

- // Экотехнологии и ресурсосбережение. -2006. -№ 6. -С. 58—63.
13. Ставицкая С.С., Стрелко В.В., Картель Н.Т. и др. // Там же. -2007. -№ 5. -С. 65—71.
14. Верба О.Ю., Потапова О.В., Курнявкин В.Н. и др. // Бюллетень СО РАН. -2005. -№ 2 (116). -С. 134—138.
15. Вайсфальд Д.Н., Голуб Т.Д. Лечебное применение грязей. -Киев: Здоров'я, 1980.
16. Татевосов С.Р. Грязелечение. -М.: Медгиз, 1983.
17. Ставицкая С.С., Викарчук В.М., Петренко Т.П. и др. // Экотехнологии и ресурсосбережение. -2008. -№ 4. -С. 21—28.
18. Ставицкая С.С., Стрелко В.В., Никителова Е.М. и др. // Укр. хим. журн. -2009. -75, № 11. -С. 29—34.
19. Пат. України № 84246. С 2.В 01J20/20. -Опубл. 2008; Бюл. изобрет. № 18.
20. Никителова Е.М., Николенко С.И., Ставицкая С.С., Миронюк Т.И. // Уч.записки Таврического ун-та. Сер. Биология, химия. -2009. -22 (61), № 4. -С. 322—333.
21. Тарковская И.А. Окисленный уголь -Киев: Наук.думка, 1981.
22. Тарковская И.А., Ставицкая С.С., Тихонова Л.П., Стрелко В.В. // Теорет. и эксперим. химия. -2000. -36, № 6. -С. 376—382.
23. Стражеско Д.Н. Дис. ... докт. хим. наук. -Киев. 1951.
24. ГОСТ 6217-74. Уголь активный древесный дробленый.
25. Бабко А.К., Пятницкий И.В. Количественный анализ. -М.: Высш. шк., 1968.
26. Кельцев Н.В. Основы адсорбционной техники. -М.: Химия, 1984.
27. Пат. № 20718. -Опубл. 15.06.2001; Бюл. изобрет. № 5.

Институт сорбции и проблем эндоэкологии
НАН Украины, Киев

Поступила 08.09.2010

УДК 544.77.052.22 : 544.77.052.5

В.Ю. Третиник, Т.С. Слипенюк, С.Д. Борук, А.С. Макаров

ИНТЕНСИВНОСТЬ ПРОЦЕССОВ МЕЖЧАСТИЧНОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В ГИДРОСУСПЕНЗИЯХ НИТРИДА КРЕМНИЯ

Исследовано влияние внешних факторов на устойчивость суспензий нитрида кремния. Рассчитаны величины энергии парного межчастичного взаимодействия. Установлено влияние физико-химической природы поверхности частиц и свойств дисперсионной среды на характер межчастичного взаимодействия. Предложен способ регулирования седиментационной и агрегативной устойчивости гидросуспензии.

ВВЕДЕНИЕ. Процессы контактного взаимодействия частиц в гидросуспензиях высокодисперсных синтетических порошков являются удобной моделью для изучения влияния ряда физико-химических характеристик поверхности частиц и дисперсионной среды на межфазные процессы в дисперсных системах [1—3].

Известно, что интенсивность межчастичных взаимодействий в дисперсных системах в существенной мере определяется электростатической составляющей расклинивающего давления. Вместе с тем эту составляющую можно изменять, вводя в систему неорганические и органические вещества [4, 5].

Большой интерес вызывает совместное действие электролитов и флокулянтов на устойчивость дисперсных систем, поскольку полиэлектролиты могут способствовать как сохранению системой

своих характеристик, играя при этом защитную роль, так и ее полному разрушению, агрегируя частицы, то есть способствуя образованию крупных, быстро оседающих флокул [2]. Поэтому изучение механизма совместного действия указанных добавок является интересной и важной задачей, решение которой имеет как теоретическое, так и практическое значение.

