

ГРАВІМЕТРИЧНІ ТА КОНДУКТОМЕТРИЧНІ ДОСЛІДЖЕННЯ КІНЕТИКИ СЕДИМЕНТАЦІЇ ВОДНИХ СУСПЕНЗІЙ КАОЛІНІТУ

Л. А. Булавін¹, С. В. Храпатий¹, В. І. Ковальчук¹,
В. В. Клепко², М. І. Лебовка³

¹ Київський національний університет імені Тараса Шевченка,
фізичний факультет, просп. акад. Глушкова, 2/1, Київ, 03022

² Інститут хемії високомолекулярних сполук НАН України,
Харківське шосе, 48, Київ, 02160

³ Інститут біологічної хемії імені Ф.Д.Овчаренка НАН України,
бул. акад. Вернадського, 42, Київ, 03142

(Отримано 13 квітня 2006 р.)

Гравіметричним та кондуктометричним методами досліджено кінетику седиментації водних суспензій олексівського каолініту в діапазоні змін рН середовища від 4 до 10. Установлено, що збільшення показника рН приводить до зменшення за лінійним законом середнього розміру флокул та ущільнення осаду. Для кожного значення рН (4, 6.25, 7.05, 9.05, 10) отримано характеристики полідисперсності: кількість фракцій, мінімальний, середній та максимальний радіуси флокул каолінової суспензії. У ділянці проміжних значень рН (6.25, 7.05, 9.05) кінетика седиментації описується скейлінговими залежностями, де час кросоверу визначає перехід від гравітаційного до дифузійного механізму формування осаду.

Ключові слова: седиментація, кондуктометрія, каолінит, флокули, дисперсність, скейлінг.

PACS number(s): 81.15.-z, 82.70.-y, 83.80.Hj

I. ВСТУП

Седиментацію широко використовують у багатьох важливих індустріальних процесах, таких, як виробництво тонких плівок, високоякісних колоїдних кристалів, а також для вилучення твердої фази з водних розчинів, очищення забрудненої води тощо ([1–4] і посилання там). Швидкість седиментації залежить від розміру частинок, ступеня їх агрегації та інших чинників (температури, концентрації, рН середовища, наявності поверхнево-активних речовин та електролітів у розчині). До того ж, одночасно відбувається утворення та розпад кластерів, формування осаду та реорганізація його структури.

Метою цієї роботи є дослідження кінетики седиментації водних суспензій олексівського каолініту при зміні рН середовища. Для експерименту ми обрали саме цю гідрофільну речовину, оскільки, по-перше, вона утворює високодисперсні системи, які осаджуються. По-друге, олексівський каолінит, як і глуховецький, має широке практичне застосування в целюлозно-паперовій, хемічній, парфюмерній та харчовій промисловості, але, на відміну від останнього, є мало дослідженим. Частинки каолініту мають гексагональну форму [5] (з відношенням поперечного розміру до товщини близько 10) та великий дипольний момент [6], що виникає через адсорбцію диполей рідкої фази (гідроксильної групи). Наявність у таких частинок сталого дипольного моменту є причиною агрегації: частинки об'єднуються, утворюючи складні пухкі структури (пластівці, або флокули). Основні фізико-хемічні властивості каолінових суспензій описані ще в ранніх

працях [7,8], зокрема у [8] доведено переважну роль флокул як фундаментальних структурних одиниць у гравітаційному формуванні осадів каоліну.

У нашому експерименті вміст твердої фракції каолініту становив 1.6% мас., як буферний електроліт використано водний розчин NaCl з концентрацією $C_{\text{NaCl}} = 10^{-2}$ Моль/л, показник рН середовища приймав значення 4.0, 6.25, 7.05, 9.05 і 10.0 [9].

Седиментаційний аналіз суспензій полягав у наступному. Як відомо [10,11], найповнішу інформацію про дисперсійні характеристики досліджуваної системи надає $F(r)$ — функція розподілу щільності імовірності за масою частинок радіуса r . Для знаходження $F(r)$ для кожного зі зразків передусім вимірювали швидкість накопичення маси осаду $Q(t)$ на чашці торзійних ваг; далі, з використанням методики [10], побудовано інтегральну $\Phi(r)$ та шукану диференціальну $F(r)$ криві розподілу

$$\Phi(t) = Q(t) - t \frac{dQ}{dt}, \quad F(r) = -\frac{d\Phi(r)}{dr},$$
$$t = \frac{9\eta H}{2(\rho - \rho_0)gr^2}, \quad (1.1)$$

де η — в'язкість розчину, H — відстань, яку проходить частинка за час t , $\rho(\rho_0)$ — щільність середовища (частинки), g — прискорення сили тяжіння.

