

Министерство образования и науки Российской Федерации

САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ

**Приоритетный национальный проект «Образование»
Национальный исследовательский университет**

Л. М. МОЛОДКИНА

КОЛЛОИДНАЯ ХИМИЯ В СФЕРЕ БЕЗОПАСНОСТИ ВОДНЫХ СИСТЕМ

*Рекомендовано Учебно-методическим объединением
по университетскому политехническому образованию в качестве
учебного пособия для студентов высших учебных заведений, обу-
чающихся по направлению подготовки техносферная безопас-
ность*

Санкт-Петербург
Издательство Политехнического университета
2010

УДК 544.7 : 504.06

ББК 24.6.

М...

Рецензенты

Доктор химических наук,
профессор Санкт-Петербургского государственного
университета *Е.В. Голикова*

Кандидат технических наук, профессор
Санкт-Петербургского государственного
политехнического университета *А.И. Шишкин*

Молодкина Л.М. Коллоидная химия в сфере безопасности водных систем: учебное пособие. — СПб.: Изд-во Политехн. ун-та, 2010. — 205 с.

ISBN

В учебном пособии излагаются основы коллоидной химии применительно к проблемам, связанным с обеспечением безопасности водных систем и человека, для которого эта безопасность является жизненно необходимой.

Главное внимание уделено поверхностным и электроповерхностным явлениям, характерным для любых границ раздела фаз, поскольку именно в пограничных зонах водных систем сосредоточена их основная биохимическая и физико-химическая активность, по которой можно судить о состоянии водной экосистемы.

Кроме того широко рассмотрены явления и основанные на них методы анализа водных систем, в первую очередь, методы дисперсионного анализа, позволяющего определить степень их дисперсности. Такие знания важны как для определения величины межфазной границы, а по ней свободной поверхностной энергии, так и для выбора оптимальных методов и технологий водоподготовки и очистки сточных вод.

Пособие содержит примеры расчетов и авторские экспериментальные данные по анализу водных систем методами коллоидной химии.

Учебное пособие предназначено для студентов высших учебных заведений, обучающихся по направлениям подготовки «Техносферная безопасность», «Защита окружающей среды», «Природообустройство и водопользование». Пособие может быть полезно для студентов, обучающихся по специальностям, связанным с защитой водных систем, в пределах других направлений.

Работа выполнена в рамках реализации программы развития национального исследовательского университета «Модернизация и развитие политехнического университета как университета нового типа, интегрирующего мультидисциплинарные научные исследования и надотраслевые технологии мирового уровня с целью повышения конкурентоспособности национальной экономики»

Печатается по решению редакционно-издательского совета
Санкт-Петербургского государственного политехнического университета.

© Молодкина Л.М. 2010

© Санкт-Петербургский государственный
политехнический университет, 2010

ISBN

2

ОГЛАВЛЕНИЕ

ОСНОВНЫЕ УСЛОВНЫЕ ОБОЗНАЧЕНИЯ	5
ВВЕДЕНИЕ	7
1. ПРЕДМЕТ КОЛЛОИДНОЙ ХИМИИ. СВОЙСТВА И КЛАССИФИКАЦИИ ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ	13
2. ЯВЛЕНИЯ И СВОЙСТВА КОЛЛОИДНЫХ СИСТЕМ, ЛЕЖАЩИЕ В ОСНОВЕ ДИСПЕРСИОННОГО АНАЛИЗА	23
2.1. Дисперсионный анализ грубодисперсных и пористых систем.....	23
2.2. Определение дисперсности систем на основе молекулярно-кинетических свойств	25
2.3. Седиментация в гравитационном и центробежном полях	35
2.3.1. Седиментация в гравитационном поле. Седиментационный анализ	36
2.3.2. Седиментация в центробежном поле.....	43
2.3.3. Седиментационно-диффузионное равновесие.....	45
2.4. Оптические свойства и методы анализа дисперсных систем	49
2.4.1. Явление рассеяния света. Оптические свойства дисперсных систем.....	49
2.4.2. Методы анализа дисперсных систем, основанные на светорассеянии.....	58
3. МЕТОДЫ АНАЛИЗА И ФРАКЦИОНИРОВАНИЯ ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ С ПРИМЕНЕНИЕМ ПОРИСТЫХ НОСИТЕЛЕЙ.....	76
3.1. Мембранная фильтрация.....	76
3.2. Эксклюзионная хроматография.....	86
4. ПОВЕРХНОСТНЫЕ И ЭЛЕКТРОПОВЕРХНОСТНЫЕ СВОЙСТВА ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ.....	94
4.1. Термодинамическое описание поверхностных явлений	94
4.1.1. Термодинамические функции поверхностного слоя. Адсорбция Гиббса.....	94
4.1.2. Поверхностное и межфазное натяжение. Явления и процессы, определяемые поверхностным и межфазным натяжением.....	105
4.2. Адсорбция.....	122
4.2.1. Адсорбция на границе жидкость – газ.....	122
4.2.2. Адсорбция на границе твердое тело – газ.....	129

4.2.3. Адсорбция на границе твердое тело – жидкость.....	140
4.3 Электроповерхностные явления.....	150
4.3.1 Возникновение и строение двойного электрического слоя.....	150
4.3.2. Ионный обмен.....	155
4.3.3. Электрокинетические явления.....	161
5. УСТОЙЧИВОСТЬ И ПОТЕРЯ УСТОЙЧИВОСТИ ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ.....	180
5.1. Теория устойчивости дисперсных систем.....	182
5.1.1. Устойчивость и коагуляция лиофобных коллоидов.....	182
5.1.2. Устойчивость и коагуляция лиофильных систем.....	188
5.2. Кинетика коагуляции.....	190
5.3. Флокуляция дисперсных систем.....	195
5.4. Устойчивость и разрушение эмульсий и пен.....	199
БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК.....	205

ОСНОВНЫЕ УСЛОВНЫЕ ОБОЗНАЧЕНИЯ

- A — константа Гамакера;
 a_i — активность i -го компонента системы;
 C — молярная концентрация;
 D — оптическая плотность;
 D_i — коэффициент диффузии i -го компонента;
 $f_{\text{сопр}}$ — сила сопротивления;
 G — энергия Гиббса;
 H — энтальпия;
 I_0 — интенсивность падающего света;
 I_p — интенсивность рассеянного света;
 J_i — поток i -го компонента;
 k — постоянная Больцмана;
 $K_{1,2}$ — константа ионного обмена;
 m — масса вещества;
 M — молекулярная масса;
 M_d — частичная масса;
 N — число Авогадро;
 n_+, n_- — числа переноса катионов и анионов;
 P — давление;
 R — универсальная газовая постоянная;
 Re — число Рейнольдса;
 S — энтропия;
 $S_{\text{уд}}$ — удельная поверхность;
 s — площадь поверхности (межфазная поверхность);
 T — температура, К;
 U — внутренняя энергия;
 $U_{\text{Л-Д}}$ — потенциал Леннард-Джонса;
 $U_{\text{э.ф.}}$ — электрофоретическая подвижность;
 V — объем;
 W — фактор устойчивости;

γ_i — коэффициент активности;
 ε — диэлектрическая проницаемость среды (относительная);
 ε_0 — электрическая постоянная (диэлектрическая проницаемость вакуума);
 ζ — электрокинетический потенциал;
 η — коэффициент вязкости;
 κ — удельная электропроводность;
 λ — длина световой волны;
 λ_0 — длина световой волны в вакууме;
 μ_i — химический потенциал i -го компонента;
 μ_i^0 — стандартный химический потенциал i -го компонента;
 μ_f — показатель преломления дисперсной фазы;
 μ_{cp} — показатель преломления дисперсионной среды;
 ρ — плотность дисперсной фазы;
 ρ_0, ρ_{cp} — плотность дисперсионной среды;
 σ — поверхностное натяжение;
 φ^α — электрический потенциал фазы α ;
 ψ_0 — потенциал границы раздела фаз;
 ψ_1 — штерновский потенциал;
 Γ — адсорбция Гиббса;
 D — дисперсность;
 P — пористость носителя;
ВМС — высокомолекулярные соединения;
ВМФ — высокомолекулярные флокулянты;
ГВВ — газо-воздушный выброс;
ГЛБ — гидрофильно-липофильный баланс;
ДЭС — двойной электрический слой;
МЭФ — микроэлектрофорез;
ПУМ — поточная ультрамикроскопия.

ВВЕДЕНИЕ

Данное учебное пособие создано в качестве базового при освоении дисциплины «Коллоидно-химические основы обеспечения безопасности водных систем» студентами, обучающимися по программе «Техносферная безопасность водных систем» магистерского направления «Техносферная безопасность».

К объектам профессиональной деятельности выпускников высшей школы по данному направлению относятся методы и средства защиты человека и среды обитания от опасностей. Безопасность водных систем, в частности, водоемов и водотоков, напрямую связана с активными и пассивными мерами их защиты от антропогенного воздействия, которые включают контроль водных объектов, нормирование нагрузок, а также технологии очистки сточных вод от загрязнений и водоподготовки. Кроме того, безопасность водных систем напрямую связана с состоянием воздушной среды, поскольку одним из основных источников загрязнения поверхностных водоемов и водотоков является загрязненная атмосфера. Следовательно, контроль воздушной среды и очистка газопылевых выбросов также способствуют безопасности открытых водных систем.

Своей основной целью дисциплина «Коллоидно-химические основы обеспечения безопасности водных систем» ставит осознание студентами роли граничных явлений (происходящих на границах раздела фаз) в организации и функционировании реального мира, в частности, водных систем.

Без понимания структурной организации невозможна и защита природных водных экосистем. Одна из наиболее общих идей, принадлежащих В.И. Вернадскому, заключается в том, что высокая биохимическая активность сосредоточена в пограничных зонах Мирового океана и тем в большей степени, чем больше граничит сред. К этим границам относятся не только наиболее изученные внешние границы океана — с атмосферой, берегом, дном, но в большей степени внут-

ренние границы — с фронтами (вода – вода), дисперсиями живого и минерального вещества, экосистемами. Внутренние границы до сих пор мало изучены, хотя по площади во много раз превышают внешние. Так, например, только площадь планктона океана примерно в 100 раз больше площади поверхности океан – атмосфера. А чем меньше размеры диспергированных частиц, тем больше удельная площадь их границы со средой ($S_{уд} = s / V$), тем интенсивнее обмен с ней, что связано с минимизацией работы по обмену со средой при возрастании отношения площади поверхности к объему.

Удельная поверхность у взвешенных в природных водах частиц (размером доли микрометра и выше), а также коллоидных частиц (десятки – первые сотни нанометров) очень высока: от 10^3 до 10^9 м⁻¹. Этим объясняется поразительная активность таких поверхностей как биоорганического, так и минерального происхождения.

Несмотря на очевидность роли поверхности раздела в биохимических и физико-химических процессах функционирования водных экосистем, так называемая s / V – стратегия не стала пока доминирующей в изучении водных объектов (океанов, морей, внутренних водоемов и водотоков) как в их естественном состоянии, так и под воздействием техногенных нагрузок.

Ключом к пониманию процессов, происходящих на таких границах раздела фаз является коллоидная химия — наука о поверхностных явлениях и дисперсных системах. Достаточно привести лишь несколько примеров явлений и процессов, изучаемых в коллоидной химии, которые связаны с наличием пограничного слоя: на поверхности действует поверхностная сила натяжения, которая определяет свободную поверхностную энергию; возникает электрокинетический потенциал, от которого зависит агрегативная устойчивость (или ее потеря); формируются адсорбционные слои, играющие роль защитной пленки, и т. д.

В задачи учебного пособия входит освоение учащимися теоретических знаний и практических приемов расчетов, связанных с:

- дисперсионным анализом, на основе которого рассчитывается величина удельной поверхности ($S_{уд}$);

- поверхностными и электроповерхностными явлениями, которые дают основные характеристики границы раздела фаз – поверхностное натяжение (σ) и электрокинетический (ζ –) потенциал;

- управлением устойчивостью дисперсных систем, потеря которой приводит к изменению ее дисперсности.

В рамках первой задачи учащиеся знакомятся с методами анализа, которые являются основой методов контроля водных систем и газопылевых выбросов. К ним относятся методы определения концентрации и размеров компонентов дисперсных систем, основанные на светорассеянии (нефелометрия, турбидиметрия, спектротурбидиметрия, поточная ультрамикроскопия, лидарное зондирование атмосферы), на осаждении в гравитационном и центробежном полях, на использовании пористых носителей (мембранная фильтрация, эксклюзионная хроматография).

Кроме того, явление светорассеяния, в частности, решение прямой и обратной задачи светорассеяния, изучение индикатрисы светорассеяния, напрямую используется в решении вопросов безопасности природных водных систем, например, для определения размера биотических и абиотических взвешенных частиц, их общего количества, площади поверхности раздела фаз взвесь – вода, оценки сапробности водной среды, определения биомассы одноклеточных водорослей и т. п.

Знания, получаемые студентами в рамках всех трех задач, успешно применяются в технологиях, связанных с водоподготовкой, с очисткой сточных вод и газопылевых выбросов. Так, на основе теорий адсорбции, смачивания, строения двойного электрического слоя, устойчивости (коагуляции, гетерокоагуляции) гидрофобных и гидрофильных дисперсных систем, осаждения взвешенных частиц в гравитационном и центробежном полях, фильтрации и др. созданы техно-

логи очистки водных и газообразных дисперсных систем, такие как осаждение грубодисперсных примесей в песколовках, отстойниках, осветлителях, циклонах и гидроциклонах, извлечение взвешенных и растворенных примесей с помощью электролитной коагуляции, флокуляции, адсорбции, адгезии, гетероадагуляции, ионного обмена, электрофореза, диполофореза, фильтрации через зернистые загрузки, объемные, пористые фильтры и мембраны и др. Они также используются на различных стадиях биохимических технологий (адсорбция примесных компонентов на хлопьях активного ила, осаждение, флотация или фильтрация избыточного ила и т. п.)

Учебное пособие построено в соответствии с очередностью названных задач — начинается с изучения явлений и свойств коллоидных систем, лежащих в основе дисперсионного анализа, продолжается изучением поверхностных и электроповерхностных свойств дисперсных систем и заканчивается знакомством с вопросами устойчивости и потери устойчивости дисперсных систем. Такое построение позволяет студентам плавно переходить от простого к сложному, а также решает вопросы своевременного теоретического обеспечения НИР по методам анализа водных дисперсных систем. Кроме того, основной материал для задач и расчетов, осваиваемый на практических занятиях, проходящих параллельно с теоретическим курсом, также связан с методами анализа дисперсных систем.

Для закрепления навыков по практическим расчетам предполагаются две контрольные работы. Результаты НИР оформляются в виде отчета. Итоговой аттестацией дисциплины является экзамен, оценка за который включает результаты контрольных работ и за отчет по НИР.

Материалы, приведенные в учебном пособии, базируются на классическом изложении основ коллоидной химии, с которыми желающие студенты могут ознакомиться по учебникам [1] и [2], предназначенным для подготовки специалистов по коллоидной химии. Однако эти материалы адаптированы для студентов – не профессионалов

в области химии, кроме того, по всем разделам они дополнены необходимыми теоретическими представлениями и экспериментальными данными из других источников (в том числе, авторскими).

При освоении дисциплины полезным методическим приемом, используемым преподавателем (а также самими студентами при самостоятельном изучении материала), является увязывание теоретических представлений, изложенных в пособии, с практическими вопросами безопасности водных объектов. Например, рассмотрим ситуацию с аварийными разливами нефти в морях, океанах, реках и озерах. Процесс растекания нефтяного пятна во многом определяется поверхностным и межфазным натяжением на границах вода – нефть – воздух; распространение нефтяного пятна связано с процессами диффузии, в том числе, диффузии взвешенных частиц нефтепродуктов. Преобразование нефтяного пятна включает процессы диспергирования нефти, перемещение частиц образовавшейся эмульсии под действием гравитационного поля, слияние (коалесценция) отдельных частиц эмульсии с образованием сплошной фазы (названные процессы влияют на форму нефтяного пятна при его перемещении). Кроме того, происходит адсорбция и адгезия молекулярно растворенных и эмульгированных компонентов нефти на взвешенных примесях, находящихся в воде, их соосаждение в гравитационном поле. Процессы локализации и ликвидации нефтяного пятна основаны на явлениях оседания в гравитационном и центробежном полях (гравитационная сепарация нефти в механических средствах, сепарация при создании искусственных воронок в замкнутых резервуарах — с помощью вращающегося импеллера создают воронку с карманом загрязнения в ее центре); адгезии к металлическим поверхностям (используют в устройствах с вращающимися металлическими лопастями и металлическими щетками); коалесценции в порах олеофильных и гидрофобных материалов проводится; адсорбции на дешевых материалах типа джута или производных торфа; утапливания — соосаждения в гравитационном поле с добавленным измельченным плотным веществом, на

котором происходит адсорбция или адгезия нефтепродуктов; диспергирование нефтяного пятна различными диспергантами и т. д.

На одном примере мы увидели пользу от получаемых по данной дисциплине знаний в приложении к конкретному вопросу техносферной безопасности, таким образом, повысили мотивацию учащихся к освоению изложенному в учебном пособии материалу.

1. ПРЕДМЕТ КОЛЛОИДНОЙ ХИМИИ. СВОЙСТВА И КЛАССИФИКАЦИИ ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ

Коллоидная химия — это наука о поверхностных явлениях и дисперсных системах.

К поверхностным явлениям относят процессы, происходящие на границе раздела фаз, в межфазном поверхностном слое и возникающие в результате взаимодействия сопряженных фаз.

Фаза — часть системы, ограниченная от других частей поверхностью раздела и характеризующаяся в отсутствие внешнего поля одинаковыми химическими и физическими свойствами во всех своих точках. Гомогенная система состоит из одной фазы, следовательно, имеет одинаковые макроскопические свойства во всех ее точках. Гетерогенная система состоит из двух или более фаз.

Каждое тело ограничено поверхностью, поэтому объектами коллоидной химии могут быть тела любого размера. Однако поверхностные явления проявляются сильнее всего в телах с высокоразвитой поверхностью, которая придает им новые важные свойства. К таким объектам относят поверхностные слои, пленки, нити, капилляры, мелкие частицы.

Совокупность таких дисперсий¹ вместе со средой, в которой они распределены, образует дисперсную систему. При этом раздробленное тело называют дисперсной фазой, а среду — дисперсионной средой.

Дисперсные системы являются наиболее типичными и вместе с тем сложными объектами коллоидной химии, потому что в них проявляется все многообразие поверхностных явлений, формирующих особые объемные свойства этих систем. Именно такими системами являются большинство окружающих нас реальных тел. Все они —

¹ Дисперсия — (лат. dispersion) рассеяние.

поликристаллические, волокнистые, слоистые, пористые, сыпучие, состоящие из наполнителя и связующего, находящиеся в состоянии суспензий, паст, эмульсий, пен, пыли и т. д. Почва, тела растительного и животного мира, облака и туман, многие продукты производств, в том числе стройматериалы, металлы, полимеры, бумага, кожа, ткани, продукты питания — все это дисперсные системы, особые свойства которых изучает коллоидная химия.

Для объектов коллоидной химии характерны два общих признака: *гетерогенность* и *дисперсность*. *Гетерогенность*¹ является *качественным признаком*, который указывает на *наличие межфазной поверхности, поверхностного слоя* — основного объекта коллоидной химии. *Дисперсность* (раздробленность) — *количественный признак*. Дисперсность определяется размерами тела по трем его измерениям.

При уменьшении размера тела в одном измерении получается пленка. При уменьшении в двух направлениях (по двум осям) — нити или капилляры. Уменьшение размеров тела по трем осям приводит к образованию мелких частиц (см. рис. 1.1). При этом раздробленность определяется размером тела по той оси, уменьшением размера по которой она достигнута, т. е. наименьшим размером «*a*».

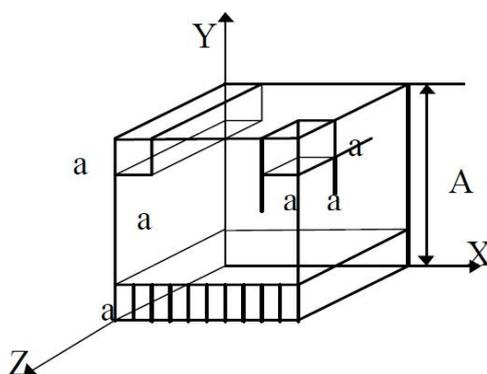


Рис. 1.1. Уменьшение размера тела по одной, двум и трем осям

Дисперсность — это величина, обратная размеру

¹ Гетерогенность (греч. *heterogenes* — разнородный, принадлежащий другому роду) — несовпадение, неоднородность генезиса.

$$D = 1/a, \quad (1.1)$$

где D — дисперсность, м^{-1} ; a — размер, м .

Степень раздробленности пористых и непористых тел характеризуют также величиной удельной поверхности, равной отношению межфазной поверхности к объему тела

$$S_{\text{уд}} = s/V, \quad (1.2)$$

где $S_{\text{уд}}$ — удельная поверхность, $\text{м}^2/\text{м}^3$ или м^{-1} ; s — межфазная поверхность, м^2 , V — объем тела, м^3 .

В технологических расчетах чаще используют величину удельной поверхности, выраженную в $[\text{м}^2/\text{г}]$ (площадь поверхности, отнесенная к массе тела).

Удельная поверхность дисперсной системы, состоящей из непористых кубических частиц, равна

$$S_{\text{уд}} = 6l^2v/l^3v = 6/l, \quad (1.3)$$

где v — число частиц; l — длина ребра кубической частицы.

Удельная поверхность системы, состоящей из непористых шарообразных частиц, равна

$$S_{\text{уд}} = 4\pi r^2v / \frac{4}{3}\pi r^3v = 3/r = 6/d, \quad (1.4)$$

где r — радиус шаров; d — диаметр шаров.

Таким образом, удельная поверхность непористых дисперсных систем обратно пропорциональна размеру частиц дисперсной фазы или прямо пропорциональна дисперсности. С ростом дисперсности растет величина удельной поверхности и увеличивается роль поверхностных явлений в системе, т. е. более сильно проявляется специфика дисперсных (гетерогенных) систем.

Гетерогенность является универсальным признаком, поскольку любая многофазная система (а не только высокодисперсная) в принципе может быть объектом коллоидной химии (например, ее межфазная поверхность). В то же время дисперсность без гетерогенности не может определить принадлежность конкретного объекта к коллоид-

ной химии. Например, истинные растворы представляют дисперсию растворенного вещества в растворителе, но коллоидной системой не являются.

Объекты коллоидной химии можно охарактеризовать определенным видом энергии. Гетерогенность предполагает наличие поверхностного натяжения, которое определяет различие между соприкасающимися фазами, резкость перехода от одной фазы к другой. Чем сильнее выражена гетерогенность, т. е. чем более резко различаются сопряженные фазы по своей природе, тем больше поверхностное натяжение. Дисперсность определяет площадь поверхности. Произведение поверхностного натяжения на площадь поверхности дает поверхностную энергию

$$G^s = \sigma \cdot s, \quad (1.5)$$

где G^s — поверхностная энергия; σ — поверхностное натяжение; s — площадь поверхности.

Поверхностная энергия может превращаться в другие виды энергии. Связь между ними определяется объединенным уравнением первого и второго начала термодинамики

$$dG = -SdT + Vdp + \sigma ds + \sum_i \mu_i dn_i + \varphi dq, \quad (1.6)$$

где G — энергия Гиббса; S — энтропия; T — температура; V — объем; p — давление; μ_i — химический потенциал, n_i — число молей компонента i ; φ — электрический потенциал; q — количество электричества.

Превращение поверхностной энергии в другие виды отвечает определенным поверхностным явлениям, таким как изменение реакционной способности с изменением дисперсности, адгезия и смачивание, адсорбция, капиллярность, электрические явления.

Рассмотрим пример диспергирования нефтяного пятна, образовавшегося на поверхности воды в результате аварийного разлива нефти. Диспергирование влияет на время существования нефтяного пятна на поверхности воды и границы его распространения в толщу (от чего зависит опасность воздействия нефти на морскую биоту).

Основное сопротивление процессам образования капель нефти в воде оказывает межфазное натяжение (σ), которое составляет $\sigma = 20 - 30$ мДж/м².

Пример:

Дано: площадь нефтяного пятна, $s = 1$ м², толщина пятна, $h = 0,1$ мм, межфазное натяжение, $\sigma = 20 - 30$ мДж/м²; диаметр капель, на которые диспергирует нефтяное пятно, $d = 50$ мкм.

Найти: площадь поверхности образовавшихся капель S_{Σ} и поверхностную энергию G^s .

Решение:

1. Рассчитаем площадь поверхности образовавшихся капель:

$$S_{\Sigma} = v \cdot s = \frac{V_{\Sigma}}{v} \cdot s = \frac{V_{\Sigma}}{\pi \cdot d^3 / 6} \cdot \pi \cdot d^2 = \frac{6 \cdot V_{\Sigma}}{d} = \frac{6 \cdot s \cdot h}{d}, \quad \text{где } v \text{ —}$$

общее число образовавшихся капель; v — объем одной капли, V_{Σ} — объем нефтяного пятна.

Подставляем исходные данные, получаем

$$S_{\Sigma} = \frac{6 \cdot 1 \text{ м} \cdot 0,1 \cdot 10^{-3} \text{ м}^2}{5 \cdot 10^{-5} \text{ м}} = 12 \text{ м}^2, \quad \text{что в 12 раз больше площади}$$

контакта пятна с водой.

2. Рассчитаем поверхностную энергию:

$$G^s = \sigma \cdot S_{\Sigma} = (20 \div 30) \frac{\text{мДж}}{\text{м}^2} \cdot 12 \text{ м}^2 = (240 \div 360) \text{ мДж}.$$

3. Проанализируем полученное решение:

Энергия G^s мала по сравнению с энергией ветровых волн, однако ее передача пятну затруднена. При введении химических диспергантов в нефтяное пятно значение поверхностного натяжения может уменьшиться примерно в 10 и более раз. Это делает возможным диспергирование нефти в толще воды даже при отсутствии частичного обрушения гребней волн.

Классификации дисперсных систем

Существуют различные классификации дисперсных систем. Основные из них: по агрегатному состоянию, кинетическим свойствам, степени дисперсности, структуре, межфазному взаимодействию.

1. Наиболее общая классификация дисперсных систем основана на различии в агрегатном состоянии дисперсной фазы и дисперсионной среды (см. табл. 1.1).

Таблица 1.1

Классификация дисперсных систем по агрегатному состоянию

		Дисперсионная среда		
		жидкая	Твердая	газообразная
Дисперсная фаза	твердая	т/ж — лиозоли, суспензии (природные и сточные воды с взвешенными и коллоидными примесями)	т/т — твердые золи (минералы, сплавы — самоцветы, сталь, чугун)	т/г — аэрозоли (пыли, дымы, сухие газопылевые выбросы ТЭЦ, промышленных предприятий)
	жидкая	ж/ж — эмульсии (молоко, маргарин, смазки)	ж/т — аэрозоли (почвы, влажные грунты, смоченные адсорбенты и мембраны, некоторые минералы — опал, жемчуг)	ж/г — аэрозоли (туман, облака, тучи)
	газообразная	г/ж — газовые эмульсии, пены (мыльная пена, газированная вода, пивная пена, флотопена)	г/т — пористые и капиллярные системы (сухие адсорбенты и мембраны, пемза, пенопласт)	г/г — системы с флуктуациями плотности (атмосфера Земли)

Три агрегатных состояния (твердое, жидкое и газообразное) позволяют сформировать 9 типов дисперсных систем. Их условно обозначают в виде дроби, в числителе которой указывают агрегатное состояние дисперсной фазы, а в знаменателе — дисперсионной среды.

Сочетание г/г, приведенное в последней ячейке табл. 1.1, в обычных условиях не может образовать коллоидной системы, так как газы при любых соотношениях дают истинные растворы. Однако и газы могут проявлять некоторые свойства коллоидных систем благодаря непрерывным флуктуациям плотности и концентрации, вызывающим неоднородности в системе.

2. По кинетическим свойствам дисперсной фазы все дисперсные системы можно разделить на два класса: свободnodисперсные и связнодисперсные (системы с твердой дисперсионной средой, в которой частицы дисперсной фазы не могут свободно передвигаться).

3. Свободнодисперсные и связнодисперсные системы классифицируют по дисперсности. Так, среди первых различают высокодисперсные системы с размером частиц 1...100 нм (0,1 мкм) и грубодисперсные с размером 0,1 мкм...0,1 мм. По другой классификации свободnodисперсные системы подразделяют на ультрамикроретерогенные с размером частиц 1...100 нм; микрогетерогенные с размером 0,1...10 мкм и грубодисперсные с размером частиц свыше 10 мкм. Ультрамикроретерогенные часто называют истинно коллоидными, так как раньше только такие системы считались объектом коллоидной химии.

Пористые тела, являющиеся представителями связнодисперсных систем, подразделяют по классификации *IUPAC* на микропористые с размером пор до 2 нм, мезопористые с размером 2...50 нм и макропористые, с размер пор свыше 50 нм.

Системы т/т часто удобно подразделять по дисперсности так же, как и свободnodисперсные системы.

Крайние размеры частиц (1...100 нм) в высокодисперсных (ультрамикроретерогенных) системах являются границами классической коллоидной области. Верхняя граница определялась (в период становления коллоидной химии как науки) долей «особенных» молекул (равнодействующая сил взаимодействия которых с окружающими молекулами не равна нулю), которая могла быть экспериментально

обнаружена по изменениям свойств, связанных с этими молекулами. Если рассмотреть кубическую частицу с длиной ребра 100 нм, на которой помещается $n = 500$ молекул с размерами $\sim 0,2$ нм, то доля «особенных» молекул (f), определенная по приближенной формуле

$$f \approx \frac{6n^2 \cdot 100\%}{n^3} = \frac{6}{n} \cdot 100\%, \quad (1.7)$$

равна $f \approx 6 \cdot 100 / (5 \cdot 10^2) = 1,2\%$.

По более точной формуле долю «особенных» молекул находят как сумму молекул на шести гранях кубика

$$f = \frac{2n^2 + 2n(n-2) + 2(n-2)^2}{n^3} \cdot 100\% = \frac{6n^2 - 12n + 8}{n^3} \cdot 100\%, \text{ что более}$$

просто вычислить в виде разности общего количества молекул двух вложенных кубиков с числом молекул на ребре, равным n и $(n-2)$

$$f = \frac{n^3 - (n-2)^3}{n^3} \cdot 100\% = \frac{6n^2 - 12n + 8}{n^3} \cdot 100\%, \quad (1.8)$$

$$f = \frac{10^6(5^3 - 4,98^3)}{10^6 \cdot 5^3} \cdot 100\% = \frac{1,494}{125} \cdot 100\% = 1,195\%.$$

При малой длине ребра (< 5 нм) расчет следует производить только по точной формуле.

Так, если длина ребра равна 2 нм (на нем помещается 10 молекул), то

доля «особенных» молекул составляет $f = \frac{10^3 - 8^3}{10^3} \cdot 100\% = 48,8\%$ (в

то время как по приближенной формуле (1.7) получается 60 %).

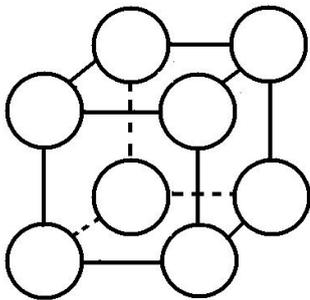


Рис. 1.2. Куб с числом молекул на ребре, равном 2

При $n = 2$ (рис. 1.2) все молекулы куба являются одновременно молекулами объема и поверхности, т. е. исчезает тот объем, «по верху» которого располагается поверхность, иначе исчезает понятие самого слова «поверхность». Таким образом, об этом понятии можно говорить, начиная с размера

частиц, примерно равного 1 нм. Следовательно, этот размер и соответствует нижней границе области дисперсных систем.

4. По межфазному взаимодействию коллоидные системы делят на лиофильные и лиофобные (любящие растворение, боящиеся растворения). Лиофильные системы характеризуются сильным межмолекулярным взаимодействием между частицами дисперсной фазы и дисперсионной средой, самопроизвольным диспергированием и термодинамической устойчивостью системы. Лиофобные системы характеризуются значительной энергией связи внутри дисперсной фазы, превышающей энергию взаимодействия этой фазы с дисперсионной средой. При их диспергировании, которое осуществляется за счет затраты внешних сил, образуются неустойчивые дисперсные системы. Понятие стабильности имеет для них кинетический смысл.

Термодинамическим критерием принадлежности систем к лиофильным является соотношение $\Delta G = \Delta H - T\Delta S < 0$, а к лиофобным — $\Delta G = \Delta H - T\Delta S > 0$. При диспергировании система приходит к более вероятному равномерному распределению дисперсной фазы в дисперсионной среде ($S = k \ln W$), поэтому ее энтропия растет ($\Delta S > 0$). Для лиофильных систем затраты энергии на разрыв молекулярных связей с образованием новой поверхности компенсируются выигрышем в результате межфазного сольватационного взаимодействия (с учетом электростатической энергии образующегося ДЭС) так, что либо $\Delta H < 0$, либо $\Delta H > 0$, но $|T\Delta S| > |\Delta H|$, поэтому $\Delta G < 0$.

Лиофобные системы характеризуются энергией связи внутри дисперсной фазы значительно большей, чем энергия межфазного взаимодействия, и эта разность не компенсируется энтропийным фактором, поэтому $\Delta G > 0$. Диспергирование системы не совершается самопроизвольно, а происходит либо за счет внешней работы, либо в результате других процессов, протекающих в системе (например, химических).

Высокомолекулярные соединения (ВМС) занимают особое место в коллоидно-химической классификации. Растворы ВМС, являясь

истинными молекулярными растворами, в то же время обладают признаками коллоидного состояния. Так, по электрическим и оптическим свойствам, по характеристикам диффузии, ультрафильтрации, структурообразования растворы ВМС стоят ближе к коллоидным системам, чем к молекулярным растворам. Кроме того, в ряде областей знания макромолекулы рассматривают как отдельную микрофазу. Следует также отметить, что ВМС легко превращаются в типичные золи при изменении состава среды, например, при добавлении спирта к водному раствору белка. При растворении белков в водных растворах электролитов практически всегда часть материала остается в нерастворенном состоянии, т. е. в виде коллоидных частиц разной степени дисперсности, что легко обнаруживается методами, основанными на светорассеянии.

Задание 1

1. Рассчитайте удельную поверхность пленки, нити, системы коллоидных частиц, полученных путем диспергирования 1 см^3 твердого тела до размеров $a = 10 \text{ нм}$ по одной, двум и трем осям, соответственно. Сравните полученные величины, сделайте вывод о зависимости величины удельной поверхности от количества направлений, по которым диспергировано тело.

2. По формулам (1.7) и (1.8) рассчитайте долю «особенных» молекул (f) при заданном размере молекулы ($0,2 \text{ нм}$) и длине ребра 1 мкм , 200 нм , 50 нм , 10 нм , 1 нм . На основании выполненных и приведенных в тексте расчетов постройте зависимость числа «особенных» молекул от длины ребра или числа молекул на грани ребра.

3. Рассчитайте удельную поверхность непористого сорбента со сферическими гранулами. Массовая доля гранул с диаметром $0,065 \text{ мм}$ составляет 20% , с диаметром $0,1 \text{ мм}$ — 40% , с диаметром $0,15 \text{ мм}$ — 30% , с диаметром $0,2 \text{ мм}$ — 10% .

2. ЯВЛЕНИЯ И СВОЙСТВА КОЛЛОИДНЫХ СИСТЕМ, ЛЕЖАЩИЕ В ОСНОВЕ ДИСПЕРСИОННОГО АНАЛИЗА

Определение степени дисперсности веществ имеет большое значение как для анализа состояния водных систем (см. Введение), так и для решения производственно-технических вопросов, например, для выбора метода очистки природных и сточных вод или газопылевых выбросов.

Задачей дисперсионного анализа является определение размера частиц и распределения количества частиц полидисперсной системы по размерам. Различают *качественный и количественный дисперсионный анализ*. *Качественный дисперсионный анализ устанавливает, является ли исследуемая система грубодисперсной или высокодисперсной. Количественный дисперсионный анализ заключается в получении распределения количества частиц по размерам.*

В зависимости от размеров частиц в системе дисперсионный анализ осуществляют такими методами как ситование, оптическая или электронная микроскопия, седиментация в гравитационном или центробежном поле, мембранная фильтрация, эксклюзионная хроматография; методами, основанными на светорассеянии (нефелометрия, турбидиметрия, спектротурбидиметрия, поточная ультрамикроскопия), а также методами, основанными на молекулярно-кинетических свойствах системы.

2.1. ДИСПЕРСИОННЫЙ АНАЛИЗ ГРУБОДИСПЕРСНЫХ И ПОРИСТЫХ СИСТЕМ

Для анализа систем с размером частиц в сотни и десятки микрометров применяют метод ситования, для которого используют сита из тонкой проволоки или шелка. Отечественные наборы содержат сита с размером пор 0,065 мм; 0,1 мм; 0,2 мм; 0,315 мм и т. д. Импортные сита характеризуются числом отверстий, меш (*meshe* — петля), на

дюйм (25,4 мм) или сантиметр. Чем больше таких отверстий, тем меньше их сечение. Так, например, по системе Тейлера 100 отверстий на дюйм соответствуют размеру отверстия в 0,147 мм, 160 — 0,1044 мм; 200 — 0,074, 350 — 0,044 мм.

Непосредственно определять размеры частиц можно с помощью микроскопического метода. Разрешающая способность светового микроскопа находится по формуле

$$d \geq \frac{0,5 \cdot \lambda_0}{m_{\text{cp}} \cdot \sin \psi}, \quad (2.1)$$

где d — диаметр объекта (частицы); λ_0 — длина световой волны в вакууме; m_{cp} — показатель преломления среды между предметом и объективом; 2ψ — угол между крайними лучами, идущими от объекта к краям объектива.

Предел разрешения светового микроскопа составляет $\sim 0,2$ мкм. Таким образом, с помощью светового микроскопа можно проводить дисперсионный анализ взвешенного в природных водах фито- и зоопланктона, большинства бактерий (длина которых составляет 1 – 8 мкм, ширина 0,1 – 2 мкм, отдельные представители нитчатых форм имеют длину до 50 мкм), минеральных частиц.

Для «визуализации» частиц классического коллоидного размера применяют электронную микроскопию, в которой используют поток электронов высокой энергии с очень малой длиной волны.

Характеристики пористых тел определяют в основном методом ртутной порометрии, в котором измеряют зависимость объема ртути, заполняющей поры, от приложенного давления. Для характеристики пористой структуры микро- и мезопористых тел также используют метод адсорбции газов и паров. По измеренной величине удельной поверхности $S_{\text{уд}}$, м²/г, и при известной пористости Π , м³/г, рассчитывают радиус пор R , м. Так для цилиндрических пор $R = 2\Pi/S_{\text{уд}}$. Это

соотношение получается из выражения (1.2): $S_{\text{уд}} = \frac{2\pi R \cdot h}{\pi R^2 \cdot h} = \frac{2}{R} \frac{\text{м}^2}{\text{м}^3}$

(h — высота цилиндрической поры). Поскольку 1 м^3 пор находится в $1/\Pi \text{ г}$ сорбента, то удельная поверхность, выраженная в $\text{м}^2/\text{г}$, будет

равна:
$$S_{\text{уд}} = \frac{2 \text{ м}^2}{R \text{ м}^3} : \frac{1 \text{ г}}{\Pi \text{ м}^3} = \frac{2\Pi \text{ м}^2}{R \text{ г}}; \text{ откуда } R = \frac{2\Pi}{S_{\text{уд}}}.$$

Задание 2

1. Рассчитайте удельную поверхность (в $\text{м}^2/\text{г}$) макропористого кремнезема со сферическими гранулами диаметром $0,05 \text{ мм}$. Радиус цилиндрических пор равен 70 нм , пористость $2,1 \text{ см}^3/\text{г}$, плотность кремнезема $2,2 \text{ г}/\text{см}^3$. Определите долю поверхности гранул в общей удельной поверхности.

2. Ситование и последующее взвешивание фракций силохрома дали следующие результаты: массовая доля фракции $0,065 - 0,1 \text{ мм}$ — 25% ; фракции $0,1 - 0,2 \text{ мм}$ — 40% , фракции $0,2 - 0,315 \text{ мм}$ — 25% , фракции $0,315 - 0,5 \text{ мм}$ — 10% . Постройте зависимость массового распределения гранул силохрома по размерам.

2.2. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ДИСПЕРСНОСТИ СИСТЕМ НА ОСНОВЕ МОЛЕКУЛЯРНО-КИНЕТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ

При становлении коллоидной химии как науки объектам ее исследования приписывали свойства, отличающие их от молекул. Так, например, не было обнаружено заметной диффузии и осмотического давления в коллоидных растворах, и это отсутствие считалось одним из их отличительных признаков. Однако уже в XIX веке были выведены основные молекулярно-кинетические законы, общие для коллоидных частиц и молекул. На основании экспериментальных данных с помощью полученных закономерностей можно определить средний размер частиц, грамм-частичную массу, молярную массу высокомолекулярных соединений. Это представляется важным с точки зрения анализа природных и техногенно измененных дисперсных систем. Также может быть использовано в качестве исходных данных в технологических расчетах процессов водоочистки.

Броуновское движение

В 1828 году английский ботаник Роберт Броун, наблюдая в световой микроскоп взвешенные в воде частицы цветочной пыльцы и споры растений, обнаружил, что они находятся в непрерывном беспорядочном движении. Интенсивность движения частиц не зависела от внешних источников энергии и росла с повышением температуры. Сначала это явление связывали с жизненными процессами, затем объясняли дрожанием аппаратуры, конвективными потоками жидкости и т. п. Но уже сам Броун объяснил, что оно свойственно любым мельчайшим частицам как органического, так и минерального происхождения. Теория броуновского движения была разработана независимо друг от друга А. Эйнштейном (1905) и М. Смолуховским (1906).

Теория броуновского движения и результаты ее экспериментальной проверки занимают особое место в теории естествознания, т.к. именно с ее помощью удалось впервые доказать реальность существования молекул.

Молекулы жидкой или газообразной среды сталкиваются с частицами дисперсной фазы, причем каждая частица испытывает множество ударов со всех сторон. Если частица сравнительно велика, то число ударов тоже велико, поэтому результирующий импульс близок к нулю, и такая частица практически не будет двигаться под действием теплового движения молекул. Очень мелкая частица имеет значительно меньшую поверхность, число ударов молекул о такую поверхность будет существенно меньшим (см. рис. 2.1).

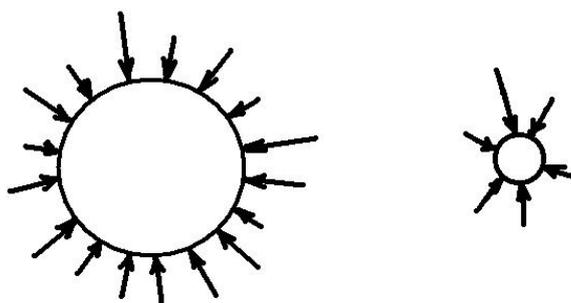


Рис. 2.1. Иллюстрация к пояснению причины броуновского движения

Чем мельче частица, тем выше вероятность неравномерного распределения числа ударов молекул с разных сторон. С учетом различной энергии молекул результирующий импульс не будет равен нулю. При изменении направления результирующего удара молекул частица будет менять направление движения. Число таких изменений за 1 секунду исключительно велико (до 10^{20} раз). В качестве основного постулата теория броуновского движения исходит из предположения о совершенной хаотичности движения, т.е. полной равноправности всех направлений.

За основную характеристику движения принят средний сдвиг частицы $\overline{\Delta X}$ за время t — это отрезок, соединяющий начальную точку движения (при $t = 0$) с положением частицы в момент t в плоскости горизонтальной проекции, наблюдаемой в микроскоп.

Для сферической частицы усредненная величина $\overline{\Delta X^2}$ прямо пропорциональна абсолютной температуре, времени наблюдения и обратно пропорциональна коэффициенту вязкостного сопротивления среды

$$\overline{\Delta X^2} = bTt/\omega = bTt/6\pi\eta r, \quad (2.2)$$

где $\overline{\Delta X^2}$ — среднеквадратичное смещение; b — константа; T — абсолютная температура; t — время наблюдения; ω — коэффициент вязкостного сопротивления; η — коэффициент вязкости; r — радиус частицы.

Для коэффициента пропорциональности b Эйнштейн дал выражение $b = 2R/N = 2k$, следовательно,

$$\overline{\Delta X^2} = \frac{2RTt}{6\pi\eta rN} = \frac{kTt}{3\pi\eta r}, \quad (2.3)$$

где R — универсальная газовая постоянная, N — число Авогадро, k — постоянная Больцмана.

Наблюдая за движением частицы под микроскопом, можно через равные промежутки времени отмечать ее местонахождение. Тра-

ектория движения будет представлять ломаную, соединяющую эти точки (см. рис. 2.2).

Поскольку движение происходит в трехмерном пространстве, то квадрат среднего расстояния L , проходимого частицей за любой промежуток времени, равен

$$\overline{L^2} = \overline{X^2} + \overline{Y^2} + \overline{Z^2}, \quad (2.4)$$

где X, Y, Z — координаты трехмерного пространства.

Под микроскопом наблюдают проекцию движения на плоскость, поэтому

$$\overline{L^2} = \overline{X^2} + \overline{Y^2}. \quad (2.5)$$

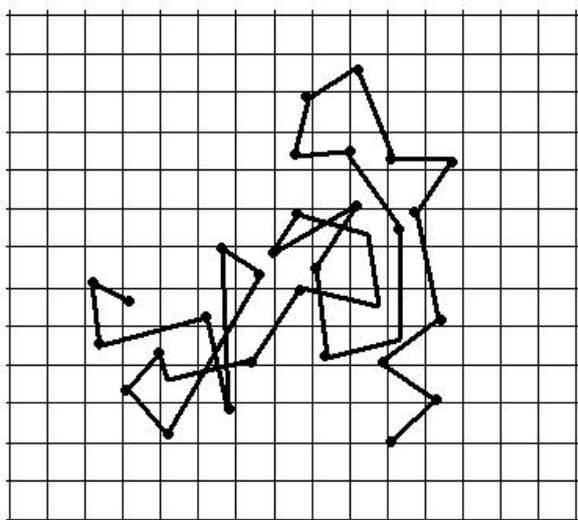


Рис. 2.2. Схема броуновского движения частицы золя

Кроме теории поступательного броуновского движения Эйнштейн разработал теорию вращательного броуновского движения. Оно представляет собой хаотическое вращение частиц за счет касательных составляющих ударов молекул о частицы. Повороты частиц в результате таких ударов столь же хаотичны, как и поступательные перемещения. Вращательное броуновское движение описывается уравнением

$$\overline{\Delta\varphi^2} = 2\theta t, \quad (2.6)$$

где $\overline{\Delta\varphi^2}$ — средний квадрат углового смещения оси частицы за время t , θ — коэффициент вращательной диффузии.

Для сферических частиц

$$\theta = \frac{kT}{8\pi\eta r^3}. \quad (2.7)$$

Таким образом, коллоидные частицы обладают явно выраженным тепловым движением, которое может быть зарегистрировано.

По измеренным в эксперименте с помощью оптического микроскопа смещениям частиц за определенный промежуток времени можно по формуле (2.3) рассчитать размер частиц.

Осмотические свойства дисперсных систем

Механизм осмоса для растворов наглядно объясняется с помощью схемы, представленной на рис. 2.3.

В U-образную трубку с полупроницаемой мембраной (проницаемой для молекул растворителя и непроницаемой для молекул растворенного вещества) заливают два раствора различной концентрации (например, раствор и чистый растворитель). Поскольку концентрация молекул растворителя в чистом растворителе выше, чем в растворе, то и число проникших через мембрану молекул растворителя выше, чем со стороны раствора. Это объясняет подъем уровня жидкости в колене с большей концентрацией растворенного вещества. В дальнейшем поток уравнивается встречным градиентом давления. Возникающая разность давлений ΔP и представляет собой осмотическое давление.

В термодинамической трактовке описанный процесс объясняется разностью химических потенциалов растворителя в левом и правом колене U-образной трубки или ростом энтропии смешения системы.

Для предельно разбавленных растворов осмотическое давление связано с концентрацией, температурой T и универсальной газовой постоянной уравнением Я. Вант-Гоффа:

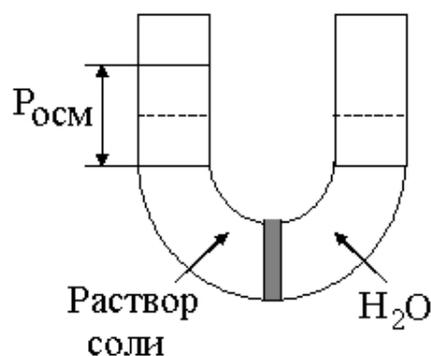


Рис. 2.3. Схема, поясняющая возникновение осмотического давления

$$P_{\text{осм}} = CRT, \quad (2.8)$$

где $P_{\text{осм}}$ — осмотическое давление; C — молярная концентрация; R — универсальная газовая постоянная; T — абсолютная температура.

Сравним значения осмотического давления в растворе NaCl и в золе золота равных массовых концентраций.

По условия задачи дано: а) раствор NaCl; б) золь золота. Концентрация компонентов 1 г/л, температура комнатная (20 °С), диаметр сферических частиц коллоидного золота $d = 10$ нм, плотность золота $\rho = 20$ г/см³.

Требуется рассчитать осмотическое давление в системах.

Решение:

1. По формуле (2.8) считаем осмотическое давление для раствора NaCl:

$$P_{\text{осм}}(\text{NaCl}) = 1 \cdot 8,314 \cdot 293 / 58,5 \cdot 10^{-3} = 0,42 \cdot 10^5 \text{ н/м}^2 \approx 0,41 \text{ атм.}$$

2. Определяем объем (V) и массу (m) одной частицы коллоидного золота: $V = \pi d^3 / 6 = 0,5 \cdot 10^{-18} \text{ см}^3$, $m = \rho \cdot V = 20 \cdot 0,5 \cdot 10^{-18} = 10^{-17} \text{ г.}$

3. Находим численную (частичную) концентрацию (ν) коллоидного золота: в 1 л системы содержится 1 г частиц, следовательно, $\nu = 1 / 10^{-17} = 10^{17} \text{ част/л.}$

4. Находим грамм-частичную концентрацию (т. е. отношение численной концентрации к числу Авогадро) коллоидного золота (C_d):

$$C_d = \nu / N = 10^{17} / 6 \cdot 10^{23} \approx 2 \cdot 10^{-7} \text{ г-част/л.}$$

5. По формуле (2.7), подставляя вместо молярной грамм-частичную концентрацию, рассчитываем осмотическое давление в системе коллоидного золота:

$$P_{\text{осм}}(\text{колл. зол.}) = 2 \cdot 10^{-7} \cdot 8,314 \cdot 293 / 10^{-3} = 0,49 \text{ н/м}^2 \approx 0,48 \cdot 10^{-5} \text{ атм.}$$

Приведенный пример показывает, что при одинаковой массовой концентрации осмотическое давление раствора NaCl и золя золота

различаются на пять порядков. Малые величины осмотического давления для коллоидных систем практически не поддавались определению с помощью лабораторной техники, существовавшей столетие назад, поэтому считалось, что для коллоидных систем это понятие неприменимо. В действительности, низкие значения осмотического давления определяются чрезвычайно малыми численными (частичными) концентрациями, иначе, очень большими значениями частичной массы коллоидных частиц $M_d = mN$ по сравнению с массой молекул.

