

Федеральное агентство по образованию

Государственное образовательное учреждение высшего и  
профессионального образования

«ТОМСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»

---

С. Н. КАРБАИНОВА

## КОЛЛОИДНАЯ ХИМИЯ

Учебное пособие

Томск 2009

УДК  
Карбаинова С. Н. Коллоидная химия: Учебное пособие. – Томск:  
Изд. ТПУ, 2009. – с.

Печатается по постановлению Редакционно-издательского Совета  
Томского политехнического университета.

Рецензенты:

© Томский политехнический университет, 2009

## ВВЕДЕНИЕ

Данное учебное пособие по дисциплине «Коллоидная химия» предназначено для студентов ТПУ по группе специальностей «Химическая технология». Это студенты дневного и заочного обучения химико-технологического и физико-технического факультетов. И не только. Велик спрос в этой области знаний студентов экологических специальностей многих других факультетов и подразделений ТПУ.

Необходимость пособия объясняется также переходом на многоуровневую структуру образования, введением в ТПУ новых специальностей.

Современные тенденции развития нанотехнологий требуют усиления подготовки студентов бакалавриата и магистратуры химико-технологических, а также экологических специализаций в области данной дисциплины. Следовательно, резко увеличивается потребность в учебно-методической литературе, предназначенной для самостоятельной работы студентов.

Наука о поверхностных явлениях и дисперсных системах принадлежит к числу естественно-научных дисциплин и углубляет фундаментальную подготовку специалиста. Она изучается после основательного знакомства с математикой, физикой, неорганической и органической химией, аналитической и физической химией. Это одна из теоретических основ химической технологии.

Это объясняется тем, что *золи, суспензии, эмульсии, пасты, пены, порошки, аэрозоли* представляют собой дисперсные системы с высоко-развитой поверхностью. Они повсеместно распространены в природе, встречаются в различных технологических процессах. Они широко используются в реакционных аппаратах при проведении гетерогенных процессов, с ними связаны *сложнейшие экологические проблемы*. Но в большинстве учебников по коллоидной химии им уделяется незаслуженно мало внимания.

Далее, различные поверхностные явления: смачивание, адсорбция, использование поверхностно-активных веществ, коагуляция, седиментация и другие лежат в основе многих технологических процессов, таких как флотация, отстаивание, фильтрация, гранулирование, сушка.

Знание закономерностей, присущих дисперсным системам, необходимо как для оптимизации технологических процессов, так и для получения различных материалов с заданными свойствами: полимеров, лекарств, пищевых продуктов, смазочных материалов, цемента, керамики, бумаги, а также *при решении задач охраны окружающей среды* (очистка сточных вод, улавливание промышленных выбросов).

Поэтому целью изучения дисциплины «*Поверхностные явления и дисперсные системы*» является углубление знаний в области специфических свойств дисперсных систем. Это создает хороший фундамент для успешного освоения дисциплин специализации.

Данное пособие охватывает основные разделы курса. Поэтому его целесообразно использовать не только при подготовке к выполнению лабораторных работ и решение задач, но также и для сдачи коллоквиумов по темам, зачетов, экзаменов.

## ГЛАВА 1 СОДЕРЖАНИЕ ДИСЦИПЛИНЫ «КОЛЛОИДНАЯ ХИМИЯ»

*Коллоидную химию* в настоящее время часто называют дисциплиной «*Поверхностные явления и дисперсные системы*».

Термин «коллоидная химия» – от греческого слова «колла» – клей и является хотя и традиционным, но устаревшим, не соответствующим современному содержанию дисциплины.

Ранее это была чисто описательная наука о получении и свойствах особого коллоидного состояния вещества.

Далее, благодаря накоплению огромного практического и теоретического материала и в силу большой важности дисперсных систем в науке и технике, содержание коллоидной химии изменилось.

В настоящее время оба названия применяются параллельно.

Современное определение коллоидной химии принадлежит видному российскому ученому П.А. Ребиндеру:

Коллоидная химия – это наука о поверхностных явлениях и физико-химических свойствах дисперсных систем.

Или просто: коллоидная химия – это поверхностные явления и дисперсные системы.

### 1.1 Понятие о дисперсности, дисперсных системах (ДС) и поверхностных явлениях

*Дисперсность*  $D$  (раздробленность) вещества – это величина, обратная линейному размеру частиц  $\ell$  :

$$D = \frac{1}{\ell} \quad (1.1)$$

где  $\ell$  – длина ребра куба или диаметр частицы.

*Дисперсные системы* – это двух- или, в общем случае, многофазные *гетерогенные* системы, в которых хотя бы одна из фаз представле-

на малыми частицами, размеры которых, однако, превосходят молекулярные.

Дисперсная система состоит из дисперсной фазы и дисперсионной среды.

*Дисперсная фаза* – это та фаза дисперсной системы, которая раздроблена до мельчайших частиц.

*Дисперсионная среда* – это фаза, в которой распределено раздробленное вещество.

Дисперсную фазу могут представлять не только частицы, но и пленки, мембраны, капилляры.

