УДК546.284.31:541.18.041.2 *МРНТИ31.15.37, 70.25.17*

ФЛОКУЛЯЦИЯ ГИДРОДИСПЕРСИИ АЭРОСИЛА В ПРИСУТСТВИИ СМЕСЕЙ НЕИОНОГЕННЫХ ПОЛИМЕРОВ

Б. Н. Апмагамбетов, к.т.н

ТОО «Ал&Ер»

Аэрокуш моделд! гидродисперсиясыньщ мысалында индивидуалды нейоногенд! полимерлер болгандагы флокуляцияныц кинетикасы зерттелген. Катты фаза курамы взгерген кезде полимерлер коспаларыньщ курамын дурыс тацдауга мумюнд1к берелн мвл1меттер алынган.
Туйшд| свздер: флокуляция, аэрокуш гидродисперсиясы, неионогенд1 полимерлер.

The kinetics of flocculation in presence of separate nonionic polymers and their mixtures on basis of model hydrodispersion of Aerosil is investigated. The data making possible to make a correct selection of composition of polymer mixtures at change of solid phase composition are obtained.
Key words: flocculation, hydrodispersion of Aerosil, nonionic polymers.

Для регулирования стабильности дисперсных систем, например при очистке сточных вод горно-металлургической отрасли, охране окружающей среды, в фармацевтической, пищевой, лакокрасочной, целлюлозно-бумажной промышленности, сельском хозяйстве широко применяются синтетические и природные полимеры. С помощью нейтральных полимеров можно вызвать так называемую «мостичную», при добавлении неадсорбирующихся макромолекул - «вытеснительную», а при использовании полиэлектролитов - «нейтрализационную» (нейтрализация заряда поверхности) флокуляцию. Существенным условием мостичной флокуляции является адсорбция различных сегментов одной и той же макромолекулы одновременно на нескольких частицах [1-3].

Оптимизация и увеличение эффективности флокуляции является важнейшим условием селективного разделения твердой и жидкой фаз. На примере модельной гидродисперсии аэросила исследованы закономерности кинетики флокуляции в присутствии индивидуальных неионогенных полимеров и их смесей. Флокуляция

под влиянием электролита, полимера и их смесей исследована в разбавленных дисперсиях аэросила 0,05 г/л. Неионогенными полимерами служили поливинилпирролидон с молекулярными массами 0,4-Ю^5 (ПВП-1), 0,9-Ю^5(ПВП-2) и 3,6-10^s(ПВП-3) производства фирмы «Fluka» (Швейцария), а также поливиниловый спирт (ПВС) с молекулярной массой 8,3-10^4 (содержание неомыленных ацетатных групп 2 %). Эти полимеры использованы без дополнительной очистки. Кинетику флокуляции изучали спектрофотометрически по изменению оптической плотности дисперсии во времени.

Константу скорости агрегации частиц при заданной длине волны вычисляли с учетом изменения оптической плотности дисперсии во времени [2, 4]:

$$(dD/dx)_{t\ 0} = B\text{-}п^2 \cdot V^2 \cdot k = const - к^*, \qquad (1)$$

где B - оптическая константа;

D - оптическая плотность дисперсии;

п - число частиц в единице объема дисперсии;

V - объем одной частицы.

Из тангенса угла наклона начальных участков прямой зависимости оптической плотности во времени можно рассчитать величину константы скорости к*, отличную от истинной константы к, но пропорциональную последней. Из соотношения констант быстрой и медленной флокуляции можно рассчитать фактор устойчивости дисперсии:

$$W_3 = k_3/k^* \qquad (2)$$

$$W_п = (k_3/k^*_п) \qquad (3)$$

где W_3 и $W_п$ - факторы устойчивости дисперсии без полимера и дисперсии, флокулированной полимером;

$к_э$ - константа скорости быстрой коагуляции дисперсии без полимера;

к* - константа скорости медленной коагуляции;

$к^*_п$ - опытная константа скорости "медленной" флокуляции в присутствии полимера.

Изменение кинетической константы коллоидных дисперсий может быть определено количественно [4, 5]. Кинетические теории [6, 7] пытаются характеризовать флокулирующее действие адсорбированных полимеров на основе зависимости скорости флокуляции от величины покрытия поверхности (qq). Эта зависимость может быть описана кинетическим уравнением второго порядка:

$$-(dn/dt)_0 = k_п Ч n^2 - e - (1 - e) \quad (4)$$

где dn/dt - скорость изменения исходного числа частиц;

$k_п$ - константа скорости флокуляции, вызванной добавлением полимера.

