

УДК 541.18.043:541.18.048

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

ВПЛИВ ПАРАМЕТРІВ МІЖЧАСТИННИХ ВЗАЄМОДІЙ НА ФЛОКУЛЯЦІЙНЕ СТРУКТУРУВАННЯ ТА СЕДИМЕНТАЦІЮ У ВОДНИХ СУСПЕНЗІЯХ КАОЛІНУ І ПОЛІВІНІЛХЛОРИДУ

Чернівецький національний університет імені Юрія Федьковича

Здійснені дослідження впливу хімічної природи частинок дисперсної фази та добавок (водорозчинні полімери: поліакриламід, поліетиленоксид, електроліт алюмінію сульфат) на процеси флокуляційного структурування у водних суспензіях каоліну і полівінілхлориду та седиментацію зфлокульованої дисперсної фази. Експериментальне дослідження флокуляційного структурування дисперсної фази виконувалось оптичними, реологічними, седиментаційними та мікроскопічними методами. Разом з цим виконували розрахунок силових характеристик парних асоціативних взаємодій частинок, використовуючи модифіковану теорію ДЛФО. Встановлено, що в основі формування структури флокул лежать парні асоціативні взаємодії частинок дисперсної фази із включенням частинок полімеру, які являють собою глобуляризовану структуру, утворену за рахунок міжмолекулярної асоціації макромолекул. Визначальним у флокуляційному структуруванні частинок дисперсної фази є здатність до специфічної міжмолекулярної взаємодії поверхонь частинок і глобул хімічної добавки. Висока ефективність прояснення дисперсійного середовища від тонкодисперсних зависів спостерігається при послідовному введенні в суспензію розчину електроліту, який гідролізується, та водорозчинних полімерів.

Ключові слова: флокуляційне структурування, турбідиметрія, реологія, седиментація, водорозчинні полімери.

Вступ

Регулювання стійкості розчину суспензії різноманітних синтетичних порошоків і природних мінералів має велике значення при вирішенні питань сепарації полімінеральних руд, очищення водного середовища від високодисперсних токсичних забруднень. У зв'язку з цим необхідно розробляти науково-обґрунтовані методи регулювання стійкістю дисперсних систем у водному середовищі за допомогою явища флокуляції.

Фізико-хімічні основи коагуляційно-флокуляційних процесів в золях і суспензіях в присутності добавок електролітів, поверхнево-активних речовин, водорозчинних полімерів ґрунтовно описані в роботах [1–6]. Але внаслідок того, що такі процеси є складними і багатограними, тема для різноманітного роду таких досліджень залишається відкритою. Насамперед, це стосується теоретичної інтерпретації отримуваних експериментальних результатів, що є важливим для створення науково обґрунтованого підходу

до регулювання процесами агрегативної і седиментаційної стійкості дисперсних систем. Тому для досліджень були вибрані суспензії з частинками, структура поверхні яких полярна (каолін) та мікротезаїчна (полівінілхлорид). Метою даної роботи є дослідження впливу хімічної природи дисперсної фази та добавок на процеси флокуляційного структурування, порівняння результатів експерименту з результатами розрахунків силових характеристик парних асоціативних міжчастинних взаємодій, здійснених з використанням модифікованої теорії ДЛФО. Це давало б змогу оцінити роль хімічної структури поверхні частинок, впливу дисперсійного середовища на процеси агрегативного структурування дисперсної фази, а отже і седиментаційної стійкості.

Експериментальна частина

Об'єктами дослідження були:

а) водні суспензії каоліну Глуховецького родовища (Україна, Вінницька область). Каолін – глиниста гірська порода, що складається пе-

реважно з мінералу каолініту (90%). Містить домішки кварцу, гідролуд тощо.

б) водні суспензії емульсійного полівінілхлориду (ПВХ) $[-CH_2CHCl-]_n$, стабілізованого аніонним емульгатором $C_{15}H_{31}SO_3Na$.

В якості хімічних добавок використовували водорозчинні полімери поліакриламід (ПАА) – відносна молекулярна маса $M_r=6,0 \cdot 10^6$, поліетиленоксид (ПЕО) – відносна молекулярна маса $M_r=2,5 \cdot 10^6$, неорганічний електроліт алюмінію сульфат.

В експериментальній роботі ми застосували турбідиметричний, реологічний, седиментометричний і мікроскопічний методи, які знайшли широке застосування при дослідженні агрегативних коагуляційно-флокуляційних процесів в суспензіях [2–7].

Оскільки агрегативна та седиментаційна стійкість дисперсної фази в суспензіях в присутності хімічних добавок досліджувалась методом турбідиметрії за допомогою оптичного приладу – фотоколориметра КФК–2МП при довжині хвилі випромінювання $\lambda=540$ нм. Використовувались кварцові кювети товщиною 3,0 мм. Для роботи були взяті концентровані суспензії 40 кг/м³, щоб наблизити дані турбідиметричних досліджень до реальних технологічних процесів. Методика експерименту полягала в наступному: готували суспензію і перемішували її за допомогою магнітної мішалки протягом хвилини для диспергування дисперсної фази, після цього, продовжуючи перемішування, ще протягом хвилини додавали по краплинах розчин добавки. Далі суспензію переливали в кювету і вимірювали оптичну густину в залежності від часу седиментації. Величина оптичної густини в початковий момент часу D_0 зумовлена агрегативними процесами, а в наступні 7 хв – седиментацією агрегатів частинок.

Седиментаційна стійкість дисперсної фази в суспензіях глини в присутності хімічних добавок досліджувались по швидкості відстоювання глинистої суспензії, попередньо перемішаної, в циліндричній посудині. Швидкість відстоювання визначали за формулою $W = \frac{h}{\tau}$, де h – висота

переміщення видимої межі розділу фаз в суспензії; τ – час прояснення. Для кількісної характеристики процесів прояснення водного середовища від тонкодисперсних зависів нами

введена величина коефіцієнта прояснення $f = \frac{W}{D}$, де W – швидкість відстоювання; D – оптична

густина середовища.

Гранулометричний склад суспензії, вплив на нього добавок досліджували седиментаційним методом неперервного зважування осаду на торсійних вагах. Для роботи готувалась суспензія об'ємом 1 л з концентрацією твердої фази $5,0$ кг/м³. Спочатку готували глинисту суспензію заданої концентрації, занурювали в рідину мішалку і перемішували до тих пір, поки вся глина не розподілялась рівномірно по всьому об'єму води. Потім в суспензію швидко вносили вимірювальну чашечку, одночасно включаючи секундомір, фіксували покази ваг з інтервалом часу в 30 с, потім інтервал збільшували до 1 хв. Закінчували вимірювання, коли за ~ 10 хв зміна маси становила не більше 2–3 мг. Після чого виконували ті ж дії, додаючи до суспензії хімічні добавки. Аналітичне оброблення отриманих експериментальних даних здійснювали згідно з методикою, яка застосовується для седиментних систем [3].