Щоб додатково дослідити реструктуризацію осадів, ми застосували кондуктометричний метод [12], причому один з електродів знаходився на дні посудини (під шаром осаду, що утворюється). Вимірювали опір розчинів за звичайною схемою [13] з використанням мостика Уїтсона.

На рис. ?? показано результати вимірювань $Q(t) = m(t)/m_0$, де m_0 — загальна маса твердої фази в розчині, і відношення $\varepsilon(t) = (\sigma_{\max} - \sigma)/(\sigma_{\max} - \sigma_{\min})$, де σ_{\max} та σ_{\min} — максимальне й мінімальне значення провідності $\sigma = \sigma(t)$. На рис. ?? зображено диференціальні функції розподілу $F(r)$, для наочності нормовані на висоту кривої при рН = 4.0. У середині рисунка наведено залежність середнього (найімовірнішого) радіуса частинок від показника рН.

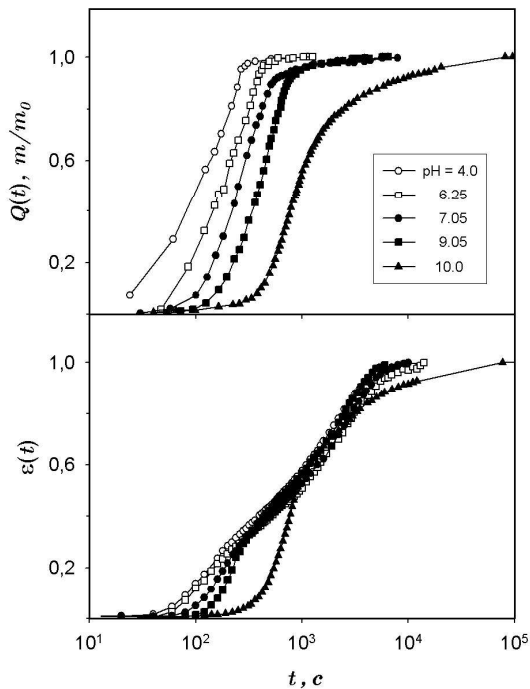


Рис. 1. Криві седиментації $Q(t)$ та кондуктометричні залежності $\varepsilon(t)$

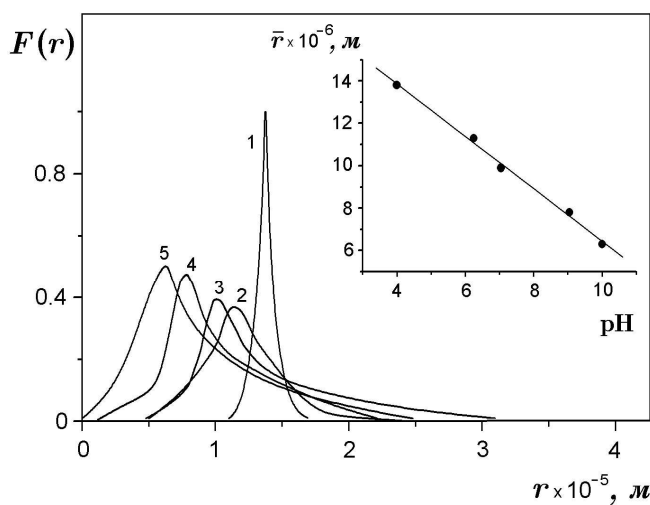


Рис. 2. Диференціальні криві розподілу за радіусами $F(r)$: 1 — рН = 4.0, 2 — 6.25, 3 — 7.05, 4 — 9.05, 5 — 10.0.

З аналізу поведінки залежностей $Q(t)$ і $F(r)$ випливає, що зі зростанням рН середовища час седиментації збільшується, а ефективний середній розмір флокул — зменшується. На збільшення дисперсності зі зростанням рН указує також і хід залежностей $\varepsilon(t)$: у нижній частині кривих спостерігається характерний вигин управо. Якщо порівняти сімейство кривих $\varepsilon(t)$ із відповідними залежностями $Q(t)$, то можна дійти висновку, що згаданий вигин відповідає початковому формуванню структури осаду, яка тим щільніша, чим більше рН. З іншого боку, осади флокульованих суспензій тим пухкіші, чим вищий ступінь агрегації частинок, тому ущільнення осаду у цьому випадку можна пояснити зменшенням ефективного середнього радіуса флокул. Лінійні ділянки кривих $\varepsilon(t)$ відповідають подальшому ущільненню осадів під дією гравітації (руйнування осаджених флокул). До речі, крива $\varepsilon(t)$, яка виміряна в системі з показником рН = 10, майже повторює хід відповідної залежності $Q(t)$, тобто осад у цій високодисперсній системі є найщільнішим, його структура формується одразу, без подальшої перебудови. Підсумовуючи сказане, ми дійшли висновку, що збільшення рН середовища руйнує флокули, причому їх середній радіус \bar{r} лінійно зменшується зі зростанням рН (див. рис. ??).

