

Высокомолекулярные соединения

Серия Б

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, серия Б, 1993, том 35, № 7

УДК 541.64.532.77

К ТЕОРИИ ФЛОКУЛЯЦИИ. ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ПОЛУРАЗБАВЛЕННЫХ РАСТВОРОВ ПОЛИМЕРОВ

© 1993 г. А. А. Литманович

Московский автомобильно-дорожный институт

125829 Москва, Ленинградский пр., 64

Поступила в редакцию 08.09.92 г.

Теоретически рассмотрено взаимодействие капель полуразбавленных растворов полимеров с суспензиями. Выведены уравнения, описывающие изменение во времени размеров капель, набухающих в жидкой фазе суспензий и энергии взаимодействия капель с частицами твердой фазы суспензий. Предложены подходы к описанию процесса флокуляции суспензий с использованием выведенных уравнений. При включении в рассмотрение межфазных границ капля–жидкая фаза и капля–частица правильно описываются наблюдаемые на опыте закономерности флокуляции суспензий, такие, как существование оптимального времени контактирования, оптимальной концентрации раствора флокулянта, возможность флокуляции при одноименном заряде полимера и частиц твердой фазы суспензий, дефлокуляция.

Существует несколько подходов к описанию процесса флокуляции суспензий полимерами. При традиционном рассмотрении принимают во внимание два фактора: снижение абсолютной величины ζ -потенциала частиц дисперсной фазы при адсорбции на них противоположно заряженных макромолекул и возможность мостикообразования при адсорбции одной макромолекулы на двух или более частицах дисперсной фазы [1, 2]. Недавно предложено рассматривать флокуляцию как результат кооперативного взаимодействия полимеров и коллоидных частиц с привлечением экспериментальных и теоретических методов, развитых для интерполимерных комплексов [3, 4].

Каждый из указанных подходов полезен при анализе определенных технологических процессов, однако с их помощью не удается уверенно объяснить наблюдаемые на опыте явления флокуляции при одноименном заряде макромолекул и частиц дисперсной фазы, а также дефлокуляции, когда механически разрушенные флокулы не восстанавливаются.

Эти явления часто наблюдаются при флокуляции грубодисперсных суспензий флотоконцентратов [5] с характерным размером частиц 10 - 100 мкм, существенно превышающим контурную длину макромолекул. В этом случае связь частица–частица должна обеспечиваться ансамблем макромолекул, поэтому для флокуляции таких суспензий необходим принципиально иной подход.

Он заключается в использовании не предельно разбавленных, а полуразбавленных растворов полимеров (ПРП), в которых клубки переплетены. В процессе перемешивания с суспензией такой раствор будет сначала дробиться на капли, причем можно, в принципе, подобрать режим перемешивания и концентрацию раствора так, чтобы количество макромолекул в капле было сравнимо с их количеством в ансамбле, и тогда на частицах будут сразу адсорбироваться ассоциаты макромолекул нужного размера. Но прежде чем рассматривать адсорбцию отдельных цепей или их ассоциатов на частицах, необходимо рассмотреть трехфазную систему ПРП–жидкая фаза сус-

пензии (**ЖФС**)—твёрдая фаза суспензии (**ТФС**), что и является целью данной работы.

Будем считать, что **ЖФС** непрерывна и идентична растворителю ПРП, а остальные фазы дисперсны, причём **ТФС** характеризуется размером частиц R , а капли ПРП — размером капель r и объемной долей полимера Φ (для простоты можно считать, что используется эмульсия ПРП с начальным размером капель r_0 и объемной долей полимера в них Φ_0).