Геометричну форму та розміри флокул оцінювали мікроскопічним методом. Для цього використовували оптичний мікроскоп із масштабною сіткою (одна поділлка дорівнювала 19,3 мкм), збільшення мікроскопа – 160 разів. Так як конфігурація утворюваних в системі флокул є дуже складною, то зрозуміло, що вимірювання їх розмірів було наближенням. Тому застосовувалась методика розрахунку середнього діаметра флокул, які знаходилися в полі зору мікроскопа, виходячи із гістограми розподілу агрегатів частинок за розмірами.

У випадку седиментаційно нестійких полідисперсних суспензій кількісний аналіз парних міжчастинних взаємодій ми виконували згідно з модифікованою теорією ДЛФО, яка включає молекулярно-дисперсійні, електростатичні, структурні і гідродинамічні складові сили парної асоціативної взаємодії частинок. Формули для їх розрахунку наведені в роботі [8].

Силу молекулярно-дисперсійного притягання двох частинок радіуса R і r розраховували за формулою

$$F_m = -\frac{A\Pr}{6(\Pi+1)h^2}, \quad (1)$$

де A – константа Гамакера, яка характеризує молекулярно-дисперсійне притягання частинок; $\Pi=R/r$ – полідисперсність; h – найкоротша відстань між поверхнями взаємодіючих частинок.

Дисперсійне середовище впливає на молекулярно-дисперсійне притягання частинок, і тому величина константи Гамакера в цьому випадку є складною [1,2]:

$$A = \left(\sqrt{A_1} - \sqrt{A_0} \right)^2,$$

де A_1 – константа Гамакера частинок дисперсної фази; A_0 – константа Гамакера водного дисперсійного середовища.

Силу електростатичного відштовхування розраховували за формулою

$$F_e = \frac{4\pi\epsilon_0\epsilon\Pi}{\Pi+1} r\psi^2\chi \frac{\exp(-\chi h)}{1+\exp(-\chi h)}, \quad (2)$$

де ψ – штернівський потенціал поверхні частинок; χ – параметр Дебая дисперсійного середовища.

Структурну складову сили відштовхування частинок, яка виникає при перекриванні граничних приповерхневих шарів адсорбційно-зв'язаної води, розраховували за формулою

$$F_s = \frac{2\pi\Pi r}{\Pi+1} K\ell \exp\left(-\frac{h}{\ell}\right), \quad (3)$$

де K , ℓ – константи, які характеризують пружні властивості та розміри приповерхневого структурованого адсорбційно-зв'язаного шару води з поверхнею частинок.

При цьому треба зважати на те, що утворення агрегату частинок під дією результуючих сил, а саме: молекулярно-дисперсійних сил притягання, електростатичних і структурних сил відштовхування, – ще не означає, що агрегат у процесі седиментації буде незмінним.

У процесі осідання агрегатів частинок, які містять іммобілізовану воду, виникають гідродинамічні сили, здатні призводити до руйнування седиментуючих агрегатів, утворених різними за розмірами частинками. У даному випадку необхідно враховувати силу тертя F_f^* , яка виникає в результаті вимушеної зміни швидкості седиментації частинок радіусом R і r при їх фіксації в асоціаті. Це так звана фрикційна сила F_f^* , яка, незалежно від того, по відношенню до якої частинки ми її розглядаємо, проявляє себе як сила відштовхування, що перешкоджає агрегації частинок у процесі їх седиментації. У загальному випадку величина фрикційної сили:

$$F_f^* = \left(\frac{4}{3}\right)\pi\Delta\rho g R r (R-r), \quad (4)$$

де $\Delta\rho$ – різниця в густинах частинки дисперсної фази та дисперсійного середовища; g – прискорення земного тяжіння.

Взяті для розрахунків величини A_1 , A_0 , ψ , χ , K , ℓ лежать в діапазоні значень, які притаманні частинкам досліджуваних нами систем [1,2].

Результати та їх обговорення

Зміни агрегативного стану суспензій під впливом хімічних добавок визначають характер залежностей оптичної густини від часу седиментації $D-t$ (рис. 1). Як видно із результатів турбидиметричних досліджень, при відсутності хімічних добавок дисперсна фаза у водному середовищі як каоліну (рис. 1, крива 1) так і ПВХ (крива 5) дуже повільно седиментує і дисперсійне середовище залишається каламутним.

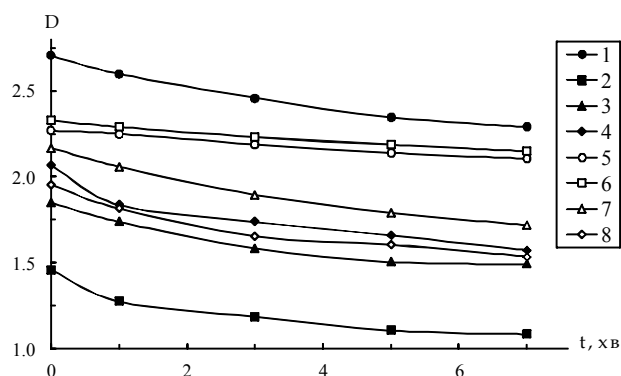


Рис. 1. Залежність величин оптичної густини водної суспензії каоліну (40 кг/м^3) (криві 1–4) та ПВХ (40 кг/м^3) (криві 5–8) від часу седиментації (концентрація хімічних добавок $0,01 \text{ кг/м}^3$): 1,5 – без добавок; 2,6 – ПАА; 3,7 – ПЕО; 4,8 – алюмінію сульфат

В той же час введення до суспензії каоліну розчину водорозчинного полімеру ПАА призводить до процесу флокуляції, який супроводжується седиментацією і проясненням дисперсійного середовища протягом перших двох хвилин, що свідчить про утворення великих за розмірами та щільних за структурою флокул в результаті чого величина початкової оптичної густини D_0 різко зменшується за рахунок седиментації флокул. В наступний період часу седиментація відбувається дуже повільно, так як в розчині залишилася неагрегована частина дисперсної фази суспензії. (рис. 1, крива 2). При вве-

денні розчину ПАА в суспензію ПВХ спостерігається стабілізація дисперсної фази (крива 6).

Алюмінію сульфат викликає як у випадку каоліну, так і ПВХ ефективне агрегування частинок дисперсної фази з наступною седиментацією утворених флокул (криві 4, 8). Це пов'язане з нейтралізацією негативного електричного заряду частинок дисперсної фази і внаслідок цього зменшенням вкладу електростатичної складової розклинюючого тиску, що сприяє агрегації частинок за рахунок молекулярно-дисперсійного притягання. Водночас ПЕО дещо слабший флокулянт, ніж ПАА за відношенням до каоліну (крива 3), але досить ефективно, на відміну від ПАА, діє на суспензію ПВХ (крива 7). Це може бути пов'язане з проявом гідрофобних взаємодій ПЕО з поверхнею частинок ПВХ, що сприяє їх місточковому з'єднанню у флокули.

