

С.Д. Борук, А.С. Макаров

## МЕЖЧАСТИЧНЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В ВОДНЫХ СУСПЕНЗИЯХ ГИДРОСЛЮДЫ В ПРИСУТСТВИИ ВОДОРАСТВОРИМЫХ ПОЛИМЕРОВ

*Исследовано влияние ряда композиций водорастворимых полимеров на интенсивность межчастичных взаимодействий водных суспензий гидрослюда. Показано, что модификация поверхности частиц перед добавлением в систему флокулянта позволяет значительно повысить интенсивность межчастичного взаимодействия в дисперсной системе. Это сопровождается агрегацией частиц и значительным снижением седиментационной устойчивости исследуемых систем. Полученные данные можно использовать при проведении очистки природных и сточных вод от высокодисперсных примесей.*

При очистке сточных вод от взвешенных примесей необходимо отделять высокодисперсные частицы, часто глинистой природы. Перспективным направлением в этом является применение ряда органических веществ, способствующих увеличению интенсивности процессов агрегации частиц, которые приводят к снижению седиментационной устойчивости дисперсий. Наиболее эффективно отделение дисперсной фазы происходит при реализации взаимодействия крупных и мелких частиц [1, 2]. Мелкая частица, попадая в поле молекулярного притяжения крупной, при совместном действии молекулярных, электростатических и структурных сил образует контактный ассоциат, прочность и устойчивость которого определяется соотношением вышеуказанных сил.

Большое влияние на процессы взаимодействия частиц в дисперсных системах оказывают органические добавки различной природы. Путем подбора типа и концентрации добавки можно при помощи регулирования интенсивности межчастичного взаимодействия добиться изменения седиментационной устойчивости суспензии.

В качестве объектов исследования была выбрана гидрослюда, которая представляет собой глинистый минерал, имеющий общую формулу  $K_{1-1,5}Al_4[Si_{6,5-7}Al_{1-4,5}O_{20}](OH)_4 \cdot nH_2O$ , относящийся к минералам типа слюд со слоистой структурой и формой кристаллов, близкой к гексагональной [3]. Гранулометрический состав, определенный на лазерном гранулометре GRANULOMETR-750, приведен на рис. 1.

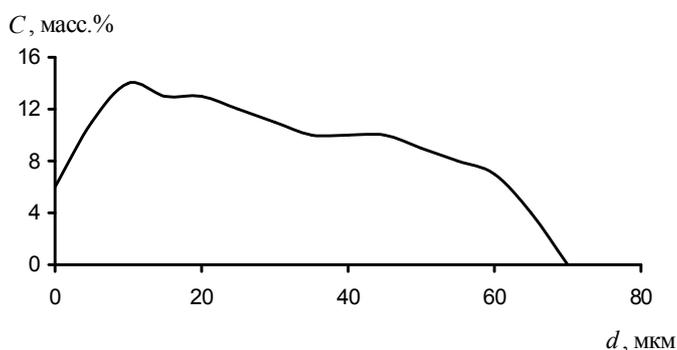
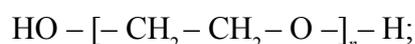


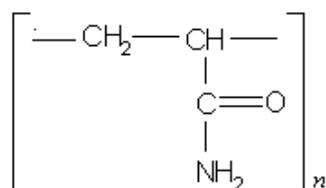
Рис. 1. Гранулометрический состав дисперсий гидрослюды

Выбор веществ-модификаторов определялся их доступностью, отсутствием химического взаимодействия с поверхностью частиц дисперсной фазы, низкой токсичностью. Учтено также практическое применение данных веществ. Согласно [4] этим требованиям соответствовали следующие вещества:

– полимер полиэтиленоксид (ПЭО) производства новосибирского филиала Кемеровского НПО "Карболит" (Россия). Молекулярная масса – порядка  $(2 - 3) \cdot 10^6$  а.е., общая формула



– полимер полиакриламид (ПАА) производства Калужского концерна "Ориана". Молекулярная масса – порядка  $(4 - 5) \cdot 10^6$  а.е., общая формула



В качестве критерия интенсивности взаимодействия частиц в разбавленных системах (до  $3 \text{ кг/м}^3$ ) был использован эффективный коэффициент налипания ( $K_n$ ), определяемый как тангенс угла наклона зависимости изменения концентрации мелкой фракции от крупной [5]. Для установления характера действия добавок на седиментационную устойчивость суспензий применяли коэффициент седиментационной неустой-

чивости ( $K_{\text{сн}}$ ), определяемый как тангенс угла наклона зависимости изменения величины оптической плотности суспензии за время эксперимента ( $D_0 - D_{\kappa}$ ) от концентрации дисперсной фазы системы [6].

