

9. Химченко Ю. И., Желибо Е. П. О природе замедленной стадии в процессе осаждения высокодисперсного кобальта в двухслойной электролитической ванне.— Докл. АН УССР. Сер. Б, 1975, № 11, с. 1024—1027.
10. Варгалюк В. Ф., Лошкарев Ю. М., Иванко В. С. О мостиковом механизме ускоряющего действия анионов карбоновых кислот при электровосстановлении катионов металлов.— Электрохимия, 1975, 16, № 3, с. 275—279.
11. Химченко Ю. И., Желибо Е. П. Электроосаждение тонких порошков олова.— Порошк. металлургия, 1975, № 3, с. 25—28.
12. Исследование процесса получения высокодисперсной меди методом двухслойной электролитической ванны / М. Н. Балакина, Е. А. Серпученко, О. Д. Куриленко, Г. А. Анистратенко.— Укр. хим. журн., 1978, 44, № 6, с. 584—588.

Институт коллоидной химии и химии воды
им. А. В. Думанского АН УССР, Киев

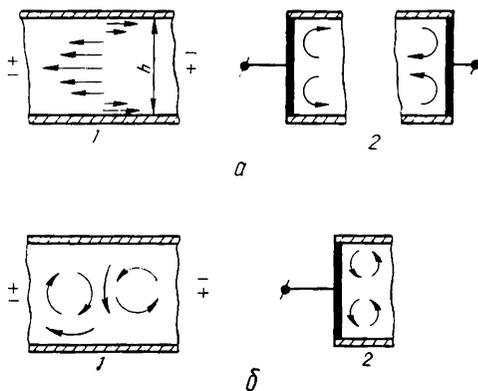
Поступила
24.11.82

УДК 541.183.5

ЭЛЕКТРОФОРЕЗ МИНЕРАЛЬНЫХ ЧАСТИЦ В ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ЖИДКОСТЯХ

Н. В. Вдовенко, В. В. Маляренко

Известно, что электрофорез, как тангенциальное движение одной фазы относительно другой, наблюдается только при наличии на границе раздела фаз свободных подвижных зарядов. Возможность электрофореза дисперсных частиц в слабополярных жидкостях не противоречит теоретическим представлениям, однако экспериментальные результаты весьма противоречивы [1]. Электрокинетические явления дисперсных минералов в слабополярных жидкостях в литературе не описаны. Дисперсные минералы вследствие нестехиометрических изоморфных замещений в их структуре обладают высокой



Направление потоков жидкости по высоте h плоской ячейки под влиянием электрического поля в растворах электролитов (а) и в неполярных жидкостях (б): 1 — средняя часть камеры; 2 — электроды.

плотностью поверхностного заряда, что должно обеспечивать стабильность их электроповерхностных свойств.

В данной работе рассмотрены некоторые особенности поведения минеральных частиц в неполярных средах в постоянном электрическом поле. Изучали дисперсные системы, содержащие монтмориллонит в натриевой форме и органомонтмориллонит. Образцы готовили согласно методикам, описанным в [2, 3]. В качестве дисперсионной среды использовали смазочные масла ПФМС и МС-20, толуол, бензол, а также трансформаторные масла. Для опытов были изготовлены плоские микроэлектрофоретические кюветы объемом 0,25—2,0 см³ с прямоугольными никелевыми электродами. Источником тока служил выпрямитель, позволяющий получать регулируемое напряжение до 5 кВ.

Одним из основных методических условий микроэлектрофореза является правильный режим работы ячейки. Электрофорез всегда сопровождается электроосмотическим движением жидкости вдоль стенок камеры ячейки (рисунок, а). В полярных жидкостях частицы минерала и поверхность камеры, как правило, имеют электрокинетический потенциал одного и того же знака и порядка. Это приводит к сложной зави-

симости наблюдаемой траектории движения частиц от геометрических параметров камеры ячейки. Для плоских ячеек при любых значениях электрокинетического потенциала должно соблюдаться соотношение [4]

$$V_E = \frac{(V_l/V_{l0})V_0 - V}{(V_l/V_{l0}) - 1},$$

где V_F — скорость электрофореза частиц, то есть скорость частиц на стационарном уровне; V_l — скорость электроосмоса на середине высоты камеры; V_{l0} — скорость электроосмоса вблизи верхней или нижней стенки камеры; V_0 , V — наблюдаемые скорости частицы вблизи стенки камеры и на середине высоты камеры, соответственно. Величина V_l/V_{l0} определяется по геометрическим параметрам плоской ячейки [4].

Как показали опыты, в неполярных средах это соотношение нарушается. Дисперсные частицы в однородном поле способны перемещаться и к положительному, и к отрицательному электродам. Кроме того, вблизи стенок камеры ячейки частицы подвержены значительно меньшему воздействию электроосмоса. Аналогичное явление наблюдали ранее для полимерных частиц в гептане [5—7]. При этом скорость электрофореза, измеренная на стационарном уровне, сильно отличается от V , рассчитанной по приведенной формуле. Нарушение электроосмотической циркуляции и особенности поведения частиц в вязких средах (масла) сохраняются также для маловязких сред (бензол, толуол, гептан) с той лишь разницей, что в последнем случае достаточны меньшие напряженности поля.