Капли ПРП набухают за счёт осмоса молекул жидкой фазы суспензии через межфазную границу ПРП–**ЖФС**. Скорость набухания капли dm/dt (m — масса капли) зависит от её размера r , осмотического давления Π и коэффициента кооперативной диффузии D_k , так как именно кооперативная диффузия обеспечивает релаксацию концентрационных флуктуаций в ПРП [6]. Используя аппарат теории размерностей [7], можно записать

$$dm/dt \approx r^x \Pi^y D_k^z \quad (1)$$

Приравнивая показатели степени при массе, времени и длине, получаем

$$dm/dt \approx \Pi^3 D_k^{-1} \quad (2)$$

Далее, используя известные выражения Π и D_k через Φ [6], выражая m через r и интегрируя уравнение (2) с учётом зависимости Φ от r , получаем

$$r = r_0 (1 + 3v\Phi_0 t/\tau)^{1/3v} \quad (3)$$

$$\Phi = \Phi_0 (1 + 3v\Phi_0 t/\tau)^{-1/v} \quad (4)$$

$$\Pi \approx (kT/a) \Phi_0^{v_\Pi} (1 + 3v\Phi_0 t/\tau)^{-v_\Pi/v}, \quad (5)$$

где a — длина звена полимера, $\tau = (\rho a^2 / 3v\eta)$ — масштаб времени рассматриваемой системы, ρ и η — плотность и вязкость растворителя, $v = v_\Pi + v_\xi$, v_Π и v_ξ — показатели степени при Φ в скейлинговых соотношениях для осмотического давления и радиуса корреляции ПРП (для хорошего растворителя $v_\Pi = 9/4$, $v_\xi = -3/4$, $v = 3/2$ [6]).

Уравнения (3)–(5) справедливы, пока раствор остается полуразбавлённым ($\Phi \geq \Phi^*$) и капля сохраняется как целое, причём время жизни капли t^* , как несложно убедиться, при фиксированном Φ_0 зависит от степени полимеризации P как

$$t^* \sim P^{4v/5} \quad (6)$$

Рассмотрим теперь взаимодействие капель ПРП с частицами **ТФС**. Поверхностное напряжение на границе ПРП–**ТФС** σ определяется соотношением Жоани–Лейблера [6]

$$\sigma - \sigma_0 \equiv \Pi \xi, \quad (7)$$

где σ_0 — поверхностное напряжение на границе **ЖФС**–**ТФС**. Отсюда в зависимости от соотношения размеров частицы и капли энергия контакта E составляет

$$E \approx \begin{cases} kT(r_0/a)^2 \Phi_0^v (1 + 3v\Phi_0 t/\tau)^{(2/3v)-1} & \text{при } r < R \\ kT(R/a)^2 \Phi_0^v (1 + 3v\Phi_0 t/\tau)^{-1} & \text{при } r > R \end{cases} \quad (8a)$$

$$(8b)$$

Уравнения (8a), (8b), описывающие изменение во времени энергии взаимодействия капель с частицами, позволяют проанализировать процесс флокуляции суспензий полуразбавлёнными растворами полимеров. Рассмотрим два возможных подхода к описанию этого процесса.

Первый подход базируется на предположении, что равновесное количество контактов капля–частица, соответствующее E , устанавливается быстро и эволюция системы во времени определяется только зависимостью $E(t)$. Иными словами, число частиц **ТФС**, входящих во флокулы,

$$N_f \equiv \Omega R^{-2} e^{E(t)/RT}, \quad (9)$$

где Ω — суммарная поверхность капель.

В рамках этого подхода получают обоснование следующие явления, наблюдавшиеся при флокуляции суспензий [5].

1. Существование оптимального времени контактирования флокулянта с суспензией. Действительно, Ω растет во времени, а E — уменьшается, при этом, согласно уравнению (9), N_f проходит через максимум.

2. Существование оптимальной концентрации раствора флокулянта, подаваемого в суспензию. Это следует из того, что в режиме (8a) максимальная эффективность флокуляции растёт как $\Phi_0^{1/5}$ ($N_f \sim \Phi_0^{1/5}$), а в режиме (8b) — убывает как $\Phi_0^{-1/3}$. В то же время при фиксированной эффективности перемешивания исходного ПРП с суспензией он дробится на тем более крупные капли, чем больше Φ_0 . Поэтому эффективность флокуляции максимальна при таком Φ_0 , когда начальные размеры капель сравнимы с размерами частиц **ТФС**, т.е. $r_0 \sim R$.