Интенсивность контактных взаимодействий частиц в концентрированных системах характеризуется произведением коэффициентов  $m\beta$ , входящих в функциональную связь параметра  $\alpha$  в уравнении Эйнштейна, в котором вязкость таких дисперсных систем описывается уравнением [7, 8]

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

где  $\eta$ ,  $\eta_0$  – вязкость суспензии и дисперсионной среды;  $\alpha$  – параметр, определяемый процессами межчастичного взаимодействия.

Изучаемый минерал содержал частицы различного размера, в том числе и грубодисперсные (см. рис. 1), которые в водной среде быстро седиментируют. Исследования проводили на ротационном вискозиметре "Реотест-2" при больших скоростях сдвига, когда частицы удерживаются во взвешенном состоянии. Установлено, что величина  $\alpha$  зависит от безразмерной величины  $\gamma$ , определяемой как соотношение скоростей сдвига  $\gamma = D/D_{\text{max}}$ , где  $D_{\text{max}}$  – максимальная скорость сдвига, получаемая на указанном приборе:  $\alpha = \beta (\gamma)^m$  [4, 9]. Значения  $\beta$  и  $m$  постоянны для условий каждого конкретного эксперимента. Так как параметр  $\alpha$  зависит от скорости сдвига, то, определяя величины констант  $\beta$  и  $m$ , можно получить данные об интенсивности межчастичных взаимодействий по реакции системы на внешнее возмущение.

Известно [1, 4], что некоторые более низкомолекулярные добавки, как, например, ПЭО, модифицируют поверхность частиц дисперсной фазы, создают в системе первичную структуру. Это в значительной степени влияет на прочность контактов функциональных групп макромолекул ПАА с частицами. В результате представляло интерес установить характер влияния предварительной модификации ПЭО поверхности частиц дисперсной фазы суспензий на их устойчивость в присутствии флокулянта ПАА. На первой стадии поверхность твердой фазы частиц суспензии модифицировалась ПЭО, на второй – в исследуемую систему вводили флокулянт ПАА. При проведении эксперимента изменяли концентрацию вещества-модификатора, а концентрацию флокулянта поддерживали постоянной.

**Результаты и их обсуждение.** Как показали результаты исследований, при проведении предварительной модификации частиц дисперсной фазы суспензии гидрослюды ПЭО ( $C_{\text{ПАА}} = 0,01 \text{ кг/м}^3$ ) наблюдалось увеличение значений  $K_{\text{н}}$  сравнительно с индивидуальным действием ПАА. Агрегация частиц сопровождалась снижением седиментационной устойчивости суспензий (рис. 2).

