

ГЕТЕРОАДАГУЛЯЦИЯ твердых микрочастиц: МЕТОД ОЧИСТКИ ОТ НИХ ВОДНЫХ СИСТЕМ И ИЗУЧЕНИЯ ПРОЦЕССОВ ОБРАЗОВАНИЯ КОНТАКТОВ «ЧАСТИЦА — КОЛЛЕКТОР»

Исследована гетероадагуляция твердых микрочастиц эквивалентного диаметра ($d_{эк} = 0,5 \div 5$ мкм) с целью сравнения с гетероадагуляцией микрокапель того же размера. Вокруг твердых частиц всегда образуются диффузионные пограничные слои, обуславливающие три кинетических области гетерогенного процесса. Этого не наблюдалось в случае микрокапель. У твердых микрочастиц отсутствуют осцилляции и ступенчатые кривые при их гетероадагуляции. В случае твердых микрочастиц иногда наблюдается параболическая форма кривых гетероадагуляции, которая объяснена автокатализом на атомах Ag. Выявлены ткани, способные лучше других очищать водные системы от микрочастиц. Полки тонкослойного реактора-отстойника, обклеенные тканями, значительно интенсифицируют процесс гетероадагуляции.

Введение

Гетероадагуляция известна давно [1], однако она не стала практически важным методом очистки водных систем от разных микрообъектов и предметом исследования физико-химических взаимодействий микрообъектов с поверхностями различной природы. У гетероадагуляции не хватало гидродинамической составляющей и простейшего, но практичного математического аппарата, который позволил бы инженеру легко пользоваться им, а физико-химику и аналитику понимать смысл получаемых с его помощью величин.

Когда гетероадагуляция превратилась в гидродинамическое явление, открылись многочисленные аспекты развития метода, которые до конца не поняты, но, несомненно, содержательны и полезны.

В.В. Тарасов*,
доктор химических наук, академик общественной Российской экологической академии, ГОУ ВПО Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева

В работе [1] и других обобщающих статьях и книгах [2-6] раскрыты закономерности взаимодействия столь мелких объектов, что их движение происходит со скоростью потока, т.е. практически безынерционно. Они меньше наименьшего размера турбулентных пульсаций. Именно поэтому конвекцию не приходится учитывать при определении констант скорости гетерокоагуляции [1, 6].

В отличие от этого, микронные и субмикронные частицы видны глазом и создают мутность водных систем. Они осаждаются, хотя и очень медленно (часами и сутками), создавая значительные проблемы в различных технологиях. Такие частицы отстают от ускоренно движущихся потоков воды. Они требуют специальной отстойной аппаратуры, или увеличения действующей на них силы.

Известно, что процесс коагуляции нуждается в преодолении энергетических барьеров. Мы предложили метод преодоления таких барьеров, который осуществляется в результате правильной организации потоков, т.е. без применения дополнительных реагентов и теплоты. Важно, что при этом используется метод столкновения потока со стенкой, приводящий к развитию ускорений, превышающих ускорение силы тяжести g . Этот же приём используется в нашем методе, что и играет решающую роль. Столкновения микрочастиц с неподвижными предметами, покрытыми волокнистыми материалами, обладающими сродством к улавливаемым частицам, определяют успех нашего метода. Кроме того, в методе создаются ламинарные потоки, строго направленные на стенку, которая покрыта тканевыми материалами.

Несмотря на гидродинамические эффекты, основой процесса на расстояниях меньше наименьшего масштаба турбулентных пульсаций, продолжает оставаться теория ДЛФО, а также развитые в [1, 2] представления о расклинивающем давлении и его эн-

*Адрес для корреспонденции: valeri_tarasov@mail.ru

тропийной составляющей. Это означает, что спокойно пребывающие разбавленные эмульсии и суспензии сохраняют дисперсную фазу довольно долго. Организация же движения в такой среде и столкновений микрообъектов с неподвижными предметами может в 100–1000 раз [6–8] ускорить процесс укрупнения микрокапель и микрочастиц, их седиментацию и отделение от дисперсионной среды. Исключительно важным является сродство материала неподвижных предметов к микрокаплям и микрочастицам.

Цель данной работы состоит в том, чтобы расширить знания о кинетике гетероадагуляции микрообъектов и привлечь внимание физико-химиков и специалистов в области коллоидной химии к необычному поведению микрообъектов в процессе гетерадагуляции.

Два вида взаимодействий микрообъектов с коллекторами

Гетерокоагуляция. Гетерокоагуляция давно и прочно завоевала ведущее место в практическом применении этого процесса в нанотехнологии и в теоретических разработках. Поэтому мы даже не можем объять ссылками эту область. Приходится только выборочно процитировать те из них, которые раскрывают суть явления, очень близкого к гетероадагуляции [9–20].

Гетерокоагуляция доминирует, когда доля дисперсной фазы существенна (больше 1%), а стенки сосуда, в котором приготавливается и хранится микроэмульсия, не обладают сродством к микро- и наноклапьям. В противном случае начинаются протекать процессы гетероадагуляции, что приводит к укрупнению микрокапель в коллекторах.

В работе [9] предложен интересный метод тонкого фракционирования наночастиц с использованием фильтрации через колонку, заполненную ферроникелевым шлаком. Частицы, имеющие порядок величины 100 нм, свободно проходят через колонку, а частицы размером 300 нм затормаживаются, поскольку ферроникелевый шлак создаёт для их движения существенный барьер.

Кристаллический TiO_2 (фотополупроводник) был осажден на магнетите. Для создания рабочей композиции использовался золь-гель процесс [10].

Элементарный акт взаимодействия наночастиц. Используя результаты [11], полученные на основе теории растворов электролитов Дебая–Хюккеля, можно выразить энергию U_R взаимодействия двух коллоид-

ных сферических частиц радиусом r_1 и r_2 следующим уравнением:

$$U_R = \frac{\varepsilon r_1 r_2 (\psi_1^2 + \psi_2^2)}{4(r_1 + r_2)} \left[\frac{2\psi_1 \psi_2}{(\psi_1^2 + \psi_2^2)} \ln \frac{(1 + e^{-\chi H})}{(1 - e^{-\chi H})} \right] + \ln(1 - e^{-2\chi H}) \quad (1)$$

В случае идентичных коллоидных частиц, выражение упрощается:

$$U_R = \frac{\varepsilon \lambda \psi^2}{2} \ln [1 + \exp(-\chi H)], \quad (2)$$

где $1/\chi$ – характерная длина Дебая;

$$\chi = \sqrt{\frac{8\pi c z^2 e^2}{\varepsilon k_B T}},$$

H – расстояние между каплями (частицами), c – ионная концентрация, z – валентность ионов, e – элементарный заряд, ε – диэлектрическая проницаемость среды, k_B – константа Больцмана, T – абсолютная температура.

Полное взаимодействие U_t требует знания величины U_A , рассчитываемой с использованием константы Гамакера A :

$$U_A = -A r_1 r_2 / 6 (r_1 + r_2) H \quad (3)$$

Таким образом, полная энергия взаимодействия складывается из двух составляющих:

$$U_t = U_R + U_A \quad (4)$$

Теперь имеется возможность получить общую относительную устойчивость W_Σ . Сумма обратных величин W_v , W_{11} и W_{12} с соответствующими весовыми коэффициентами (вероятностями, приводящими частицы i и j к адгезии), дает широко используемое уравнение (5):

$$\frac{1}{W_t} = \frac{n^2}{W_{11}} + \frac{(1-n)^2}{W_{22}} + \frac{2n(1-n)}{W_{12}} \quad (5)$$

Первый член суммы (5) называется авторами работы [11] отношением общей стабильности. Какой бы ни была относительная общая стабильность, её зависимость от p_H всегда проходит через глобальный минимум, образуя «каньон» с крутыми «берегами». Особенно отчётливо наблюдаются локальные минимумы для частиц разных размеров (асимметричные локальные минимумы) и два симметричных локальных минимума для одинаковых частиц.

