

УДК 541.18.042.2:678.745

**В. Е. Проскурина, Р.З. Тухватуллина, Е. Ю. Громова,
Р. Р. Фаизова, Е. С. Шаброва, Ю. Г. Галяметдинов**

**ВЛИЯНИЕ pH НА ФЛОКУЛЯЦИЮ ВОДНО-СОЛЕВЫХ СУСПЕНЗИЙ TiO₂
ГИБРИДНЫМИ ПОЛИМЕР-НЕОРГАНИЧЕСКИМИ НАНОСИСТЕМАМИ**

Ключевые слова: анионный, катионный сополимер акриламида, гибридная полимер-неорганическая наносистема, флокуляция, кинетика седиментации, флокулирующий эффект, флокулирующая активность.

На модельной дисперсной системе – суспензии TiO₂ (анатаз) проанализировано влияние ионной силы и pH среды на флокулирующие показатели водорастворимых катионных сополимеров акриламида и наногибридных систем. Установлен экстремальный характер зависимости ζ -потенциала от pH среды, что обусловлено влиянием природы и концентрации электролитов и pH на конформационное состояние полимерных компонентов и на структуру и протяженность двойного электрического слоя.

Keywords: anionic, cationic acrylamide copolymer, hybrid organic-inorganic nanosystem, flocculation, sedimentation kinetics, flocculating activity, flocculating effect.

The effect of ionic force and pH to flocculating parameters of cationic acrylamide copolymers and hybrid polymer-inorganic nanosystems was analyzed using a model dispersed system - TiO₂ suspension. The extreme dependence of ζ -potential on pH was detected, which due to the influence of the nature and concentration of electrolytes and pH on the conformational state of the polymer components and the structure and length of the electrical double layer.

Введение

Прогресс в перспективных областях науки и техники связан с созданием новых более совершенных материалов, которые часто представляют полимер-неорганические гибридные композиции. Наиболее простым и распространенным методом их синтеза является взаимодействие органического полимера (полиэлектролита) с неорганическими наночастицами, к числу которых относятся частицы золь гидроксидов металлов. Гибридные материалы широко применяются в различных областях науки и техники: при изготовлении тонких пленок, волокон, электроизоляционных и флуоресцирующих покрытий на различных подложках [1], в медицине при создании нанороботов, в качестве агентов для целенаправленной доставки лекарственных средств [2], а также при очистке природных и промышленных сточных вод от дисперсных примесей. Одним из наиболее важных параметров, управляющим коагуляционно-флокуляционными процессами при очистке воды является pH дисперсионной среды. При этом особенно чувствительны к pH – соли алюминия и железа. Для направленного регулирования агрегативной и седиментационной устойчивости дисперсных систем (ДС) важно подобрать оптимальный pH раствора [3].

В данной работе на примере модельной ДС – суспензии TiO₂ в режиме свободного оседания проведена оценка влияния pH дисперсионной среды и ионной силы на флокулирующие показатели гибридных полимер-неорганических наносистем на основе катионных сополимеров акриламида и коллоидного золя Al(OH)₃.

Экспериментальная часть

При рассмотрении особенностей флокуляции модельной дисперсной системой являлась суспензия

диоксида титана (анатаз) (ТУ 6-09-2166-77) со средним радиусом частиц ДФ $\bar{R}=1,5 \cdot 10^{-6}$ м и с плотностью – $\rho = 3,59 \cdot 10^3$ кг/м³.

В качестве катионного (К) ПААФ использовался статистический сополимер акриламида (АА) с гидрохлоридом диметиламиноэтилметакрилата с $M=4,08 \cdot 10^6$ и $\beta=13,9$ мол. %.

Кинетику седиментации суспензии TiO₂ изучали в режиме свободного (нестесненного) оседания на весовом седиментометре СВ-1 при $C_{ДФ} = 0,8\%$.

Средний размер частиц и величину электрокинетического потенциала коллоидного золя Al(OH)₃, синтезированного при взаимодействии водных растворов (NH₄)₂CO₃ и AlCl₃ в соотношении 1/1,5 определяли методом динамического светорассеяния на приборе Malvern Zetasizer Nano-ZS. Анализатор оснащен гелий-неоновым лазером (633 нм, 4мВт). Графическую интерпретацию результатов измерения получали с помощью программного обеспечения «DTS Application Software» компании Malvern Instruments для работы под управлением операционной системы Windows™.