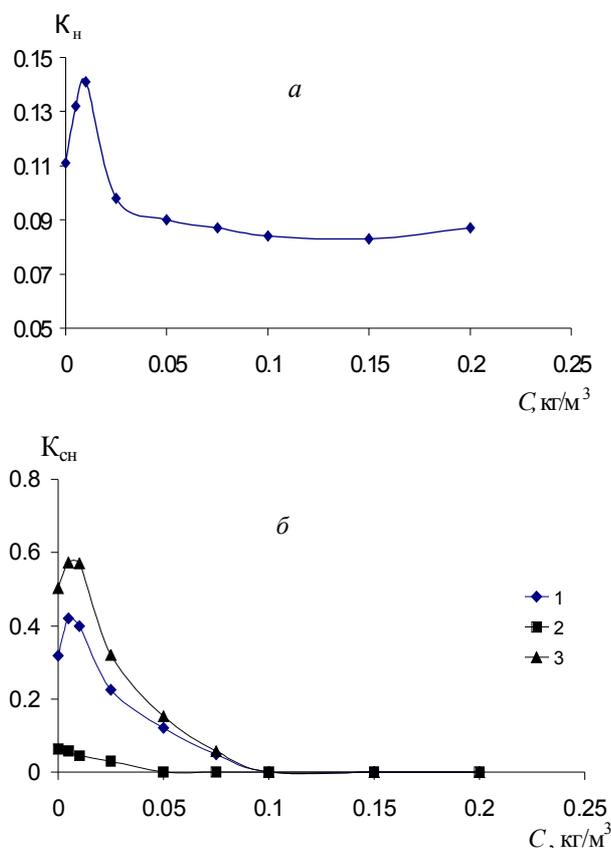


Рис. 2. Зависимость  $K_n$  (а) и  $K_{cn}$  (б) суспензий гидрослюды от концентрации ПЭО при  $C_{ПАА} = 0,01$  кг/м<sup>3</sup> (1 –  $K_{cn}$  суспензий, содержащих крупные частицы; 2 – то же, содержащих мелкие частицы; 3 – то же с совместным содержанием крупных и мелких частиц)

Зависимость  $K_n$  от концентрации ПЭО при постоянно заданной концентрации ПАА характеризовалась более узким диапазоном концентрации эффективного действия полиэтиленоксида. Наличие в системе низких концентраций ПЭО (до 0,02 кг/м<sup>3</sup>) приводило к образованию в ней ассоциатов частиц, что сопровождалось снижением агрегативной и седиментационной устойчивости и, соответственно, увеличением абсолютных значений величин  $K_n$  и  $K_{cn}$ . Введение в систему ПАА приводило к интенсивной флокуляции образовавшихся ассоциатов. Этот процесс сопровождался быстрым осветлением суспензий, содержащих крупные частицы, а также смесь крупных и мелких частиц (см. рис. 2).

Полученные сведения по влиянию предварительной модификации поверхности частиц глинистых суспензий позволяют рекомендовать применение данной композиции добавок для очистки природных и сточных

вод, а также ряда технологических растворов от взвешенных частиц, имеющих гидрофильную поверхность. Предварительно агрегированные частицы малых размеров образуют с частицами больших размеров крупные флоккулы и ускоренно седиментируют. При этом количество частиц дисперсной фазы в дисперсионной среде значительно уменьшается, что подтверждается значениями оптической плотности очищенных растворов. Предварительная модификация частиц также сопровождается уменьшением объёма осадка в системе, вероятно, за счет некоторой гидрофобизации поверхности глинистых частиц, что приводит к уменьшению количества жидкости, находящейся между структурными единицами флоккул.

Результаты данных исследований нашли практическое применение при осветлении глинисто-солевых суспензий в производстве минеральных удобрений. Как было установлено (таблица), совместное применение ПЭО и ПАА позволяет повысить скорость разделения суспензий калийного производства в 1,5 – 2,3 раза. Причем наиболее эффективно данные реагенты действуют при соотношении концентраций  $C_{ПЭО} : C_{ПАА} = 1 : 100$  [10].

*Влияние соотношения концентраций ПАА и ПЭО на скорость осветления глинисто-солевых суспензий*

| Реагенты   | Концентрация,<br>г/кг <sub>тв.ф.</sub> | $C_{ПАА}/C_{ПЭО}$ | Скорость<br>осветления, м/ч |
|------------|--|-------------------|-----------------------------|
| ПАА<br>ПЭО | 0,36<br>0,0009                         | 400               | 3,00                        |
| То же      | 0,36<br>0,0018                         | 200               | 4,61                        |
| " – "      | 0,36<br>0,0036                         | 100               | 5,62                        |
| " – "      | 0,36<br>0,09                           | 40                | 3,60                        |
| " – "      | 0,36<br>0,018                          | 20                | 3,21                        |
| " – "      | 0,36<br>0,022                          | 16                | 2,86                        |

При повышении концентрации ПЭО происходит стабилизация суспензий, образование в дисперсной системе пространственной структуры, что сопровождается снижением значений  $K_n$  и  $K_{сн}$ . Повышение заданной концентрации ПАА до 0,02 кг/м<sup>3</sup> также сопровождается снижением значений  $K_n$  и  $K_{сн}$ , что обусловлено упрочнением коагуляционной структуры (рис. 3).