Частичная масса M_d показывает, во сколько раз масса частицы больше $1/16$ массы атома кислорода. Для рассмотренного примера она равна $M_d = 10^{-17} \cdot 6 \cdot 10^{23} = 6 \cdot 10^6$ г/моль.

Определяя современными средствами анализа осмотическое давление для высокодисперсных систем или высокомолекулярных соединений, можно рассчитать частичную или молярную массу изучаемых объектов, следовательно, оценить их средний размер. Например, можно определить молекулярную массу белка, являющегося основным примесным компонентом отходов биотехнологического производства, чтобы затем определить оптимальный метод его удаления. Решение этой задачи также основано на использовании формулы (2.8).

Дано: раствор белка с массовой концентрацией $\frac{m}{V} = 32 \frac{\text{г}}{\text{л}}$. При температуре 25°C это осмотическое давление этого раствора равно 2200 Па. Определить: молярную массу белка.

Решение:

1. Из формулы (2.8) выразим молярную концентрацию C :

$$C = \frac{P}{RT} = \frac{2200}{8,314 \cdot 298} \frac{\text{н} \cdot \text{моль} \cdot \text{К}}{\text{м}^2 \cdot \text{Дж} \cdot \text{К}} = 0,888 \frac{\text{моль}}{\text{м}^3} \cong 0,89 \cdot 10^{-3} \frac{\text{моль}}{\text{л}}.$$

2. Определим молярную массу M :

$$M = \frac{m}{V} : C = \frac{32}{0,89 \cdot 10^{-3}} \frac{\text{г} \cdot \text{л}}{\text{л} \cdot \text{моль}} \cong 36 \cdot 10^3 \frac{\text{г}}{\text{моль}}.$$

Ответ: молярная масса белка равна 36000 г/моль.

Таким образом, измерение осмотического давления позволяет определять дисперсность систем, состоящих из коллоидных частиц или высокомолекулярных соединений.

Диффузия

Диффузией называют процесс самопроизвольного выравнивания концентраций в системе, приводящий к установлению одинакового химического потенциала во всех элементах объема системы.

Для нахождения количественных закономерностей процесса диффузии рассматривают распределение вещества в пространстве и во времени. Пусть молекулярный или коллоидный раствор компонента i с концентрацией C отделен от чистого растворителя (или дисперсионной среды) перегородкой AB (рис. 2.4, сверху). В момент времени $t=0$ перегородку вынимают без перемешивания и наблюдают за изменением концентрации в процессе диффузии растворенного (диспергированного) вещества в направлении оси x . На нижнем рис. 2.4 показано распределение вещества в системе в разные моменты времени.

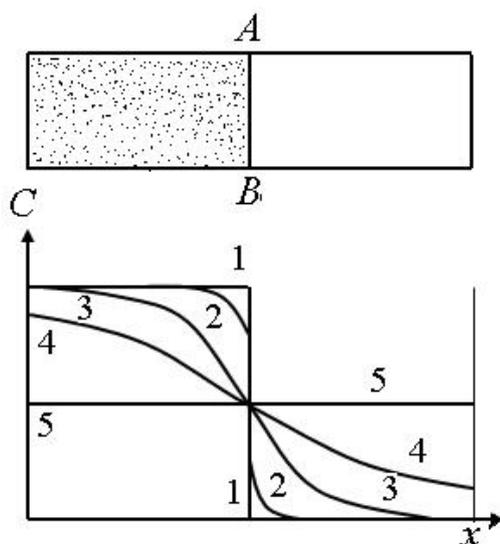


Рис. 2.4. Изменения концентрационных профилей в процессе диффузии: 1 — $t = 0$; 2,3,4 — $t_2 < t_3 < t_4$; 5 — $t = \infty$

Рассмотрим одномерную задачу переноса компонента i . Обозначим за J_i поток компонента i — это число молей n_i , перенесенных за единицу времени через единицу площади сечения s , нормального к направлению диффузии:

$$J_i = \frac{dn_i}{dt \cdot s}. \quad (2.9)$$

Поток компонента i пропорционален концентрации компонента C_i и подвижности U_i , т. е. его способности перемещаться под действием силы f , (скорости v_i , отнесенной к единичной силе, приложенной к 1 молю вещества $U_i = \frac{v_i}{f \cdot N}$), т. е. $J_i \sim C_i \cdot U_i$. Согласно теории потоков, потоки пропорциональны обобщенным силам. Так, для теплового потока это градиент температуры, для потока i -го компонента — градиент химического потенциала μ_i , т. е. $J_i \sim \text{grad} \mu_i$. Таким образом,

$$\frac{dn_i}{dt \cdot s} = -C_i \cdot U_i \cdot \text{grad} \mu_i, \quad (2.10)$$

где знак « \leftarrow » означает то, что поток направлен в сторону уменьшения химического потенциала.

Поскольку задача одномерная, т. е. $\text{grad} \mu_i = \frac{d\mu_i}{dx}$, а $\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln a_i$ (где μ_i^0 — стандартный химический потенциал i -го компонента; a_i — активность; R — универсальная газовая постоянная; T — температура), то при постоянной температуре и отсутствии взаимодействия между компонентами ($a_i = \gamma_i \cdot C_i \approx C_i$, где γ_i — коэффициент активности, C_i — концентрация), $\text{grad} \mu_i = \frac{RTd(\ln a_i)}{dx} = \frac{RTda_i}{a_i dx} \approx \frac{RTdC_i}{C_i dx}$, т. е. $\frac{dn_i}{dt \cdot s} = -\frac{C_i U_i RT dC_i}{C_i dx} = -U_i RT \frac{dC_i}{dx}$.

Выразим из полученного уравнения dn_i : $dn_i = -U_i RT \frac{dC_i}{dx} s dt$ и введем новое обозначение

$$D_i = U_i RT, \quad (2.11)$$

тогда

$$dn_i = -D_i s \frac{dC_i}{dx} dt. \quad (2.12)$$

Полученное выражение (2.12) носит название 1-го закона Фика. Оно показывает, что количество вещества, переносимого через сечение, нормальное к потоку, пропорционально величине сечения, времени и градиенту концентрации. Введенная величина D_i называется коэффициентом диффузии. Физический смысл коэффициента диффузии определяется из уравнения Фика — это количество вещества, переносимого через единичную площадь поверхности за 1 секунду при единичном градиенте концентрации. Таким образом, D — количественная мера диффузии в стандартных условиях.

Соотношение между коэффициентом диффузии и коэффициентом сопротивления среды (ω) было впервые получено Эйнштейном.

Поскольку $U_i = \frac{v_i}{fN}$, а согласно закону Дж. Г. Стокса сила сопро-

тивления $f_{\text{сопр}} = \omega v = 6\pi\eta r v$, то $U_i = \frac{v_i}{6\pi\eta r v N} = \frac{1}{6\pi\eta r N} = \frac{1}{\omega N}$. Под-

ставляя полученное выражение в выражение (2.11), получим

$$D_i = \frac{RT}{6\pi\eta r N} = \frac{kT}{6\pi\eta r} = \frac{kT}{\omega}. \quad (2.13)$$

Формула (2.13), связывающая коэффициент диффузии с коэффициентом сопротивления (ω с радиусом частицы), называется формулой Эйнштейна.

Значения коэффициента диффузии могут быть найдены экспериментально по уравнению (2.12) путем измерения количества вещества, диффундирующего в среде с известным градиентом концентрации в условиях, исключающих конвекцию. По найденному коэффициенту диффузии можно определить размер коллоидных частиц, а по нему — дисперсность системы.

Уравнение Эйнштейна позволяет найти связь между коэффициентом диффузии и средним сдвигом частицы. Из сравнения выражений (2.3) ($\overline{\Delta X^2} = \frac{kTt}{3\pi\eta r}$) и (2.13) ($D = \frac{kT}{6\pi\eta r}$) следует, что

$$\overline{\Delta X^2} = 2Dt. \quad (2.14)$$

Коэффициент диффузии имеет размерность м²/с, а его величина составляет примерно 10⁻⁹ м²/с для молекул и ионов, но 10⁻¹¹...10⁻¹³ м²/с для коллоидных систем в водных средах.

Таким образом, дисперсность коллоидных систем (и систем высокомолекулярных соединений) можно определить на основании молекулярно-кинетических явлений.

Задание 3

1. Определите размер частиц в сточных водах, если при изучении с помощью светового микроскопа и ультрамикроскопа через каждые t с вдоль одной оси были измерены смещения, которые оказались равными в мкм: а) 3; 2; 2; 3; 3; 4; 3; 1; 5; 3; 2; 3; 2; 3; б) 6; 5; 4; 7; 6; 6; 7; 5; 8; 4; 5; 5; 5; 5; 4; 7; 4. $t_a = 5$ с, $t_b = 9$ с; Коэффициент вязкости среды равен $1,1 \cdot 10^{-3}$ Па·с; температура 300°К.

2. Определите радиус частиц высокодисперсного токсичного золя, если коэффициент диффузии $D = 1,2 \cdot 10^{-10}$ м²/с, коэффициент вязкости среды $\eta = 10^{-3}$ н·с/м², температура $T = 298$ К.

3. Определите молярную массу примесного высокомолекулярного соединения, если при температуре 20 °С его раствор с массовой концентрацией 28 г/л имел осмотическое давление 3050 Па.

2.3. СЕДИМЕНТАЦИЯ В ГРАВИТАЦИОННОМ И ЦЕНТРОБЕЖНОМ ПОЛЯХ

Вопросы, связанные с седиментацией¹ в гравитационном и центробежном полях, имеют важное значение для дисперсионного анали-

¹ Седиментация от лат. *sedimentum* — оседание.

за природных и сточных вод, а также пылевоздушных выбросов. Кроме того определение скорости и режимов процесса оседания взвешенных примесных частиц в природных и сточных водах, а также в производственных аэрозолях, необходимо для обоснования методов очистки водных и воздушных систем и для расчета таких аппаратов, как песколовки, отстойники, нефтеловушки, циклоны, центрифуги. Все это является неотъемлемой частью методов и средств защиты человека и среды обитания.

2.3.1. Седиментация в гравитационном поле. Седиментационный анализ

В грубодисперсных системах частицы дисперсной фазы постепенно оседают (если их плотность ρ больше плотности среды ρ_0) или всплывают (при $\rho < \rho_0$) под действием силы тяжести (веса P). При движении частицы в жидкой или газообразной среде возникает встречная сила вязкого сопротивления среды $f_{\text{сопр}}$, возрастающая с увеличением скорости v согласно закону Стокса, вплоть до установления стационарного режима, в котором равноускоренное вначале движение становится равномерным и $P - f_{\text{сопр}} = 0$.

Выведем из этого равенства связь между скоростью осаждения v и размером (диаметром) частицы d :

$$g \cdot m' = f_{\text{сопр}}, \quad (2.15)$$

где g — ускорение свободного падения; $m' = m - m_0$ — эффективная масса частиц; m — масса частицы; m_0 — масса дисперсионной среды с объемом, равным объему частицы; $f_{\text{сопр}}$ — сила сопротивления.

Подставляя в формулу (2.15) силу сопротивления $f_{\text{сопр}} = 6\pi\eta r v$ (см. подразд. 2.2) и массу шарообразной частицы, получаем

$$g \frac{\pi d^3}{6} (\rho - \rho_0) = 3\pi\eta d v, \text{ откуда } d^2 = 18 \frac{\eta}{g(\rho - \rho_0)} v, \text{ следовательно}$$

$$d = \sqrt{18 \frac{\eta}{g(\rho - \rho_0)}} \cdot \sqrt{v} \quad \text{или} \quad v = \frac{g(\rho - \rho_0)}{18\eta} \cdot d^2. \quad (2.16)$$

Возможность применения закона Стокса к оседанию частиц в жидкой среде ограничена рядом условий, некоторые из них перечислены ниже:

- частицы дисперсной фазы должны оседать независимо друг от друга, что может быть реализовано только в разбавленных системах;

- частицы должны быть сферическими; в противном случае используют эквивалентный диаметр (под эквивалентным диаметром подразумевают диаметр сферической частицы, оседающей с такой же скоростью, что и реальная частица);

- частицы должны иметь одинаковую плотность;

- должно отсутствовать скольжение между оседающей частицей и средой;

- необходимо постоянство температуры;

- твердые частицы должны быть гладкими, чтобы не образовывались микропотоки;

- оседание должно происходить в стоячей жидкости;

- скорость оседания не должна превышать предела, за которым движение становится турбулентным.

Условие турбулентности, кроме скорости движения ($v_{\text{ч}}$), содержит также размер частиц ($d_{\text{ч}}$), вязкость ($\eta_{\text{ср}}$) и плотность ($\rho_{\text{ср}}$) среды. Его записывают с помощью числа Рейнольдса

$$Re = \frac{v_{\text{ч}} \cdot d_{\text{ч}} \cdot \rho_{\text{ср}}}{\eta_{\text{ср}}}, \quad (2.17)$$

где индекс «ч» относится к частице, а индекс «ср» — к среде.

Для разных режимов движения частиц силу сопротивления выражают через коэффициент сопротивления ($\zeta_{\text{сопр}}$), проекцию поперечного сечения частицы на направление ее движения ($s_{\text{ч}}$), скорость движения частицы ($v_{\text{ч}}$) и плотность среды ($\rho_{\text{ср}}$)

$$f_{\text{сопр}} = \zeta_{\text{сопр}} \cdot s_{\text{ч}} \frac{v_{\text{ч}}^2 \cdot \rho_{\text{ср}}}{2}. \quad (2.18)$$

Разные источники дают несколько отличающиеся значения числа Рейнольдса, соответствующие разным режимам. Так, ламинарный режим ограничивается значением Re , равным 2, либо соответствует интервалу $10^{-4} - 0,4$; промежуточный режим — интервалом $2 - 5 \cdot 10^2$, либо $0,4 - 10^3$; турбулентный — интервалом $5 \cdot 10^2 - 1,5 \cdot 10^5$, либо $10^3 - 2 \cdot 10^5$. Значения коэффициента сопротивления, соответствующие ламинарному, промежуточному и турбулентному режимам, а также зависимости скорости осаждения частиц от их диаметра для этих режимов, представлены в табл. 2.1:

Таблица 2.1

Коэффициенты сопротивления и характер зависимостей скорости осаждения частиц от диаметра при разных числах Рейнольдса

Область	«По Стоксу»	«По Алену»	«По Ньютону»
Режим	Ламинарный	Промежуточный	Турбулентный
$\zeta_{\text{сопр}}$	$\frac{24}{Re}$	$\frac{18,5}{Re^{0,6}}$	$\sim 0,44$
$v = f(d)$	$v = A' \cdot d^2$	$v = A'' \cdot d^{1,143}$	$v = A''' \cdot d^{0,5}$

Примечание: A', A'', A''' — константы, не зависящие от диаметра частиц.

Полученная зависимость скорости оседания частиц в гравитационном (а также центробежном) поле от их диаметра является основой методов седиментационного анализа. Границы применения методов зависят как от размера частиц, так и от разности плотностей частиц и дисперсионной среды. В большинстве случаев можно охарактеризовать полидисперсные системы с размером частиц от 100 до 0,5 мкм.

Все методы седиментационного анализа можно разбить на две группы — с разделением и без непосредственного разделения системы на фракции. В отсутствие фракционирования проводится наблюдение за изменением одной из величин: 1) объема осадка,

- 2) концентрации суспензии, 3) плотности суспензии, 4) гидростатического столба суспензии, 5) массы осадка.

Рассмотрим метод непрерывного взвешивания осадка. В монодисперсной суспензии все частицы движутся с одинаковой скоростью, поэтому между оседающей суспензией и чистой средой возникает четкая опускающаяся граница. Измеряя скорость ее перемещения (например, в мерном цилиндре), равную $v = h/t$ (где h — высота смещения границы раздела, t — время), можно найти диаметр частиц.

В реальных полидисперсных системах более крупные частицы оседают быстрее, более мелкие отстают, поэтому четкой границы с чистой средой не образуется. В этом случае можно поместить в хорошо перемешанную суспензию на высоте (глубине) h легкую чашечку, соединенную с динамометром, и построить седиментационную кривую зависимости массы осевших частиц P от времени t . Эта кривая отражает постепенное затухание прироста массы, поскольку вначале оседают все частицы — и крупные, и мелкие, затем все более мелкие (крупные уже осели).

При построении кривой оседания по оси абсцисс откладывают время оседания t , по оси ординат — вес осадка P . Типичный вид седиментационной кривой представлен на рис. 2.5. Полная кривая седиментации получается, если анализ доведен до конца. Часто этого не удается сделать, поэтому, прежде всего, надо определить предел, к которому стремится кривая седиментации. Один из приближенных способов предложен Штыхновым, согласно которому строят две кривые « $P — t$ » и « $P — A/t$ », где A — любое число (см. рис. 2.5). На кривой « $P — A/t$ » участок, соответствующий оседанию высокодисперсных фракций, оказывается практически прямолинейным. Через несколько точек этого участка проводят прямую до пересечения с осью ординат. Точка пересечения « a » соответствует весу всего осадка, так как при $t \rightarrow \infty$ $A/t \rightarrow 0$. Прямая ab , параллельная оси абсцисс, является пределом седиментационной кривой. Метод рекомендуется в том

случае, когда скорость оседания частиц к концу опыта очень мала и седиментировала бóльшая часть суспензии.

Для обработки полученных данных из точек, соответствующих разным моментам времени на оси абсцисс, восстанавливают перпендикуляры к седиментационной кривой и через точки пересечения проводят касательные к кривой до их пересечения с осью ординат («с», «d» на рис. 2.5).

Рассмотрим показатели процесса седиментации, относящиеся к моменту времени t_1 . Начальный участок седиментационной кривой приведен на рис. 2.6.

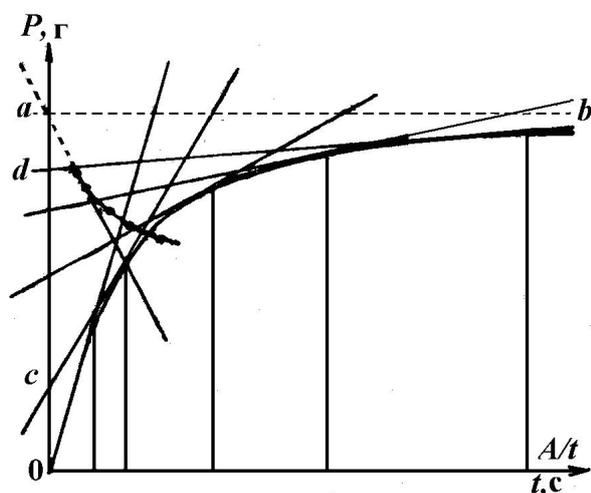


Рис. 2.5. Седиментационная кривая

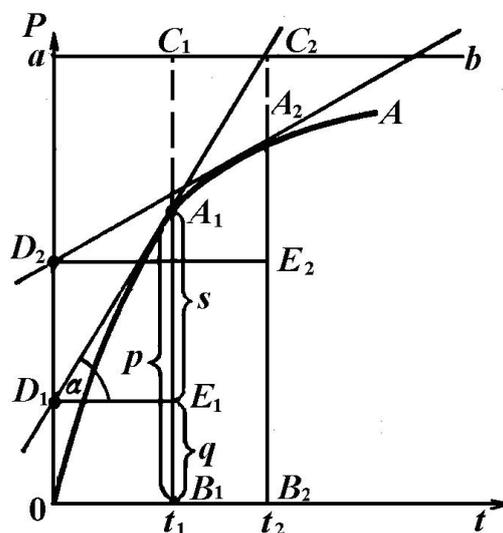


Рис. 2.6. Начальный участок седиментационной кривой

К моменту времени t_1 на чашечку, находящуюся на глубине h_1 , полностью осядут частицы, скорость оседания которых $v_1 \geq h/t_1$. Обозначим вес таких частиц через q . Частицы, скорость оседания которых $v < h/t_1$, лишь частично осядут на чашечку к моменту времени t_1 . Обозначим их вес через s .

Суммарный вес частиц (p), осевших к моменту времени t_1 составляет $p = q + s$. На рис. 2.6 этот вес соответствует отрезку A_1B_1 .

Для определения из кривой седиментации величин q и s проведем касательную к седиментационной кривой в точке A_1 и продлим ее

до пересечения с осью ординат. Из точки пересечения D_1 проведем прямую D_1E_1 , параллельную оси абсцисс.

Скорость оседания частиц в момент времени t_1 выразится производной $\frac{dp}{dt} = \operatorname{tg} \alpha$. Поскольку $p = q + s$, то $\frac{dp}{dt} = \frac{d(q + s)}{dt} = \frac{dq}{dt} + \frac{ds}{dt}$. Но $\frac{dq}{dt} = 0$, поэтому $\frac{dp}{dt} = \frac{ds}{dt}$. Таким образом, производная $\frac{dp}{dt}$ определяет суммарную скорость седиментации фракций, частично осевших к моменту времени t_1 , поскольку частицы, образовавшие долю осадка q , в этот момент времени уже не осаждаются:

$$\frac{dp}{dt} = \frac{d(s_1 + s_2 + \dots)}{dt} = \frac{ds_1}{dt} + \frac{ds_2}{dt} + \dots = \sum \frac{ds_i}{dt}.$$

За период времени от 0 до t_1 скорость оседания каждой фракции была постоянной, соответствующей размеру частиц. Следовательно, вес частиц этих фракций, выпавших к моменту времени t_1 , равен

$$s = s_1 + s_2 + \dots = t_1 \cdot \frac{ds_1}{dt} + t_1 \cdot \frac{ds_2}{dt} + \dots = t_1 \sum \frac{ds_i}{dt} = t_1 \frac{dp}{dt}.$$

Вес частиц, полностью осевших к моменту времени t_1 , составляет $q = p - s = p - t_1 \frac{dp}{dt}$. Из треугольника $A_1D_1E_1$ видно, что $D_1E_1 = t_1$,

$$A_1E_1 = D_1E_1 \operatorname{tg} \alpha = t_1 \frac{dp}{dt} = s. \quad \text{Следовательно, } q = p - s = A_1B_1 - A_1E_1 = E_1B_1 = OD_1.$$

Аналогичные рассуждения, относящиеся к моменту времени t_2 (см. рис. 2.6), показывают, что касательная, проведенная к седиментационной кривой в точке A_2 , отсекает на оси ординат отрезок OD_2 , численно равный весу частиц, полностью осевших на чашечку к моменту времени t_2 . Очевидно, что отрезок $D_1D_2 = OD_2 - OD_1$ соответствует весу фракций, содержащих частицы, оседающие со скоростью от $v_1 = h/t_1$ до $v_2 = h/t_2$, т. е. в пределах эквивалентных диаметров от d_1 до d_2 .

Таким образом, при проведении ряда касательных к экспериментально полученной кривой седиментации можно мысленно разделить исследуемую полидисперсную систему на ряд фракций, размеры которых лежат в некоторых пределах. По значениям времен t_1 , t_2 , t_3 и т. д. находят эквивалентный размер частиц. Отрезки между касательными на оси ординат соответствуют весу отдельных фракций. Содержание в дисперсной системе отдельных фракций можно выразить в процентах от общего количества вещества. Для этого длину ординаты от 0 до предела кривой седиментации принимают за 100 %. Длины отрезков, отсеченных касательными, отнесенные к общей длине ординаты, дают процентное содержание отдельных фракций в системе.

Результаты седиментационного анализа можно представить в виде интегральной или дифференциальной кривой распределения (рис. 2.7, а, б). В случае интегрального распределения на оси абсцисс откладывают размер фракций, например, радиус r , а на оси ординат — процентное содержание фракций с размером частиц менее r (рис. 2.7, а) или процентное содержание фракций с размером частиц более r .

Дифференциальная кривая может быть получена из интегральной, при этом ось абсцисс разбивают на равные промежутки, определяют изменение функции Q на каждом промежутке, делят его на величину выбранного промежутка и результат откладывают по оси ординат для соответствующего промежутка по оси абсцисс (см. рис. 2.7, б). Если выбранный шаг $\Delta r \rightarrow 0$, то по оси ординат откладывается производная процентного содержания по размеру $f(r) = dQ / dr$.

Описанный эксперимент можно выполнить, например, с помощью торсионных весов (torsion — скручивание), представленных на рис. 2.8.

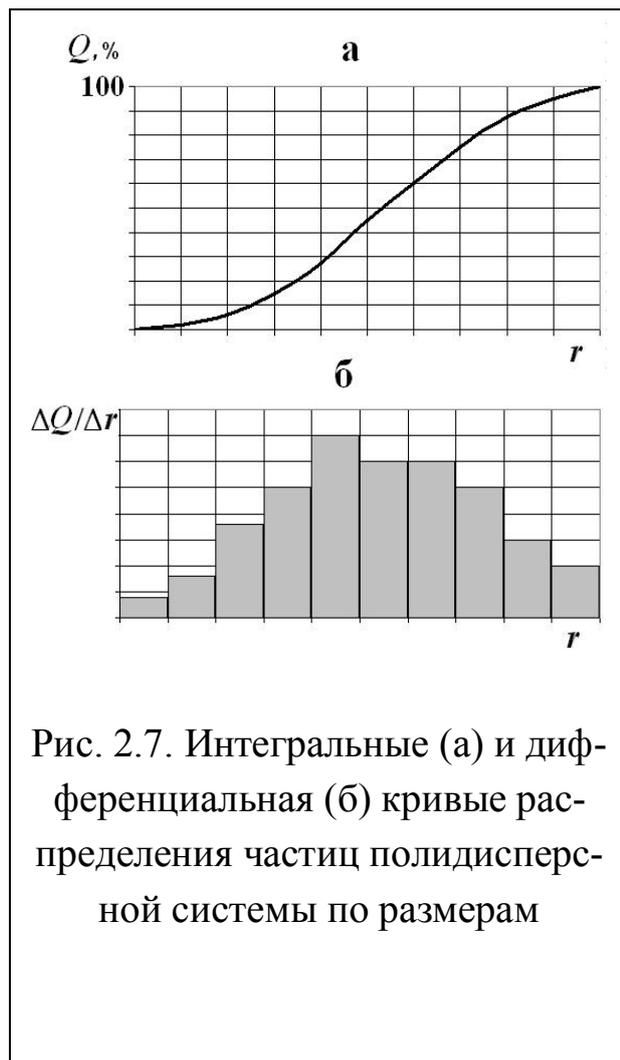


Рис. 2.7. Интегральные (а) и дифференциальная (б) кривые распределения частиц полидисперсной системы по размерам

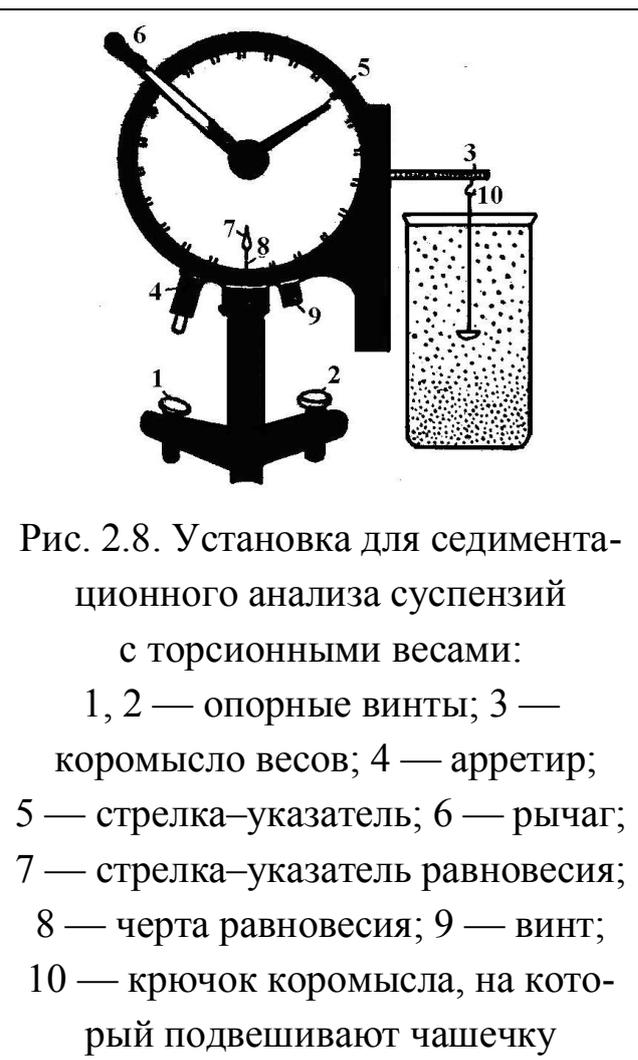


Рис. 2.8. Установка для седиментационного анализа суспензий с торсионными весами:
 1, 2 — опорные винты; 3 — коромысло весов; 4 — арретир; 5 — стрелка-указатель; 6 — рычаг; 7 — стрелка-указатель равновесия; 8 — черта равновесия; 9 — винт; 10 — крючок коромысла, на который подвешивают чашечку

2.3.2. Седиментация в центробежном поле

В центробежном поле осаждение частиц происходит под действием центробежной силы $f_{цб}$, которая равна

$$f_{цб} = m'w^2x, \quad (2.19)$$

где x — расстояние до оси вращения, w , рад/с, — угол поворота $\Delta\varphi$ в

единицу времени Δt : $w = \frac{\Delta\varphi}{\Delta t} = \frac{2\pi}{T_{об}} \cdot \frac{x}{x} = \frac{2\pi x}{T_{об}} \cdot \frac{1}{x} = \frac{v_\tau}{x} = 2\pi \cdot n$, $T_{об}$ —

время одного полного оборота, v_τ — линейная тангенциальная скорость движения частицы (см. рис.2.9), n — число оборотов в единицу времени.

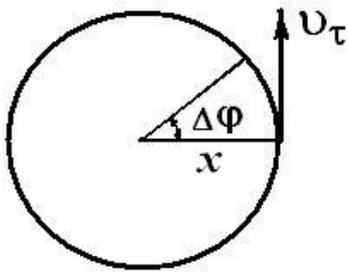


Рис.2.9. Связь между угловой и тангенциальной скоростью

При выражении центробежной силы через угловую скорость движения шарообразной частицы, а силы сопротивления — по формуле Стокса, получается равенство

$$\omega^2 x \frac{\pi d^3}{6} (\rho - \rho_0) = 3\pi\eta d v_{цб}. \quad (2.20)$$

При использовании тангенциальной скорости движения частиц уравнение (2.20) превращается в (2.21)

$$\frac{v_{\tau}^2}{x} \cdot \frac{\pi d^3}{6} (\rho - \rho_0) = 3\pi\eta d v_{цб}, \quad (2.21)$$

откуда скорость осаждения частиц в центробежном поле равна

$$v_{цб} = \frac{v_{\tau}^2 (\rho - \rho_0)}{18\eta x} \cdot d^2. \quad (2.22)$$

Сравнение формул (2.22) и (2.16) показывает, что скорость осаждения частиц в центробежном поле во столько раз выше скорости осаждения в гравитационном поле, во сколько раз величина $\frac{v_{\tau}^2}{x}$ больше ускорения свободного падения g

$$\frac{v_{цб}}{v_{грав}} = \frac{v_{\tau}^2}{x} : g. \quad (2.23)$$

Выражение (2.22) можно также записать в виде зависимости $v_{цб}$ от d , используя не тангенциальную скорость v_{τ} , а угловую ω , либо число оборотов в единицу времени n .

Для нахождения времени, необходимого для перемещения частицы в центробежном поле вдоль оси вращения от расстояния x_1 до расстояния x_2 , необходимо решить уравнение (2.20), выразив скорость

перемещения через $v_{цб} = \frac{dx}{dt}$. После разделения переменных и интег-

рирования получается $\int_{x_1}^{x_2} \frac{dx}{x} = \int_0^t \frac{d^2 w^2 \cdot (\rho - \rho_0)}{18\eta} dt$, откуда

$$t = \frac{18\eta}{d^2(\rho - \rho_0)w^2} \ln \frac{x_2}{x_1}. \quad (2.24)$$

Всплывающие частицы ($\rho < \rho_0$) будут двигаться к оси вращения, оседающие частицы ($\rho > \rho_0$) — к стенкам аппарата (например, циклона). Специальное устройство выходных патрубков в проточных циклонах позволяет производить одновременную очистку сточных вод от твердых (оседающих) частиц и капелек масла (нефтепродуктов, жиров и т. п.).

2.3.3. Седиментационно-диффузионное равновесие

Для прогноза поведения коллоидных частиц в гравитационном и центробежном поле необходимо учитывать их броуновское движение. В качестве примера в табл. 2.2 приведено сравнение величины броуновского смещения (в см за 1 секунду) в воде частиц каолина разного диаметра (d) и скорости их осаждения (см/с) под действием гравитационного поля. При расчете плотность частиц принята равной $2,65 \text{ г/см}^3$, плотность воды $1,00 \text{ г/см}^3$, коэффициент вязкости воды $1 \text{ мПа}\cdot\text{с}$; температура 300 К .

Из данных табл. 2.2 видно, что влияние диффузии на процесс осаждения частиц в гравитационном поле проявляется в достаточно широком диапазоне размеров — для частиц размером менее 1 мкм (при данной плотности) вклад броуновского движения превышает вклад седиментации. Следовательно, в отстойных сооружениях осадить такие частицы практически невозможно.

Равновесие между направленным действием гравитационного поля и броуновским движением приводит к неоднородному распределению частиц по высоте столба (вдоль поля). Установившееся со-

стояние системы носит название седиментационно-диффузионного равновесия.

Таблица 2.2

Скорость осаждения в воде частиц каолина различных размеров, а также их смещение за 1 с. при броуновском движении

d , мкм	Скорость осаж- дения, см/с	Броуновское смещение Δx , см, за 1 с
0,05	$2,25 \cdot 10^{-7}$	$4,19 \cdot 10^{-4}$
0,1	$8,98 \cdot 10^{-7}$	$2,97 \cdot 10^{-4}$
0,2	$3,59 \cdot 10^{-6}$	$2,10 \cdot 10^{-4}$
0,4	$1,44 \cdot 10^{-5}$	$1,48 \cdot 10^{-4}$
1	$8,98 \cdot 10^{-5}$	$9,38 \cdot 10^{-5}$
2	$3,59 \cdot 10^{-4}$	$6,63 \cdot 10^{-5}$
10	$8,98 \cdot 10^{-3}$	$2,97 \cdot 10^{-5}$
20	$3,59 \cdot 10^{-2}$	$2,10 \cdot 10^{-5}$

Рассмотрим термодинамическую трактовку условия равновесия — равенство суммы химического (μ) и гравитационного (E) потенциала (отнесенного к 1 моль) во всех точках системах при постоянной температуре и постоянном давлении

$$\mu_1 + E_1 = \mu_2 + E_2 = \dots = \mu_k + E_k = const, \quad (2.25)$$

где индексы $1, 2, \dots, k$ означают некоторые произвольные уровни.

Химический потенциал частицы равен

$$\mu = \mu^0 + RT \ln a. \quad (2.26)$$

Гравитационный потенциал E равен

$$E = m'ghN, \quad (2.27)$$

где h — глубина (высота), на которой находится частица.

Подстановка выражений (2.26) и (2.27) в уравнение (2.25) для двух уровней h_1 и h_2 , а также замена активностей на концентрации (при отсутствии взаимодействия между частицами) дает

$$\mu_1^0 + RT \ln C_1 + m'gh_1N = \mu_2^0 + RT \ln C_2 + m'gh_2N.$$

Поскольку $\mu_1^0 = \mu_2^0$, а $m' = \frac{m(\rho - \rho_0)}{\rho}$, то

$$\ln \frac{C_1}{C_2} = \frac{mg(h_2 - h_1)N(\rho - \rho_0)}{RT\rho}. \quad (2.28)$$

Полученный закон распределения частиц по высоте аналогичен известной барометрической формуле Лапласа для газов в атмосфере. Однако характеристическая высота $h_{1/2}$ (высота, на которой число частиц уменьшается вдвое по сравнению с исходным уровнем) для молекул газа и для коллоидных частиц различаются на несколько порядков. Так, для газов в атмосфере $h_{1/2} = 5,5$ км, а для частиц микронного размера — десятки микрометров.

Для дисперсионного анализа коллоидных систем, а также высокомолекулярных соединений, с помощью седиментационно-диффузионного равновесия необходимо иное поле — не гравитационное, а центробежное. В этом случае в уравнение (2.25) следует под-

ставлять потенциал $E = \frac{m'w^2x^2N}{2}$:

$$RT \ln C_1 + \frac{m'w^2x_1^2N}{2} = RT \ln C_2 + \frac{m'w^2x_2^2N}{2}, \text{ откуда}$$

$$\frac{mN(\rho - \rho_0)}{\rho} = \frac{2RT \ln \frac{C_1}{C_2}}{(x_2^2 - x_1^2)w^2}. \quad (2.29)$$

С учетом того, что $mN = M_d$ (молярная масса), формула (2.29) преобразуется в (2.30), по которой можно определять молярную массу высокомолекулярных соединений (грамм-частичную массу коллоидных частиц в высокодисперсных системах)

$$M_d = \frac{2RT\rho \ln \frac{C_1}{C_2}}{(x_2^2 - x_1^2)w^2(\rho - \rho_0)}. \quad (2.30)$$

Аналогичные преобразования можно также проделать с формулой (2.28), что даст возможность определить грамм-частичную массу более крупных взвешенных частиц

$$Md = mN = \ln \frac{C_1}{C_2} \cdot \frac{RT}{g(h_2 - h_1)} \cdot \frac{\rho}{(\rho - \rho_0)} \quad (2.31)$$

Задание 4

1. Сравните вклад броуновского движения и седиментации в гравитационном поле примесных частиц сточной воды разных размеров: $d_1 = 50$ нм; $d_2 = 100$ нм; $d_3 = 500$ нм (0,5 мкм); $d_4 = 5$ мкм; $d_5 = 10$ мкм. Коэффициент вязкости среды $\eta = 2 \cdot 10^{-3}$ н·с/м², температура 20 °С, плотность частиц $2,0 \cdot 10^3$ кг/см³; плотность среды $1,1 \cdot 10^3$ кг/см³.

2. Выберите тип аппарата, предназначенного для седиментации примесных частиц сточной воды. Для этого сравните время их оседания в гравитационном и центробежном поле. Известно, что средний радиус частиц равен 12 мкм, плотность частиц $2,1 \cdot 10^3$ кг/м³, плотность среды $1,1 \cdot 10^3$ кг/м³, вязкость среды $2 \cdot 10^{-3}$ Па·с, угловая скорость центрифуги 100 с⁻¹. Расчет проведите для глубины осаждения, равной 0,1 м. При этом начальное расстояние от оси центрифуги примите равным 12 см.

3. Высокодисперсный золь каолина в воде содержит частицы, радиус которых равен $2 \cdot 10^{-8}$ м. Определите, на какой высоте от начального уровня концентрация частиц уменьшится в 2 раза. Для расчета используйте следующие данные: плотность частиц $2,65 \cdot 10^3$ кг/м³, плотность жидкости $1,0 \cdot 10^3$ кг/м³, температура 298 К.

4. По результатам установления седиментационно-диффузионного равновесия в центробежном поле определите молярную массу биополимера, выделенного из питьевой воды. Для расчета используйте следующие данные: плотность воды $1,0 \cdot 10^3$ кг/м³, плотность биополимера $1,3 \cdot 10^3$ кг/м³, отношение его концентраций на расстояниях

от оси вращения 10 и 20 см равно 1,7; температура 298 К, угловая скорость 200 с^{-1} .

2.4. ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И МЕТОДЫ АНАЛИЗА ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ

Методы, основанные на взаимодействии электромагнитного излучения видимого диапазона с дисперсными системами (в первую очередь, на рассеянии света), широко используют для определения концентрации частиц, их размеров, распределения частиц по размерам. Их применяют как в мониторинге окружающей среды для оценки загрязнения водных систем и атмосферы взвешенными примесями, так и при анализе эффективности технологий очистки природных и сточных вод, а также газозвудушных выбросов.

В данной главе будут рассмотрены физические основы явления светорассеяния и методы, получившие наибольшее распространение в анализе высокодисперсных и грубодисперсных систем.

2.4.1. Явление рассеяния света. Оптические свойства дисперсных систем

Явление рассеяния света

Рассеяние света — это любое отклонение света от первоначального направления, т. е. преобразование света веществом, сопровождающееся изменением направления его распространения, а иногда и частоты.

Это явление в 1868 г. подробно исследовал английский физик Джон Тиндаль. Он обнаружил, что при боковом освещении коллоидных систем наблюдается характерное переливчатое свечение, названное опалесценцией¹. Это явление обусловлено рассеянием света.

Рассеяние электромагнитных волн любой системой связано с ее неоднородностью либо на молекулярном уровне, либо на уровне час-

¹ От *opalus* (лат.) — опал — минерал молочно-голубого или желтовато-белого с радужными оттенками света.

тицы, либо на уровне скопления частиц. Физическая природа рассеяния одинакова для всех систем, она не зависит от типа неоднородности. Вещество состоит из дискретных электрических зарядов — электронов и протонов. Если на какое-либо препятствие, которое представляет собой отдельный электрон, атом или молекулу, частицу твердого вещества или жидкости, падает электромагнитная волна, то под воздействием электрического поля падающей волны электрические заряды в этом препятствии приходят в колебательное движение. Ускоренные электрические заряды переизлучают электромагнитную энергию во всех направлениях.

Вторичные волны, посылаемые разными точками, интерферируют между собой, обуславливая ту или иную картину распределения интенсивности светового потока в пространстве.

Под интенсивностью светового потока (I) понимают количество энергии, протекающее в единицу времени через единицу сечения и приходящееся на единичный телесный угол.

За исключением вакуума, все среды в определенном смысле неоднородны. Даже в условно однородных средах (чистых газах, жидкостях, твердых телах) можно выделить отдельные неоднородности (атомы, молекулы). Поэтому все среды рассеивают свет. Однако принято считать среду однородной, если масштаб ее неоднородности мал по сравнению с длиной волны падающего света.

В однородной среде интерференция вторичных волн приводит к прямолинейному распространению света. В оптически неоднородных средах (при флуктуации плотности и концентрации, присутствии посторонних примесей) свет не распространяется прямолинейно, он наблюдается в большей или меньшей степени по всем направлениям, т. е. рассеивается.

При рассмотрении произвольной частицы ее можно мысленно разбить на малые области (см. рис. 2.10). Приложенное поле падающей электромагнитной волны наводит в каждой области дипольный момент. Эти диполи колеблются с частотой приложенного поля и по-

этому создают вторичное излучение во всех направлениях. Так как рассеянные диполями поля когерентны, полное рассеянное поле в направлении удаленной точки Р получается сложением рассеянных волн с учетом фазовых отношений между ними.

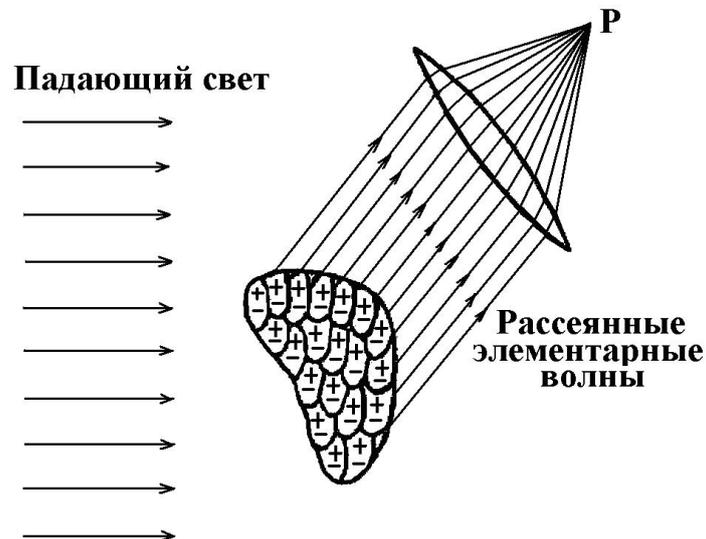


Рис. 2.10. Рассеяние света в направлении удаленной точки Р от малой частицы

Если частица мала по сравнению с длиной волны, то все вторичные волны находятся примерно в одной фазе. Для такой частицы рассеяние незначительно меняется с направлением.

Наведенный диполь излучает колебания с частотой, равной частоте волны падающего света. Таким образом, частота рассеянного света совпадает с частотой падающего света. Такой вид светорассеяния называют упругим.

Впервые изучил его природу английский физик лорд Дж. А. Рэлей. Рэлей развил теорию светорассеяния для сферических, не поглощающих свет, непроводящих, малых частиц. В теории Рэля также предполагается, что частицы дисперсной системы находятся так далеко друг от друга, что можно пренебречь вторичным рассеянием.

Для частицы, размер которой мал по сравнению с длиной падающей волны, совокупность колебаний в ней может быть заменена

колебаниями одного электрического диполя. Индуцированный диполь (P) равен произведению поляризуемости частицы (α) и напряженности электрического поля (E)

$$P = \alpha \cdot E. \quad (2.31)$$

Эти величины и определяют интенсивность рассеянного света. Поляризуемость α зависит от соотношения между показателем преломления дисперсной фазы $\mu_{\text{ф}}$ и дисперсионной среды $\mu_{\text{ср}}$, а также пропорциональна объему частицы V . Интенсивность рассеянного света $I_{\text{р}}$ пропорциональна квадрату поляризуемости частицы, таким образом, квадрату ее объема ($\sim V^2$) или шестой степени размера ($\sim r^6$). Поэтому с ростом размера частиц рассеяние света сильно увеличивается.

Напряженность электрического поля отражает энергию падающего светового потока. В соответствии с электромагнитной теорией интенсивность света (плотность потока энергии) пропорциональна квадрату амплитуды волны, излучаемой электрическим диполем. В свою очередь, амплитуда волны пропорциональна квадрату частоты колебаний диполя. Таким образом, интенсивность рассеянного света пропорциональна частоте колебания диполя в четвертой степени или обратно пропорциональна длине волны в четвертой степени ($\sim 1/\lambda^4$). Таким образом, лучи с меньшей длиной волны сильнее рассеиваются.

Если падающий свет не поляризован, то интенсивность рассеянного света в направлении, составляющем угол θ с направлением распространения излучения, пропорциональна величине $(1 + \cos^2 \theta)$. В плоскости этого направления интенсивность рассеяния света во все стороны одинакова.

Таким образом, формула Рэлея для интенсивности света, рассеянного сферической частицей, значительно меньшей длины волны падающего света, на расстоянии a от центра частицы до точки наблю-

дения в направлении, составляющим угол θ с направлением распространения излучения, имеет вид

$$I_p = I_0 \frac{9\pi^2 V^2}{2\lambda^4 a^2} \left(\frac{\mu_{\text{ф}}^2 - \mu_{\text{ср}}^2}{\mu_{\text{ф}}^2 + 2\mu_{\text{ср}}^2} \right)^2 \cdot (1 + \cos^2 \theta), \quad (2.32)$$

где I_0 — интенсивность падающего света.

Полная интенсивность света, рассеянного сферической частицей находится интегрированием уравнения (2.32) по всему пространству

$$I_p = I_0 \frac{24\pi^3 V^2}{\lambda^4} \left(\frac{\mu_{\text{ф}}^2 - \mu_{\text{ср}}^2}{\mu_{\text{ф}}^2 + 2\mu_{\text{ср}}^2} \right)^2. \quad (2.33)$$

Поскольку в теории Рэлея предполагается, что сферические частицы расположены настолько далеко друг от друга, что их электрические поля не взаимодействуют, то интенсивность рассеянного света пропорциональна числу частиц в единице объема, или численной концентрации дисперсной системы ν

$$I_p(\nu) = \nu \cdot I_p = I_0 \frac{24\pi^3 V^2 \nu}{\lambda^4} \left(\frac{\mu_{\text{ф}}^2 - \mu_{\text{ср}}^2}{\mu_{\text{ф}}^2 + 2\mu_{\text{ср}}^2} \right)^2. \quad (2.34)$$

Так называемая Рэлеевская область (область действия уравнений (2.32), (2.33)) ограничена соотношением

$$\rho = \frac{2\pi \cdot r}{\lambda} < 0,3. \quad (2.35)$$

Для частиц, размер которых превышает этот предел, перестает выполняться зависимость $I_p \sim \lambda^{-4}$. В то же время эксперименты показывают, что зависимость $I_p \sim R^6$ выполняется примерно до $2r \approx 160 - 180$ нм.

Из уравнений (2.33), (2.34) вытекают наиболее важные свойства рассеянного света, а именно

$$I_p \sim \frac{V^2}{\lambda^4} \cdot \nu, \quad (2.36)$$

т. е.: 1) для частиц данного размера (объема V) интенсивность рассеянного света тем больше, чем больше концентрация золя; 2) для данной массовой концентрации дисперсной фазы (равной $\rho_{\text{ф}} \cdot V \cdot v$) интенсивность рассеянного света тем больше, чем больше размер частиц; 3) при освещении белым светом конус Тиндаля содержит избыток света с волнами малой длины. (Последнее свойство объясняет, почему золи многих веществ, не поглощающие видимый свет, кажутся голубоватыми при боковом освещении).

Индикатриса светорассеяния

Рассеяние света характеризуется величиной интенсивности светового потока, рассеянного в различных направлениях. ***Векторная диаграмма, показывающая распределение интенсивности рассеянного света по всем направлениям, называется индикатрисой рассеяния.***

Согласно теории Рэлея, индикатриса рассеяния естественного света симметрична в направлении распространения падающего луча и в направлении, ему перпендикулярном.

Если освещение производится обычным светом, то рассеянный свет полностью или частично линейно поляризован. На рис. 2.11 показана область поляризации рассеянного света для очень маленьких сферических частиц (область Рэлея). Видно, что свет, рассеянный под углом 90° , полностью поляризован. Под углами 0° и 180° он вообще не поляризован. Зависимость степени поляризации рассеянного света от угла наблюдения для малой сферической частицы представляет собой симметричную кривую с максимумом (100% поляризация) при 90° и с минимумами (нулевые значения) при 0° и 180° .

Если частицы малы по сравнению с длиной волны, но не имеют сферической формы, тогда интенсивность рассеянного света зависит от ориентации частицы по отношению к направлению луча света (рис. 2.12).

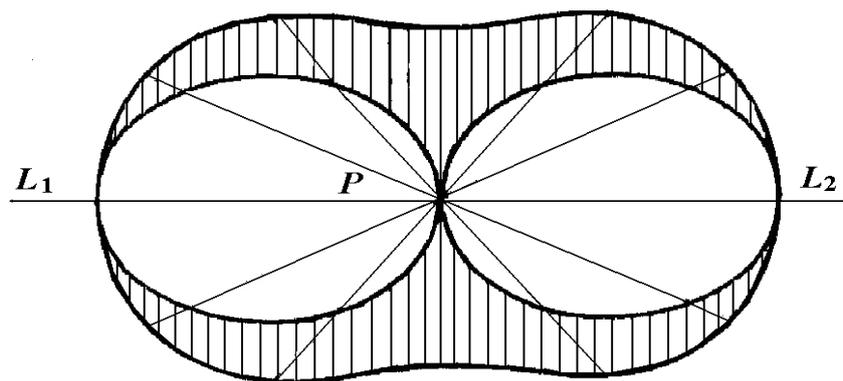


Рис. 2.11. Рассеяние света малой частицей (диаграмма Ми): внутренняя незаштрихованная область диаграммы — неполяризованная часть рассеянного света; заштрихованная область — поляризованная часть света

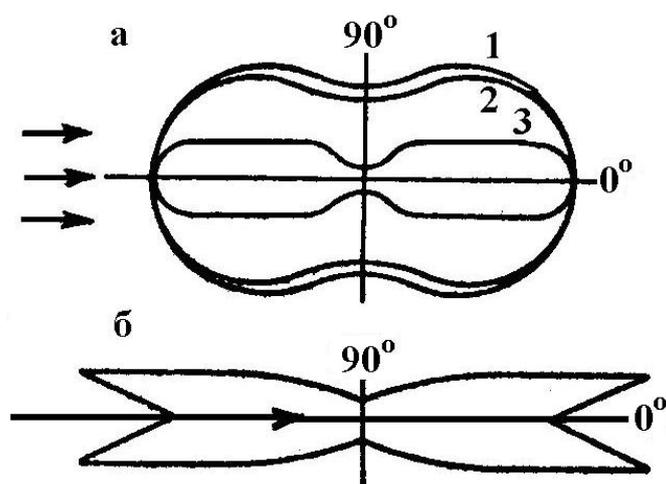


Рис. 2.12. Форма индикатрисы рассеяния света в зависимости от анизотрии частиц в направлении падения луча:

а — луч послан вдоль оси симметрии частицы: 1 — частица сферическая; 2 — частица анизометрическая (отношение осей 2 : 3); 3 — частица анизометрическая (отношение осей 1 : 10); б — луч послан перпендикулярно оси симметрии частицы; частица анизометрическая (отношение осей 1 : 10)

Иглообразная частица рассеивает наибольшее количество света, если он падает перпендикулярно к длине оси частицы, и наименьшее, если падает параллельно этой оси. Степень поляризации, (т. е. отношение интенсивности поляризованного света к общей интенсивности рассеянного света) также является мерой анизотрии частиц.