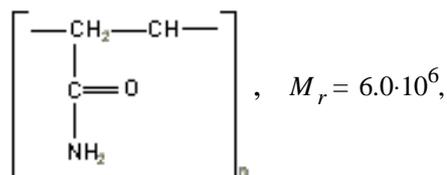
Цель данной работы — исследование влияния физико-химических свойств ряда веществ (водорасторимых полимеров и электролитов) на потенциальную энергию парного межчастичного взаимодействия частиц высокодисперсного нитрида кремния в водной среде и ее взаимосвязь с кинетической устойчивостью дисперсной фазы.

В качестве объектов исследования были выбраны: полученный плазмохимическим синтезом ни-

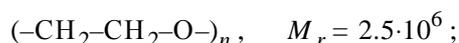
© В.Ю. Третиник, Т.С. Слипенюк, С.Д. Борук, А.С. Макаров, 2011

трид кремния Si_3N_4 , плотность которого $\rho = 3.44 \text{ г/см}^3$, удельная поверхность 30—50 $\text{м}^2/\text{г}$; водорастворимые полимеры:

– полиакриламид (ПАА),



– полиэтиленоксид (ПЭО):



электролиты: алюминия сульфат $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$; феррума хлорид FeCl_3 .

ЭКСПЕРИМЕНТ И ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ. Влияние изучаемых добавок на агрегативную и седиментационную устойчивость гидросуспензий нитрида кремния определяли по скорости изменения оптической плотности дисперсной системы. Исследования проводили на концентрационном фотоэлектроколориметре КФК-2МП при длине волны 540 нм. Концентрация дисперсной фазы выбиралась таким образом, чтобы оптическая плотность полученных суспензий не превышала 1.5—2.0. В данном диапазоне зависимость оптической плотности от концентрации дисперсной фазы имеет линейный характер.

Скорость отстаивания суспензии, то есть разделение фаз в суспензии характеризовали величинами W , которые определяли исходя из времени перемещения границы раздела фаз в цилиндрической емкости: $W = h/\tau$, где h — высота просветленного шара; τ — время просветления.

Характер изменения оптической плотности во времени определяется многими факторами, а именно: интенсивностью агрегативных процессов в суспензии, вязкостью среды, броуновским движением частиц, формой, размерами, плотностью частиц и их агрегатов. Для того чтобы избежать влияния посторонних факторов, проводили аналитическую обработку экспериментальных данных, а количественные характеристики флокуляционного процесса получали на основе экспериментальных зависимостей оптической плотности от времени седиментации, то есть $D = f(t)$.

Как показали расчеты, экспериментальные кривые $D = f(t)$ описываются аналитической зависимостью $D = D_0 \exp(-nt)$, где D_0 — оптическая плотность в начальный момент времени; n — параметр флокуляции, который количественно характеризует

процесс осветления дисперсионной среды суспензии. Для исследуемых систем коэффициент корреляции аппроксимации экспериментальных зависимостей $D = f(t)$ данной функцией составлял 0.85—0.98.

Величина D_0 характеризует в основном структурные изменения в суспензии под влиянием химических добавок и определяется спецификой процессов экстинкции света при его прохождении через дисперсную систему. Характер изменения оптической плотности со временем седиментации определяется величиной параметра флокуляции (n), поэтому можно считать, что его величина характеризует седиментационную неустойчивость дисперсной фазы. В то же время величины D_0 и параметр флокуляции (n) взаимосвязаны, поэтому структурные изменения дисперсной фазы при действии химических добавок определяют ее седиментационные свойства. Образование в гидросуспензиях агрегатов, состоящих из двух и более частиц, является результатом потери не только агрегативной, но и седиментационной устойчивости дисперсной фазы.

Расчет потенциальных кривых парного взаимодействия частиц позволяет количественно оценить влияние ряда факторов на процессы структурообразования в системе и выбрать объективные критерии, характеризующие устойчивость дисперсных систем. Основываясь на данных этих расчетов, можно определить пути регулирования их агрегативной и седиментационной устойчивости [6, 7].

