

УДК 544.77

## ДОСЛІДЖЕННЯ СТУПЕНЯ АГРЕГУВАННЯ ЧАСТИНОК ДІОКСИДУ ТИТАНУ В ЙОГО ВОДНИХ СУСПЕНЗІЯХ

**З. Яремко, Л. Федущинська, Р. Петришин**

*Львівський національний університет імені Івана Франка,  
вул. Дорошенка, 41, 79000 Львів, Україна  
e-mail: zyaremko@lnu.edu.ua*

Розглянуто можливості седиментаційного методу аналізу дисперсності у вивченні агрегування частинок промислових порошків у водних суспензіях. За основу моделі руйнування просторової структури порошків, яка існує на повітрі, під час приготування їхніх водних суспензій узято процес поступового виходу зі складу агрегатів периферійних частинок, які найслабше зв'язані між собою, і усталення рівноваги: агрегати частинок  $\Leftrightarrow$  первинні частинки. Обговорено питання оцінювання кількості первинних частинок у граничних агрегатах.

Для досліджуваного зразка порошку діоксиду титану знайдено, що граничні агрегати у його водних суспензіях містять близько 11 первинних частинок, зміна рН дисперсійного середовища не впливає на кількість первинних частинок у граничних агрегатах, а за наявності у суспензіях додецилсульфату натрію із концентрацією 5,7 ммоль/дм<sup>3</sup> кількість первинних частинок у граничних агрегатах зменшується до 8. Цей ефект пояснено суттєвою зміною умов змочування поверхні частинок порошку під час приготування суспензій.

*Ключові слова:* водні суспензії, міжчастинкова взаємодія, агрегування порошків, седиментаційний аналіз, діоксид титану.

Стрімке поширення нанотехнологій зумовило зростання дисперсності промислових порошків та суттєве зменшення розмірів їхніх частинок. Вирішальну роль у формуванні необхідних технологічних параметрів дисперсних систем на основі високодисперсних порошків відіграє міжчастинкова взаємодія, інтенсивність якої зростає зі зменшенням розмірів частинок. Посилення міжчастинкової взаємодії зумовлює агрегування частинок та зміну властивостей дисперсних систем. Більшість промислових порошків зазнають агрегування на повітрі, верхньою межею якого, наприклад для діоксиду титану є частинки радіусом близько 2,8 мкм [1].

Питання агрегування частинок діоксиду титану у водних суспензіях протягом останнього часу розглядали в багатьох працях. Серед них – праці, у яких досліджено процеси агрегування частинок пігментного діоксиду титану в його водних суспензіях та у розчинах електролітів, поверхнево-активних речовин і поліелектролітів [2–5]. Викликають зацікавленість дослідження агрегування наночастинок діоксиду титану в природних водах [6–9] та за наявності мікроорганізмів [10, 11] з погляду можливих ризиків для живих організмів.

Приготування суспензій діоксиду титану із промислових порошків передбачає поступове руйнування просторової структури первинних частинок, яка існувала на повітрі. Оскільки вона є неоднорідною і має ділянки з різною щільністю укладки то, очевидно, що зі складу агрегатів частинок спочатку виходитимуть периферійні частинки, які слабше зв'язані з іншими частинками агрегатів. Такий процес руйнування агрегатів частинок закінчується усталенням рівноваги: агрегати частинок  $\Leftrightarrow$  первинні частинки.

Науковий інтерес викликає кількісне оцінювання такої рівноваги, тобто визначення частки частинок, що є у складі агрегатів, і частки первинних частинок.

Ми спробували експериментально оцінити частку частинок, що містяться у складі агрегатів, і частку первинних частинок у водних суспензіях діоксиду титану за результатами кінетики їхнього осідання у гравітаційному полі [12]. Дисперсний діоксид титану широко застосовують у різноманітних галузях, зокрема для одержання лакофарбових покриттів, якість яких суттєво залежить від усталеної рівноваги між агрегатами частинок та первинними частинками.

У дослідженнях використано порошок діоксиду титану рутильної модифікації (ч. д. а). Для приготування суспензій діоксиду титану застосовано бідистильовану воду з питомою електропровідністю не більше 0,25 мСм/м. Суспензії готували, додаючи порошок діоксиду титану до води і перемішуючи протягом 2 год для усталення рівноваги. Вміст твердої фази у суспензіях змінювався у межах від 3 до 10 г/дм<sup>3</sup>.