Если частицы имеют сферическую форму, но их величина того же порядка, что и длина волны падающего света, то интенсивность рассеянного света меньше, чем это следует из уравнения (2.33). По мере увеличения размера частиц интенсивность рассеяния сначала возрастает, а затем после достижения максимума уменьшается. Степень поляризации различна в разных направлениях по отношению к оси падения света. Так, из рис. 2.13 видно, что максимум степени поляризации находится не при 90° , а при бóльших значениях.

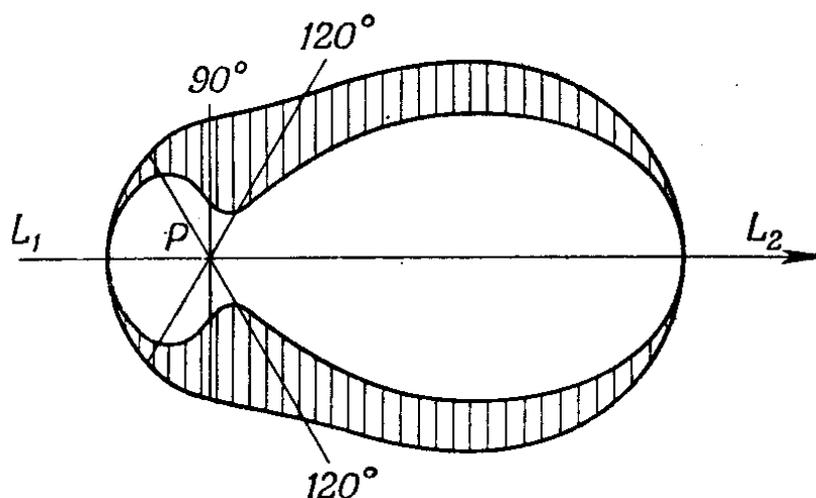


Рис. 2.13. Поляризованный и неполяризованный рассеянный свет в случае больших сферических частиц

При возрастании размеров частицы (при выходе из Рэлеевской области) возрастают возможности для взаимного усиления или подавления волн, рассеянных от отдельных областей частицы (представленных на рис. 2.10). Следовательно, чем больше частица, тем больше пиков и провалов отмечается на индикатрисе рассеяния. На рис. 2.14 в качестве примера приведены индикатрисы рассеяния для сфероидов объемом 1 мкм^3 при длине волны падающего света, равной $0,5 \text{ мкм}$. Из рисунка видно также то, что для сферы или сфероида, ось симметрии которого совпадает с направлением падающей волны, индикатриса светорассеяния симметрична относительно оси падения света. В противном случае (т. е. при ненулевом угле) индикатриса теряет симметричность, а ее вид зависит от формы сфероида.

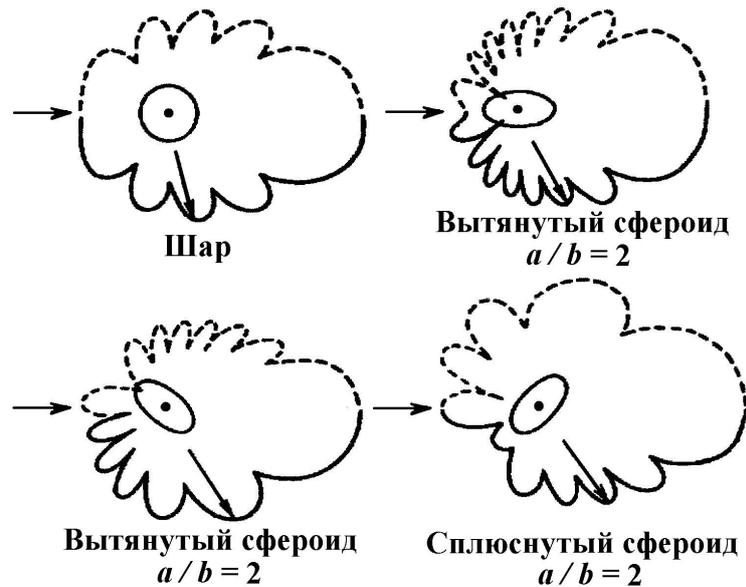


Рис. 2.14. Индикатрисы рассеяния для сфероидов равного объема (1 мкм³). Падающий свет не поляризован; $\lambda = 0,5$ мкм; относительный показатель преломления частиц $m_{\text{отн}} = 1,05$ (a и b — оси сpherоида)

Окраска дисперсных систем

В проходящем свете золи похожи на растворы. При наличии хромофорных групп в веществе дисперсной фазы проходящий свет поглощается, при этом поглощение подчиняется закону Бугера-Ламберта-Бера

$$I_{\text{п}} = I_0 \cdot e^{-\varepsilon_{\lambda} C \ell}, \quad (2.37)$$

где $I_{\text{п}}$ — интенсивность света, прошедшего через золь; I_0 — интенсивность падающего света; ε_{λ} — коэффициент экстинкции (поглощения); C — концентрация золя; ℓ — длина оптического пути.

Если коллоидная система поглощает электромагнитное излучение, относящееся к видимой части спектра (~400...780 нм), то она кажется окрашенной в цвет, дополнительный поглощенному. Так, например, поглощая синюю часть спектра (435...480 нм), золь выглядит желтым; при поглощении синевато-зеленой части (490...500 нм) он выглядит красным.

Золи с металлическими частицами очень сильно поглощают свет — это вызвано генерацией в частицах электрического тока, большая

часть энергии которого превращается в теплоту. Для золь металлов характерна селективность поглощения, зависящая от степени дисперсности. С ростом дисперсности максимум поглощения сдвигается в сторону коротких волн. Эффект влияния дисперсности связан с изменением как спектра поглощения, так и спектра рассеяния. Так, например, высокодисперсный золь золота ($r < 20$ нм) поглощает синий цвет (440 – 450 нм) при этом выглядит желтым; золь с частицами радиусом 20 нм поглощает зеленый свет (530 нм) и выглядит ярко-красным; золь с частицами радиусом 40 – 50 нм поглощает желтый свет (590 – 600 нм), при этом кажется синим.

С изменением дисперсности золь меняется интенсивность их окраски. Она максимальна для средних размеров частиц ультрамикрорегетерогенных систем и уменьшается как при увеличении, так и при уменьшении дисперсности.

2.4.2. Методы анализа дисперсных систем, основанные на светорассеянии

Нефелометрия

Нефелометрический метод исследования основан на измерении света, рассеянного дисперсной системой под определенным углом (углами). В основе нефелометрии лежит уравнение Рэлея. Если необходимо определить только размер частиц или их концентрацию, то достаточно измерить интенсивность рассеянного света только под одним углом. Поэтому уравнение Рэлея можно представить в виде

$$I_p = I_0 k V^2 v = I_0 k' V C, \quad (2.38)$$

где $k = \frac{24\pi^3}{\lambda^4} \left(\frac{\mu_{\text{ф}}^2 - \mu_{\text{ср}}^2}{\mu_{\text{ф}}^2 + 2\mu_{\text{ср}}^2} \right)^2$; $k' = \frac{k}{\rho_{\text{ч}}}$; $\rho_{\text{ч}}$ — плотность частиц; C —

массовая концентрация.

Из соотношения (2.38) следует, что для двух золь одного вещества с частицами одинаковой формы и размеров интенсивности рас-

сеянного света относятся между собой как концентрации частиц, т. е. при $V = \text{const}$

$$\frac{I_{p1}}{I_{p2}} = \frac{v_1}{v_2} = \frac{C_1}{C_2}. \quad (2.39)$$

Если равны численные концентрации сравниваемых золь, то их интенсивности будут относиться как квадраты объемов частиц или шестые степени их радиусов, т. е. при $v = \text{const}$

$$\frac{I_{p1}}{I_{p2}} = \frac{V_1^2}{V_2^2} = \frac{r_1^6}{r_2^6}. \quad (2.40)$$

При $C = \text{const}$

$$\frac{I_{p1}}{I_{p2}} = \frac{V_1}{V_2} = \frac{r_1^3}{r_2^3}. \quad (2.41)$$

Таким образом, имея стандартные золи (или калибровочные графики), легко определить размер частиц или концентрацию исследуемого золя.

Для названных целей обычно используют нефелометры, в которых интенсивность рассеянного света измеряется под углом 90° к направлению падения световой волны. В приборах, дающих возможность измерять интенсивность света, рассеянного под разными углами, можно определять также форму частиц.

Поточная ультрамикроскопия

В основе метода ультрамикроскопии также лежит теория Рэлея. В методе регистрируют рассеяние света от отдельных частиц. Для этого используют микроскопическую установку, которая позволяет наблюдать конусы Тиндаля от каждой частицы.

Ультрамикроскоп был сконструирован в 1903 г. Зидентопфом и Зигмонди (Жигмонди). На темном фоне при боковом освещении наблюдают светящиеся отблески отдельных частиц, находящихся в броуновском движении. Глубина резкости микроскопа и площадь, вырезаемая диафрагмой, позволяют выделить оптический объем, в

котором подсчитывают число частиц n и затем определяют численную концентрацию ν .

Б.В. Дерягин и Г.Я. Власенко сконструировали поточный ультрамикроскоп, в котором поток золя движется в стеклянной кювете навстречу наблюдателю. Зона освещения формируется сфокусированным лучом, испускаемым лампой накаливания (6 В, 15 Вт). Концентрацию частиц определяют по числу вспышек, проходящих за единицу времени через площадь, ограниченную диафрагмой, с учетом объемной скорости потока.

На рис. 2.15 приведена схема установки, отличающейся значительно большей чувствительностью.

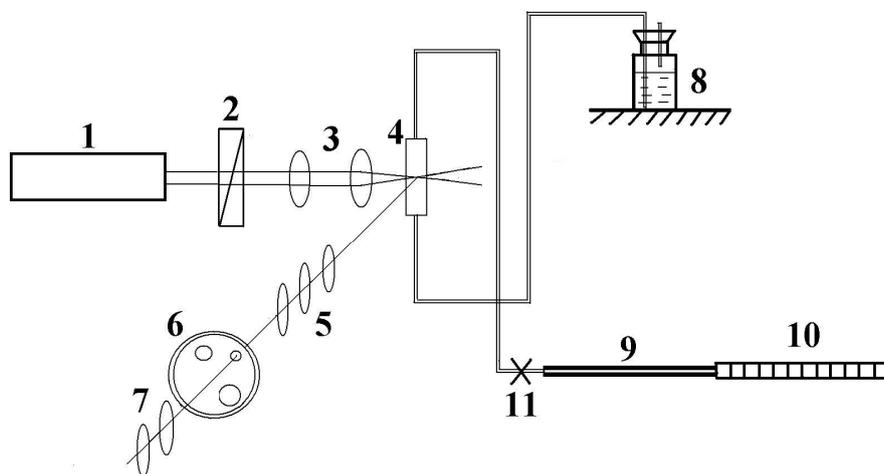


Рис. 2.15. Схема поточного ультрамикроскопа:

- 1 — лазер; 2 — фотометрический клин; 3 — фокусирующие линзы;
 4 — кварцевая кювета; 5 — объектив; 6 — револьверная диафрагма;
 7 — окуляр; 8 — исследуемая дисперсная среда; 9 — капилляр;
 10 — тefлоновая микропипетка; 11 — разъем

В установке использован сфокусированный луч лазера и прямоугольная в сечении кварцевая кювета с полированными гранями. Резкое увеличение интенсивности падающего света, минимальные потери падающего и рассеянного света на полированных гранях кюветы, фокусировка падающего луча до диаметра, совпадающего с глубиной резкости микроскопа, позволяет регистрировать коллоидные частицы

диаметром до 65 нм (при относительном показателе преломления, равном 1,2).

В установке применен (как и ультрамикроскопе Дерягина и Власенко) фотометрический клин, позволяющий дозированно снижать интенсивность падающего света и в результате определять распределение частиц по размерам.

Для обоснования такой возможности сравним интенсивность рассеянного света без введения клина (индекс «0») и при введении клина в первую позицию (индекс «1»). Используем формулу (2.33), объединив в константу K все члены, не зависящие от интенсивности падающего света и от размера частиц:

$$I_{p0} = K \cdot I_{00} \cdot r_0^6; \quad (2.42)$$

$$I_{p1} = K \cdot I_{01} \cdot r_1^6. \quad (2.43)$$

Минимальная интенсивность света, воспринимаемого датчиком (например, глазом)¹ не зависит от положения клина, поэтому можно приравнять выражения (2.42) и (2.43), относящиеся к частицам, соответствующим пределу чувствительности для каждого клина: $I_{00} \cdot r_{min0}^6 = I_{01} \cdot r_{min1}^6$, откуда

$$\left(\frac{r_{min1}}{r_{min0}} \right)^6 = \frac{I_{00}}{I_{01}}. \quad (2.44)$$

В паспорте на фотометрический клин приводится степень снижения интенсивности падающего света для каждой позиции (т. е. величина, обратная правой части уравнения (2.44)). В эксперименте при каждом положении клина измеряют численную концентрацию полидисперсной системы. На основании полученных данных строят зависимость концентрации частиц от положения клина (или доли частиц Q , %, от общей концентрации, рассчитанной без введения клина). За-

¹ По отношению к глазу это не совсем справедливо, так как при введении клина фон становится темнее, а чувствительность глаза зависит от степени затемнения фона.

тем ее перестраивают в зависимость Q от относительного размера (см. рис. 2.16, а). При известных показателях преломления частиц и среды строят зависимость Q от истинного размера частиц. По интегральной кривой строят дифференциальную (рис. 2.16, б), принципы ее построения описаны в пункте 2.3.1).

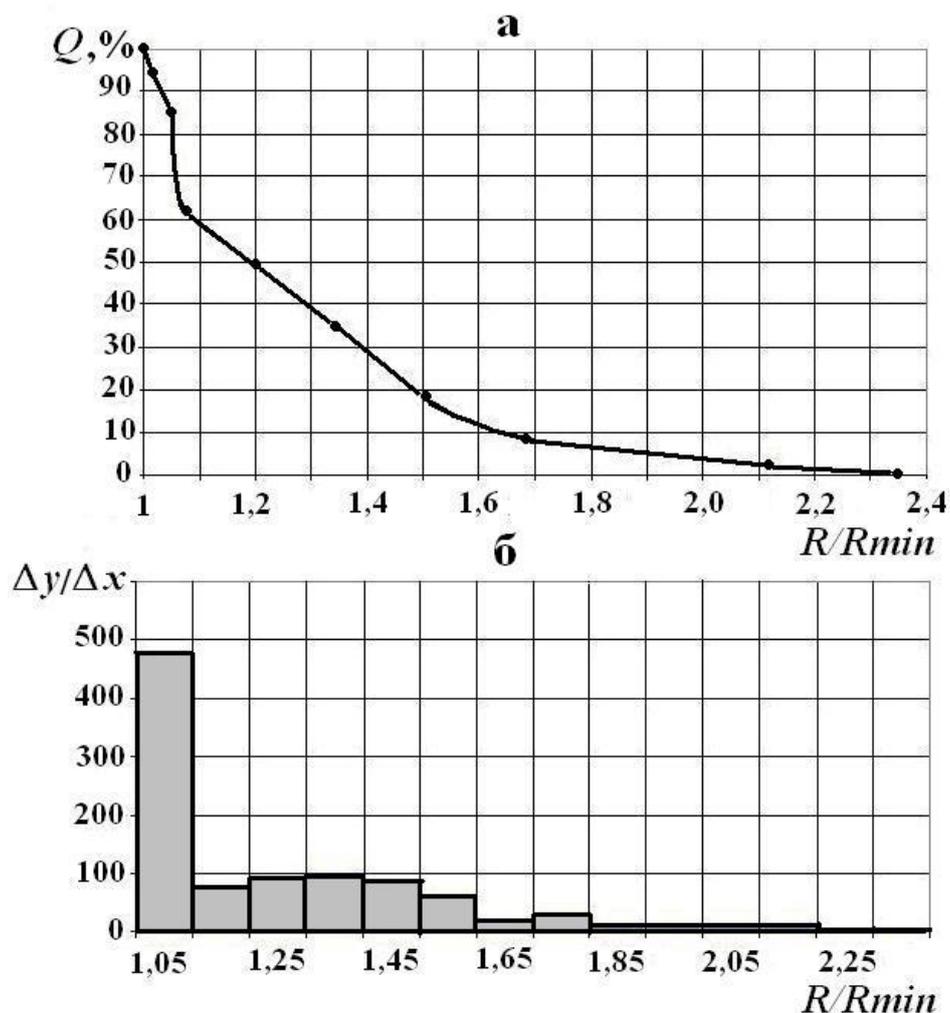


Рис. 2.16. Интегральная (а) и дифференциальная (б) кривые распределения по размерам числа коллоидных частиц в питьевой воде

Различные типы ультрамикроскопов и методы поточной ультрамикроскопии применяют при исследованиях разнообразных дисперсных систем, а также для контроля чистоты атмосферного воздуха, технологической и питьевой воды, степени загрязнения оптически прозрачных сред посторонними включениями.

Турбидиметрия

Метод турбидиметрии основан на измерении интенсивности света, прошедшего через дисперсную систему. Интенсивность падающего светового потока ослабляется в результате его рассеяния дисперсной системой.

Рассмотрим кювету длиной ℓ , заполненную дисперсной системой (рис. 2.17). Пусть на нее падает световая волна интенсивностью I_0 . Следует определить интенсивность прошедшего света I_{Π} . Выделим внутри кюветы объем с бесконечно малой толщиной dx . Интенсивность света, дошедшего до него, равна I_x .

Изменение интенсивности света при прохождении дисперсной системы толщиной dx составляет

$$dI = -I_x \cdot \tau \cdot dx. \quad (2.45)$$

Знак « \rightarrow » в выражении (2.45) означает уменьшение интенсивности света.

Деление переменных и интегрирование приводит к выражениям:

$$\int_{I_0}^{I_{\Pi}} \frac{dI}{I_x} = -\int_0^{\ell} \tau \cdot dx \Rightarrow \ln \frac{I_{\Pi}}{I_0} = -\tau \cdot \ell \Rightarrow$$

$$I_{\Pi} = I_0 \cdot e^{-\tau \cdot \ell}, \quad (2.46)$$

где τ — мутность, см^{-1} (коэффициент пропорциональности, характеризующий способность системы рассеивать свет).

Мутность τ — величина, обратно пропорциональная расстоянию, на котором интенсивность света снижается в e раз.

Выражение (2.46) аналогично закону Бугера-Ламберта-Бера (2.37) для поглощения света молекулярными растворами (действи-

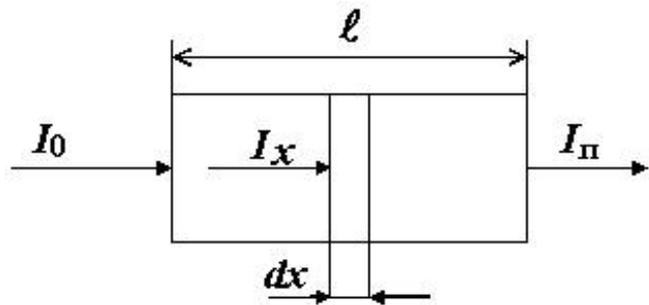


Рис. 2.17. Схема, поясняющая вывод соотношения между оптической плотностью и длиной оптического пути

тельно, при выводе этого соотношения причина уменьшения интенсивности света не представляется важной).

Введем величину D , равную десятичному логарифму отношения интенсивности падающего света к интенсивности прошедшего

$$D = \lg \frac{I_0}{I_{\Pi}}. \quad (2.47)$$

Эта величина называется оптической плотностью. Сопоставление выражений (2.47) и (2.46) дает

$$D = \frac{\tau \cdot \ell}{2,303} = \tau' \cdot \ell, \quad (2.48)$$

т. е. оптическая плотность пропорциональна длине оптического пути, а также мутности.

Найдем связь между оптической плотностью и размером частиц дисперсной фазы, а также их концентрацией. Представим интенсивность прошедшего света через интенсивности падающего и рассеянного света: $I_{\Pi} = I_0 - I_{p\ell}$, где $I_{p\ell}$ — интенсивность света, рассеянного дисперсной системой при длине оптического пути, равного ℓ .

Воспользуемся определением оптической плотности и проведем некоторые преобразования:

$$D = \frac{1}{2,303} \lg \frac{I_0}{I_{\Pi}} = \frac{1}{2,303} \lg \left(\frac{I_0}{I_0 - I_{p\ell}} \right) = -\frac{1}{2,303} \lg \left(1 - \frac{I_{p\ell}}{I_0} \right).$$

Поскольку $I_{p\ell} \ll I_0$, т. е. $\frac{I_{p\ell}}{I_0} \ll 1$, то можно воспользоваться

разложением в ряд $\ln(1-x) = -\frac{x}{1} - \frac{x^2}{2} - \frac{x^3}{3} - \frac{x^4}{4} - \dots$ при $x \ll 1$, тогда

$$D \approx \frac{1}{2,303} \cdot \frac{I_{p\ell}}{I_0} = \frac{1}{2,303} \cdot \frac{I_p \cdot \ell}{I_0}, \quad (2.49)$$

где I_p — интенсивность рассеянного света, отнесенная к единице длины образца.

Сравнение выражений (2.48) и (2.49) позволяет представить мутность через отношение интенсивностей рассеянного и падающего света (отнесенных к единице длины образца). Использование уравнения Рэля дает

$$\tau = \frac{I_p}{I_0} = \frac{k'' V^2 v}{\lambda^4}, \quad (2.50)$$

где k'' — константа, включающая постоянные параметры в уравнении Рэля.

Подстановка выражения (2.50) в (2.47) дает

$$D = k''' \frac{V^2 v \cdot \ell}{\lambda^4} = k^{IV} \frac{CV\ell}{\lambda^4} = k^V \frac{Cd^3 \ell}{\lambda^4}, \quad (2.51)$$

где k''' , k^{IV} и k^V — константы.

Более строгий вывод дает выражение

$$D = K' \frac{Cd^3 \cdot \ell}{d^4 + a\lambda^4}, \quad (2.52)$$

где a — константа, зависящая от природы золя, d — диаметр частиц.

Однако если принять во внимание условие Рэля $\frac{\pi d}{\lambda} \leq 0,3$, т. е. $d < 0,1\lambda$, то членом d^4 в знаменателе можно пренебречь и выражение (2.52) преобразуется в выражение (2.51).

Из формулы (2.51) следует, что при одинаковом размере частиц в зольях одного и того же вещества их оптические плотности относятся как численные концентрации, т. е. при $V = \text{const}$ $D_1 : D_2 : D_n = v_1 : v_2 : v_n$, а при одной и той же массовой концентрации оптические плотности относятся как объемы частиц или кубы их радиусов, т. е. при $C = \text{const}$ $D_1 : D_2 : D_n = V_1 : V_2 : V_n = d_1^3 : d_2^3 : d_3^3$.

При наличии калибровочных графиков метод турбидиметрии позволяет определять неизвестную концентрацию при известном размере частиц или неизвестный размер при известной концентрации.

Метод турбидиметрии широко используется в анализе природных и сточных вод. Так, например, мутность — один из четырех органолептических показателей, отражает наличие в воде взвешенных примесей, на которых происходит рассеяние света. Для определения мутности природных и питьевых вод измеряют оптическую плотность при длине волны 540 нм в кюветах с длиной оптического пути 5 или 10 см.

Одновременное определение и размера, и концентрации дисперсной системы возможно с применением метода спектротурбидиметрии.

Спектротурбидиметрия

Спектротурбидиметрия (другое название — метод спектра мутности) широко применяется для характеристики дисперсных систем, в особенности биологического и медицинского назначения. К его преимуществам относятся: 1) возможность исследования дисперсных систем непосредственно в среде обитания; 2) отсутствие серьезного воздействия на системы в процессе электромагнитного облучения; 3) большая информативность; 4) простота техники (можно использовать фотоэлектроколориметры); 5) возможность изучать концентрированные (10...20 %) дисперсные системы.

Метод спектротурбидиметрии оптимально характеризует системы с эквивалентным радиусом в диапазоне от 30 нм до 2 – 3 мкм и с относительным показателем преломления от 1,00 до 1,30 (это область, типичная для полимерных и биологических систем). Поскольку метод мало чувствителен к форме частиц, то с его помощью можно характеризовать и частицы неправильной формы, радиус которых равен радиусу эквивалентного шара с объемом, равным объему умеренно анизометрической частицы.

В методе спектротурбидиметрии применяют *характеристические функции светорассеяния*, с помощью которых можно определить: размеры частиц (r), показатель преломления (μ), численную

концентрацию (ν), объемную концентрацию (Φ), массовую концентрацию (C).

Характеристические функции зависят от относительного размера частиц (α), либо величины ρ' , связанной с α , а также от относительного показателя преломления ($m_{\text{отн}}$):

$$\alpha = \frac{2\pi \cdot r \mu_{\text{ср}}}{\lambda}; \quad (2.53)$$

$$\rho' = 2\alpha(m_{\text{отн}} - 1) = \frac{4\pi \cdot r (\mu_{\text{ф}} - \mu_{\text{ср}})}{\lambda}; \quad (2.54)$$

$$m_{\text{отн}} = \frac{\mu_{\text{ф}}}{\mu_{\text{ср}}}, \quad (2.55)$$

где $\mu_{\text{ф}}$ — показатель преломления дисперсной фазы, $\mu_{\text{ср}}$ — показатель преломления дисперсионной среды; λ — длина волны; ρ' имеет физический смысл фазового сдвига электромагнитной волны при ее прохождении сферической частицы по диаметру.

К характеристическим функциям относятся:

1) $K(\rho', m_{\text{отн}})$ или $K(\alpha, m_{\text{отн}})$ — коэффициент рассеяния (фактор интенсивности рассеяния);

2) n — волновой экспонент, т. е. показатель степени при длине волны в соотношении Ангстрема:

$$\tau \sim \lambda^{-n}; \quad (2.56)$$

3) $g(\alpha, m_{\text{отн}}) = \left(\frac{\tau}{\Phi}\right)_0 = \lim_{\Phi \rightarrow 0} \left(\frac{\tau}{\Phi}\right)$ — удельная мутность;

4) ν — структурный фактор из соотношения $M_{\gamma} = S' \nu \tau$, где S' — функция физических констант, M_{γ} — молекулярная масса.

При использовании характеристических функций предполагается отсутствие в системах вторичного или многократного рассеяния.

Характеристические функции протабулированы (Кленин, Щеголев, Лаврушин — см. далее).

Введем представление о коэффициенте рассеяния $K(\alpha, m_{\text{отн}})$, а затем покажем, что по значениям протабулированной характеристической функции можно легко вычислить значения другой протабулированной функции.

При отсутствии кооперативных эффектов и многократного рассеяния мутность дисперсной системы является суммой потери мощности светового пучка на отдельных частицах

$$\tau = R \cdot v, \quad (2.57)$$

где v — число частиц в единице объема, см^{-3} ; R — количество энергии, рассеянной за единицу времени одной частицей (в расчете на единицу интенсивности падающего пучка), см^2 . Величина R является функцией длины волны λ , относительного размера α и относительного показателя преломления частиц $m_{\text{отн}}$ и называется *оптическим сечением частицы*.

Произведение $I_0 \cdot S_{\text{сеч}}$ определяет энергию, падающую на частицу (на ее геометрическое сечение) в единицу времени, а произведение $I_0 \cdot R$ — полную энергию, рассеянную одной частицей по всем направлениям за единицу времени. Обозначим отношение этих энергий через $K(\alpha, m_{\text{отн}})$

$$K(\alpha, m_{\text{отн}}) = \frac{I_0 \cdot R(\alpha, m_{\text{отн}})}{I_0 \cdot S_{\text{сеч}}} = \frac{R(\alpha, m_{\text{отн}})}{S_{\text{сеч}}}. \quad (2.58)$$

Отношение $R(\alpha, m_{\text{отн}})$ к площади геометрического сечения сферической частицы $S_{\text{сеч}} = \pi \cdot r^2$ называется *коэффициентом рассеяния* или *фактором интенсивности рассеяния*. Коэффициент рассеяния показывает, насколько эффективно частица дисперсной фазы «отбирает» и рассеивает световую энергию из падающего потока.

$K(\alpha, m_{\text{отн}})$ является важнейшей характеристической функцией светорассеяния коллоидных частиц. Через нее выражается целый ряд других характеристических функций, что позволяет решать большой круг задач теоретического и практического характера.

Плавный характер зависимости $\tau = \tau(\lambda)$ в небольшом интервале $\Delta\lambda$ (200...300 нм) позволяет аппроксимировать спектр мутности соотношением Ангстрема ($\tau \sim \lambda^{-n}$). Логарифмирование этого соотношения дает

$$\lg \tau = B - n \cdot \lg \lambda, \quad (2.59)$$

где B — константа.

Волновой экспонент n является безразмерной функцией α и $m_{\text{отн}}$ и может быть представлен в явном виде

$$n = \frac{\partial \lg \tau}{\partial \lg \lambda}. \quad (2.60)$$

Покажем, что волновой экспонент легко выражается через характеристическую функцию $K(\alpha, m_{\text{отн}})$, а, следовательно, его значения могут быть определены через K при известных α и $m_{\text{отн}}$.

Выразим R через $S_{\text{сеч}}$ и $K(\alpha, m_{\text{отн}})$ (из уравнения (2.58)) и подставим в уравнение (2.57)

$$\tau = R(\alpha, m_{\text{отн}}) \cdot v = S_{\text{сеч}} \cdot K(\alpha, m_{\text{отн}}) \cdot v = \pi r^2 \cdot K(\alpha, m_{\text{отн}}) \cdot v. \quad (2.61)$$

Длину волны λ выразим через относительный размер α из уравнения (2.53)

$$\lambda = \frac{2\pi \cdot r \mu_{\text{ср}}}{\alpha}. \quad (2.62)$$

Подставим полученные выражения (2.61) и (2.62) в уравнение (2.60): $n = \frac{\partial \lg(v\pi r^2 \cdot K(\alpha, m_{\text{отн}}))}{\partial \lg(2\pi r \mu_{\text{ср}}/\alpha)}$.

Пренебрегая зависимостью $m_{\text{отн}}$ и $\mu_{\text{ср}}$ от λ (т. е. дисперсией $m_{\text{отн}}$ и $\mu_{\text{ср}}$), получим

$$n = - \frac{\frac{\partial K(\alpha, m_{\text{отн}})}{K(\alpha, m_{\text{отн}})}}{\partial (\lg(2\pi r \mu_{\text{ср}}) - \lg \alpha)} = \frac{\alpha \cdot \partial K(\alpha, m_{\text{отн}})}{K(\alpha, m_{\text{отн}}) \cdot \partial \alpha}, \quad (2.63)$$

или, что то же самое,

$$n = \frac{\rho \cdot \partial K(\rho, m_{\text{отн}})}{K(\rho, m_{\text{отн}}) \cdot \partial \rho}. \quad (2.64)$$

Полученные уравнения (2.63) и (2.64) дают основу для определения калибровочной зависимости характеристической функции светорассеяния n от α и $m_{\text{отн}}$ или от ρ и $m_{\text{отн}}$.

Волновой экспонент достаточно просто определяется экспериментально. По найденному значению n можно вычислить относительный размер α (при известном относительном показателе преломления m), а также концентрацию дисперсной системы. Если размер частиц определен независимым путем, то по волновому экспоненту можно найти показатель преломления m .

Для экспериментального определения волнового экспонента с помощью спектрального прибора (спектрофотометра или фотоэлектродиметра) находят зависимость оптической плотности от длины волны в диапазоне длин волн (порядка 200 нм), в котором отсутствует поглощение света, а рассеяние отличается от фонового уровня. Полученные значения аргумента и функции логарифмируют и затем строят зависимость $\lg D = f(\lg \lambda)$.

Поскольку оптическая плотность линейно связана с мутностью через длину оптического пути (см. уравнение (2.48)), а логарифм мутности линейно зависит от логарифма длины волны (уравнение (2.59)), то и зависимость $\lg D = f(\lg \lambda)$ должна быть линейной

$$\lg D = B' - n \lg \lambda, \quad (2.65)$$

где B' — константа.

Ее линейность является необходимым, но не достаточным подтверждением отсутствия поглощения в анализируемом диапазоне длин волн. Тангенс угла наклона полученной зависимости является волновым экспонентом. Его величина не может быть больше 4 (см. уравнение Рэля). Если полученное из графика значение $n > 4$, то оптическая плотность обусловлена не только рассеянием света на взвешенных частицах, но и поглощением.

По найденному значению волнового экспонента при известном показателе преломления находят табличные значения относительного размера α и коэффициента рассеяния $K(\alpha, m_{\text{отн}})$. Подставляя в формулу (2.53) длину волны, соответствующую середине диапазона длин волн, и показатель преломления дисперсионной среды, находят средний размер частиц. Среднюю численную концентрацию ($v_{\text{ср}}$) для частиц среднего размера рассчитывают по формуле

$$v_{\text{ср}} = \frac{1,26 \cdot 10^{17} \cdot \tau}{(\lambda')^2 \cdot K(\alpha, m_{\text{отн}}) \cdot \alpha^2}, \text{ см}^{-3}, \quad (2.66)$$

где $\lambda' = \frac{\lambda_{\text{ср}}}{\mu_{\text{ср}}}$, Å; мутность τ рассчитывают по формуле (2.48) через оптическую плотность $D_{\text{ср}}$ при длине волны, соответствующей середине диапазона.

Если приборное обеспечение не позволяет снять подробный спектр, то измеряют два значения оптической плотности D_{λ_1} и D_{λ_2} в диапазоне длин волн, в котором отсутствует светопоглощение, и рассчитывают волновой экспонент по формуле

$$n_{\lambda_{\text{ср}}} = \left| \frac{\lg D_{\lambda_1} - \lg D_{\lambda_2}}{\lg \lambda_1 - \lg \lambda_2} \right|. \quad (2.67)$$

Приведем пример: экспериментально получена зависимость оптической плотности D от длины волны λ в диапазоне длин волн 500 – 700 нм с шагом 20 нм для дисперсной системы (сточной воды), в которой отсутствует поглощение света в данном диапазоне длин волн. $m_{\text{отн}} = 1,19$, $\ell = 1 \text{ см}$, $\mu_{\text{ср}} = 1,33$.

Обработка данных:

1. По экспериментальным значениям D и λ рассчитываем их десятичные логарифмы и строим зависимость $\lg D$ от $\lg \lambda$ (см. рис. 2.18).

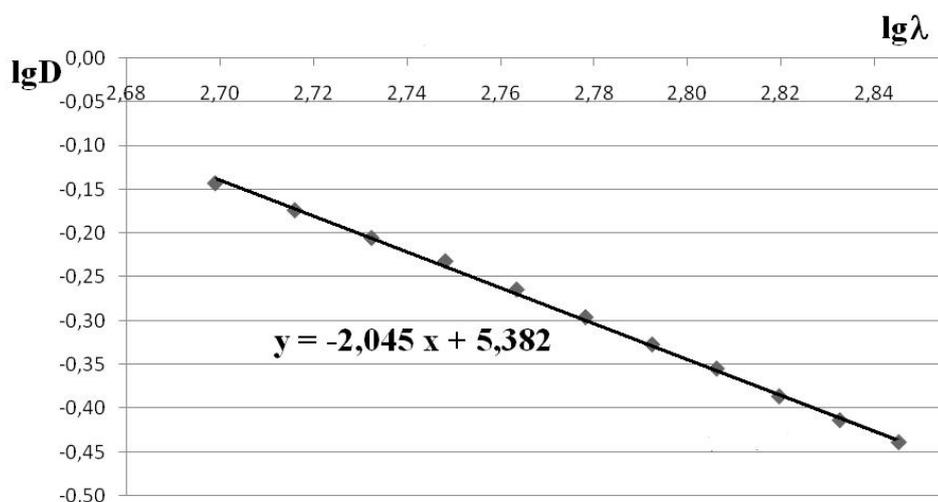


Рис. 2.18. Обработка экспериментальных данных по методу спектродиметрии

2. Пользуясь средствами Microsoft Excel, строим линию тренда и прописываем ее параметры. Коэффициент при x отражает тангенс угла наклона. Это и есть значение волнового экспонента n .

3. Для дальнейших расчетов используем таблицу значений характеристических функций при относительном показателе преломления $m_{\text{отн}} = 1,19$ (см. табл. 2.3), взятой из книги авторов – разработчиков метода. Для удобства анализа возможной многозначности решения используем графическое представление этих данных (рис. 2.19).

Таблица 2.3

Протабулированные значения характеристических функций при относительном показателе преломления $m_{\text{отн}} = 1,19$ ¹

n	α	$K(\alpha, m_{\text{отн}})$
3,406	1	0,003069
3,081	1,2	0,05553
2,744	1,4	0,08704

n	α	$K(\alpha, m_{\text{отн}})$
2,069	3,6	0,8716
1,962	3,8	0,9717
1,931	4	1,073

¹ Кленин В.И., Щеголев С.Ю., Лаврушин В.И. Характеристические функции светорассеяния дисперсных систем. – Издательство Саратовского университета, 1977. – 177 с.

n	α	$K(\alpha, m_{\text{отн}})$
2,511	1,6	0,1235
2,489	1,8	0,1653
2,636	2	0,2163
2,732	2,2	0,2798
2,608	2,4	0,3536
2,338	2,6	0,4313
2,134	2,8	0,5085
2,114	3	0,5881
2,184	3,2	0,6756
2,179	3,4	0,7717

n	α	$K(\alpha, m_{\text{отн}})$
1,924	4,2	1,179
1,866	4,4	1,288
1,783	4,6	1,397
1,756	4,8	1,506
1,773	5	1,618
1,737	5,2	1,734
1,617	5,4	1,848
1,515	5,6	1,956
1,521	5,8	2,062

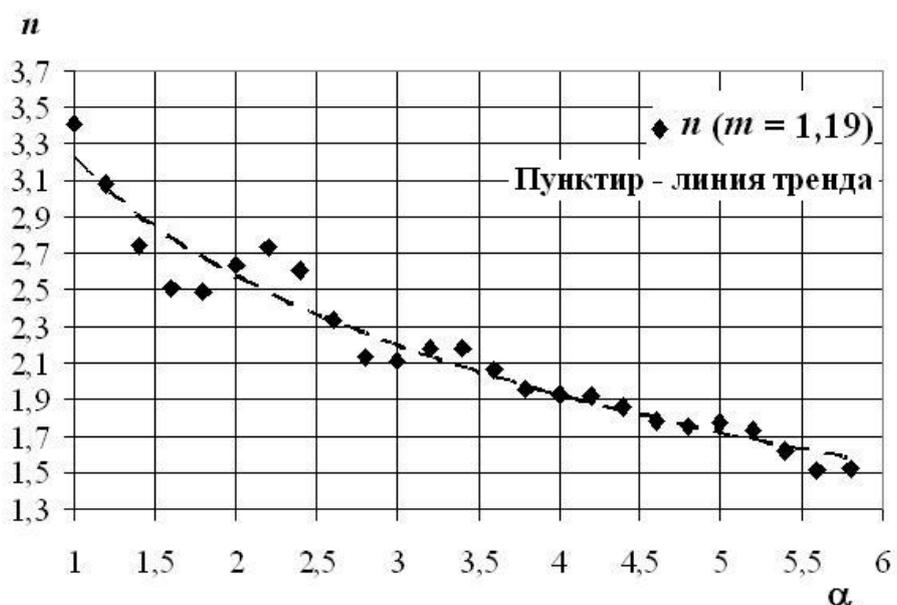


Рис. 2.19. Графическое представление данных табл. 2.3

4. Используя кривую, приведенную на рис. 2.19, анализируем полученное из рис. 2.18 значение волнового экспонента $n = 2,045$. Видно, что это значение не попадает в область осцилляции, поэтому ему соответствует только одно значение относительного размера α и одно значение коэффициента рассеяния $K(\alpha, m_{\text{отн}})$. По табл. 2.3 находим приближенные значения $\alpha = 3,6$ и $K(\alpha, m_{\text{отн}}) = 0,8716$, или, при-

меняя экстраполяцию, точные значения $\alpha = 3,65$ и $K(\alpha, m_{\text{отн}}) = 0,894052$. Если бы значение волнового экспонента попало в область осцилляции, то можно было бы определять α либо по линии тренда, либо привлекать дополнительные данные для выбора одного из двух или трех значений α .

5. По определенному значению $\alpha = 3,65$ с применением выражения (2.53), рассчитываем средний размер частиц в дисперсной системе:

$$d_{\text{ср}} = \frac{\alpha \cdot \lambda_{\text{ср}}}{\pi \cdot \mu_{\text{ср}}} = \frac{3,65 \cdot 600}{3,14 \cdot 1,33} = 524 \text{ нм} \cong 520 \text{ нм}.$$

6. Из экспериментальных данных берем значение оптической плотности, соответствующее середине диапазона длин волн (600 нм), оно равно $D_{600} = 0,5060$. По нему рассчитываем значение мутности τ

$$\text{с использованием формулы (2.48): } \tau = \frac{2,303 \cdot D_{600}}{1} = 1,1653.$$

7. Рассчитываем значение приведенной длины волны (см. выражение 2.66), выраженное в ангстремах:

$$\lambda' = \frac{\lambda_{\text{ср}}}{\mu_{\text{ср}}} = \frac{6000}{1,33} = 4511.$$

8. Подставляем все промежуточные данные в выражение (2.66) и рассчитываем среднюю численную концентрацию частиц (с диаметром 520 нм):

$$v_{\text{ср}} = \frac{1,26 \cdot 10^{17} \cdot 1,1653}{(4511)^2 \cdot 0,894052 \cdot 3,65^2} = 6,06 \cdot 10^8 \cong 6,1 \cdot 10^8 \text{ см}^{-3}.$$

Ответ: сточная вода содержит взвешенные примесные частицы со средним размером 520 нм, при этом их численная концентрация равна $6,1 \cdot 10^8 \text{ см}^{-3}$.

Задание 5

1. Показатель мутности вод находят, измеряя оптическую плотность воды при длине волны 540 нм в кювете длиной $\ell = 5(10)$ см (при этом предполагается, что при этой длине волны примесные компоненты воды не поглощают свет). Для построения калибровочного графика можно использовать суспензию каолина.

При построении калибровочного графика ($\ell = 5$ см) были получены следующие данные:

C , мг/л	1,75	3,5	5,0	10,0	15	20
\bar{D}_{540}	0,042	0,081	0,12	0,243	0,362	0,482

Оптическую плотность водопроводной воды измеряли в кювете длиной 10 см. Получили следующие значения: $D_1 = 0,051$; $D_2 = 0,049$; $D_3 = 0,052$. Определите, удовлетворяет ли эта вода требованиям СанПиН 2.1.4.1074-01 (ПДК = 1,5 мг/л).

2. Методом поточной ультрамикроскопии определяли концентрацию взвешенных примесей питьевой воды. Во время счета числа частиц дисперсная система двигалась через капилляр с постоянной линейной скоростью ϑ , см/с, при этом фронт проходил 1 см за 210 с. При диафрагме (коэффициент которой равен $k_d = 4,33 \cdot 10^3$) получили следующие показания (значения времени t , за которое через счетное поле проходило n_t частиц):

$N_{\text{п/п}}$	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
n_t	28	30	32	25	30	35	20	40	30	35
t , с	20	23	20	28	24	32	18	34	21	26

Рассчитайте численную концентрацию взвешенных примесей воды ν , см⁻³, по формуле $\nu = \frac{n_{\Sigma} \cdot k_d}{t_{\Sigma} \cdot \vartheta \cdot 0,012}$ (0,012 — коэффициент пересчета линейной скорости в объемную).

3. Определите средний размер примесных частиц сточной воды и их концентрацию по следующим данным:

λ , нм	400	420	440	460	480	500	520	540	560	580	600
D_{λ}	0,64	0,55	0,48	0,43	0,38	0,34	0,31	0,28	0,25	0,23	0,21

Табличные данные для расчета α и K по известному n (при относительном показателе преломления $m_{\text{отн}} = 1,19$) возьмите из примера в

пункте 2.4.2, показатель преломления дисперсионной среды $\mu_{\text{ср}} = 1,33$, длина кюветы $l = 5$ см.

4. Методом поточной ультрамикроскопии были определены значения концентрации взвешенных примесей питьевой воды при разных положениях фотометрического клина. Определите распределение частиц по относительным размерам, используя следующие экспериментальные данные:

Номер клина	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
$\frac{I_{0n}}{I_{00}}, \%$	100	91,5	75	65,3	33,3	17	8,6	4,4	1,1	0,6
$v \cdot 10^{-8},$ см^{-3}	2,50	2,50	2,45	2,28	1,40	0,80	0,51	0,32	0,15	0,09

3. МЕТОДЫ АНАЛИЗА И ФРАКЦИОНИРОВАНИЯ ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ С ПРИМЕНЕНИЕМ ПОРИСТЫХ НОСИТЕЛЕЙ

3.1. МЕМБРАННАЯ ФИЛЬТРАЦИЯ

Фильтрация — один из наиболее важных процессов в аналитических исследованиях и в технологиях очистки природных и сточных вод, а также газопылевых выбросов. Процесс очистки жидких систем можно определить как разделение системы «твердые частицы — жидкость» пропусканием ее через перегородку из пористого, волокнистого или гранулированного материала. Для отделения крупных частиц от жидкости, главным образом в целях осветления, используют волокнистые структуры типа сукна или бумаги. Мембранная фильтрация, будучи значительно более сложным процессом, применяется для отделения мелких частиц микронных и субмикронных размеров.

Благодаря эволюции живых организмов выработался наиболее универсальный метод разделения жидких систем через полупроницаемые биологические мембраны, которые обеспечивают целенаправленный перенос веществ в клетки и из клеток живых организмов. Это уникальное свойство полупроницаемых мембран пропускать одни вещества и задерживать другие (причем этот процесс происходит с низкими энергетическими затратами) давно интересовало исследователей с целью использования его для решения технологических проблем, в том числе и для очистки воды от разных видов растворенных и нерастворенных примесей.

К основным мембранным процессам, которые сейчас успешно используются для разделения жидких систем, в том числе и очистки вод, относятся: обратный осмос, нанофильтрация, ультрафильтрация, микрофильтрация, диализ, первапорация, мембранная дистилляция, электродиализ и др. Движущей силой мембранных процессов является разность с двух сторон мембраны: рабочего давления в так называемых баромембранных процессах (обратный осмос, ультрафильтрация, нанофильтрация, микрофильтрация); парциального давления паров растворителя (воды) в мембранной дистилляции и первапорации; концентрации растворенного вещества в диализе; электрического потенциала в электродиализе.

На рис. 3.1 приведена классификация по размерам задерживаемых объектов баромембранных процессов. Величины давления, необходимого для осуществления различных видов мембранной фильтрации, существенно различаются. Так, если процесс микрофильтрации можно провести при избыточном давлении порядка десятых долей атмосферы, то для осуществления ультрафильтрации необходимы единицы атмосфер (1...5), нанофильтрации — примерно 5...10 атм., обратного осмоса — десятки атмосфер.

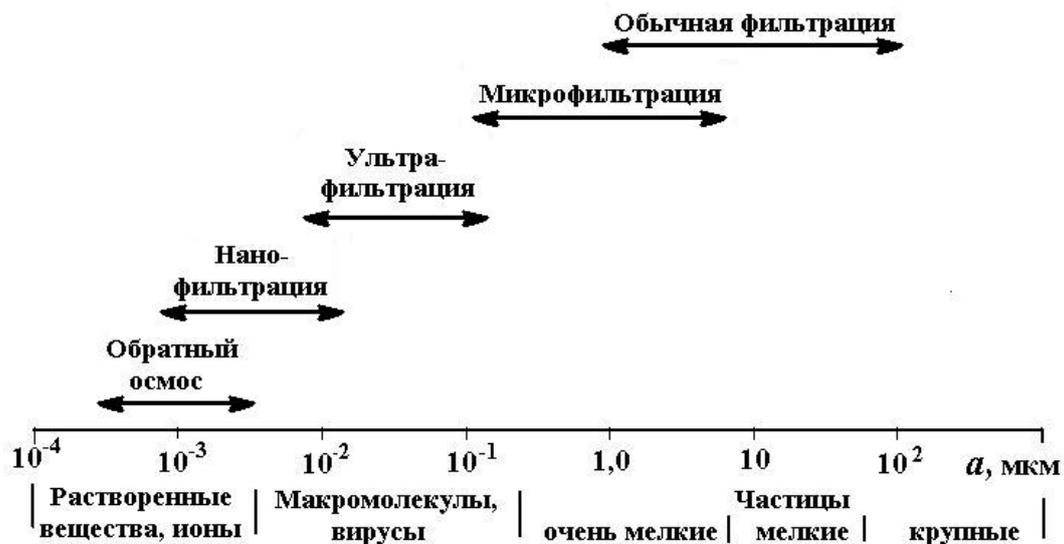


Рис. 3.1. Классификация баромембранных процессов по размерам задерживаемых примесей (границы между микро-, ультра- и нано-фильтрацией условные)

Под обратным осмосом понимается фильтрование растворов под давлением, превышающим осмотическое, через полупроницаемые мембраны, пропускающие растворитель и задерживающие молекулы и ионы растворенных веществ.

В нано- и ультрафильтрации разделяют растворы низко- и высокомолекулярных соединений, а также проводят концентрирование высокомолекулярных соединений.

При микрофильтрации мембранный процесс служит для выделения из растворов крупных коллоидных или взвешенных частиц.

Структура основных типов пористых перегородок представлена на рис. 3.2. Наиболее простым среди изображенных видов пористых перегородок является сеточный или ситчатый фильтр, например, из нейлона, который используют для выделения водорослей или мелких животных из океанической или озерной воды (рис. 3.2, а). Такой фильтр обычно задерживает частицы диаметром свыше 60 мкм.

Глубинный фильтр (рис. 3.2, б) представляет волокнистый лист или мат, в котором расположение волокон относительно друг друга является произвольным. Глубинный фильтр действует, главным обра-

зом, так, что частицы по мере прохождения через него задерживаются (за счет адгезии) в извилистых каналах, пронизывающих толщу фильтра. Для изготовления глубинных фильтров используют бумажное, стеклянное, вязкое, графитовое, керамическое, кварцевое и каучуковое волокна, мех или волос, пеньку, джут, холст, ацетилцеллюлозные нити, титанат калия и т. п. В отдельных случаях волокна скрепляют пластиковым жгутом или клеем, после чего спрессовывают в круглые листы или слои, либо формируют в патроны. Глубинные фильтры применяют в основном для предварительной фильтрации (для задержки крупных частиц).