На величины констант скорости флокуляции оказывают влияние электростатическое и стерическое взаимодействие частиц. Поэтому теоретически трудно предсказать вклад процесса мостикообразования в скорость флокуляции при данной концентрации электролита или влияние величины электростатического потенциального барьера на образование полимерного мостика. В то же время измерения скорости флокуляции в растворах электролитов различной концентрации могут дать некоторую информацию о конформации адсорбированных макромолекул. Точнее, об относительных размерах участков полимерных цепей, способных образовывать мостичные связи.

Рассмотрена зависимость отношения константы скорости флокуляции поливинилпирролидона $к^*_п$ к константе скорости коагуляции без полимера к* при данной ионной силе раствора от концентрации ПВП-3 в растворе (рис. 1).

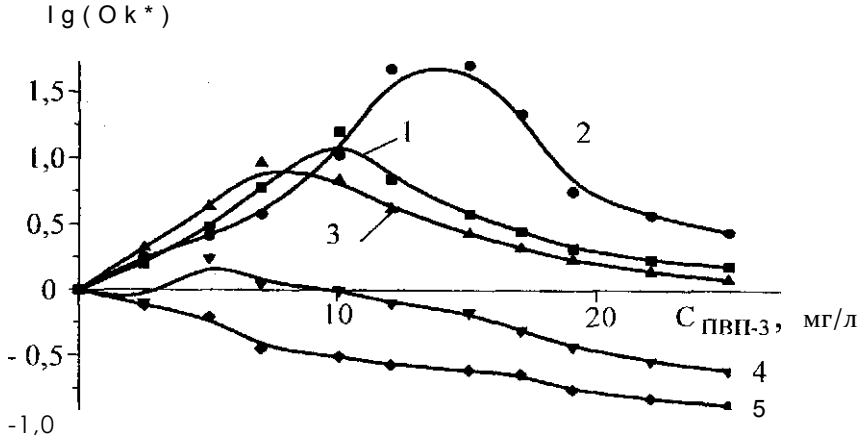

Рис. 1. Влияние поливинилпирролидона ПВП-3 на скорость флокуляции аэросила при различных концентрациях полимера и электролита КС1 при pH =7,5: 0,05 (1), 0,12 (2), 0,25 (3) и 0,5 моль/л (5)

Показано, что с ростом концентрации электролита в системе скорость флокуляции по сравнению со скоростью коагуляции вначале возрастает, затем все более снижается. При сравнительно большей ионной силе (кривая 5) адсорбированные макромолекулы только снижают скорость агрегации частиц независимо от концентрации полимера. К такому же заключению пришли авторы [4, 8], изучавшие устойчивость золя сульфида мышьяка и полистирольного латекса в присутствии неионогенных полимеров.

Таким образом, представление, согласно которому неионогенные полимеры в малых концентрациях всегда вызывают сенсибилизацию, не является универсальным. Результаты работ [2, 4, 8] показывают, что адсорбированные макромолекулы даже при малых степенях покрытия поверхности способствуют агрегации только в разбавленных растворах электролитов, где $\lg(k^*_n / к^*) > 0$. Это означает, что с помощью неионогенных полимеров можно увеличивать скорость только «медленной» коагуляции. Оптимальная концентрация полимера, отвечающая максимуму флокуляции, тоже зависит от ионной силы среды. При более высокой концентрации электролитов оптимальные количества полимера смещаются в сторону меньших значений.

При практическом использовании флокуляции полимерами необходимо принимать во внимание, что с целью экономии к дисперсии следует добавлять лишь такое количество электролита, которое не полностью убирает потенциальный барьер и разность k^*_n - к* максимальна. Значения W_3 без полимера и W_n в присутствии его оптимального количества могут быть вычислены исходя *из* опытных величин констант скорости агрегации частиц. Фактор устойчивости W_{nn}, характеризующий эффективность столкновения частиц с полимерным покрытием, не может быть определен экспериментально с достаточной надежностью, так как при степенях покрытия, относящихся к области qq=1, скорость флокуляции очень мала. Поэтому подобно приближению, использованному Эш и Клейфильдом [6], при вычислениях было применено нижнее предельное значение W_{nn}= 20. Указанные выше авторы показали, что при W_{nn}>20 численное значение W_3 существенно не изменяется.