Дисперсные системы имеют высокоразвитую поверхность. Такими являются большинство окружающих нас реальных тел.

Сыпучие и пористые материалы, почва, суспензии, пасты, пены, эмульсии, кожа, ткани, бумага, продукты питания – все это дисперсные системы, которые являются объектами изучения данной науки.

Реальный мир, окружающий нас, состоит из дисперсных систем.

Поэтому науку о поверхностных явлениях и дисперсных системах часто называют *физической химией реальных тел*.

Итак, дисперсные системы – гетерогенные, одна из фаз раздроблена, значит они имеют поверхность раздела, раздробленность фаз приводит к резкому увеличению поверхности.

Явления, происходящие на поверхности, в межфазном поверхностном слое, называются *поверхностными*.

## 1.2 Удельная поверхность и размеры частиц в дисперсных системах

Мерой количественной характеристики – *дисперсности* или *раздробленности* вещества является удельная поверхность  $S_{\text{оа}}$  :

$$S_{\text{оа}} = \frac{S}{V} \quad (1.2)$$

$S$  – общая поверхность между фазами;  $V$  – объем дисперсной фазы.

Удельная поверхность – это суммарная поверхность всех частиц в единице объема или единице массы вещества.

Чем мельче частицы, тем больше удельная поверхность.

Пусть имеем в системе  $N$  частиц кубической формы и одинакового размера, тогда

$$S_{\text{оа}} = \frac{N6\ell^2}{N\ell^3} = \frac{6}{\ell}, \quad (1.3)$$

$\ell$  – длина ребра куба.

Для сферических частиц

$$S_{\text{оа}} = \frac{N \cdot 4\pi r^2}{N \cdot \frac{4}{3}\pi r^3} = \frac{3}{r} = \frac{6}{\ell} \quad (1.4)$$

$r, \ell$  – радиус и диаметр частицы.

Чаще  $S_{\text{оа}}$  рассчитывается на единицу массы дисперсной фазы:

$$m = V \cdot \rho, \text{ тогда } S_{\text{оа}} = \frac{S}{m} = \frac{S}{V \cdot \rho}. \text{ Следовательно, } S_{\text{оа}} = \frac{6}{\ell \cdot \rho}, \quad (1.5)$$

где  $\rho$  – плотность дисперсной фазы.

Таким образом, удельная поверхность обратно пропорциональна линейному размеру частиц и прямо пропорциональна  $D$  – дисперсности:

$$S_{\text{оа}} = K \cdot D, \quad (1.6)$$

$K$  – коэффициент пропорциональности.

Удельная поверхность кубика объемом в  $1 \text{ см}^3$  при его измельчении увеличивается. Если:

$$\begin{aligned} \ell = 1 \text{ м} & \quad S_{\text{оа}} = 6 \text{ м}^2 / \text{м}^3 \\ \ell = 10^{-1} \text{ м} & \quad S_{\text{оа}} = 6 \cdot 10 = 60 \text{ м}^2 / \text{м}^3 \\ \ell = 10^{-5} \text{ м} & \quad S_{\text{оа}} = 6 \cdot 10^5 = 600 \text{ м}^2 / \text{м}^3 \\ \ell = 10^{-6} \text{ м} & \quad S_{\text{оа}} = 6 \cdot 10^6 = 6000 \text{ м}^2 / \text{м}^3 \\ \ell = 10^{-7} \text{ м} & \quad S_{\text{оа}} = 6 \cdot 10^7 = 60000 \text{ м}^2 / \text{м}^3 \end{aligned}$$

Эта поверхность может достигать значительных величин – до тысяч квадратных метров на  $1 \text{ см}^3$ .

Зависимость величины удельной поверхности от линейного размера частиц  $\ell$  графически выражается равносторонней гиперболой (рис.1.1).

Из рисунка 1 видно, что с уменьшением поперечных размеров частиц величина удельной поверхности существенно возрастает.

При  $\ell \leq 10^{-7}$  см гипербола обрывается, т.к. частицы уменьшаются до размеров отдельных молекул.

Гетерогенная система становится гомогенной, в которой отсутствует межфазная поверхность.

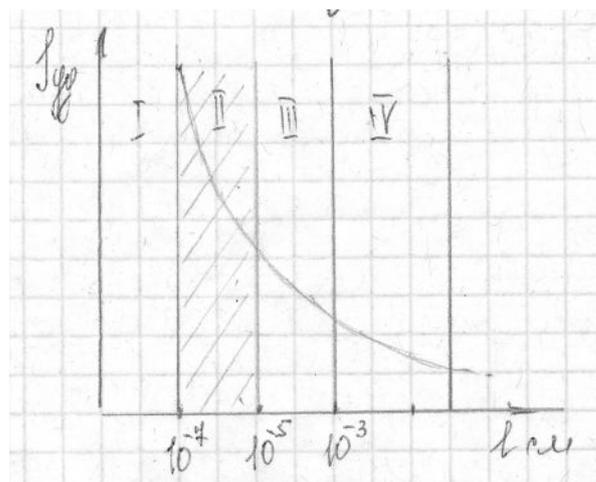


Рис.1.1. Зависимость  $S_{0a}$  от линейного размера частиц  $l$  :

- I – истинные растворы или молекулярнодисперсные;
- II – коллоидные растворы или наносистема;
- III – микрогетерогенные системы;
- IV – грубодисперсные системы

Необходимо подчеркнуть, что самую большую удельную поверхность имеют частицы дисперсной фазы в коллоидных растворах.