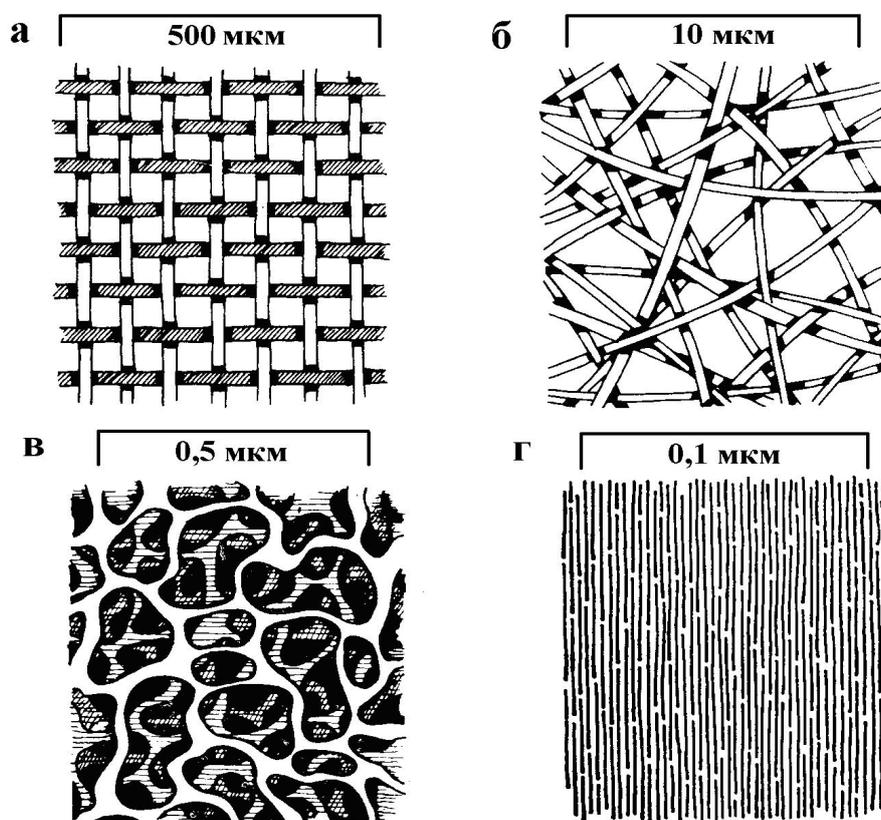


Рис. 3.2. Структура основных типов пористых перегородок:
 а — ситчатый фильтр, б — глубинный фильтр, в — микрофильтр,
 г — ультрафильтр

На рис. 3.3 представлена фотография глубинного фильтра, который был использован для предварительной фильтрации речной воды. Видно, что на поверхности волокон фильтра произошла адгезия бак-

терий. Такие фильтры следует менять не реже, чем через 2 – 3 часа, поскольку за это время прикрепленные к волокнам бактерии успевают размножиться. В результате их потомство, а также продукты жизнедеятельности, попадают в очищенную воду.

Микрофильтры, которые применяют в процессах фильтрации частиц микронных (и долей микрона) размеров, как правило, имеют открытую структуру коллоидного типа (рис. 3.2, в).

Ультрафильтры — это полимерные пленки, которые имеют плотную структуру. Поры распределены плотно и регулярно (рис. 3.2, г), их диаметр соизмерим с размерами молекул.

Как правило, поры мембран имеют любую форму сечения, кроме круглой. Исключение составляют трековые мембраны (или ядерные фильтры). Их получают путем травления треков, образующихся в полимерной пленке, например, лавсановой (полиэтилентерефталат), в результате ее облучения ускоренными ионами (к примеру, ионами инертных газов — аргона или криптона). На рис. 3.4 представлена фотография трековой мембраны, выполненная с помощью электронного микроскопа.

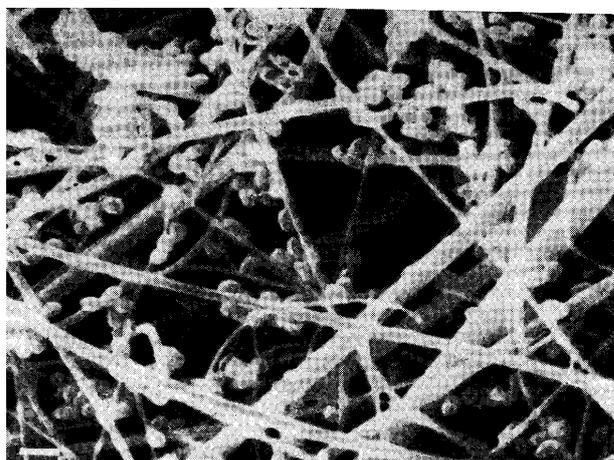


Рис. 3.3. Микрофотография глубинного фильтра с закрепленными бактериями¹

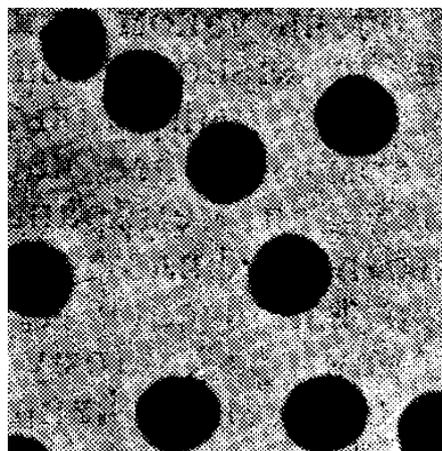


Рис. 3.4. Электронная микроскопия трековой мембраны¹

¹ Фотографии на рис. 3.3 и 3.4 взяты из: Брок Т. Мембранная фильтрация: пер. с англ. — М.: Мир, 1987. — 464 с.

Наиболее важными функциональными характеристиками любых синтетических мембран является коэффициент удерживания (селективности) растворенного вещества φ

$$\varphi = 1 - C_{\phi} / C_0 \text{ или } \varphi = (1 - C_{\phi} / C_0) \cdot 100 \% \quad (3.1)$$

и удельная производительность (объемный поток или проницаемость) через мембрану G

$$G = \Delta V / S \Delta t, \quad (3.2)$$

где: C_0 и C_{ϕ} — соответственно, концентрации растворенного вещества в исходном растворе и в фильтрате; ΔV — объем фильтрата, который прошел через мембрану площадью S за интервал времени Δt .

Обе эти функциональные характеристики не являются константами полупроницаемых мембран, поскольку в значительной мере зависят от внешних условий проведения процесса разделения (давления, температуры, концентрации, гидродинамических условий). Поэтому часто для характеристики функциональных свойств мембран, которые применяют в баромембранных процессах, используют еще два показателя: коэффициент фильтрации K_{ϕ} , который равен объемному потоку, отнесенному к градиенту давления ΔP

$$K_{\phi} = J_0 / \Delta P = \Delta q / S \Delta \tau \Delta P, \quad (3.3)$$

и коэффициент отражения мембраны (коэффициент Ставермена)

$$\delta = (\Delta P / \Delta \pi)_{G \rightarrow 0}, \quad (3.4)$$

где $\Delta \pi$ — разность осмотических давлений с двух сторон мембраны.

Для полностью проницаемой по данному растворенному веществу коэффициент отражения мембраны равен нулю, а для идеальной полупроницаемой мембраны он равен единице. Данный коэффициент характеризует свойства мембраны без учета условий ее использования, т. е. вне зависимости от внешних условий и целей использования мембраны. Однако на него оказывает значительное влияние анизотропность внутренней структуры мембраны (градиент диаметра пор в сечении мембраны).

Трековые мембраны заметно выигрывают в селективности по сравнению с другими мембранами (см. рис. 3.5), однако уступают им в удельной производительности процесса фильтрации. По сравнению с ними глубинные фильтры характеризуются высокими скоростями пропускаемых через него потоков жидкости и устойчивы против забивания. Традиционные микропористые мембраны обеспечивают более низкие скорости потока, чем глубинные фильтры, но более высокие, чем трековые мембраны.

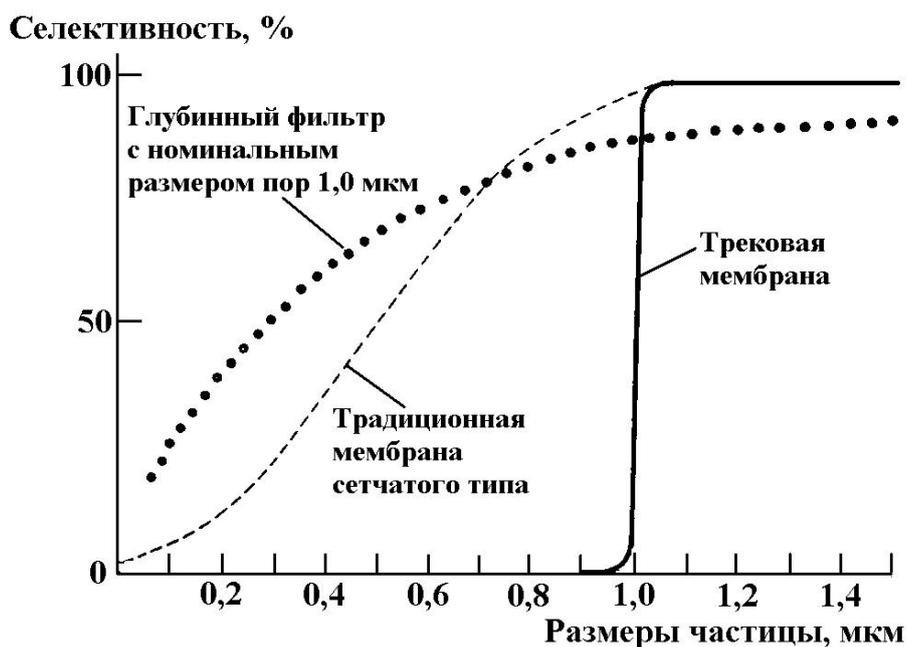


Рис. 3.5. Зависимости селективности пористых перегородок различного типа от размера фильтруемых частиц

Мембранную фильтрацию обычно проводят либо в тупиковом режиме (направление потока перпендикулярно мембране), либо в тангенциальном (поток движется параллельно мембранам) (рис. 3.6). В тупиковом режиме (рис. 3.6, а) достаточно быстро образуется динамическая мембрана из примесных частиц, которые скапливаются на поверхности фильтра. Если динамическую мембрану не разрушать, то именно она со временем определяет ход фильтрации. При этом заметно снижается производительность процесса. Тангенциальный режим можно организовать в проточном и возвратном (концентрирующем) вариантах (рис. 3.6, б).

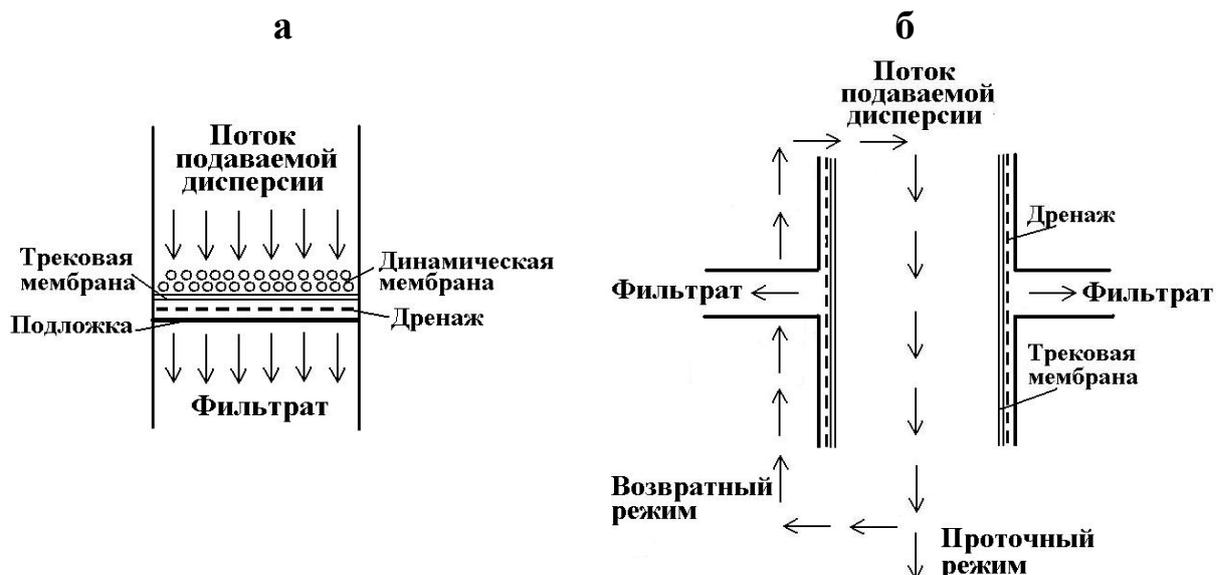


Рис. 3.6. Тупиковый (а) и тангенциальный (б) режимы фильтрации

При использовании мембранной фильтрации для определения размеров примесных частиц обычно применяют тупиковый режим при низкой нагрузке на мембрану или проводят разрушение динамической мембраны, например, путем перемешивания жидкости над поверхностью мембраны. Предварительно калибруют мембрану по компонентам того же сорта (коллоидные частицы, глобулярные белки).

Оценить размер примесных частиц (макромолекул) можно также, изучая кинетику процесса фильтрации через трековые мембраны. Это связано с образованием динамических мембран разного типа. Первый тип образуется в результате концентрационной поляризации (гелеобразования). Второй тип динамических мембран связан с адсорбцией компонентов в порах; это реализуется в мембранах, радиус пор которых больше, чем радиус дисперсных частиц в три и более раз. Третий тип связан с закупориванием пор, этот случай реализуется при соизмеримых размерах пор мембраны и дисперсных частиц. Механизм фильтрования динамической мембраны третьего типа основывается на теории конвективного фильтрования. При этом предполагается, что каждая пора закупоривается одной мембранообразующей частицей.

Уравнения, характеризующие кинетику трансмембранного переноса с образованием динамических мембран разных типов, описаны ниже¹.

Для первого случая (гелеобразования) зависимость проницаемости G (удельной производительности процесса) от времени определяется как

$$\frac{1}{G^2} = \frac{1}{G_0^2} + k_1 \cdot t, \quad (3.5)$$

где G_0 — исходная проницаемость, t — время фильтрации, k_1 — константа, зависящая от объемной концентрации, парциального удельного объема, вязкости растворителя, давления, удельной объемной проницаемости гелевого слоя.

Для второго случая (при адсорбции компонентов на поверхности поры с равномерной толщиной адсорбированного слоя)

$$\frac{1}{G^2} = \frac{1}{G_0^2} (1 + k_2 \cdot t)^{8/3}, \quad (3.6)$$

где k_2 — константа, зависящая от объемной концентрации, парциального удельного объема, радиуса пор, давления, толщины селективного слоя, числа пор на единице поверхности.

Для третьего случая (закупоривания пор)

$$\frac{1}{G^2} = \frac{1}{G_0^2} \exp(k_3 \cdot t), \quad (3.7)$$

где k_3 — константа, зависящая от объемной концентрации, исходной проницаемости, молекулярной массы полимера, числа пор на единице поверхности.

Если мембрана работает в режиме предгелевой поляризации, то ее проницаемость сохраняется близкой к исходной:

¹ Ультрафильтрация на ядерных фильтрах / А.Н. Черкасов и др. // Коллоидн. журн., 1990. — Т. 52, № 2. — С. 323.

$$\frac{1}{G^2} = \frac{1}{G_0^2} \quad (3.8)$$

Все четыре случая представлены на рис. 3.7. Таким образом, если по экспериментальным данным построить зависимость квадрата обратной проницаемости от времени фильтрации $\frac{1}{G^2} = f(t)$, то можно определить механизм задержания частиц на поверхности мембраны и таким образом сравнить размер примесей, задержанных мембраной, с диаметром ее пор.

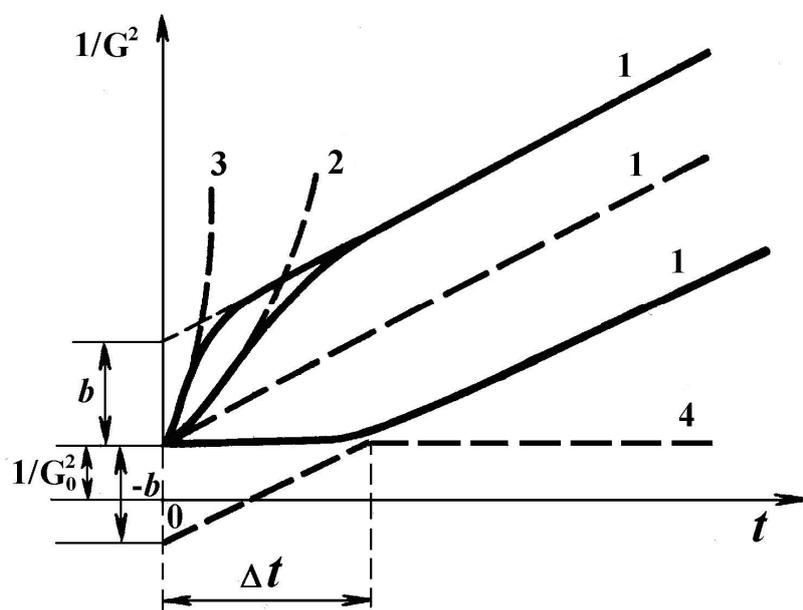


Рис. 3.7. Зависимости квадрата обратной проницаемости пористых мембран от времени, соответствующие: 1 — образованию осадка на поверхности мембраны (гелеобразованию); 2 — адсорбции в порах; 3 — закупорке пор; 4 — предгелевой поляризации

На рис. 3.8 в качестве примера приведена зависимость квадрата обратной проницаемости трековой мембраны с диаметром пор 60 нм от времени фильтрации водопроводной воды. Проницаемость при $t = 0$ определена по дистиллированной воде. Как известно (например, по данным метода поточной ультрамикроскопии), водопроводная вода Санкт-Петербурга содержит коллоидные примеси размером 100 –

200 нм с численной концентрацией $10^7 - 10^8 \text{ см}^{-3}$, а также более мелкие примеси.

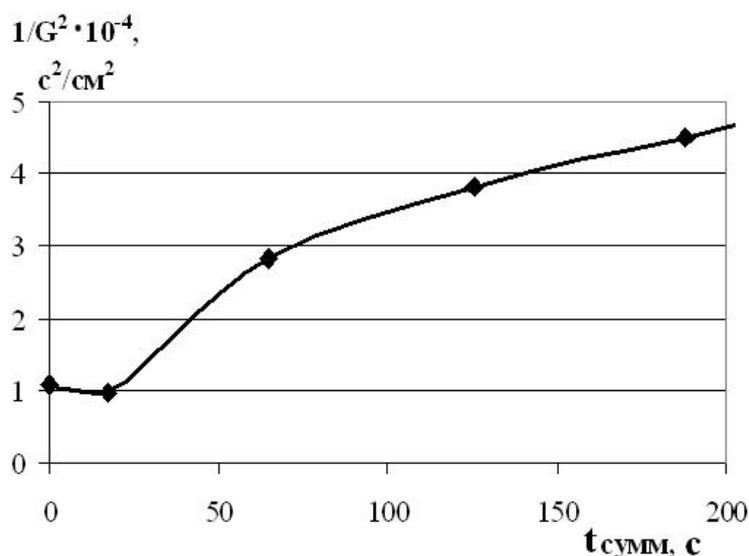


Рис. 3.8. Зависимость квадрата обратной проницаемости треквой мембраны от времени

Диаметр пор 60 нм; объект фильтрации — водопроводная вода

По изгибу на начальном участке кривой, приведенной на рис. 3.8, можно сделать вывод, что в водопроводной воде, кроме отмеченных выше примесей размером 100 – 200 нм, содержатся также более мелкие частицы, что и было подтверждено путем серии последовательных циклов мембранной фильтрации на треквых мембранах с убывающим диаметром пор (до 30 нм).

3.2. ЭКСКЛЮЗИОННАЯ ХРОМАТОГРАФИЯ

Хроматография — это метод разделения компонентов в динамических условиях, основанный на их различном распределении в подвижной и неподвижной фазах. Неподвижная фаза может представлять собой твердое вещество с развитой поверхностью, либо неподвижную жидкость, удерживаемую на твердом носителе. Подвижная фаза просачивается сквозь слой неподвижной фазы.

Одна из наиболее широко используемых классификаций хроматографических методов анализа основана на характере взаимодейст-

вия между неподвижной фазой и разделяемыми веществами (табл. 3.1).

Таблица 3.1

Критерии, лежащие в основе разных видов хроматографии, и соответствующие им виды хроматографии

Критерии	Виды хроматографии
Распределение молекул (коллоидных частиц) между двумя фазами	1. Адсорбционная 2. Распределительная 3. Эксклюзионная 4. Аффинная
Распределение ионов между двумя фазами	1. Ионообменная 2. Осадочная 3. Адсорбционно-комплексобразовательная
Распределение веществ, сопровождающееся окислением или восстановлением в фазе (на поверхности)	Окислительно-восстановительная

В классификации, основанной на технике постановке эксперимента, различают колоночную и плоскостную хроматографию (в геле и на бумаге); в классификации, учитывающей агрегатное состояние фаз, — газовую, жидкостную, газо-жидкостную.

Введем критерии удерживания хроматографируемого вещества:

V_e — объем удерживания (элюции) — объем подвижной фазы, необходимый для элюирования¹ данного вещества через слой неподвижной фазы;

V_o — внешний (*out*) или свободный объем колонки — объем, занимаемый подвижной фазой;

¹ Элюирование — извлечение вещества вымыванием его подходящим растворителем — элюентом.

V_s — объем неподвижной (*static*) фазы.

$$V_e = V_o + K \cdot V_s, \quad (3.9)$$

где K — коэффициент распределения компонента, равный отношению концентрации вещества в неподвижной фазе к концентрации в подвижной фазе.

В данном подразделе будет рассмотрена эксклюзионная хроматография, поскольку с ее помощью можно определять размеры коллоидных частиц и макромолекул. Эксклюзионную хроматографию применяют, например, для определения молекулярной массы гуминовых и фульвокислот в природных и сточных водах, а также в фильтрах полигонов ТБО — как в исходных средах, так и после обработки вод методами адсорбции или окисления озоном, хлором.

В основе эксклюзионной хроматографии (которая также называется молекулярно-ситовой, гельпроникающей или гельхроматографией) лежит диффузия молекул (макромолекул, коллоидных частиц) в поры сорбента (носителя). В эксклюзионной хроматографии подвижная фаза — жидкость, техника выполнения — колоночная. Подвижную фазу (элюент) подбирают таким образом, чтобы снять возможные адсорбционные взаимодействия между разделяемыми компонентами и носителем (об адсорбции см. подразд. 4.2).

Неподвижная фаза представлена жидкостью, находящейся внутри пористых, хорошо смачиваемых гранул, заполняющих хроматографическую колонку. Если в такую колонку подается смесь компонентов различных размеров, находящихся в элюенте, то крупные компоненты, не способные проникать внутрь гранул, будут двигаться вдоль колонки вместе с подвижной фазой; для них коэффициент распределения $K = 0$. В то же время наиболее мелкие компоненты, размеры которых заведомо меньше диаметра пор в гранулах, будут равномерно распределяться между подвижной и неподвижной фазами. Для них будет осуществляться хроматографический процесс с при-

сущим ему замедлением миграции хроматографической зоны; значение K при этом близко к единице. Для компонентов промежуточной величины благодаря статистическому распределению размеров пор окажется доступной только часть объема неподвижной фазы. Для них $0 < K < 1$, поэтому зона или зоны таких компонентов будут мигрировать вдоль колонки быстрее, чем мелкие, но медленнее, чем крупные. В результате произойдет фракционирование исходной смеси компонентов на зоны в порядке убывания этих размеров.

Принцип эксклюзионной хроматографии изображен на рис. 3.9, где прозрачными кружками обозначены пористые гранулы носителя, помещенные в хроматографическую колонку, черными точками — крупные и мелкие разделяемые компоненты (коллоидные частицы, макромолекулы, молекулы).

Позиции (а) соответствует момент внесения пробы в колонку, вернее, ее наслоения на носитель. В позиции (б) уже осуществляется фракционирование компонентов пробы, при котором крупные компоненты, диффузия которых в поры невозможна или затруднена, продвигаются по колонке дальше, а средние и мелкие компоненты, диффузия которых в поры возможна или вообще свободна, отстают. В позиции (в) крупные компоненты уже начинают элюировать из колонки, в то время как средние и мелкие отстают, причем мелкие отстают существенно.

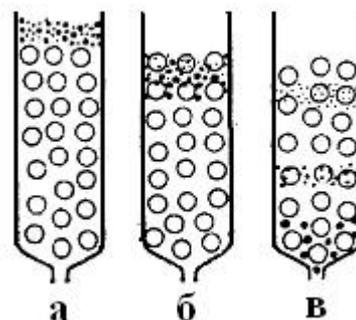


Рис. 3.9. Принцип эксклюзионной хроматографии: а — момент внесения смеси в колонку; б — начало фракционирования; в — начало выхода из колонки наиболее крупных молекул

В простейшем случае, когда в исходной смеси содержатся компоненты только двух категорий (крупные и мелкие), эксклюзионная хроматография позволяет осуществить их «сортировку». Таким способом проводят обессоливание растворов биополимеров и очистку

макромолекул от сопутствующих им низкомолекулярных компонентов. Смесь компонентов нескольких промежуточных размеров в ходе эксклюзионной хроматографии разделяется на ряд дискретных групп, различающихся между собой по степени доступности для них объема внутри гранул. Соответствующие хроматографические зоны мигрируют с различными скоростями и выходят из колонки в виде разделившихся «пиков».

В качестве матриц (носителей) для эксклюзионной хроматографии используют декстрановые, агарозные, полиакриламидные, поливинилацетатные, полистирольные и прочие гели, а также пористые стекла, аэросилогели, цеолиты, угольные молекулярные сита и т. п. Сефадексы (декстрановые гели) получают при взаимодействии растворимых декстранов с эпихлоргидрином. В набухшем состоянии они имеют гелевую структуру, при высушивании образуют ксерогель. Выпускают восемь типов матриц — от наиболее мелкопористого сефадекса *G-10* до самого крупнопористого *G-200*. Чем крупнее поры, тем больше воды связывается в гранулах при их набухании. По размерам сферические гранулы сефадексов делятся в большинстве случаев на две категории: обычные материалы (интервал диаметров 40...120 мкм) и мелкозернистые (10...40 мкм — *Superfine*). Есть еще три типа размеров: *Fine* (20...80 мкм), *Medium* (50...150 мкм) и *Coarse* (100...300 мкм).

В табл. 3.2 представлены пределы фракционирования для различных типов сефадексов. Нижняя граница соответствует молекулам, для которых доступен весь объем внутри гранул ($K = 1$), верхняя граница — молекулам, практически не проникающим в гранулы ($K = 0$). Верхнюю границу называют «пределом исключения» молекул из гранул.

Графики селективности сефадексов в координатах $K = f(\lg M)$ (где M — молекулярная масса белков) имеют вид прямых (в первом приближении). Пользуясь экспериментально определенным коэффи-

циентом распределения K и графиками селективности, можно определить молекулярную массу белка.

Таблица 3.2

Пределы фракционирования сефадексов

Тип сефадекса	Область фракционирования для глобулярных белков, тыс. дальтон	Удельный объем упакованных гранул на 1 г сухого сефадекса
<i>G-10</i>	< 0,7	2...3
<i>G-15</i>	< 1,5	2,3...3,5
<i>G-25</i>	1...5	4...6
<i>G-50</i>	1,5...30	9...11
<i>G-75</i>	3...80	12...15
<i>G-75 Superfine</i>	3...70	12...15
<i>G-100</i>	4...150	15...20
<i>G-100 Superfine</i>	4...100	15...20
<i>G-150</i>	5...300	20...30
<i>G-150 Superfine</i>	5...150	18...22
<i>G-200</i>	5...600	30...40
<i>G-200 Superfine</i>	5...250	20...25

Для колонки, заполненной пористым носителем, характерны следующие колоночные соотношения:

$$V_t = V_o + V_i + V_m; \quad (3.10)$$

$$V_i = \Pi \cdot m; \quad (3.11)$$

$$V_m = \frac{m}{\rho}, \quad (3.12)$$

где V_t — полный (*total*) объем колонки; V_i — внутренний (*inner*) объем (объем пор); V_m — объем матрицы (*matrix*), Π — пористость носителя, m — масса носителя.

Полный объем колонки равен произведению площади поперечного сечения колонки (s) и высоты колонки (h), заполненной носите-

лем (матрицей). Свободный (внешний) объем колонки V_o определяют экспериментально по объему элюции компонента, не проникающего в поры носителя ($K = 0$; $V_{e1} = V_o$). Объем пор — по объему элюции компонента, свободно диффундирующего в поры, для которого $K = 1$ ($V_{e2} = V_o + V_i$, следовательно, $V_i = V_{e2} - V_o$).

По экспериментально найденному объему элюции белка, молекулярную массу которого следует определить, рассчитывают коэффициент распределения

$$K_x = \frac{V_{ex} - V_o}{V_i}. \quad (3.13)$$

С использованием табличных данных для выбранного носителя математически или графически определяют молекулярную массу белка M_ζ . На рис. 3.10 в качестве примера приведена зависимость коэффициента распределения от логарифма молекулярной массы глобулярного белка для сефадекса G-75, а также графическое построение для определения M_ζ при $K_x = 0,23$.

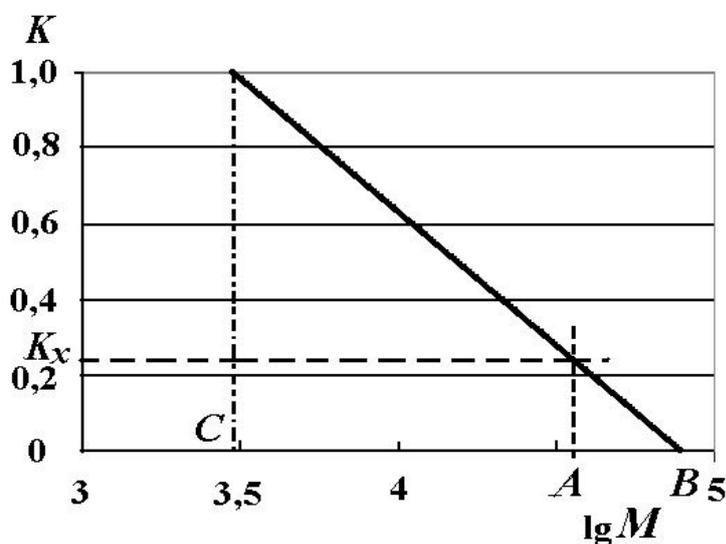


Рис. 3.10. Зависимость коэффициента распределения от логарифма молекулярной массы глобулярного белка

Для других носителей, а также других компонентов (например, вирусных частиц), метод эксклюзионной хроматографии можно применять для определения размера компонентов только при наличии кривых селективности, построенных для носителей с данным типом пор и компонентов с данной структурой.

Задание 6

1. По результатам эксперимента, в котором изучали кинетику фильтрации дистиллированной и водопроводной воды с использованием трековой мембраны ($d_{\text{пор}} = 60$ нм, площадь сечения $25,5 \text{ см}^2$) оцените размер примесей водопроводной воды.

а) дистиллированная вода

№ _{пробы}	P , атм	$V_{\text{пробы}}$, мл	$V_{\text{сумм}}$, мл	$t_{\text{пробы}}$, с	$t_{\text{сумм}}$, с
1	0,875	20	20	73	73
2	0,875	20	40	67	140
3	0,875	20	60	65	205
4	0,875	20	80	66	271
5	0,875	20	100	69	340
6	0,875	20	120	64	404
7	0,875	20	140	70	474
8	0,875	20	160	70	544

б) водопроводная вода

№ _{пробы}	P , атм	$V_{\text{пробы}}$, мл	$V_{\text{сумм}}$, мл	$t_{\text{пробы}}$, с	$t_{\text{сумм}}$, с
1	0,825	20	20	76	76
2	0,825	20	40	76	152
3	0,825	20	60	84	236
4	0,825	20	80	86	322
5	0,825	20	100	97	419
6	0,825	20	120	98	517
7	0,825	20	140	105	622
8	0,825	20	160	111	733
9	0,825	20	180	142	875

2. Для определения молекулярной массы белка, присутствующего в сточной воде фармацевтического производства, использовали эксклюзионную хроматографию на сефадексе G-75. Площадь сечения колонки равнялась $0,85 \text{ см}^2$, высота 25 см. Объем элюции белка составил $9,6 \text{ см}^3$. В предварительных экспериментах определено, что

внешний (свободный) объем колонки составляет 30 % от полного объема колонки, а внутренний — 65 %. Определите молекулярную массу белка.

4. ПОВЕРХНОСТНЫЕ И ЭЛЕКТРОПОВЕРХНОСТНЫЕ СВОЙСТВА ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ

4.1. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ ОПИСАНИЕ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

При рассмотрении коллоидно-химических проблем, связанных с техноферной безопасностью водных объектов, важная роль отводится процессам, происходящим с примесными компонентами на межфазной поверхности водной и воздушной фаз, процессам их взаимодействия с поверхностью адсорбентов, фильтров, ионообменных материалов, хлопьев активного ила, взаимодействия между самими примесными частицами — их коагуляции, коалесценции и т. п. Понимание этих процессов помогает объяснить поведение дисперсных и высокомолекулярных компонентов гидросферы, атмосферы, литосферы в естественных условиях и правильно организовать технологии очистки водных природных и сточных вод, газоздушных выбросов, почв с применением методов адсорбции, фильтрации, ионного обмена, коагуляции, флокуляции, флотации и т. д.

4.1.1. Термодинамические функции поверхностного слоя.

Адсорбция Гиббса

Причиной протекания названных процессов является избыточная поверхностная энергия, возникающая при образовании границы раздела фаз. Существование этого избытка свободной энергии можно доказать простым сравнением равнодействующих сил взаимодействия молекулы в глубине жидкой фазы и на ее границе с газом (рис. 4.1, *A* и *B*, соответственно).

В первом случае (*A*) молекула окружена такими же молекулами, силовое поле симметрично и равнодействующая сил равна нулю. Во втором случае (*B*) силы ее взаимодействия с молекулами жидкости больше, чем с молекулами газа¹, поэтому равнодействующая направлена нормально к поверхности в сторону жидкой фазы.

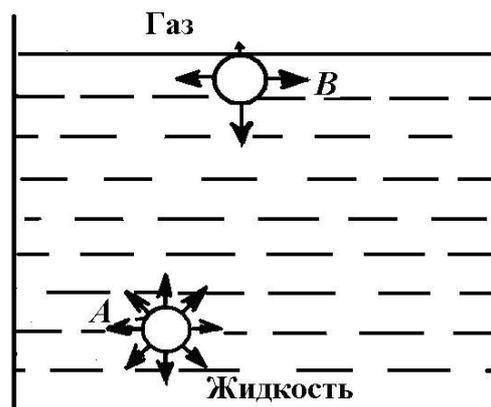


Рис. 4.1. Схема, объясняющая возникновение поверхностной энергии

Если при постоянном объеме увеличивать площадь поверхности, то молекулы будут переходить из объемной фазы в поверхностный слой, совершая работу против молекулярных сил. Эта работа в изотермических условиях равна увеличению свободной поверхностной энергии.

Для трактовки поверхностной энергии и других термодинамических величин применяют метод *избыточных величин Гиббса* и метод *слоя конечной толщины* (разработанный голландскими физико-химиками). В обоих методах поверхностный слой рассматривается как тонкий, но трехмерный.

Рассмотрим метод избыточных величин Гиббса. Поверхностный слой Гиббс назвал *поверхностью разрыва* и определил ее следующим образом: «*Поверхность разрыва² — неоднородный тонкий слой, разделяющий объемные фазы и обладающий, следовательно, конечной толщиной и объемом*».

Пусть α и β — объемные соприкасающиеся фазы (рис. 4.2).

¹ Количество молекул газа в единице объема (при нормальных условиях) на 3 – 4 порядка ниже, чем в жидкой (твердой) фазе.

² *Surface of discontinuity*.

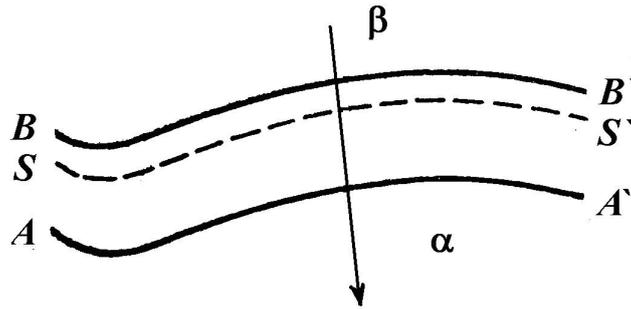


Рис. 4.2. Схема поверхностного слоя между двумя объемными фазами

Фаза — *гомогенная часть системы, однородная по свойствам во всех точках в отсутствие полей* (при наличии внешнего поля она может быть неоднородной, например, атмосфера в гравитационном поле). В макроскопическом масштабе фаза может быть неоднородной, но в малом элементе объема неоднородностью можно пренебречь. В то же время свойства поверхностного слоя резко изменяются на расстояниях молекулярного порядка.

Фаза характеризуется функциональной зависимостью между параметрами состояния — законом фазы. Пусть закон (природа) фазы α распространяется до поверхности AA' , а β — до BB' . Между AA' и BB' свойства меняются непрерывно и вместе с тем как бы скачком.

Практически всегда можно сблизить AA' и BB' так, что расстояние между ними, то есть толщина поверхностного слоя δ будет намного меньше радиуса кривизны, следовательно, AA' и BB' окажутся тождественными по форме и значению при $\delta = const$. В этом случае размеры поверхностного слоя характеризуются его площадью s . Для определения параметров поверхностного слоя необходимо знать и δ . Однако положение границ AA' и BB' трудно определить по ряду причин: 1) поверхностный слой переходит в объемную фазу непрерывно; 2) разные свойства меняются вдоль нормали по разным законам. Можно определить δ как расстояние вдоль нормали между двумя точками, в каждой из которых исследуемый параметр отклоняется на заданное значение (например, на 1 %) от его значения в соответствующей объемной фазе.

Гиббс в середине XIX в. предложил систему построения термодинамики поверхностного слоя, основанную на исключении неопределенности значения δ . Для этого следует провести в области поверхностного слоя двумерную (лишенную толщины) поверхность SS' , названную разделяющей поверхностью и определенную следующим образом: *разделяющая поверхность — это геометрическая поверхность, воспроизводящая форму поверхности разрыва и располагающаяся параллельно последней*. Ее положение будет определено далее.

Представим идеализированную систему, которая характеризуется экстенсивными и интенсивными параметрами¹. Пусть каждая из интенсивных величин идеализированных систем имеет характерные для объемной фазы значения вплоть до SS' . Сравним идеализированную систему с реальной. Разность между соответствующими экстенсивными величинами в реальной и идеализированной системах будет представлять собой поверхностные избытки. Посредством таких избытков выражаются все экстенсивные параметры в методе Гиббса (например, состав — избыточным числом молей компонентов n_i^s).

Для нахождения n_i^s рассмотрим изменение концентрации i -го компонента вдоль нормали, направленной из фазы α в фазу β (рис. 4.3).

Ограничим объемы фаз произвольными значениями x^β и x^α , и обозначим абсциссу SS' значением x^s . Поскольку $dV = s \cdot dx$, а $dn = CdV$, то

¹ Величины экстенсивных параметров для всей системы равны сумме значений этих параметров для частей системы (например, объем, масса, внутренняя энергия, энтальпия, и др.). Величины интенсивных параметров не зависят от размеров системы (удельный и мольный объемы, плотность, T , P , химический потенциал и т. д.).

$$n_i^s = s \int_{x^\beta}^{x^\alpha} C_i dx - s [C_i^\beta (x^s - x^\beta) + C_i^\alpha (x^\alpha - x^s)]. \quad (4.1)$$

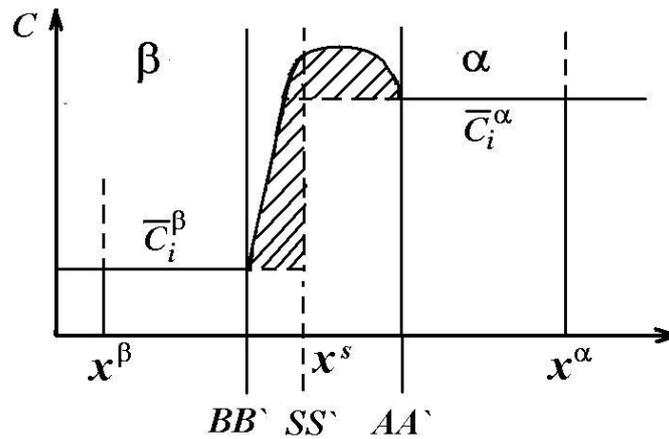


Рис. 4.3. Изменение концентрации в поверхностном слое для реальной и идеализированной систем.

Первый член выражения (4.1) описывает реальную систему, второй — идеализированную, т. е. такую, в которой объемные фазы распространяются вплоть до разделяющей поверхности.

Для описания состава поверхностного слоя независимо от его площади s введем удельную величину

$$\Gamma_i = \frac{n_i^s}{s}, \quad (4.2)$$

где Γ_i — избыточная концентрация или плотность избыточной массы i -го компонента в поверхностном слое, моль/м², (ей соответствует заштрихованная площадь на рис. 4.3).

Величину Γ_i называют абсолютной адсорбцией i -го компонента.

Таким образом, n_i^s и Γ_i , выражают не количества компонентов в поверхностном слое, а их избытки, связанные со «сгущением» интенсивного параметра (концентрации C_i) в области поверхностного слоя.

Подобным образом выражают все термодинамические функции поверхностного слоя. Например, внутренняя энергия U^s определяется

как разность между ее значениями в реальной и идеализированной системах

$$U^s = U - (U^\alpha + U^\beta), \quad (4.3)$$

откуда

$$U = U^\alpha + U^\beta + U^s. \quad (4.4)$$

Члены правой части выражения (4.4) отличаются тем, что U^α и U^β представляют собой полные количества энергии в двух объемных фазах, а U^s — поверхностный избыток.

Если система состоит из α объемных фаз и s поверхностных слоев, то справедливо выражение

$$U = \sum_{\alpha} U^\alpha + \sum_s U^s. \quad (4.5)$$

Аналогичный подход можно использовать для других термодинамических функций (энтальпии H , энтропии S , энергии Гиббса G , энергии Гельмгольца F).

Достоинством метода Гиббса является отсутствие необходимости уточнения границ AA' и BB' . Однако все избыточные величины являются функцией положения разделяющей поверхности SS' .

Используем далее объединенное выражение первого и второго начал термодинамики

$$TdS = dU + pdV, \quad (4.6)$$

из которого можно выразить изменение внутренней энергии

$$dU = TdS - pdV. \quad (4.7)$$

Если кроме энтропии S и объема V переменной является и состав n_i , то для объемной фазы получается следующее выражение:

$$dU^\alpha = T^\alpha dS^\alpha - P^\alpha dV^\alpha + \sum_i \mu_i^\alpha dn_i^\alpha. \quad (4.8)$$

Состояние поверхностного слоя также зависит от температуры и состава. Если в качестве переменных задать площадь поверхности s ,

поверхностную энтропию S^s и состав n_i^s , то состояние поверхностного слоя подчиняется фундаментальному уравнению

$$dU^s = T^s dS^s + \sigma ds + \sum_i \mu_i^s dn_i^s. \quad (4.9)$$

Произведение σds представляет собой механическую работу по отношению к поверхностному слою

$$dW = \sigma ds. \quad (4.10)$$

Коэффициент пропорциональности σ представляет работу образования единицы поверхности

$$\sigma = \frac{dW}{ds}. \quad (4.11)$$

Это энергетический параметр, он численно равен *поверхностному натяжению* границы раздела фаз. Его размерность равна Дж/м². Простое преобразование (Дж/м² = н · м/м² = н/м) показывает, что она соответствует размерности н/м. Действительно, поверхностное натяжение определяется как сила, приходящаяся на единицу длины контура (см. пункт 4.1.2).

Выражения (4.8) и (4.9) отличаются знаками для членов, выражающих механическую работу. Это связано с тем, что работа, совершаемая над системой, приводит в объемных фазах к уменьшению объема V , а в поверхностном слое — к увеличению площади s .

Общее выражение для изменения энергии любой гетерогенной системы записывается на основании уравнений (4.5), (4.8) и (4.9)

$$dU = \sum_{\alpha} T^{\alpha} dS^{\alpha} - \sum_{\alpha} P^{\alpha} dV^{\alpha} + \sum_{\alpha} \sum_i \mu_i^{\alpha} dn_i^{\alpha} + \sum_s T^s dS^s + \sum_s \sigma ds + \sum_s \sum_i \mu_i^s dn_i^s. \quad (4.12)$$

В состоянии равновесия

$$T^{\alpha} = T^s \text{ и } \mu_i^{\alpha} = \mu_i^s. \quad (4.13)$$

При этом из уравнения (4.12) следует

$$\sigma = \left(\frac{\partial U}{\partial s} \right)_{S, V, n_i} . \quad (4.14)$$

Выражение, аналогичное уравнению (6.12), получается для изменения свободной энергии Гельмгольца dF ($F = U - TS$)

$$dF = -\sum_{\alpha} S^{\alpha} dT^{\alpha} - \sum_{\alpha} P^{\alpha} dV^{\alpha} + \sum_{\alpha} \sum_i \mu_i^{\alpha} dn_i^{\alpha} - \sum_s S^s dT^s + \\ + \sum \sigma ds + \sum_s \sum_i \mu_i^s dn_i^s , \quad (4.15)$$

откуда

$$\sigma = \left(\frac{\partial F}{\partial s} \right)_{T, V, n_i} . \quad (4.16)$$

Число термодинамических функций увеличится вдвое при учете второго варианта выбора переменной для механической работы в поверхностном слое, а именно σ . Для этого случая вводят вспомогательные функции типа $\bar{U} = U - \sigma \cdot s$ и $\bar{F} = F - \sigma \cdot s$. Их дифференцируют, подставляют в них выражения (4.12) (или (4.15)) и получают сходные, отличающиеся от (4.12) и (4.15) тем, что вместо члена $\sum_s \sigma ds$ они содержат член $\sum_s s d\sigma$.

Рассмотрим адсорбцию на границе раздела жидкого раствора (этиловый спирт в воде) с равновесной газовой фазой. С термодинамической точки зрения **адсорбция — это самопроизвольный процесс выравнивания химических потенциалов веществ в объеме и межфазном (поверхностном) слое системы**. Этот процесс происходит вследствие стремления к минимуму поверхностной энергии или энергии Гиббса всей системы.

В момент образования границы раздела фаз состав объемной фазы и поверхностного слоя одинаковы, т. е. избыток концентрации молекул спирта в поверхностном слое равен 0 ($n_i^s = 0$). Далее молекулы спирта начнут переходить из объемной фазы в поверхностный слой, снижая поверхностное натяжение. Этот процесс пойдет само-

произвольно, пока не компенсируется встречным процессом диффузии за счет разности концентраций в поверхностном слое и объеме. Равновесие должно соответствовать минимуму энергии Гиббса всей системы в целом.

В этом процессе интенсивные величины не выравниваются, а наоборот, расходятся, и в состоянии равновесия $C_i^\alpha \neq C_i^s$ и $n_i^s \neq 0$.

Найдем связь между величиной адсорбции $\Gamma_i = \frac{n_i^s}{s}$, (выражение (4.2)) и поверхностным натяжением σ . Рассмотрим систему, состоящую из двух объемных фаз и одного поверхностного слоя. Воспользуемся формулой (4.9), описывающей состояние поверхностного слоя. Это уравнение однородное и первой степени относительно экстенсивных величин, стоящих под знаком дифференциала. Согласно теореме Эйлера, его можно интегрировать при постоянных значениях коэффициентов (интенсивных величин)

$$U^s = TS^s + \sigma s + \sum_i \mu_i n_i^s. \quad (4.17)$$

Продифференцируем полученное уравнение (4.17) по всем переменным

$$dU^s = TdS^s + S^s dT + \sigma ds + s d\sigma + \sum_i \mu_i dn_i^s + \sum_i n_i^s d\mu_i. \quad (4.18)$$

Из полученного выражения вычтем уравнение (4.9), в результате получим

$$S^s dT + s d\sigma + \sum_i n_i^s d\mu_i = 0. \quad (4.19)$$

Разделим каждый член выражения (4.19) на s и ограничимся изотермическими процессами ($T = const \Rightarrow dT = 0$)

$$d\sigma = -\sum_i \Gamma_i d\mu_i. \quad (4.20)$$

Рассмотрим выражение (4.20) для бинарной системы, в которой 1 — растворитель, 2 — растворенное вещество:

$$d\sigma = -\Gamma_1 d\mu_1 - \Gamma_2 d\mu_2. \quad (4.21)$$

Уравнение (4.21) содержит 2 неизвестные величины. Для его решения Гиббс определил положение разделяющей поверхности таким образом, чтобы Γ_1 обратилось в 0. В этом случае

$$d\sigma = -\Gamma_2 d\mu_2. \quad (4.22)$$

Поскольку химический потенциал $\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln a_i$, то $d\mu_i = RT \frac{da_i}{a_i}$. В результате уравнение (4.22) принимает вид

$$d\sigma = -\Gamma_2 RT \frac{da_2}{a_2}. \quad (4.23)$$

Таким образом, для величины адсорбции при постоянной температуре

$$\Gamma_2 = -\frac{a_2}{RT} \left(\frac{\partial \sigma}{\partial a_2} \right)_T. \quad (4.24)$$

Для разбавленных растворов ($a_i \approx C_i$) полученное выражение записывают как

$$\Gamma = -\frac{C}{RT} \frac{d\sigma}{dC}. \quad (4.25)$$

Определим положение разделяющей поверхности, которое обеспечивает условие $\Gamma_1=0$. Для этого проанализируем рис. 4.4, который построен по такому же принципу, что и рис. 4.3, но для двух компонентов, образующих фазу α . Кроме того, начало оси абсцисс перенесено в плоскость BB' (концентрации компонентов 1 и 2 в газобразной фазе (β) считаем равными нулю).

Пусть \bar{C}_1^α — концентрация растворителя, а \bar{C}_2^α — концентрация растворенного вещества в объемной (жидкой) фазе α . Адсорбция растворителя (принятая равной нулю) определяется как разность между его количеством в реальной и идеальной системах (отнесенным к единице площади поверхности)

$$\Gamma_1 = \int_0^{x^\alpha} C_1 dx - \bar{C}_1^\alpha (x^\alpha - x^s) = 0. \quad (4.26)$$

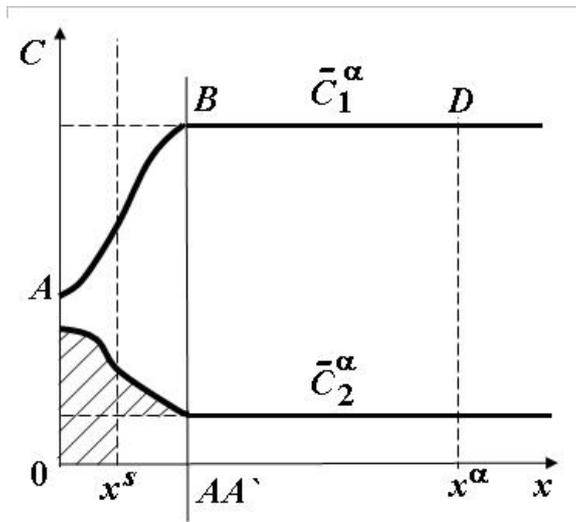


Рис. 4.4. Изменение концентрации растворителя (1) и растворенного вещества (2) в поверхностном слое

Адсорбция растворенного компонента

$$\Gamma_2 = \int_0^{x^\alpha} C_2 dx - \bar{C}_2^\alpha (x^\alpha - x^s) \neq 0. \quad (4.27)$$

Она соответствует заштрихованной площади на рис. 4.4. Физический смысл Γ_2 оказывается довольно сложным. Он определяется как избыток количества второго компонента в объеме, включающем единицу поверхности, по сравнению с количеством его в объеме, содержащем то же число молей растворителя.

