

УДК 544.77.052.22

О.Т.Сліпенюк, О.С.Лявинець, Т.С.Сліпенюк

## ВПЛИВ ФІЗИКО-ХІМІЧНОЇ ПРИРОДИ ПОВЕРХНІ ЧАСТИНОК НА КОАГУЛЯЦІЙНО-ФЛОКУЛЯЦІЙНЕ СТРУКТУРУВАННЯ СУСПЕНЗІЙ

Проведено експериментальні дослідження впливу дії хімічних добавок — водорозчинних полімерів поліакриламід (ПАА) і поліетиленоксиду (ПЕО), катіонної поверхнево-активної речовини (КПАР) етонію, електролітів алюмінію сульфату і калію хлориду на процеси флокуляційного структурування у водних суспензіях каоліну і полівінілхлориду. Встановлено, що важливу роль у флокуляційному структуруванні відіграє взаємодія дисперсних частинок з мікрофазою хімічних добавок.

*ВСТУП.* Регулювання стійкістю дисперсної фази водних суспензій різноманітних синтетичних порошків та природних мінералів має велике значення при вирішенні питань сепарації полімінеральних руд, створенні седиментаційно стійких нано- та мікроструктур, композиційних матеріалів, сорбентів токсичних забруднень водного середовища [1—3]. У зв'язку з цим необхідно досліджувати специфіку агрегативних процесів у суспензіях та впливу на них хімічних добавок. Особливий інтерес представляють собою неорганічні електроліти та водорозчинні полімери, які, за даними попередніх досліджень, здатні викликати коагуляційно-флокуляційне структурування дисперсної фази суспензій [4, 5].

Питання застосування хімічних добавок потребує ґрунтовного теоретичного та експериментального вивчення щодо специфіки їх дії на агрегативну та седиментаційну стійкість дисперсної фази водних суспензій. Дослідження особливостей утворення коагуляційно-флокуляційних структур дозволить науково-обґрунтовано виконувати як підбір хімічних добавок, так і спосіб їх введення в суспензію для інтенсифікації процесів регулювання агрегативною та седиментаційною стійкістю дисперсної фази, що знайде практичне застосування в різноманітних технологічних процесах [1—5].

Метою даної роботи є дослідження впливу фізико-хімічної природи частинок дисперсної фази та хімічних добавок на процеси флокуляційного структурування, знаходження кількісних характеристик таких процесів.

*ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА.* Об'єктами дослідження були обрані: водні суспензії каоліну (каолін — глиниста гірська порода, що

складається переважно з мінералу каолініту (90 %; містить домішки кварцу, гідролюд та ін.) Глуховецького родовища (Україна, Вінницька область); водні суспензії емульсійного полівінілхлориду (ПВХ)  $[-CH_2CHCl-]_n$ , стабілізованого аніонним емульгатором  $C_{15}H_{31}SO_3Na$ . Це дозволило дослідити вплив фізико-хімічної природи поверхні частинок дисперсної фази на процеси флокуляційного структурування.

Підбір хімічних добавок проводився з урахуванням того, що електроліти викликають коагуляційне, а водорозчинні полімери — флокуляційне структурування дисперсної фази суспензій [2, 4, 5].

Використані наступні хімічні добавки: водорозчинні полімери — поліакриламід (ПАА) ( $M_r = 6.0 \cdot 10^6$ ) та поліетиленоксид (ПЕО) ( $M_r = 2.5 \cdot 10^6$ ); катіонактивна ПАР — бісчетвертинна амонієва сіль, похідна етилендіаміну (етоній); електроліти — алюмінію сульфат ( $Al_2(SO_4)_3$ ), калію хлорид.

Агрегативну та седиментаційну стійкість дисперсної фази в суспензіях у присутності хімічних добавок досліджували з використанням оптичного приладу — фотоколориметра КФК-2МП, за допомогою якого одержували величини оптичної густини та швидкості її зміни в часі.

