акрыламідных палімераў у канцэнтраваных растворах хларыдаў калію і натрыю. Паказана, што растварэнне акрыламідных палімераў у солевых асяродках абумоўлена ўтварэннем міжмалекулярных сувязей паміж катыёнамі  $\text{Na}^+$  і  $\text{K}^+$  з атамамі кіслароду малекул вады, карбаксілатнай і/або аміднай груп палімераў і ўбудаваннем палімерных фрагментаў у прасторавую структуру воднага раствору электралітаў.

Устаноўлена павелічэнне гідрадынамічнага радыуса і эфектыўнага аб'ёму макрамалекул, памяншэнне канцэнтрацыі красовеера, гнуткасці палімерных ланцугоў у солевых растворах, для супалімераў акрыламідну ў параўнанні з поліакрыламідам і ў растворах хларыду натрыю ў параўнанні з хларыдам калію.

Быў распрацаваны спосаб флакуляцыі солевых дысперсій гліністых мінералаў акрыламіднымі палімерамі, растваранымі ў канцэнтраваных солевых растворах хларыдаў калію і натрыю, які павышае эфектыўнасць флакуляцыі ў 1,3–1,5 разы ў параўнанні з выкарыстаннем водных раствораў палімераў за кошт паляпшэння адсорбцыі палімераў, павелічэння шчыльнасці флокул з гліністых часцінак і хуткасці іх асядання.

**Рэкамендацыі па выкарыстанні:** павышэнне эфектыўнасці выкарыстання флакулянтаў на аснове акрыламідных палімераў у тэхналогіях перапрацоўкі мінеральных руд.

**Вобласць выкарыстання:** перапрацоўка мінеральных руд і вытворчасць калійных угнаенняў.

## РЕЗЮМЕ

Давлюд Дарья Николаевна

### Растворение, сольватация и физико-химические свойства акриламидных полимеров в солевых средах

**Ключевые слова:** акриламидный полимер, растворение, солевой раствор, межмолекулярные и ион-молекулярные взаимодействия, сольватация, конформационные свойства, гибкость, флокуляция.

**Цель работы:** установить закономерности растворения и физико-химические свойства полиакриламида и сополимеров акриламида с солями акриловой кислоты в водных растворах хлоридов калия и натрия, провести квантово-химическое моделирование сольватации полимеров и разработать способ флокуляции солевых дисперсий глинистых минералов акриламидными полимерами.

**Методы исследования:** капиллярная и ротационная вискозиметрия, атомно-абсорбционная спектроскопия, спектрофотометрия, оптическая микроскопия, потенциометрическое титрование, компьютерное квантово-химическое моделирование, методы оценки флокулирующей активности акриламидных полимеров.

**Полученные результаты и их новизна:** в диссертационной работе впервые предложена и реализована идея растворения акриламидных полимеров в концентрированных растворах хлоридов калия и натрия. Показано, что растворение акриламидных полимеров в солевых средах обусловлено образованием межмолекулярных связей между катионами  $\text{Na}^+$  и  $\text{K}^+$  с атомами кислорода молекул воды, карбоксилатной и/или амидной групп полимеров и встраиванием полимерных фрагментов в пространственную структуру водного раствора электролитов.

Установлено увеличение гидродинамического радиуса и эффективного объема макромолекул, уменьшение концентрации кроссовера, гибкости полимерных цепей в солевых растворах, для сополимеров акриламида по сравнению с полиакриламидом и в растворах хлорида натрия по сравнению с хлоридом калия.

Разработан способ флокуляции солевых дисперсий глинистых минералов акриламидными полимерами, растворенными в концентрированных солевых растворах хлоридов калия и натрия, повышающий эффективность флокуляции в 1,3–1,5 раза по сравнению с использованием водных растворов полимеров за счет улучшения адсорбции полимеров, увеличения плотности флокул из глинистых частиц и скорости их осаждения.

**Рекомендации по использованию:** повышение эффективности использования флокулянтов на основе акриламидных полимеров в технологиях переработки минеральных руд.

**Область применения:** переработка минеральных руд и производство калийных удобрений.

## SUMMARY

**Dauliud Daryia**

### **Dissolution, solvation and physic-chemical properties of acrylamide polymers in saline environments**

**Keywords:** acrylamide polymer, dissolution, saline solution, interionic and ion-molecular interactions, solvation, conformational properties, flexibility, flocculation.

**Aim of the work:** to establish the dissolution patterns and the physicochemical properties of polyacrylamide and copolymers of acrylamide with acrylic acid salts in aqueous solutions of potassium and sodium chlorides, to conduct quantum-chemical modeling of the polymers solvation and develop a method for flocculation of salt dispersions of clay minerals with acrylamide polymers.

**Methods:** capillary and rotational viscometry, atomic absorption spectroscopy, spectrophotometry, optical microscopy, potentiometric titration, computer quantum chemical modeling, methods for assessing of the flocculating activity of acrylamide polymers.

**Obtained results and their novelty:** in the dissertation the idea of acrylamide polymers dissolving in concentrated solutions of potassium and sodium chlorides was first proposed and implemented. It was shown that the dissolution of acrylamide polymers in salt media is caused by the formation of intermolecular bonds between  $\text{Na}^+$  and  $\text{K}^+$  cations with oxygen atoms of water molecules, carboxylate and/or amide groups of polymers and the incorporation of polymer fragments into the spatial structure of aqueous electrolyte solution.

An increase in the hydrodynamic radius and effective volume of macromolecules, a decrease in the crossover concentration, and the flexibility of the polymer chains in salt solutions for acrylamide copolymers compared to polyacrylamide and in sodium chloride solutions compared to potassium chloride were found.

A method of flocculation of clay minerals salt dispersions with acrylamide polymers dissolved in concentrated salt solutions of potassium and sodium chlorides has been developed, which increases the flocculation efficiency by 1.3–1.5 times in comparison with the use of aqueous polymer solutions by improving the adsorption of polymers and increasing the density of clay floccules particles and their deposition rate.

**Recommendation for use:** an increase in the efficiency of the acrylamide flocculants use in mineral ore processing technologies.

**Field of application:** mineral ores processing and production of potash fertilizers.

---

Подписано в печать 05.03.2020 Формат 60x84<sub>1/16</sub> Бумага офсетная  
Печать цифровая Усл.печ.л. 1,3 Уч.изд.л. 1,4 Тираж 60 экз. Заказ 3224  
ИООО «Право и экономика»  
220072 Минск Сурганова 1, корп. 2 Тел. 8 029 684 18 66  
Отпечатано на издательской системе  
KONICA MINOLTA в ИООО «Право и экономика»  
Свидетельство о государственной регистрации издателя,  
изготовителя, распространителя печатных изданий, выданное  
Министерством информации Республики Беларусь 17 февраля 2014 г.  
в качестве издателя печатных изданий за № 1/185