Вискозиметрический анализ растворов ПААФ проводили на вискозиметре Оствальда с диаметром капилляра $0,54 \cdot 10^{-3}$ м. Поправка на кинетическую энергию течения жидкости была менее 1,5 % и поэтому не учитывалась при расчете чисел вязкости:

$$\frac{\eta_{уд}}{C} = \frac{\tau - \tau_0}{\tau_0 \cdot C}$$

где τ и τ_0 – время истечения соответственно раствора полимера с концентрацией C и растворителя.

Удельная электропроводность растворов с ионной силой 0,1N–0,001N определялась на комбинированном иономере-кондуктометре «Анион 410А». Сущность эксперимента заключалась в сле-

дующем: в суспензию TiO_2 ($C_{\text{ДФ}}=0,8\%$) вводили расчетное количество электролита для получения растворов с ионной силой I , равной: 0,001N, 0,01N, 0,1N. После выдерживания водно-солевых растворов в контакте с TiO_2 отбирали определенные объемы надосадочной жидкости и для них определяли $\chi-\chi_0$ (здесь χ и χ_0 – удельные электропроводности соответственно растворов и дисперсионной среды). Используя градуировочный график $\chi-\chi_0 = f([\text{электролит}])$ определяли концентрацию соли $[\text{электролит}]_x$ в каждой из проб. Степень связывания электролита (ν) рассчитывали по формуле: $\nu = \frac{I - [\text{электролит}]_x}{I}$.

Результаты и их обсуждение

Для оценки качества дисперсионной среды важна информация о химической природе и концентрациях у всех органических и неорганических ингредиентов, которые в ней содержатся. Среди специфических молекулярных включений в дисперсионной среде особый интерес представляют ионогенные ПАВ, электролиты с поливалентными ионами, кислоты и щелочи, способные оказывать влияние на pH и ионную силу дисперсионной среды, на размеры и конформационное состояние макромолекул (макрокатионов) флокулянтов и на поверхностные свойства частиц ДФ [4–7]. Поэтому сравнительная оценка флокулирующих показателей катионного сополимера АА и гибридных полимер-неорганических наносистем в водной и водно-солевых средах при варьировании pH в широких пределах, представляет научный и практический интерес.

В качестве гибридных полимер-неорганических наносистем (КГ) использовались образцы на основе коллоидного золя $\text{Al}(\text{OH})_3$ и катионного сополимера АА, синтез которых представлен в работе [8]. Для иллюстрации возможностей кинетического анализа при нахождении эффективных путей регулирования седиментационной устойчивости ДС изучено влияние pH среды. Переход из нейтральной в щелочную и кислую области pH сопровождался заметным ускорением процесса седиментации частиц TiO_2 (табл. 1). Этот результат логично связать с влиянием pH на агрегативную и, как следствие этого, на седиментационную устойчивость частиц ДФ, что подтверждается различными значениями размеров структурных элементов из частиц ДФ (табл. 1).

Таблица 1 – Влияние pH среды на величину ξ -потенциала суспензии TiO_2 (анатаза) и размер частиц ДФ

pH	ξ , мВ	R, нм
2	+8,33	160
4	+1,02	789
6	-15,0	810
8	-32,1	854
10	-36,7	1161
12	-17,0	1160

На рис.1 в качестве примера приведены кинетические кривые седиментации суспензии TiO_2 при изменении pH дисперсионной среды в водно-солевой ($\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$) среде в присутствии катионного ПААФ

(К) и гибридных полимер-неорганических наносистем при $C=6,2 \cdot 10^{-5}\%$.

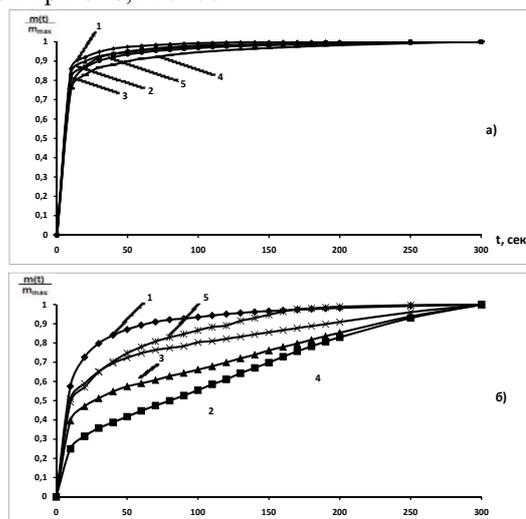


Рис. 1 – Кинетические кривые седиментации суспензии TiO_2 в водно-солевой ($\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$) среде в присутствии катионного ПААФ (К) (а) и гибридных полимер-неорганических наносистем (б) при $C = 6,2 \cdot 10^{-5}\%$. pH: 1 – 2; 2 – 4; 3 – 6; 4 – 8; 5 – 10

Сравнительный анализ кинетических кривых свидетельствует о наибольшей скорости седиментации суспензии TiO_2 в водно-солевой ($\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$) среде при pH=2 в присутствии как катионного, так и гибридного флокулянтов.