Для роботи обирали концентрації твердої фази, за яких оптична густина ( $D$ ) не перевищувала значення 2.0—2.5. Це пов'язано з тим, що при більших значеннях  $D$  різко зростає похибка експерименту внаслідок відхилення від закону Бугера–Ламберта–Бера для мутних середовищ. Використовували кварцеві кювети товщиною 3.075 мм. Робоча довжина хвилі випромінювання  $\lambda = 540$  нм.

Добавки вносили по краплинах у процесі перемішування суспензії. Якщо в суспензію вводили дві добавки, то це здійснювалось поетапно. Для дослідження впливу температури на флокуляційний процес застосовували термостат.

Дисперсний склад суспензій вивчали за допомогою оптичного мікроскопу із масштабною сіткою (одна поділка дорівнює 19.3 мкм), збільшення мікроскопу — 160 разів.

**ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ.** Процеси агрегативного структурування зручно досліджувати методом оптичної турбідиметрії, фіксуючи інтенсивність пройденого через суспензію випромінювання, а саме оптичну густину, величина якої залежить від концентрації та дисперсності дисперсної фази суспензії. Як видно з рис. 1, у присутності хімічних добавок симбатно часу седиментації відбувається прояснення дисперсійного середовища за рахунок осадження тонкодисперсних зависів каоліну. Характерним є зменшення початкової оптичної густини, що свідчить про утворення агрегативних структур дисперсної фази під дією хімічних добавок. Далі оптична густина може суттєво зменшуватись з часом седиментації (рис. 1, криві 3, 5) або практично залишається незмінною (рис. 1, криві 2, 4, 6). Це вказує на те, що утворюються флокули різних розмірів, причому, як показали мікроскопічні дослідження, в першому випадку переважають невеликі за розмірами флокули (не більше 50 мкм), які седиментують протягом декількох хвилин. Характерним є те, що флокулянт ПЕО діє на глинисту суспензію менш ефективно, ніж ПАА, що може бути пов'язане з тим, що макромолекулярна структура ПЕО більш глобулярна, а також його макромолекули менш активні до утворення водневих зв'язків з поверхневими гідроксилами частинок глини.

Ефективність електролітів — неорганічного калію хлориду, органічного етонію на агрегативні процеси незначна і вони практично не викликають помітних змін оптичної густини суспензії. У більшості випадків оптична густина в кінці сьомої хвилини седиментації все ж таки залишається не менше 0.5. Це свідчить про те, що значна частина тонкодисперсної фракції суспензії не піддається агрегуванню і залишається в завислому стані. Більш високі показники ефективності флокуляції, яка супроводжується седиментаційною нестійкістю, одержані у випадку по-

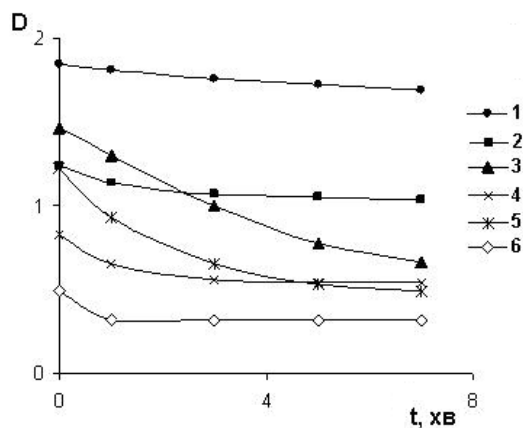


Рис. 1. Залежність величин оптичної густини водної суспензії каоліну ( $5 \text{ кг/м}^3$ ) від часу седиментації (концентрація кожної з добавок  $0.05 \text{ кг/м}^3$ ): 1 — без добавок; 2 — ПАА, 3 — алюмінію сульфат; 4 — етоній + ПАА; 5 — алюмінію сульфат + ПЕО; 6 — алюмінію сульфат + ПАА.

тапної обробки суспензії каоліну електролітами та полімерами, зокрема етонієм і ПАА (крива 5). Це пояснюється тим, що катіони електролітів частково сприяють нейтралізації поверхневого заряду частинок ПВХ та ущільненню дифузної частини подвійного електричного шару (ПЕШ), що позитивно впливає на коагуляційну агрегацію за рахунок зменшення дії електростатичної складової розклинюючого тиску, в подальшому ці мікроагрегати флокулюються макромолекулами полімерів [8].

