

УДК 661.183.22

*Л.Ю. Репейкова, И.Е. Стась***Исследование влияния электромагнитного поля на оптические свойства и устойчивость золя гидроксида алюминия***L.Yu. Repeykova, I.E. Stas***Research of the Influence of Electromagnetic Field on the Optical Properties and Stability of Aluminum Hydroxide Sol**

Показано влияние высокочастотного электромагнитного поля на оптические свойства золя гидроксида алюминия, а также на его устойчивость. В результате электромагнитного воздействия увеличивается рассеяние света, изменяется рН, что свидетельствует об изменении размера коллоидных частиц и строения ДЭС на границе раздела фаз. Электромагнитное поле заметно снижает скорость коагуляции золя, а также вызывает пептизацию осадков $\text{Al}(\text{OH})_3$.

Ключевые слова: коагуляция, электромагнитное поле, золь, оптическая плотность, длина волны, гидроксид алюминия.

Современные схемы очистки воды включают в себя сорбционные и коагуляционные технологии. В качестве коагулянтов используются минеральные соли с гидролизующимися катионами, например $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ и FeCl_3 , которые образуют в щелочной среде соответствующие гидроксиды, обладающие высокими адсорбционными свойствами и способствующие созданию структуры несжимаемых осадков [1]. Утилизация осадков является важной проблемой в подготовке питьевой воды. Для растворения гидроксида алюминия применяют процесс пептизации, протекающий с использованием химических реагентов и нагревания [2, с. 32–36]. В настоящее время актуальна разработка безреагентных методов пептизации. Также значительное внимание уделяется интенсификации процесса коагулирования, механизм которого можно изменить, ускорив формирование и осаждение коагулированной смеси, например, применив ультразвук, механическое воздействие на систему (перемешивание, вибрация), электрохимическую коагуляцию, использование импульсных электрических разрядов [3, с. 105–107].

В течение ряда лет на кафедре физколлоидной химии АлтГУ изучают воздействие электромагнитного поля высокой частоты на воду, водные растворы и гидрозоли [4; 5, с. 48–50; 6, с. 33]. Обнаружено существенное изменение физико-химических свойств

Influence of a high-frequency electromagnetic field on optical properties of aluminum hydroxide sol, and also on its stability is shown. As a result of electromagnetic influence light dispersion increases, pH changes what indicates a change in a size of colloidal particles and in a structure of EDL at the interface. The electromagnetic field significantly reduces the rate of sol's coagulation, and also causes peptization of $\text{Al}(\text{OH})_3$ dregs.

Key words: coagulation, electromagnetic field, sol, optical density, length of a wave, aluminum hydroxide.

указанных систем в диапазоне частот 30–200 МГц. Последующие исследования привели к установлению эффекта изменения рН и электропроводности дистиллированной воды и при более высоких частотах поля – до 270 МГц [7, с. 211–217]. Объектом дальнейших изысканий явились золи гидроксидов металлов, поскольку строение и величина заряда коллоидных частиц, определяющих их устойчивость, существенно зависит от кислотности среды.

Цель данной работы – сравнение устойчивости облученных ($f = 180\text{--}270$ МГц) и необлученных золь $\text{Al}(\text{OH})_3$ на основе измерения рН и оптических характеристик, а также турбидиметрическое определение среднего размера коллоидных частиц. Оценку влияния электромагнитного поля на золи проводили по изменению их спектральных характеристик в УФ и видимой части спектра, а также рН. Нестабильные золи $\text{Al}(\text{OH})_3$ с отрицательным зарядом частиц готовили по методике [8, с. 192] путем гидролиза хлорида алюминия в присутствии избытка карбоната аммония (рН = 9,3–9,4). Выбор неустойчивых золь обусловлен тем, что в подобных системах удобнее наблюдать изменение скорости процессов коагуляции или пептизации и оценивать эффективность электромагнитного воздействия. Получить золи с хорошо воспроизводимыми свойствами практически невозможно даже при строгом соблюдении методических указаний, что от-

мечается и в литературе [9; 10]. Поэтому для каждого эксперимента готовили новый золь, который делили на две порции. Одну порцию оставляли в качестве контрольной, а другую подвергали облучению. Было установлено, что золи гидроксида алюминия самопроизвольно разрушаются в течение 30–60 мин, причем со временем изменяются их оптическая плотность и pH, а затем наблюдается выпадение аморфного осадка, который позже переходит в кристаллический.