Із рис. 2 випливає, що досліджувані системи є неньютонівськими і при малих швидкостях зсуву відбувається структурування, що підтверджується нелінійним характером залежності між величинами напруга зсуву τ – швидкість зсуву E . Нас цікавили особливості контактних взаємодій в рухомому потоці рідини (діапазон швидкостей зсуву 248 c^{-1} – 1312 c^{-1}), коли нахил залежності τ – E залежить від інтенсивності міжчастинних контактних взаємодій, які визначають структурно-механічні властивості суспензій. В таких системах велику роль відіграє гідродинамічна взаємодія між частинками, що призводить до зростання дисипації енергії в'язкого тертя, в результаті чого в'язкість системи

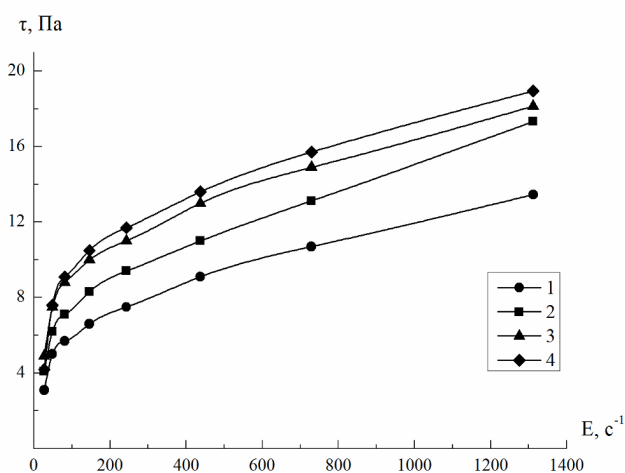


Рис. 2. Залежність величин напруга зсуву τ від швидкості зсуву E для водних суспензій каоліну (концентрація дисперсної фази 400 кг/м^3 , хімічних добавок $25 \cdot 10^{-3} \text{ кг/м}^3$): крива 1 – без добавки, крива 2 – ПАА, крива 3 – ПЕО, крива 4 – алюмінію сульфат

нелінійно зростає з ростом об'ємної концентрації частинок [8]. При цьому нами було експериментально встановлено, що в'язкість досліджуваних систем, в області швидкостей зсуву, що відповідають гранично зруйнованій суспензії η , апроксимується в залежності від об'ємної частки дисперсної фази ϕ та параметра міжчастинних взаємодій α модифікованим рівнянням Ейнштейна:

$$\eta = \eta_0 \exp(\alpha\phi),$$

де α , η_0 – реологічні параметри, величини яких характеризують інтенсивність взаємодій частинок як між собою, так і з середовищем. Величини цих параметрів дають цінну інформацію про специфіку міжчастинних взаємодій та агрегативних процесів в полідисперсних суспензіях [7].

Лінійні аноморфози рівняння в координатах $\ln\eta$ – $f(\phi)$ дозволяють знаходити величину параметрів інтенсивності міжчастинних взаємодій α та η_0 .

Виходячи із того, що частинки каоліну анізодіаметричні, їх поверхня сильно гідрофільна, а суспензії полідисперсні [9], то в таких системах сильно проявляються контактні міжчастинні взаємодії, що і зумовлює високі значення реологічного параметра α (рис. 3). Для досліджуваних систем з ростом концентрації добавок ПАА і ПЕО зменшується величина α . Це може свідчити про наявність агрегативних процесів під впливом хімічної добавки в суспензіях, внаслідок чого зменшується як кількість вільних частинок так і їх асоціативних утворень за рахунок об'єднання у великі агрегативні утворення – флокули. Але при цьому необхідно враховувати і те, що величини α також визначаються міцністю асоціативної структури флокул, тобто їх здатністю не руйнуватися під дією прикладеної напруги зсуву. У випадку каоліну найкраще флокуляційне структурування, а отже, і найбільша міцність таких структур спостерігається у випадку застосування ПАА (крива 1), а найменша – у випадку алюмінію сульфату (крива 3). Причому деякий ріст величин параметра α симбатно концентрації алюмінію сульфату зумовлений зменшенням вкладу позитивного електростатичного розклинюючого тиску за рахунок нейтралізації електричного заряду частинок каоліну, внаслідок адсорбції аквагідроксокомплексів алюмінію сульфату, що призводить до зростання інтенсивності міжчастинних взаємодій завдяки прояву молекулярно-дисперсійного притягання частинок. У випадку ПВХ найбільш ефективно фло-

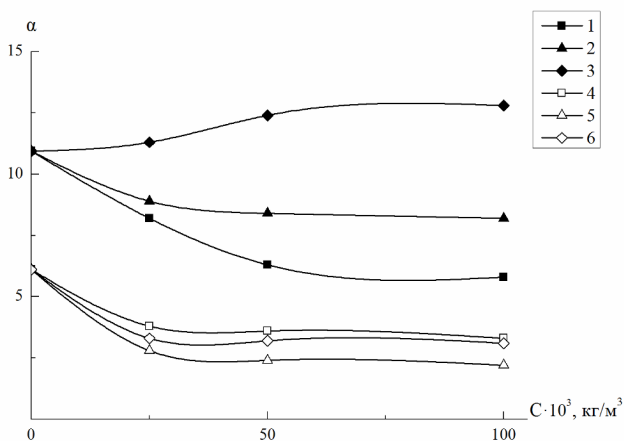


Рис. 3. Залежність параметра міжчастинних взаємодій α для водної суспензії каоліну (криві 1–3) і ПВХ (криві 4–6) від концентрації хімічних добавок С: ПАА (криві 1, 4), ПЕО (криві 2, 5), алюмінію сульфат (криві 3, 6)

куляційне структурування – при застосуванні ПЕО (крива 5) і найменша – у випадку ПАА (крива 4). Між цими двома кривими знаходиться крива 6 (алюмінію сульфат). Це свідчить про те, що і в даному випадку електроліт впливає, в основному, на інтенсивність міжчастинних взаємодій, слабо впливаючи на міцність флокуляційних структур.

Для каоліну величина η_0 спочатку із зростанням концентрації добавок симбатно зростає, але в подальшому слабо змінюється (рис. 4, криві 1–3). Причому величини η_0 у випадку застосування ПАА (крива 1) більші ніж у випадку ПЕО (крива 2) і алюмінію сульфату (крива 3). Для суспензії ПВХ величини реологічного параметра η_0 дуже слабо змінюються з концентрацією ПАА (крива 4), ПЕО (крива 5) і практично не змінюються для алюмінію сульфату (крива 6). Можна припустити, що такий хід залежностей η –С пов'язаний з структуруючими властивостями дисперсійного середовища, що містить добавку, за відношенням до дисперсної фази. Дійсно добавки полімерів ПАА та ПЕО володіють високою флокуляційною здатністю за відношенням до каоліну, причому цей процес дещо сповільнюється при їх високих концентраціях, так як відбувається завершення процесу флокуляції. Алюмінію сульфат володіє меншою, на відміну від полімерів, флокуляційною здатністю по відношенню до каоліну (крива 3). В той же час для ПВХ, відсутність помітних змін величин параметру η_0 з концентрацією добавок свідчить про вплив середовища лише на контактні взаємодії частинок дисперсної фази, помітно не проявляючи структуруючих властиво-