Таким образом, термодинамический подход к рассмотрению поверхностного слоя (на примере границы жидкой и газообразной фазы) дает уравнение (4.24) для определения величины адсорбции через поверхностное натяжение и активность компонента в растворе (или его концентрацию — см. выражение (4.25)).

Понятие адсорбции является частным случаем более общего понятия — *сорбция* (от лат. *sorbeo*), что означает «поглощаю». В отличие от *абсорбции* (поглощение объемом) термин *адсорбция* относится к *поглощению поверхностью*. Часто используют упрощенное определе-

ние: *адсорбция* — это концентрирование вещества на границе раздела фаз. Поскольку адсорбция может быть не только положительной, но и отрицательной (см. пункт 4.1.2), то более общим является следующее определение: *адсорбция* — изменение концентрации компонента в поверхностном слое, по сравнению с объемной фазой, отнесенное к единице площади поверхности. Адсорбцию принято выражать в моль·м⁻², вместе с тем, на практике широко используют размерности $\frac{\text{моль}}{\text{г адсорбента}}$, $\frac{\text{мг адсорбата}}{\text{г адсорбента}}$, $\frac{\text{мг адсорбата}}{\text{м}^2 \text{ адсорбента}}$. *Адсорбатом*¹ называют компонент, который адсорбируется, *адсорбентом* — фазу, на поверхности которой происходит адсорбция.

Процессы адсорбции классифицируют по разным принципам. Например, по границе раздела фаз (газ / жидкость, газ / твердое тело, жидкость / твердое тело), на которой происходит адсорбция. Также принята классификация по типу взаимодействия адсорбата с адсорбентом (физическая, химическая адсорбция, ионный обмен).

4.1.2. Поверхностное и межфазное натяжение. Явления и процессы, определяемые поверхностным и межфазным натяжением

Поверхностное натяжение является наиболее важной характеристикой поверхности. Оно характеризует избыток поверхностной энергии, приходящейся на 1 м² поверхности. В предыдущем пункте показано, что поверхностное натяжение (σ) равно термодинамически обратимой изотермической работе, которую надо совершить, чтобы увеличить площадь межфазной поверхности на единицу. Также показано, что σ можно выразить через термодинамические потенциалы

¹ Используют два понятия — адсорбтив и адсорбат, которые относятся к одному компоненту, но в разные моменты адсорбционного процесса. Первое — пока он находится в объемной фазе, второе — уже в адсорбционном слое.

$$\sigma = \left(\frac{\partial U}{\partial s} \right)_{S,V,n_i} = \left(\frac{\partial H}{\partial s} \right)_{S,P,n_i} = \left(\frac{\partial F}{\partial s} \right)_{T,V,n_i} = \left(\frac{\partial G}{\partial s} \right)_{T,P,n_i} \quad (4.28)$$

Таким образом, поверхностное натяжение — это частная производная от любого термодинамического потенциала по площади межфазной поверхности при постоянных естественных переменных.

Поверхностное натяжение можно определить также через силу, которую надо приложить, чтобы увеличить площадь поверхности жидкости. Экспериментально его можно измерить при помощи проволочной рамки, опущенной в жидкость (рис. 4.5).

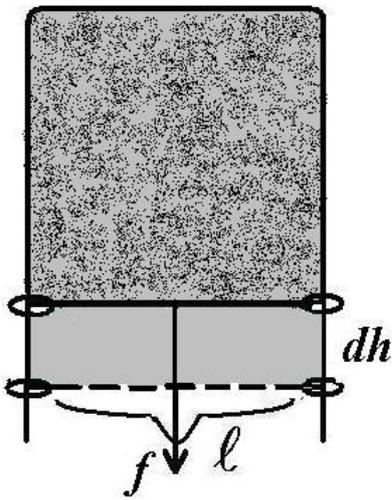


Рис. 4.5. Схема, поясняющая силовой подход к определению поверхностного натяжения (обозначения в тексте)

Пусть длина основания рамки равна ℓ . Погрузим рамку в водный раствор мыла. После извлечения из раствора на ней образуется двусторонняя пленка, стягивающая подвижную часть рамки. Приложим силу f , растягивая поверхность пленки изотермически и обратимо на dh . Затрата работы равна произведению силы f на путь dh

$$dW = f dh. \quad (4.29)$$

Увеличение свободной поверхностной энергии равно произведению поверхностного натяжения на две площади $\ell \cdot dh$, поскольку рамка двусторонняя

$$\sigma \cdot ds = \sigma \cdot 2\ell \cdot dh. \quad (4.30)$$

Сравнение (4.29) и (4.30) дает

$$f \cdot dh = 2\sigma \cdot \ell \cdot dh, \quad (4.31)$$

откуда

$$\sigma = \frac{f}{2\ell}. \quad (4.32)$$

Выражение (4.32) показывает, что поверхностная энергия единицы площади поверхности равна силе, отнесенной к единице длины контура.

Поверхностное натяжение — важная молекулярная константа (при постоянной температуре), характеризующая интенсивность поля молекулярных сил, иначе, это характеристика межмолекулярного сцепления. Она связана, в основном, с такими параметрами жидкости, как дипольный момент, поляризуемость, диэлектрическая проницаемость.

Поверхностное натяжение индивидуального вещества на границе с газом понижается с повышением температуры, поскольку межмолекулярные силы уменьшаются с увеличением среднего расстояния между молекулами и избыток энтропии в поверхностном слое ($S^s = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{V, n_i}$) оказывается существенно положительным. Следова-

тельно, изотермически обратимый процесс образования поверхности должен идти с поглощением теплоты; для поддержания $T = \text{const}$ необходим ее подвод извне.

Покажем, что другая характеристика межмолекулярных сил в чистых жидкостях — удельная поверхностная энергия — является температурной инвариантой в широком интервале температур.

Используем уравнение Гиббса Гельмгольца

$$U = F - T \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_{V, n_i} . \quad (4.33)$$

(Поскольку $dF = -SdT - pdV + \sum_i \mu_i dn_i$, то $S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{V, n_i}$).

Подстановка S в соотношение $U = F + TS$ дает выражение (4.33)).

Перейдем от выражения (4.33) к удельным величинам (отнесенным к единице площади поверхности)

$$\frac{\partial U}{\partial s} = \frac{\partial F}{\partial s} - T \left(\frac{\partial^2 F}{\partial T \partial s} \right)_{V, n_i} . \quad (4.34)$$

Поскольку $\left(\frac{\partial F}{\partial s} \right)_{V, n_i} = \sigma$, то

$$\frac{\partial U}{\partial s} = \sigma - T \left(\frac{\partial \sigma}{\partial T} \right)_{V, n_i} . \quad (4.35)$$

Введем обозначение удельной полной поверхностной энергии:

$E = \frac{\partial U}{\partial s}$. Тогда

$$E = \sigma - T \left(\frac{d\sigma}{dT} \right)_{V, n_i} . \quad (4.36)$$

Экспериментальные данные по измерению σ при различных значениях температуры показали, что вдали от критической температуры ($T_{кр}$) поверхностное натяжение уменьшается линейно с ростом температуры, следовательно $\partial \sigma / \partial T = const$. В окрестности $T_{кр}$ различия в свойствах сосуществующих объемных фаз все более нивелируются ($\partial \sigma / \partial T \rightarrow 0$), а при $T = T_{кр}$ $\sigma = 0$.

Продифференцируем по температуре уравнение (4.36)

$$\frac{\partial E}{\partial T} = \frac{\partial \sigma}{\partial T} - \frac{\partial \sigma}{\partial T} - T \frac{\partial^2 \sigma}{\partial T^2} . \quad (4.37)$$

Поскольку $\frac{\partial \sigma}{\partial T} = const$, то $\frac{\partial^2 \sigma}{\partial T^2} = 0$, поэтому правая часть уравнения (4.37) равна 0, следовательно, $\frac{\partial E}{\partial T} = 0$, т. е. $E \neq E(T)$ — величина E является температурным инвариантом.

Так, например, для воды $E = 118,0 \cdot 10^{-3}$ Дж/м² в интервале температур от 4 до 100 °С.

Запишем уравнение (4.36) для двух температур: $E = \sigma_{T_1} - T_1 \frac{\partial \sigma}{\partial T}$ и $E = \sigma_{T_2} - T_2 \frac{\partial \sigma}{\partial T}$. Из них следует равенство $\sigma_{T_2} = \sigma_{T_1} + (T_2 - T_1) \frac{\partial \sigma}{\partial T}$.

Таким образом, в пределах линейности зависимости $\sigma = f(T)$, зная тангенс угла наклона этой зависимости ($\frac{\partial \sigma}{\partial T}$) и величину поверхностного натяжения при фиксированной температуре (σ^* , например, при 20 °С), можно определять поверхностное натяжение при любой температуре

$$\sigma = \sigma^* + \frac{d\sigma}{dT} \cdot \Delta T. \quad (4.38)$$

Межфазное натяжение

Значение σ для границы двух ограниченно растворимых жидкостей называется пограничным или межфазным натяжением. Согласно правилу Г.Н. Антонова (1907 г.), которое отражает аддитивность действия молекулярных сил, пограничное натяжение равно разности поверхностных натяжений этих жидкостей (на границах с воздухом) в условиях их взаимного насыщения

$$\sigma_{ж_1ж_2} = \sigma_{ж_1г} - \sigma_{ж_2г}, \quad (4.39)$$

где $\sigma_{ж_1г}$ — поверхностное натяжение жидкости 1, насыщенной жидкостью 2; $\sigma_{ж_2г}$ — поверхностное натяжение жидкости 2, насыщенной жидкостью 1.

С уменьшением разности полярностей (интенсивностей поля молекулярных сил) взаимная растворимость жидкостей чаще всего увеличивается, свойства существующих фаз становятся более близкими (сближаются значения $\sigma_{ж_1г}$ и $\sigma_{ж_2г}$), поэтому $\sigma_{ж_1ж_2}$ уменьшается вплоть до нуля с исчезновением межфазной границы, т. е. при образовании гомогенного раствора.

На границе твердого тела с жидкостью или газом также существует избыточная поверхностная энергия $\sigma_{тж}$ и $\sigma_{тг}$. Поскольку работа образования границы «тж» или «тг» необратима, то трактовка этих величин как межфазного натяжения затруднена. Для большинства твердых тел значения $\sigma_{тж}$ и $\sigma_{тг}$ превышают значения $\sigma_{ж_1ж_2}$ и $\sigma_{ж_2г}$, так как интенсивность силового поля в твердых телах больше, чем в жидкостях.

Смачивание

Смачивание это поверхностное явление, которое заключается во взаимодействии жидкости с твердым телом или другими жидкими телами при наличии одновременного контакта с воздухом. Т. е. процесс развивается в трехфазной системе.

Рассмотрим трехфазную систему, включающую твердую, газообразную и жидкую фазы в виде капли, находящейся между ними (рис. 4.6).



Рис. 4.6. Растекание капли на твердой поверхности:

а — смачивание, б — несмачивание

Пусть в начальный момент капля имеет форму полусферы (пунктир на рис. 6.5). В зависимости от соотношения межфазного натяжения на границах раздела фаз возможны два крайних варианта поведения капли: 1) капля самопроизвольно растекается (рис. 4.6, а), 2) капля стягивается (рис. 4.6, б). Растекание капли происходит при замене поверхности «тг» с большей свободной энергией на поверхность «тж» с меньшей свободной энергией. Следовательно, условие растекания определяется неравенством $\sigma_{тг} > \sigma_{тж}$. Стягивание капли происходит при замене поверхности «тж» с большей свободной энер-

гией на поверхность «тг» с меньшей свободной энергией, т. е. условие стягивания капли: $\sigma_{тж} > \sigma_{тг}$.

В первом случае происходит смачивание, а во втором – несмачивание твердого тела жидкостью. Мерой смачивания является равновесный краевой угол θ , определяемый как угол между твердой поверхностью и касательной в точке соприкосновения трех фаз. Условились отсчитывать θ в сторону жидкой фазы. Из рис. 4.6 видно, что в случае смачивания $\theta < 90^\circ$, в случае несмачивания $\theta > 90^\circ$.

Смачивание, характеризуемое величиной θ , зависит от соотношения значений межфазного натяжения. Выведем формулу, которая связывает краевой угол θ и межфазные натяжения на границах трех соприкасающихся фаз. Для этого рассмотрим вертикальную твердую стенку, смоченную жидкостью, не взаимодействующей с ней химически (рис. 4.7).

Обе фазы (т и ж) граничат с газообразной фазой (г). Произведем смещение линии смачивания ℓ вниз на бесконечно малую величину AB , равную dh . При этом площадь границы «тг» увеличится на $s_{тг} = dh \cdot \ell$. На эту же величину уменьшится площадь межфазной границы «тж». Граница между фазами «жг» также уменьшится, эта площадь составит $s_{жг} = BC \cdot \ell = AB \cdot \cos \theta \cdot \ell = dh \cdot \cos \theta \cdot \ell$.

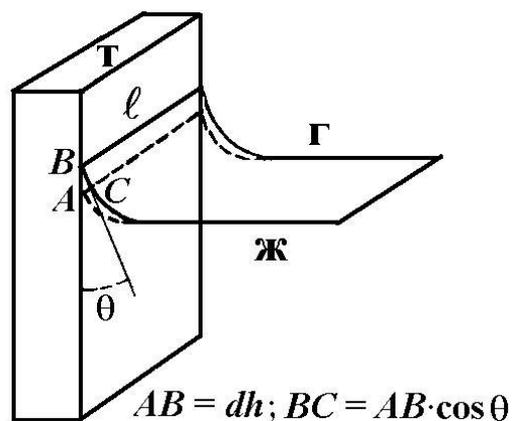


Рис. 4.7. Схема, поясняющая вывод формулы для краевого угла θ

В состоянии равновесия изменение энергии, израсходованной на увеличение поверхности «тг», и выигранной при уменьшении поверхности «тж» и «жг», равно нулю ($dF=0$)

$$dh \cdot \ell \cdot \sigma_{тг} = dh \cdot \ell \cdot \sigma_{тж} + dh \cdot \cos \theta \cdot \ell \cdot \sigma_{жг}, \quad (4.40)$$

отсюда

$$\cos \theta = \frac{\sigma_{\text{ТГ}} - \sigma_{\text{ТЖ}}}{\sigma_{\text{ЖГ}}}. \quad (4.41)$$

Уравнение (4.41) является математическим выражением закона Т. Юнга. Из этого выражения следует, что при $\sigma_{\text{ТГ}} > \sigma_{\text{ТЖ}}$ $\cos \theta > 0$, следовательно, $\theta < 90^\circ$ (случай смачивания); при $\sigma_{\text{ТГ}} < \sigma_{\text{ТЖ}}$ $\cos \theta < 0$, следовательно, $\theta > 90^\circ$ (несмачивание). При $\sigma_{\text{ТГ}} = \sigma_{\text{ТЖ}}$ $\cos \theta = 0$, $\theta = 90^\circ$.

Когезия и адгезия

Введем понятия сил и работы когезии, а также адгезии¹ (см. рис. 4.8).

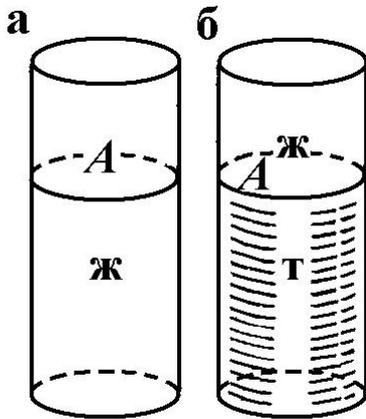


Рис. 4.8. Схема, поясняющая понятия когезии (а) и адгезии (б)

Силы когезии действуют между молекулами внутри фазы, адгезии — между молекулами, находящимися в разных фазах. Соответственно, работа когезии W_c — работа разрыва однородной объемной фазы, отнесенная к единице площади разрыва. Работа адгезии W_a — работа разрыва межфазного поверхностного слоя, также отнесенная к единице площади поверхности.

Из рис. 4.8 видно, что

$$W_c = 2\sigma_{\text{ЖГ}} \quad \text{или} \quad \sigma_{\text{ЖГ}} = \frac{W_c}{2}, \quad (4.42)$$

$$W_a = \sigma_{\text{ЖГ}} + \sigma_{\text{ТГ}} - \sigma_{\text{ТЖ}}. \quad (4.43)$$

С учетом закона Юнга из выражения (4.43) следует уравнение А. Дюпре

$$W_a = \sigma_{\text{ЖГ}}(1 + \cos \theta) \quad \text{или} \quad (1 + \cos \theta) = \frac{W_a}{\sigma_{\text{ЖГ}}}. \quad (4.44)$$

¹ От лат. *cohaesus* — связанный, сцепленный, *adhaesio* — прилипание.

Уравнение (4.44) показывает, что чем больше адгезия, тем больше $\cos \theta$, следовательно, смачивание. Т. е. силы межфазного взаимодействия стремятся растянуть каплю на поверхности твердого тела (см. рис. 4.6, а), а силы молекулярного взаимодействия внутри фазы стремятся стянуть каплю (рис. 4.6, б).

Если в уравнение (4.44) подставить условие смачивания ($\cos \theta > 0$), то с учетом уравнения (4.42)

$$W_a > 0,5 W_c. \quad (4.45)$$

Случай полного несмачивания ($\theta = 180^\circ$, $\cos \theta = -1$) соответствует $W_a = 0$. Выполнение этого равенства означало бы полное отсутствие взаимодействия между соприкасающимися фазами. Такое условие лишено физического смысла. В действительности краевые углы не превышают 150° .

При $W_a = W_c$ в соответствии с уравнениями (4.42) и (4.44) должно получаться $2\sigma_{жг} = \sigma_{жг}(1 + \cos \theta)$, т. е. $\cos \theta = 1$ или $\theta = 0^\circ$. При этом растекание становится неограниченным.

Разность $W_a - W_c$ называется коэффициентом растекания. Условие $W_a > W_c$ противоречит уравнениям (4.44) и (4.42), согласно которым даже при максимальном значении $\cos \theta = 1$ $W_a = 2\sigma_{жг} = W_c$ (в остальных случаях, т. е. при $\cos \theta < 1$, $W_a < W_c$). Кажущееся противоречие вызвано тем, что закон Юнга и уравнение Дюпре ограничены условием равновесия, в то время как неограниченное растекание является неравновесным процессом.

В действительности коэффициент растекания может иметь как положительные, так и отрицательные значения. Растекание происходит в том случае, когда работа адгезии превышает работу когезии растекающейся жидкости, т. е. ее межмолекулярные связи разрушаются в результате адгезии.

Из сравнения (4.42) и (4.43) видно, что $W_a - W_c = \sigma_{жг} + \sigma_{тг} - \sigma_{тж} - 2\sigma_{жг} = \sigma_{тг} - \sigma_{тж} - \sigma_{жг}$ (или, в общем виде,

$W_a - W_c = \sigma_{3,1} - \sigma_{2,1} - \sigma_{3,2}$), следовательно, уменьшение поверхностного натяжения смачиваемых жидкости или твердого тела ухудшает растекание. Уменьшение поверхностного натяжения может быть обусловлено загрязнением поверхности. Например, на чистой ртути вода растекается, а на загрязненной примесями не растекается. Следовательно, растекание воды может служить критерием чистоты ртути.

Флотация

В основе процесса флотации лежит явление смачивания. Различие в степени смачивания компонентов определяет эффективность их разделения при флотации.

Наиболее широко флотацию применяют в горнодобывающей промышленности при отделении руды от пустой породы. К основным видам флотации относятся пенная, масляная и пленочная.

При пенной флотации (в случае обогащения руд) горную породу измельчают, смешивают в большой емкости с водой и пропускают через нее пузырьки воздуха. Частички металла или их сульфиды прилипают к пузырькам пены и поднимаются вместе с ними на поверхность. Пустая порода (кварц, алюмосиликаты) хорошо смачивается водой, поэтому должна опускаться на дно емкости.

При масляной флотации вместо пузырьков воздуха используют масляную эмульсию. При пленочной флотации измельченную руду высыпают на движущуюся водную поверхность. Хорошо смачиваемые частицы тонут, а плохо смачиваемые движутся вместе с поверхностью и затем собираются с помощью специального устройства.

В процессах водоочистки применяют пенную флотацию, причем в зависимости от показателей сточных вод (вида и концентрации примесей, расхода и т. д.) используют различные способы создания пузырьков воздуха.

При оценке целесообразности применения флотации (а также использования флотореагентов) необходимо проанализировать усло-

вие флотиремости. Ниже приведен вывод этого условия на примере пленочной флотации.

Представим твердую частицу в виде шайбы, площадь оснований которой и площадь боковой поверхности равны единице. Рассмотрим четыре положения шайбы (рис. 4.9): 1) в воздушной фазе (над водной поверхностью), 2) на границе раздела «жг» (сверху), 3) на границе раздела «жг» (снизу), 4) в жидкой фазе (шайба утонула).

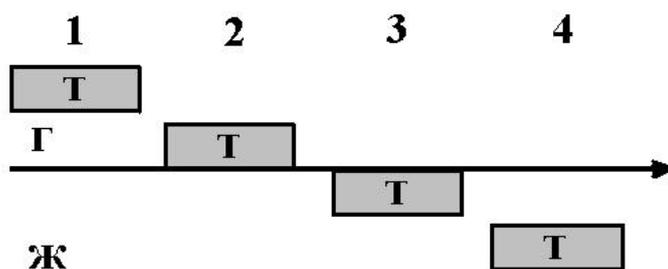


Рис. 4.9. Схема перехода твердой частицы из газообразной фазы в жидкую при пленочной флотации

Временно опустим из рассмотрения силу тяжести. При этом самопроизвольный переход шайбы из состояния 1 в состояние 2 возможен при уменьшении энергии за счет замены границ раздела фаз «тг» и «жг» на «тж». С учетом равенства соответствующих площадей единице это условие запишется как

$$1 \rightarrow 2 \quad \sigma_{тг} + \sigma_{жг} \geq \sigma_{тж} \quad \text{или} \quad \sigma_{тг} \geq \sigma_{тж} - \sigma_{жг}. \quad (4.46)$$

Аналогично самопроизвольный переход из состояния 2 в состояние 3 возможен при уменьшении энергии за счет замены границы контакта боковой поверхности шайбы «тг» на «тж». Ему соответствует условие

$$2 \rightarrow 3 \quad \sigma_{тг} \geq \sigma_{тж}. \quad (4.47)$$

И, наконец, при переходе шайбы из состояния 3 в состояние 4 граница между верхним основанием шайбы (т) и воздухом (г) заменяется на две границы раздела фаз «тж» и «жг». Условие самопроизвольного процесса запишется как

$$3 \rightarrow 4 \quad \sigma_{тг} \geq \sigma_{тж} + \sigma_{жг}. \quad (4.48)$$

Из сравнения условий 4.46 – 4.48 видно, что каждое последующее является более жестким, чем предыдущее, включая в себя предыдущие условия. Преобразуем полученные выражения, вычитая из левых и правых частей $\sigma_{\text{ТЖ}}$, а затем применяя закон Юнга:

$$1 \rightarrow 2 \quad \sigma_{\text{ТГ}} - \sigma_{\text{ТЖ}} \geq -\sigma_{\text{ЖГ}} \Rightarrow \sigma_{\text{ЖГ}} \cdot \cos \theta \geq -\sigma_{\text{ЖГ}} \Rightarrow \cos \theta \geq -1, \quad (4.49)$$

$$2 \rightarrow 3 \quad \sigma_{\text{ТГ}} - \sigma_{\text{ТЖ}} \geq 0 \Rightarrow \sigma_{\text{ЖГ}} \cdot \cos \theta \geq 0 \Rightarrow \cos \theta \geq 0, \quad (4.50)$$

$$3 \rightarrow 4 \quad \sigma_{\text{ТГ}} - \sigma_{\text{ТЖ}} \geq \sigma_{\text{ЖГ}} \Rightarrow \sigma_{\text{ЖГ}} \cdot \cos \theta \geq \sigma_{\text{ЖГ}} \Rightarrow \cos \theta = 1. \quad (4.51)$$

Поскольку $\cos \theta$ не может быть больше 1, то в (4.51) осталось только условие равенства.

Условие (4.49) выполняется при любых θ , т. е. всегда, условие (4.50) при $\theta \leq 90^\circ$ (только при смачивании), условие (4.51) при $\theta = 0^\circ$ (только при неограниченном растекании).

Для того чтобы частица флотировалась, ей достаточно остаться в положении 3, т. е. условие флотироваемости заключается в запрещении перехода 3 \rightarrow 4:

$$\begin{aligned} \sigma_{\text{ТГ}} < \sigma_{\text{ТЖ}} + \sigma_{\text{ЖГ}}; \quad \sigma_{\text{ТГ}} - \sigma_{\text{ТЖ}} < \sigma_{\text{ЖГ}}; \quad \sigma_{\text{ЖГ}} \cdot \cos \theta < \sigma_{\text{ЖГ}}; \quad \cos \theta < 1; \\ \theta > 0^\circ. \end{aligned} \quad (4.52)$$

Таким образом, флотация протекает при любых положительных значениях θ .

Учет силы тяжести ($P = mg$) приводит к следующему выражению для флотирующей силы:

$$f_{\text{фл}} = \sigma_{\text{ТЖ}} + \sigma_{\text{ЖГ}} - \sigma_{\text{ТГ}} = \sigma_{\text{ЖГ}}(1 - \cos \theta) > mg. \quad (4.53)$$

При флотировании частичек руды можно добиться выполнения условия (4.53) за счет предварительного измельчения породы, поскольку сила тяжести убывает пропорционально кубу размера частиц, а флотирующая сила — пропорционально первой степени. Для увеличения разности $(1 - \cos \theta)$, т. е. для повышения гидрофобности частиц, можно использовать их модифицирование.

Пенную флотацию используют для очистки сточных вод от следующих загрязнений: нефти, нефтепродуктов, масел, различных во-

локнистых материалов, поверхностно активных веществ. Если примесь организована в виде частицы (капли масла), то пузырек воздуха выносит на поверхность прилипшую к нему частицу. Краевой угол смачивания, определяющий возможность флотации, показан на рис. 4.10.

Следует отметить, что при водоочистке размер флотируемых примесей часто не превышает нескольких микрометров. К этому случаю не применимо понятие о краевом угле смачивания. Взаимодействие частиц с пузырьками воздуха происходит по другому механизму, который носит название ортокинетическая гетероадагуляция.

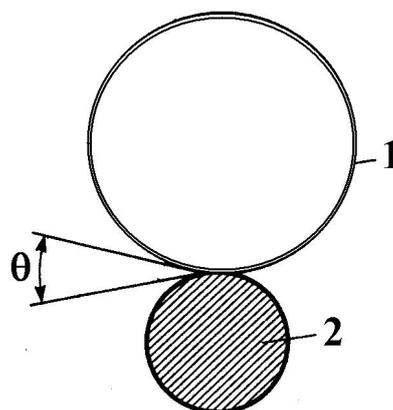


Рис. 4.10. Схема прилипания пузырька воздуха 1 к взвешенной в воде частице 2

В процессах водоочистки флотацию можно применять и для извлечения ценных молекулярно растворенных и ионных компонентов («молекулярная» и «ионная» флотация). Например, если в воде находятся ионы щелочноземельных или тяжелых металлов, то при добавлении растворимых солей жирных кислот образуются нерастворимые соли (мыла), которые объединяются в коллоидные частицы. Таким образом, в действительности флотируются коллоидные частицы, но в их образовании принимают участие извлекаемые ионы и молекулы.

Капиллярное давление

Известно, что при смачивании возникает искривление поверхности (мениск). Появление избытка свободной энергии у искривленной поверхности приводит к *капиллярным явлениям*. Эти явления наблюдаются в узких сосудах, содержащих жидкость, у которых расстояние между стенками соизмеримо с радиусом кривизны поверхности жидкости.

Покажем, что давление в двух объемных фазах, разделенных искривленной поверхностью, оказывается различным в состоянии равновесия. Выведем уравнение, связывающее капиллярное давление и радиус кривизны. Рассмотрим две объемные фазы α (пузырек газа объемом V) и β (жидкость), разделенные сферической поверхностью площадью s , находящиеся в состоянии равновесия при постоянной температуре T . В состоянии равновесия площадь поверхности s и объем V могут изменяться на бесконечно малые величины без переноса вещества из одной фазы в другую, т. е. $dn_i = 0$. Пусть V увеличится на dV , а s на ds . Используем термодинамическое выражение (4.15) для энергии Гельмгольца при $T = const$ и $dn_i = 0$

$$dF = -\sum_{\alpha} P^{\alpha} dV^{\alpha} + \sum \sigma ds. \quad (4.54)$$

Для двух объемных фаз и одной границы раздела между ними выражение 4.54 примет вид

$$dF = -P^{\alpha} dV^{\alpha} - P^{\beta} dV^{\beta} + \sigma ds. \quad (4.55)$$

В состоянии равновесия при постоянстве общего объема системы, всех n_i и температуры, $dF = 0$, т. е.

$$P^{\alpha} dV^{\alpha} + P^{\beta} dV^{\beta} = \sigma ds. \quad (4.56)$$

Поскольку $dV^{\alpha} = -dV^{\beta}$, то

$$P^{\alpha} - P^{\beta} = \frac{\sigma ds}{dV^{\alpha}}. \quad (4.57)$$

По заданному условию объем пузырька газа увеличивается, поэтому $dV > 0$ и $ds > 0$, следовательно, $P^{\alpha} > P^{\beta}$.

Выразим объем и площадь пузырька через радиус и продифференцируем

$$\frac{ds}{dV} = \frac{d(4\pi R^2)}{d(\frac{4}{3}\pi R^3)} = \frac{8\pi R dR}{4\pi R^2 dR} = \frac{2}{R}. \quad (4.58)$$

Подстановка соотношения (4.58) в (4.57) дает уравнение Лапласа-Юнга

$$P^\alpha - P^\beta = \frac{2\sigma}{R}. \quad (4.59)$$

Для эллипсоида вращения с радиусами кривизны R_1 и R_2 получено аналогичное выражение

$$P^\alpha - P^\beta = \sigma \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right). \quad (4.60)$$

Разность $P^\alpha - P^\beta$ и есть капиллярное давление.

В рассмотренном случае (фаза α — пузырек газа) давление P^α — с вогнутой стороны поверхности раздела фаз. Если бы за фазу α была принята капля жидкости, находящаяся в газообразной фазе β , то и в этом случае P^α было бы больше, чем P^β . Независимо от агрегатного состояния фаз в состоянии равновесия давление с вогнутой стороны поверхности всегда больше, чем с выпуклой. Иначе, *дополнительное давление, обусловленное кривизной поверхности, всегда направлено к центру кривизны.*

Используем выведенное уравнение Лапласа-Юнга для установления зависимости высоты поднятия жидкости в капилляре от его радиуса.

Если капилляр имеет лиофильную поверхность и поэтому смачивается, то поверхность жидкости в этом капилляре имеет отрицательную кривизну. Дополнительное давление Лапласа стремится растянуть жидкость (давление направлено к центру кривизны), поэтому поднимает ее в капилляре — рис. 4.11, а. Если поверхность капилляра лиофобизирована и не смачивается, то дополнительное давление направлено внутрь жидкости, в результате происходит ее опускание в капилляре (отрицательное капиллярное поднятие) — рис. 4.11, б.

Рассмотрим соотношение давлений в разных фазах (α — газ, β — жидкость) на нулевом уровне и на высоте мениска h для случая положительного капиллярного поднятия (рис. 4.12). На уровне плоской поверхности (0) давление в фазах α и β одинаково и равно P^0 и

внутри, и снаружи капилляра. На уровне мениска h давление в жидкой фазе P_h^β меньше давления на нулевом уровне P^0 на величину гидростатического давления столба жидкости высотой h . Аналогично для газообразной фазы P_h^α меньше P^0 на величину гидростатического давления столба газа высотой h .

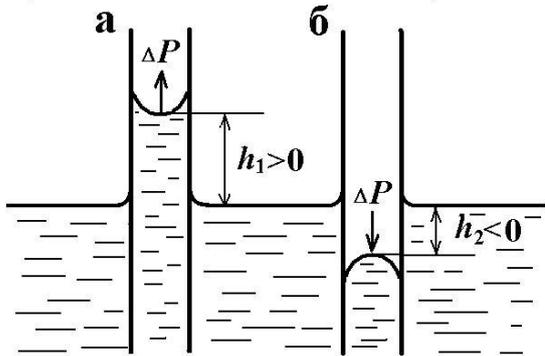


Рис. 4.11. Положительное (а — $\cos \theta > 0$) и отрицательное (б — $\cos \theta < 0$) капиллярное поднятие жидкости

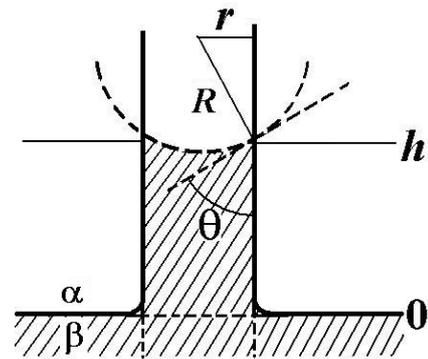


Рис. 4.12. Равновесное состояние капиллярного поднятия жидкости

Гидростатическое давление равно

$$\frac{f}{s} = \frac{mg}{s} = \frac{sh\rho g}{s} = \rho gh, \quad (4.61)$$

где ρ — плотность среды.

Таким образом, с учетом (4.61) для фазы β и α

$$P_h^\beta = P^0 - \rho^\beta gh \quad P_h^\alpha = P^0 - \rho^\alpha gh, \quad (4.62)$$

следовательно

$$P_h^\alpha - P_h^\beta = gh(\rho^\beta - \rho^\alpha). \quad (4.63)$$

Подставим выражение (4.58) в (4.63):

$$\frac{2\sigma}{R} = gh(\rho^\beta - \rho^\alpha). \quad (4.64)$$

Выразим R через радиус капилляра в соответствии с построением, приведенным на рис. 4.12

$$R = \frac{r}{\cos \theta}. \quad (4.65)$$

С учетом (4.63) и (4.64) получаем зависимость высоты капиллярного поднятия от радиуса капилляра и краевого угла, называемую уравнением Жюрена

$$h = \frac{2\sigma \cos \theta}{rg(\rho^\beta - \rho^\alpha)}. \quad (4.66)$$

Если $\rho^\beta \gg \rho^\alpha$ (например, α — пар или воздух), т. е. величиной ρ^α можно пренебречь, то

$$h = \frac{2\sigma \cos \theta}{rg\rho^\beta}. \quad (4.67)$$

При полном смачивании ($\cos \theta = 1$) выражение (4.67) еще более упрощается. В таком виде оно часто используется при небольших краевых углах

$$h = \frac{2\sigma}{rg\rho^\beta}. \quad (4.68)$$

Простой расчет по уравнению (4.68) показывает, что в капиллярах, радиусом в десятки нанометров, вода поднимается на сотни метров.

Полученное уравнение объясняет такие явления, как капиллярное поднятие глубинных вод в грунтах и почвах (что обеспечивает существование растительного покрова Земли), поднятие влаги в стенах здания.

Задание 7

1. Воспользовавшись выражением, на основании которого вводится энергия Гиббса ($G = H - TS$), выведите уравнение для изменения энергии Гиббса гетерогенной системы, состоящей из α объемных фаз и s поверхностных слоев.

2. Рассчитайте капиллярное давление для капелек воды в фазе пара при следующих значениях их радиуса: $R_1 = 10^{-7}$ м, $R_2 = 5 \cdot 10^{-8}$ м, $R_3 = 10^{-8}$ м. Дополнительные данные возьмите из справочника.

3. Определите приблизительную высоту подъема воды в капиллярах, радиусы которых равны $r_1 = 10^{-3}$ м, $r_2 = 10^{-5}$ м, $r_3 = 10^{-7}$ м, $r_4 = 10^{-9}$ м (считайте $\cos \theta \cong 0$). Необходимые данные возьмите из справочника.

4. В системе вода – графит краевой угол равен 90° , а поверхностное натяжение воды составляет $71,96 \cdot 10^{-3}$ Дж/м². Рассчитайте работу адгезии, определите коэффициент растекания воды на графите.

5. Рассчитайте полную поверхностную энергию 5 г эмульсии бензола в воде с концентрацией 75 % (масс) и дисперсностью $D = 2$ мкм⁻¹ при температуре 313 К. Плотность бензола при этой температуре равна $0,858$ г/см³, поверхностное натяжение $\sigma = 32,0$ Дж/м², температурный коэффициент поверхностного натяжения бензола $d\sigma/dT = 0,13 \cdot 10^{-3}$ Дж/(м² · К).

4.2. АДСОРБЦИЯ

4.2.1. Адсорбция на границе жидкость-газ

В пункте 4.1.1 были рассмотрены термодинамические основы явления адсорбции на границе жидкость-газ и выведено уравнение адсорбции Гиббса для двухкомпонентной системы. Полученные выражения (4.23) и (4.25) для адсорбции растворенного компонента на границе раздела жидкость-газ, показывают, что адсорбция сложным образом зависит от его активности (концентрации) в жидкой фазе. Формула включает производную поверхностного натяжения по активности (концентрации). Знак и величина этой производной отражают способность веществ к адсорбции.

Проанализируем возможные типы зависимостей поверхностного натяжения от концентрации растворенного вещества, представленных

на рис. 4.13. Тип I, отвечающий резкому снижению σ с ростом C_2 (при малых концентрациях), характерен для поверхностно-активных веществ (ПАВ) — менее полярных, чем растворитель. Тип II, отвечающий незначительному повышению σ с ростом C_2 , отражает поведение поверхностно-инактивных веществ. Таким образом, **поверхностно-активными называют вещества, снижающие при растворении поверхностное натяжение растворителя σ_0** . Если растворитель вода, то к ПАВ относится большинство растворимых в воде органических соединений (органические кислоты, их соли, спирты, эфиры, аминокислоты, белки). Для растворов ПАВ $\frac{d\sigma}{dC} < 0$ и в соответствии с уравнением (4.25) $\Gamma_2 > 0$, т. е. адсорбция положительна

Поверхностно-инактивными называют вещества, повышающие поверхностное натяжение при растворении. Для водных растворов — это вещества, более полярные, чем вода, например, почти все минеральные электролиты (кислоты, соли, щелочи). Для них $\frac{d\sigma}{dC} > 0$, следовательно, $\Gamma_2 < 0$, т. е. адсорбция отрицательна.

Резкое уменьшение σ при небольших концентрациях ПАВ объясняется тем, что объем поверхностного слоя на границе «жг» мал по сравнению с объемом жидкой фазы, поэтому небольшое количество достаточно крупных молекул ПАВ, переходящих из объема в поверхностный слой, может резко изменить его состав, следовательно, поверхностное натяжение.

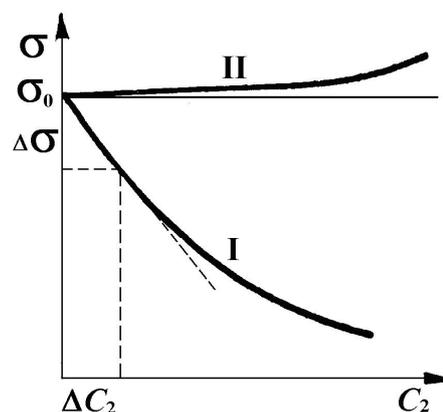


Рис. 4.13. Зависимость поверхностного натяжения от равновесной концентрации поверхностно-активного (I) и поверхностно-инактивного (II) вещества

Для растворов поверхностно-инактивных веществ концентрация вещества в поверхностном слое должна быть еще меньше той малой концентрации, которая была в отсутствие адсорбции (при малых концентрациях), т. е. близкой к чистому растворителю. Поясним это на примере отрицательной адсорбции ионов Na^+ и Cl^- на границе «водный раствор – газ»: в момент растворения NaCl концентрация ионов натрия и хлора одинакова в объеме и в поверхностном слое. Затем ионы Na^+ и Cl^- будут стремиться вглубь жидкой фазы, поскольку их взаимодействие с молекулами воды (ион–диполь), а также друг с другом (ион–ион), энергетически выгоднее, чем с молекулами газа в соседней фазе. При этом их концентрация в поверхностном слое станет меньше, чем в исходном растворе, т. е. состав поверхностного слоя будет приближаться к чистому растворителю. Таким образом, поверхностное натяжение будет мало отличаться от σ_0 , и только при существенном росте концентрации поверхностно инактивного вещества в растворе поверхностное натяжение начнет заметно отклоняться от σ_0 .

Величину $\frac{d\sigma}{dC}$, взятую со знаком минус, обозначают символом g (в честь Гиббса) и называют поверхностной активностью

$$g = -\frac{d\sigma}{dC_2}. \quad (4.69)$$

При подстановке (4.69) в уравнение (4.25) получается зависимость адсорбции от поверхностной активности

$$\Gamma = \frac{C}{RT} \cdot g, \quad (4.70)$$

т. е. величина адсорбции пропорциональна поверхностной активности.

Для водных растворов величина поверхностной активности увеличивается с уменьшением полярности. Так, на рис. 4.14 приведены изотермы поверхностного натяжения для водных растворов в гомологическом ряду органических кислот. Из рисунка видно, что чем

больше длина углеводородной цепи, тем более резко уменьшается поверхностное натяжение с ростом концентрации кислоты, т. е. тем выше поверхностная активность.

Для членов одного гомологического ряда на основании большого числа экспериментальных данных Э. Дюкло и М. Траубе в конце XIX века сформулировали правило: **поверхностная активность увеличивается в 3 – 3,5 раза при увеличении длины углеводородной цепи на одно звено** (правило Траубе). Рост длины углеводородной цепи равносителен уменьшению доли («удельного веса») полярной части молекулы, т. е. уменьшению полярности молекулы.

Правило Траубе послужило основой для синтеза ПАВ с высокой поверхностной активностью, которые находят большое практическое применение. Эти вещества содержат длинные углеводородные цепочки и сильные полярные группы. Их подразделяют на ионогенные и неионогенные. Ионогенные диссоциируют в водном растворе на большие органические поверхностно-активные ионы и простые неорганические ионы.

Так, при диссоциации анионоактивных ПАВ образуются поверхностно-активные анионы, а катионоактивных ПАВ — поверхностно-активные катионы. К наиболее востребованным в аналитических целях при мониторинге объектов окружающей среды относят додецилсульфат натрия (*sodium dodecylsulfate* — SDS) и бромид цетил-

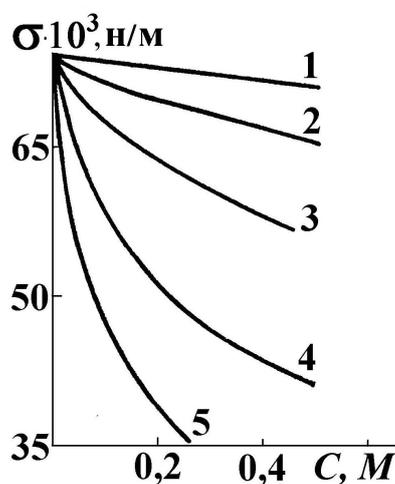


Рис. 4.14. Изотермы поверхностного натяжения для водных растворов в гомологическом ряду органических кислот: 1 — муравьиная, 2 — уксусная, 3 — пропионовая, 4 — масляная, 5 — изовалериановая

триметиламмония (ЦТАБ). *SDS* диссоциирует на анион $C_{12}H_{25}OSO_3^-$ и катион Na^+ , ЦТАБ — на катион $C_{16}H_{33}(CH_3)_3N^+$ и анион Br^- .

Как было показано выше, величина адсорбции Γ зависит от концентрации растворенного компонента C_2 сложным образом. Кривые зависимости $\Gamma - C_2$ называют изотермами адсорбции. Характерный вид таких изотерм для гомологического ряда ПАВ приведен на рис. 4.15. Из рисунка видно, что: а) адсорбция растет с увеличением

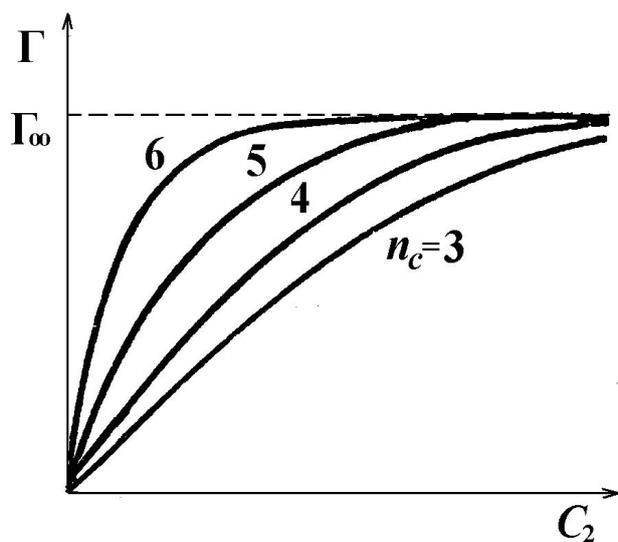


Рис. 4.15. Изотермы адсорбции на границе раствор-газ для гомологического ряда ПАВ — органических кислот (рядом с кривыми указано количество атомов углерода в молекуле)

количества атомов углерода в цепи, б) адсорбция возрастает с ростом равновесной концентрации и для всех членов гомологического ряда стремится к одному пределу (Γ_∞).

Постоянство Γ_∞ для всех членов гомологического ряда было объяснено в 1915 г. И. Ленгмюром. На рис. 4.16 изображены молекулы ПАВ (гидрофильная головка и гидрофобный «хвостик»), находящиеся на границе «жг» при разных равновесных концентрациях в растворе.

Согласно *принципу независимости поверхностного действия*, сформулированного Ленгмюром, при адсорбции полярная группа, обладающая большим сродством к полярной фазе (воде) втягивается в нее, а гидрофобный радикал выталкивается в неполярную фазу. При низкой концентрации (рис. 4.16, а) гибкие гидрофобные радикалы распластаны по поверхности, с ростом концентрации (рис. 4.16, б) они поднимаются, а в насыщенном растворе (рис. 4.16, в) приобретают вертикальное положение. Поскольку площадь сечения молекул

ПАВ одного гомологического ряда одинакова, при плотном заполнении поверхностного слоя на единицу площади приходится одинаковое число молекул с разной длиной углеводородной цепи (рис. 4.17), поэтому и предельная адсорбция Γ_{∞} , выраженная в моль·м⁻², одинакова для разных членов гомологического ряда.

Рассматриваемая изотерма адсорбции носит имя Ленгмюра. Ей соответствует уравнение

$$\Gamma = \Gamma_{\infty} \frac{KC}{1 + KC}, \quad (4.71)$$

где K — константа равновесия адсорбционного процесса.

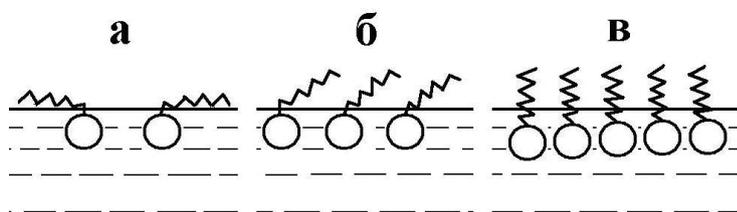


Рис. 4.16. Расположение молекул ПАВ на границе «жг» при низкой (а), средней (б) и высокой (в) концентрации

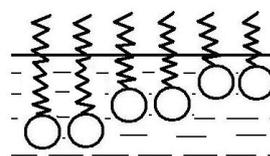


Рис. 4.17. Расположение ПАВ — членов гомологического ряда на границе «жг» при плотном заполнении монослоя

Несмотря на то, что Ленгмюр вывел это уравнение для адсорбции молекул газа на поверхности твердых тел (см. пункт 4.2.2), оно описывает адсорбцию на границе с жидкой фазой («гж», ряд случаев адсорбции молекул и коллоидов на границе «жт»).

Аналогичное уравнение получается при использовании зависимости поверхностного натяжения растворов ПАВ от концентрации, предложенной Б.А. Шишковским

$$\sigma = \sigma_0 - a \ln(1 + bC), \quad (4.72)$$

где a и b — константы.

Дифференцирование уравнения (4.72) по концентрации дает

$$\frac{d\sigma}{dC} = -\frac{ab}{1 + bC}. \quad (4.73)$$

Подстановка производной (4.73) в уравнение Гиббса (4.25) приводит к уравнению, аналогичному изотерме адсорбции Лэнгмюра

$$\Gamma = \frac{a}{RT} \cdot \frac{bC}{1+bC}. \quad (4.74)$$

Уравнения (4.71) и (4.74) становятся идентичными при $\Gamma_{\infty} = \frac{a}{RT}$ и $b = K$. Поскольку для членов одного гомологического ряда предельная адсорбция Γ_{∞} одинакова, то константа a , входящая в уравнение Шишковского, также одинакова в пределах одного ряда.

Правило Траубе (Дюкло-Траубе), сформулированное выше, выполняется при низких концентрациях растворенных веществ. Его можно записать через константы b в уравнении Шишковского

$$\frac{b_{n+1}}{b_n} = 3 \div 3,5, \quad (4.75)$$

где b_{n+1} — константа для вещества, содержащего в углеводородном радикале $n+1$ CH_2 — групп, b_n — для вещества, содержащего n CH_2 — групп.

В настоящее время синтетические поверхностно-активные вещества (СПАВ) широко используются в промышленности и в быту, поэтому они поступают в водные объекты в значительных количествах с хозяйственно-бытовыми и промышленными сточными водами (от текстильной, нефтяной, химической промышленности, производства синтетических каучуков и др.), а также со стоком с сельскохозяйственных угодий (в качестве эмульгаторов входят в состав пестицидов).

В поверхностных водах СПАВ находятся в растворенном и сорбированном состоянии, а также в поверхностной пленке воды. СПАВ оказывают значительное влияние на их химико-биологическое состояние водоемов и водотоков не только за счет воздействия на живые организмы (высокая адсорбция, особенно, на слизистых оболочках), но и ухудшая свойства водной поверхности, изменяя альбедо, влияя на газовый обмен (за счет образования пленки на поверхности).

С повышением содержания взвешенных веществ и значительным контактом водной массы с донными отложениями происходит снижение концентрации СПАВ в воде за счет их адсорбции и соосаждения. При накоплении СПАВ в донных отложениях они могут окисляться микрофлорой донного ила в аэробных условиях. Однако в анаэробных условиях СПАВ накапливаются в донных отложениях и становятся источником вторичного загрязнения.

4.2.2. Адсорбция на границе твердое тело–газ

Адсорбция на границе раздела твердой и газообразной фаз, на первый взгляд, не имеет прямого отношения к водным объектам. Однако теория адсорбции развивалась в первую очередь именно для этой границы раздела фаз и основные изотермы, описывающие процессы адсорбции из водных растворов, также были впервые получены для адсорбции газов и паров на поверхности твердых тел. Кроме того, состояние поверхностных водных объектов во многом зависит от состояния (чистоты) воздушной среды, а на ее качество оказывает существенное влияние как адсорбция вредных газов на твердых пылевидных частицах, оседающих на водную поверхность, так и очистка газоздушных выбросов, в том числе, адсорбционным методом.