Золи облучали ВЧ-генератором с рабочим диапазоном частот 180–270 МГц и регулируемым напряжением от 1 до 12 В. Образец золя облучали в ячейке емкостного типа объемом 20 мл. Для регистрации светопропускания и оптической плотности золей использовали фотоэлектроколориметр КФК-2, кюветы из оптического стекла ($l=50$ мм). УФ-спектры

регистрировали на спектрофотометре «Specord uvvis» в диапазоне длин волн $(50-13) \cdot 10^{-3}$ см⁻¹ в кварцевых кюветах ($l=10$ мм, $V=5$ мл). Для измерения pH использовали универсальный иономер ЭВ-74, стеклянный электрод марки ЭСЛ-63-07 и хлорсеребряный электрод в качестве электрода сравнения.

На рисунке 1 представлены спектры образцов необлученного и облученного ($f=180$ МГц, $U=11$ В, $\tau_{обл.}=1$ ч) золей гидроксида алюминия. На спектрах в диапазоне длин волн $(46-14) \cdot 10^{-3}$ см⁻¹ отсутствуют максимумы, что ранее также наблюдалось для золей гидроксида железа [4]. Однако имеет место сильное различие (до 29%) в светопропускании облученного и необлученного золей, в большей степени выраженное в УФ-части спектра. В видимой части спектра различие не превышает 13%.

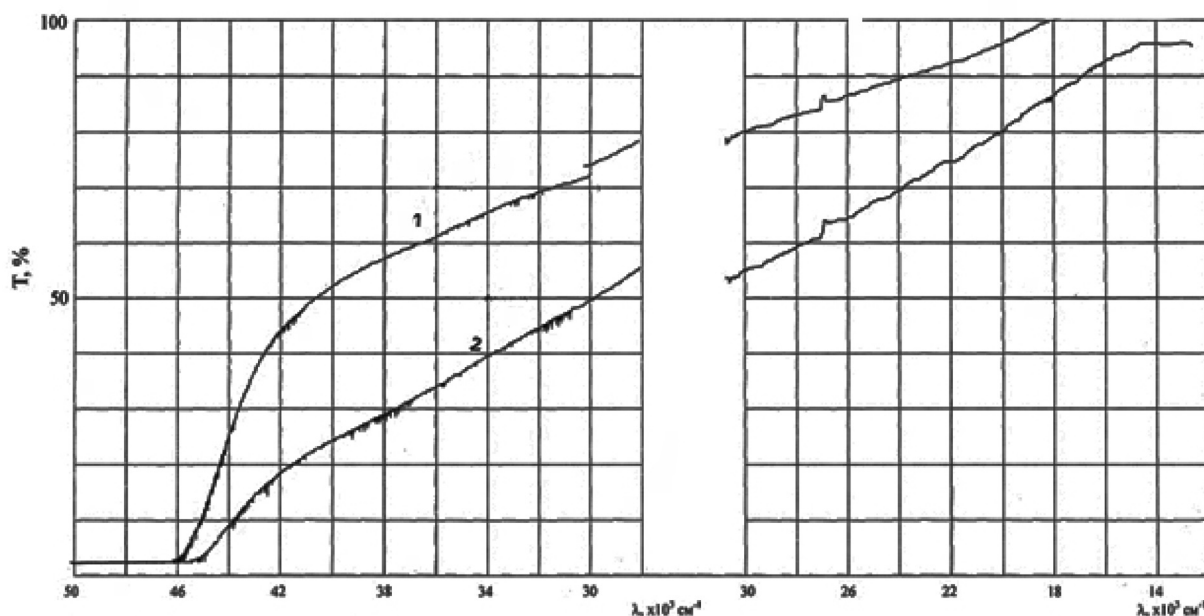


Рис. 1. Зависимость коэффициента светопропускания T от длины волны λ для необлученного (1) и облученного (2) золя гидрооксида алюминия

Поскольку ранее было показано, что эффективность ВЧ-воздействия зависит от частоты электромагнитного поля и времени экспозиции [11, с. 305–309], следовало выяснить зависимость свойств золя $Al(OH)_3$ от этих параметров. Проведенные исследования показали, что максимальное изменение светопропускания золей наблюдалось в результате облучения полем частотой 180 и 230 МГц. Свойства воды также в наибольшей степени изменялись в результате воздействия поля указанных частот [7, с. 211–217].