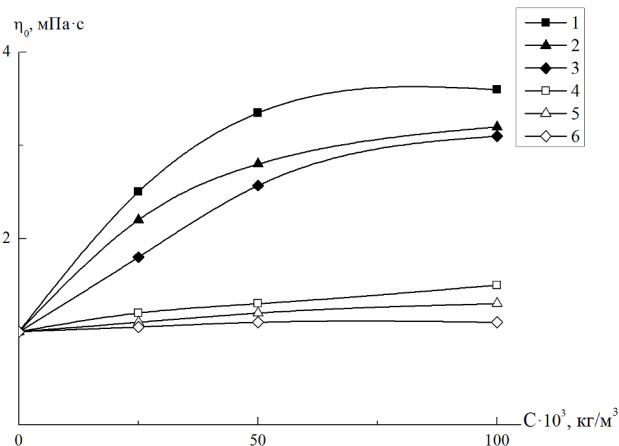


Рис. 4. Залежність параметра η_0 для водних суспензій каоліну (криві 1–3), ПВХ (криві 4–6), від концентрації хімічних добавок С: ПАА (криві 1, 4), ПЕО (криві 2, 5), алюмінію сульфат (криві 3, 6)

стей. Отже, величина параметру η_0 може слугувати характеристикою проявів специфічного характеру природи міжчастинних взаємодій за участю глобуляризованих структур добавок.

Виходячи із одержаних результатів можна вважати, що реологічні параметри α і η_0 в досліджуваних системах кількісно характеризують інтенсивність міжчастинних взаємодій частинок дисперсної фази з глобулами добавок, які при сприятливих умовах є структуруючими елементами в агрегатах-флокулах. Полярні властивості поверхні частинок каоліну зумовлюють його високу здатність до міжчастинних взаємодій з полярною поверхнею глобул полімерів. Для випадку слабо полярної поверхні ПВХ структуруючі властивості добавок падають і тому величини реологічних параметрів α і η_0 змінюються з ростом концентрації добавок незначно, в основному, лише за рахунок зростання інтенсивності міжчастинних взаємодій симбатно кількості частинок в системі.

Для того, щоб ефективно регулювати процесами флокуляційного структурування, необхідно кількісно встановити, які саме фактори і яким чином впливають на парні асоціативні міжчастинні взаємодії. Потрібно пояснити механізм дії хімічних добавок, які сприяють локалізації частинок на оптимальних відстанях між їх поверхнями, завдяки чому можливе утворення стабільного асоціату.

Розрахунок сумарної сили парної міжчастинної взаємодії залежно від найкоротшої відстані між поверхнями частинок, згідно з формулами (1–4), проводили, обравши крок ітерації 2 нм, що дозволило з високою точністю встано-

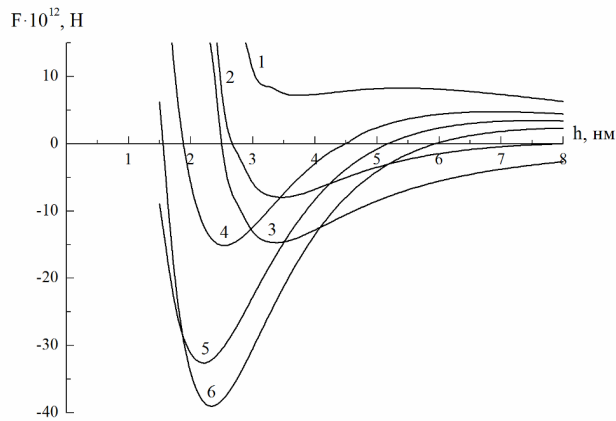


Рис. 5. Залежність величин парної сумарної сили взаємодії $F(H)$ між частинками ($\Pi=5$, $r=0,5$ мкм) у водному дисперсійному середовищі ($\chi=20 \cdot 10^7$ м $^{-1}$, $\ell=0,5$ нм) від найкоротшої відстані h (нм) між їх поверхнями при зміні величин штернівського потенціалу частинок ψ (мВ), константи Гамакера $A_1 \cdot 10^{20}$ Дж, константи пружного структурного відштовхування приповерхневого шару $K \cdot 10^{-6}$ Н/м 2 : крива 1: $\psi=9$; $A_1=6,0$; $K=5,0$; крива 2: $\psi=5$; $A_1=6,0$; $K=5,0$; крива 3: $\psi=1$; $A_1=6,0$; $K=5,0$; крива 4: $\psi=9$; $A_1=7,0$; $K=3,5$; крива 5: $\psi=9$; $A_1=7,5$; $K=5,0$; крива 6: $\psi=9$; $A_1=8,0$; $K=4,5$

вити положення екстремумів на силових кривих. Ці залежності надані на рис. 5, із якого видно, що на силу взаємодії частинок впливає хімічна природа як самих частинок, так і дисперсійного середовища. Силіві криві характеризуються мінімумом, глибина якого симбатна міцності і стабільності парного асоціату частинок.

Симбатно ступеню впорядкованості приповерхневих шарів води, зростає величина константи K , яка характеризує силу структурного відштовхування частинок. Ця сила на відстані <2 нм може перевищувати силу молекулярно-дисперсійного притягання частинок між собою. Тому із розрахункових кривих, наданих на рисунку впливає, що в суспензіях, частинки яких мають структурований приповерхневий шар води утворення стабільного асоціату частинок можливе лише при наявності тонкого прошарку рідини між їх поверхнями. Завдяки цьому в досліджуваних системах реалізується флокуляційне структурування на яке суттєво впливає характер взаємодії поверхні частинок з дисперсійним середовищем, причому вплив середовища зводиться не тільки до структурної, але й до молекулярно-дисперсійної (константа Гамакера A_0), електростатичної (параметр Дебая χ) складових розклинюючого тиску.

Водночас глибина мінімуму антибатно за-

лежить від штернівського потенціалу поверхні частинок (рис. 5, криві 1–3). Тому для утворення стабільного асоціату частинок необхідно не тільки гідрофобізувати їх поверхню (зменшити величини констант структурного відштовхування), але й, по можливості, частково нейтралізувати поверхневий заряд частинок. Катиони аквагідроксокомплексів алюмінію сульфату несуть великий позитивний заряд, внаслідок чого легко адсорбуються на негативно заряджених поверхнях як частинок каоліну, так і ПВХ, частково нейтралізуючи їх електричний заряд, що викликає зменшення електростатичної складової розклинюючого тиску, а це сприяє утворенню парного асоціату частинок, а отже, і агрегатів-флокул (рис. 5, криві 2, 3). Це підтверджується проведенням нами експериментом (рис. 1, криві 4, 8; рис. 3, криві 3, 6; рис. 4, криві 3, 6). В той же час навіть при високих величинах штернівського потенціалу поверхні частинок дисперсної фази асоціація частинок можлива при зростанні величин констант Гамакера, які характеризують молекулярно-дисперсійну взаємодію частинок (рис. 5, криві 4–6). При цьому структурне відштовхування частинок не може суттєво перешкодити утворенню асоціату.