Переход от кинетических кривых седиментации к количественному параметру – флокулирующий эффект D осуществляется по формуле [9]:

$$D = \frac{\bar{u}_i}{\bar{u}_0} - 1,$$

где \bar{u}_0 , \bar{u}_i – средние скорости седиментации (для создания идентичных условий при проведении сопоставительных оценок по скоростям седиментации в ДС расчеты проведены для фиксированных значений $m(t)/m_{\text{max}}=0,8$) анализируемых суспензий соответственно в отсутствие и при введении флокулирующих систем.

Таблица 2 – Обобщенные данные по флокулирующим эффектам (D) суспензии TiO_2 (анатаза) при $I=0,06N$ для различных значений pH

pH		2	4	6	8	10
Без ионной силы ($I=0$)	К	0,153	0,542	0,61	2,06	1,75
	КГ	1,08	0,321	4,80	1,75	0,190
NaCl	К	2,77	9,80	29,7	8,27	1,87
	КГ	2,27	9,82	11,0	7,50	-0,240
AlCl_3	К	1,88	2,93	14,5	-0,354	0,083
	КГ	3,45	3,82	30,0	3,25	-0,316
FeCl_3	К	1,44	2,92	7,00	0,947	1,60
	КГ	3,33	0,205	26,2	1,85	18,5
$\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$	К	28,3	13,4	2,87	22,5	9,29
	КГ	4,68	0,00	-0,390	0,093	0,075

В таблице 2 обобщены данные по закономерностям процессов флокуляции суспензии TiO_2 в водно-солевых средах при варьировании pH в присутствии индивидуального катионного сополимера акриламида и гибридных образцов. Из сопоставительного анализа параметров D для различных pH (табл.2) в

отсутствии в дисперсионной среде электролита можно отметить наибольший флокулирующий эффект при pH=8 для катионного ПААФ и pH=6 для гибридного флокулянта. В водно-солевой среде, создаваемой электролитами (NaCl, AlCl₃, FeCl₃) при pH=6 максимальная величина параметра D зафиксирована как для катионного ПААФ, так и для гибридной наносистемы (КГ), а в среде с электролитом K₄[Fe(CN)₆] – при pH=2. Установлено воздействие pH среды на конформационное состояние полимерных компонентов и на структуру и протяженность двойного электрического слоя: изменение соотношения и концентрации сильно полярных гидратированных ионов H⁺ и HO⁻ вблизи поверхности частиц дисперсной фазы. Отмечена тенденция к возрастанию эффективных размеров макромолекулярных клубков. С учетом высокой термодинамической и кинетической гибкости акриламидных фрагментов можно представить макрокатионы К в воде в виде сильно набухших и протяженных клубков. Несколько иная конформация у макрокатионов наблюдается при адсорбции их на частицах ДФ – клубок трансформируется в асимметричное образование типа трехмерного вытянутого эллипсоида. При добавлении в раствор катионного сополимера АА неорганической соли происходит экранирование зарядов вдоль по цепи макрокатионов, что приводит к уменьшению электростатического потенциала отталкивания и среднеквадратичных размеров макромолекулярного клубка ($\overline{R^2}$)^{0,5} и, соответственно $\eta_{уд}/C$. О сильно выраженном эффекте сжатия (уменьшение ($\overline{R^2}$)^{0,5}) макрокатионов при введении в систему электролита свидетельствуют вискозиметрические данные рис. 2.

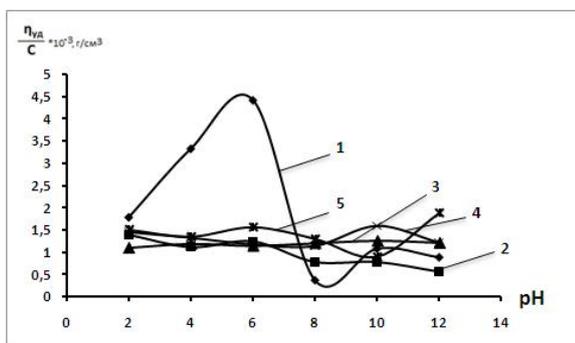


Рис. 2 – Зависимость удельного числа вязкости ($\eta_{уд}/C$) от pH среды в присутствии катионного ПААФ (К) C=0,1% в водной (1) и в водно-солевых (K₄[Fe(CN)₆] (2), FeCl₃ (3), NaCl (4), AlCl₃ (5)) средах