У випадках, представлених на рис. 1 (криві 2, 4, 6) має місце помітне зменшення величини початкової оптичної густини  $D_0$ , у подальшому оптична густина практично не змінюється з часом седиментації  $t$ . У даних випадках утворюються великі (100 мкм і більше), щільні за структурою флокули, які осідають протягом першої хвилини седиментації і в подальшому оптична густина практично не змінюється. Це стосується випадку, коли полімер ПАА діє окремо (крива 2) або в комбінації з етонієм (крива 4) чи  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  (крива 6). Дане явище може бути пов'язане з тим, що ПАА як самостійно, так і в комбінації з іншими добавками сприяє утворенню великих за розмірами флокул, які ефективно седиментують. В одержаних залежностях  $D-t$  спільним є те, що процес прояснення дисперсійного середовища від тонкодисперсних зависів глини є ефективним у випадку застосування

добавок, які в розчині знаходяться у структурованому стані, а саме,  $Al_2(SO_4)_3$  — у вигляді аквагідроксокомплексів (пластівці) [4, 5], етоній — у вигляді міцел [6], полімери — асоціатів макромолекул [7]. Це свідчить про те, що визначальним у флокуляційному структуруванні дисперсної фази є не тільки модифікація поверхні хімічними добавками, але й участь у структуруванні твердої дисперсної фази частинок мікрофази хімічних добавок.

Для визначення механізму флокуляції ми розглянули дію хімічних добавок на різні за фізико-хімічною природою поверхні частинок каоліну та ПВХ. Дію хімічних добавок ми розглядали з точки зору концентрації добавки (г/кг) відносно твердої фази, що давало можливість кількісно оцінити ефективність флокуляційного процесу в досліджуваних системах (рис. 2). На ПВХ, частинки якого мають гідрофобну поверхню і яка частково модифікована аніонним емульгатором, полімери діють слабо (рис. 2, криві 1, 2), хоча ПЕО дещо краще флокулює, ніж ПАА. Це пов'язано з тим, що макромолекули ПЕО у своїй структурі мають гідрофобні ланки, які більш ефективно взаємодіють з неполярною поверхнею частинок дисперсної фази ПВХ. Водночас макромолекули ПАА здатні до більш ефективної флокуляції систем, частинки яких мають гідрофільну поверхню, що ми спостерігаємо у випадку природного мінералу каоліну. Досить ефективна флокуляція, яка супроводжується седиментаційною нестійкістю при невисоких значеннях концентрації ( $C$ ), переходить у стабілізацію при  $C > 10$  г/кг твердої фази (рис. 2, крива 4). Аналогічно діє і  $Al_2(SO_4)_3$ , але з ростом його концентрації спостерігається незначне зниження седиментаційної нестійкості (крива 6). Полімер ПЕО слабо впливає на стійкість суспензії каоліну, викликаючи стабілізацію дисперсної фази при низьких концентраціях дисперсної фази і незначну дестабілізацію при зростанні  $C$  (крива 5).

Вказані явища можуть бути пояснені виходячи зі специфічної взаємодії хімічної добавки з частинками дисперсної фази. Макромолекулярні клубки полімерів здатні до адсорбції на поверхні частинок глини завдяки формуванню суцільної сітки водневих зв'язків з адсорбованими молекулами води, які в свою чергу утворюють координаційний зв'язок з об-