Впервые явление адсорбции газов на поверхности угля было независимо открыто в 1777 г. К. Шееле и Ф. Фонтана. Адсорбцию растворенных органических соединений древесным углем изучал в 1885 г. русский химик и фармацевт Ловиц. Русский химик-органик Н.Д. Зелинский использовал явление адсорбции газов для создания в 1915 г. угольного противогаза.

К тридцатым годам XX века было показано, что на основе экспериментальных данных можно выделить пять основных типов изотерм адсорбции газов и паров на поверхности твердых тел, представленных на рис. 4.18: I — кривую ленгмюровского типа; II — S-образную кривую с линейным участком в области средних давлений; III — кривую без перегибов с монотонным ростом; IV и V — кривые

типов II и III, осложненные капиллярной конденсацией. Этот экспериментальный материал лег в основу разрабатываемых теорий адсорбции на границах твердое тело-газ, а также стал критерием для их проверки.

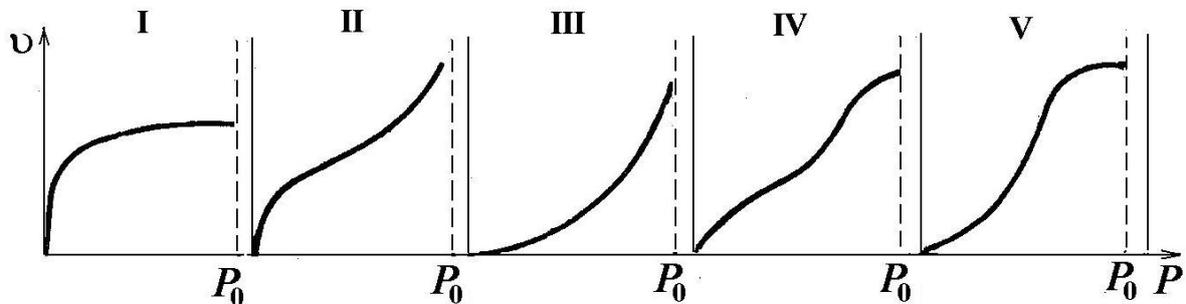
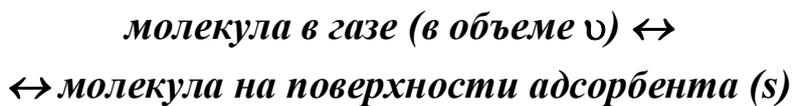


Рис. 4.17. Пять основных типов изотерм адсорбции газов и паров на поверхности твердых тел

Теория Генри

Теория Генри описывает адсорбцию молекул газа на однородной поверхности в мономолекулярный слой.

В термодинамическом выводе рассматривается равновесие



Равновесие процесса предполагает равенство химических потенциалов

$$\mu_s = \mu_v. \quad (4.76)$$

Поскольку $\mu = \mu^0 + RT \ln a$, то $\mu_s^0 + RT \ln a_s = \mu_v^0 + RT \ln a_v$, откуда

$$\ln \frac{a_s}{a_v} = \frac{\mu_v^0 - \mu_s^0}{RT}. \quad (4.77)$$

Выразим активность (a) через концентрацию (C) и коэффициент активности (γ), а также введем обозначение $K = \frac{\mu_v^0 - \mu_s^0}{RT}$, после чего уравнение (4.77) приобретет вид

$$\frac{C_s \gamma_s}{C_v \gamma_v} = K. \quad (4.78)$$

Пусть концентрация молекул в объемной фазе (C_v) мала, тогда коэффициент активности $\gamma_v \approx 1$. При этом γ_s может быть не равным единице (при сильном взаимодействии между молекулами в адсорбционном слое).

Если все-таки принять $\gamma_s \approx 1$, то концентрация C_s (т. е. число молей газа в единице объема адсорбционного слоя) будет равна

$$C_s = K \cdot C_v. \quad (4.79)$$

Полученное уравнение является изотермой адсорбции Генри, согласно которой концентрация молекул газа в адсорбционном слое пропорциональна концентрации молекул в объемной фазе. K имеет смысл константы адсорбционного равновесия.

Концентрацию C_s можно выразить через давление газа в объемной фазе (P). Для этого следует использовать уравнение Менделеева-Клапейрона для идеальных газов ($PV = nRT$) и, поскольку $\frac{n}{V} = C$, то

$C = \frac{P}{RT}$, следовательно, изотерма адсорбции (4.79) приобретает вид

$$C_s = \frac{K}{RT} \cdot P. \quad (4.80)$$

Перейдем от концентрации C_s к количеству адсорбата, приходящемуся на единицу массы адсорбента (A_g)

$$A_g = s \cdot \tau \cdot C_s = s \cdot \tau \cdot \frac{K}{RT} \cdot P = K_{A,P} \cdot P, \quad (4.81)$$

где τ — толщина адсорбционного слоя, $K_{A,P} = s \cdot \tau \cdot \frac{K}{RT}$ — новая константа.

Аналогично, количество адсорбата, приходящееся на 1 м^2 поверхности (α_s), равно

$$\alpha_s = \frac{A_g}{s} = \tau \cdot C_s = \tau \cdot \frac{K}{RT} \cdot P = K_{\alpha,P} \cdot P. \quad (4.82)$$

Таким образом, при малых давлениях газа величина адсорбции A_g (на единицу массы адсорбента) или α_s (на единицу площади его поверхности) пропорциональна концентрации или давлению адсорбата в газовой фазе.

Удобно пользоваться также величиной степени заполнения поверхности θ

$$\theta = \frac{C_s}{C_{s,m}} = \frac{A_g}{A_{g,m}} = \frac{\alpha_s}{\alpha_{s,m}}, \quad (4.83)$$

где $C_{s,m}$, $A_{g,m}$, $\alpha_{s,m}$ соответствуют плотному заполнению монослоя.

Изотермам адсорбции Генри соответствуют начальные участки кривых зависимости степени заполнения от давления, представленных на рис. 4.19.

Отклонение γ от единицы связано с силами взаимодействия молекул адсорбата в адсорбционном поле. Обычно это силы притяжения, при приближении к плотному заполнению монослоя — силы отталкивания.

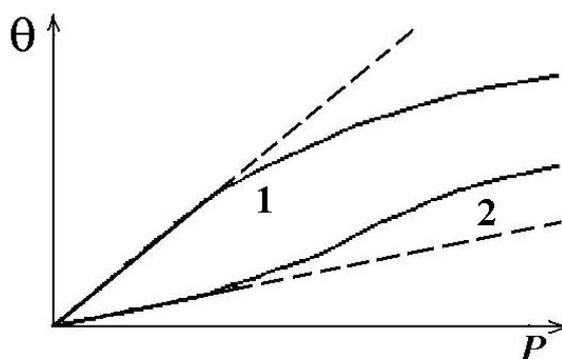


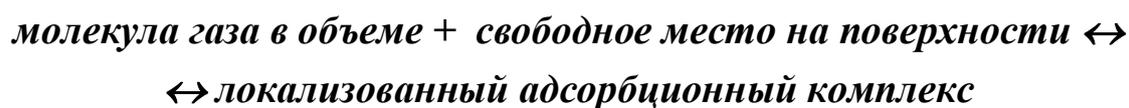
Рис. 4.19. Изотермы адсорбции для 1 — бензола ($\gamma > 1$), 2 — четыреххлористого углерода ($\gamma < 1$) на поверхности графитированной сажи

Теория Ленгмюра

При рассмотрении адсорбции газа на поверхности твердого тела Ленгмюр сделал ряд предположений, а затем проверил полученную

изотерму адсорбции по критериям С. Брунауэра. Поскольку полученный результат не соответствовал критериям (а — уравнение не совсем правильно описывало экспериментальные данные; б — константы, полученные из уравнения, не совпадали со значениями, вычисленными независимым путем; в — изотерма адсорбции недостаточно правильно описывала температурную зависимость), Ленгмюр увеличил число допущений. После этого теория Ленгмюра стала рассматриваться для следующих условий: 1) адсорбция локализована; 2) адсорбция монослойная; 3) отсутствует взаимодействие «адсорбат-адсорбат»; 4) поверхность однородна.

При выводе изотермы адсорбции Ленгмюра используют термодинамический и кинетический подходы. Рассмотрим термодинамический подход. Представим процесс адсорбции в виде квазихимической реакции:



Приравняем сумму химических потенциалов исходных компонентов и химический потенциал продукта реакции

$$\mu_{\text{v}} + \mu_{\text{своб. место}} = \mu_{\text{адс. комплекс}} \quad (4.84)$$

откуда

$$\begin{aligned} \mu_{\text{v}}^0 + RT \ln a_{\text{v}} + \mu_{\text{своб. место}}^0 + RT \ln a_{\text{своб. место}} &= \\ &= \mu_{\text{адс. комплекс}}^0 + RT \ln a_{\text{адс. комплекс}} \end{aligned} \quad (4.85)$$

Выразим активность через концентрацию и коэффициент активности и примем, что коэффициенты активности равны единице. Следующим шагом перейдем от концентрации свободных и занятых мест (адсорбционного комплекса) к степени заполнения: θ_0 — степень заполнения поверхности свободными местами, θ — степень заполнения поверхности адсорбционными комплексами. Поскольку в сумме площадь свободных и занятых мест равна площади всей поверхности, то

$$\theta_0 + \theta = 1. \quad (4.86)$$

Концентрацию молекул в газе выразим через давление P . По аналогии с выводом, сделанным в предыдущем подразделе, получим из уравнения (4.85) выражение

$$K = \frac{\theta}{P \cdot \theta_0}, \quad (4.87)$$

где в константу адсорбционного равновесия K входят стандартные химические потенциалы и константы, постоянные при постоянной температуре.

От степени заполнения можно перейти к величинам адсорбции, относящимся к единице поверхности (α_s) и к величинам адсорбции, относящимся к единице массы адсорбента (A_g)

$$K = \frac{\alpha_s}{P \cdot \alpha_{s,0}} = \frac{A_g}{P \cdot A_{g,0}}. \quad (4.88)$$

Решение уравнений (4.87) и (4.88) относительно степени заполнения и величины адсорбции дает

$$\theta = \frac{KP}{1 + KP}; \quad \alpha_s = \frac{\alpha_{s,m} \cdot KP}{1 + KP}; \quad A_g = \frac{A_{g,m} \cdot KP}{1 + KP}, \quad (4.89)$$

где $\alpha_{s,m}$ и $A_{g,m}$ — как и раньше, величины адсорбции при плотном заполнении монослоя.

Формулы (4.89) выражают уравнения изотермы адсорбции Ленгмюра.

Вид изотермы представлен выше на рис. 4.18 (I).

Линеаризация изотермы адсорбции позволяет определить константы K , α_{sm} , A_{gm} . Так, например, деление единицы на обе части последнего уравнения (4.89) дает

$$\frac{1}{A_g} = \frac{1}{A_{g,m} \cdot K} \cdot \frac{1}{P} + \frac{1}{A_{g,m}}. \quad (4.90)$$

Полученная линейная зависимость $\frac{1}{A_g}$ от $\frac{1}{P}$ представлена на рис. 4.20.

Из рис. 4.20 видно, что отрезок, отсекаемый от оси ординат продолжением изотермы, равняется величине, обратной значению адсорбции при плотном заполнении монослоя; отрезок, отсекаемый от оси абсцисс, численно равен величине константы адсорбционного равновесия. По константам адсорбционного равновесия, определенным при разных значениях температуры, можно найти такие важные термодинамические характеристики процесса адсорбции, как энтропию и энтальпию адсорбции и, в результате, сделать вывод о преобладающем характере взаимодействия адсорбент — адсорбат.

Поскольку $\Delta G = -RT \ln K$,
 а $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$, то

$$\ln K = \frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H}{R} \cdot \frac{1}{T}. \quad (4.91)$$

Построение зависимости $\ln K - \frac{1}{T}$ позволяет найти энтальпию и энтропию адсорбции по тангенсу угла наклона полученной прямой и по отрезку, отсекаемому на оси ординат, соответственно.

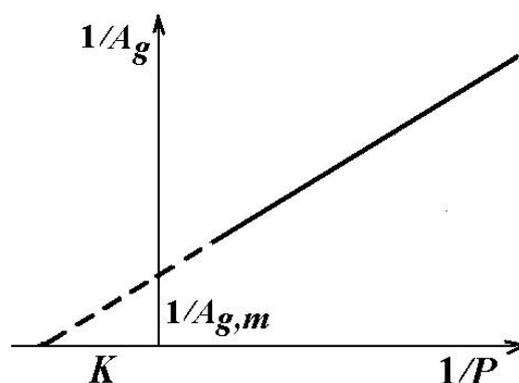


Рис. 4.20. Изотерма Ленгмюра в линейризованном виде (сплошная линия); пунктир — продолжение изотермы до пересечения с осями абсцисс и ординат

Потенциальная теория Поляни

Теория Поляни принципиально отличается от подхода Генри и Ленгмюра, а именно в ней рассматриваются: а) нелокализованная физическая адсорбция, обусловленная Ван-дер-ваальсовыми силами между адсорбентом и адсорбатом; б) силовое поле адсорбента, распространяющееся на значительное расстояние от поверхности, приводящее к полимолекулярному адсорбционному слою с убывающей плотностью.

Силовое поле может быть представлено рядом эквипотенциальных поверхностей, приведенных (в разрезе) на рис. 4.21. Каждая по-

верхность соответствует определенному значению потенциала ε_i : $\varepsilon_0 > \varepsilon_1 > \varepsilon_2 > \varepsilon_3 \dots$. Эти поверхности вырезают в пространстве слои определенного объема v_i . Задачей теории является переход от координат изотермы адсорбции (α, P) к параметрам поля (ε, v) .

Поляни обнаружил, что кривые, построенные по экспериментальным данным изотерм адсорбции, инвариантны по отношению к температуре T , т. е. все семейство изотерм ложится на одну кривую (рис. 4.22). Это имеет большое практическое значение, так как позволяет по одной экспериментальной изотерме адсорбции через кривую $\theta - \varepsilon$ (или $\varepsilon - v$) построить семейство изотерм для любых заданных значений температуры.

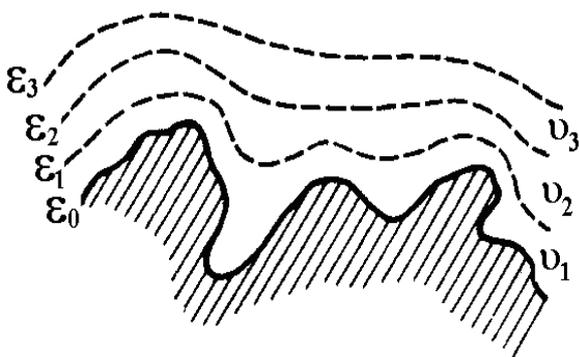


Рис. 4.21. Схема эквипотенциальных поверхностей в поле адсорбционного потенциала над поверхностью адсорбента

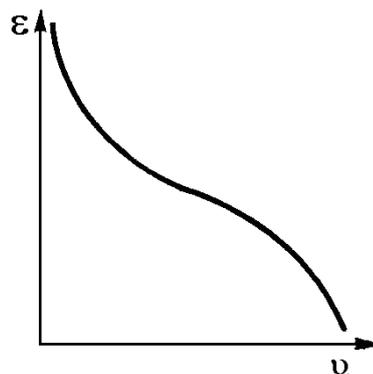


Рис. 4.22. Характеристическая кривая Поляни

Теория Брунауэра-Эмметта-Теллера

С. Брунауэр, П. Эмметт и Э. Теллер в 1938 г. создали теорию адсорбции газов (теорию БЭТ), близкую к теории Поляни по исходным положениям, основные из которых сводятся к следующему: а) адсорбция многослойна; б) первый слой образуется за счет Ван-дер-ваальсовых сил между адсорбатом и адсорбентом, а последующие — в результате конденсации наиболее «холодных» молекул пара;

в) возможно построение последующих слоев при незаконченном пер-
вом.

На рис. 4.23 приведена схема адсорбции молекул газа в теории БЭТ. Удельную поверхность можно представить в виде суммы по-
верхностей, занятых свободными местами ($s_0 = s'_0 + s''_0 + s'''_0 + \dots$), мо-
лекулами газа, адсорбированными в монослой ($s_1 = s'_1 + s''_1 + s'''_1 + \dots$), в
бислой ($s_2 = s'_2 + s''_2 + s'''_2 + \dots$), в слой из трех молекул
($s_3 = s'_3 + s''_3 + s'''_3 + \dots$) и т. д. То есть удельная поверхность равна

$$S_{\text{уд}} = \sum_0^{\infty} s_i. \quad (4.92)$$

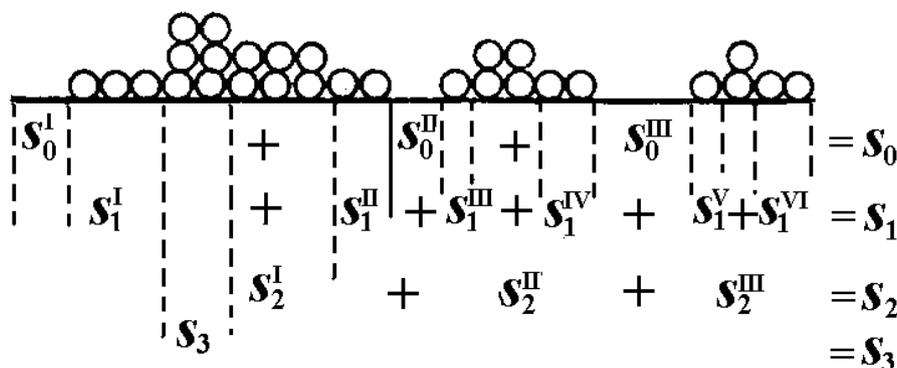


Рис. 4.23. Схема адсорбции молекул газа на поверхности твердого
тела, иллюстрирующая подход БЭТ

Объем, занятый молекулами в соответствующем адсорбционном
слое, складывается из объема монослоя, бислоя, тройного слоя и т. д.

$$v = v_0 \cdot s_1 + 2v_0 \cdot s_2 + 3v_0 \cdot s_3 + \dots = v_0 \sum_i^{\infty} i s_i, \quad (4.93)$$

где v_0 — объем монослоя на единице площади поверхности.

Предельный объем монослоя равен

$$v_m = v_0 \cdot S_{\text{уд}}, \quad (4.94)$$

откуда

$$v_0 = v_m / S_{\text{уд}}. \quad (4.95)$$

С учетом выражений 4.92 – 4.95 общий объем, занятый адсор-
бированными молекулами, равен

$$v = v_m \frac{\sum_i i s_i}{S_{уд}} = v_m \frac{\sum_i i s_i}{\sum_0^{\infty} s_i}. \quad (4.96)$$

При дальнейшем решении задачи переходят от s_i к давлению P путем рассмотрения процессов конденсации и испарения. В результате получается следующее уравнение изотермы адсорбции БЭТ:

$$v = \frac{v_m c \cdot P/P_0}{\left(1 - P/P_0\right) \left(1 + c \cdot P/P_0 - P/P_0\right)}, \quad (4.97)$$

где $c = \exp\left(\frac{E_a - E_L}{RT}\right)$; E_a — энергия (теплота) адсорбции; E_L — теплота конденсации; P_0 — давление насыщенного пара.

Преобразуем выражение (4.97) в (4.98):

$$v = \frac{v_m \cdot c \cdot P}{(P_0 - P) \left[1 + (c - 1) \frac{P}{P_0}\right]}. \quad (4.98)$$

Проанализируем оба выражения для случаев низкого и высокого парциального давления.

При низком давлении ($P/P_0 \ll 1$) выражение (4.97) превращается в изотерму адсорбции Ленгмюра (случай I на рис. 4.18)

$$v = \frac{v_m \cdot \frac{c}{P_0} \cdot P}{1 + \frac{c}{P_0} \cdot P}, \quad (4.99)$$

где $c/P_0 = K$ — константа адсорбционного равновесия. При $P \rightarrow 0$ уравнение (4.99) переходит в изотерму Генри.

С ростом давления числитель выражения (4.98) растет; знаменатель растет за счет второй скобки, если $c > 1$ (т. е. $E_a > E_L$), а затем

уменьшается за счет первой скобки. В результате изотерма адсорбции имеет S-образный вид (случай II на рис. 4.18).

Если $c < 1$, (т. е. $E_a < E_L$), то знаменатель убывает, а числитель растет. В результате все выражение (4.98) монотонно растет (случай III на рис. 4.18). Изотермы этого типа наблюдаются для сильно полярных адсорбатов (большие E_L), слабо взаимодействующих с адсорбентом (малые E_a).

Линеаризация изотермы БЭТ приводит к следующему выражению:

$$\frac{P}{v} \cdot \frac{P_0}{P_0 - P} = \frac{1}{v_m} \cdot \frac{P_0}{c} + \frac{c-1}{v_m \cdot c} \cdot P. \quad (4.100)$$

Переведем уравнение Ленгмюра, выраженное формулой (4.99), в линейный вид. Для этого разделим давление P на обе части уравнения

$$\frac{P}{v} = \frac{P \cdot P_0}{v_m \cdot c \cdot P} + \frac{P}{v_m} \quad \text{или} \quad \frac{P}{v} = \frac{1}{v_m} \cdot \frac{P_0}{c} + \frac{1}{v_m} \cdot P. \quad (4.101)$$

Из сравнения линеаризованных изотерм БЭТ (4.100) и Ленгмюра (4.101) видно, что зависимости $\frac{P}{v}$ от P и $\frac{P}{v} \cdot \frac{P_0}{P_0 - P}$ от P не могут

одновременно быть линейными (рис. 4.24). Действительно, линейным является только уравнение изотермы адсорбции БЭТ (рис. 4.24, кривая 2). Именно оно отражает большинство экспериментально полученных данных по адсорбции газов на поверхности твердых тел (при давлениях до $\frac{P}{P_0} \approx 0,4 - 0,5$).

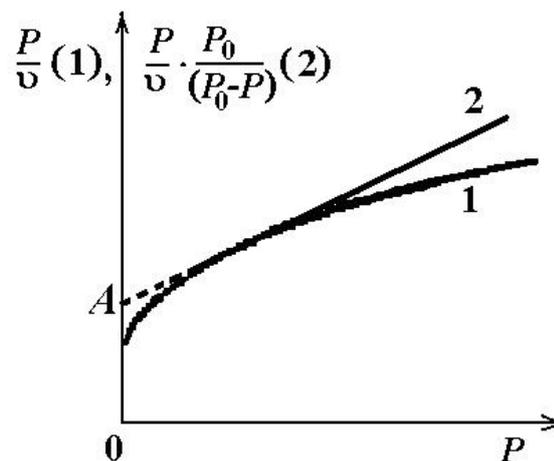


Рис. 4.24. Сопоставление изотерм адсорбции газа на поверхности твердых тел по методу Ленгмюра (1) и БЭТ (2)

4.2.3. Адсорбция на границе твердое тело – жидкость

Адсорбция на границе твердое тело – жидкость реализуется повсеместно в природных условиях — в окружающей нас среде и в самом человеческом организме. Кроме того, ее широко применяют в процессах очистки природных и сточных вод. Причем адсорбцию осуществляют с применением как природных, так и искусственно созданных адсорбентов, число которых неуклонно растет. Адсорбции подвергают минеральные и органические компоненты, находящиеся в молекулярно- или коллоидно-растворенном состоянии, а также в ионном виде.

Адсорбцию на границе твердое тело – жидкость можно разделить на два самостоятельных раздела: а) адсорбцию чистых жидкостей; б) адсорбцию из растворов. Далее будет рассмотрена только адсорбция из растворов.

В свою очередь, адсорбцию из растворов можно подразделить на адсорбцию: а) нейтральных молекул (неэлектролитов), б) ионов (электролитов), в) коллоидных частиц.

Также различают адсорбцию физическую и химическую. Химическая адсорбция — это, по сути, химическая реакция между компонентами, находящимися в разных фазах. Ограничимся рассмотрением физической адсорбции.

Адсорбционные силы

При физической адсорбции действуют обычные межмолекулярные силы с той разницей, что взаимодействующие молекулы (атомы) находятся в разных фазах.

Если число протонов не равно числу электронов, то атом или молекула несет нескомпенсированный заряд и называется ионом. Будучи заряженными, ионы создают вокруг себя электрическое поле. Если суммарный заряд атома (молекулы) равен нулю, но центры тяжести положительных и отрицательных зарядов не совпадают, то такая частица полярна, она является диполем (ион может быть одно-

временно и диполем). Если неполярный атом или молекула оказываются в сфере действия электрического поля какого-либо иона или диполя, то возникают диполи наведенные или индуцированные.

Энергия взаимодействия (E) между молекулами (атомами) зависит от расстояния между ними (r): $E \sim r^{-n}$; показатель степени n равен от 1 до 6 для разных видов взаимодействия (см. табл. 4.1).

Взаимодействия под номерами 4 – 6 известны как Ван-дер-ваальсовы, последние (№6) называют лондоновскими или дисперсионными.

Таблица 4.1

Характер зависимости энергии E взаимодействия молекул (атомов) от расстояния r между ними

№ п/п	Вид взаимодействия	$E=f(r)$
1	Ион — ион	$1/r$
2	Ион — постоянный диполь	$1/r^2$
3	Ион — индуцированный диполь	$1/r^4$
4	Постоянный диполь — постоянный диполь	$1/r^3 \dots 1/r^6$
5	Постоянный диполь — индуцированный диполь	$1/r^6$
6	Индуцированный диполь — индуцированный диполь	$1/r^6$

Рассмотрим отдельно силы Ван-дер-Ваальса, используя общепринятые обозначения. Энергию взаимодействия между незаряженными молекулами (атомами) выражают через потенциал Леннарда-Джонса ($U_{л-д}$), который учитывает силы притяжения и отталкивания

$$U_{л-д} = -C \cdot r^{-6} + B \cdot r^{-12}, \quad (4.102)$$

где первый член справа отвечает энергии притяжения, второй — энергии отталкивания.

С учетом разных видов притяжения (см. табл. 4.1, строки 4 – 6) потенциал Леннарда-Джонса можно представить следующим образом:

$$U_{л-д} = U_{or} + U_{ind} + U_{dis} + U_{rep}, \quad (4.103)$$

где U_{or} — ориентационная, U_{ind} — индукционная; U_{dis} — дисперсионная составляющие; U_{rep} — энергия отталкивания.

Ориентационное взаимодействие возникает между двумя диполями, которые наиболее выгодным образом ориентируются друг относительно друга (составляющая U_{or} на рис. 4.25).

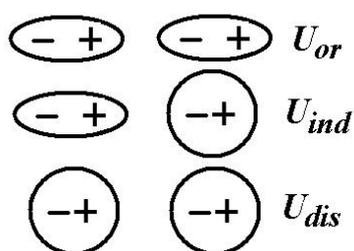


Рис. 4.25. Схема, поясняющая возникновение ориентационного, индукционного и дисперсионного взаимодействий

Если диполь сближается с не диполем (на рис. 4.25 не диполь изображен в виде сферической частицы), то электроны не диполя «оттягиваются» к положительному полюсу соседнего диполя и в не диполе возникает (индуцируется) мгновенный дипольный момент. Далее происходит взаимодействие между постоянным и мгновенным диполем. Эта составляющая потенциала носит название индукционной (U_{ind} на рис. 4.25).

Вследствие движения электронов даже молекулы с симметричным (в среднем) распределением электронной плотности обладают флуктуирующими (колеблющимися по направлению) отклонениями этой плотности от средней, т. е. флуктуирующими диполями, квадрупольными и т. д. Быстро изменяющаяся электронная плотность в одном атоме индуцирует соответствующий электрический момент в соседнем, что приводит к их притяжению. Этот вид взаимодействия называется дисперсионным (U_{dis} на рис. 4.25).

Таким образом, составляющие потенциала Леннард-Джонса должны зависеть от дипольных моментов (постоянных диполей) и от поляризуемости атомов (молекул)

$$U_{Л-Д} = -\frac{1}{r^6} \left(\frac{2\mu^4}{3kT} + 2\mu^2\alpha + \frac{3}{4}\hbar\nu_0\alpha^2 \right) + \frac{B}{r^{12}}, \quad (4.104)$$

где μ — постоянный дипольный момент; α — поляризуемость (способность электронных оболочек к деформации при воздействии элект-

трического поля); ν_0 — характеристическая частота дисперсионного спектра колебаний атома; \hbar — постоянная Планка ($\hbar\nu_0 = I$, где I — ионизационный потенциал).

Вклад ориентационной составляющей велик для сильно полярных молекул. Индукционная составляющая обычно мала (не больше 5 %). Вклад дисперсионной составляющей для полярных молекул примерно равен 20 %, а для неполярных доходит до 100 %.

Многие экспериментальные факты показывают, что адсорбционные силы — дальнедействующие. А в соответствии с уравнениями (4.102) и (4.104) они кажутся короткодействующими. Мнимое противоречие заключается в том, что потенциал Леннарда-Джонса описывает взаимодействие двух молекул (атомов), а при адсорбции каждая молекула адсорбата взаимодействует с рядом молекул, находящихся не только на поверхности, но и в некотором объеме адсорбента. Таким образом, необходимо суммировать взаимодействие этих молекул. Суммирование можно в первом приближении заменить интегрированием по объему, после чего показатель степени при r повысится от -6 до -3. При учете взаимодействия между молекулами адсорбата в адсорбционном слое этот показатель повысится еще на единицу. В результате, энергия адсорбции окажется пропорциональной $1/r^2$. Таким образом, действительно, адсорбционное взаимодействие — дальнедействующее.

При адсорбции воды на поверхности силикатного типа (содержащей гидроксильную группу) значительный вклад в адсорбционное взаимодействие может внести образование водородной связи между адсорбатом и адсорбентом (водородное взаимодействие — это способность атома водорода одновременно удерживать два электроотрицательных атома). На рис. 4.26 приведен пример образования водородной связи при адсорбции молекулы воды на силикагеле.

Водородное взаимодействие может быть существенным для природных адсорбентов (горных пород, грунтов, почв), а также для гидрофильных сорбентов типа силикагеля, цеолитов, используемых в

технологических процессах. Для определения его величины можно использовать метод, предложенный А.В. Киселевым, который заключается в сравнении теплот адсорбции, измеренных для двух близких по строению молекул адсорбата, одна из которых образует водородную связь, другая — не образует.

На рис. 4.27 приведен пример сравнения зависимостей теплоты адсорбции от количества адсорбированного вещества для $(C_2H_5)_2O$ и (I) C_5H_{10} (II) на силикагеле и графитированной саже. Разность q_a дает водородную составляющую, если остальные составляющие энергии адсорбции одинаковы

$$q_{a,H} = (q_{a,I} - q_{a,II}) - (q_{a,I}^0 - q_{a,II}^0), \quad (4.105)$$

где индекс «0» относится ко второму (контрольному) адсорбенту.

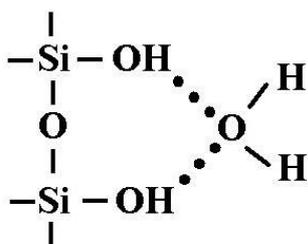


Рис. 4.26. Схема образования водородной связи между молекулой адсорбата и адсорбентом

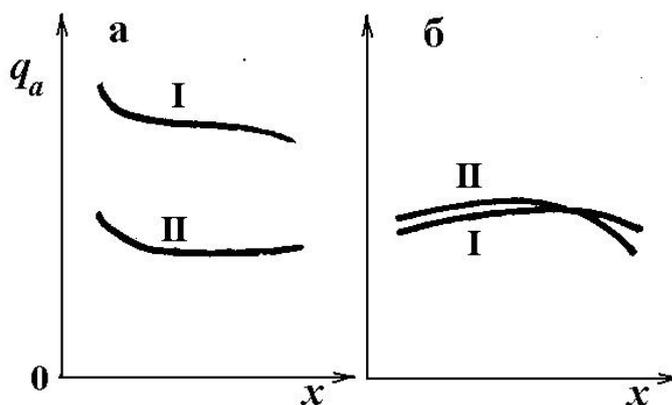


Рис. 4.27. Зависимость чистой теплоты адсорбции от количества адсорбированного вещества для $(C_2H_5)_2O$ (I) и C_5H_{10} (II) на силикагеле (а) и графитированной саже (б)

Расчет по формуле (4.105) дает $U_{a,H} \approx -30$ кДж/моль. Близкие значения найдены и для других пар веществ на адсорбентах силикатного типа. Эту величину можно считать характеристикой водородной составляющей энергии адсорбции.

При адсорбции из водных растворов следует учитывать также гидрофобное взаимодействие, которое сводится к тому, что гидрофобным молекулам термодинамически не выгодно находиться в вод-

ном растворе, поэтому они как бы «выталкиваются» из воды на поверхность адсорбента.

Показано, что молекулы воды вблизи гидрофобной поверхности (гидрофобной молекулы) самопроизвольно ориентируются к ней атомами кислорода, создавая упорядоченный монослой, который является как бы матрицей для создания упорядоченных послойных структур дальнего порядка и таким образом структурируя растворитель (уменьшая энтропию). При адсорбции гидрофобных молекул на поверхности адсорбента структура растворителя становится менее упорядоченной, т. е. энтропия возрастает. Следовательно, энергия Гиббса с ростом энтропии уменьшается, т. е. $\Delta G = \Delta H - T\Delta S < 0$.

Адсорбция неэлектролитов

Адсорбция молекул из растворов является намного более сложным процессом, чем адсорбция газов. Во-первых, в растворе присутствуют, по крайней мере, два компонента — растворитель и растворенное вещество. Они конкурируют за свободные места на поверхности адсорбента. Во-вторых, при адсорбции газов часто можно пренебречь взаимодействием между молекулами (атомами) адсорбата. Для растворов (молекулярных и коллоидных), напротив, необходимо учитывать взаимодействия в жидкой фазе и в адсорбционном слое — между молекулами растворителя, молекулами (коллоидами) растворенного вещества, сольватацию-десольватацию.

При адсорбции из растворов принято определять величину адсорбции i -го компонента (x_i) через молярные объемные концентрации до адсорбции (C_i^0) и после адсорбции ($C_i^{\text{равн}}$)

$$x_i = \frac{(C_i^0 - C_i^{\text{равн}}) \cdot V_{\text{общ}}}{m}, \quad (4.106)$$

где m — масса адсорбента; $V_{\text{общ}}$ — общий объем раствора.

Если концентрацию растворенных компонентов выразить в виде мольной доли, то изотермы адсорбции из растворов могут быть представлены в виде основных пяти типов, изображенных на рис. 4.28.

При мольных долях $N_i = 0$ и $N_i = 1$, что соответствует однокомпонентной системе, избыток x_i в молях на единицу массы адсорбента равен нулю (объемными изменениями пренебрегают). Таким образом, изотерма адсорбции должна проходить через экстремум.

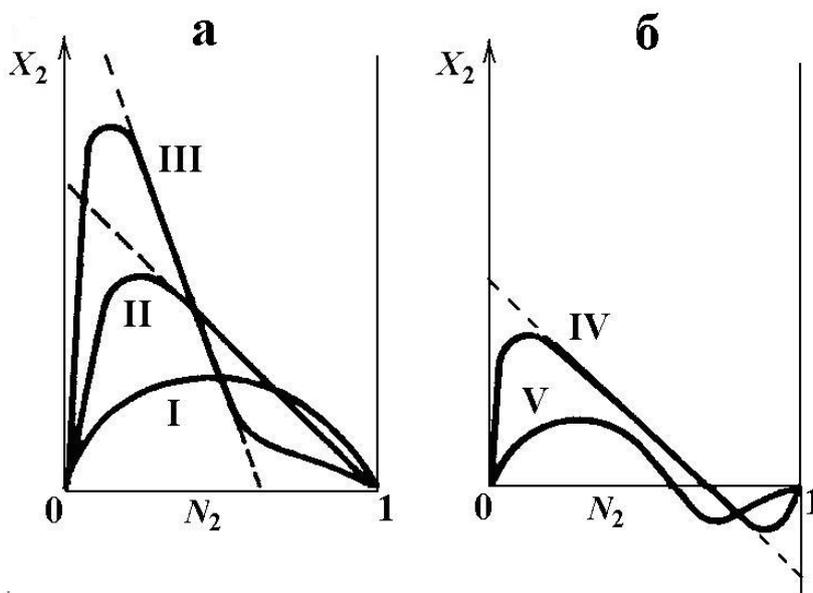


Рис. 4.28. Изотермы молекулярной адсорбции из растворов на твердом адсорбенте (по Шаю)
Индекс 2 присвоен растворенному веществу

Кривые I – III характеризуют положительную адсорбцию растворенного вещества ($x_2 > 0$). Изотерма типа II характерна для ПАВ. На кривых IV и V происходит смена знака x_2 . Состав в точке пересечения кривой с абсциссой ($x_2 = 0$) носит название адсорбционного азеотропа (составы объемной фазы и поверхностного слоя равны).

Для начальных участков приведенных изотерм допустимо использовать уравнение изотермы адсорбции Ленгмюра. Для восходящей ветви кривых наиболее распространенного типа I часто применяют эмпирические формулы, например, уравнение Фрейндлиха

$$x = b \cdot C^{1/n}, \quad (4.107)$$

где b и $n > 1$ — константы.

Для процесса адсорбции из растворов на поверхности твердого тела характерны два практически важных правила: применимость (и

обращение) правила Траубе и правило уравнивания полярностей Ребиндера.

Правило Траубе гласит: *адсорбционная способность возрастает в гомологическом ряду в 3 – 3,5 раза при увеличении длины цепи на одно звено*. Проследить это увеличение можно по константам адсорбционного равновесия, которые отражают крутизну начального участка изотерм адсорбции. Правило Траубе применимо не только для членов гомологического ряда, но и для однотипных органических (биоорганических) соединений.

В том случае, когда поры адсорбента соизмеримы с молекулами адсорбата, наблюдается *обращение правила Траубе — величина адсорбции уменьшается с ростом длины молекулы адсорбата*. Затруднение диффузии молекул в поры адсорбента приводит к тому, что внутренняя поверхность пор используется в меньшей степени (при одинаковом времени адсорбции). Следовательно, величина адсорбции, отнесенная к величине удельной поверхности, которая определяется, в основном, внутриводной площадью, падает. Начиная с некоторого соотношения между размером молекул и пор, что зависит также от формы обеих и распределения пор и молекул по размерам, молекулы неспособны диффундировать в поры даже при больших временах адсорбции.

Правило уравнивания полярностей Ребиндера определяется полярностью фаз и формулируется следующим образом: *процесс адсорбции идет в сторону выравнивания полярностей фаз и тем сильнее, чем больше первоначальная разность полярностей*.

На рис. 4.29 приведена схема, поясняющая это правило. Предположим, необходимо сделать выбор между гидрофобным адсорбентом (активированный уголь) и гидрофильным (силикагель — SiO_2) при адсорбции поверхностно активного вещества ($\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$ — бензойная кислота) из водной (H_2O) или органической (C_6H_6 — бензол) среды. Резкое различие полярностей наблюдается между активированным углем и водой, либо бензолом и силикагелем. Взаимодей-

стве между названными парами фаз будет незначительным, что создает благоприятные условия для адсорбции растворенного вещества (ПАВ), а не растворителя. Свободная энергия пропорциональна разности полярностей на границе раздела фаз, и чем она больше, тем больше возможность ее снижения за счет адсорбции растворенного вещества, обладающего промежуточной полярностью. Снижение разности полярностей (следовательно, снижение поверхностного натяжения) определяет ориентацию молекул растворенного вещества (ПАВ) в поверхностном слое. Как показано на рис. 4.29, а, молекула ПАВ ориентируется гидрофильной «головкой» в сторону воды, а гидрофобным «хвостиком» — в сторону угля. Таким образом, твердая поверхность становится гидрофильной и разность полярностей фаз уменьшается. Как видно из рис. 4.29, б, молекула ПАВ поворачивается гидрофильной «головкой» в сторону гидрофильной поверхности силикагеля, а гидрофобным «хвостиком» — в сторону органического растворителя.

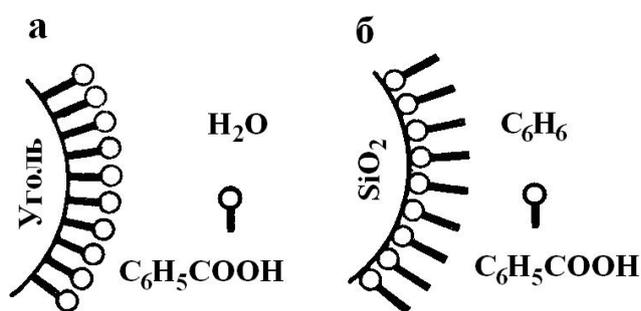


Рис. 4.29. Схема, поясняющая правило уравнивания полярностей Ребиндера: а) адсорбция ПАВ на неполярном адсорбенте из полярной среды; б) адсорбция ПАВ на полярном адсорбенте из неполярной среды

Следует отметить, что представленный пример только поясняет сущность процесса адсорбции из растворов на поверхности твердых тел в монослой. В реальных системах может происходить полислойная адсорбция. Кроме того, из водных растворов на поверхности гидрофильных адсорбентов также может происходить адсорбция органических (биоорганических) молекул, например, аминокислот, белков

Задание 87

1. Сточная вода содержит органическую кислоту, поверхностное натяжение которой (σ) зависит от концентрации (C) следующим образом: $\sigma = 75,62 \cdot 10^{-3} - 15,7 \cdot 10^{-3} \ln(1 + 20,4C)$.

Вычислите ее адсорбцию на границе с воздухом при температуре 273 К и концентрации $0,12 \text{ кмоль} \cdot \text{м}^{-3}$.

2. Проверьте, выполняется ли правило Дюкло-Траубе для разбавленных растворов насыщенных органических кислот, поверхностное натяжение которых приведено в таблице:

ПАВ	Капроновая кислота	Энантовая кислота	Каприловая кислота	Каприновая кислота
Концентрация, $\text{моль} \cdot \text{м}^{-3}$	1	1	0,073	0,0087
Поверхностное натяжение раствора, $\text{мН} \cdot \text{м}^{-1}$	71,20 (20 °С)	67,00 (20 °С)	70,4 (25 °С)	70,5 (25 °С)

Поверхностное натяжение чистой воды при 20 °С равно $72,75 \text{ мН} \cdot \text{м}^{-1}$, при 25 °С — $71,96 \text{ мН} \cdot \text{м}^{-1}$.

3. Выведите уравнение изотермы адсорбции Ленгмюра, используя кинетический подход (приравнивая скорости процесса адсорбции и десорбции в состоянии равновесия).

4. В эксперименте по адсорбции паров воды на силикагеле при комнатной температуре получены следующие данные:

$P \cdot 10^{-2}$, Па	1,05	1,35	1,96	3,34	8,02
A , моль/кг	1,60	2,00	2,75	4,16	7,26

Определите величину адсорбции при плотном заполнении монослоя.

5. Ознакомьтесь с данными, представленными ниже.

Номер экспер.	Параметры эксперимента	Условия проведения эксперимента			
		pH 6,5-7,0	pH 5,9-6,3	pH 4,4-4,8	pH 3,0-3,3
1	C_p , мг/л	20,5	19	19	13
	a , мг/г	1,4	1,7	1,4	3,0

2	C_p , мг/л	31	39	24,5	21
	a , мг/г	1,9	2,9	2,5	3,55
3	C_p , мг/л	52	45,5	37	40,5
	a , мг/г	2,95	3,25	3,3	4,0
4	C_p , мг/л	65	54,5	57	67,5
	a , мг/г	3,25	4,05	4,05	4,1
5	C_p , мг/л			77	
	a , мг/г			4,4	

Примечание. C_p — равновесная концентрация, a — величина адсорбции.

Авторские данные были получены при выборе марки активированного мезопористого угля (на основе ультрадисперсных порошков) для удаления фульвокислот из питьевой воды. В проведенном исследовании изучали зависимость величины адсорбции фульвокислот от их равновесной концентрации в растворе при разных значениях pH раствора. Приведенные результаты исследования относятся к марке угля АУГ-33 (радиус пор 65 нм, удельная поверхность 33 м²/г).

Определите константы равновесия и предельные величины адсорбции при плотном заполнении монослоя. Постройте зависимости полученных констант от pH среды, выберите оптимальные условия проведения процесса адсорбции.

6. По константам уравнения Ленгмюра $A_{g,m} = 18,2 \cdot 10^{-3}$ кг/кг и $K = 0,1 \cdot 10^{-2}$ м² рассчитайте величину адсорбции углекислого газа на активированном угле при давлении газа, равном $4 \cdot 10^3$ н/м².

4.3 ЭЛЕКТРОПОВЕРХНОСТНЫЕ ЯВЛЕНИЯ

4.3.1 Возникновение и строение двойного электрического слоя

Дисперсионная среда всех водных систем на Земле является раствором электролитов. Растворы электролитов содержат носители электрического заряда — ионы, поэтому их адсорбция на поверхности твердой фазы сопровождается возникновением электрического поля в области поверхностного слоя. Например, адсорбция анионов,

т. е. их переход из жидкой фазы на границу раздела фаз, приводит к тому, что твердая фаза заряжается отрицательно, а жидкая — положительно, в результате образуется двойной электрический слой (ДЭС). При адсорбции катионов твердая фаза заряжается положительно, а жидкая — отрицательно, и также возникает двойной электрический слой, подобный конденсатору с двумя заряженными обкладками.

Двойной электрический слой может возникать не только при адсорбции одного из ионов раствора (часто иона общего или изоморфного с ионами твердой фазы), но и при обратном переходе заряженных компонентов, например, при поверхностной диссоциации (см. рис. 4.30).

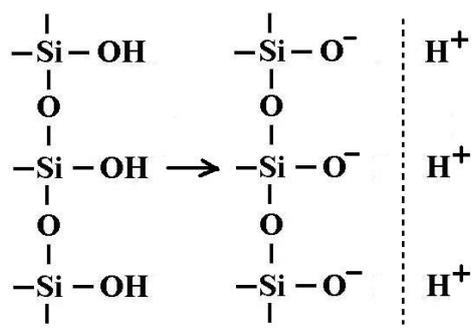


Рис. 4.30. Образование двойного электрического слоя за счет поверхностной диссоциации силикатного адсорбента

Если межфазная поверхность образована веществами, не способными обмениваться зарядами, то ДЭС может образоваться благодаря ориентированию полярных молекул сопряженных фаз в результате их взаимодействия. По такому же механизму образуется ДЭС в результате адсорбции недиссоциирующих полярных молекул, находящихся в растворе.

Когда в формировании ДЭС не принимают участия электролиты, для определения знака заряда на поверхности можно воспользоваться правилом Кёна: из двух соприкасающихся фаз положительно заряжается та, которая имеет большую диэлектрическую проницаемость. Поэтому многие вещества, находящиеся в контакте с водой,

имеющей очень большую диэлектрическую проницаемость, заряжаются отрицательно.

Стремление гетерогенной системы к уменьшению поверхностной энергии вызывает определенное ориентирование полярных молекул, ионов и электронов в поверхностном слое, вследствие чего соприкасающиеся фазы приобретают заряды противоположного знака, но равной величины.

Термодинамическое объяснение процессов образования ДЭС с переносом заряженных частиц связано с условием равенства на границе раздела фаз электрохимических потенциалов

$$\mu_i^\alpha + z_i F \varphi^\alpha = \mu_i^\beta + z_i F \varphi^\beta, \quad (4.108)$$

где μ_i^α и μ_i^β — химические потенциалы i -го компонента в фазах α и β соответственно; z_i — зарядное число i -го иона (включая знак), F — число Фарадея, φ^α и φ^β — потенциалы фаз α и β .

В гомогенной фазе химический потенциал μ любого компонента в равновесном состоянии имеет постоянную величину во всем объеме фазы. Вместе с тем, величина μ для данного компонента имеет различные значения в разных фазах. Поэтому при соприкосновении двух фаз на границе их раздела происходит переход компонентов из фазы с более высоким значением μ в фазу с меньшим значением. Переход заряженных компонентов (ионов, электронов) приводит к образованию заряда в одной фазе и равного, но противоположного по знаку, заряда в другой. Эти противоположные заряды, благодаря взаимному притяжению, остаются на границе раздела, образуя двойной электрический слой.

Дальнейший переход вещества из одной фазы в другую будет задерживаться возникающей разностью потенциалов $\Delta\varphi$ и, наконец, прекратится при достижении максимальной равновесной величины

$$\Delta\varphi_\alpha^\beta = \varphi_\beta - \varphi_\alpha = \frac{\mu_i^\alpha - \mu_i^\beta}{z_i \cdot F_i}. \quad (4.109)$$

Таким образом, в состоянии равновесия твердая и жидкая фазы заряжаются разноименно, и возникает двойной электрический слой.

Первая теория ДЭС была разработана Г. Гельмгольцем в 1879 г. Двойной электрический слой представлялся в виде плоского конденсатора, внешняя обкладка которого располагалась в растворе электролита параллельно поверхности на расстоянии, равном размеру ионов. Потенциал уменьшался в этом слое линейно от величины, равной потенциалу границы раздела фаз (ψ_0) до нуля.

Согласно современным представлениям, объединяющим теории Л. Гуи (1910 г.), Д. Чепмена (1913 г.) и О. Штерна (1924 г.), ионы, входящие в состав твердой фазы, образуют *внутреннюю обкладку* ДЭС; ионы противоположного знака (противоионы) образуют *внешнюю обкладку* ДЭС, обращенную к жидкой фазе. Ионы внешней обкладки, притянутые электростатическими силами вплотную к внутренней обкладке, образуют *плотный слой внешней обкладки* (который называется также адсорбционным слоем, слоем Гельмгольца, слоем Штерна) (рис. 4.31, а).

Наряду с этим, благодаря молекулярному тепловому движению часть ионов внешней обкладки, обладающих большей кинетической энергией, преодолевают потенциальную энергию поля и уходят в объем раствора. В результате устанавливается динамическое равновесие, в котором скорость диффузии ионов из поверхностного слоя в объем раствора равна скорости обратного процесса, обусловленного полем электростатических сил. Это равновесие аналогично распределению молекул газа в гравитационном поле и подчиняется закону Л. Больцмана. Действие электрического поля приводит к увеличению концентрации ионов противоположного знака и к уменьшению концентрации одноименно заряженных ионов в растворе вблизи поверхности, в результате чего образуется избыток противоионов (рис. 4.31, б). Соответствующий слой носит название *диффузного*.

Система в целом всегда является электронейтральной, т. е. число зарядов внутренней обкладки должно быть равно числу зарядов противоположных ионов (плотный слой плюс избыток в диффузном слое).

Противоионы конечных размеров не могут подойти к поверхности ближе, чем на расстояние d (*плоскость наибольшего приближения*). Толщина плотного слоя определяется как сумма радиусов ионов внутренней обкладки и ионов плотного слоя с учетом их гидратации (изображается как расстояние от поверхности до плоскости наибольшего приближения — см. рис. 4.32.) Толщина d имеет порядок десятых долей нанометра.