Стадия диффузии. Рассмотрим сферическую молекулярную диффузию от микрокапеллы в ядро фазы, как это делается в [12], согласно хорошо известному уравнению:

Н.Ф. Кизим доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой физической и коллоидной химии, ГОУ ВПО Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева (Новомосковский институт)

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \left(\frac{\partial^2 c}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial c}{\partial r} \right). \quad (6)$$

Здесь D — коэффициент диффузии. Так как все частицы имеют один и тот же диаметр (по условию задачи), предполагаем, что они будут сталкиваться с центральной частицей, когда проходят от нее расстояние, не превышающее величину d , т.е. диаметр частицы. Следовательно, в этой точке концентрация будет равна нулю, т.е. $c'=0$ при $r = d$ (r — радиус сферы). Причём в начальный момент частицы с концентрацией c равномерно распределены по всему объёму. Таким образом, начальное условие ($t = 0$) можно сформулировать как $c' = c$. Тогда уравнение (6) можно представить в виде:

$$c' = c \left[1 - \frac{d}{r} + \frac{d}{r} \operatorname{erf} \left(\frac{r-d}{2\sqrt{Dt}} \right) \right]. \quad (7)$$

Здесь erf — функция ошибок (*error function*). Число частиц Φ , которые диффундируют в пределах расстояния d от центральной фиксированной частицы в единицу времени, равно произведению диффузионного потока на площадь поверхности сферы радиусом d . Диффузионный поток можно определить так:

$$J = -D (dc'/dr). \quad (8)$$

Таким образом, получим:

$$\Phi = 4\pi d^2 D (dc'/dr); \quad (9)$$

$$\frac{\partial c'}{\partial r} = \frac{c}{d} \left[1 + \frac{d}{\sqrt{\pi Dt}} \right]. \quad (10)$$

Тогда число частиц, которое достигает поверхности, окружающей центральную частицу за время dt , составляет:

$$\Phi dt = 4\pi d D c \left[1 + \frac{d}{\sqrt{\pi Dt}} \right] dt. \quad (11)$$

Но и центральная частица может двигаться так же, как и другие частицы и формально это можно учесть удвоением коэффициента диффузии. В единице объема будет происходить $c/2$ двойных столкновений. Тогда общее число двойных столкновений в единице объема будет:

$$\frac{dc}{dt} = -\frac{8}{2} \pi d D c^2 \left[1 + \frac{d}{\sqrt{\pi Dt}} \right]. \quad (12)$$

Второй член в квадратных скобках можно не учитывать, если диаметр частиц достаточно мал или если время (t) достаточно велико. Это можно видеть, получив таблицу

Ключевые слова: автокатализ, гетероадагуляция, гетерокоагуляция, латентность, осцилляция, очистка воды

значений $d/\sqrt{\pi D} = \xi$ [12]. Например, при эквивалентных диаметрах частиц $5 \cdot 10^{-5} \div 5 \cdot 10^{-4}$ см, получаемом в наших опытах, пренебрежение вторым членом в квадратных скобках, по сравнению с единицей, допустимо лишь при временах больших 100 с.

Таким образом, если имеется возможность пренебречь квадратной скобкой, то получается выражение, удобное для интегрирования и совпадающее по виду с нашим выражением (19). Так же, как и у нас, кривая имеет гиперболический вид, но с коэффициентами иной природы.

Результаты исследований, приведенных в [19, 20], кажутся противоречащими нашим результатам. Однако в работе [11] рассматриваются такие масштабы, что учёт конвекции бесполезен. Кроме того, не следует забывать, что в условиях наших экспериментов осаждались «огромные» частицы, в сравнении с частицами работы [11], которые, к тому же, были не монодисперсными, а распределенными по размерам. Кроме того, у нас микрочастицы и микрокапли осаждались из конвективного или даже турбулентного потоков.

Гетероадагуляция. Гетероадагуляция — процесс, при котором микрочастицы из объема атакуют такие же частицы, но, находящимися в адсорбированном состоянии на неподвижной поверхности. Доставка микрочастиц к поверхности происходит очень быстро (с конвективными потоками жидкости). С кинетической точки зрения такой процесс обладает значительными преимуществами в скорости доставки коагулирующих микрочастиц. Кроме того, гетероадагуляция происходит при малых объемных долях дисперсной фазы.

Различие между гетероадагуляцией и гетерокоагуляцией, по сути, очень небольшое, но эта незначительность приводит к большим практическим и методическим последствиям.

Большую, но ещё не выясненную роль играют процессы отражения потока от стенок и дальнейшая их судьба на тканевом коллекторе. Эти процессы, скорее всего, являются причиной осцилляций и ступеней на кривых гетероадагуляции микрокапель [21].

Примеров негативного и позитивного значений процессов гетероадагуляции можно привести множество. В качестве негативного примера можно указать на осаждение асфальгово-парафиновых веществ на стенках труб нефтепроводов (рис. 1) [22].

Второй пример негативного процесса — осаждение маргарина на стенках технологических труб в пищевой промышленности.

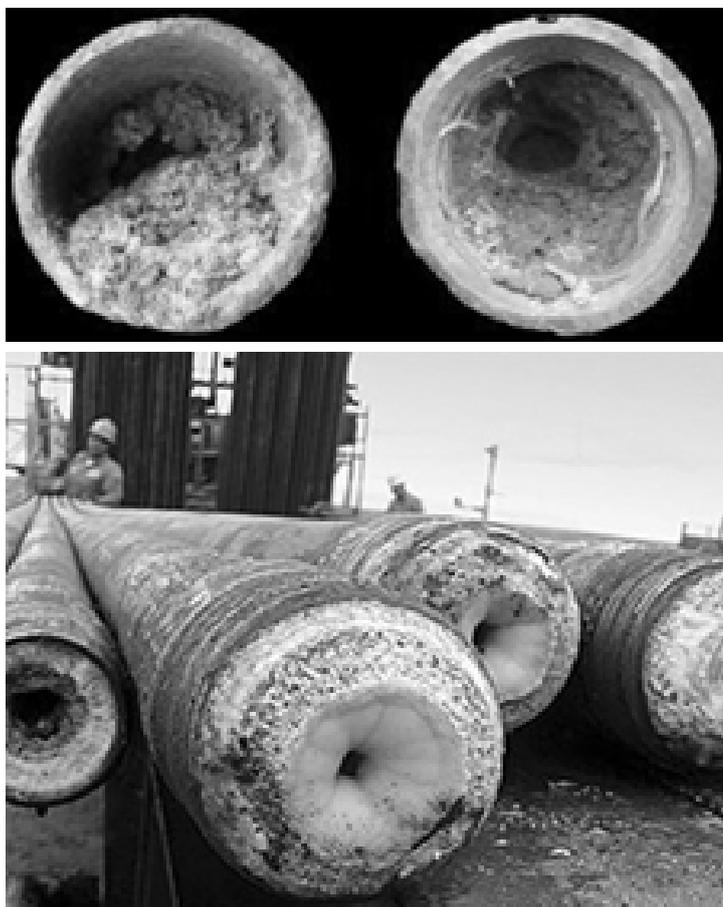


Рис. 1. Образование асфальто-парафиновых отложений на трубах нефтепроводов [22].

Примеры положительных процессов, как правило, заключались в очистке водных потоков от микрокапель и микрочастиц. Очистка от них приводит, как минимум, к прекращению негативных сукцессий биотических сообществ. Такие процессы имеют явно экологическую направленность.

Статья [23] также имеет природоохранное направление, чрезвычайно важное для Китая, особенно района среднего течения р. Янцзы. Катализаторы на основе диоксида титана и каолинита весьма перспективны, поскольку в Китае имеются большие ресурсы этого сырья. В работе рассматривается метод двухступенчатого золь-гель процесса получения фотокатализатора (TiO_2 /каолин). Полученный катализатор был исследован рентгеновским дифракционным методом (XRD), методом сканирующей электронной микроскопии (SEM), трансмиссионной электронной микроскопии (ТЕМ) и получением изотерм Брунауэра, Эммета, Теллера (БЭТ). Каталитическая активность проверена на разложении красителя Конго красного. Исследователи столкнулись с главными про-

блемами — не полной регенерацией катализатора и неясной характеристикой экологических свойств продуктов фотокатализа.

Обычно стенки реакторов, его отражательные перегородки, а также другие детали очищающей аппаратуры оказываются неподвижными. Примером могут служить тонкослойные отстойники, в которых значительно увеличена площадь неподвижных полок отстаивания и уменьшена высота осаждения частиц. Это позволяет существенно сократить время отстаивания, т.е. увеличить производительность отстойников микрочастиц.

В этом примере большую роль играют поверхностные свойства полок многоярусных отстойников и необратимость процессов осаждения частиц на неподвижные полки. Частица, оказавшись у полки (стенки), может быстро «прилипнуть» к ней, а может покинуть её, подхваченная турбулентным вихрем. В последнем случае приходится иметь дело с обратимым процессом, значительно уменьшающим эффективность отстойной аппаратуры.

Можно, однако, использовать покрытие полок материалами тканевого типа различной природы (особенно ворсистых) и правильную организацию движения суспензий (эмульсий) в тонкослойном отстойнике. Ворсистость таких тканевых покрытий должна значительно ускорять процесс. Такой подход будет использован нами при обсуждении путей усовершенствования наклонных многополочных отстойников микрочастиц, которые оседают на углеродную ткань или на полиэстер-ткань [24].