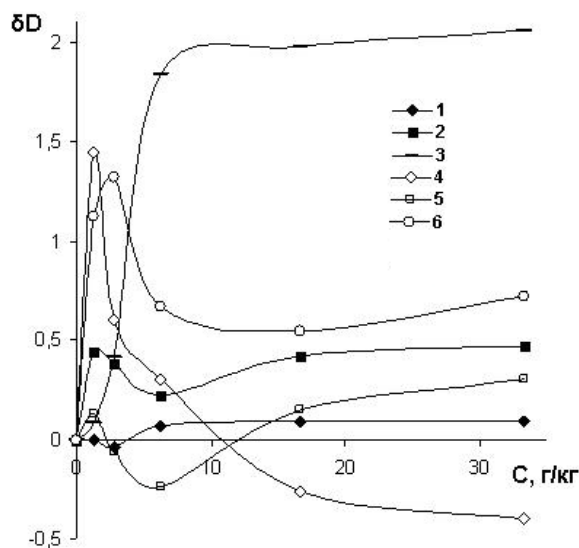


Рис. 2. Залежність величин  $\delta D$  для водної суспензії ПВХ (1–3) та каоліну (4–6) від концентрації хімічних добавок у розрахунку на 1 кг дисперсної фази: 1, 4 — ПАА; 2, 5 — ПЕО; 3, 6 — алюмінію сульфат.

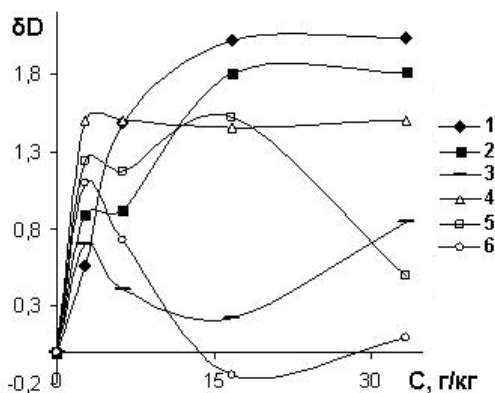


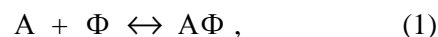
Рис. 3. Залежність зміни оптичної густини  $\delta D$  для суспензії ПВХ (1–3) та каоліну (4–6) від концентрації хімічної добавки (г/кг дисперсної фази): 1, 4 — АС+ПАА; 2, 5 — АС+ПЕО; 3, 6 — ПАА+ПЕО.

мінними катіонами частинок глинистого мінералу, що забезпечує достатню міцність зв'язку з поверхнею глинистого мінералу [8–10]. Амідні групи макромолекулярних ланок ПАА мають вищу здатність до утворення зв'язків з поверхнею глинистого мінералу, ніж атоми оксигену оксиетильованих ланок макромолекули ПЕО, тому ефект флокуляційного структурування суспензії каоліну в присутності ПАА дещо кращий. При високих концентраціях полімеру можливе перенасичення поверхні адсорб-

ційною мікрофазою полімеру, що викликає стабілізацію дисперсної фази каоліну за рахунок стеричного ентропійного фактору, зумовленого просторовою взаємодією макромолекулярних ланок. Це ж стосується й алюмінію сульфату, але аквагідроксокомплекси несуть позитивний електричний заряд, що сприяє притягуванню негативно зарядженої поверхні частинок каоліну і саме реалізація електростатичного притягання аквагідроксокомплексів до частинок каоліну викликає їх агрегацію, яка превалює над вкладом ентропійної складової стабілізації дисперсної фази [10].

При комбінованій дії хімічних добавок на дисперсну фазу в деяких випадках спостерігається ефект синергізму дії хімічних добавок (рис. 3). Це, в першу чергу, стосується комбінованої дії алюмінію сульфату з полімерами ПАА і ПЕО як на ПВХ (рис. 3, криві 1, 2), так і на каолін (криві 4, 5). Так, алюмінію сульфат викликає ефективну флокуляцію часток мінералу, але додавання ПЕО при високих концентраціях дещо стабілізує утворені флокули від подальшого їх росту. В той же час додавання алюмінію сульфату сприяє ефективній флокуляції суспензії каоліну, на яку вже не може вплинути стабілізуючий фактор адсорбційної мікрофази ПАА (рис. 3, крива 4). Комбінована дія полімерів ПАА і ПЕО проявляється дещо слабше як відносно каоліну (крива б), так і ПВХ (крива 3).