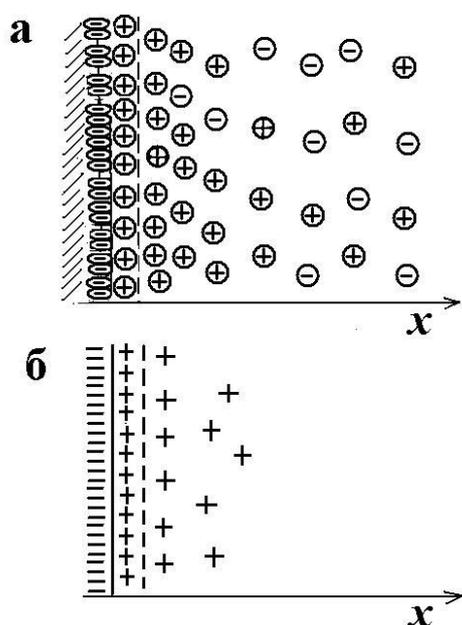


Рис. 4.31. Схема двойного электрического слоя: а) распределение ионов; б) схематическое изображение избыточных ионов

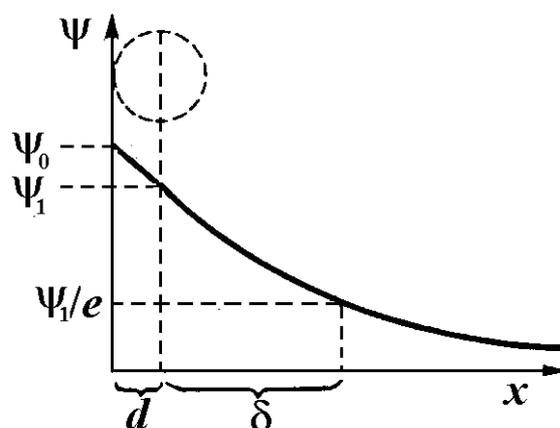


Рис. 4.32. Распределение потенциала в двойном электрическом слое: ψ_0 — потенциал границы раздела фаз, ψ_1 — Штерновский потенциал; d — толщина плотного слоя; δ — толщина диффузного слоя

Падение потенциала, линейное в плотном слое, переходит в экспоненциальное при $x > d$. Толщину диффузного слоя (δ) можно определить как расстояние, на котором штерновский потенциал падает в e раз.

Ионы, образующие внутреннюю обкладку и вызывающие возникновение межфазного потенциала, называются *потенциалопределяющими*.

Теория Штерна учитывает также специфическую (некулоновскую) адсорбцию на поверхности раздела фаз, которая существенным образом может влиять на изменение потенциала.

Возникновение двойного электрического слоя на границах раздела фаз в водных системах играет огромную роль в их существовании и функционировании. Управление величиной штерновского потенциала позволяет решать вопрос об устойчивости или, наоборот, разрушении дисперсной системы, что позволяет использовать это в процессах восстановления водных экосистем, в водоподготовке (обеспечивая безопасность питьевой воды для человека) или в очистке сточных вод, сохраняя тем самым водоемы и водотоки от загрязнения.

4.3.2. Ионный обмен

Ионообменная адсорбция из растворов наблюдается на поверхностях с достаточно выраженным двойным электрическим слоем. Подвижные противоионы внешней обкладки ДЭС способны обмениваться на другие ионы того же знака, находящиеся в растворе.

Вещества, проявляющие способность к ионному обмену и используемые для адсорбции ионов, называются *ионообменниками* или *ионитами*.

Примером природных неорганических катионообменных материалов (катионитов) могут служить кристаллические силикаты типа цеолитов (шабазит, глауконит и др.). Они имеют правильную сетчатую структуру в виде алюмосиликатного каркаса. В порах (со стороны раствора) располагаются ионы щелочных или щелочноземельных металлов, играющие роль противоионов. Некоторые минералы, такие как апатит, способны к обмену анионов, т. е. являются анионитами.

Природными ионитами органического происхождения являются гумусовые вещества, содержащие разные функциональные группы с различными константами диссоциации — карбоксильные, фенолгидроксильные, метоксильные, карбонильные, амидные. Вещества, составляющие почву, обладают амфотерными свойствами и поэтому могут обменивать и катионы, и анионы.

Природные иониты не нашли широкого технического применения, поскольку они химически нестойки, не обладают достаточной механической прочностью и проявляют сравнительно невысокую обменную емкость.

Емкость определяется числом ионогенных групп в ионите. Различают *статическую* и *динамическую обменные емкости*. Статическая обменная емкость — это полная емкость, характеризующая общее число ионогенных групп, приходящееся на единицу массы сухого или на единицу объема набухшего ионита. Динамическая, или рабочая обменная емкость относится только к той части ионогенных групп, которая используется в процессе. Она зависит от физико-химических и динамических условий процесса и всегда меньше статической обменной емкости.

Статическая емкость природных ионитов обычно не превышает 0,2 – 0,3 мг-экв/г сухой массы ионита. В то же время для синтетических ионообменных материалов, в частности, ионообменных смол, она находится в пределах 3 – 5 мг-экв/г, а иногда достигает 10 мг-экв/г.

Синтетические смолы состоят из жесткой высокомолекулярной матрицы (каркаса, сетки), включающей фиксированные ионы одного знака, пропитанной раствором, который содержит в основном подвижные противоионы (рис. 4.33). Синтетические смолы получают двумя методами: поликонденсацией и полимеризацией. Процесс синтеза синтетических смол включает стадии получения линейных полимеров, образования сетчатой структуры из отдельных линейных полимеров с помощью мостикообразователей и введения в макромоле-

кулы ионогенных групп (ионогенные группы могут находиться уже в исходном мономере).



Рис. 4.33. Объемная модель ионита полимеризационного типа

По кислотно-основным свойствам иониты делят на сильнокислотные катиониты (например, имеющие группу $-\text{SO}_3\text{H}$), слабокислотные катиониты ($-\text{OH}$, $-\text{COOH}$, $-\text{SiOH}$), сильноосновные аниониты ($-\text{H}_2\text{NMe}_3\text{Cl}$), слабоосновные аниониты ($-\text{NH}_2$, $=\text{NH}$), полифункциональные иониты, в том числе амфолиты (амфотерные). Кислотно-основные свойства ионитов, как и растворимых электролитов, характеризуются константой кислотно-основного равновесия.

Емкость ионитов, обладающих сильными кислотно-основными свойствами в широкой области pH, не зависит от pH раствора. У слабокислотных катионитов максимальная емкость достигается только при высоких значениях, а у слабоосновных — только при низких значениях pH. Поэтому сильные иониты можно использовать в технологических процессах (например, при водоочистке) в широком диапазоне pH, слабые катиониты, в основном, при $\text{pH} > 7$, слабоосновные аниониты — при $\text{pH} < 7$.

Характерным свойством ионитов является набухаемость при контакте сухого ионита с раствором. Особенно сильно набухают синтетические ионообменные смолы. Основной причиной набухания ионитов в воде является наличие гидрофильных функциональных групп. Набуханию способствуют большая обменная емкость, гидратация противоионов и разбавление раствора. Неорганические иониты набухают очень слабо и удерживают растворитель в полостях кристаллической структуры.

Процесс ионного обмена может быть описан уравнением Никольского

$$\frac{(x_1)_{z_1}^{\frac{1}{z_1}}}{(x_2)_{z_2}^{\frac{1}{z_2}}} = K_{1,2} \frac{(a_1)_{z_1}^{\frac{1}{z_1}}}{(a_2)_{z_2}^{\frac{1}{z_2}}}, \quad (4.107)$$

где x_i — поглощенное количество; z_i — зарядное число ионов 1 и 2 с одинаковым знаком заряда; $K_{1,2}$ — константа ионного обмена; a_i — активность иона в равновесном растворе.

Если можно пренебречь взаимодействием ионов (при равенстве единице коэффициентов активности), то в формуле (4.107) активности заменяются на равновесные концентрации ионов.

Константа ионного обмена характеризует относительное сродство ионов к иониту, т. е. селективность ионита к тому или другому иону.

По адсорбционной способности ионы располагаются в ряды, которые получили название лиотропных. Так, например, на основании изучения ионного обмена катионов на почвах и грунтах, К.К. Гедройц (начало XX века) расположил их в следующий ряд:



В первом приближении такое расположение ионов можно объяснить тем, что противоионы удерживаются во внешней обкладке ДЭС кулоновскими силами, которые прямо пропорциональны заряду и обратно пропорциональны квадрату расстояния от центра противоиона до центра тяжести электрического заряда аниона внутренней обкладки. Поэтому адсорбционная способность увеличивается с возрастанием зарядного числа иона ($\text{Al}^{3+} > \text{Ba}^{2+} > \text{K}^+$), а для равнозарядных ионов — с уменьшением радиуса гидратированного иона (радиус ионов возрастает в ряду $\text{Li}^+ > \text{Na}^+ > \text{K}^+ > \text{Rb}^+ > \text{Cs}^+$, радиус гидратированных ионов в этом ряду убывает).

Местоположение иона водорода в лиотропном ряду зависит от силы катионита. Сильный катионообменник можно уподобить силь-

ной кислоте, для которой сила взаимодействия кислотного остатка с катионом водорода незначительная (сильные кислоты полностью диссоциированы), поэтому место катиона водорода в лиотропном ряду (записанному аналогично (4.108)) справа. Для слабых катионообменников связь функциональной группы с катионом водорода значительная (также как и в слабых кислотах связь кислотного остатка с катионом водорода; это обеспечивает низкую степень диссоциации кислоты). Поэтому место катиона водорода в лиотропном ряду — слева.

Аналогичные лиотропные ряды существуют и для анионообменных материалов. И соответствующим образом определяется для них местоположение иона гидроксила.

Идеализированный лиотропный ряд (4.108) несколько преобразуется для каждого ионообменника. Это объясняется наличием иных (кроме кулоновского) механизмов взаимодействия ионообменных материалов с обмениваемыми ионами (например, специфической адсорбцией или координационными связями). Поэтому при выборе ионообменного материала для организации технологического процесса очистки сточных вод от различных ионов необходимо иметь полный набор его характеристик, включающий значение емкости и лиотропный ряд, содержащий интересующие ионы.

Катиониты используют обычно в H^+ или Na^+ форме, аниониты — в OH^- или Cl^- форме. Это означает, что перед началом работы для отрицательно заряженных функциональных групп катионитов противоионами являются соответственно H^+ или Na^+ , а для положительно заряженных функциональных групп анионитов — OH^- или Cl^- . Форма ионита определяет и вид регенерационного раствора. Катиониты, используемые в H^+ форме, регенерируют сильными кислотами (например, HCl), аниониты в OH^- форме — сильными щелоча-

ми (NaOH), катиониты в Na^+ форме и аниониты в Cl^- форме — раствором NaCl.

Возможность регенерации ионообменников (т. е. обратного протекания ионообменного процесса) легко объясняется на основании уравнения ионного обмена Никольского (4.107). Если прямой процесс обмена ионов идет за счет большего сродства извлекаемых ионов к иониту (противоион стоит в лиотропном ряду правее), то обратный процесс возможен только за счет заметного превосходства концентрации регенерирующего иона над концентрацией извлекаемых. Поэтому регенерацию сильных ионообменников проводят концентрированными растворами (7 – 10 %). Для регенерации слабых ионообменников достаточно невысоких концентраций регенерирующих растворов (0,1 – 0,3 N HCl или NaOH), поскольку ион водорода (или ион гидроксила) имеют большее сродство к ионообменнику, чем обмениваемые ионы.

Кинетику процесса ионного обмена можно представить в виде пяти стадий: 1) диффузия адсорбирующихся ионов из раствора к поверхности ионита; 2) диффузия внутрь зерна ионита; 3) обмен ионов; 4) диффузия замещенных ионов к поверхности ионита; 5) диффузия от поверхности ионита в раствор. Лимитирующей (наиболее медленной) является стадия диффузии внутрь зерен ионита. Она, главным образом, и определяет скорость ионного обмена. Диффузию в растворе можно ускорить, например, с помощью перемешивания. Скорость массообмена внутри зерна можно увеличить путем уменьшения размера зерна и повышения температуры. Уменьшение степени сшивки полимера при его синтезе приводит к увеличению набухания и к росту скорости ионного обмена. В зависимости от природы ионитов и обмениваемых ионов, а также от их концентрации, время установления ионообменного равновесия колеблется от нескольких минут до нескольких суток.

Ионообменная адсорбция находит широкое применение в практике водоподготовки и водоочистки. Например, ионный обмен при-

меняют для умягчения вод (освобождения от щелочноземельных ионов), для очистки сточных вод от ионов тяжелых металлов, для извлечения ценных компонентов (урана, золота, серебра). Кроме того, ионообменную адсорбцию, особенно в варианте ионообменной хроматографии, широко применяют в мониторинге окружающей среды, в первую очередь, в мониторинге гидросферы. Ионообменную хроматографию используют как для разделения компонентов для их последующего анализа, так и для предварительного концентрирования анализируемых ионов.

4.3.3. Электрокинетические явления

Электрокинетический потенциал

При выводе закономерностей, описывающих состояние двойного электрического слоя, решают систему уравнений, связывающих потенциал ψ , заряд σ и концентрацию электролита C в растворе.

Ионы в диффузной части ДЭС в поле действия поверхностного потенциала распределяются в результате теплового движения в соответствии с законом Больцмана

$$C_i = C_{0i} \exp\left(-\frac{z_i F \psi_x}{RT}\right), \quad (4.109)$$

где C_i — концентрация i -го иона в диффузной части ДЭС; C_{0i} — концентрация иона в объеме раствора (за пределами диффузного слоя); z_i — зарядное число ионов с учетом знака; F — число Фарадея, ψ_x — потенциал на расстоянии x ; R — универсальная газовая постоянная; T — абсолютная температура.

Произведение $z_i F \psi_x = W_x$ отражает работу, необходимую для перемещения 1 моль ионов из объема раствора на расстояние x от границы раздела фаз.

Для потенциала ψ можно записать следующие граничные условия: $\psi = \psi_1$ при $x = d$ и $\psi = 0$ при $x = \infty$.

Объемная плотность заряда ρ в диффузном слое выражается через избыток противоионов ($C_i > C_{0i}$) и недостаток коионов ($C_i < C_{0i}$) в единице объема на расстоянии x от границы раздела фаз

$$\rho_x = \sum_i z_i F C_{ix}. \quad (4.110)$$

Условие электронейтральности ДЭС записывается в виде уравнения

$$\eta_0 = - \int_0^{\infty} \rho dx, \quad (4.111)$$

где η_0 — поверхностная плотность заряда.

Потенциал ψ связан с объемной плотностью заряда ρ для сферического электрического поля уравнением Пуассона

$$\nabla^2 \psi = \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} = - \frac{\rho}{\epsilon \epsilon_0}, \quad (4.112)$$

где ∇^2 — оператор Лапласа; x , y и z — пространственные координаты.

Система уравнений (4.109 – 4.112) необходима и достаточна для нахождения зависимости η_0 от ψ и C_{0i} , однако в общем случае она не имеет аналитических решений. Для получения таких решений надо рассмотреть частный случай плоского двойного электрического слоя, радиус кривизны которого значительно больше толщины ДЭС. Для него потенциал в растворе меняется только в направлении, перпендикулярном плоскости поверхности, т. е. $\frac{d\psi}{dy} = 0$; $\frac{d\psi}{dz} = 0$. При этом

уравнение (4.112) превращается в одномерное

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} = - \frac{\rho}{\epsilon \epsilon_0}. \quad (4.113)$$

Подстановка уравнений (4.109) и (4.110) в уравнение (4.113) дает уравнение Пуассона-Больцмана

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} = - \frac{F}{\epsilon \epsilon_0} \sum_i z_i C_{0i} \exp\left(- \frac{z_i F \psi}{RT}\right). \quad (4.114)$$

Решение уравнения (4.114) проводится для бинарного симметричного электролита ($i = 2$, $C_{0+} = C_{0-}$, $z_+ = -z_- = z$). После умножения левой и правой частей уравнения на $2 \frac{d\psi}{dx}$, последующего интегрирования, получается квадратное уравнение относительно $\frac{d\psi}{dx}$. Оно имеет два корня с разными знаками, из которых по физическому смыслу выбирают корень с отрицательным знаком (поскольку, если $\psi > 0$, то $\frac{d\psi}{dx} < 0$ и если $\psi < 0$, то $\frac{d\psi}{dx} > 0$).

Дальнейшее решение уравнения и учет представлений Штерна о конечных размерах ионов и о специфической адсорбции ионов приводит к следующему уравнению, связывающему поверхностную плотность заряда, штерновский потенциал и концентрацию **индифферентного** электролита (не содержащего потенциалопределяющих или адсорбирующихся ионов):

$$\eta_0 = \sqrt{8\varepsilon\varepsilon_0RTC} \operatorname{sh}\left(\frac{zF\psi_1}{2RT}\right), \quad (4.115)$$

где sh — гиперболический синус.

Полученное решение позволяет рассчитать емкость ДЭС в плотном и диффузном слоях. В случае малых значений штерновского потенциала ψ_1

$$\eta_0 = \frac{\varepsilon\varepsilon_0}{\delta} \psi_1, \quad (4.116)$$

где

$$\delta = \frac{1}{zF} \sqrt{\frac{\varepsilon\varepsilon_0RT}{2C}}. \quad (4.117)$$

Величина δ получила название приведенной толщины диффузного слоя.

Для малых ψ_1 и ψ $\psi = \psi_1 \exp\left(-\frac{x}{\delta}\right)$, т. е. δ — такое расстояние от плоскости наибольшего приближения, на котором $\psi(x)$ в e раз меньше ψ_1 .

Из выражения (4.117) видно, что толщина диффузного слоя обратно пропорциональна зарядному числу ($\delta \sim \frac{1}{z}$) и обратно пропорциональна концентрации индифферентного электролита ($\delta \sim \frac{1}{\sqrt{C}}$).

Для 1:1-зарядного электролита при $T = 300\text{K}$ и концентрациях электролита, равных 10^{-1} , 10^{-3} , 10^{-5} и 10^{-7} моль/дм³ δ принимает значения 0,96; 9,6; 96 и 960 нм, соответственно.

Очень важным вопросом для теории и практики является зависимость штерновского потенциала от концентрации и зарядного числа.

Для больших значений штерновского потенциала ($zF\psi_1 \gg RT$) получается зависимость

$$\psi_1 = \frac{RT}{zF} (2 \ln \eta_0 + \ln A - \ln C), \quad (4.118)$$

где $A = \frac{1}{2\varepsilon\varepsilon_0RT}$.

При $\eta_0 = \text{const}$ штерновский потенциал уменьшается с ростом концентрации индифферентного электролита ($\psi_1 \sim -\ln C$) и с ростом зарядного числа ($\psi_1 \sim \frac{1}{z}$).

В области малых потенциалов ($zF\psi_1 \ll RT$)

$$\psi_1 = \frac{\eta_0}{zF} \sqrt{\frac{RT}{2\varepsilon\varepsilon_0C}}, \quad (4.119)$$

т. е. при $\eta_0 = \text{const}$ $\psi_1 \sim \frac{1}{z}$, $\psi_1 \sim \frac{1}{\sqrt{C}}$. Таким образом, с ростом концентрации электролита ψ_1 уменьшается и тем сильнее, чем выше z .

При этом происходит «сжатие» диффузного слоя (уменьшение его толщины δ). При $C \rightarrow \infty$ весь скачок потенциала приходится на плотный слой, и ДЭС приобретает структуру слоя Гельмгольца.

В растворах потенциалопределяющих ионов с ростом их концентрации также происходит сжатие диффузного слоя и уменьшение ψ_1 , однако вместе с этим происходит увеличение η_0 (вследствие адсорбции ионов), а следовательно, и ψ_1 . Одновременное проявление двух противоположных тенденций приводит к S-образному виду кривых $\psi_1 = f(C)$.

Штерновский потенциал ψ_1 является величиной строго определенной, но его практически невозможно измерить. Вместе с тем, экспериментально можно измерить величину, близкую к ψ_1 , — это электрокинетический (ζ) потенциал.

Дзета-потенциал определяют как потенциал границы скольжения фаз, отсчитываемый от уровня в жидкой фазе, достаточно удаленного от границы раздела. Границу скольжения фаз устанавливают при относительном перемещении фаз, например, при течении жидкости вдоль поверхности. Точно неизвестно, где она проходит по отношению к ДЭС. Но с достаточной уверенностью можно предположить, что первый слой ионов со своими гидратными оболочками и первый слой молекул воды, смачивающих твердую фазу, не перемещаются относительно твердой фазы при течении жидкости. Поэтому либо граница скольжения фаз проходит на расстоянии d от поверхности, следовательно, $\zeta = \psi_1$, либо она смещена глубже в жидкую фазу, т. е. в неподвижный гидродинамический слой жидкости входит часть ионов диффузного слоя, в этом случае $\zeta < \psi_1$.

В растворах индифферентных электролитов зависимость дзета-потенциала от концентрации соответствует теоретической для штерновского потенциала, т. е. $\zeta \sim \frac{1}{\sqrt{C}}$ или $\zeta \sim -\ln C$, за исключением начального участка (для 1:1-зарядных электролитов наблюдается неко-

торое увеличение ζ с ростом C . Зависимость $\zeta - C$ для одно-, двух- и трехзарядных противоионов представлена на рис. 4.34.

Для трехзарядных противоионов (рис. 4.34, кривая 3) наблюдается сверхэквивалентная специфическая адсорбция противоионов под действием дополнительных (вандерваальсовых сил). Такой способностью обладают либо многозарядные ионы, поляризующие твердую фазу (например, Ge^{4+} , Al^{3+} , Fe^{3+}), либо сложные органические ионы (алкалоиды, ПАВ, красители), поляризованные твердой фазой. В результате ДЭС приобретает трехслойную структуру, представленную на рис. 8.2.

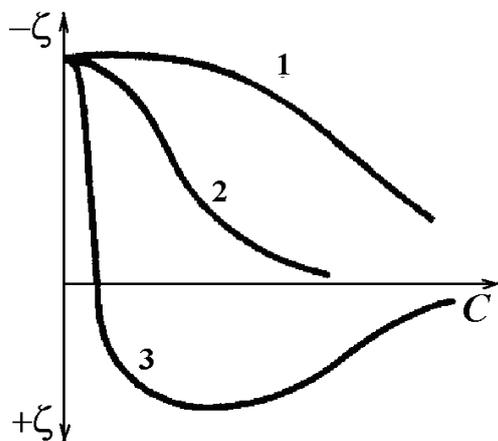


Рис. 4.34. Зависимость электрокинетического потенциала от концентрации индифферентного электролита для одно- — (1), двух- — (2) и трехзарядных — (3) противоионов

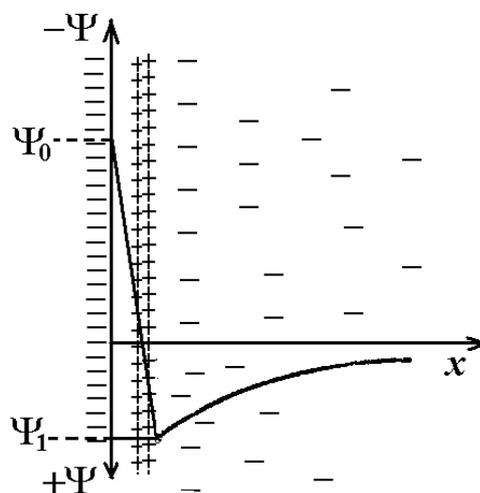


Рис. 4.35. Распределение ионов и падение потенциала в ДЭС при сверхэквивалентной адсорбции

В растворах потенциалопределяющих ионов зависимость электрокинетического потенциала от концентрации электролита носит сложный характер. Пример такой зависимости приведен на рис. 4.36.

Из рис. 4.36 видно, что с ростом концентрации ионов йода (слева направо) положительные значения электрокинетического потенциала уменьшаются вследствие адсорбции ионов йода, переходят через изоэлектрическую точку (ИЭТ), возрастают по абсолютному зна-

чению в отрицательной области и далее уменьшаются с ростом C_1 вследствие сжатия диффузного слоя.

ИЭТ практически определяется как такое значение концентрации электролита, при котором $\zeta = 0$.

В реальных водных системах (в поверхностных, питьевых водах) потенциалопределяющими являются ионы водорода, поэтому по оси абсцисс откладывают величину $pH = -\lg a_{H^+} \approx -\lg[H^+]$. Так на рис. 4.37 приведена зависимость дзета-потенциала от pH среды для коллоидных частиц четырех проб водопроводной воды (pH среды варьировали добавлением 0,05...0,1 N раствора HCl и NaOH).

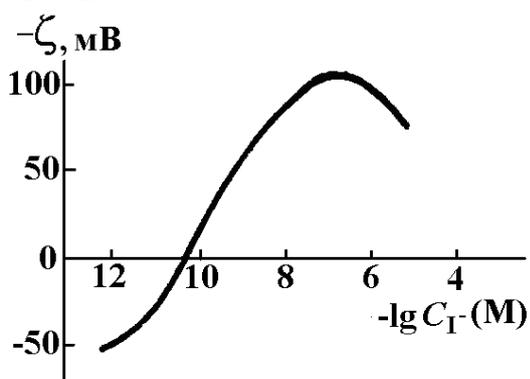


Рис. 4.36. Зависимость электрокинетического потенциала от логарифма концентрации потенциалопределяющего иона в системе $AgI - I$

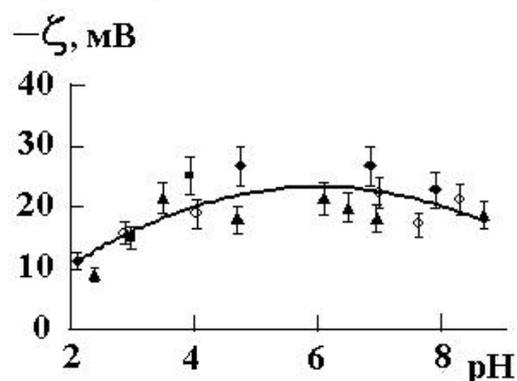


Рис. 4.37. Зависимость электрокинетического потенциала от pH среды для коллоидных частиц четырех проб водопроводной воды (авторские данные)

Как видно из рис. 4.37, изоэлектрическое состояние не достигается в исследуемом интервале pH.

Электрокинетические явления

Электрокинетические явления были открыты еще в XIX веке. В 1808 году профессор Московского университета Ф.Ф. Рейс, исследуя явление электролиза воды, открыл явления электроосмоса и электро-

фореза. Схемы соответствующих экспериментов представлены на рис. 4.38.

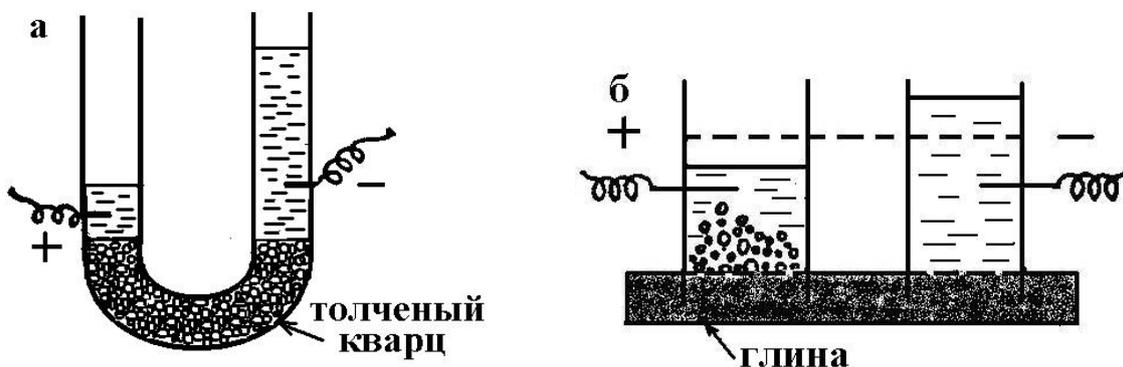


Рис. 4.38. Схемы экспериментов, в которых были открыты явления электроосмоса (а) и электрофореза (б) (пояснения в тексте)

Средняя часть U-образного электролизера (рис. 4.38, а) была заполнена толченым кварцем (для разделения продуктов электролиза). Рейс заметил, что под действием приложенного внешнего напряжения (~ 100 В) происходило перемещение воды в сторону отрицательного полюса. При этом разность уровней жидкости достигала ~ 20 см.

Явление переноса жидкости под действием электрического поля, наблюдавшееся в капиллярно-пористых телах и в одиночных капиллярах, было названо *электроосмосом*.

При погружении во влажную глину двух стеклянных трубок (рис. 4.38, б) под действием постоянного электрического поля, наряду с электроосмосом, происходило движение отрывающихся от общей массы частичек глины по направлению к положительному полюсу.

Явление перемещения частиц дисперсной фазы в электрическом поле получило название *электрофореза*.

В 1859 г. Г. Квинке обнаружил, что при фильтрации воды через пористую диафрагму (или одиночный капилляр) возникает разность потенциалов между ее сторонами (концами капилляра), пропорциональное давлению, под которым протекает жидкость (см. рис. 4.39). Это явление, обратное электроосмосу, называется *потенциалом течения (потенциалом протекания)*.

В 1880 г. в опытах по оседанию частиц кварца в воде (рис. 4.40) Э. Дорн зарегистрировал разность потенциалов, возникающую между двумя электродами, расположенными на разной высоте. Это явление названо *потенциалом седиментации или оседания* (эффект Дорна). Подобный эффект наблюдался в поле центробежной силы при центрифугировании суспензии.

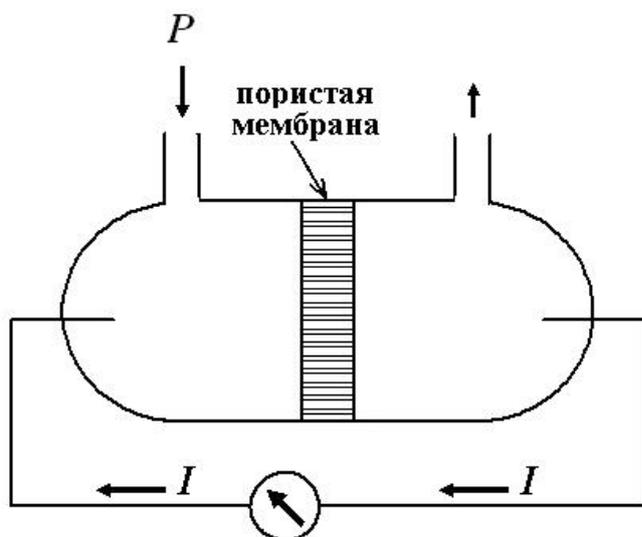


Рис. 4.39. Схема опыта Квинке по возникновению потенциала течения

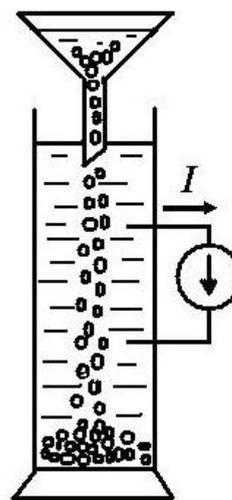


Рис. 4.40. Схема опыта Дорна по возникновению потенциала оседания

Перечисленные явления называются электрокинетическими, поскольку в них обнаруживается взаимосвязь между электрическим полем и полем скоростей (кинетическим). Они могут быть сгруппированы попарно — либо по принципу причинности, либо по принципу объекта. Для явлений электроосмоса и электрофореза причиной является приложенное электрическое поле, следствием — движение, соответственно, жидкости или частиц. Для явлений потенциала течения и потенциала оседания, наоборот, причиной является движение (жидкости в капилляре или частиц в жидкой среде), следствием — возникновение разности потенциалов. По объектам явления делятся на две группы: электроосмос и потенциал течения наблюдаются в связнодисперсных системах типа ж/т, где жидкость перемещается относительно поверхности, электрофорез и потенциал оседания — в

свободнодисперсных системах типа т/ж, где движутся частицы дисперсной фазы (в эту группу можно также отнести системы ж/ж, г/ж).

Для явления электроосмоса электрокинетический потенциал связан с параметрами эксперимента уравнением Гельмгольца-Смолуховского. Оно было выведено для одиночного капилляра:

$$\zeta = \frac{\eta \kappa Q}{\varepsilon \varepsilon_0 J}, \quad (4.120)$$

где η — коэффициент вязкости; κ — удельная электропроводность жидкости; Q — объемная скорость жидкости; J — сила тока.

Это же уравнение применимо для капиллярной системы, если капилляры достаточно широки.

Для явления потенциала протекания уравнение Гельмгольца-Смолуховского выглядит следующим образом

$$\zeta = \frac{\eta \kappa E}{\varepsilon \varepsilon_0 P}, \quad (4.121)$$

где E — потенциал протекания (течения); $E = (\pi_1 - \pi_0)$, где π_1 — разность потенциалов между электродами при движении электролита через капилляр под действием внешнего давления P , π_0 — в отсутствии движения электролита (потенциал асимметрии).

Величина ζ -потенциала не должна зависеть от структурных характеристик диафрагм. Действительно, в многочисленных экспериментах установлено, что отношение E/P , а следовательно, и ζ не изменяется с изменением радиуса капилляров, их числа и длины (толщины диафрагмы), за исключением очень узких капилляров, радиус которых соизмерим с толщиной ДЭС.

Таким образом, величина ζ -потенциала является определенной электрокинетической характеристикой твердой фазы, соприкасающейся с раствором данного состава и концентрации.

При электрофорезе электрокинетический потенциал связан с электрофоретической подвижностью частицы ($U_{э.ф.}$), которая определяется как скорость движения частицы в единичном поле

$$\zeta = \frac{\eta U_{\text{э.ф.}}}{\varepsilon \varepsilon_0}. \quad (4.122)$$

Значения электрофоретической подвижности, измеренные в эксперименте, оказываются меньше расчетных. Это определяется эффектом электрофоретического торможения и эффектом релаксации. Первый связан с дополнительным трением, оказываемым встречным потоком противоионов. Второй — с нарушением сферической симметрии диффузного слоя вокруг частицы (см. рис. 4.41).

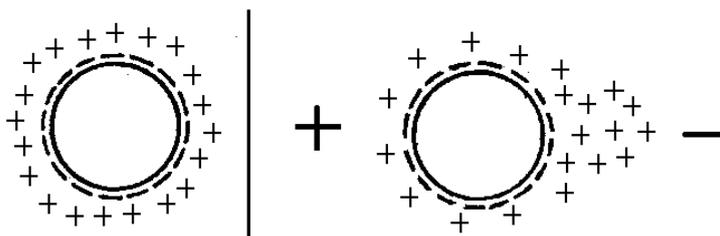


Рис. 4.41. Пояснение к эффекту релаксации

В результате поляризации ДЭС возникает как бы диполь, уменьшающий эффективное значение напряженности электрического поля, и скорость движения коллоидных частиц $v_{\text{э.ф.}}$ связана с электрокинетическим потенциалом следующим выражением:

$$v_{\text{э.ф.}} = \frac{\varepsilon \varepsilon_0 H \zeta}{\eta} f\left(\frac{r}{\delta}\right), \quad (4.123)$$

где H — напряженность электрического поля ($U_{\text{э.ф.}} = \frac{v_{\text{э.ф.}}}{H}$); $f\left(\frac{r}{\delta}\right)$ — функция, находящаяся методами численного интегрирования.

При максимальном значении функции f , равном 1, уравнение (4.123) переходит в (4.122). Для частиц любой формы данная функция достигает единицы при $r/\delta \sim 1000$.

Теория потенциала, возникающего при относительном перемещении фаз, не зависит от того, с какой фазой связана система отсчета. Поэтому уравнения Смолуховского, представленные выше, описывают также потенциалы и токи, возникающие при оседании частиц дисперсной фазы в жидкой среде

$$\zeta = \frac{3\eta\kappa H}{4\pi\epsilon\epsilon_0 r^3 (d - d_0) g v}, \quad (4.124)$$

где r — радиус частицы; d — плотность частицы; d_0 — плотность среды; g — ускорение свободного падения; v — число частиц в единице объема.

Реальные системы обычно полидисперсны, а частицы не имеют сферическую форму, поэтому величина r , входящая в выражение (4.124), является неопределенной. Кроме того, это выражение не учитывает поляризации ДЭС.

Электроосмос, электрофорез, потенциал течения и потенциал седиментации — это явления, широко распространенные в природе и используемые в технике. Так, например, прямое отношение к безопасности водных систем или человека имеют потенциалы течения, которые возникают при протекании природных вод в земной коре через грунты и горные породы. Очень высокие потенциалы — сотни и тысячи киловольт, возникают на концах трубопровода при течении топлива по трубам. Они являются причинами искровых разрядов, вызывающих взрывы и пожары. Потенциалы оседания вызывают грозовые разряды в атмосфере.

Но, как было отмечено, результаты подобных измерений можно использовать в разных отраслях хозяйства: потенциал течения — для разведки полезных ископаемых, для картографии подземных вод, для нахождения путей просачивания воды через плотины и т. п.; электроосмос — для осушения заболоченных участков, обезвоживания различных осадков, осушки торфа, для интенсификации добычи нефти в процессе вытеснения нефти водой из коллекторов. Электрофорез широко применяют в медицине (например, для характеристики белков плазмы и форменных элементов крови), в анализе взвешенных примесей водных систем, в водоочистке (например, нефтесодержащих вод); для получения ровных и прочных покрытий на металлах, тонких полупроводниковых пленок на твердой основе, для создания элек-

трофорезных дисплеев и т. д. Потенциалы течения возникают при протекании природных вод в земной коре через грунты и горные породы. Их измерение используют геофизики для разведки полезных ископаемых, для картографии подземных вод, для нахождения путей просачивания воды через плотины и т. п. При течении крови через капилляры кровеносной системы возникают потенциалы течения, которые регистрируются на электрокардиограммах.

Все электрокинетические явления могут быть использованы для определения важнейшей электроповерхностной характеристики — ζ -потенциала. Одним из доступных методов, позволяющих кроме средних значений определять распределение частиц по электрофоретической подвижности, является микроэлектрофорез.

Метод микроэлектрофореза (МЭФ) состоит в наблюдении непосредственно в микроскоп за передвижением частиц в электрическом поле. Схема установки представлена на рис. 4.42.

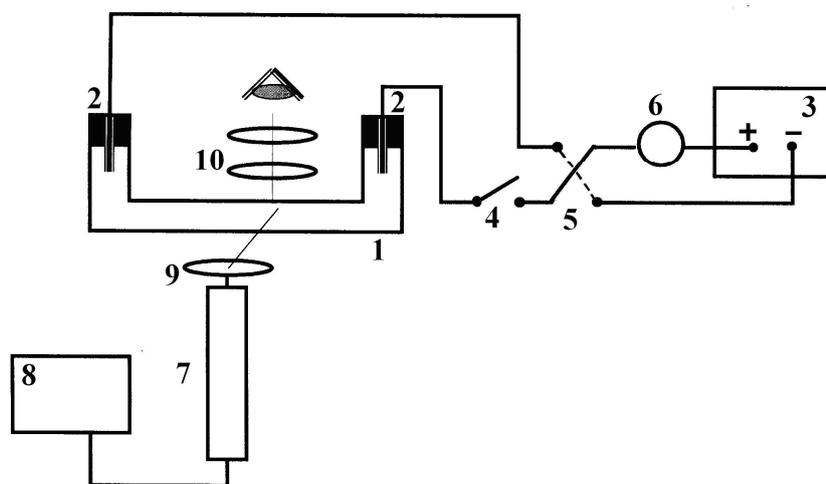


Рис.4.42. Установка для проведения микроэлектрофореза:

- 1 — электрофоретическая ячейка, 2 — обратимые электроды,
- 3 — источник питания, 4 — выключатель, 5 — переключатель направления тока, 6 — миллиамперметр (микроамперметр), 7 — лазер,
- 8 — источник питания лазера, 9 — конденсорная линза

Установка включает электрофоретическую ячейку (1), в которую помещены обратимые электроды (2), соединенные с источником

питания (3). С помощью переключателя (5) можно менять направление тока в цепи. Величину тока регистрируют миллиамперметром или микроамперметром (6). При изучении высокодисперсных систем рабочее (счетное) поле ячейки освещается лучом лазера (7). Луч света лазера фокусируется конденсорной линзой, одновременно меняется его направление, так как падающий луч смещен относительно оси симметрии линзы. Регистрацию перемещающихся в электрическом поле частиц проводят с помощью микроскопа (10). В окуляр микроскопа вставлена сеточка, и с помощью секундомера измеряют время, за которое частицы проходят определенный путь. До и после опыта с помощью кондуктометра измеряют удельную электропроводность дисперсии, а с помощью рН-метра — значение рН среды.

Для определения электрофоретической подвижности частиц $U_{э.ф}$, используют следующее выражение

$$U_{э.ф} = \frac{v_{э.ф}}{H} = \frac{\Delta x}{t \cdot H} = \frac{\Delta x \cdot \kappa \cdot S}{t \cdot I}, \quad (4.125)$$

где Δx — путь, пройденный частицей за время t ; κ — удельная электропроводность жидкости; S — площадь поперечного сечения камеры; I — ток.

Для количественных измерений электрофоретической подвижности пригодны только герметически зарытые плоские камеры. Одной из лучших микрокамер такого типа является камера Абрамсона.

Электрокинетические явления в капиллярах. Электродиализ

Электрокинетические свойства капиллярных систем проявляются как следствия наличия ДЭС на границе раздела твердое тело — жидкость. К электрокинетическим свойствам капиллярных систем относятся электрокинетический потенциал, поверхностная проводимость, изменение числа переноса ионов в порах капиллярной системы. Последнее свойство лежит в основе электродиализа, имеющего большое практическое значение.

На рис. 4.43, а, представлен продольный разрез широкого капилляра радиусом r с отрицательно заряженными стенками. Капилляр заполнен раствором электролита. В объеме АБВГ, где ионы сохраняют подвижность при наложении электрического поля, концентрация катионов больше, чем анионов, поскольку сюда входят избыточные катионы диффузного слоя. Объем данного капилляра можно представить как сумму объемов центральной части капилляра — цилиндра с радиусом $r - \delta$ (δ — толщина диффузной части ДЭС) и объема цилиндрической оболочки, площадь сечения которой равна $\pi r^2 - \pi(r - \delta)^2$.

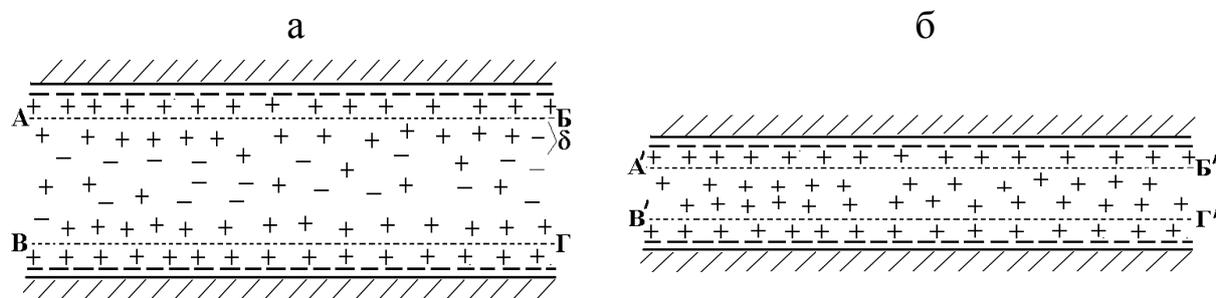


Рис. 4.43. Схема переноса ионов в широком (а) и узком (б) капиллярах

В центральной части капилляра числа переноса такие же, как и в свободном растворе без мембраны. В цилиндрической оболочке, входящей в ДЭС, подвижности и концентрации ионов отличаются от свободного раствора, поэтому будут отличаться и числа переноса.

Действительно, число переноса n_i определяется как доля электричества, переносимая данным видом ионов, или как отношение парциального тока к общему

$$n_i = \frac{I_i}{I} = \frac{z_i C_i U_i}{\sum_i z_i C_i U_i}. \quad (4.126)$$

Для бинарного симметричного электролита в свободном растворе ($C_+^0 = C_-^0$)

$$n_+^0 = \frac{U_+^0}{U_+^0 + U_-^0}, \quad n_-^0 = \frac{U_-^0}{U_+^0 + U_-^0}. \quad (4.127)$$

В порах капиллярной системы

$$n_+ = \frac{C_+U_+}{C_+U_+ + C_-U_-}, \quad n_- = \frac{C_-U_-}{C_+U_+ + C_-U_-}. \quad (4.128)$$

Для отрицательно заряженной поверхности в диффузном слое $C_+ > C_-$, поэтому если отношение подвижностей существенно не меняется при переходе от свободного раствора к поровому, то $n_+ > n_-$.

При больших радиусах капилляра объем его центральной части (вне пределов ДЭС) будет составлять подавляющую часть общего объема капилляра, поэтому изменение, вносимое ионами диффузного слоя, ничтожно мало.

Для узкого капилляра (рис. 4.43, б), радиус которого близок к толщине ДЭС, в объеме А`Б`В`Г` будут преобладать ионы ДЭС, поэтому числа переноса будут определяться подвижностью и количеством ионов в ДЭС. При отрицательно заряженной стенке капилляра в объеме А`Б`В`Г` число переноса катиона близко к единице, а число переноса аниона близко к нулю.

Таким образом, с уменьшением радиуса капилляра происходит увеличение числа переноса противоиона и уменьшение числа переноса коиона.

Способность изменять числа переноса характерна не только для гетерогенных капиллярных систем, но и для гомогенных мембран, изготовленных из ионообменных смол, в которых электричество переносится практически целиком подвижными противоионами. Фиксированные в матрице ионы не участвуют в переносе.

Мембраны, изменяющие число переноса, называются электрохимически активными или ионоселективными. Такие мембраны используются для процесса электродиализа, широко применяемого для обессоливания питьевых и сточных вод, а также для извлечения (концентрирования) ценных ионов.

На рис. 4.44 представлена трехкамерная ячейка для электродиализа. Ячейка разделена на три камеры электрохимически активными

мембранами. Знаком «минус» отмечена отрицательно заряженная мембрана (проводящая преимущественно катионы), знаком «плюс» — положительно заряженная мембрана, проводящая анионы.

Пусть все камеры в начальный момент времени заполнены одним и тем же раствором электролита. Под действием приложенной разности потенциалов в ячейке, представленной на рис. 4.44, а, катионы перемещаются из средней камеры в правую, а анионы — из средней камеры в левую. Обратный поток ионов запрещен либо проводимостью мембран, либо расположением катода и анода. В результате, в средней камере будет происходить очистка раствора от электролита.

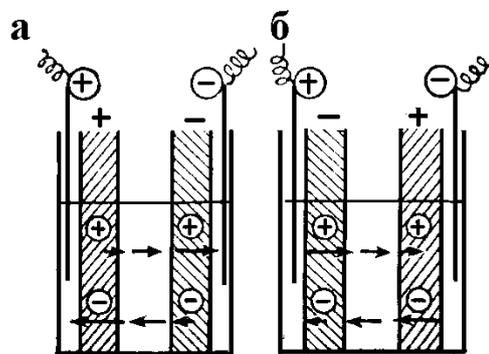


Рис. 4.44. Схема электродиализа: а) очистка средней камеры от электролита; б) концентрирование электролита в средней камере

В ячейке, изображенной на рис. 4.44, б, наоборот, катионы будут перемещаться из левой камеры в среднюю, анионы — из правой в среднюю. Таким образом, концентрация соли в средней камере будет возрастать.

Ниже приведен пример использования электродиализа в прогрессивном методе регенерации кислот в травильных отделениях метизных заводов. Образующиеся там стоки представляют большую опасность для окружающей среды. Они содержат минеральные кислоты, ионы тяжелых металлов, смазочные масла, взвешенные примеси и др. При сбросе неочищенных стоков в водоеме резко увеличивается содержание взвешенных веществ, значительная часть которых осаждается вблизи места выпуска. Отложения осадка в водоеме могут достигать нескольких десятков сантиметров и служить источником вторичного загрязнения. Параллельно с этим отмечается уменьшение прозрачности и появление специфической бурой окраски воды, про-

исходит ухудшение кислородного режима. Поступление токсичных веществ наряду с наличием высоких концентраций мелкодисперсной взвеси, приводит к гибели водных организмов и нарушению естественных процессов самоочищения. Особо неблагоприятные условия могут создаваться при сбросе таких стоков в водохранилище. Наблюдаемое в зарегулированных водоемах слабое перемешивание и замедленное течение приводят к резкому ухудшению санитарно-гигиенического состояния водного объекта.

На рис. 4.45 приведены принципы регенерации травильных кислот с помощью электродиализа.

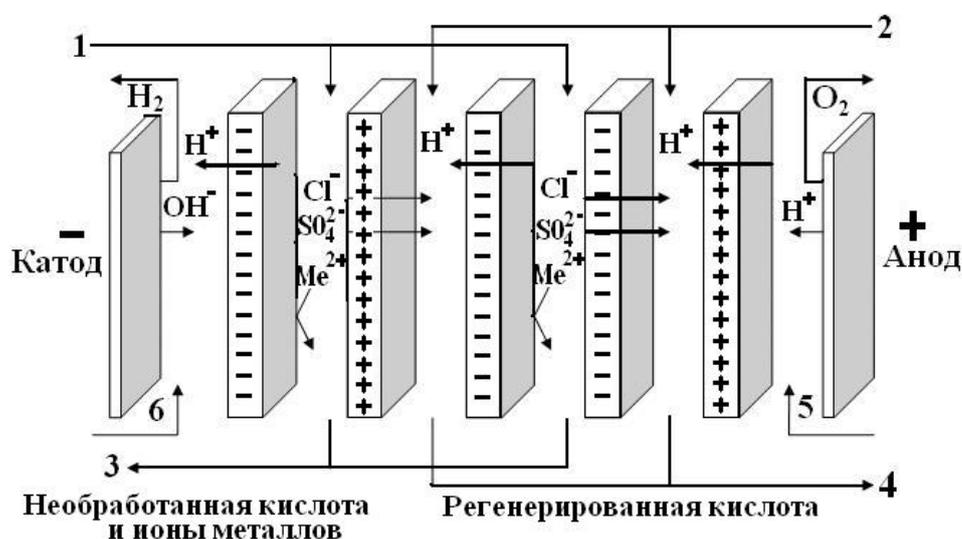


Рис. 4.45. Функциональные принципы электродиализной регенерации травильных кислот:

- 1 — дилуат (HCl, H₂SO₄, ионы металлов); 2 — концентрат (HCl, H₂SO₄);
3 — электролизер; 4 — резервуар сбора регенерированной кислоты

В электрическом поле блока электродиализа катионы и анионы мигрируют по направлению к противоположно заряженным электродам. При этом положительно заряженные ионы диффундируют через отрицательно заряженные мембраны, но они отражаются (не пропускаются) положительно заряженными мембранами. Противостоящая поляризация следующей мембранной пары предотвращает дальнейшее перемещение ионов, и анионы (кислотные остатки) и катионы

водорода объединяются, чтобы дать свободную кислоту (концентрат). Концентрат может перерабатываться до тех пор, пока не достигает номинальной концентрации ванн травления.

Задание 9

1. Определите средние значения электрофоретической подвижности и электрокинетического потенциала коллоидных примесей водопроводной воды по значениям времени t , за которое частицы прошли расстояние ΔX , полученным методом микроэлектрофореза (авторские данные).

№ п/п	$t, \text{с} \uparrow \rightarrow^*$	$t, \text{с} \uparrow \leftarrow^*$	№ п/п	$t, \text{с} \uparrow \rightarrow^*$	$t, \text{с} \uparrow \leftarrow^*$
1	3	2	16	2,4	1,6
2	2	3	17	2,6	3,2
3	5	3,6	18	2,8	1,8
4	5,6	3,6	19	3	2,2
5	3	3,6	20	3,2	3,2
6	3	3,2	21	7,6	3,2
7	3,2	3,8	22	3	3,2
8	2,8	4	23	2,2	3,6
9	3	6	24	2,4	3,8
10	3,2	4,2	25	3	4,2
11	3,6	2,4	26	3,4	2
12	6,4	2,6	27	3,6	3
13	3,4	3,4	28	4	3,6
14	2,2	4,4	29	2	4
15	2,4	4,6	30	3	2,8

Примечание: *Если положению переключателя полярности тока « \uparrow » соответствует движение частиц слева направо (\rightarrow), то они заряжены отрицательно; налево — положительно.