При проведении расчетов энергии парного взаимодействия частиц исходили из модифицированной теории ДЛФО, где определяющими составляющими расклинивающего давления являются молекулярно-дисперсионная, электростатическая и структурная [6]. Анализ интенсивности межчастичных взаимодействий в исследуемых суспензиях рассматривали с позиции расчета энергетических составляющих расклинивающего давления, возникающего при сближении частиц дисперсной фазы.

На частицы дисперсной фазы действуют силы молекулярного притяжения, возникающие за счет взаимодействия флуктуационных электромагнитных полей, которые создают вокруг себя частицы, что является причиной появления отрицательного расклинивающего давления. Характеристикой молекулярного притяжения частиц служит величина константы дисперсионных взаимодействий Гамакера A , которая определяется спектральными характеристиками взаимодействующих микрочастиц [5, 6]. Положительное расклинивающее давление, препятствующее агрегации частиц, создают

электростатическая и структурная составляющие.

В общем случае суммарная (молекулярно-дисперсионная, электростатическая, структурная) энергия взаимодействия между двумя микрочастицами радиуса r определяется следующей формулой:

$$\frac{U(h)}{kT} = \frac{U_i + U_M + U_s}{kT},$$

$$\frac{U(h)}{kT} = \left\{ \pi \epsilon \epsilon_0 r \varphi^2 \lg(1 + \exp(-\chi h)) - \frac{A^* r}{12h} + \pi r l^2 K \exp(-h/l) \right\} / kT,$$

где A^* , φ_0 , l , K — константа Гамакера, потенциал Штерна, размеры приповерхностного структурно-упорядоченного слоя воды, константа упругих свойств приповерхностного слоя соответственно; χ — параметр Дебая двойного электрического слоя (ДЭС), величина которого определяется ионной силой раствора электролита I , числом Фарадея F , диэлектрической постоянной среды ϵ , электрической постоянной ϵ_0 , газовой постоянной R , температурой T , и его величина антибатна приведенной толщине ДЭС λ :

$$\lambda = \frac{1}{\chi} = \sqrt{\frac{\epsilon \epsilon_0 R T}{2 F^2 I}}.$$

Учитывая, что микрочастицы принимают участие в броуновском движении, которое, с одной стороны, способствует реализации диффузионного механизма встречи частиц, а следовательно, и их агрегации в первом глубоком энергетическом минимуме, а с другой — может приводить к разрушению агрегатов, образовавшихся за счет ассоциации частиц во втором энергетическом минимуме, что имеет высокую вероятность для частиц суспензий, мы оценивали энергию парного межчастичного взаимодействия в единицах энергии теплового движения частиц kT .

Мы провели анализ энергетических составляющих расклинивающего давления (рис. 1, а). Как видно из представленных зависимостей, энергия молекулярно-дисперсионного притяжения создает отрицательное расклинивающее давление, а энергии электростатического и структурного отталкивания — положительное расклинивающее давление. При этом величины энергии электростатического отталкивания антибатны величинам параметра Дебая (кривые 2–4). Нас интересовало, как влияют величины физико-химических характеристик поверхности частиц и дисперсионной среды на межчастичные взаимодействия, поэтому мы