Так как были выбраны нестабильные золи, то представляло интерес изучить кинетические закономерности спектральных характеристик необлученного и облученного золей (при воздействии поля частотой 180 и 230 МГц). В качестве отклика на

процессы агрегации-деагрегации коллоидных частиц использовали оптическую плотность золей D , которую измеряли при различных длинах волн λ (590, 670, 750 нм) через каждые 10 мин после приготовления золей. Результаты представлены на рисунке 2 при двух длинах волн. Максимальные изменения D наблюдались при $\lambda = 590$ нм для золей, облученных полем обеих частот. Для необлученного золя измеряемая величина незначительно изменялась на протяжении 60 мин после приготовления, а в последующие 60 мин оставалась практически постоянной. При облучении золя оптическая плотность резко возрастала от 0,66 до 1,2 в первые 10 мин. Дальнейшее облучение не вызывало каких-либо изменений. По окончании эксперимента наблюдалось выпадение осадков $Al(OH)_3$, однако в облученном золе этот процесс происходил

значительно медленнее. Повторное облучение астабилизированного золя $Al(OH)_3$ приводило к пептизации осадка. Через сутки в двукратно облученном золе снова образовывался осадок, который при следующем облучении пептизировался. Эффект наблюдался при воздействии поля всего исследуемого диапазона частот. На рисунке 3 представлены результаты по-

вторных облучений золя полями частотами 180 и 230 МГц (четыре раза по 30 мин с интервалом в одни сутки). Оптическая плотность повторно облученных зольей при увеличении числа облучений возрастала. Для зольей, облученных полем частотой 180 МГц, увеличение оптической плотности составило 61%, а частотой 230 МГц – 50%.

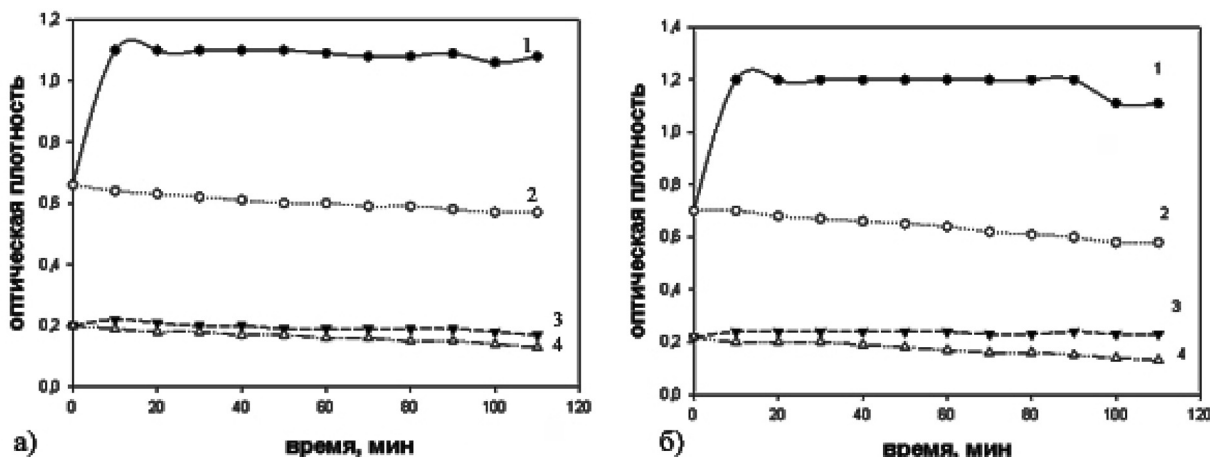


Рис. 2. Кинетическая зависимость оптической плотности D при двух длинах волн λ от времени τ для: а) необлученного золя и золя, облученного полем частотой $f = 180$ МГц; б) необлученного золя и золя, облученного полем частотой $f = 230$ МГц. 1 – облученный золь ($\lambda = 590$ нм), 2 – необлученный золь ($\lambda = 590$ нм), 3 – облученный золь ($\lambda = 750$ нм), 4 – необлученный золь ($\lambda = 750$ нм)