Для утворення стабільних асоціатів частинок необхідно, щоб вони знаходились на такій відстані між їх поверхнями, коли сумарні гідродинамічні, електростатичні та структурні сили, які призводять до руйнування асоціату, були меншими за молекулярно-дисперсійні сили притягання між великою і малою за розмірами частинками. В першу чергу це може відбуватися за рахунок відносно великих значень констант Гамакера частинок A_1 , величина яких, в основному, визначається їх фізико-хімічною структурою, а приповерхнева структура, утворена за рахунок адсорбованих на поверхні молекул хімічної добавки, відіграє незначну роль [1,2,10]. Константа молекулярно-дисперсійного притягання Гамакера для природних мінералів вища, ніж для полімерів але не перевищує $(6-8) \cdot 10^{-20}$ Дж. При таких величинах констант Гамакера частинок дисперсної фази процес асоціації частинок практично не відбувається (рис. 5, крива 1). Так як адсорбція макромолекул полімеру незначно впливає на величину константи A_1 , то не може бути визначальним фактором, який сприяв би асоціації частинок. Тому, якщо реалізується процес адсорбції макромолекул полімеру на поверхні частинок дисперсної фази, то це, ймовірно, негативно впливає на асоціацію частинок, оскільки призводить до зростання позитивного

розклинюючого тиску між взаємодіючими частинками за рахунок ентропійного фактора, зумовленого просторовим перекриттям розгалужених вглиб розчину ланцюгів макромолекул [2].

Дещо по-іншому асоціативна міжчастинна взаємодія відбувається, коли хімічні добавки в розчині розглядати як глобули аморфної структури, які утворюються за рахунок міжмолекулярної взаємодії макромолекул між собою [11,12]. Такі глобули взаємодіють з частинками дисперсної фази і при високій здатності до специфічних міжмолекулярних взаємодій і їх поверхневих структур (як у випадку ПАА і каоліну) локалізуються біля поверхні частинок. Поверхневі макромолекули глобул полімерів здатні до адсорбції своїми функціональними ланками на поверхні частинок каоліну завдяки утворенню суцільної сітки водневих зв'язків з поверхневими адсорбованими молекулами води, які в свою чергу можуть утворювати координаційний зв'язок з обмінними катіонами частинок глинистого мінералу, що забезпечує достатню міцність зв'язку з поверхнею глинистого мінералу [13]. Окрім того функціональні ланки макромолекул на поверхні глобул полімерів здатні утворювати водневі зв'язки з поверхневими гідроксилами, концентрація яких на поверхні частинок каоліну є високою [9]. В такому випадку реалізуються взаємодії частинок дисперсної фази при локалізації біля їх поверхні глобул полімеру, тобто відбувається міжчастинна взаємодія в умовах ущільнення структури дисперсної системи. Цьому сприяє відсутність електричного заряду на поверхні частинок глобул полімеру, що дозволяє при їх високій здатності до специфічних міжмолекулярних взаємодій з поверхнею частинок дисперсної фази локалізуватися біля поверхні, тобто в глибокому потенціальному мінімумі. На силову криву взаємодії частинок дисперсної фази буде накладатися силова крива взаємодії частинок дисперсної фази з глобулами полімеру, що сприяє зменшенню величини силового бар'єру, а отже, і зростанню глибини мінімуму на силовій кривій міжчастинної взаємодії. Цей процес є аналогічним зростанню величин константи Гамакера частинок дисперсної фази (рис. 5, криві 5, 6), внаслідок чого реалізується процес утворення стабільного парного асоціату частинок дисперсної фази, а отже, інтенсифікується флокуляційне структурування, яке супроводжується седиментаційною нестійкістю і проясненням водного середовища (рис. 1, криві 2, 3, 7).

У випадку неспецифічних міжчастинних

взаємодій, коли фізико-хімічна природа поверхонь частинок дисперсної фази та глобул полімеру суттєво відрізняються, відбувається деяка агрегативна стабілізація дисперсної фази. Глобули полімеру ПАА відіграють роль структурного фактору стабілізації частинок ПВХ. Тобто існує потенціальний бар'єр, який не дозволяє частинкам ПВХ зблизитися на оптимальну відстань, необхідну для утворення стабільного парного асоціату і ми спостерігаємо стабілізацію дисперсної фази ПВХ (рис. 1, крива 6). Отже це зумовлено тим, що глобули полімеру локалізуються на певній відстані від поверхні частинки ПВХ, знаходяться в неглибокій потенціальній ямі і тому практично не впливають на характеристики молекулярно-дисперсійної взаємодії частинок, а лише відіграють роль структурно-механічного бар'єра, який володіє здатністю перешкоджати агрегації частинок дисперсної фази [14].

Агрегативні процеси в суспензіях, частинки яких мають мікронні розміри можуть в певній мірі визначатися дією кінетичного фактору, зумовленого різною швидкістю руху, відмінних за розмірами частинок. Тому ми розрахунки проводили, виходячи із полідисперсності суспензії, що характеризувалася параметром P . Як видно із залежностей на рис. 5, завдяки гідродинамічним фрикційним силам, величина яких, хоча і незначно, але зростає симбатно полідисперсності суспензії, відбувається руйнування флокул за рахунок позитивного розклинюючого тиску. Але в той же час симбатно полідисперсності зростає вклад молекулярно-дисперсійного притягання частинок і тому дане явище не викликає суттєвих змін в асоціативних процесах частинок дисперсної фази. Перебороти опір розклинюючого гідродинамічного тиску на етапі зближення частинок можна за рахунок їх кінетичної енергії, що досягається при перемішуванні суспензії.

Міжчастинні взаємодії в суспензіях визначають міцність асоціатів частинок, а це, в свою чергу, є основою стабільності флокул [2,6]. Утворювані в досліджуваних суспензіях під дією хімічних добавок агрегати частинок (флокули) є седиментаційно нестійкими. Виконаний седиментометричний аналіз показав, що у присутності хімічних добавок (електроліту АС та полімерів ПАА і ПЕО) має місце зміна гранулометричного складу суспензії каоліну (рис. 6). Із залежностей видно, що чим більший за величиною середньоваговий радіус частинок та агрегативних утворень дисперсної системи, тим мен-

ший за величиною максимум функції $F(r)$, величина якої характеризує відсотковий склад суспензії за розмірами. Це свідчить про суттєве зростання полідисперсності системи в присутності флокулянтів, при цьому диференціальна крива розмита і її півширина досягає значень >20 мкм. Досить ефективно агрегативний процес відбувається в присутності полімеру ПАА (рис. 6, крива 2). Дещо менші за розмірами агрегативні структури частинок каоліну утворюються в присутності полімеру ПЕО (крива 3). В присутності електроліту алюмінію сульфату (крива 4) величина найбільш ймовірного радіусу утворених флокуляційних агрегатів менша, ніж у випадку водорозчинних полімерів. Найкраще процес утворення агрегативних структур відбувається при послідовному введенні в суспензію каоліну розчинів алюмінію сульфату та полімеру ПАА (крива 5). В даному випадку агрегативне структурування суспензії за рахунок електроліту підсилюється наступним флокуляційним структуруванням за допомогою полімеру. Це свідчить про те, що утворені під дією алюмінію сульфату невеликі за розмірами флокули є ядрами на які, завдяки глобулам полімеру ПАА, налипають вискодисперсні частинки дисперсної фази і тому розмір флокул значно зростає. Для ПВХ величини середньовагового радіуса флокул, утворених під дією хімічних добавок, дещо менші, а саме: для ПАА 15–25 мкм, для ПЕО 20–30 мкм і для алюмінію сульфату 35–40 мкм.