Одержані експериментальні результати свідчать про те, що хімічні добавки діють ефективно в тих випадках, коли вони знаходяться у формі мікрочастинок (асоціативні структури полімерів, аквагідроксокомплекси  $Al_2(SO_4)_3$ , міцели ПАР). Це підтверджує гіпотезу про те, що мікрофаза хімічних добавок, зокрема асоціативні макромолекул полімерів, аквагідроксокомплексів алюмінію сульфату, може взаємодіяти з частинками дисперсної фази за механізмом гетерокоагуляції, приймаючи участь в утворенні агрегативних структур дисперсної фази [11]. Тому за аналогією з молекулярними розчинами розглянемо асоціативні рівноважні процеси в дисперсній фазі (А) при участі частинок мікрофази хімічних добавок (у даному випадку полімерів-флокулянтів), які будемо позначати Ф. Тобто в системах, що розглядаються, має місце рівноважний процес:



Швидкість флокуляційного процесу визначається рівноважними концентраціями дисперсної фази суспензії [А], полімеру [Ф], а також рівноважними концентраціями дисперсної фази [АФ] і полімеру [ФА], зв'язаних у флокули. Величини  $[A_0]$ ,  $[\Phi_0]$  — початкові концентрації дисперсної фази і полімеру:

$$W_{\text{фл}} = k_{\text{фл}}[A][\Phi] = k_{\text{фл}}([A_0] - [A\Phi])([\Phi_0] - [F\Phi]). \quad (2)$$

Зворотній процес розпаду флокул визначається швидкістю розпаду флокул (р.фл.) дисперсної фази:

$$W_{\text{р.фл}} = k_{\text{р.фл}}[A\Phi]. \quad (3)$$

В умовах рівноваги:

$$W_{\text{фл}} = W_{\text{р.фл}}. \quad (4)$$

Враховуючи (2) і (3), одержимо:

$$k_{\text{фл}}([A_0] - [A\Phi])([\Phi_0] - [F\Phi]) = k_{\text{р.фл}}[A\Phi]. \quad (5)$$

Введемо константу рівноваги флокуляційного процесу:

$$K = \frac{k_{\text{фл}}}{k_{\text{р.фл}}} = \frac{[A\Phi]}{([A_0] - [A\Phi])([\Phi_0] - [F\Phi])}. \quad (6)$$

Оскільки  $[A_0] \gg [\Phi_0]$ , нехтуючи величинами доданків  $[A_0][F\Phi]$  та  $[A\Phi][\Phi_0]$ , а також ввівши ступінь флокуляції дисперсної фази  $\alpha = [A\Phi]/[A_0]$ , одержимо:

$$K = \frac{[A\Phi]}{[A_0](1 - \alpha)[\Phi_0]} = \frac{\alpha}{(1 - \alpha)[\Phi_0]}. \quad (7)$$

З рівняння (7) знаходимо величину  $\alpha$ :

$$\alpha = \frac{K[\Phi_0]}{1 + K[\Phi_0]}. \quad (8)$$

В експерименті ми спостерігаємо за зміною оптичної густини суспензії при дії полімеру. Ця величина залежить від  $\alpha$  наступним чином:

$$\delta D = \alpha \Delta D, \quad (9)$$

де  $\Delta D$  — зміна оптичної густини в тому випадку, якщо б уся суспензія була б зфлокульованою, тому:

$$\Delta D = \Delta \epsilon [A] \cdot l, \quad (10)$$

де  $\Delta \epsilon$  — зміна коефіцієнта екстинкції випро-

мінювання при переході від монодисперсної до зфлокуюваної суспензії;  $l$  — товщина кювети.

Підставивши (8) і (10) у рівняння (9), матимемо:

$$\begin{aligned} \delta D &= \alpha \Delta D = \frac{K[\Phi_0]}{1 + K[\Phi_0]} \Delta D = \\ &= \frac{K[\Phi_0]}{1 + K[\Phi_0]} [A_0] \Delta \epsilon \cdot l. \end{aligned} \quad (11)$$

Після перетворень з виразу (11) одержимо лінійне рівняння:

$$\frac{[A_0][\Phi_0]}{\delta D} \cdot l = \frac{1}{K \Delta \epsilon} + \frac{[\Phi_0]}{\Delta \epsilon}. \quad (12)$$

Із лінійних анаморфоз рівняння (12), представлених у координатах

$$\frac{[A_0][\Phi_0]}{\delta D} \cdot l \text{ — } [\Phi_0],$$

визначаються константи  $K$  та коефіцієнти екстинкції  $\epsilon$ .