На рис. 2 в качестве характерного примера показаны факторы устойчивости азросила, скоагулированного электролитом КС1 или флокулированного оптимальным количеством полимера. Видно, что при малой ионной силе использованные полимеры в зависимости от их молекулярной массы и степени сольватации сегментов в различной степени снижают устойчивость аэросила.

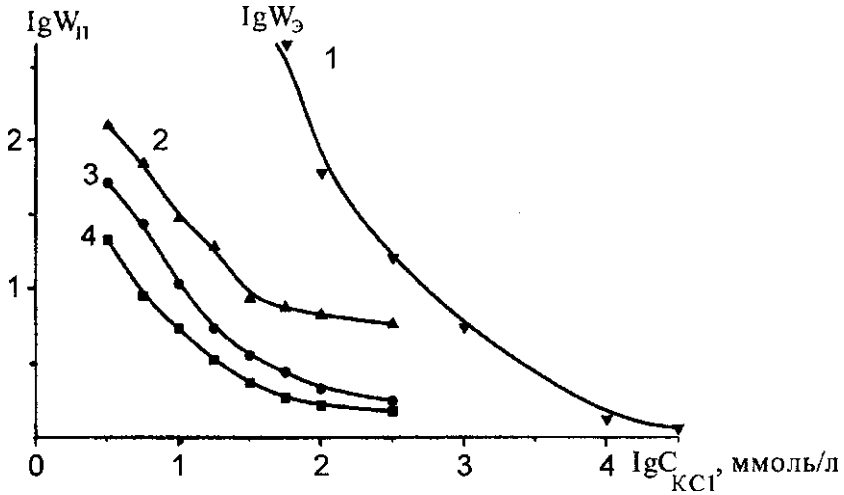

Рис. 2. Факторы устойчивости частиц аэросила в отсутствие полимера (кривая 1) и при оптимальных концентрациях полимера ПВП-3 (кривая 2), ПВС (кривая 3) и ПВС + ПВП-3 (кривая 4), pH = 7,5

Фактор устойчивости частиц аэросила в присутствии полимера в широкой области содержания электролита меньше, чем таковой для аэросила, скоагулированного только добавлением хлорида калия (кривая 1). Особого внимания заслуживает тот факт, что значение $W_п$ при флокуляции смесью ПВП-3 + ПВС (кривая 4) меньше, чем при флокуляции каждым отдельно взятым полимером (кривые 2-4). Таким образом, уже на начальной стадии процесса применением смеси достигается более эффективная флокуляция.

Таблица 1

Факторы устойчивости, характеризующие эффективность коагуляции электролитом ($W_э$) и флокуляции за счет образования мостичных связей (WJ

‹KE1› моль/л		Аэросил		
		$W_п$		
		ПВП-3	ПВС	ПВП-3+ПВС (1:1)
0,05	>100	4,2	6,2	1,7
0,07	>100	2,1	3,5	1,3
0,12	76	1,4	2,0	1,1
0,20	22	1,2	1,9	0,84

Для интерпретации описанных выше результатов были вычислены численные значения факторов устойчивости W_a и W_n для аэросила, характеризующие эффективность коагулирующего действия электролита и флокулирующего действия полимером (табл. 1).

Можно заключить, что при малом содержании электролита ($C_э$ < 0,12 моль/л) аэросил является довольно устойчивым. Скорость коагуляции мала, так как значительная величина потенциала отталкивания двойных электрических слоев (76< W_3< 100) препятствует агрегации частиц. Тем не менее значение W_n при указанных выше концентрациях электролита тоже мало (в большинстве случаев W_n<10), указывающее на то, что эффективность встреч участков поверхности, покрытых полимером, со свободными участками поверхности, т. е. образования мостиков, довольно высока. Заслуживает внимания тот факт, что усиливающее флокуляцию действие мостикообразования наиболее велико при наличии значительноого электростатического отталкивания (характеризуемого разностью W_n - W_3). Этот факт свидетельствует, что основная роль мостичных связей, образованных неионогенными молекулами, заключается не в снижении электростатического отталкивания между частицами, а в связывании сталкивающихся частиц и их фиксации. Чем длиннее простирающиеся от поверхности в раствор полимерные петли и хвосты, тем больше межчастичное расстояние, на котором полимерные цепи могут связывать частицы, или тем выше величина электростатического отталкивания, вопреки которому происходит флокуляция при данной ионной силе раствора.