Влияние напряженности поля на поведение дисперсий изучалось путем изменения величины подаваемого на электроды ячейки напряжения или изменением расстояния между электродами. Установлено, что в маслах миграцию частиц можно наблюдать лишь при градиентах поля 2—3 кВ/см, в то время как в водных растворах для электрофореза достаточны поля с градиентом 4—8 В/см. Опыты показали, что тщательная предварительная гидрофобизация камеры ячейки путем высушивания, а также обезвоживание дисперсионной среды приводят к полному исчезновению электроосмоса около стенок камеры, заполненной неполярной жидкостью. Наибольший эффект достигается в ячейках, изготовленных из кварцевого стекла и плексиглаза. Кварцевое стекло в отличие от других стекол имеет наименьшее количество силанольных групп [8], ответственных за гидрофильность поверхности и, следовательно, за образование двойного электрического слоя на границе раздела фаз. Увлажнение стенок камеры создает условия для регулярного электроосмотического потока дисперсионной среды вблизи стенок [9]. Количество воды на поверхности стекла должно быть достаточным для образования не только протонной проводимости (то есть, переноса протонов по цепочке водородных связей между поверхностью и молекулами воды), но и ионной, как условия электрофореза.

В приэлектродных зонах и средней части ячейки профиль электроосмотических потоков в случае неполярной дисперсионной среды значительно отличается от водной среды (рисунок, б). В водных растворах приэлектродные зоны простираются на 3—5 мм и незначительно влияют на режим достаточно длинной части рабочей камеры ячейки. В неполярных средах протяженность приэлектродных зон оказывается значительно больше. При 3,6 кВ/см в масле МС-20 вблизи электродов наблюдается интенсивное вращательное движение жидкости. На расстоянии 0,5—1 см от электродов циркуляция жидкости замедлена, но частицы, захватываемые потоками жидкости, движутся хаотически.

Если расстояние между электродами при сохранении напряженности поля уменьшать, получается ячейка с интенсивным движением частиц и жидкости, так как исчезает средняя, малоподвижная зона. Характерно, что изменение ориентации несферических частиц относительно электрода в этом случае не приводит к изменению скорости частиц, как это ожидается для линейного по полю электрофореза [9]. Электро-

форез в углеводородах в ячейках такого типа изучали в работах [10, 11]. Несмотря на то, что при малом межэлектродном расстоянии уменьшаются неоднородности поля, движение частиц в таких ячейках нельзя считать обычным линейным электрофорезом из-за существенного влияния приэлектродных процессов. Опыты показали, что при расстояниях между электродами менее 1 см частицы минерала в масле движутся неравномерно. Приближаясь к электроду, независимо от его знака, частица ускоряет свое движение, затем после соприкосновения с электродом быстро удаляется от него на значительное расстояние. Это явление «отскакивания» частиц также осложняет режим линейного электрофореза в ячейке с малым межэлектродным расстоянием. По-видимому, при малой разности диэлектрических проницаемостей среды и частицы в сильных полях проявляется диэлектрическая поляризация [12].

Еще одной особенностью поведения диэлектрической дисперсной системы является хаотическое вращательное движение дисперсионной среды. Причиной движения дисперсионной среды также является поляризация диэлектрика. Кроме обычной ориентационной поляризации диэлектрический материал при напряженностях поля более 1 кВ/см подвергается объемной поляризации [13], вызывающей появление градиента диэлектрической проницаемости в диэлектрике вдоль силовых линий поля [14]. Вследствие этого возникает пондеромоторная сила, приводящая жидкость в движение [15]. Как показали опыты, хаотическое вращательное движение частиц вместе с дисперсионной средой настолько интенсивно, что делает практически невозможным изучение электрофореза. Движение дисперсионной среды под влиянием пондеромоторных сил создает принципиальные трудности, препятствующие количественно исследовать явления диполь- и диэлектрофореза на одиночных частицах.

Чрезвычайно малый электрокинетический заряд также осложняет электрофорез в неполярных жидкостях. Образование свободных подвижных зарядов в области раздела фаз происходит благодаря ионной диссоциации веществ при их взаимодействии с дисперсионной средой. Низкополярные жидкости, согласно правилу ионной диссоциации Каблукова — Нернста — Томсона [16], создают наихудшие в этом отношении условия — ионная диссоциация практически отсутствует. В случае немодифицированного минерала отсутствие взаимодействия обменных катионов с дисперсионной средой приводит к расположению их на поверхности минерала, подобно тому, как и в сухом образце при соприкосновении с воздухом. Слабое взаимодействие поверхностно-активных катионов с неполярным растворителем исключает диссоциацию катионов по ионному механизму, что необходимо для образования диффузного слоя. Поэтому, несмотря на высокие расчетные значения обратного дебаевского радиуса [17], слабополярные системы можно лишь условно относить к объектам, обладающим электрокинетическими свойствами.