Средняя удельная электропроводность водопроводной воды ($\kappa_{\text{ср}}$) равнялась $1,16 \cdot 10^{-4} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$; рН 7,65; приложенное напряжение

140 В; средний ток 175 мкА; ширина ячейки 13 мм; глубина 1,027 мм; расстояние, проходимое частицами, $\Delta X = 32,5$ мкм.

Вычислите также стандартное отклонение и коэффициент вариации. Постройте гистограммы распределения частиц по электрофоретической подвижности.

2. Рассчитайте электрокинетический потенциал частиц золя $\text{Fe}(\text{OH})_3$ по данным электрофореза: внешняя Э.Д.С. 170 В, расстояние между электродами 0,45 м, смещение границы золя к катоду составило 12 мм за 20 мин. При температуре опыта, равной 298 К, вязкость дисперсионной (водной) среды $8,94 \cdot 10^{-4}$ Па·с, относительная диэлектрическая проницаемость 78,2.

5. УСТОЙЧИВОСТЬ И ПОТЕРЯ УСТОЙЧИВОСТИ ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ

Устойчивость и потеря устойчивости дисперсных систем — это вопрос их жизни и смерти. Для функционирования биодисперсных коллоидов в природных водах необходимо, чтобы они оставались агрегативно устойчивыми. Попадание в природные воды стоков с повышенным содержанием солей, особенно, многозарядных ионов, а также молекул полимеров, обладающих флокулирующим действием, может привести к коагуляции биодисперсных частиц, к потере их биологической активности, к деградации водных экосистем. Напротив, при водоподготовке или очистке сточных вод довольно часто применяют методы коагуляции и флокуляции для обеспечения потери агрегативной и седиментационной устойчивости с последующим удалением полученных агрегатов методами осаждения, флотации или фильтрации.

При ликвидации разливов нефти иногда применяют дисперганты для того чтобы разбить нефтяное пятно на устойчивую эмульсию. В то же время, капельки эмульсии, образовавшиеся из нефтяного пятна при обрушении волн и опустившиеся на небольшую глубину, под-

нимаясь на поверхность коалесцируют, снова образуя сплошную фазу (нефтяную пленку).

Для того чтобы понимать причины агрегативной устойчивости природных дисперсных систем, управлять процессами коагуляции и коалесценции, необходимо ознакомиться с основными понятиями и закономерностями, изложенными ниже.

Под устойчивостью дисперсных систем обычно понимают способность системы сохранять во времени распределение частиц по высоте, а также сохранять первоначальные размеры частиц. Первое связано с седиментационной устойчивостью, т. е. устойчивостью дисперсной фазы по отношению к силе тяжести; второе — с агрегативной устойчивостью, т. е. способностью системы к сохранению дисперсности и индивидуальности частиц дисперсной фазы.

Согласно другой классификации различают: 1) фазовую устойчивость; 2) устойчивость дисперсного состава; 3) агрегативную¹ устойчивость. Ниже приведена краткая характеристика перечисленных видов устойчивости.

1) Устойчивость по отношению к расслоению, при котором возникает система с другой численной концентрацией, способная сосуществовать с исходной. Примером расслоения коллоидных растворов может служить коацервация².

2) Устойчивость по отношению к изменению дисперсности, в общем случае неизменность распределения частиц по размерам. Зависимость растворимости от кривизны и, следовательно, размера частиц приводит к переносу вещества с более мелких частиц на более крупные. К этому сводится один из механизмов старения коллоидных зольей.

3) Для дисперсных частиц силы взаимодействия имеют радиус действия существенно больший, чем между парами молекул, и могут

¹ *Aggregate* — собираться в одно целое.

² *Coacervatio* (накопление) — возникновение в растворе высокомолекулярных соединений капель, обогащенных растворенным веществом.

иначе зависеть от расстояния. На кривой зависимости энергии взаимодействия пары частиц от расстояния между ними может находиться один или два потенциальных минимума, в результате возможно образование агрегатов из двух или трех частиц. Процесс такого агрегирования называется коагуляцией.

Агрегативная устойчивость может быть двух подвидов: а) устойчивость, обусловленная пренебрежимо малой скоростью коагуляции; б) устойчивость, при которой процесс агрегации уравновешен процессом дезагрегации (также под влиянием броуновского теплового движения).

5.1. ТЕОРИЯ УСТОЙЧИВОСТИ ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ

5.1.1. Устойчивость и коагуляция лиофобных коллоидов

В классической теории устойчивости лиофобных систем (определение лиофильных и лиофобных систем см. в разд. 1) Дерягина-Ландау-Фервея-Овербека¹ (ДЛФО) процесс коагуляции рассматривается как результат совместного действия электростатических сил отталкивания и Ван-дер-Ваальсовых сил притяжения между частицами

$$V_T(H) = V_E(H) + V_M(H), \quad (5.1)$$

где H — расстояние между частицами (например, между их поверхностями); $V_T(H)$ — полная (суммарная) потенциальная энергия взаимодействия частиц, $V_E(H)$ — ионно-электростатическая составляющая, связанная с перекрытием диффузных ионных атмосфер, $V_M(H)$ — молекулярная составляющая, обусловленная силами Ван-дер-Ваальса.

На рис. 5.1 изображены характерные участки на суммарной кривой зависимости энергии взаимодействия между частицами от расстояния между их поверхностями: первичный минимум (*primary minimum*), вторичный минимум (*secondary minimum*), потенциальный барьер (*potential barrier = primary maximum*), а также характер агрега-

¹ Б.В. Дерягин, Л.Д. Ландау, Е. Фервей, Дж. Овербек.

тов, получаемых при коагуляции в первичном и во вторичном минимумах (ближней и дальней ямах).

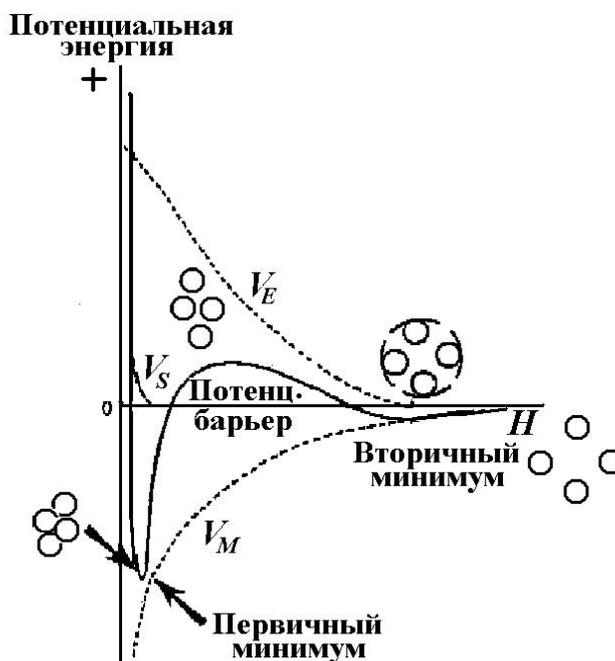


Рис. 5.1. Составляющие энергии взаимодействия коллоидных частиц

Ионно-электростатическая составляющая энергии взаимодействия коллоидов при постоянном потенциале (V_E^Ψ) пропорциональна квадрату штерновского потенциала

$$V_E^\Psi = a\pi\epsilon\epsilon_0\Psi_1^2 \left\{ \ln \frac{1 + \exp(-\kappa' H)}{1 - \exp(-\kappa' H)} + \ln[1 - \exp(-2\kappa' H)] \right\}, \quad (5.2)$$

где a — радиус частиц; ϵ_0 — диэлектрическая проницаемость вакуума; ϵ — диэлектрическая проницаемость дисперсионной среды; Ψ_1 — штерновский потенциал; κ' — параметр Дебая, который находится по формуле

$$\kappa' = \sqrt{\frac{e_0^2 \cdot \sum n_i z_i^2}{\epsilon \cdot \epsilon_0 \cdot k \cdot T}}, \quad (5.3)$$

где e_0 — заряд электрона ($e_0 = 1,602 \cdot 10^{-19}$ кул); n_i — число i -х ионов; z_i — зарядное число i -го иона; k — постоянная Больцмана; T — абсолютная температура.

Формула (5.2) справедлива при $|\psi_1| < 50/z$ мВ и $kH > 5$.

Энергию молекулярного притяжения обычно рассчитывают по формуле, выведенной из микроскопической теории с учетом электромагнитного запаздывания дисперсионных сил

$$V_M = \frac{A \cdot a}{12H} \cdot \frac{1}{(1 + 1,77p)} \text{ при } 0 < p < 2, \quad (5.4)$$

$$V_M = \frac{A \cdot a}{H} \cdot \left(-\frac{2,45}{60p} + \frac{2,17}{180p^2} - \frac{0,59}{420p^3} \right) \text{ при } 0,5 < p < \infty, \quad (5.5)$$

где A — константа Гамакера; $p = \frac{2\pi H}{\lambda}$, где λ — характеристическая длина волны света, отвечающая его поглощению (формулы справедливы при $H \ll a$).

Константа Гамакера пропорциональна плотности взаимодействующих веществ, поэтому притяжение возрастает по мере увеличения плотности коллоидных частиц. Значения A колеблются в пределах $10^{-21} \dots 10^{-19}$ Дж. Их вычисляют квантово-статистическим путем или находят косвенно из экспериментальных данных.

При взаимодействии двух пластин, состоящих из веществ 1 и 2, константа Гамакера равна

$$A_{12} = \frac{3\pi^2}{2} \cdot \alpha_1 \alpha_2 \cdot \frac{J_1 J_2}{(J_1 + J_2)} \nu_1 \nu_2, \quad (5.6)$$

где ν_1 и ν_2 — число молекул в 1 см^3 каждой из пластин; α_1 и α_2 — поляризуемости молекул пластин; J_1 и J_2 — потенциалы ионизации молекул пластин.

Обычно взаимодействие частиц происходит в какой-либо среде, поэтому оно будет зависеть не только от притяжения частица-частица (для одинаковых частичек описывается константой Гамакера A_{11}), но и от притяжения частица – среда (описывается константой A_{12}) и среда – среда (A_{22}). В этом случае смешанная константа Гамакера $A_{1(2)}$, описывающая притяжение между частицами 1 в среде 2, равна

$$A_{1(2)} = A_{11} + A_{22} - 2A_{12}, \quad (5.7)$$

где

$$A_{12} = \left(\sqrt{A_{11}} - \sqrt{A_{22}} \right)^2. \quad (5.8)$$

Устойчивость коллоидной системы определяется высотой потенциального барьера и глубиной первичного и вторичного минимумов. При этом принято рассматривать следующие типичные случаи:

1. Высота энергетического (силового) барьера намного больше kT (более $5 \dots 10 kT$), а глубина вторичного минимума мала (меньше kT). Частицы не взаимодействуют во вторичном минимуме и не могут преодолеть барьер, поэтому они расходятся без взаимодействия. В этом случае система агрегативно устойчива.

2. Высота барьера и глубина вторичного минимума невелики (порядка или меньше kT). В этом случае частицы могут преодолевать барьер; за счет броуновского движения подходить на близкие расстояния и коагулировать в первичном минимуме. Его глубина обычно намного больше kT , поэтому агрегация в ближней яме необратима. Следовательно, добиться коагуляции при отсутствии глубокого вторичного минимума можно при снижении высоты потенциального барьера до значений, соизмеримых с энергией броуновского движения частиц. Этого можно достичь увеличением концентрации индифферентного электролита (C) и параметра Дебая (κ^{-1}) (при высоком значении штерновского потенциала), или уменьшением штерновского потенциала (ψ_1) (в результате специфической адсорбции ионов, адсорбции многозарядных противоионов, либо десорбции с поверхности частиц потенциалопределяющих ионов). В соответствии с этим различают концентрационную и адсорбционную (нейтрализационную) коагуляцию. Механизм коагуляции реальных зелей, по-видимому, смешанный.

При небольшой высоте энергетического барьера (несколько kT) может происходить медленная коагуляция, так как определенная доля

частиц может обладать достаточной энергией для преодоления барьера и попадания в первичный минимум.

Быстрой коагуляции отвечает условие исчезновения барьера. При этом каждое столкновение частиц приводит к агрегации. Граничные условия быстрой коагуляции могут быть записаны как

$$V_{max} = 0 \text{ и } \frac{dV_{max}}{dH} = 0. \quad (5.9)$$

Подстановка условий (5.9) в уравнение для полной энергии взаимодействия частиц дает возможность найти зависимость критической концентрации электролита от заряда противоиона, константы Гамакера и др.

Для сильно заряженных частиц ($\psi_1 > 100 \dots 150$ мВ) в симметричном электролите расчет, проведенный Дерягиным и Ландау, привел к уравнению порога коагуляции лиофобных зольей

$$\gamma = \frac{c' \varepsilon^3 \varepsilon_0^3 (kT)^5}{A^2 e^2 z^6}, \quad (5.10)$$

где c' — численный коэффициент, слабо зависящий от заряда одноименного иона.

При комнатной температуре это выражение можно записать в сокращенном виде:

$$\gamma z^6 = const. \quad (5.11)$$

Данное выражение отражает правило Шульце-Гарди, которое формулируется следующим образом: коагулирующее действие оказывает противоион, и коагулирующая способность возрастает пропорционально некоторой высокой степени его заряда.

При действии многозарядных ионов часто наблюдается явление, названное *зонами коагуляции*. Оно заключается в том, что с ростом концентрации электролита появляется вторая зона устойчивости после зоны коагуляции. В этой второй зоне заряд частиц оказывается противоположным по знаку начальному заряду. С дальнейшим ростом концентрации электролита при новом критическом значении (C_k)

наступает вторая зона коагуляции. Это явление объясняется с позиций представлений об изменении значения и знака ψ_1 в условиях сверхэквивалентной адсорбции.

На рис. 5.2 штриховкой показаны зоны коагуляции, а также приведены значения критической концентрации C_k для противоионов с разной величиной заряда.

В экспериментах наблюдаются отклонения от закона $\gamma z^6 = const$, что часто связано не только с несоблюдением предпосылок, положенных в основу вывода данного критерия (малость дебаевской толщины по сравнению с радиусом частиц, большое значение ψ_1), но и влиянием на устойчивость других (не ионноэлектростатических) факторов стабилизации.

3. Глубина вторичного минимума достаточно велика ($\approx 5 \dots 10 kT$). При этом независимо от высоты барьера частицы коагулируют во вторичном минимуме. Это так называемая дальняя агрегация. При большой глубине вторичного минимума агрегированные частицы не могут подойти друг к другу на близкое расстояние (мешает потенциальный барьер), но и не могут разойтись (не обладают достаточной энергией, чтобы «выбраться» из дальней ямы). Поэтому агрегаты совершают совместное броуновское движение. При небольшой глубине вторичного минимума ($1 kT < V_{min}^{II} < 10 kT$) существует возможность распада агрегатов; взаимная фиксация частиц происхо-

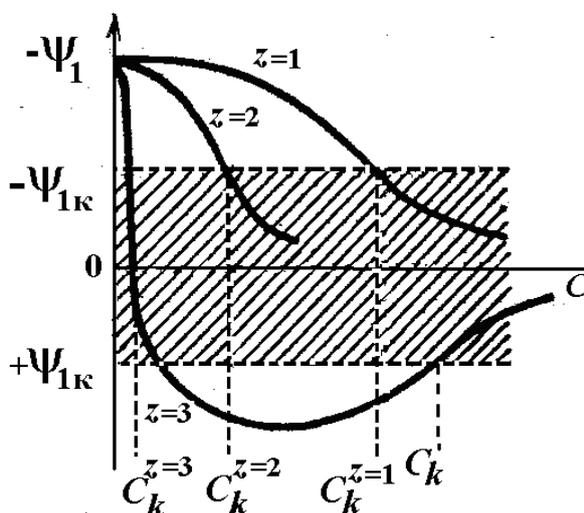


Рис. 5.2. Зоны коагуляции (отмечены штриховкой) и значения критических концентраций для одно- ($C_k^{z=1}$), двух- ($C_k^{z=2}$) и трехзарядных ($C_k^{z=3}$) ионов. C_k — новое критическое значение концентрации для трехзарядных электролитов

дит лишь при достаточно высокой концентрации твердой фазы с образованием периодических коллоидных структур. Установлено, что коагуляция во вторичном минимуме характерна для крупных частиц с размерами нескольких сотен нанометров или единиц микрометров.

Анализ процессов коагуляции в дальнем минимуме показал, что его глубина существенно растет с увеличением концентрации электролита и константы Гамакера частиц, но малочувствительна к величине штерновского потенциала. Пороговая концентрация электролита существенно слабее зависит от заряда противоиона, чем при барьерном механизме коагуляции

$$\gamma = \frac{const \cdot \epsilon \epsilon_0 (kT)^5}{z^2 e^2 A^2 a^2} \ln \left(\frac{N_2}{10 a^3 n_0} \right), \quad (5.12)$$

где n_0 — исходная концентрация частиц; в качестве критерия принимают концентрацию электролита, при которой достигается степень ассоциации $N_2 = 10$.

В большинстве случаев для процессов агрегации частиц на дальнем расстоянии и при сохранении между ними ионно-электростатического барьера отталкивания соблюдается равенство $\gamma z^{2,5 \dots 3,5} = const$.

5.1.2. Устойчивость и коагуляция лиофильных систем

Для лиофильных систем уравнение (5.1) преобразуется в более сложное, включающее дополнительные составляющие выражение:

$$V_T(H) = V_E(H) + V_M(H) + V_S(H) + V_a(H) + V_{St}(H), \quad (5.13)$$

где $V_S(H)$ — структурная составляющая, возникающая при перекрытии граничных слоев, в которых структура воды отличается от объемной, $V_a(H)$ — адсорбционная составляющая, связанная с перекрытием диффузных адсорбционных слоёв нейтральных молекул, $V_{St}(H)$ — составляющая, обусловленная стерическим отталкиванием при сближении двух поверхностей, покрытых адсорбционными слоями ПАВ или полимеров.

Третий член в выражении (5.13) (структурная составляющая) связан с интенсивным взаимодействием лиофильных коллоидных частиц со средой. Решающая роль в их стабилизации играют сольватные слои, формирующиеся на поверхности дисперсной фазы в результате полимолекулярной адсорбции растворителя.

Для характеристики структурной составляющей используют экспоненциальную зависимость от расстояния (см. рис. 5.1)

$$V_S = K \cdot \exp\left(-\frac{H}{\ell}\right), \quad (5.14)$$

где K и ℓ — константы.

Наличие сольватных слоев приводит к ограничению первичного минимума. При низких значениях потенциала поверхности или состояниях, близких к изоэлектрической точке, структурные силы могут обеспечить достаточно высокий барьер на кривых энергии взаимодействия частиц.

Высокодисперсные системы также могут быть стабилизированы высокомолекулярными веществами (последние члены выражения 5.13). Стабилизирующее действие непосредственно связано с их адсорбцией на поверхности дисперсной фазы. Часто это сополимеры, один компонент которых («А») связывается с поверхностью за счет химических взаимодействий, водородных связей и т. п., второй компонент («В») обладает хорошим сродством к интермицеллярной жидкости. Включение в состав «А» ионогенных групп, заряженных противоположно частицам (в случае водных сред), или сильнополярных функциональных групп (для неводных систем) существенно улучшает связь компонента «А» с поверхностью. При этом компонент «А» является «якорем», а компонент «В» формирует стерический барьер, необходимый для стабилизации. Для сополимеров важно соотношение молекулярных масс «А» и «В».

При адсорбции неионных полимеров на поверхности заряженных частиц происходит изменение ван-дер-ваальсового притяжения и отталкивания двойных электрических слоев вследствие изменения

эффективной константы Гамакера частиц и структуры их ДЭС. Кроме того, появляются дополнительные силы отталкивания за счет взаимодействия адсорбированных макромолекул и появления (или усиления роли) сольватационного фактора устойчивости (структурной составляющей).

Адсорбированные макромолекулы обычно не расположены на поверхности плоско: часть длинных цепей в виде петель и хвостов погружена в окружающую жидкость. При взаимном проникновении двух таких адсорбционных слоев возникают силы отталкивания двух типов: 1) в результате уменьшения числа возможных конформаций макромолекулярной цепи, что приводит к потере конфигурационной энтропии, а следовательно, к росту свободной энергии системы; 2) за счет изменения концентрации сегментов в зоне перекрытия, сопровождаемого изменением взаимодействия «полимер — растворитель» и появлением локального осмотического давления.

5.2. КИНЕТИКА КОАГУЛЯЦИИ

Об устойчивости гидрофобных коллоидов следует судить по скорости их коагуляции. Ход коагуляции во времени определяется двумя факторами — броуновским движением частиц и их взаимодействием при соприкосновении.

Теория быстрой коагуляции

Наиболее простой случай предполагает отсутствие отталкивания между частицами. Можно представить, что каждая частица окружена сферой, в пределах которой действуют силы притяжения, и если вторая частица попадает в эту сферу, то обе частицы необратимо соединяются. Этот случай равносителен заменой ван-дер-ваальсовых сил притяжения (рис. 5.3, кривая 1) на бесконечно глубокую потенциальную яму с вертикальной стенкой (рис. 5.3, прямая 2). При этом каждое столкновение эффективно, а скорость так называемой быстрой коагуляции полностью определяется броуновским движением.

Анализ скорости этого процесса дал М. Смолуховский. Он предположил, что первоначально в единице объема находится v_0 сферических частиц одинакового диаметра (2а) и что при $t = 0$ отталкивание между частицами внезапно устраняется (например, добавлением электролита), в результате чего начинается

коагуляция. Задача, состоящая в определении числа столкновений между частицами, решается на основе теории диффузии.

В первую очередь рассматривают частицу, зафиксированную в начале координат, и определяют, сколько частиц сталкивается с ней с течением времени. Окружающие ее частицы находятся в диффузионном поле, которое характеризуют следующими условиями:

$$\text{при } t = 0 \quad v = v_0 \text{ для } r > R; \text{ при } t > 0 \quad v = 0 \text{ для } r = R, \quad (5.15)$$

где r — расстояние от начала координат, R — расстояние между центрами двух частиц, при котором образуется их прочное соединение. В простейшем случае $R = 2a$.

Изменения числа частиц (v) в любом месте диффузионного поля определяют вторым уравнением Фика

$$\frac{\partial v}{\partial t} = D\Delta v, \quad (5.16)$$

где D — коэффициент диффузии, Δ — оператор Лапласа.

Однако решение этого уравнения является довольно сложным. Поэтому обычно рассматривают почти стационарное состояние, которое достигается очень быстро (для $t \gg R^2 / D$).

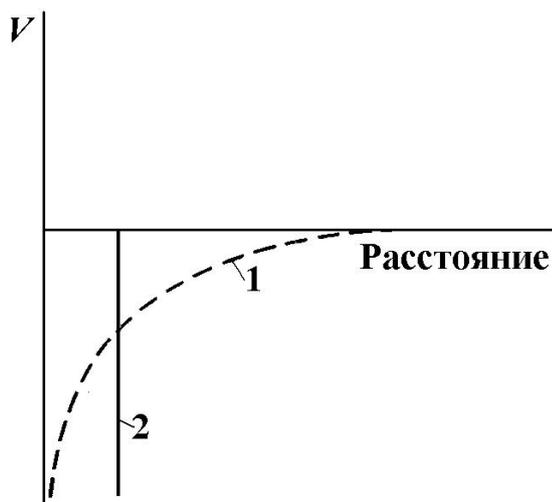


Рис. 5.3. Замена ван-дер-ваальсового притяжения сферой действия

В стационарном состоянии число J частиц, диффундирующих в единицу времени через любую замкнутую поверхность по направлению к центральной частице, должно быть постоянным и равным числу частиц, сталкивающихся с центральной частицей. Это условие может быть выражено при помощи первого уравнения Фика (для шара с центром в начале координат)

$$J = D \cdot 4\pi r^2 \frac{\partial v}{\partial r}. \quad (5.17)$$

В результате его решения получают, что число частиц сталкивающихся в единицу времени с одной индивидуальной частицей, равно $8\pi DRv_0$, а скорость исчезновения первичных частиц

$$-\frac{dv}{dt} = 8\pi DRv^2. \quad (5.18)$$

Уравнение (5.18) показывает, что процесс коагуляции протекает как бимолекулярная реакция, константа скорости которой равна

$$k' = 8\pi DR. \quad (5.19)$$

Уравнение (5.18) характеризует процесс коагуляции только в начальной стадии. Через некоторое время образуются двойные частицы, надо учитывать их столкновение с одиночными, а также друг с другом.

Общее число частиц находится как

$$\sum_{k=1}^{\infty} v_k = \frac{v_0}{1 + 4\pi D_1 R v_0 t} = \frac{v_0}{1 + \frac{t}{T_{1/2}}}, \quad (5.20)$$

где $T_{1/2}$ — период коагуляции или время, за которое число частиц уменьшится в два раза:

$$T_{1/2} = \frac{1}{4\pi D_1 R v_0}. \quad (5.21)$$

Если использовать выражение (2.13) для коэффициента диффузии ($D = \frac{kT}{6\pi\eta \cdot r}$), то $T_{1/2} = \frac{3\eta}{4kTv_0}$. Если дисперсионной средой явля-

ется вода и $T = 298 \text{ К}$, то $T_{1/2} \cong \frac{2 \cdot 10^{11}}{v_0}$, т. е. зависит только от численной концентрации частиц.

Для первичных, вторичных, и т. д. частиц получаются следующие выражения:

$$v_1 = \frac{v_0}{\left(1 + \frac{t}{T_{1/2}}\right)^2}, \quad v_2 = \frac{v_0 \cdot \frac{t}{T_{1/2}}}{\left(1 + \frac{t}{T_{1/2}}\right)^3}, \quad v_k = \frac{v_0 \cdot \left(\frac{t}{T_{1/2}}\right)^{k-1}}{\left(1 + \frac{t}{T_{1/2}}\right)^{k+1}}. \quad (5.22)$$

На рис. 5.4 представлены полученные зависимости (5.20), (5.22).

Следует отметить, что приведенная выше замена точного уравнения, основанного на втором законе Фика, приближенным, правомерна при $t \gg R^2 / \pi D$. Если положить радиус частиц, $a = 50 \text{ нм}$ ($5 \cdot 10^{-8} \text{ м}$), $R = 2a = 10^{-7} \text{ м}$, коэффициент диффузии $D = 10^{-12} \text{ м}^2 \cdot \text{с}^{-1}$, то $R^2 / \pi D \cong 0,3 \cdot 10^{-2} \text{ с}$. В реальных экспериментах по коагуляции золь полученное неравенство $t \gg 0,3 \cdot 10^{-2} \text{ с}$ заведомо выполняется.

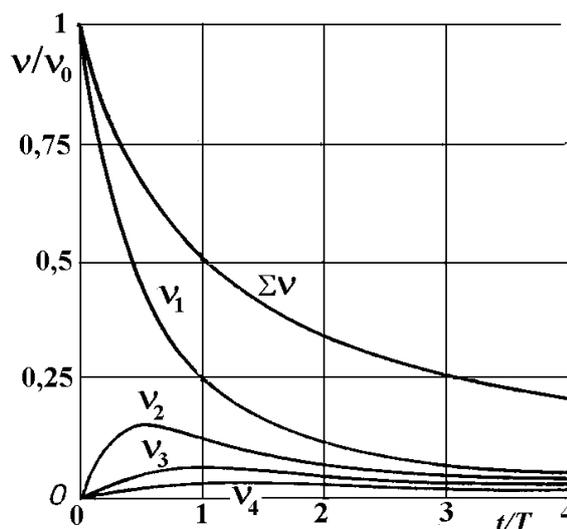


Рис. 5.4. Зависимость числа частиц от времени при быстрой коагуляции

Теория медленной коагуляции

В теории медленной коагуляции, развитой Смолуховским, допускается, что эффективной является только часть столкновений α . В этом случае период коагуляции отличается от вычисленного по формуле (5.21) только коэффициентом α

$$T_{1/2} = \frac{1}{4\pi D_1 R v_0 \alpha}. \quad (5.23)$$

Однако сделанное допущение не приводит к согласию теории с экспериментом. Более совершенная теория была разработана Н. Фуком. Она учитывает взаимодействие частиц путем введения в кинетическое уравнение члена, характеризующего энергетический барьер, и дает выражение для фактора устойчивости W (коэффициента замедления коагуляции). Фактор устойчивости показывает, во сколько раз уменьшается скорость процесса по сравнению с быстрой коагуляцией

$$W \equiv \frac{\left(\frac{dv}{dt}\right)_б}{\left(\frac{dv}{dt}\right)_м}, \quad (5.24)$$

где индекс «б» означает быструю коагуляцию, «м» — медленную.

Согласно теории Фука, выражение для фактора устойчивости в первом приближении сводится к следующему уравнению:

$$W \approx \frac{1}{2\kappa'a} \exp\left(\frac{V_{\max}}{kT}\right), \quad (5.25)$$

где κ' — параметр Дебая (см. формулу), a — радиус частиц; V_{\max} — высота потенциального барьера; k — постоянная Больцмана; T — абсолютная температура.

Выражение (5.25) показывает, что коагуляция резко замедляется с ростом высоты потенциального барьера, выраженного в kT .

Теория Мюллера

Реальные системы не являются моодисперсными, поэтому приближения, сделанные Смолуховским о равенстве размеров первичных частиц, выполняется редко. Теорию быстрой коагуляции для зольей, содержащих первоначально частицы двух видов, значительно различающихся по размерам, разработал Мюллер. Введенные им основные допущения аналогичны допущениям теории Смолуховского, кроме предположения о равновероятности столкновений между частицами любой величины.

На рис. 5.5 представлена графическая зависимость вероятности столкновения частиц от логарифма их относительного размера. Видно, что при различиях диаметров частиц в 10 раз, вероятность их столкновения возрастает в 3 раза, а при различии в 20 раз — в 6 раз.

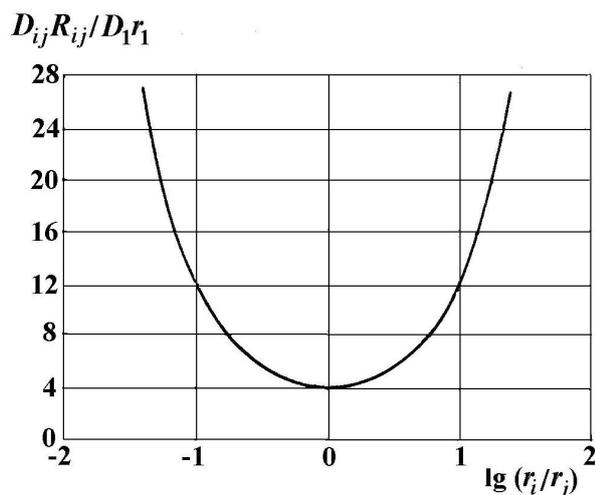


Рис. 5.5¹. Вероятность взаимного столкновения частиц различной величины

5.3. ФЛОКУЛЯЦИЯ ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ

Для регулирования устойчивости дисперсных систем все шире применяют различные водорастворимые полимеры, очень малые добавки которых могут радикально изменить стабильность дисперсий. Агрегацию частиц вследствие их взаимодействия (связывания) через макромолекулы (ионы) адсорбированного реагента обычно называют флокуляцией в отличие от термина «коагуляция», под которой понимают образование агрегатов в результате нарушения устойчивости коллоидных растворов при добавлении к ним неорганических электролитов. Образующиеся вследствие флокуляции крупные агрегаты (флокулы) обладают значительной рыхлостью². Флокуляция, как правило, процесс необратимый; в этом случае невозможно путем умень-

¹ Рис.5.5 взят из: Наука о коллоидах, т.1. Необратимые системы / под ред. Г.Р. Кройта; пер. с англ. изд-во Иностранной литературы, М. – 1955. – 538 с.

² В ряде зарубежных источников флокуляцией называют агрегацию, в результате которой образуются рыхлые агрегаты, например, во вторичном минимуме.

шения содержания в растворе реагента (как это наблюдается при коагуляции) осуществить редиспергирование осадка.

Высокомолекулярные флокулянты (ВМФ) обычно подразделяют на три группы: неорганические вещества (например, активная кремнекислота), вещества природного происхождения (крахмал и его производные, агар-агар, протеины, декстрин, производные целлюлозы), синтетические органические полимеры (полиэтиленоксид, полиэтиленимин, полиакриламид и т. д.).

В зависимости от количества добавленного вещества и условий его внесения один и тот же полимер может вызвать как уменьшение (обычно при низких концентрациях полимера, C_{II}), так и увеличение (при высоких концентрациях полимера) стабильности дисперсий.

Эффективность флокуляции характеризуется глубиной минимума на кривых «устойчивость — концентрация полимера» (она свидетельствует о степени осветления дисперсии за данный промежуток времени), минимальной концентрацией ВМФ (C_{min}), вызывающей максимальную флокуляцию и протяженностью области дестабилизации (чем больше интервал C_{II} , в котором происходит интенсивная флокуляция, тем легче управлять этим процессом и тем меньше опасность ухудшения агрегации частиц при незначительном отклонении от оптимальной дозы реагента).

Флокулирующее действие ВМФ зависит от ряда факторов: природы и количества добавляемого полимера, его молекулярной массы и заряда, условий введения реагента, содержания в системе дисперсной фазы и электролитов и др.

Влияние природы флокулянта

Флокулянтами дисперсий могут служить ВМФ, которые обладают достаточно высокой молекулярной массой, хорошо адсорбируются частицами и при этом растворяются в дисперсионной среде. Считается, что линейные полимеры или полимеры со слегка изогнутой цепью являются лучшими флокулянтами, чем клубкообразные.

Однако флокулирующее действие зависит не столько от жесткости макромолекулярного клубка, сколько от его размеров в растворе, которые определяются как природой полимера, так и его молекулярной массой и зарядом.

Важным фактором является достаточно прочное связывание макромолекулы с частицами, чему способствует образование водородных связей или химических соединений между активными центрами поверхности и функциональными группами реагента. В то же время образование большого числа контактов макромолекулы (иона) с поверхностью, приводящее к значительной деформации полимера при адсорбции и образованию достаточно тонкого адсорбционного слоя, ухудшает условия для флокуляции.

Доза флокулянта

Обычно по мере повышения содержания полимера в системе ее устойчивость сначала снижается (флокуляция), а затем возрастает (стабилизация). Ширина зон флокуляции и стабилизации зависит от химической природы, молекулярной массы реагента, концентрации дисперсной фазы, содержания в системе электролита и др.

Молекулярная масса флокулянта

Флокулирующая способность неионных полимеров и одновременно заряженных полиэлектролитов, как правило, возрастает с увеличением степени их полимеризации, что приводит к уменьшению оптимальной флокулирующей дозы реагента. Для ВМФ, заряженных противоположно частицам, молекулярная масса играет меньшую роль. Эффективность этих веществ в большей мере зависит от величины заряда макромолекулы. В ряде случаев была обнаружена экстремальная зависимость флокулирующего действия ВМФ от их молекулярной массы.

Неодинаковая зависимость флокулирующего действия полимеров от их молекулярной массы определяется рядом факторов: механизмом протекания процесса; степенью приближения к равновесию

адсорбции ВМФ; зависимостью толщины адсорбционного слоя от молекулярной массы реагента. Если флокуляция является результатом нейтрализации заряда поверхности частиц, молекулярная масса ВМФ играет меньшую роль. В случае флокуляции по механизму «мостикообразования» и в условиях недостигнутого равновесия адсорбции ВМФ зависимость степени флокуляции от молекулярной массы выражена отчетливо. И наоборот, при образовании мостиков между непокрытыми ВМФ («голыми») частицами или между частицами с равновесным адсорбционным слоем степень флокуляции мало зависит от молекулярной массы ВМФ.

Влияние концентрации дисперсной фазы

В разбавленных дисперсиях между концентрацией твердой фазы и количеством полимера, вызывающим максимальную флокуляцию, существует прямо пропорциональная зависимость. Она служит косвенным свидетельством поглощения частицами всего введенного в дисперсию ВМС в тех его концентрациях, которые соответствуют области флокуляции. Однако имеются случаи, показывающие, что с ростом содержания твердой фазы в дисперсии количество макромолекул в агрегате, приходящееся на определенное число частиц, уменьшается.

Влияние условий внесения полимера

Флокулирующее действие улучшается при введении полимера в две стадии, причем равными порциями. Это объясняется тем, что при вторичном внесении полимера флокулируются первичные флокулы, образованные при первичном внесении, и получают флокулы большего размера, которые быстрее оседают.

Экспериментально показано, что наилучший эффект флокуляции наблюдается при внесении полимера методом «двойной добавки», при котором дисперсию делят на две порции и всю дозу флокулянта добавляют к одной из них, а через некоторое время обе порции сливают. Вариации соотношения числа покрытых полимером и непо-

крытых частиц демонстрируют максимум флокуляции при соотношении 1 : 1, что подтверждает «мостичный» механизм флокуляции.

Кратковременное и не очень эффективное перемешивание способствует достижению молекулами полимера частиц дисперсной фазы, в результате чего образуются флокулы. Длительное и интенсивное перемешивание их разрушает.

Влияние концентрации электролита

Добавки электролитов обычно улучшают флокулирующее действие как заряженных, так и незаряженных полимеров. При этом уменьшается доза реагента, необходимая для достижения определенной степени флокуляции.

5.4. УСТОЙЧИВОСТЬ И РАЗРУШЕНИЕ ЭМУЛЬСИЙ И ПЕН,

Эмульсии

Эмульсии (ж/ж) могут существовать только при полной или частичной нерастворимости вещества дисперсной фазы в дисперсионной среде. Отличительной особенностью типичных эмульсий является сферическая форма частиц. Дисперсность эмульсий ($D = 1 / d$), как правило, ниже дисперсности зольей с твердой дисперсной фазой, поскольку очень мелкие капельки быстро исчезают вследствие изотермической перегонки.

По характеру дисперсной фазы и дисперсионной среды эмульсии подразделяются на эмульсии первого рода (прямые) и эмульсии второго рода (обратные). К первым можно отнести эмульсии масла в воде (м/в), ко вторым — эмульсии воды в масле (в/м). В особый тип эмульсий выделены эмульсии жидких металлов (ртути, галлия) в воде, так как обе среды ведут себя как полярные жидкости.

В зависимости от концентрации дисперсной фазы эмульсии подразделяют на разбавленные (концентрация не превышает 0,1 %), концентрированные (до 74 % для монодисперсных систем), высококонцентрированные или желатинированные (свыше 74 %).

Концентрация, равная 74 %, является максимальной для монодисперсных концентрированных эмульсий, поскольку она соответствует максимально возможному объемному содержанию недеформированных сферических частиц независимо от их размера (см. рис. 5.6, а). Концентрация полидисперсных эмульсий может превышать 74 %, так как маленькие частицы могут размещаться между большими (рис. 5.6, б), что приводит к уменьшению объема пустот.

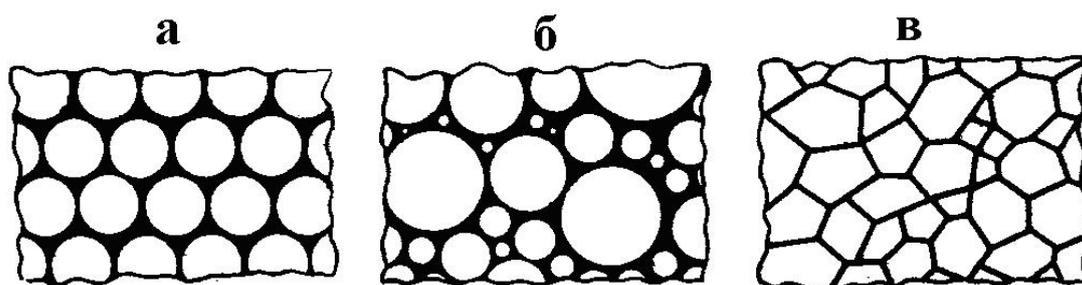


Рис. 5.6. Упаковка капелек в эмульсиях с большим содержанием дисперсной фазы: а — монодисперсная эмульсия, содержащая 74% дисперсной фазы от объема системы; б — полидисперсная эмульсия; в — высококонцентрированная (желатинированная) эмульсия

Высококонцентрированные эмульсии отличаются взаимным деформированием капелек дисперсной фазы, в результате чего они приобретают форму многогранников (полиэдров), разделенных тонкими пленками — прослойками дисперсионной среды (рис. 5.6, в).

Подвижность эмульсий м/в с содержанием дисперсной фазы, немного превышающим 74 %, еще достаточно высокая. При концентрации дисперсной фазы масла 95 % и выше эмульсии обладают свойствами, подобными свойствами геля, — их можно резать ножом.

Эмульсии, в целом, неустойчивы из-за избытка свободной поверхностной энергии на межфазной поверхности. Агрегативная неустойчивость эмульсий проявляется в самопроизвольном образовании агрегатов капелек с последующим слиянием (коалесценцией).

Разбавленные эмульсии сравнительно устойчивы, поскольку вероятность столкновения капель при малых концентрациях невелика. Однако эффективность столкновения незащищенных капелек в боль-

шинстве случаев достаточно высока. Электростатические силы отталкивания малы по сравнению с силами, действующими между твердыми частицами, так как в обеих жидких фазах поверхностный заряд распределен диффузно, и только часть межфазного скачка потенциала приходится на дисперсионную среду. Результатом является низкий потенциальный барьер.

Влияние электролитов на устойчивость эмульсий подчиняется правилу Шульце-Гарди. Многозарядные ионы изменяют знак заряда частиц.

Для достижения устойчивости концентрированных эмульсий их следует стабилизировать. Стабилизация связана либо с адсорбционно-сольватным, либо с адгезионным слоем на межфазной границе. Вещества, стабилизирующие эмульсии, называются эмульгаторами.

Для стабилизации эмульсий можно использовать поверхностно-активные вещества. Наилучшей эмульгирующей способностью обладают ПАВ с числом атомов углерода в углеводородной цепи n_C от 10 до 18 звеньев. При n_C менее 8 или более 20 эмульгирующая способность ПАВ заметно ослабевает.

Эмульгирующее действие ПАВ показано на рис. 5.7. Короткоцепочечные ПАВ втягиваются из пограничного слоя в водную фазу (рис. 5.7, а), поскольку гидрофильность «головки» преобладает над гидрофобностью «хвостика». В длинноцепочечных ПАВ преобладает гидрофобное действие длинных «хвостиков», поэтому такие ПАВ втягиваются в масляную фазу (рис. 5.7, б). При полной сбалансированности (рис. 5.7, в) образуются множественные эмульсии, в которых совмещаются типы м/в и в/м. Следовательно для получения стабильных эмульсий определенного типа необходима относительная уравновешенность с некоторым дисбалансом в пользу полярной или неполярной частей. Подобное свойство эмульгаторов характеризуется термином «гидрофильно-липофильный баланс» (ГЛБ).

Для стабилизации эмульсий можно также использовать твердые эмульгаторы, например, высокодисперсные порошки (глины, гипс,

гидрат окиси железа, сажа), которые способны избирательно смачиваться полярной или неполярной жидкостями, образующими эмульсию. Стабилизирующее действие таких эмульгаторов поясняется на рис. 5.8 .

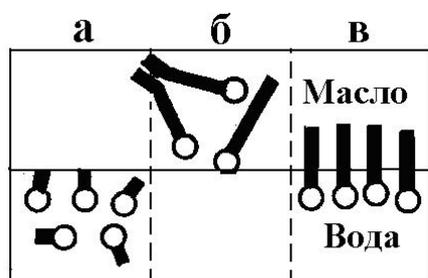


Рис. 5.7. Гидрофильно-липофильный баланс (ГЛБ): ГЛБ сдвинут в сторону гидрофильности (а); липофильности (б); оптимальный вариант (в)

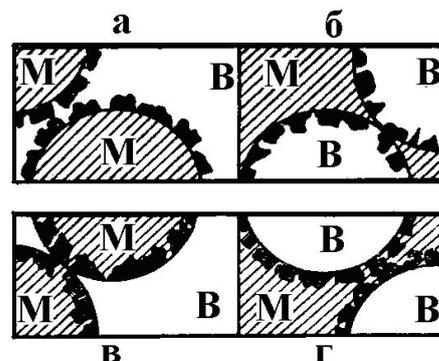


Рис. 5.8. Эмульгирующее действие порошковых эмульгаторов: а, б — гидрофильный эмульгатор; в, г — гидрофобный эмульгатор; системы а, г — устойчивы; системы б, в — неустойчивы

При встряхивании полярной жидкости с неполярной в присутствии высокодисперсного порошка его крупинка прилипают к межфазной поверхности. Большая часть крупинок оказывается в той жидкости, которая их лучше смачивает. Так, на рис. 5.8, а, б, показано, что гидрофильный твердый эмульгатор оказывается преимущественно в водной фазе. В случае «а» капельки масла покрыты порошком, который не позволяет каплям соприкоснуться. В случае «б» капельки воды могут подойти друг к другу вплотную, поскольку они не защищены гидрофильным порошком. Из рис. 5.8, в, г, видно, что гидрофобный эмульгатор погружен в фазу масла. В случае «в» он не защищает капель масла, в то время как в случае «г» порошок покрывает масляные капли «броней», не позволяя им соприкасаться.

Из приведенного примера видно, что при встряхивании с гидрофильным эмульгатором должна образоваться система м/в (рис. 5.8, а), а с гидрофобным — в/м (рис. 5.8, г). Следует отметить, что наличия

на поверхности глобул только одного слоя эмульгатора обычно недостаточно для их стабилизации, определенную роль должен сыграть ДЭС, образующийся на границе частиц твердого эмульгатора и дисперсионной фазы, либо сольватные слои.

Пены

Обычно пены представляют собой грубодисперсные высококонцентрированные системы типа г/ж. Пузырьки газа в таких системах имеют размер порядка миллиметров (и более). Объем дисперсионной фазы (обычно воздух) $V_{\text{г}}$ значительно превышает объем дисперсионной среды $V_{\text{ж}}$. Одной из характеристик пен является кратность β . Она представляет собой отношение объема пены к объему исходного пенообразователя

$$\beta = \frac{V_{\text{г}} + V_{\text{ж}}}{V_{\text{ж}}}. \quad (5.26)$$

Для «влажных» пен, состоящих из сферических пузырьков газа, разделенных толстыми прослойками $\beta < 10$; для «сухих» пен с тонкими прослойками β достигает 1000. В «сухих» пенах, как и в высококонцентрированных эмульсиях, частицы дисперсионной фазы (здесь пузырьки) теряют свою сферическую форму и представляют собой полиэдрические ячейки (рис. 5.9), стенки которых состоят из очень тонких пленок жидкой дисперсионной среды (до 10 нм).

Пены можно получать при диспергировании газа в жидкости в присутствии стабилизаторов (пенообразователей). К типичным пенообразователям принадлежат такие ПАВ, как спирты, жирные кислоты, мыла, мыльные вещества, белки. Устойчивость тонких прослоек пен определяется двойным рядом ориентированных слоев эмульгатора, между которыми заключена дисперсионная среда (рис. 5.10).

Кроме кратности, пены также характеризуют кинетической устойчивостью и дисперсностью. Устойчивость пен определяется временем самопроизвольного разрушения столба пены на половину дли-

ны. Устойчивость пен изменяется в широких пределах в зависимости от природы и концентрации пенообразователя.

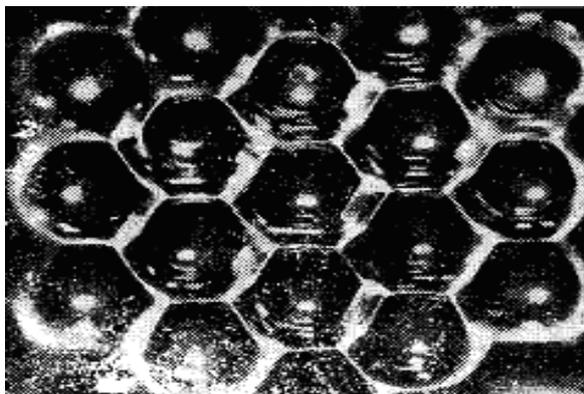


Рис. 5.9. Пенообразная система гексоганальной симметрии

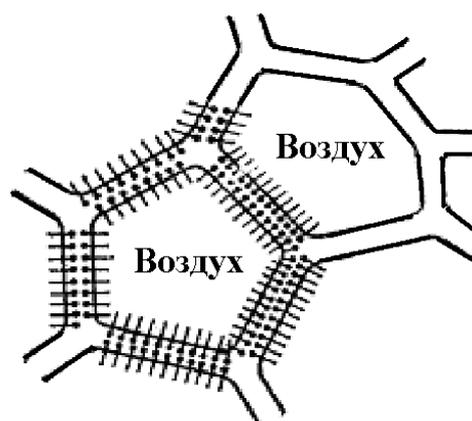


Рис. 5.10. Схема строения пены

Для получения пен применяют как диспергационные методы (встряхивание, интенсивное перемешивание, продавливание газа в жидкость через пористые фильтры), так и конденсационные методы (выделение новой фазы газа при кипении или пересыщении).

Пены широко применяют в пожаротушении, во флотационных процессах.

Задание 10

1. Рассчитайте зависимость энергии парного взаимодействия гидрофобных коллоидов в водном растворе NaCl от расстояния между их поверхностями при следующих условиях: радиус частиц равен 50 нм, электрокинетический потенциал — -18 мВ, константа Гамакера — $3 \cdot 10^{-21}$ Дж, концентрация NaCl — 10^{-3} моль/л, температура — 300 К, характеристическая длина волны — 190 нм.

2. Рассчитайте период коагуляции (для случая быстрой коагуляции — кинетика Смолуховского) для водной дисперсной системы с начальной концентрацией частиц, равной $5 \cdot 10^7$ см⁻³, при температуре 20 °С.

3. Ответьте на вопрос: можно ли получить устойчивую эмульсию м/в в присутствии высокодисперсной сажи?

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Фридрихсберг Д.А. Курс коллоидной химии: Учеб. для вузов. изд. 2-е. Л.: Химия, 1984. 368 с.
2. Фролов Ю.Г. Курс коллоидной химии : поверхность. явления и дисперс. системы : Учеб. для вузов. Изд. 3-е, испр. М.: Альянс, 2004. 463 с.
3. Щукин Е.Д.. Коллоидная химия: Учебник для вузов по спец. «Химия» и направлению «Химия» / Е.Д. Щукин, А.В. Перцов, Е.А. Амелина. Моск. Гос. Ун-т. Изд. 4-е, испр. М.: Высш. шк., 2006. 444 с.
4. Сумм Б.Д. Основы коллоидной химии. М.: Изд-во «Академия», 2006. 240 с.
5. Лопатин В.Н. Биофизические основы оценки состояния водных экосистем (теория, аппаратура, методы исследования) / В.Н. Лопатин, А.Д. Апонасенко, Л.А. Щур. Новосибирск: Изд-во Сибирского отделения РАН, 2000. 360 с.

Автор

Молодкина Людмила Михайловна — профессор, доктор физико-математических наук, профессор кафедры гражданского строительства и прикладной экологии Санкт-Петербургского государственного политехнического университета;

Молодкина Людмила Михайловна

КОЛЛОИДНАЯ ХИМИЯ В СФЕРЕ БЕЗОПАСНОСТИ ВОДНЫХ СИСТЕМ

Учебное пособие

Лицензия ЛР № 020593 от 07.08.97

Налоговая льгота – Общероссийский классификатор продукции
ОК 005-93, т. 2 95 3005 – учебная литература

Подписано в печать _____ 2010. Формат 60x84/16 Печать
цифровая

Усл. печ. п. ____ Уч. –изд. л. ____ Тираж ____ Заказ

Отпечатано с готового оригинал-макета, представленного автором в
цифровом типографском центре Издательства Политехнического
университета:

195251, Санкт-Петербург, Политехническая ул., 29

Тел.: (812) 540-44-14

Тел./факс: (812) 927-57-76