Следует обратить внимание и на то, что при малой концентрации электролита вычисленные значения W_n в случае флокуляции аэросила смесями ПВП + ПВС меньше величины W_n, характерных для индивидуальных полимеров (рис. 2). Синергизм флокулирующего действия смеси, вероятно, обусловлен тем, что в результате конкурентной адсорбции макромолекулы смешанного полимерного слоя способны образовывать мостичные связи при больших межчастичных расстояниях, где меньше электростатическое отталкивание.

Для подтверждения этого предположения нами проведены исследования электростатических характеристик частиц аэросила. В табл. 2 приведены значения электрокинетического потенциала без полимера z_0 ипри оптимальных концентрациях полимера z, а также толщины адсорбционных полимерных слоев h, вычисленные из данных электрофоретической подвижности частиц аэросила по известной формуле [1,2]:

$$th\left(\frac{z\cdot e\cdot\zeta}{4kT}\right)=th\left(\frac{z\cdot e\cdot\zeta_0}{4kT}\right)\exp(-\chi\cdot h),$$

где χ^{-1} ~ величина дебаевского радиуса экранирования;

z - заряд противоиона;

е - элементарный заряд;

кТ - произведение константы Больцмана на абсолютную температуру.

Таблица 2

Электрокинетические потенциалы и параметры кинетики флокуляции частиц аэросила неионными полимерами

Полимер	dlgD/dlgC	Q, мВ	h, нм
	-4,08	-42	
ПВС	-2,09	-29	**6**
ПВП-1	**-2,62**	-36	**8**
ПВП-1+ПВС (1:1)	-1,03	-32	14

Подобные результаты были получены и в работе [9] при исследовании золя $\mathbf{AS_2S_3}$. Результаты электрофоретических измерений в полимерных смесях, обнаруживающих синергизм, подтверждают образование более протяженных адсорбционных слоев, чем в случае адсорбции индивидуальных полимеров.

Таким образом, сделано предположение о том, что два полимера изменяют распределение зарядов диффузного двойного слоя таким же образом, что и в случае их индивидуальной адсорбции. Показано, что более длинные полимерные цепи в адсорбционном слое их смеси могут образовываться за счет того, что преимущественно адсорбирующийся полимер препятствует достижению равновесной конформации макромолекул (характерной для индивидуального адсорбционного слоя) слабее адсорбирующегося на поверхности полимера.

В результате исследований кинетики флокуляции получены данные, позволяющие на практике достаточно быстро и легко осуществлять правильный подбор состава смесей полимеров при изменении состава твердой фазы и, как следствие, существенно улучшить качество разделения жидкой и твердой фаз.

Литература

1. *Липатов Ю. С.* Коллоидная химия полимеров. - Киев: «Наукова думка», 1984. - 343 с.

2. *Баран А. А.* Полимерсодержащие дисперсные системы. - Киев: «Наукова думка», 1986. - 244 с.

3. *Неппер А.* Стабилизация коллоидных дисперсий полимерами. - М.: «Мир», 1986. - 487с.

4. *Чемпеш Ф.* Роль адсорбции полимеров в устойчивости дисперсий //Коллоидный журнал. - 1997. - Т. 59, № 1. - С. 86-92.

5. Sonntag H., Strenge K. Coagulation kinetics and structure formation. Berlin // VEB Deut-scher Verlag der Wissenschaften, 1987. - P. 84-89.

6. Ash S.G., Clayfield E..J.// J.Colloid Interface Sci. -1976. - V. 55. - P. 645-650.

7. Hogg R. // J. Colloid Interface Sci. - 1984. - V. 102. - P. 232-239.

8. Csempesz F., Rohrsetzer S. // Colloids Surf. - 1988. - V. 31. - P. 215-222.

9. Csempesz F., Rohrsetzer S., Kovacs P.//Colloids Surf. - 1987.- V. 24.- P. 101-107.