Механизм реагирования Эли-Ридила. Перенесём взгляды Эли-Ридила [25, 26], развитые для молекул, на случай гетероадагуляции микрообъектов. Разделение переменных в уравнении (13) даёт выражения (14) и (15), а последующее интегрирование приводит к уравнению (16):

$$r = \frac{dx}{dt} = -kax\theta = -kax \frac{x}{x+b} = -k_1 \frac{x^2}{x+b} = \beta\alpha(x-x_i). \quad (13)$$

Поскольку приток $\beta\alpha(x-x_i)$ равен расходу

$$ka \frac{x^2}{x+b},$$

и это состояние достигается практически мгновенно, то можно интегрировать только левую часть равенства.

$$\frac{dx}{dt} = -k_1 \frac{x^2}{x+b}.$$

Разделяя переменные

$$\frac{(x+b)}{x^2} dx = -k_1 dt \quad (14)$$

или

$$\frac{dx}{x} + \frac{bdx}{x^2} = -k_1 dt \quad (15)$$

и интегрируя в пределах от x_0 до x_t и от 0 до t , получим:

$$\Sigma = \ln \frac{x_0}{x_t} + b \left(\frac{1}{x_t} - \frac{1}{x_0} \right) = k_1 t, \quad (16)$$

где k и k_1 — коэффициенты или константы скорости гетероадагуляции, x — концентрация микрообъектов, b — ленгмюровская постоянная, a — удельная поверхность, β — коэффициент массоотдачи, θ — доля поверхности, занятая микрокапелями, $\frac{x}{x+b}$ —

выражение для изотермы мономолекулярной адсорбции Ленгмюра.

Учитывая прямую пропорциональность между безразмерной концентрацией x^* и величиной поглощения A ($x = \gamma A$; закон Бееера), получаем выражение (17), γ — имеет размерность концентрации x :

$$\Sigma = \ln \frac{A_0}{A_t} + b \left(\frac{1}{A_t} - \frac{1}{A_0} \right) = k \gamma a t = k_2 t, \quad (17)$$

где A_t и A_0 — текущее и начальное значения поглощения света. Величина b , т.е. ленгмюровская постоянная, имеет размерность концентрации такую же, как и γ . Таким образом, дробь γ/b безразмерна. Поскольку величина k_2 имеет размерность c^{-1} , то все члены правой и левой стороны безразмерны. Уравнение (17) резко упрощается, если логарифмическим слагаемым можно пренебречь по сравнению со вторым слагаемым. Тогда:

$$\Delta = \left(\frac{1}{A_t} - \frac{1}{A_0} \right) = k \frac{\gamma}{b} a t = k_3 t. \quad (18)$$

Итак, величина k_3 включает в себя все уже описанные величины. Их нахождение по отдельности — самостоятельная задача.

Здесь мы имеем в виду т.н. *SV (surface-volume)* — механизм процесса, суть которого уже была описана ранее и во многих работах [7, 8, 26].

Удивляет то, что перенос молекулярных представлений на взаимодействие столь крупных частиц, имеющих размеры, которые лежат в районе 0,5÷5 мкм, оказался плодотворным не только в случае идеально круглых

микрокапель, но и твёрдых микрочастиц совершенно неправильной формы.

Пока мы рассматривали только необратимый процесс. Если процесс обратим и выполняется принцип независимости, то интегральная форма не сильно изменится:

$$\Delta_1 = \left(\frac{1}{A_t} - \frac{1}{A_0} \right) = (k_1' - k_2') t, \quad (19)$$

где k_1' константа скорости прямой, k_2' — константа скорости обратной реакции, включающие известные константы $\frac{\gamma}{b} a$.

Однако так будет до тех пор, пока не начнется процесс редиспергирования оторвавшихся крупных «наростов» [26]. В этом случае процесс становится полностью необратимым.

Тип взаимодействий материала поверхности, на которую происходит осаждение микрокапель или микрочастиц, играет существенную роль. Причем гидрофобные взаимодействия, по-видимому [27-29], являются важными, но далеко не единственными взаимодействиями.

Гидрофобные взаимодействия играли важную роль в очистке водных потоков от микрокапель углеводородов, масел, экстрагентов и некоторых твёрдых микрочастиц, электрокинетический потенциал которых отрицателен.

Каждый в отдельности гидрофобный контакт обладает ничтожной энергией порядка 0,1 ккал/моль, но десятки таких контактов обладают уже энергией, по порядку величины близкой к энергии водородной связи. Причём гидрофобные связи разорвать труднее водородных из-за многочисленности контактов, которые должны быть разорваны одновременно.

Гидрофобные силы, несомненно, определяют взаимодействие микрокапель «масел» с гидрофобными тканями, такими как полиэстер-ткани. Гидрофобные взаимодействия можно рассматривать как дальнедействующие [27-29]. Эти силы являются универсальными и действуют всякий раз, когда гидрофобное неполярное тело вносится в полярную жидкость, особенно воду, обладающую структурой водородных связей, которые немедленно реагируют на внесение гидрофобного тела путем перестройки всей сети связей.

Из зазора гидрофобных тел быстро удаляется вода и возникает притяжение таких тел — в зазоре стремятся расположиться такие же гидрофобные молекулы, гидрофобные

микрокапли или гидрофобные микрочастицы. Этот процесс происходит без изменения энтальпии ΔH , но с изменением энтропии ΔS , причем энтропия в зазоре гидрофобных тел понижается.

Этот процесс следует толковать лишь как локальный — внутренняя энтропия (в зазоре и вблизи него) уменьшается, в то время как внешняя энтропия возрастает в соответствии с законом увеличения всеобщей энтропии Вселенной. С этой точки зрения гидрофобные взаимодействия следует рассматривать как не избирательные, поскольку были бы только гидрофобные (неполярные) тела, а также вода, образующая сетку деформируемых водородных связей [27-29].

В нижеследующих работах преследуется практическая цель осаждения нанодисперсных частиц металлов на нитях из различных материалов, потому авторы не заботятся о механизме процесса и совершенно не фиксируют гидродинамические условия, что оправдывается наноразмером частиц металлов [30, 31]. Хотя в этих работах частицы латекса имеют размер порядка 1 мкм [31] и гидродинамическая обстановка должна бы контролироваться. Именно эти работы натолкнули нас на необходимость изучения влияния гидродинамических условий на кинетику гетероадагуляции частиц, имеющих микронные и субмикронные размеры (0,5÷5 мкм).

В работе [30] изучена гетероадагуляция наночастиц металлов (железа, цинка и меди) на поверхности синтетических волокон (аналогов дакрона и капрона) в водной и спиртовой средах. Применена фотоэлектроколориметрия. Были определены константы скорости гетероадагуляции. Эффективность процесса зависела от природы металла, волокна и среды. Экспериментальные результаты по изотермам сорбции дисперсий металлов на полимерных волокнах дают возможность рассчитать параметры адсорбции. На основе этих данных предположено, что гетероадагуляция в диапазоне малых концентраций металлических частиц является равновесным процессом.

Установлены критерии гетероадагуляционной активности высокодисперсных металлов (те же металлы, как в работе [30]), но в разных системах [31, 32]. В качестве коллекторов использованы полимерные волокна и минеральные оксиды. Предложен безразмерный потенциал гетероадагуляции и гетероадагуляционной активности. Эти параметры позволяют оценить эффективность диспергированных металлов по отношению к поверхности инородной макрофазы.

С использованием турбидиметрии [32] изучено осаждение катионных, анионных и нейтральных частиц силиконового масла из его эмульсий типа «масло в воде» на человеческий волос, обработанный, не обработанный или модифицированный катионами. Измерения были представлены в функции pH и присутствия нейтральной соли. Микроэлектрофорез и метод потокового потенциала были применены для определения ζ -потенциала капелек масла у поверхно-

сти волоса. Экспериментальные скорости осаждения были сравнены с рассчитанными скоростями по модели, предложенной в [11] для взаимодействий между сферой и пластиной. Результаты свидетельствуют о том, что начальная стадия процесса осаждения определяется электростатическими силами. Возможности растекания или коалесценции капелек масла являются дискуссионными ввиду их неожиданно высоких скоростей осаждения в случае фибры, которая обладает адсорбционным слоем масла, имеющего поверхностный потенциал, препятствующий десорбции.

Чтобы изучить осаждение латекса полиметилметакрилата на волокнах из полиамида (Nylon 6), полиакрилонитрила (Vonnell), полиэстера (Tetoron) и хлопка [33], измерено количество осаждённого латекса, а энергия взаимодействия между волокном и частицами латекса определена, исходя из ζ — потенциала с применением теории гетероадагуляции [11]. По наблюдениям осадка частиц латекса с помощью сканирующего микроскопа было отмечено, что частицы латекса, осаждаемые на волокне из нейлона и теторона, образуют слой толщиной в одну частицу, в то время как те же частицы на воннель-волокне образуют слой из множества частиц или слой, состоящий из блоков. Мы считаем, что осаждение частиц латекса на волокне зависит от гладкости поверхности и его однородности по диаметру.