Для визначення розмірів агрегатів частинок і ступеня їхнього агрегування експериментально досліджено кінетику осідання водних суспензій, яку оцінювали за швидкістю нагромадження осаду частинок зі стовпа суспензії певної висоти.

З'ясовано, що максимальна маса седиментаційного осаду є меншою, ніж теоретично розрахована, і залежить як від концентрації твердої фази у суспензії, так і висоти осідання. Для оцінювання повноти осідання розраховували ступінь осадження частинок – відношення експериментально знайденої маси осаду до теоретично розрахованої (рис. 1). На підставі моделі приготування суспензій через поступовий вихід периферійних частинок зі складу агрегатів прийнято, що у седиментаційному осаді містяться агрегати частинок, а у завислому стані – первинні частинки.

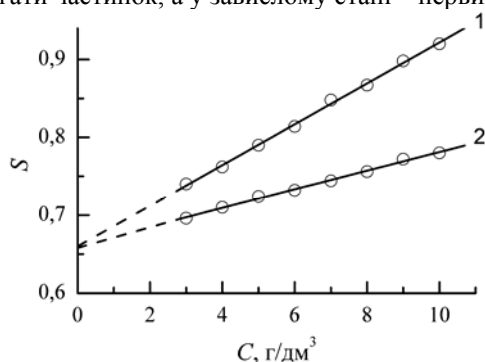


Рис. 1. Залежність ступеня осадження водних суспензій діоксиду титану від концентрації твердої фази для висоти осідання 10 (1) і 5 см (2)

Як бачимо з рис. 1, ступінь осадження суспензій зростає зі збільшенням концентрації твердої фази. Це може бути зумовлене тим, що під час приготування суспензій діоксиду титану зі збільшенням концентрації твердої фази рівновага агрегати частинок  $\Leftrightarrow$  первинні частинки зміщується у бік агрегатів частинок, розміри яких зростають, і вони осідають та підвищують ступінь осадження. Залежність ступеня осадження від висоти осідання свідчить про агрегування під час проведення седиментаційного аналізу, оскільки із зростанням висоти осідання збільшується тривалість седиментації та можливість налипання первинних частинок на агрегати частинок. Цікаво, що екстраполяція прямих до концентрації твердої фази, що дорівнює нулю, дає граничний ступінь осадження  $S_0 = 0,66$ , який не залежить від висоти осідання. Отже, можна стверджувати, що у досліджуваних суспензіях діоксиду титану з безмежно малою концентрацією твердої фази містяться граничні агрегати частинок, маса яких дорівнює близько 66 % від загальної маси частинок. Решти маси – близько 34 % – припадає на первинні частинки.

За кінетикою осідання суспензій можна оцінити розміри агрегатів, які містяться в седиментаційному осаді. Для цього використано методику кусково-гладкої апроксимації седиментаційної кривої, на основі якої розраховували середньомасовий радіус агрегатів частинок [13]. Одержані результати відображено на рис. 2.

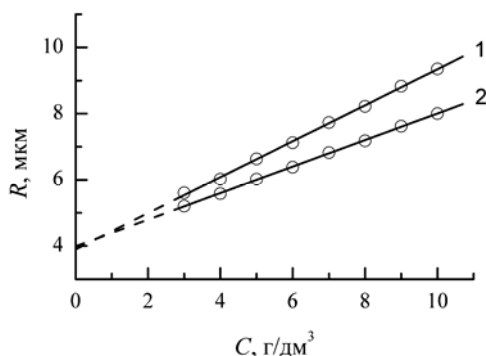


Рис. 2. Залежність середньомасового радіуса агрегатів частинок діоксиду титану від концентрації твердої фази у їхніх водних суспензіях для висоти осідання 10 (1) і 5 см (2)

Зі збільшенням концентрації твердої фази у суспензіях середній радіус агрегатів зростає, що свідчить про зміщення рівноваги агрегати частинок  $\Leftrightarrow$  первинні частинки у бік більших агрегатів частинок. Таку ж тенденцію спостерігають і в разі збільшення висоти осідання. Екстраполяція цих прямих до нульової концентрації твердої фази дає середній радіус граничних агрегатів, який дорівнює близько 4,0 мкм і не залежить від висоти осідання. Під граничними агрегатами розуміють агрегати із можливою найменшою кількістю первинних частинок.