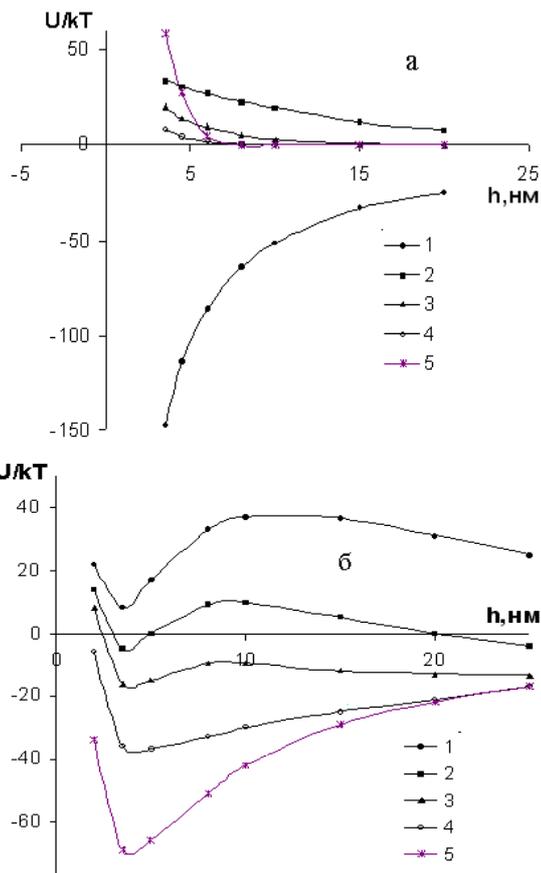


Рис. 1. Зависимость величин энергии парного межчастичного взаимодействия от минимального расстояния между поверхностями частиц радиуса 0.5 мкм: 1 — молекулярно-дисперсионное притяжение $A = 5 \cdot 10^{-20}$ Дж; 2–4 — электростатическое отталкивание $\varphi_0 = 15$ мВ; величины параметра Дебая: 2 — $10 \cdot 10^7$; 3 — $30 \cdot 10^7$; 4 — $50 \cdot 10^7$ м⁻¹; 5 — структурное отталкивание $K = 5 \cdot 10^6$ н/м², $l = 1$ нм (а); $A = 8.5 \cdot 10^{-20}$ Дж, $K = 5 \cdot 10^6$ н/м², $l = 1$ нм, $\varphi_0 = 35$ мВ, величины параметра Дебая: 1 — $5 \cdot 10^7$; 2 — $10 \cdot 10^7$; 3 — $15 \cdot 10^7$; 4 — $25 \cdot 10^7$; 5 — $50 \cdot 10^7$ м⁻¹ (б).

выбирали их величины, которые характерны для оксидов [5, 6].

Именно учет этих трех составляющих расклинивающего давления дает суммарную энергию взаимодействия частиц (рис. 1, б). Расчеты показывают, что на характеристики коагуляционного процесса (положение энергетического минимума и его глубина) существенное влияние оказывает размер диффузной части ДЭС, а именно величина параметра Дебая, характеризующего степень уплотнения диффузной части (ДЭС). При низких значениях χ образование ассоциата частиц практически невозможно, так как преобладает энергия от-

талкивания частиц (кривая 1). При уплотнении ДЭС высота потенциального барьера снижается и возрастает глубина первичного потенциального минимума, положение которого находится близко к поверхностям частиц, где преобладают молекулярно-дисперсионные силы притяжения [6, 7]. При этом растет вероятность агрегации частиц в первичном минимуме, но только после преодоления энергетического барьера.

Коагуляция во вторичном минимуме маловероятна, так как он неглубокий и размытый. Поэтому для обеспечения условий образования агрегатов частиц плотной структуры, которые седиментационно неустойчивы, необходима агрегация в первичном энергетическом минимуме. Но уже с дальнейшим сжатием диффузной части ДЭС (кривые 4, 5) полностью исчезает энергетический барьер и резко возрастает вероятность агрегации частиц в глубоком первичном энергетическом минимуме, что обеспечивает стабильность образованного агрегата частиц. Для образования стабильного ассоциата частиц необходимо, чтобы происходило как уменьшение величины штерновского потенциала частиц, так и сжатие диффузной части двойного электрического слоя вокруг их поверхности. Этого можно достичь введением электролита с высокой ионной силой ($I \geq 1$). Кроме того, поверхность частиц должна быть частично гидрофобной, то есть характеризоваться относительно низкими величинами константы структурного отталкивания частиц K . При таких условиях частицы могут приблизиться на оптимальные расстояния, где будут преобладать молекулярно-дисперсионные силы притяжения, необходимые для образования стабильного ассоциата частиц.