Слід відмітити, що утворені флокули є внутрішньо нерівноважними і під дією гідродинамі-

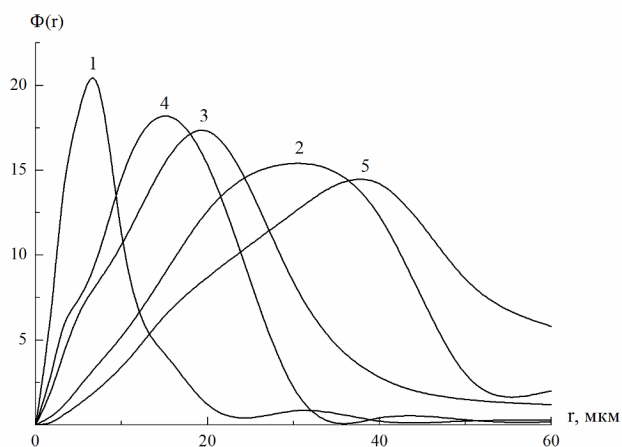


Рис. 6. Диференціальна крива розподілу частинок і їх агрегатів за розмірами для водної суспензії каоліну: крива 1 – без добавок; крива 2 – ПАА (0,1 г/кг); крива 3 – ПЕО (0,1 г/кг); крива 4 – алюмінію сульфат (0,1 г/кг); крива 5 – алюмінію сульфат+ПАА (0,05+0,05) г/кг

чних сил, які виникають при седиментації флокул, здатні розпадатися на окремі агрегативні структури. Внаслідок цього розміри флокул, які визначені мікроскопічним методом помітно перевищують їх розміри, які визначені за допомогою седиментометричного методу.

Якщо розглядати під мікроскопом агрегативну структуру суспензії каоліну, яка утворилася під впливом алюмінію сульфату, то виявляється, що вона не є такою щільною, як у випадку наявності полімерів. Це пов'язане з тим, що аквагідроксокомплекси алюмінію сульфату лише нейтралізують поверхневий заряд частинок дисперсної фази, зменшуючи вклад електростатичної складової розклинюючого тиску, що сприяє агрегації. Такі структурні утворення, хоча і можуть досягати розмірів сотень мкм, але не є щільними і містять багато іммобілізованої води.

Дещо по-іншому діє полімер ПАА на суспензію каоліну, в присутності якого утворюються щільні, великі за розмірами флокули, які добре седиментують. Окремі флокули є дуже великими (більше 500 мкм), але при седиментації можуть розпадатися на менші за розмірами флокули (50–100 мкм). Дещо менші за розмірами флокули утворюються при дії ПЕО (300–400 мкм). Пояснення цьому факту слід шукати в тому, що макромолекули ПАА більші як за розмірами, так і молекулярною масою, а також мають в наявності амідні функціональні групи, які здатні утворювати водневі зв'язки. Зокрема, утворення внутрішньомолекулярних водневих зв'язків сприяє ефективній глобуляризації структури полімеру в розчині. В той же час глобуляризовані структури ПАА ефективно взаємодіють з поверхневими гідроксилами частинок глини і тим самим сприяють їх об'єднанню у флокули. Макромолекули полімеру ПЕО дещо гірше флокулюють суспензію каоліну, але, маючи більш виражені гідрофобні властивості, в порівнянні з ПАА, краще флокулюють гідрофобні частинки ПВХ. Тому у випадку ПВХ розмір флокул, утворених в присутності ПАА, лежить в діапазоні 30–50 мкм, ПЕО 60–100 мкм, алюмінію сульфату 140–180 мкм.

Проведені експериментальні дослідження показали, що для регулювання процесами флокуляційного структурування перспективними є водорозчинні полімери, зокрема ПАА та ПЕО, та електроліт алюмінію сульфат. Дослідження впливу цих хімічних добавок на ущільнене згущення дисперсної фази добре моделює роботу відстійників, у яких відбувається прояснення стічних вод [4,5].

Швидкість згущення дисперсної фази концентрованих (80 кг/м^3) глинистої і ПВХ суспензій в умовах дії гравітаційних сил дуже низька. Тому залишається високим ступінь забруднення дисперсійного середовища частинками високодисперсних фракцій. Для кількісної оцінки дії хімічної добавки на прояснення дисперсійного середовища від високодисперсних зависів ми ввели коефіцієнт прояснення f , який враховував не тільки швидкість прояснення, але й оптичну густину, тобто прозорість проясненого водного середовища. Водночас, як видно із рис. 7, введення хімічних добавок призводить до різкого зростання коефіцієнта прояснення, величина якого залежить як від їх фізико-хімічної природи, так і їх впливу на ефективність флокуляції дисперсної фази. Висока здатність флокуляційного структурування ПАА по відношенню до дисперсної фази каоліну (рис. 1, крива 2; рис. 3, крива 1; рис. 4, крива 1; рис. 6, крива 2) викликає і ефективне прояснення дисперсійного середовища (рис. 7, крива 1). Дещо менша ефективність флокуляції, а отже, і прояснення дисперсійного середовища спостерігається у випадку ПЕО (крива 2) та алюмінію сульфату (крива 3).

Дещо інші наслідки дії хімічних добавок спостерігаються у випадку ПВХ, при цьому величини коефіцієнту прояснення значно менші (рис. 7, криві 5–7). При цьому найкращий результат прояснення суспензії спостерігається при дії алюмінію сульфату (крива 7), дещо гірше – у

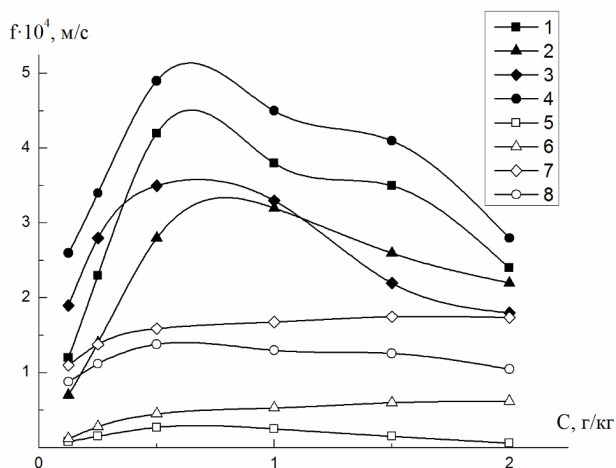


Рис. 7. Залежність величин коефіцієнту прояснення водних суспензій каоліну (криві 1–4) та ПВХ (криві 5–8) від концентрації хімічних добавок ПАА (криві 1, 5), ПЕО (криві 2, 6), алюмінію сульфат (криві 3, 7), алюмінію сульфат+ПАА (криві 4, 8)

випадку ПЕО (крива 6) та ПАА (крива 5).