Кількість первинних частинок в агрегатах та радіус первинних частинок можна оцінити на підставі залежностей радіуса агрегатів частинок і ступеня осадження від концентрації твердої фази в суспензіях, комбінуючи співвідношення між радіусом агрегатів частинок  $R_n$ , радіусом первинних частинок  $R_1$  і кількістю первинних частинок в агрегаті  $n$  [14]

$$R_n = R_1 n^{2/3}$$

та співвідношення між радіусом граничних агрегатів  $R_{n0}$  і радіусом первинних частинок  $R_1$ , яке описує залежністю [12]

$$\left(\frac{R_{n0}}{R_1}\right)^3 = \frac{S_0(n_2 - n_1)}{S_2 - S_1},$$

де  $S_0$  – граничний ступінь осадження суспензій;  $S_1, S_2$  – ступені осадження суспензій для двох концентрацій твердої фази в суспензіях;  $n_1, n_2$  – кількості первинних частинок у агрегатах для двох концентрацій твердої фази в суспензіях, відповідно.

За одержаними результатами знайдено, що радіус первинних частинок дорівнює 0,81 мкм, а кількість первинних частинок в агрегатах зростає від 11 первинних частинок у граничних агрегатах для суспензій з безмежно малою концентрацією твердої фази до 34–41 залежно від висоти осідання для суспензій із вмістом твердої фази 10 г/дм<sup>3</sup> (рис. 3).

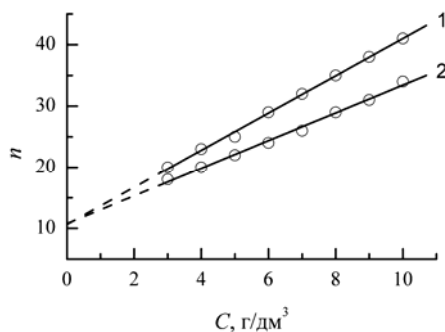


Рис. 3. Залежність кількості первинних частинок діоксиду титану від концентрації твердої фази у їхніх водних суспензіях для висоти осідання 10 (1) і 5 см (2).

Для підтвердження одержаних результатів проведено дослідження кінетики осідання суспензій діоксиду титану за інших умов, а саме: за умов, коли забезпечена висока агрегативна стійкість суспензій і агрегативні процеси під час приготування суспензій та їхньої седиментації майже не відбуваються. Агрегативну стійкість водних суспензій діоксиду титану, які відносять до іонностабілізованих систем, можна легко регулювати зміною рН середовища або додаванням поверхнево-активних речовин. Залежності середньомасового радіуса агрегатів частинок діоксиду титану від концентрації твердої фази для різних рН середовища та за наявності в суспензіях додецилсульфату натрію відображені на рис. 4.

Водні суспензії діоксиду титану з рН = 6,3 є агрегативно нестабільними, бо перебувають біля ізоелектричної точки, а відхилення від неї як у кислу (рН = 2,0), так і в лужну (рН = 9,1) ділянки зумовлює підвищення агрегативної стійкості суспензій і радіус агрегатів частинок для суспензій у лужному середовищі не залежить від концентрації твердої фази й дорівнює радіусу граничних агрегатів, а в кислому середовищі майже не залежить. Це підтверджує припущення, що у водних суспензіях (рН = 6,3) саме агрегування частинок зумовлює залежність радіуса агрегатів і ступеня осадження суспензій від концентрації твердої фази та висоти осідання.

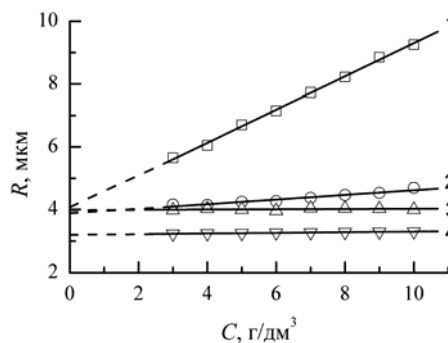


Рис. 4. Залежність середньомасового радіуса агрегатів частинок діоксиду титану від концентрації твердої фази у їхніх водних суспензіях для висоти осідання 10 см і рН середовища 6,3 (1), 2,0 (2), 9,1 (3), а також за наявності додецилсульфату натрію з концентрацією 5,7 ммоль/дм<sup>3</sup> (4).