В работе [34] измеряли скорость осаждения микрочастиц анионного латекса полиметилметакрилата на ткани из полиамида, полиэстера и полиакрилонитрила, а также определяли их отношения к энергии взаимодействия, как функции концентрации электролитов. С увеличением концентрации электролитов общая энергия взаимодействия между частицами латекса и тканями уменьшается, а скорость осаждения на ткани из полиамида и полиэстера возрастает. Скорости осаждения на ткань из полиакрилонитрила были всегда выше при достижении определённой концентрации электролитов. Константа скорости осаждения на ткань из полиакрилонитрила была ниже определённой величины, оценённой по максимуму энергии взаимодействия, как функции расстояния между частицами латекса и тканью. Константа скорости для тканей из полиамида и полиэстера уменьшается непрерывно с возрастанием энергии взаимодействия. В то же время, частицы латекса продолжали осаждаться, несмотря на большую величину указанной энергии. При той же величине энергии для всех трёх тканей, константа скорости уменьшалась в следующем порядке: полиакрилонитриловой ткани, полиамидной ткани и полиэстер-ткани.

Осаждение частиц латекса из полистирола на полиамидную ткань (Nylon 6) и полиакрилонитриловую ткань (Vonnell) изучено путём наблюдения осаждения частиц латекса при помощи сканирующего электронного микроскопа. Кинетика осаждения была функцией времени осаждения и pH [35]. Частицы латек-

са на поверхности Nylon-ткани при низких величинах рН собрались одна к другой, т.е. подобно чёткам. Осаждение частиц латекса на ткань типа Vopnel происходит вдоль ложбинки, которая присутствует на поверхности волокна и едва ли зависит от рН. На волокне из Nylon осаждение, как функция времени и рН, были объяснено с помощью энергии взаимодействия, оцененной из теории [11]. Для случая Vopnel-волокон энергия взаимодействия электрических двойных слоёв рассчитывается относительно поверхности волокна, как плоскости [35].

Известные на радиохимическом производстве проблемы подтолкнули нас в направлении очистки водной фазы от твердых и жидких микрочастиц, которые всегда присутствуют при экстракции в виде так называемых «медуз» [36-44], т.е. коллоидных образований на границах систем «жидкость-жидкость». В англоязычной литературе эти образования называются трудно переводимым словом «stud». Сложности заключаются в том, что эти образования, накапливаясь на границе раздела фаз и, препятствуя нормальному течению процесса, делают его невоспроизводимым, а также вызывающим ядерную опасность.

Особенно часто «виновником» коллоидной устойчивости считают гидратированный оксид кремния и, вообще элементы центральной части периодической таблицы Д.И. Менделеева (Zr, Ti и др.).

Видимо, одна из первых работ, в которой подробно изучено образование конденсированных межфазных пленок — составной части «медуз», является исследование 30-летней давности [45].

Мы считаем, что весь материал, описанный ниже и выполненный на «маслах», является примером действия гидрофобных сил [46-53]. Быть может только работы с три-*n*-бутилфосфатом и ди-(2-этилгексил) фосфорной кислотой могут дополняться «ван-дер-ваальсовыми и электростатическими» взаимодействиями.

Чрезвычайно важной является проблема возникновения диффузионных пограничных слоев у микрокапель и трех областей (диффузионной, переходной и кинетической), которые встречаются в двухфазных системах «жидкость-твёрдое тело». Однако, работая с многочисленными микрокаплями, нам не удалось наблюдать переходы между этими областями, следовательно, диффузионные пограничные слои в изученных условиях [46] не образовывались. Резкие изломы кинетических кривых с образованием горизонтальных отрезков функций $E = f(t)$, $\Delta = f(t)$ или $\Sigma = f(t)$, которые наблюдались в ряде случаев на кривых гетероадагуляции микрокапель [7], не имели никакого отношения к переходу из одной кинетической области процесса в другую. Здесь E — степень извлечения микрокапель коллектором из водной фазы, величины Δ и Σ обсуждены ранее.

Чаще всего такие изломы связаны с быстрым растеканием жидкости микрокапель по поверхности ма-

териала коллектора [54], после чего такая поверхность перестаёт адсорбировать микрокапли как в работе [7]. Такой процесс имеет явно иную природу, нежели при образовании диффузионных пограничных слоев в случае обтекания дисперсионной средой твердых частиц.

Микрокапли располагались на материале коллектора не произвольно, как размещались шарики латекса в работах [19, 20], а только в тех местах, где закреплялись капельные кластеры. Именно на этих кластерах скапливались многочисленные микрокапли, образуя своеобразные «наросты». В то время как у авторов работ [19, 20], видимо, были гладкие однородные поверхности без дефектов, мы не заботились о морфологической «чистоте» поверхности тканей, а наоборот, считали дефекты местами закрепления капельных кластеров [55-57].

Таким образом, внезапное и полное прекращение массопередачи следует отличать от кинетической области, которой предшествует долгая диффузионная и переходная области.

Несмотря на большой опыт работы с микрокаплями, отражённый в обзорной статье [46], мы не встретили такой переходной области, как при гетероадагуляции твёрдых микрочастиц [24].

Зависимость степени очистки от частоты вращения дисков мешалки гетероадагулятора обычно проходит через максимум. Это явление особенно характерно для твёрдых микрочастиц, а в случае микрокапель оно отмечено для гетероадагуляции вблизи точки равенства плотностей фаз.

Гипотеза о возникновении микроэмульсий в процессе проведения экстракции или реэкстракции высказана в работе [58] и повторена в [59]. Мы называем это явление образованием динамической межфазной области, которая является микроэмульсией (и/или наноэмульсией), а в работе [60] развивает представления о квазитонной теории межфазной области.

Сочетание гетерокоагуляции с гетероадагуляцией

Часто встречаются выводы о протекании одновременно двух процессов — гетерокоагуляции и мешающей ей гетероадагуляции, которая способствует укрупнению существующих микро- и наночастиц. Убедительное доказательство существованию двух названных процессов приведено в работе [53].

Полученные данные свидетельствуют о гидрофильности и гидрофобности испытуемых минералов. Так, ОХ-50 Aerosil — гидрофобное соединение, как и природный алмаз. В то время как минералы FeOОН (гоетит), ZrO₂ и CeO₂ могут быть и гидрофильными и гидрофобными в зависимости от рН и расположения по отношению к изоэлектрической точке. Вся область отрицательных ζ-потенциалов [61] соответствует гидрофобности наночастиц и вероятности гидрофобных взаимодействий с ними гидрофобных коллекторов.

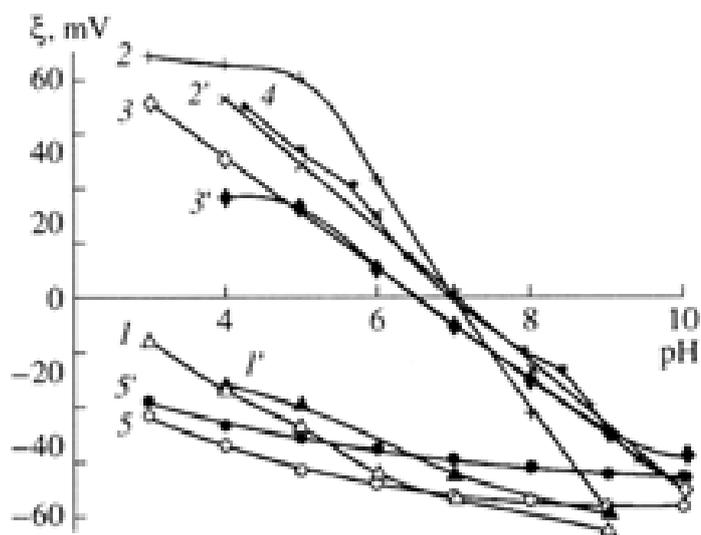


Рис. 2. Зависимость величины электрокинетического потенциала испытуемых частиц от pH [62] для ОХ-50 Aerosil (1,1'), FeOOH (2,2'), ZrO₂ (3,3'), CeO₂ (4) и – природного алмаза (5,5') в растворах электролитов 10⁻³ М (1,5) и 10⁻² М (1',5').