У таблиці 1 наведено дисперсні характеристики досліджених каолінових суспензій: максимальний час седиментації t_{\max} , кількість фракцій n_f , мінімальний r_{\min} , середній \bar{r} і максимальний r_{\max} радіуси флокул.

N	рН	t_{\max} , с	n_f	r_{\min} , МКМ	\bar{r} , МКМ	r_{\max} , МКМ
1	4.0	508	5	11.0	13.8	16.9
2	6.25	1238	6	5.0	11.3	24.0
3	7.05	7761	7	4.8	9.9	31.0
4	9.05	3748	6	1.1	7.8	22.1
5	10.0	94350	8	0.2	6.3	25.0

Таблиця 1. Характеристики полідисперсності водних суспензій олексієвського каолініту.

Одержані експериментальні дані $Q(t)$, $\varepsilon(t)$ проаналізовано також у межах скейлінгового підходу [14]. Ми виходили з того, що в умовах нерівноважного ущільнення осадів наявні два конкуруючі механізми [15–18]: гравітаційний, який зумовлює седиментацію та намагається зруйнувати (ущільнити) структуру осаду, та дифузійно-обмежений, що веде до фрактальної агрегації осаджених частинок. Результати виконаного аналізу дозволяють стверджувати, що для проміжних значень рН (6.25, 7.05, 9.05) спостерігається універсальність кінетики седиментації: $Q \sim (t/t_c)^{k^{(Q)}}$ та $\varepsilon \sim (t/t_c)^{k^{(\varepsilon)}}$ зі скейлінговими показниками $k_1^{(Q)} = 2.61$,

$k_1^{(\varepsilon)} = 3.45$ для $t/t_c \leq 1$ та $k_2^{(Q)} = 0.01$, $k_2^{(\varepsilon)} = 0.38$ для $t/t_c \geq 1$ (див. рис. ??). Ця універсальність зберігається також і в ділянці кросоверу t_c , який характеризує перерозподіл між гравітаційним (1) та дифузійним (2) внесками у процес формування осаду. Для низьких рН = 4.0 та високих рН = 10.0 значень спостерігаємо інший характер кінетичних залежностей $Q(t)$, $\varepsilon(t)$, що може бути пов'язано з домінуванням одного з можливих механізмів утворення осаду.

Отже, у результаті аналізу проведених експериментів обчислено характеристики полідисперсності каолинових суспензій та встановлено, що

1. Зі збільшенням рН середовища зменшується середній ефективний радіус флокул (наявна лінійна залежність), а кількість фракцій, час седиментації та щільність осаду зростає. Зменшення показника рН приводить до агрегації частинок (флокуляції), прискорення седиментації та зменшення щільності осаду.

2. Для проміжних значень рН (6.25, 7.05, 9.05) кінетика седиментації описується скейлінговими залежностями $Q \sim (t/t_c)^{k^{(Q)}}$ та $\varepsilon \sim (t/t_c)^{k^{(\varepsilon)}}$, де час кросоверу t_c визначає перехід від гравітаційного до дифузійного механізму формування осадів.

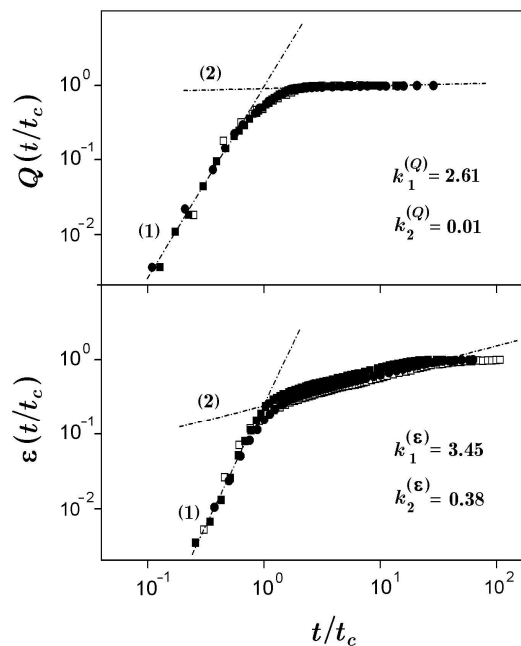


Рис. 3. Скейлінгові показники кінетики формування осаду. Позначення кривих ті ж самі, що й на рис. 1.