Таблица 3 – Обобщенные данные по степени связывания ν и ξ -потенциалу для суспензии TiO₂ при pH=6 и I=0,06N

Электролит	NaCl	K ₄ [Fe(CN) ₆]	AlCl ₃	FeCl ₃
ν	0,165	0,916	0,868	0,790
ξ , мВ	0,0766	0,0419	+15,7	+24,3

Анализируя данные таблицы 3, можно отметить достаточно высокую степень связывания электролитов FeCl₃, AlCl₃, K₄[Fe(CN)₆] с поверхностью частиц ДФ, значения $\nu \rightarrow 1$. В присутствии электролита NaCl в суспензии TiO₂ параметр $\nu=0,165$, что свидетельствует о низкой степени связывания с частицами ДФ. Проведенный нами анализ показывает, что значительная часть анализируемого электролита из водного раствора переходит в «модифицированный» ДЭС TiO₂. При I=0,06N в присутствии электролитов изменяется структура ДЭС TiO₂, что и было подтверждено данными эксперимента на приборе Malvern Zetasizer Nano-ZS (табл. 3). При введении в дисперсионную среду ионогенного катионного сополимера АА (К) и гибридных полимернеорганических наносистем (КГ) определенное влияние на формирование структуры ДЭС оказывают не только ионы электролита, но и противоионы и макроионы полимеров-флокулянтов.

В заключение необходимо отметить, что установлен экстремальный характер зависимости ξ -потенциала от pH среды. В водно-солевой среде, создаваемой электролитами (NaCl, AlCl₃, FeCl₃) при pH=6 параметр D максимален в присутствии как катионного ПААФ, так и гибридной наносистемы (КГ), а в среде с электролитом K₄[Fe(CN)₆] – при pH=2. Отмечено влияние pH среды на конформационное состояние полимерных компонентов в гибридных наносистемах и на структуру и протяженность двойного электрического слоя.

Литература

1. Rytwo, G. The Use of Clay-Polymer Nanocomposites in Wastewater Pretreatment // The ScientificWorld Journal. – 2012.
2. Родунер, Э. Размерные эффекты в наноматериалах / Э. Родунер. Издательство Техносфера. Серия: Мир материалов и технологий, 2010. – 352с.
3. Maniruzzaman, M. Titanium dioxide-cellulose hybrid nanocomposite and its glucose biosensor application / M. Maniruzzaman et al // Materials Science and Engineering. – 2012. – V.177. №7. P. 844–848.
4. Lee, K.E. Development, characterization and the application of hybrid materials in coagulation/flocculation of wastewater: A review / Khai Ern Lee et al // Chemical Engineering Journal. – 2012. – V.203. – P. 370–386.
5. Проскура, В.Е. Моделирование процессов флокуляции с использованием гибридных полимернеорганических наносистем / В.Е. Проскура [и др.] // Вестник Казан. технол. ун-та. – 2012. – № 12. – С. 95-98.
6. Lonkar, S.P. Nanohybrids of phenolic antioxidant intercalated into MgAl-layered double hydroxide clay / Lonkar, S.P. et ell // Applied Clay Science. – 2013. – 71 – P. 8-14.
7. Мягченков, В.А. Сополимеры акриламида с функцией флокулянтов: монография / В.А. Мягченков, В.Е. Проскура. Казань: КГТУ, 2011. – 296с.
8. Проскура, В.Е. Синтез гибридных полимернеорганических наносистем и их флокулирующие свойства / В.Е. Проскура [и др.] // Вестник Казанского технол. ун-та. 2012. №22. С.55–57.
9. Полиакриламидные флокулянты / В.А. Мягченков [и др.] Казань: Казан. технол. ун та. 1998. – 288 с.

© В. Е. Проскура - канд. хим. наук, доц. каф. физической и коллоидной химии КНИТУ, v_proskurina@mail.ru; Р. З. Тухваллина - магистр той же кафедры, gumishka666@mail.ru; Е. Ю. Громова – доц. той же кафедры; Р.Р. Фаизова - магистр той же кафедры, regin-re@mail.ru; Е. С. Шаброва – студент КНИТУ, shabrova.93@mail.ru; Ю. Г. Галяметдинов - д-р. хим. наук, проф., зав. каф. физической и коллоидной химии КНИТУ, yugal2002@mail.ru.