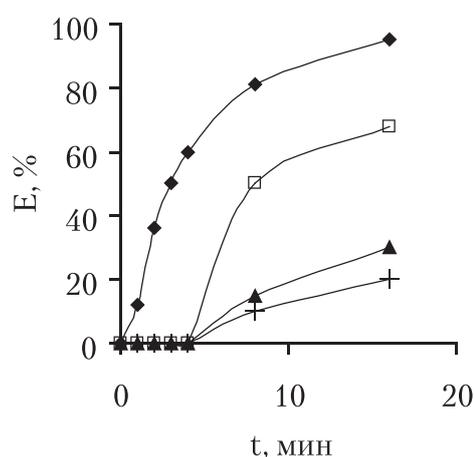


Рис. 3. Кинетические кривые очистки воды методом ГГА от микрокапель экстрагента Ди-2-ЭГФК.

В работе [62] указывается на то, что дисперсии гетита и циркона, подвергающиеся гетерокоагуляции, стабилизируются в результате осуществления процесса гетероадагуляции.

Особенности гетероадагуляции микрокапель

Одна из особенностей гетероадагуляции микрокапель экстрагента ди-(2-этилгексил) фосфорной кислоты (Ди-2-ЭГФК, «масло») состоит в том, что при частоте вращения диспергатора, равной 9500 мин⁻¹ и более образуются всё более мелкие капельки (< 10 мкм) и процесс их гетероадагуляции начинается не сразу, а запаздывает на 4 мин (рис. 3) [46].

Если же диспергирование проводить при 8000 мин⁻¹, то образуются микрокапли такого размера, что процесс гетероадагуляции начинается без запаздывания и подчиняется уравнениям (17, 18).

Микроскопические капли эмульсий приготовлены при частотах диспергирования – *пт*, мин⁻¹: • – 8000, □ – 9500, ▲ – 13500, + – 20500. Частота вращения мешалки гетероадагулятора – *пт* = 1000 мин⁻¹. Материал стенок гетероадагулятора – углеродная ткань.

Мы полагаем, что при частоте вращения диспергатора более 8000 мин⁻¹ все активные места оказываются занятыми капельными кластерами Ди-2-ЭГФК, попавшими в щели ткани. При этом они не могут правильно функционировать. По прошествии периода, равного 4 мин, на кластеры, попавшие в щели тканевого коллектора, начинают присоединяться новые кластеры, обеспечивая возможность дальнейшей гетероадагуляции, которая происходит теперь уже намного медленнее, т.к. микрокапли стали ещё мельче и осаждаются также медленнее. Таким образом, запаздывание на 4 мин является так называемым латентным периодом. Мы ожидаем, что эта особенность когда-нибудь проявится и на твердых микрочастицах, ибо её появление не связано с фазовым состоянием микрочастиц, а связано лишь с взаимоотношением «дефект коллектора – микрочастица».

Другую, причем уникальную особенность, демонстрирует гетероадагуляция микрокапель хлорбензола (ХБ) (рис. 4) [53]. Процесс осуществляется при равенстве плотностей ХБ и раствора NaCl. При частоте гетероадагулятора, равной 800 мин⁻¹, наступает максимальная скорость процесса гетероадагуляции. Но при 1600 мин⁻¹ возникают сначала осцилляции, а при 2000 мин⁻¹ образуется «стабильная» ступенчатая линия. Абсциссы ступеней совпадают с абсциссами перегибов, едва заметных на кривой, полученной при 800 мин⁻¹. Явление осталось не понятным.

Результаты и их обсуждение

Методика исследования может быть использована почти без изменений, как в обзоре [46]. Те незначительные поправки, которые будут использованы, обговариваются в последующем тексте.

В этой части работы мы поставили цель изучить процессы осветления сильно разбавленных суспензий в результате гетероадагуляции твердых микрочастиц на различных

тканевых материалах, называемых коллекторами микрочастиц (табл. 1).

Вновь возникла задача экологического свойства — те частички, от которых мы очищаем водную фазу, могут быть совсем не токсичными, но, делая воду мутной, они мешают прохождению света и развитию некоторых видов биоты, приводя к её сукцессиям.

Однако, в основном, мы хотели понять, возможна ли очистка водной фазы от микрочастиц (табл. 1), которые не все и не всегда обладают гидрофобностью. Например, частички глинистого ила, взятые со дна Желтого моря и подвергнутые воздушной сушке, вряд ли являются гидрофобными, но, как будет показано, прекрасно отделяются от воды тем же методом гетероадагуляции.

Микрочастицы и коллекторы могут быть в любом из возможных 16 сочетаний, которые были реализованы и позволили сделать следующие выводы:

- во всех 16 вариантах сочетаний достигнута не менее чем 97 %-ная очистка водной системы от микрочастиц на углеродной ткани, причем за время, не превышающее 30 мин; обычная же длительность такой очистки составляла ≈ 15 мин;

- процесс подчинялся уравнению (18), но при высоких степенях очистки $> (97\%)$ наступает «коллапс», признаками которого яв-

лялось разрушение турбулентными вихрями слоя «наростов» [46], и весь объем очищаемой водной фазы вновь становился мутным;

- при описании кинетики гетероадагуляции твердых частиц особенности, изображённые на рис. 4, не встречались никогда; это свидетельствует о том, что такие явления характерны только для жидкого состояния.

Прежде всего, укажем на сложность определения начальных условий эксперимента (по сравнению с очисткой от микрокапель). За время теста (15÷20 мин) не должна произойти естественная седиментация более чем на 1÷2 % (фиксируется в пробном опыте с использованием фотоэлектроколориметра).

Особенности гетероадагуляции твёрдых микрочастиц

«Гладкость» кривых седиментации улучшается (рис. 5) [63], если суспензия обрабатывается заранее ультразвуком частотой 24,8 кГц и интенсивностью 11,6 Вт/см². Мы объясняем латентный период временем разрушения водных «клеток», включающих целые частицы суспензии. Например, торможение осаждения каолина указывает, по нашему мнению, на связывание частиц осадка, попавших в «клетки» структуры воды. Ультразвук разрывает возникшие связи водных клеток, что приводит к исчезновению латентного периода и сглаживанию седиментационной кривой.

Для эффективной обработки ультразвуком суспензии каолина достаточно 15 мин. Обработка длительностью 5 мин не приводит к сглаживанию кривой седиментации и не устраняет латентный период.

Кинетика гетероадагуляции

Получение зависимостей вида $k = f(n)$ (методика описана в работах [24, 63, 64]) открывает пути для обсуждения механизма образования «наростов», достижения их предельной величины, взаимодействия с турбулентными пульсациями, что может привести к их разрушению [63].

Определение режима процесса. Углеродная ткань оказалась прекрасным коллектором микрочастиц. Причём в одних местах твердой частицы и углеродной ткани могут играть роль гидрофобные взаимодействия, а в других — комбинация ван-дер-ваальсовых и электростатических сил.

Заметим, что адсорбция ZnO обратима. Максимум адсорбции наблюдается при частоте вращения дисков, равной 800 1/мин. Рис. 6 демонстрирует большую прочность удержания на углеродной ткани микроча-

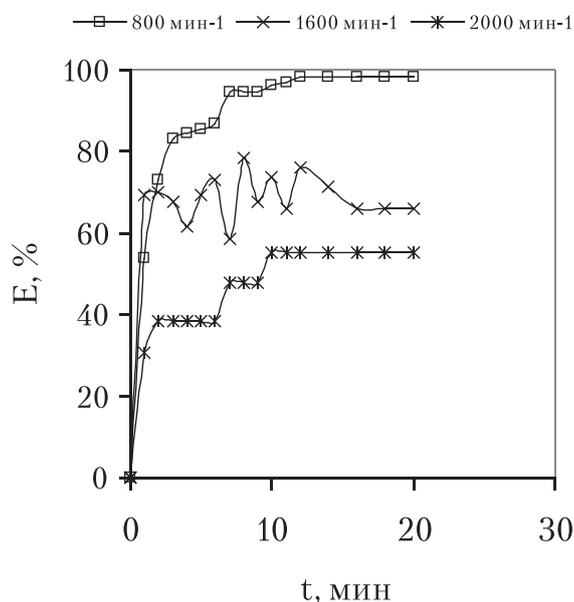


Рис. 4. Зависимости степени очистки эмульсий ХБ от его микрокапель при увеличении интенсивности и длительности вращения ротора ГА. Углеродная ткань пропитана раствором NaCl концентрацией 182 г/дм³. Величина $\Delta\rho = 0$, если концентрация NaCl = 142 г/дм³.

Таблица 1

Микрочастицы и коллекторы

Частицы, подвергаемые гетероадагуляции	Материал коллектора укрупненных частиц
Каолин (0,5–2 мкм)	Алюминиевая фольга пищевая «ФГ»
Оксид цинка (0,5–1 мкм)	Углеродная ткань ГОСТ 28005-88
Чёрная сажа (1–5 мкм)	Полиэстер-ткань марки «Berber»
Морской донный глинистый грунт ($\approx 0,5$ мкм)	Полипропиленовая ткань марки «ТПП-2»

стиц ZnO и отсутствие истинно диффузионной области.