Наявність у суспензіях додецилсульфату натрію з концентрацією 5,7 ммоль/дм<sup>3</sup> (ця концентрація поверхнево-активної речовини забезпечує високу агрегативну стійкість суспензій і вибрана на підставі попередніх досліджень) також підтверджує, що без агрегативних процесів у суспензіях під час їхнього приготування та осідання радіус агрегатів частинок не залежить від концентрації твердої фази. Проте виявлено, що радіус граничних агрегатів у таких суспензіях є дещо меншим, ніж у водних суспензіях з різним рН середовища. Виявлений ефект пов'язують із першою стадією приготування суспензій – змочуванням рідиною поверхні частинок діоксиду титану. Зміна рН водного середовища у широких межах майже не впливає на умови змочування твердої поверхні, оскільки поверхневий натяг таких розчинів змінюється незначно, проте для водних розчинів поверхнево-активних речовин він суттєво зменшується, що впливає спочатку на умови змочування поверхні частинок, а надалі й на руйнування агрегатів. Тому радіус граничних агрегатів у суспензіях за наявності додецилсульфату натрію дещо менший, ніж у водних розчинах і дорівнює близько 3,3 мкм, а кількість первинних частинок у них зменшується до 8.

Отже, одержані результати та їхній аналіз підтверджують вплив агрегативної стійкості на процеси приготування високодисперсних систем на основі порошку діоксиду титану. Оскільки усталення рівноваги агрегати частинок  $\Leftrightarrow$  первинні частинки під час приготування високодисперсних суспензій впливає на їхні технічні параметри в подальших технологічних процесах, то відомості про запропоновані кількісні показники оцінювання цієї рівноваги є важливими. Однак треба враховувати, що ці показники залежать від умов приготування високодисперсних суспензій, які можуть відрізнятися між собою, особливо в тих випадках, коли для регулювання агрегативної стійкості суспензій використовують поверхнево-активні речовини.

1. *Yaremko Z. M., Tkachenko N. H., Bellman C.* et al. Redispersion of TiO<sub>2</sub> particles in aqueous solutions // *J. Colloid Interface Sci.* 2006. Vol. 296. P. 565–571.
2. *Gustafsson J., Nordenswan E., Rosenholm J. B.* Consolidation behavior in sedimentation of TiO<sub>2</sub> suspensions in the presence of electrolytes // *J. Colloid Interface Sci.* 2003. Vol. 258. P. 235–243.
3. *Na-Young J., Jieun L., Jin K. S.* et al. Preparation of an aqueous suspension of stabilized TiO<sub>2</sub> nanoparticles in primary particle form // *J. Nanosci. Nanotechnol.* 2013. Vol.13. P. 6153–6159.
4. *Yang Y.-J., Kelkar A. V., Zhu X.* et al. Effect of sodium dodecylsulfate monomers and micelles on the stability of aqueous dispersions of titanium dioxide pigment nanoparticles against agglomeration and sedimentation // *J. Colloid Interface Sci.* 2015. Vol. 450. P. 434–445.
5. *Karakaş F., Çelik M. S.* Mechanism of TiO<sub>2</sub> stabilization by low molecular weight NaPAA in reference to water-borne paint suspensions // *Colloids Surf., A.* 2013. Vol. 434. P. 185–193.
6. *Du X., Wang X., You S.* et al. A case study of aggregation behaviors of titanium dioxide nanoparticles in the presence of dodecylbenzene sulfonate in natural water // *J. Environ. Sci.* 2015. Vol. 36. P. 84–92.
7. *Doyle J. J., Palumbo V., Huey B. D.* et al. Behavior of Titanium Dioxide Nanoparticles in Three Aqueous Media Samples: Agglomeration and Implications for Benthic Deposition // *Water, Air, Soil Poll.* 2014. Vol. 225. P. 2106–2119.
8. *Chekli L., Roy M., Tijing L. D.* et al. Agglomeration behaviour of titanium dioxide nanoparticles in river waters: A multi-method approach combining light scattering and field-flow fractionation techniques // *J. Environ. Manage.* 2015. Vol.159. P. 135–142.
9. *Bouhaik I. S., Leroy P., Ollivier P.* et al. Influence of surface conductivity on the apparent zeta potential of TiO<sub>2</sub> nanoparticles: Application to the modeling of their aggregation kinetics // *J. Colloid and Interface Sci.* 2013. Vol. 406. P. 75–85.
10. *Pagnout C., Jomini S., Dadhwal M.* et al. Role of electrostatic interactions in the toxicity of titanium dioxide nanoparticles toward *Escherichia coli* // *Colloids Surf., B.* 2012. Vol. 92. P. 315–321.
11. *Planchon M., Ferrari R., Guyot F.* et al. Interaction between *Escherichia coli* and TiO<sub>2</sub> nanoparticles in natural and artificial waters // *Colloids Surf., B.* 2013. Vol. 102. P. 158–164.
12. *Yaremko Z. M., Fedushinskaya L. B., Gurzel' N. V.* Sedimentation analysis of suspensions of finely dispersed powders // *Colloid Journal of the Russian Academy of Sciences A.* 1995. Vol. 57. N 4. P. 561–564.
13. *Яремко З. М., Солтыс М. М., Федущинская Л. Б.* и др. К расчету дисперсионного состава суспензий по данным седиментационного анализа // *Укр. хим. журн.* 1987. Т. 48. № 6. С. 589–592.
14. *Yaremko Z. M., Fedushinskaya L. B., Gurzel' N. V.* Viscous drag of liquid medium in the sedimentation of particle aggregates // *Theor. Found. Chem. Eng.* 1997. Vol. 31. N 2. P. 181–183.