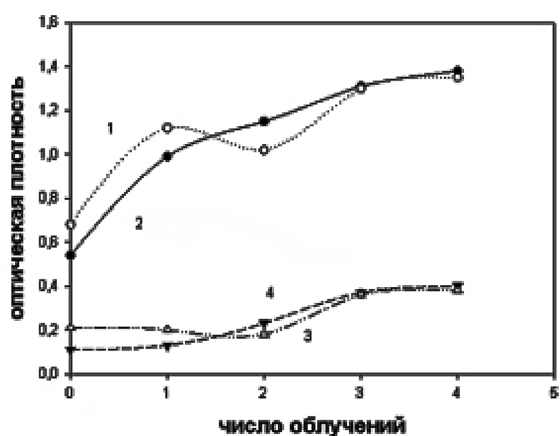


Рис. 3. Зависимость оптической плотности D от кратности облучений полем двух частот f : 1 – золь облучен полем частотой $f = 230$ МГц ($\lambda = 590$ нм); 2 – золь облучен полем частотой $f = 180$ МГц ($\lambda = 590$ нм); 3 – золь облучен полем частотой $f = 230$ МГц ($\lambda = 750$ нм); 4 – золь облучен полем частотой $f = 180$ МГц ($\lambda = 750$ нм)

Согласно уравнению Рэлея [10, с. 297] изменение интенсивности рассеянного света облученного и необлученного зольей при равных значениях объемной концентрации может быть следствием изменения размера частиц. Снижение светопропускания (увеличение оптической плотности) облученных зольей свидетельствует об увеличении интенсивности рассеянного ими света, следовательно, размер частиц золя $Al(OH)_3$ в результате воздействия электромагнитного поля растет. Уравнение Рэлея справедливо для сфери-

ческих частиц, размер которых составляет не более $0,1\lambda$, т.е. $r \leq 40-70$ нм. Для частиц большего размера r изменяется обратно пропорционально не четвертой, а меньшей степени длины волны. При этом помимо увеличения интенсивности рассеяния в направлении падающего света и уменьшения ее в обратном направлении проявляются отклонения от закона Рэлея, которые обусловлены иной зависимостью рассеяния света от λ . Они могут быть использованы для оценки размеров частиц [9; 10]. Геллер установил зависимость общего вида между оптической плотностью D_λ и длиной волны λ для неокрашенных зольей: $D_\lambda = K \lambda^\alpha$ (где α – коэффициент, величина которого меняется от 1 до 4 в соответствии с диаметром частиц). Для определения размера частиц неокрашенных зольей необходимо найти α , а через нее рассчитать размер частиц. Показатель α определяли по методу Теорелла [12, с. 63] по двум значениям D_λ для двух длин волн (590 и 750 нм), пользуясь соотношением: $D_{\lambda 1} / D_{\lambda 2} = (\lambda 1 / \lambda 2)^\alpha$. По величине α находили радиус частиц с помощью градуировочной кривой Геллера [12, с. 63]. В таблице 1 приведены результаты расчета величины α в зависимости от времени после приготовления золя. Как видно, показатели степени больше четырех, т.е. полученные золи гидроксида алюминия не подчиняются закону Рэлея, что может быть следствием анизодиаметрической формы частиц. Тем не менее значения α для облученных и необлученных зольей заметно отличаются друг от друга. Они изменяются со временем, причем для облученных зольей в большей

степени, что свидетельствует об изменении размера или формы частиц золя. Снижение α для облученных и необлученных зольей через несколько дней обусловлено созреванием осадка, выпавшего в результате разрушения золя, укрупнением частиц. Найденные значения α дали возможность в некоторых случаях определить средний размер частиц осадка $Al(OH)_3$, который варьировался в различных экспериментах в пределах 38÷60 нм (табл. 2). Для облученных дисперсий величина α оказалась больше четырех, что не позволило установить размер частиц, находящихся в осадке. Тем не менее полученные результаты свидетельствуют о существенных изменениях, происходящих в золях $Al(OH)_3$ в результате электромагнитного воздействия.

В результате облучения изменялся также pH зольей. Воздействие поля частотой 190, 200 и 220 МГц приводило к заметному снижению pH, а частотой 180 и 230 МГц – к его увеличению (табл. 3). Чтобы исключить возможность изменения pH системы за счет изменения степени гидролиза $(NH_4)_2CO_3$, используемого для приготовления золя $Al(OH)_3$, были проведены измерения pH раствора $(NH_4)_2CO_3$ после его облучения полем различной частоты в течение 30 мин. Заметного изменения pH обнаружено не было. Так как ионы OH^- являются потенциалопределяющими, то можно сделать вывод, что наблюдаемые изменения кислотности среды обусловлены изменением структуры ДЭС на поверхности коллоидных частиц и их заряда, что и приводит к изменению устойчивости золя.