В случае гетероадагуляции сажи мы впервые получили почти линейную зависимость $kd = f(n)$, свидетельствующую о длительном переходном режиме и о гигантских величинах коэффициентов скорости гетероадагуляции (рис. 7), превышающих 11 мин^{-1} . Наступлению кинетического (или регулярного?) режима мешает недостаточная частота вращения гетероадагулятора. Такая высокая прочность «наростов» обусловлена пластинчатой структурой частиц сажи и множеством гидрофобных контактов, усугубляемых, видимо, плохой отмывкой некоторых мест от «масла». Эти явления скрепляют микрочастицы сажи, благодаря комбинации гидрофобных сил с электростатическими и ван-дер-ваальсовыми взаимодействиями. Конечно, надо понимать, что такие разнород-

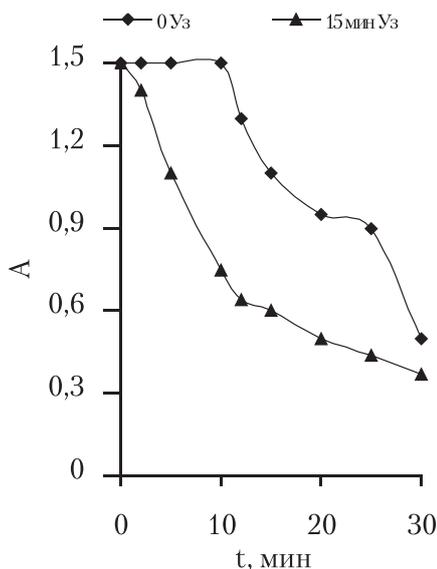


Рис. 5. Влияние длительности обработки ультразвуком (Уз) суспензии каолина на кинетику седиментации частиц.

ные взаимодействия играют роль в разных местах микрочастицы — «айсберга».

Гетероадагуляция сажи — процесс необратимый. Он усиливается до предельной частоты, равной 2000 1/мин . Скорость гетероадагуляции так велика, что предельная степень очистки, равная 99% , достигается через $2,5 \text{ мин}$.

Обработка фотометрических результатов выявила важнейшую деталь — S-образный вид кинетических кривых осаждения на полиэстер-ткани микрочастиц глинистого донного морского грунта (рис. 8). Нас интересует вопрос: какова природа этого явления? Основной гипотезой этого является автокатализ. Особенно мелкие частички донного грунта способны проникать вглубь полиэстер-ткани, содержащей атомы Ag, привитые там с целью постоянной дезинфекции простыней в больничных условиях. По мере вовлечения в этот процесс внутренних слоёв полиэстер-ткани открываются всё новые и новые активные центры для кластеров, связанных с атомами Ag. Это и объясняет автокаталитический вид кривых.

Заключение

Проведен подробный анализ литературных данных для выявления различия процессов гетероадагуляции на неподвижном твёрдом теле и гетерокоагуляции на движущейся частице. Никакого различия эти случаи не имеют в математическом опи-

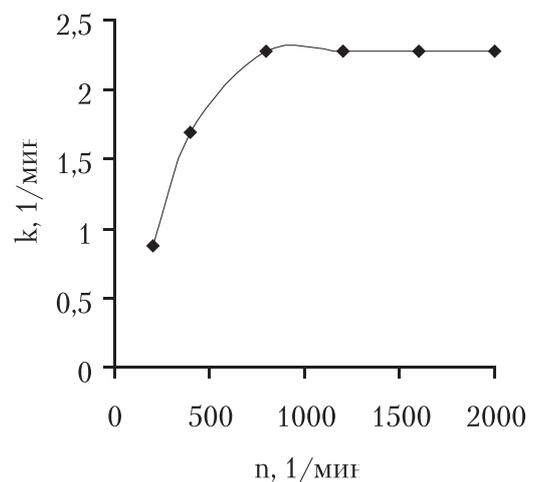


Рис. 6. Образование плато на функции $k = f(n)$ при гетероадагуляции оксида цинка на углеродной ткани, указывающее на переход к кинетической области.

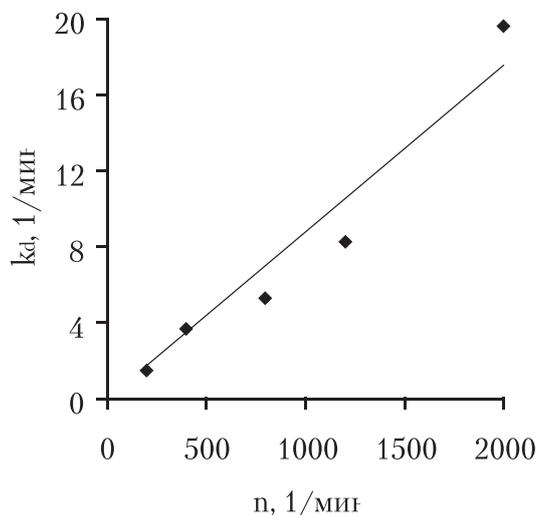


Рис. 7. Зависимость коэффициента скорости гетероадагуляции k_d микрочастиц чёрной сажи на полиэстер-ткани «Seragem» от частоты вращения дисков мешалки.

сании. Однако в реализации процессов имеются такие отличия, которые делают эти процессы мало похожими друг на друга. Видимо, можно одни места неподвижного тела или частицы рассматривать как имеющие положительный ζ - потенциал, а в других, но того же тела, как имеющие отрицательный ζ - потенциал. В связи с этим различные места изолятора могут быть одновременно и гидрофобными, и гидрофильными.

Наш подход к описанию процессов гетероадагуляции, называемый нами методом

Таблица 2

Данные о гетероадагуляции твёрдых микрочастиц

№ п/п	Частицы, внесённые в воду	Коллектор	Оптимальная частота вращения дисков, мин ⁻¹	k_{\max} , мин ⁻¹
1a	Каолин	Алюминиевая фольга	400	0,088
1b	Каолин	Углеродная ткань	800	3,12
1c	Каолин	Полиэстер-ткань марки «Seragem» с Ag	1200	S-образная кривая. $k_{\max} \approx 4,3$ мин ⁻¹ в точке перегиба
2a	Оксид цинка	Алюминиевая фольга	800	2,31
2b	Оксид цинка	Углеродная ткань	800	2,56
2c	Оксид цинка	Полиэстер-ткань марки «Seragem» с Ag	2000	4,00
3a	Чёрная сажа	Полипропилен	800	0,92
3b	Чёрная сажа	Полиэстер-ткань марки «Seragem» с Ag	2000	19,6
4a	Алюминиевая пудра	Полиэстер-ткань марки «Seragem» с Ag	800	1,75
5a	Намывной глинистый грунт	Полиэстер-ткань марки «Seragem» с Ag	1200	S-образная кривая. $k_{\max} \approx 3,4$ мин ⁻¹ в точке перегиба
5b	Намывной глинистый грунт	Углеродная ткань	400	0,76

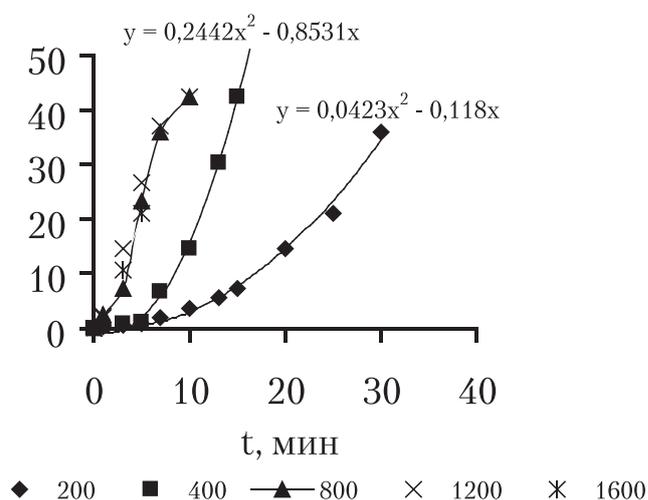


Рис. 8. Кинетика гетероадагуляции частиц намывного грунта на полиэстер-ткани с наночастицами серебра. Проявление автокатализа: S-образная кривая и процесс насыщения.

Эли-Ридила, подобен по результатам коагуляции аэрозолей, если только имеются основания пренебречь квадратной скобкой в выражении (12), а это почти всегда возможно при времени > 60 с даже в случае микрочастиц с эквивалентными диаметрами $d \approx 5$ мкм.