## RESEARCH OF TITANIUM DIOXIDE PARTICLE AGGREGATION DEGREE IN ITS AQUEOUS SUSPENSION

Z. Yaremko, L. Fedushynska, R. Petryshyn

*Ivan Franko National University of Lviv,  
Doroshenka Str., 41, 79000 Lviv, Ukraine  
e-mail: zyaremko@lnu.edu.ua*

The decisive role in formation of the necessary technological parameters of disperse systems on the basis of fine powders is played by the interparticle interaction, whose intensity increases with decreasing of the particles size. The aggregation area for most industrial powders lies within “in-air” base, the upper limit of which, as for titanium dioxide, for example, consists of particles about 2.8 microns. Disperse titanium dioxide is widely used in various fields, particularly, to obtain paint coatings, the quality of which essentially depends on the properties of its suspensions.

Preparation of titanium dioxide suspensions from industrial powders involves the gradual destruction of the spatial structure of particles that existed in the air. Since it is heterogeneous and has areas with different density stacking, it is evident that at first the peripheral particles who are weakly bound with other aggregation particles, will come out from the whole structure of aggregation particles. This process of particle aggregates destructions ends with establishment of equilibrium: particle aggregates  $\Leftrightarrow$  primary particles. Scientific interest lies in the quantitative evaluation of such equilibrium, i.e. the portion of particles share that are included in aggregates structure as well as the share of initial particles.

This study shows the attempt to experimentally estimate the share of particles that are integrated in aggregates, and the proportion of primary particles in aqueous suspensions of titanium dioxide on the basis of the results of the kinetics of their sedimentation in the gravitational field.

A powder of titanium dioxide of rutile modification was used in this study. Bidistilled water with a specific conductivity less than 0.25 mS/m was used to prepare the suspensions of titanium dioxide. Suspensions were prepared by adding titanium dioxide powder to water and stirring for 2 hours for establishment of the balance. The content of solids in suspensions was within the range from 3 to 10 g/dm<sup>3</sup>.

The kinetics of aqueous suspensions sedimentation which was investigated by means of evaluation of the speed of particle sediment accumulation from suspension pillar of a certain degree was used to experimentally determine the size of aggregates of particles and the degree of their aggregation.

Based on the model of suspension preparation through gradual exit of peripheral particles from aggregate units, it was assumed that the aggregates of particles can be found in sedimentary precipitations, whereas primary particles are an integral part of suspended state.

According to the results obtained it has been found that the studied suspensions of titanium dioxide with infinitely small concentration of solids contain marginal aggregates of particles whose mass is about 66 % from the total weight of the particles. The remaining mass – about 34 % are primary particles. The number of primary particles in marginal aggregates is about 11 units of primary particles and primary particles radius is equal to 0.81 microns. With increasing concentration of solids in suspensions the size of particle aggregates grows.

Since the establishment of the balance: particle aggregates  $\Leftrightarrow$  primary particles during the preparation of fine suspensions influences their technical parameters in subsequent manufacturing processes, the information on the proposed quantitative indicators for evaluating of this balance is important. However, we must remember that these figures depend on the conditions of preparation of fine suspensions, which may differ among themselves, especially in cases when surfactants are used for the regulation of aggregative stability of suspensions.

*Key words:* water suspension, interparticle interaction, powders aggregation, sedimentation analysis, titanium dioxide.

Стаття надійшла до редколегії 28.10.2015

Прийнята до друку 12.01.2016