Образование коагуляционных структур маловероятно, так как достичь условий реализации контакта частиц непосредственно поверхностями практически невозможно. Поэтому в данных системах будет, в основном, реализоваться случай ассоциации частиц при наличии водной прослойки между поверхностями частиц, то есть процесс флокуляции.

Как видно из приведенных данных (рис. 2), при наличии в системе двух добавок — электролита и полимера ПАА, величины параметра флокуляции n сначала растут пропорционально концентрации полимера, а затем несколько уменьшаются. Причем при наличии в системе алюминия сульфата значения параметра флокуляции больше, чем в случае феррума хлорида. Полученный ход зави-

симостей свидетельствует о реализации агрегативных процессов в дисперсной фазе водной суспензии порошка при действии указанных химических добавок. Введение электролита, который в водной среде образует аквагидроксикомплексы, приводит к их локализации в ДЭС и тем самым уменьшается величина штерновского потенциала частиц и возрастает величина параметра Дебая, что способствует реализации механизма нейтрализационной и концентрационной коагуляции частиц, вследствие чего образуются первичные микроагрегаты, которые в дальнейшем флокулируются макромолекулами полимера. Эффективность процесса флокуляции определяется степенью заполнения поверхности частиц адсорбционной фазой полимера [8—10]. При высоких концентрациях полимера степень покрытия поверхности частиц адсорбированным полимером возрастает, что ведет к усилению действия энтропийного фактора за счет взаимодействия свободных макромолекулярных звеньев, что препятствует образованию компактных плотных флокул, вследствие чего ухудшается их седиментация и падает величина параметра флокуляции n .

Большое значение процессы коагуляционно-флокуляционной агрегации имеют при проведении очистки водной дисперсионной среды от взвешенных высокодисперсных частиц [9]. Скорость седи-

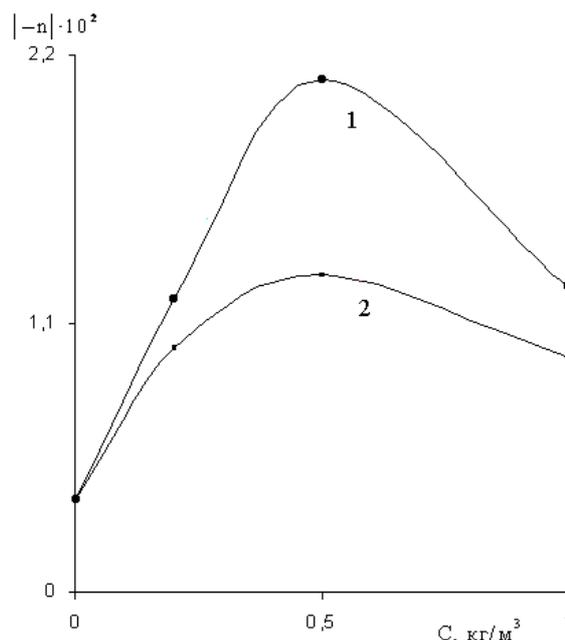


Рис. 2. Зависимость величин параметра $|n|$ от концентрации ПАА для водной суспензии Si_3N_4 (2 кг/м^3): 1 — $5,8 \text{ моль/м}^3 \text{ Al}_2(\text{SO}_4)_3$; 2 — $12,3 \text{ моль/м}^3 \text{ FeCl}_3$.