Таблица 1

Значения α для свежеприготовленных необлученного золя и золя, облученного при двух частотах f

τ , мин	Показатель степени длины волны α											
	0	10	20	30	40	50	60	70	80	90	120	150
$f=0$	4.97	5.04	5.10	5.20	5.30	5.28	5.38	5.42	5.70	5.70	5.90	6.00
$f=180$ МГц	4.97	6.70	6.90	7.10	7.10	7.15	7.30	7.26	7.26	7.30	7.40	7.58
$f=0$	4.80	5.20	5.10	5.14	5.20	5.30	5.40	5.60	5.60	5.75	5.79	6.07
$f=230$ МГц	4.80	6.70	6.70	6.60	6.71	6.71	6.71	6.87	6.80	6.74	6.60	6.60

Таблица 2

Значения α для необлученного золя и золя, облученного при различных частотах f (время после приготовления зольей 20 суток)

	Необлученный золь	Золь, облученный полем частотой f , МГц								
		180			190	200	230		240	
α	от 2,9 до 3,7	4.7	4.6	3.5	5.0	4.8	5.5	5.3	5.0	3.4
r , нм	от 60 до 38	-	-	40	-	-	-	-	-	45

Таблица 3

Значения pH для необлученного золя и золя, облученного при различных частотах

	Частота поля f , МГц									
	180		190		200		220		230	
pH обл. золя	9.45	9.45	9.11	9.42	9.14	9.45	9.18	9.40	9.40	9.24
pH необл. золя	9.32	9.36	9.36	9.57	9.41	9.52	9.41	9.57	9.05	9.20

Таким образом, проведенные исследования позволяют сделать вывод о том, что электромагнитное воздействие приводит к увеличению размера коллоидных частиц и изменению их заряда, однако устойчивость зольей при этом возрастает. Можно предположить, что электромагнитное поле определенным образом ориентирует анизодиаметрические частицы зольей, что влечет за собой усиление дальнего взаимодействия, т.е. наблюдаются процессы структурообразования в во-

дной среде. При этом процесс коагуляции замедляется, а выпавшие осадки легко пептизируются. Полученные результаты могут быть в дальнейшем использованы для регулирования сорбционных характеристик зольей $Al(OH)_3$ в процессах водоочистки, а также утилизации гидроксидного осадка, образующегося в процессе подготовки воды, путем его быстрой пептизации (10–30 мин) в результате электромагнитного воздействия без применения химических реагентов и нагревания.

Библиографический список

1. Боровская Л.В., Доценко С.П. Электрокоагуляционный способ очистки сточных вод. – URL : <http://econf.rae.ru/pdf/2009/12/38913e1d6a.pdf>
2. Климов Е.С., Бойко Е.В. Повышение эффективности и экологичности технологии подготовки питьевой воды путем регенерации коагулянта // Экология и промышленность России. – 2004. – №10.
3. Глупак А.Н., Дубинова Н.В. Технология очистки воды активированными коагулянтами // Коммунальное хозяйство городов. – 2002. – Вып. 45.
4. Стась И.Е., Бессонова А.П. Влияние электромагнитного поля радиочастотного диапазона на физико-химические свойства золь гидроксидов железа // Физико-химические процессы в неорганических материалах (ФХП-10) : доклады к международ. конф. (Кемерово, 10–12 окт. 2007 г.). – Кемерово, 2007.
5. Стась И.Е. Частотная дисперсия физико-химических свойств дистиллированной воды, подвергшейся электромагнитному воздействию // Изв. вузов. Химия и химическая технология. – 2010. – Т. 53, №1.
6. Стась И.Е., Бессонова А.П. Кинетические закономерности электрохимических процессов в высокочастотном электромагнитном поле // Вестник ТГУ. – 2006. – №62.
7. Репейкова Л.Ю., Стась И.Е. Изменение электропроводности и pH дистиллированной воды в результате воздействия электромагнитного поля высокой частоты // Вода – источник жизни : тез. докл. к IV международ. науч.-практ. конф. (Павлодар, сент. 2009 г.). – Павлодар, 2009.
8. Бугреева Е.В., Евстратова К.И., Купина Н.А. и др. Практикум по физической и коллоидной химии : учебное пособие для вузов. – М., 1990.
9. Воюцкий С.С. Курс коллоидной химии. – М., 1975.
10. Фролов Ю.Г. Курс коллоидной химии // Поверхностные явления и дисперсные системы. – М., 1988.
11. Бессонова А.П., Стась И.Е. Влияние высокочастотного электромагнитного поля на физико-химические свойства воды и ее спектральные характеристики // Ползуновский вестник. – 2008. – №3.
12. Методические разработки к практикуму по коллоидной химии / под ред. А.В. Перцева. – М., 1976. – Ч. 2.