Як видно з рис. 4, в області концентрацій полімеру до  $0.2 \text{ кг/м}^3$  ми спостерігаємо лінійну залежність між величинами  $([A_0][\Phi_0]/\delta D) \cdot l$  та  $[\Phi_0]$  і з подальшим ростом концентрації полімеру спостерігається відхилення від лінійної залежності. Це може свідчити про те, що щільна оводнена адсорбційна мікрофаза дещо стабілізує дисперсну фазу, що негативно позначається на процесі флокуляції.

Із температурних залежностей констант процесу флокуляції (рис. 5), використовуючи інтегральну форму рівняння Вант-Гоффа

$$R \ln K = - \frac{\Delta H}{\Delta T} + \Delta S,$$

знаходили ентальпію  $\Delta H$  та ентропію  $\Delta S$  флокуляційного процесу. Були одержані наступні величини термодинамічних характеристик флокуляційного процесу:

для ПАА  $\Delta H(1) = -25.5 \text{ кДж/моль}$ ,  $\Delta S(1) = -47.9 \text{ Дж/моль}\cdot\text{К}$ ;

для ПЕО  $\Delta H(2) = -20.5 \text{ кДж/моль}$ ,  $\Delta S(2) = -32.9 \text{ Дж/моль}\cdot\text{К}$ .

Такі величини ентальпії флокуляційного процесу свідчать про високу ефективність молекулярно-дисперсійних взаємодій частинок (за участю мікрофази полімерів), що є визначальним у процесі флокуляційного структурування суспен-

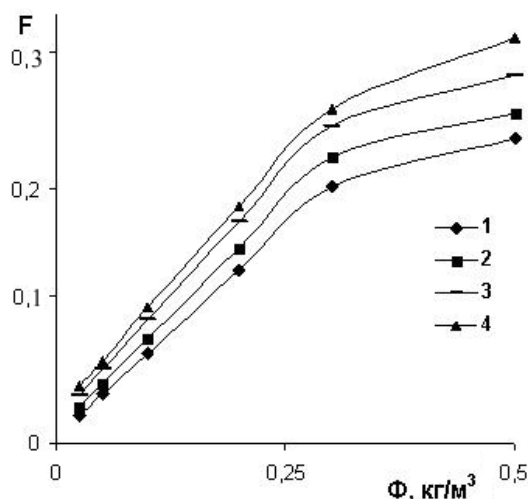


Рис. 4. Лінійні анаморфози рівняння (12) у координатах  $F = ([A_0][\Phi_0]/\delta D) \cdot l$  від концентрації ПАА для каоліну при температурах: 1 — 293; 2 — 303; 3 — 313; 4 — 323 К.

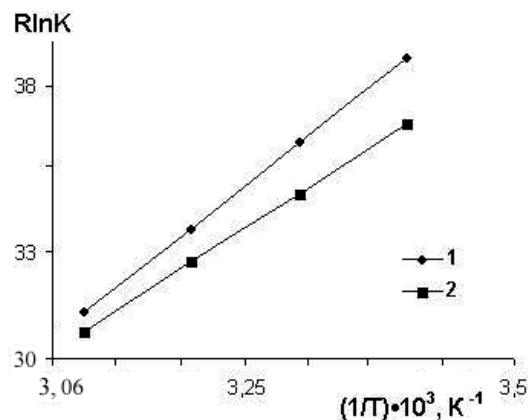


Рис. 5. Залежність  $R \ln K$  від  $1/T$  для суспензії каоліну ( $2 \text{ кг/м}^3$ ) у присутності ПАА (1) та ПЕО (2).

зії. Це досягається завдяки тому, що в процесах структурування дисперсної фази приймає участь мікрофаза полімеру, яка утворює міцний зв'язок з поверхнею частинок і яка дозволяє перебороти опір структурованих біля поверхні частинок шарів води [12, 13], завдяки чому утворюються компактні, щільні за структурою флокули, що підтверджується високими значеннями ентропії флокуляції. Такі флокули є досить міцними і не розпадаються при седиментації в гідродинамічному полі [14].