Пояснення одержаним результатам необхідно шукати в специфіці міжчастинних взаємодій в досліджуваних системах. Із одержаних результатів ми бачимо, що полімер ПАА здатний до більш ефективної флокуляції суспензій з наступною седиментацією дисперсної фази, частинки яких мають гідروفільну поверхню, що ми і спостерігаємо у випадку природного мінералу каоліну. Вказані явища можуть бути пояснені, виходячи із специфічної взаємодії хімічної добавки з частинками дисперсної фази. Амідні групи макромолекулярних ланок ПАА мають більш високу здатність до утворення зв'язків з поверхнею глинистого мінералу, ніж атоми Оксигену оксидетильованих ланок макромолекули ПЕО, тому ефект флокуляційного структурування суспензії каоліну в присутності ПАА кращий. Саме висока здатність до специфічних міжмолекулярних взаємодій між поверхнями каоліну і глобул ПАА (крива 1) і ПЕО (крива 2) викликає ефективну флокуляцію, а отже, і седиментацію утворених агрегатів.

Аквагідроксокомплекси алюмінію сульфату несуть позитивний електричний заряд, що сприяє їх притягуванню до негативно зарядженої поверхні частинок каоліну і, внаслідок цього, частково нейтралізується електричний заряд поверхні частинок, а отже, зменшується електростатична складова розклинюючого тиску, що викликає агрегацію частинок (крива 3). Поверхня частинок ПВХ модифікована аніонним емульгатором і тому має слабо виражену мікро мозаїчну природу. В цьому випадку у флокуляційному структуруванні за участю глобул полімерів превалюють гідрофобні взаємодії, які дещо слабші за специфічні міжмолекулярні взаємодії, тому структуруючі властивості глобул полімерів нижчі, ніж у випадку каоліну. Погіршення умов флокуляційного структурування призводить до падіння ефективності прояснення дисперсійного середовища від високодисперсних зависів ПВХ.

Пластівці (міцели) аквагідроксокомплексів алюмінію сульфату, взаємодіючи з поверхневими зарядами частинок суспензії ПВХ, нейтралізують електричний заряд, але при цьому слабо впливають на інші характеристики міжчастинної взаємодії, зокрема молекулярно-дисперсійні сили притягання, які визначають ефективність зв'язування частинок у флокули [1,10]. Тому ефективність прояснення дисперсійного середовища від тонкодисперсних зависів ПВХ відносно невисока (рис. 7, крива 7).

Найкращі результати у проясненні суспензій, а саме максимальні значення величин коефіцієнту прояснення f , досягаються у випадку послідовного введення розчину електроліту та полімеру в процесі перемішування суспензії (рис. 7). Введення спочатку розчину алюмінію сульфату дозволяє завдяки нейтралізації електричного заряду поверхні частинок дисперсної фази зменшити вплив електростатичної складової розклинюючого тиску, а отже сформувати агрегати, які в подальшому, при введенні розчину полімеру, з допомогою глобул полімерів звязуються у великі за розмірами та щільними за структурою агрегати флокули. Отже, при комбінованій дії хімічних добавок, а саме алюмінію сульфату з полімером ПАА, на дисперсну фазу як каоліну (крива 4) так і ПВХ (крива 8) може спостерігатися посилення флокуляції за рахунок синергетичного ефекту дії суміші добавок [15].

При високих концентраціях хімічних добавок, як видно із рис. 7, ефективність прояснення дисперсійного середовища дещо зменшується. Це може бути зумовлене тим, що число частинок надмолекулярних структур, а саме глобул полімерів, зростає і, скупчуючись біля поверхонь частинок дисперсної фази, вони перешкоджають їм підійти на оптимальні відстані при яких утворюються щільні флокуляційні структури. Внаслідок цього погіршуються умови флокуляції або утворюються розпушені за структурою флокули, які гірше седиментують. Окрім того, глобули хімічних добавок, приймаючи участь у флокуляційному структуруванні, можуть сприяти утворенню завислих періодичних структур, які є седиментаційно стійкими.

Висновки

Встановлено, що міжчастинні взаємодії у водних суспензіях призводять до флокуляційного структурування за умови участі асоціативних глобуляризованих структур водорозчинних полімерів ПАА і ПЕО. Флокуляційна здатність алюмінію сульфату зумовлена взаємодією з поверхнею частинок дисперсної фази його аквагідросокомплексів які, адсорбуючись на поверхні частинок, нейтралізують їх поверхневий заряд, зменшуючи вклад іон-електростатичної складової розклинюючого тиску.

В основі формування структури флокул лежать парні асоціативні взаємодії частинок дисперсної фази із включенням частинок глобул водорозчинних полімерів, які зв'язують частинки дисперсної фази в флокулу, при цьому важливу роль відіграє здатність до взаємодії між їх поверхнями за рахунок утворення водневих

міжмолекулярних зв'язків.

Висока ефективність прояснення спостерігається при послідовному введенні в суспензію розчину алюмінію сульфату та водорозчинних полімерів ПАА та ПЕО, механізм дії яких ґрунтується на явищі нейтралізації електричного заряду поверхні частинок з наступним місточковим з'єднанням частинок у флокулу за рахунок глобул полімерів.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. *Дерягин Б.В., Чураев Н.В., Муллер В.М.* Поверхностные силы. – М.: Наука, 1987. – 398 с.
2. *Баран А.А.* Полимерсодержащие дисперсные системы. – К.: Наукова думка, 1986. – 202 с.
3. *Формирование* флокул и осадков в присутствии катионных полиэлектролитов / Навроцкий А.В., Дрябина С.С., Малышева Ж.Н., Новаков И.А. // Коллоид. журн. – 2003. – Т.65. – № 3. – С. 368–373.
4. *Драгинский В.Л., Алексеева Л.П., Гетманец С.В.* Коагуляция в технологии очистки природных вод. – М.: Наука, 2005. – 576 с.
5. *Запольский А.К.* Очистка воды коагулированием: Монография. – Каменец-Подольский: ЧП «Медоборы-2006», 2011. – 296 с.
6. *Особенности* формирования полиэлектролитных комплексов на основе полиакриламидных соединений в процессе флокуляции глинисто-солевых дисперсий / Воробьев П.Д., Крутько Н.П., Воробьева Е.В., Чердиченко Д.В., Басалыга И.И. // Коллоид. журн. – 2007. – Т.69. – № 5. – С.592-596.
7. *Матвеев В.Н., Курсанов Е.А.* Вязкость и структура дисперсных систем // Вестн. моск. ун-та. Сер. Химия. – 2011. – Т.52. – № 4. – С.243-276.
8. *Фролов Ю.Г., Гродский А.С.* Агрегация частиц в седиментационно-неустойчивых системах // ЖВХО им. Д.И. Менделеева. – 1989. – Т.34. – № 2. – С.38-47.
9. *Тарасевич Ю.И.* Строение и химия поверхности слоистых силикатов. – К.: Наукова думка, 1988. – 248 с.
10. *Liang Y., Hilal N., Langston P., Starov V.* Interaction forces between colloidal particles in liquid: Theory and experiment // Adv. Colloid Interface Sci. – 2007. – Vol.134–135. – No.1. – P.151-166.
11. *Яремко З.М., Федушинская Л.Б., Солтыс М.Н.* Флокуляция дисперсий водорастворимыми полимерами. Механизм флокуляции // Химия и технол. воды. – 1991. – Т.13. – № 5. – С.421-424.
12. *Masaki Kamibayashi, Hironao Ogura, Yasufumi Otsubo.* Viscosity behavior of silica suspensions flocculated by associating polymers // J. Colloid Interface Sci. – 2005. – Vol.290. – No. 2. – P.592-597.
13. *Тарасевич Ю.И.* Поверхностные явления на дис-