3. Возможность флокуляции при одноименном заряде полимера и частицы **ТФС**, что, безусловно, очевидно для случая, когда E больше, чем энергия электростатического отталкивания.

4. Дефлокуляция, т.е. меньшая эффективность повторной флокуляции после механического разрушения первоначально образовавшихся флокул. Этот процесс логично связать с полным рассасыванием капель ПРП, при этом повторное образование флокул будет менее эффективным, так как не будет вклада поверхностного напряжения.

Второй подход связан с моделированием процесса флокуляции трёхмерной поликонденсацией, причём частица **ТФС** рассматривается как f -функциональный, а капля ПРП — как бифунк-

циональный "мономер" ($r_0 < R$). Для изменения во времени количества контактов капля–частица в единице объема супензии κ можно записать

$$\frac{d\kappa}{dt} = \alpha(Nf - \kappa)(2K - \kappa) - \beta\kappa, \quad (10)$$

где N и K – количество частиц и капель в единице объема супензии, α и β – константы скорости образования и разрушения контактов, причем

$$\alpha/\beta \equiv e^{\frac{E(t)}{kT}} \quad (11)$$

Уравнения (10), (11), как и уравнения (8), (9), описывают экстремальную зависимость эффективности флокуляции во времени: вначале κ увеличивается, а затем по мере роста β по сравнению с α – уменьшается. Кроме того, в отличие от первого подхода, в уравнениях (10), (11) заложена зависимость времени t_m достижения максимального количества контактов κ_m и величины κ_m от концентрации супензии. Наконец, для каждого момента времени и достигнутого числа контактов можно рассчитывать средние размеры флокул и другие характеристики процесса, используя имеющийся математический аппарат теории трехмерной поликонденсации [8].

Таким образом, включение в рассмотрение процесса флокуляции межфазных границ ПРП–ТФС и ПРП–ЖФС позволяет описать важнейшие наблю-

дающиеся на практике закономерности. Развитый здесь подход относится к начальной стадии флокуляции, дальнейшая эволюция образовавшихся флокул связана с адсорбцией ассоциатов макромолекул из капли на поверхности частиц ТФС.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кузькин С.Ф. Синтетические флокулянты в процессах обезвоживания. М.: ГНТИ, 1963. С. 93.
2. LaMer V., Healy T. // Rev. Pure and Appl. Chem. 1963. V. 13. P. 112.
3. Касаикин В.А. Дис. ... д-ра хим. наук. М.: МГУ, 1988.
4. Hul'chaev H.H., Agamalyan M.M., Alexeev V.L., Evmenenko G.A., Kasaikin V.A., Zezin A.B. The Flocs Internal Structure of Silicia-Sol and Synthetic Polyamines Colloid-Polyelectrolyte Complexes. Preprint N. 1656 of LNTI, Leningrad, 1990.
5. Небера В.П. Флокуляция минеральных супензий. М., 1983. С. 7.
6. Де Женн П. Идеи скейлинга в физике полимеров. М.: Мир, 1980. С. 73.
7. Касаткин А.Г. Основные процессы и аппараты химической технологии. М.: Химия, 1973. С. 64.
8. Yan J.F. // J. Chem. Phys. 1983. V. 78. P. 6893.

On the Flocculation Theory. Use of Semi-Dilute Polymer Solutions

A. A. Litmanovich

Moscow Auto-Road Institute, Pr. Leningradskii 64, Moscow, 125829 Russia

Abstract – The interaction between drops of semi-dilute polymer solutions and suspensions are theoretically considered. Equations describing the changes in time of the droplet sizes, suspensions swelled in liquid phase and energy of interaction between droplets and particles of solid phase of suspensions are derived. The approaches to the description of the suspension flocculations using equations derived are suggested. The regularities of the flocculation of suspensions observed experimentally (existence of the optimum contact time, optimum concentration of the flocculant solution, flocculations at the same charge signs of polymer and particles of solid phase of suspensions, deflocculation) are described correctly when droplet-liquid phase and droplet-particle interfaces are taken into consideration.