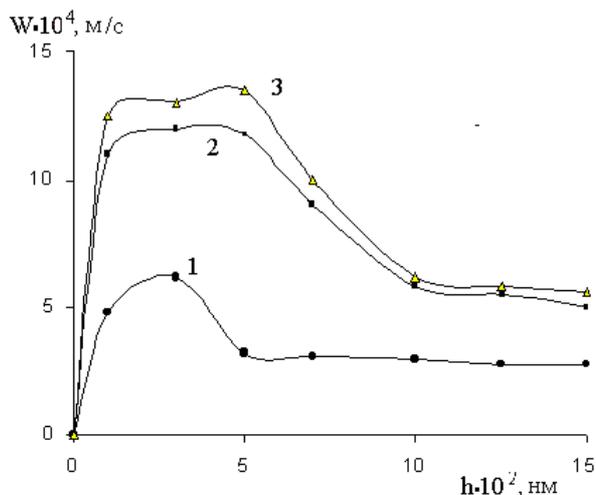


Рис. 3. Зависимость скорости солидарного оседания дисперсионной фазы от высоты осветленного слоя для водной суспензии Si_3N_4 (3.3 кг/м^3): 1 — $7.0 \text{ моль/м}^3 \text{ Al}_2(\text{SO}_4)_3$; 2 — $7.0 \text{ моль/м}^3 \text{ Al}_2(\text{SO}_4)_3 + 0.06 \text{ кг/м}^3 \text{ ПАА}$; 3 — $7.0 \text{ моль/м}^3 \text{ Al}_2(\text{SO}_4)_3 + 0.06 \text{ кг/м}^3 \text{ ПАА} + 0.03 \text{ кг/м}^3 \text{ ПЭО}$.

ментации дисперсной фазы суспензии порошка в условиях действия гравитационных сил очень мала, однако введение добавок приводит к увеличению скорости седиментации, величина которой зависит от свойств и концентрации химических добавок, способа их введения (рис. 3). Установлено, что наиболее эффективно эти процессы происходят при комбинированном действии алюминия сульфата и полимеров (кривая 2). Вероятно, основную роль в уплотнении твердой дисперсной фазы играют процессы флокуляции в дисперсной фазе, проходящие под действием гидролизированных ионов электролита и макромолекул полимера. В значительной степени эффективность флокуляции определяется конформацией макромолекул полимера [9, 10]. Механизм образования флокул порошка в водной суспензии заключается в реализации адсорбционных связей между отдельными звеньями макромолекулы полимера и поверхностными активными центрами частиц порошка, которые являются следствием энергетической неоднородности поверхности [11]. Это может приводить к гидрофобным адсорбционным взаимодействиям на поверхности, а также и к донорно-акцепторным взаимодействиям, в том числе к образованию водородных связей [12]. Макромолекулы ПАА являются связывающим звеном между отдельными частицами дисперсной фазы. Образовавшиеся флокулы имеют большие размеры (50

—100 мкм) и ускоренно седиментируют, что сопровождается уменьшением оптической плотности за счет прояснения дисперсионной среды от взвешенных частиц суспензии (таблица).

Установлено, что для исследуемых водных суспензий порошка кривые зависимости W — τ состоят из трех участков (рис. 3). Первый из них связан с ростом величин скорости осветления W , симбатно времени седиментации. Это вызвано тем, что в суспензии вследствие межчастичных взаимодействий происходит структуризация дисперсной фазы порошка, которая усиливается в присутствии химических добавок. В дальнейшем сформированная коагуляционно-флокуляционная структура в условиях свободного оседания седиментирует практически с постоянной скоростью. В условиях уплотнения структуры осадка величины W уменьшаются, причем достаточно резко, что вызвано изменением условий сгущения осадка за счет упруго-механических свойств осадка.

Введение в гидросуспензию, содержащую ПАА и алюминия сульфат, дополнительно полимера ПЭО приводит к росту скорости осветления водной дисперсионной среды (рис. 3, кривая 3). Кроме того, даже в условиях процесса уплотняющего сгущения скорость осветления остается достаточно высокой (кривые 2, 3). Это говорит о том, что ПЭО, в первую очередь, уменьшает гидродинамическое сопротивление среды и тем самым способствует флокуляционному процессу за счет вытеснения иммобилизованной воды из структуры флокул, что приводит к образованию уплотненной компактной структуры флокул, которые ускоренно седиментируют.