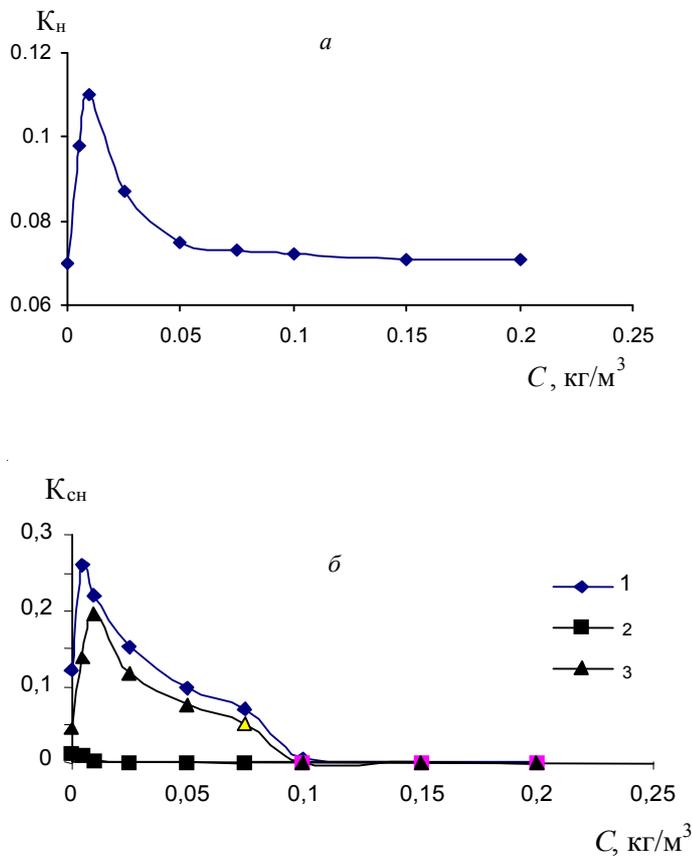


Рис. 3. Зависимость  $K_n$  (а) и  $K_{сн}$  (б) суспензий гидрослюды от концентрации ПЭО при  $C_{ПАА} = 0,05 \text{ кг/м}^3$  (1 –  $K_{сн}$  суспензий, содержащих крупные частицы; 2 – то же, содержащих мелкие частицы; 3 – то же с совместным содержанием крупных и мелких частиц)

Интенсивность межчастичных взаимодействий в концентрированных суспензиях, которая характеризуется произведением констант  $m\beta$ , возрастает при совместном действии ПЭО и ПАА (рис.4). Концентрационная зависимость (до  $0,005 \text{ кг/м}^3$ ) характеризуется увеличением значений произведения констант  $m\beta$  с последующим выходом зависимости на плато. Характер полученной зависимости совпадает с таковой для индивидуального действия ПЭО. Различия заключаются только в абсолютных значениях величин  $m\beta$ , но ход зависимости не меняется.

Вместе с тем совместное действие полимеров приводит к значительному увеличению интенсивности межчастичных взаимодействий. Полученные абсолютные значения величин  $m\beta$  несколько выше, чем для каждого полимера отдельно. Это свидетельствует, что добавка именно ПЭО

определяет специфику межчастичных взаимодействий в концентрированных суспензиях даже в случае наличия в системе такого сильного флокулянта, как ПАА.

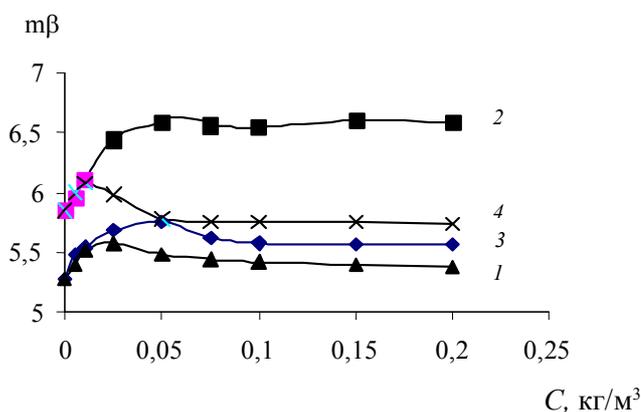


Рис. 4. Зависимость значений параметра  $m\beta$  для суспензий гидрослюды от концентрации: ПЭО + 0,01 кг/м³ ПАА (1); ПЭО + 0,05 кг/м³ ПАА (2); Твин-80 + 0,01 кг/м³ ПАА (3); Твин-80 + 0,05 кг/м³ ПАА (4)