Таким образом, сделав попытку изучить электрофорез минеральных частиц в неполярных средах, мы установили ряд осложняющих факторов, главными из которых являются усиление приэлектродных и неучитываемых гидродинамических явлений. Изменение условий эксперимента (градиента потенциала, вязкости жидкости, геометрии ячейки) не устраняет эти осложнения. Для достижения линейного электрофореза необходимо увеличить подвижный заряд двойного слоя путем улучшения условий диссоциации поверхностных групп дисперсной фазы в слабополярной дисперсионной среде.

1. Духин С. С., Дерягин Б. В. Электрофорез.— М.: Наука, 1976.— 328 с.
2. Поляков В. Е., Тарасевич Ю. И., Алексеев О. Л. Приготовление катионзамещенных форм глинистых минералов.— Укр. хим. журн., 1968, 34, № 3, с. 526—528.
3. Овчаренко Ф. Д., Маларенко В. В., Ермакова Т. С. Двойной электрический слой на палыгорските, модифицированном октадецилбензилдиметиламмонием.— Там же, 1980, 46, № 6, с. 609—613.

4. *Jackson P., Parfitt G. D.* Determination of particle mobility in microscopic electrophoresis.— *Kolloid Zeitsch.*, 1970, **239**, N 1, p. 611—612.
5. *Лавров И. С., Смирнов О. В.* Влияние однородного электрического поля на дисперсии ряда веществ.— *Журн. прикл. химии*, 1969, **42**, № 7, с. 1365—1369.
6. *Концентрирование дисперсных частиц и микроорганизмов на щели в неоднородном электрическом поле / Н. М. Семенухин, Н. И. Пономарев, Ю. С. Веселов, Н. И. Подорван.*— Там же, 1977, **50**, № 7, с. 1477—1480.
7. *Бибик Е. Е., Лавров И. С., Меркушев О. М.* Электрофоретическая подвижность и взаимодействие частиц.— *Коллоид. журн.*, 1968, **30**, № 4, с. 494—495.
8. *Стрельцин Г. С.* Поверхностные свойства кварца.— Там же, с. 592—595.
9. *Haydon D. A.* Recent Progress in surface science.— New York: Academic Press, 1964.—94 p.
10. *Kuo S., Osterlo F.* Hiphfield electrophoresis in low conductivity biquids.— *J. of colloid and Interface sci.*, 1967, **25**, N 2, p. 421—428.
11. *Pohl H. A., Schwar J. P.* Particle separations by nonuniform electric field in liquid dielectric Bath methods.— *J. Appl. Phys.*, 1959, **30**, N 1, p. 69—75.
12. *Костин Ю. А.* Ориентация аэрозольных частиц грубодисперсной фазы в сильных электрических полях.— В кн.: Сборник трудов ЛИСИ: Оздоровление сред электрическими методами. Л.: Ленингр. инженерно-строительный ин-т, 1973, с. 75—83.
13. *Теория диэлектриков / Н. П. Богородицкий, Ю. М. Волокобинский, А. А. Воробьев, Б. М. Тараев.*— М.; Л.: Энергия, 1965.—180 с.
14. *Губкин А. Н.* Физика диэлектриков.— М.: Высш. школа, 1967.— Т. 1. 280 с.
15. *Улучшение качества питьевой воды при комплексном электрическом воздействии / И. С. Лавров, В. И. Барабанов, Р. А. Окунев и др.*— В кн.: Сборник трудов ЛИСИ: Оздоровление сред электрическими методами. Л.: Ленингр. инженерно-строительный ин-т, 1973, с. 54—63.
16. *Измайлов Н. А.* Электрохимия растворов.— М.: Химия, 1966.—576 с.
17. *Alber W., Overbeek J. Th. G.* Stability of emulsion of water in oil.— *J. of colloid sci.*, 1959, **14**, N 2, p. 501—509.

Институт коллоидной химии и химии воды
им. А. В. Думанского АН УССР, Киев

Поступила
16.05.80

В 1983 г. В ИЗДАТЕЛЬСТВЕ «НАУКОВА ДУМКА» ВЫЙДЕТ КНИГА:

КИНЕТИКА И ЭЛЕКТРОДНЫЕ ПРОЦЕССЫ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ: Сб. науч. тр.
10 л. 1 р. 50 к.

Освещены проблемы кинетики и механизма электродных реакций многовалентных ионов и получения высокочистых металлов. Рассмотрены вопросы теории разряда комплексных ионов, стационарных состояний в системах фазового обмена. Изучается электрохимия родия, марганца, хрома, кадмия, меди и цинка.

Для научных и инженерно-технических работников, занимающихся вопросами электрохимии, гальваностегии и коррозии.

Предварительные заказы на издание принимает книжный магазин издательства «Наукова думка» (252001, Киев-1, ул. Кирова, 4), который высылает книги иногородним заказчикам наложенным платежом.