Как видно из таблицы, существует симбатная

Значения средних скоростей отстаивания в условиях свободного ($W_{\text{св.ос}}$) и солидарного ($W_{\text{сол.ос}}$) оседания дисперсной фазы водной суспензии Si_3N_4

Параметры	I	II	III
$W_{\text{св.ос}} \cdot 10^4 \text{ м/с}$	6.25	11.5	12.5
$W_{\text{сол.ос}} \cdot 10^4 \text{ м/с}$	2.6	4.0	4.3
D	0.355	0.310	0.256

Примечание. I — $7.0 \text{ моль/м}^3 \text{ Al}_2(\text{SO}_4)_3$; II — $7.0 \text{ моль/м}^3 \text{ Al}_2(\text{SO}_4)_3 + 0.06 \text{ кг/м}^3 \text{ ПАА}$; III — $7.0 \text{ моль/м}^3 \text{ Al}_2(\text{SO}_4)_3 + 0.06 \text{ кг/м}^3 \text{ ПАА} + 0.03 \text{ кг/м}^3 \text{ ПЭО}$; D — величины оптической плотности осветленной среды приведены для 5-й мин седиментации.

взаимосвязь между скоростями прояснения дисперсионной среды как в условиях свободной, так и уплотненной седиментации дисперсной фазы порошка. Величины оптической плотности осветленной среды антибатны скорости сгущения дисперсной фазы. Это указывает на прямую взаимосвязь между агрегативной и седиментационной устойчивостью дисперсной фазы в исследуемых системах.

РЕЗЮМЕ. Досліджено вплив зовнішніх факторів на стійкість суспензій нітриду кремнію. Проведено розрахунки енергії парної міжчастинної взаємодії та встановлено її залежність від фізико-хімічних характеристик поверхні частинок та властивостей дисперсійного середовища. Визначено вплив фізико-хімічної природи поверхні частинок та властивостей дисперсійного середовища на характер міжчастинної взаємодії. Запропоновано спосіб регулювання агрегативною та седиментаційною стійкістю дисперсних систем.

SUMMARY. An influence of some external factors on stability of the silicon nitride suspensions has been investigated and power characteristics of the couple interparticle interaction were calculated. A character of influence of physico-chemical surface parameters of the particles on properties of dispersed systems was found. A method of regulation of the sedimentation and aggregation stability of microheterogeneous systems has been proposed.

Институт коллоидной химии и химии воды
им. А.В. Думанского НАН Украины, Киев
Черновицкий национальный университет
им. Ю. Федьковича

1. Тарасевич Ю.И., Бондаренко С.В., Поляков В.Е. и др. // Коллоид. журн. -2008. -**70**, № 3. -С. 384—391.
2. Морару В.Н., Овчаренко Ф.Д., Тоцкая Л.А. // Там же. -1991. -**53**, № 5. -С. 874—879.
3. Андриевский Р.А. // Успехи химии. -2009. -**78**, № 9. -С. 889—900.
4. Чураев Н.В. // Коллоид. журн. -2003. -**65**, № 3. -С. 293—305.
5. Еременко Б.В., Мальшиева М.Л., Самбур В.П. // Там же. -1989. -**51**, № 1. -С. 32—40.
6. Дерягин Б.В., Чураев Н.В., Муллер В.М. Поверхностные силы. -М.: Наука, 1986.
7. Дерягин Б.В., Чураев Н.К. // Журн. Всесоюз. хим. общ-ва им. Д.И. Менделеева. -1989. -**34**, № 2. -С. 151—158.
8. Баран А.А. Полимерсодержащие дисперсные системы. -Киев: Наук. думка, 1986.
9. Запольський А.К., Мішкова-Клименко Н.А., Астрелін І.М. та ін. Фізико-хімічні основи очищення стічних вод: Підр. для студ. вищ. навч. закл. -Київ: Лібра, 2000.
10. Запольський А.К., Баран А.А. Коагулянты и флокулянты в процессах очистки воды. -Л.: Химия, 1987.
11. Тарасевич Ю.И., Аксененко Е.К., Бондаренко С.В. и др. // Теорет.и эксперимент. химия. -2008. -**44**, № 5. -С. 315—319.
12. Тарасевич Ю.И. // Там же. -2006. -**42**, №2. -С. 87—91.

Поступила 30.09.2010