персных материалах: Монография. – К.: Наукова думка, 2011. – 391 с.

14. Кучин И.В., Урьев Н.Б. Моделирование динамики дисперсных систем при наличии структурно-механического барьера в результате адсорбции поверхностно-активных веществ // Коллоид. журн. – 2017. – Т.79. – № 4. – С.438-448.

15. Электрокинетический потенциал и флокуляция суспензий бентонита в растворах ПАВ, полиэлектролитов и их смесей / Таубаева Р., Месарош Р., Мусабеков К., Барань Ш. // Коллоид. журн. – 2015. – Т.77. – № 1. – С.100-108.

Надійшла до редакції 21.12.2017

EFFECT OF THE PARAMETERS OF PARTICLES INTERACTIONS ON FLOCCULATION STRUCTURING AND SEDIMENTATION IN AQUEOUS SUSPENSIONS OF KAOLIN AND POLYVINYL CHLORIDE

O.T. Slipenyuk, A.S. Lyavinets, T.S. Slipenyuk

Yuriy Fedkovych Chernivtsi National University, Chernivtsi, Ukraine

The paper deals with the investigations of the influence of the physicochemical nature of the dispersed phase particles and chemical additives (water-soluble polymers of polyacrylamide, polyethylene oxide and aluminium sulfate) on the processes of flocculation structuring, the quantitative characteristics of these processes being determined. Experimental research of the flocculation structuring of the dispersed phase was performed by optical, rheological, sedimentation and microscopic methods. Together with this, the calculation of the power characteristics of pair associative interactions of particles was carried out using the modified DLVO theory. The formation of the structure of the flocs is determined by the paired associative interactions of the particles of dispersible phase with the inclusion of particles of the microphase of the polymer, which is a globulized structure formed by the intermolecular association of macromolecules. The determining factor of the flocculation structuring of the particles of the dispersed phase is the ability to specific intermolecular interactions between the surface of the particles and the microphase of the chemical additive. A high efficiency of the clearing of dispersion medium from fine-dispersed suspensions is observed with the gradual introduction of hydrolyzable electrolyte solution and water-soluble polymers into a suspension.

Keywords: flocculation structuring; turbidimetry; rheology; sedimentation; water-soluble polymers.

REFERENCES

1. Derjagin B.V., Churaev N.V., Muller V.M., *Poverhnostnye sily* [Surface forces]. Nauka, Moscow, 1987. 398 p. (in Russian).
2. Baran A.A., *Polimersoderzhashchie dispersnye sistemy* [Polymer-containing dispersion systems]. Naukova Dumka, Kiev, 1986. 202 p. (in Russian).
3. Navrotskii A.V., Dryabina S.S., Malysheva Zh.N., Novakov I.A. Formation of flocs and sediments in the presence of cationic polyelectrolytes. *Colloid Journal*, 2003, vol. 65, pp. 335-340.
4. Draginskii V.L., Alekseeva L.P., Getmanets S.V. *Koagulyatsiya v tekhnologii ochistki prirodnnykh vod* [Coagulation in natural water treatment technology]. Nauka, Moscow, 2005. 576 p. (in Russian).
5. Zapol'skii A.K. *Ochistka vody koagulirovaniem* [Water purification by coagulation]. CHP «Medobory-2006» Publishers, Kamenets-Podol'skii, 2011. 296 p. (in Russian).
6. Vorob'ev P.D., Krut'ko N.P., Vorob'eva E.V., Cherednichenko D.V., Basalyga I.I. Peculiarities of the formation of polyacrylamide compound-based polyelectrolyte complexes in the course of the flocculation of clay-salt dispersions. *Colloid Journal*, 2007, vol. 69, pp. 552-556.
7. Matveenko V.N., Kirsanov E.A. Vyazkost' i struktura dispersnykh sistem [Viscosity and structure of disperse systems]. *Vestnik Moskovskogo Universiteta. Khimiya*, 2011, vol. 52, no. 4, pp. 243-276. (in Russian).
8. Frolov Yu.G., Grodskii A.S. Agregatsiya chastits v sedimentatsionno-neustoichivykh sistemakh [Aggregation of particles in sedimentation-unstable systems]. *Zhurnal Vsesoyuznogo Khimicheskogo Obshchestva imeni D.I. Mendeleeva*, 1989, vol. 34, no. 2, pp. 38-47. (in Russian).
9. Tarasevich Yu.I., Stroenie i khimiya poverkhnosti sloistykh silikatov [The structure and chemistry of the surface of layered silicates]. Naukova Dumka, Kiev, 1988. 248 p. (in Russian).
10. Liang Y., Hilal N., Langston P., Starov V. Interaction forces between colloidal particles in liquid: theory and experiment. *Advances in Colloid and Interface Science*, 2007, vol. 134-135, pp. 151-166.
11. Yaremko Z.M., Fedushinskaya L.B., Soltys M.N. Flokul'yatsiya dispersii vodorastvorimymi polimerami. Mekhanizm flokul'yatsii [Flocculation of dispersions by water-soluble polymers. Flocculation mechanism]. *Khimiya i Tekhnologiya Vody*, 1991, vol. 13, no. 5, pp. 421-424. (in Russian).
12. Kamibayashi M., Ogura H., Otsubo Y. Viscosity behavior of silica suspensions flocculated by associating polymers. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2005, vol. 290, pp. 592-597.
13. Tarasevich Yu.I. *Poverhnostnye yavleniya na dispersnykh materialakh* [Surface phenomena in disperse materials]. Naukova Dumka, Kiev, 2011. 391 p. (in Russian).
14. Kuchin I.V., Uriev N.B. Dynamics simulation of disperse systems in the presence of a structure-related mechanical barrier resulting from surfactant adsorption. *Colloid Journal*, 2017, vol. 79, pp. 487-496.
15. Taubaeva R., Meszaros R., Musabekov K., Barany S. Electrokinetic potential and flocculation of bentonite suspensions in solutions of surfactants, polyelectrolytes and their mixtures. *Colloid Journal*, 2015, vol. 77, pp. 91-98.