- [1] W. B. Russel, D. A. Saville, W. R. Schowalter, *Colloidal Dispersions* (Cambridge, Cambridge University Press, 1989).
- [2] J. C. Giddings, *Science* **260**, 1456 (1993).
- [3] K. D. Caldwell, G. Karaiskakis, J. C. Giddings, *J. Chromatogr.* **215**, 323 (1981).
- [4] C. Contado, G. Blo, F. Fagioli *et al.*, *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Asp.* **120**, 47 (1997).
- [5] S. Macha, S. Baker, A. Fitch, *Clays and Electrochemistry* (edited by A. Fitch, The Clay Minerals Society, Aurora Co., 2002).
- [6] В. В. Войтылов, Е. В. Рудакова, А. А. Спартаків *и др.*, *Коллоид. журн.* **44**, 107 (1962).
- [7] A. S. Michaels, J. C. Bolger, *Ind. Eng. Chem. Fundamentals* **1**, No.1, 24 (1962).
- [8] A. S. Michaels, J. C. Bolger, *Ibid.* **1**, No.3, 153 (1962).
- [9] L. A. Bulavin, S. V. Khrapaty, Y. P. Boiko, N. I. Lebovka, in *Abstr. 2nd Intern. Conf. "Physics Of Liquid Matter: Modern Problems"*, 97 (2003).
- [10] Р. М. Панич, С. С. Воюцкий, Н. Н. Иванова *и др.*, *Практикум по коллоидной химии и электронной микроскопии* (Химия, Москва, 1974).
- [11] Ю. Г. Фролов, *Курс коллоидной химии: Поверхностные явления и дисперсные системы* (Химия, Ленинград, 1984).
- [12] Ф. М. Рабинович, *Кондуктометрический метод дисперсного анализа* (Химия, Ленинград, 1984).
- [13] V. Yu. Starchenko, L. A. Bulavin, Yu. P. Boiko *et al.*, *Coll. J.* **67**, 755 (2005).
- [14] Б. М. Смирнов, *Усп. физ. наук* **149**, 177 (1986).
- [15] J. Talbot, G. Tarjus, P. R. Van Tassel, P. Viot, *J. Phys. A* **32**, 2997 (1999).
- [16] A. E. Gonzalez, *Condens. Matter* **14**, 2335 (2002).
- [17] G. Odriozola, R. Leone, A. Schmitt *et al.*, *Phys. Rev. E* **67**, 031401 (2003).
- [18] J. B. Farrow, R. R. M. Johnston, K. Simic, J. D. Swift, *Chem. Eng. J.* **80**, 141 (2000).

**GRAVIMETRIC AND CONDUCTOMETRIC STUDIES OF THE SEDIMENTATION
KINETICS IN AQUEOUS DISPERSIONS OF KAOLINE**

L. A. Bulavin¹, S. V. Khrapaty¹, V. I. Kovalchuk¹,
V. V. Klepko², N. I. Lebovka³

¹ *Taras Shevchenko Kyiv National University, Physics Faculty,
2/1 Glushkova Prosp., Kyiv, UA-03022, Ukraine*

² *Institute of High-molecular Chemistry, National Academy of Sciences of Ukraine,
48 Kharkiv highway, Kyiv, UA-02160, Ukraine*

³ *Ovcharenko Institute of Biocolloid Chemistry, National Academy of Sciences of Ukraine,
42 Vernadskogo Bul'v. , Kyiv, UA-03142, Ukraine*

Using gravimetric and conductometric methods, the sedimentation kinetics in aqueous suspensions of Alekseev kaoline has been studied for pH value range from 4 to 10. It has been found that pH increasing leads to the decreasing of mean radii of flocks linearly. The polydisperse characteristics, such as the number of fractions, minimum, maximum and mean radii of flocks have been calculated for pH = 4, 6.25, 7.05, 9.05, 10. We found that sedimentation kinetics for intermediate pH values (6.25, 7.05, 9.05) can be described by scaling equations that crossover time defined transition from a gravitational mechanism of deposition to the diffusion one.