Одержані результати показують, що визначальною в структуруванні дисперсних фаз як по-

лярної поверхні (каолін), так і неполярної (ПВХ) є взаємодія частинок дисперсної фази з мікрофазою хімічних добавок-флокулянтів, а саме поліакриламід (ПАА), поліетиленоксиду (ПЕО) і алюмінію сульфату. Велику роль у флокуляційному структуруванні відіграє фізико-хімічна природа поверхні частинок, оскільки вона впливає на їх взаємодію з мікрофазою хімічних добавок. Добавки полімерів діють селективно на суспензії, про що свідчать результати, одержані при поетапній обробці ними суспензій. Флокуляційний ефект хімічних добавок-флокулянтів залежить як від їх концентрації, так і від концентрації дисперсної фази. Особливо це стосується полімерів, оскільки їх концентрація визначає конформацію макромолекулу у дисперсійному середовищі.

**РЕЗЮМЕ.** Проведены экспериментальные исследования влияния действия химических добавок — водорастворимых полимеров полиакриламида (ПАА) и полиетиленоксида (ПЕО), катионного поверхностно-активного вещества (КПАВ) этония, электролитов алюминия сульфата и калия хлорида на процессы флокуляционной структуризации в водных суспензиях каолина и поливинилхлорида. Установлено, что важную роль в флокуляционной структуризации играет взаимодействие дисперсных частиц с микрофазой химических добавок.

**SUMMARY.** Experimental studies of influence of action of chemical additions — water-soluble polymers, such as polyacrylamide (PAA) and poly(ethylene oxide) (PEO), cation surfactant ethoniy, aluminium sulfate and potassium chloride on the processes of flocculation structurization in the water suspensions of kaolin and poly-

vinylchloride are in-process undertaken. It is set that an important role in flocculation structurization is played the cooperation of dispersible particles with the microphase of chemical additions.

#### ЛІТЕРАТУРА

1. Гончарук В.В., Лещенко А.В., Сотскова Т.З., Соломенцева И.М. // Химия и технол. воды. -2003. -**25**, № 6. -С. 525—532.
2. Рулев Н.Н., Донцова Т.А. // Там же. -2003. -**25**, № 6. -С. 533—540.
3. Бучаченко А.Л. Нанохимия — прямой путь к высоким технологиям нового века // Успехи химии. -2003. -**2**, № 5. -С. 419—437.
4. Запольский А.К. Очистка воды коагулированием: Монография. -Каменец-Подольский: ЧП Медоборы, 2006, 2011.
5. Solomentseva I., Varany S., Gregory J. // Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. -2007. -**298**, № 1-2. -С. 34—41.
6. Тарасевич Ю.И., Бондаренко С.В., Трифонова М.Ю., Доленко С.А. // Теорет. и эксперим. химия. -2009. -**45**, № 3. -С. 180—184.
7. Воробьев П.Д., Крутько Е.В., Воробьева Е.В. и др. // Коллоид.журн. -2007. -**69**, № 5. -С. 592—596.
8. Тарасевич Ю.И., Грибина И.А. // Там же. -1975. -**37**, № 4. -С. 809—811.
9. Климова Г.М., Панасевич А.А., Тарасевич Ю.И., Сивалов Е.Г. // Там же. -1980. -**42**, № 2. -С. 238—244.
10. Тарасевич Ю.И., Полякова И.Г., Поляков В.Е. // Там же. -1983. -**55**, № 2. -С. 368—373.
11. Яремко З.М., Федущинская Л.Б., Солтыс М.Н. // Химия и технол. воды. -1991. -**13**, № 5. -С. 421—424.
12. Барань Ш., Мессарош Р., Козакова И., Шкварла И. // Коллоид. журн. -2009. -**71**, № 3. -С. 291—298.
13. Тарасевич Ю.И. // Теорет. и эксперим. химия. -2008. -**44**, № 1. -С. 1—23.
14. Мессарош Р., Барань М., Соломенцева И. // Коллоид.журн. -2010. -**72**, № 3. -С. 400—408.

Чернівецький національний університет  
ім. Юрія Федьковича

Надійшла 27.11.2012