**Выводы.** На основании изложенного установлено, что модификация поверхности частиц дисперсной фазы перед добавлением в систему флокулянта позволяет значительно повысить интенсивность межчастичного взаимодействия в дисперсной системе, что сопровождается потерей ею агрегативной и седиментационной устойчивости. Кроме того, модификация поверхности гидрофильных частиц водорастворимыми полимерами и ПАВ гидрофобизирует их поверхность, что повышает скорость осаждения частиц и их агрегатов, а также приводит к уменьшению объема осадка за счет снижения количества жидкости, находящейся между структурными единицами флокул. Реализация данного эффекта необходима при проведении отделения частиц дисперсной фазы от дисперсионной среды в ряде технологических процессов, связанных с очисткой природных и сточных вод, обогащением минерального сырья, разделением ряда смесей.

**Резюме.** Досліджено вплив ряду композицій водорозчинних полімерів на інтенсивність міжчастинної взаємодії у водних суспензіях гідроліду. Показано, що модифікація поверхні частинок перед введенням до системи флокулянту дозволяє значною мірою підвищити інтенсивність міжчастинної взаємодії в дисперсній системі, що супроводжується втратою її агрегативної

та седиментаційної стійкості. Отримані результати можуть бути застосовані при проведенні очистки природних та стічних вод від високодисперсних домішок.

*S.D. Boruk, A.S. Makarov*

## **INTER-PARTICLE INTERACTION IN THE WATER SUSPENSIONS CONTAINING HYDROMICA AND WATER SOLUBLE POLIMERS**

### Summary

An influence of some compositions of water-soluble polymers on intensity of inter-particle interaction in the water suspensions of hydromica has been investigated. It is shown that modification of the particle surface with the surfactants ensures higher intensity of inter-particle interaction in the disperse system. This causes aggregation and sedimentation destabilization. It is shown that some results can be used for cleaning of natural and some waste waters from the disperse impurities.

1. *Запольский А.К., Баран А.А.* Коагулянты и флокулянты в процессах очистки воды. – Л.: Химия, 1987. – 208 с.
2. *Александрович Х.М.* Физико-химия селективной флотации калийных солей. – Минск: Наука и техника, 1983. – 272 с.
3. *Поверхностно-активные вещества: Свойства и применение /Под ред. А.А.Абрамзона.* – Л.: Химия, 1979. – 302 с.
4. *Слипенюк Т.С., Руди В.П.* // Коллоид. журн. – 1987. – **49**, №2. – С.372 – 375.
5. *Сало Д.П., Овчаренко Ф.Д., Круглицкий Н.Н.* Высокодисперсные минералы в фармации и медицине. – Киев: Наук.думка, 1969. – 224 с.
6. *Нечипорук В.В., Слипенюк Т.С., Борук С.Д.* // Укр. хим. журн. – 1996. – **62**, №8. – С.97– 100.
7. *Фролов Ю.Г.* Курс коллоидной химии. – М.: Химия, 1982. – 400 с.
8. *Фролов Ю.Г., Шабанова Н.А., Молодчикова С.И.* // Коллоид. журн. – 1983. – **45**, №5. – С.970 – 974.
9. *Слипенюк Т.С., Руди В.П.* // Химия и хим. технология – 1987. – **30**, №6. – С.57 – 60.
10. *А.с. 1719016 СССР, МКИ С 02 F 1/56.* / Т.С. Слипенюк, В.И. Ватаманюк, В.П. Руди, Б.В. Зубань, З.В. Назаревич, Ю.П. Безуглый, Р.Ф. Мустафаев, Б.И. Бойко, Л.Г. Пришляк, С.Д. Борук. – Опубл. 15.03.92, Бюл. № 10.

Нац. ун-т им. Ю. Федьковича, г. Черновцы;  
Ин-т коллоид. химии и химии воды  
им. А.В. Думанского НАН Украины,  
г. Киев

Поступила 26.12.2006