Оказалось, что развитый на микрокаплях метод подходит и для описания процессов гетероадагуляции твёрдых микрочастиц неправильной формы. Причем исчезают такие явления, как осцилляции и образование сту-

пенчатых кривых, что возможно только для жидкого состояния [21, 53].

Образование диффузионных пограничных слоев у твердых частиц детерминирует три кинетических области: диффузионную, переходную и кинетическую.

Отмечены лучшие (из испытанных) тканевые коллекторы микрочастиц, позволяющие не более чем за 30 мин количественно извлечь из воды микрочастицы и микрокапли. При этом не требуется фильтрация, какие-либо реагенты или тепло, а в ряде случаев, регенерация коллектора происходит одновременно с очисткой воды.

Литература

1. Дерягин Б.В. Поверхностные силы / Б.В. Дерягин, Н.В. Чураев, В.М. Муллер. М.: Наука, 1987. Гл. IX. С. 274-288.
2. Дерягин Б.В. Теория устойчивости коллоидов и тонких пленок. М.: Наука, 1986. 205 с.
3. Dukhin A.S. Gravity as a factor of aggregative stability and coagulation / A.S. Dukhin, S.S. Dukhin, P.J. Goetz. // *Advances in Colloid and Interface Sci.* 2007. V.134-135. P. 35-71.
4. Лайтфут Э. Явления переноса в живых системах. Биомедицинские аспекты переноса количества движения и массы. М.: Мир, 1977, 518 с.
5. Воюцкий С.С. Физико-химические основы пропитывания и импрегнирования волокнистых материалов дисперсиями полимеров. Л.: Химия, 1969. 336 с.
6. Kralchevsky P.A. Chemical physics of colloid systems and interfaces / Kralchevsky P.A., Danov K.D., Denkov N.D. // In *Handbook of surface and colloid chemistry*. Third edition. Ed. K.S. Birdi., CRC Press, Taylor & Francis Group, LLC. 2009. Chapter 7. P. 197-377.
7. Тарасов В.В. Очистка воды от микрокапель жидких пищевых масел в аппаратах с волоконистой насадкой / В.В. Тарасов, А.Ю. Олейник, Н.Ф. Коваленко. // *Химическая технология*. 2008. Т. 9. №1. С. 45-48.
8. Тарасов В.В. Очистка воды от микрокапель технических масел / В.В. Тарасов, Н.И. Щедрова // *Химическая технология*. 2008. Т. 9. №2. С. 84-87.
9. Wakabayashi K. Rapid size classification of ultra fine particles using surface characteristics / K. Wakabayashi, S. Sekita, H. Hayashi, H. Sasaki // *KONA*, 2005. №23. P. 173-179.
10. Watson S. Studies on the preparation magnetic photocatalysts. / S. Watson, J. Scott, D. Beydoun, R. Amal // *Journal of Nanoparticle Research*. 2005. №7. P. 691-705.
11. Hogg R. Mutual coagulation of colloidal dispersions / R. Hogg, T.W. Healy and D.W. Fuerstenau. // *Trans. Faraday Soc.* 1966. V. 62. P. 1638.
12. Райст П. Аэрозоли. Введение в теорию. М.: Мир, 1987. 378 с.
13. Jose-Luiz Luna-Xavier. Synthesis and characterization of silica/poly (methyl methacrylate) nanocomposite latex particles through emulsion polymerization using a cationic azo initiator / Jose-Luiz Luna-Xavier, Alan Guyot, and Elodie Bourgeat-Lami. // *Journal of Colloid and Interface Sci.* 2002. V. 250, P. 82-92.
14. Wuyou Fu. Preparation and characteristics of core-shell structure nickel/silica nanoparticles / Wuyou Fu, Haibin Yang, Lianxia Chang, Minghui Li, Hari Bala, Qingjiang Yu, Guangtian Zou. // *Colloid and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*. 2005. V. 262. P. 71-75.
15. Lansalot M. Elaboration of fluorescent and highly magnetic submicron polymer particles via a stepwise heterocoagulation process / M. Lansalot, S. Sabor, A. Floissari, C. Pichot // *Colloid Polym. Sci.* 2005. V. 283. P. 1267-1277.
16. Voorn D.J. Plate-sphere hybrid dispersion: Heterocoagulation kinetics and DLVO evaluation / D.J. Voorn, W. Ming, J. Laven, J. Meuldijk, G. de With, A.M. van Herk. // *Colloid and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*. 2007. V. 294. P. 236-246.
17. Marini Vichele. Functionally modified core-shell silica nanoparticles by one-pot synthesis / Vichele Marini, Behzad Pourabbas, Francesco Pilati, Paola Fabbri. // *Colloid and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*. 2008. V. 317. P. 473-481.
18. Nangeng Wen. Synthesis of PVAc/SiO₂ latices stabilized by silica nanoparticles / Nangeng Wen, Qinqiong Tang, Min Cheng, Limin Wu. // *Journal of Colloid and Interface Sci.* 2008. V. 320. P. 152-158.
19. Adamczyk Z. Deposition of colloid particles at heterogeneous and patterned surfaces / Z. Adamczyk, M. Nattich, J. Barbasz // *Advances in Colloid and Interface Science*. 2009. V. 147-148. P. 2-17.
20. Adamczyk Z. Irreversible adsorption of latex particles on fibrinogen covered mica / Z. Adamczyk, M. Nattich, M. Wasilewska // *Adsorption*. 2010. V. 16. P. 259-269.
21. Коваленко Н.Ф. Особенности кинетики очистки воды от микрокапель дизельного топлива методом гетероадагуляции на углеродной ткани / Н.Ф. Коваленко, В.В. Тарасов // *Вода: химия и экология*. 2012. №3. С. 33-41.
22. Образование асфальто-парафиновых отложений на трубах нефтепроводов Электронный ресурс: <http://volg-anticorr.ru/products/reagents-removers-asfaltosmolistykh-and-paraffin-deposits/> &lr=213&nojs=1.
23. Meng Nan Chong. Synthesis and characterization of novel titanium impregnated kaolinite nano-photocatalyst. / Meng Nan Chong, Vipasiri Vimonses, Shaomin Lei, Bo Jin, Chris Chow and Chris Saint. // *Microporous and Mesoporous Materials*. 2009. V. 117 (1-2). P. 233-242
24. Тарасов В.В. Кинетика гетероадагуляции микрочастиц суспензии намывного глинистого грунта при осветлении морской воды / В.В. Тарасов, Д.А. Ребане, С.К. Николаева, Е.Н. Огородникова. // *Вода: химия и экология*. 2013. №1. С. 50-57.
25. Thomas W.J. The design of catalytic reactors. Chapter 2. In: J.M. Coulson, J.F. Richardson. *Chemical Engineering*. 1971. V. 3. P. 87-164.
26. Тарасов В.В. Модель гетерогенной гидродинамической коагуляции микрокапель / В.В. Тарасов, Н.Ф. Коваленко, Н.Е. Кручинина, С.А. Шилин // *Ж. прикл. химии*. 2006. Т. 79. Вып. 8. С. 1300-1304.

27. Замятнин А.А. Протеомика // Биология. 2005. №14. С. 2–11.
28. Пчелин В.А. Гидрофобные взаимодействия в дисперсных системах. М.: Знание, 1976. С. 135.
29. Яминский В.В. Коагуляционные контакты в дисперсных системах / В.В. Яминский, В.А. Пчелин, Е.А. Амелина, Е.Д. Щукин. М.: Химия, 1982. 185 с.
30. Лунина М.А. Гетероадагуляция частиц высокодисперсных металлов на поверхности полимерных волокон / М.А. Лунина, М.Г. Иванова, А.А. Хачатурян // Коллоидный журнал. 1995. Т. 57. №6. С. 825-828.
31. Лунина М.А. Критерии гетероадагуляционной активности частиц высокодисперсных металлов в различных системах / М.А. Лунина, А.А. Хачатурян // Коллоидный журнал. 1997. Т. 59. №3. С. 407-408.
32. Jachowicz J. Heterocoagulation of silicon emulsions on keratin fibers / J. Jachowicz, M.D. Berthiaume // Journal of Colloid and Interface Sci. 1989. V. 133, Is. 1. P. 118–134.
33. Tamai H. Deposition polymethyl methacrylate latex on fibers / H. Tamai, T. Nakozaki and T. Suzawa // J. Colloid and Polymer Science, 1980, V. 258, P. 870-876.
34. Tamai H. Latex deposition on fibers: effect of electrolytes on rate and interaction energy / H. Tamai, T. Suzawa // Journal of Colloid and Interface Sci. 1982. V. 88. №2. P. 372-377.
35. Tamai H. Latex deposition on fiber / H. Tamai, Y.Nagai, T. Suzawa // Journal of Colloid and Interface Sci. 1983. V. 91. №2. P. 464.
36. CYTEC. Case study. metal extraction. crud: how it forms and techniques controlling it. Cyntec Industries Inc. 2006. P. 1-4.
37. Голубина Е.Н. Накопление редкоземельных элементов в динамическом межфазном слое экстракционной системы при колебательном воздействии. / Е.Н. Голубина, Н.Ф. Кизим // Химическая технология. 2010. Т. 11. №7. С. 424–430.
38. Кизим Н.Ф. Накапливание некоторых редкоземельных элементов в динамическом межфазном слое экстракционной системы. / Н.Ф. Кизим, Е.Н. Голубина // Химическая технология. 2009. Т. 10. №5. С. 296-301.
39. Кизим Н.Ф. О причинах взаимоуноса фаз при жидкостной экстракции. / Н.Ф. Кизим, Т.В. Пингачева. // Химическая технология. 2005. №12. С. 23-25.
40. Колупаев Д.Н. Изучение состава межфазных образований и осадков, образующихся на операции восстановительного разделения урана и плутония в процессе экстракционной переработки ОЯТ на заводе РТ-1 / Д.Н. Колупаев, А.Н. Машкин, А.Б. Мелентьев, И.Г. Тананаев // Вопросы радиационной безопасности. 2010. №1. С. 9-16.
41. Мелентьев А.Б. Свойства и условия образования технеций- и палладий-содержащих осадков в процессах переработки ОЯТ применительно к экстракционному аппарату восстановительного разделения урана и плутония / А.Б. Мелентьев, А.Н. Машкин, В.А. Мишарин, М.А. Бирюкова, А.В. Ананьев, В.П. Шилов, К.Э. Герман, И.Г. Тананаев // Вопросы радиационной безопасности. 2011. №1. С. 51-66.
42. Колупаев Д.Н. Исследование причин нестабильной работы операции восстановительной реэкстракции плутония, связанных с образованием осадков и межфазных образований при переработке ОЯТ на заводе РТ-1 / Д.Н. Колупаев, А.Н. Машкин, А.Б. Мелентьев, В.А. Мишарин // Тез. докл. 6-й Российской конференции по радиохимии: «Радиохимия-2009». Озерск: РИЦ ВРБ ФГУП «ПО «Маяк». 2009. С. 219
43. Короткевич В.М. Экстракционная переработка концентрированных растворов уранилнитрата с высоким содержанием примесей. ФГУП «Сибирский химический комбинат», г. Северск. / В.М. Короткевич, В.В. Лазарчук, Т.Г. Шикерун, В.И. Шагин, Н.А. Михайлова, Ф.А. Дорда // Известия Томского политехнического университета. 2007. Т. 311. №3. С. 25-29.
44. Шавкунова, М.Ю. Состав третьей фазы при экстракции нитрата циркония растворами ТБФ в алифатических разбавителях / М.Ю. Шавкунова, О.А. Синегрибова // Химическая технология. 2011. №9. С. 551-556.
45. Yagodin G.A. Condensed interfacial films in metal extraction systems. / G.A. Yagodin, V.V. Tarasov, S.Yu. Ivakhno // Hydrometallurgy. 1982. V. 8. P. 293-305.
46. Тарасов В.В. Применение метода гидродинамической гетероадагуляции для очистки воды от микрокапель и для исследования кинетики их взаимодействия с твердыми поверхностями // Теор. осн. хим. технол. 2010, Т. 44. №5. С. 483-497.
47. Тарасов В.В. Модель гетерогенной гидродинамической коагуляции в присутствии второго растворителя. / В.В. Тарасов, С.А. Шилин // Теор. осн. хим. технологии. 2007. Т. 41. №2. С. 191.
48. Тарасов В.В. Укрупнение микрокапель «масла» при обтекании эмульсиями твердых поверхностей // Докл. АН. 2008. Т. 421. №5. С. 649.
49. Тарасов В.В. Очистка воды от микрокапель компрессионного масла с помощью углеродной ткани / В.В. Тарасов, Н.Ф. Коваленко, Чжан ДунСян, Е.Г. Сорокин // Журн. прикл. химии. 2008. Т. 81. Вып. 12. С. 2011-2015.
50. Тарасов В.В. Очистка воды от взвешенных в ней микроскопических капель / В.В. Тарасов, Н.Е. Кручинина, Н.И. Щедрова, С.Д. Дзамашвили // Теор. осн. химич. технологии. 2006. Т. 40. №5. С. 551-555.
51. Тарасов В.В. Влияние совместного измельчения и гетероадагуляции на количество капель масла «ХА-30» в воде // Вода: химия и экология. 2009. №1. С. 14-23.
52. Тарасов В.В. Гетероадагуляция для очистки воды от микрокапель три-н-бутилфосфата / В.В. Тарасов, Н.Ф. Коваленко, М.В. Ястребова // Химическая технология. 2009. Т. 10. №5. С. 315-318.
53. Позвонкова В.М.. Влияние соотношения плотностей фаз на очистку воды от микрокапель хлорбензола методом гетероадагуляции / В.М. Позвонкова, В.В. Тарасов, Н.А. Иванцова, Н.Ф. Коваленко // Химическая технология. 2011. №12. С. 760-765.
54. Сумм В.Д. Физико-химические основы смачивания и растекания. / В.Д. Сумм, Ю.В. Горюнов. М.: Химия, 1976. 231 с.
55. Федорев А.А. Способ контроля запыленности воздуха / Письма в ЖЭТФ. 2003. Т. 79. №8. С. 457–459.

56. Пат. 2350929 РФ / А.А. Федорец, Э.Э. Колмаков, П.Ю. Бакин. Способ контроля запыленности воздуха. Заявлено 06.07.2006. Опубликовано 27.03.2009. Бюл. №9. Приоритет 06.07.2006.
57. Пат. 2271519 РФ / А.А. Федорец. Способ сверхточного дозирования жидкостей. Заявлено 27.07.2004. Опубликовано 10.03.2006. Бюл. №7. Приоритет 27.07.2004.
58. Tarasov V. Dynamic interphase layers in liquid-liquid and liquid-gas systems // Russian journal of Physical Chemistry. 2000. V. 74. Suppl. 1. P. 118-S127.
59. Тарасов В.В. Эффекты динамических межфазных слоёв систем жидкость-жидкость / В.В. Тарасов, Н.Ф. Кизим, Чжан ДунСян // Вода: химия и экология. 2010. №12. С. 45-53.
60. Вейцман Э.В. Квазитонная теория межфазной области раздела и её приложения. М.: Энегатоиздат, 1999. 143 с.
61. Golikova E.V. Investigation into heterocoagulation of two-component disperse systems containing nanosized and submicron particles with different degrees hydrophilicity / E.V. Golikova, Yu.M. Chernoberezhskii // Glass physics and chemistry. 2005. V.31. №. 3. P. 280-290.
62. Duda L.V. Ultramicroscopic studies of stabilization of mixed FeOOH-ZrO₂ dispersions by heteroadagulation / L.V. Duda, E.V. Golikova, Yu.M. Chernoberezhskii, A.I. Yanklovich // Colloid Journal. 1997/ V. 59/ №4/ P. 436-441.
63. Тарасов В.В. Осветление воды, замутнённой микрочастицами каолина, методом гетероадагуляции / В.В. Тарасов, Н.А. Иванцова, Н.Ф. Коваленко // Вода: химия и экология. 2012. №11. С. 27-34.
64. Тарасов В.В. Гетероадагуляция микрочастиц оксида цинка и чёрной сажи — способ очистки от них воды / В.В. Тарасов, Н.А. Иванцова, Н.Ф. Коваленко // Химическая технология. 2013. Т. 14. №2. С. 120-127.

V.V. Tarasov, N.F. Kizim

HETEROADAGULATION OF SOLID MICROPARTICLES IS METHOD OF WATER TREATMENT FROM SOLID MICROPARTICLES AND STUDY OF "PARTICLE-COLLECTOR" CONTACT FORMATION

Heteroadagulation of solid microparticles of equivalent diameter ($d_{eq} = 0.5 \cdot 5 \mu\text{m}$) has been studied to compare their behavior during the adagulation process. As a rule diffusion layers are formed around solid particles and cause three kinetic regions. The phenomenon did not typical for liquid droplets under experimental conditions and for them oscillation and stepwise curves are characteristic. For heterocoagulation of solid microparticles parabolic functions $\Delta = f(t)$ are observed and it is explained by autocatalytic process onto polyester-fabric containing Ag atoms. Optimal fabrics capable to collect microparticles by interfacial process are revealed. These fabrics recommended for covering shelves of thin layer settlers.

Key words: autocatalysis, heteroadagulation, heterocoagulation, latency, oscillation, water treatment