Существует большой класс соединений – это *растворы в высокомолекулярных соединениях (ВМС)*, молекулы которых по размерам сопоставимы с размерами частиц в коллоидных системах, или даже превышают их.

Такие растворы обладают многими свойствами, характерными для типичных коллоидных систем, и поэтому ранее часто рассматривались в учебниках коллоидной химии.

В настоящее время учение о полимерах – это крупнейшая самостоятельная дисциплина.

### 1.3 Классификация дисперсных систем

Многообразие свойств дисперсных систем приводит к нескольким видам их классификации.

#### 1. Классификация по дисперстности

а) Грубодисперсные системы,  $l \geq 10^{-3}$  см. Это наиболее распространенные системы. Строительные материалы (песок, щебень, бетон); продукты питания – крупы, сахар, крахмал и т.д.

б) Микрогетерогенные системы,  $10^{-5} \leq \ell \leq 10^{-3}$  см,  $S_{\text{оа}} \approx 1$  м<sup>2</sup>/г. Это – суспензии, эмульсии, пены, порошки, имеющие большое значение в химической, пищевой и других технологиях.

в) Коллоидные растворы или ультрамикрогетерогенные системы,  $10^{-7} \leq \ell \leq 10^{-5}$  см. Это системы с высокоразвитой поверхностью раздела. Золи: твердые золи, лиозоли, аэрозоли,  $S_{\text{оа}} \approx 1000$  м<sup>2</sup>/г.

г) Истинные растворы или молекулярные,  $\ell \leq 10^{-7}$  см. Это гомогенные системы, не имеющие поверхности раздела,  $S_{\text{оа}} = 0$ . Они изучаются в курсе физической химии.

## **2. Классификация по агрегатному состоянию фаз**

Это наиболее общая классификация. Три агрегатных состояния фаз (Т, Ж, Г) позволяют иметь девять типов комбинаций.

Согласно этой классификации дисперсные системы обозначаются дробью: числитель – агрегатное состояние фазы, а знаменатель – дисперсионной среды.

Кроме простых дисперсных систем могут быть сложные, которые содержат две, три и более дисперсных фаз или дисперсионных сред.

Пример, система Т,Ж/Г содержит две дисперсионные фазы и называется *смогом*.

Изменение типа дисперсной системы может происходить в технологическом процессе. Так при выпечки хлеба из муки система Т/Г (это мука) превращается в систему Г/Т (это хлеб).

Таблица 1.1

**Классификация ДС по агрегатному состоянию фаз**

Дисперсная фаза	Дисперсионная среда		
	Т	Ж	Г
Т	Т/Т. <i>Твердые золи</i> или твердые коллоидные растворы. Горные породы, стройматериалы, сплавы, пластмассы, замороженное масло, сталь, чугун, цветные стекла, драгоценные камни	Т/Ж. <i>Лиозоли</i> золи ↔ гели (высокодисперсные); суспензии ↔ пасты (грубодисперсные)	Т/Г. Аэрозоли Дым, пыль, перистые облака, мука, порошки
Ж	Ж/Т. Твердые эмульсии Почва, живые клетки, адсорбенты, сыр, фрукты, овощи, вода в графине, природные минералы с жидкими включениями	Ж/Ж. Эмульсии Сырая нефть, латекс, молоко, масло, маргарин, майонез, кремний	Ж/Г. Аэрозоли Туман, слоистые облака, выхлопные газы
Г	Г/Т. Твердые пены Пористые тела. Адсорбенты, уголь, пемза, пенобетон, пенопласт, хлеб	Г/Ж. Газовые эмульсии, пены Газированная вода, мыльная пена, лечебный кислородный коктейль, пивная пена	Г/Г. Гомогенные системы. Нет поверхности раздела. Дисперсная система отсутствует. Пример – атмосфера Земли

**3. Классификация по характеру межфазного взаимодействия**

По степени взаимодействия ДФ и ДС дисперсные системы делятся на два вида – *лиофильные* и *лиофобные*.

Для *лиофильных систем* характерно сильное межмолекулярное взаимодействие дисперсной фазы и дисперсионной среды.

Это приводит к образованию сольватных оболочек вокруг частиц дисперсной фазы и снижению свободной поверхностной энергии. Поэтому они *термодинамически устойчивы* против агрегирования частиц и характеризуются *самопроизвольным диспергированием*.

К *лиофильным* системам относятся растворы коллоидных ПАВ и растворы ВМС.

В *лиофобных системах* наблюдается слабое взаимодействие дисперсной фазы и дисперсионной среды. В них связи на границе раздела фаз не скомпенсированы и имеется большой избыток свободной поверхностной энергии.

Лиофобные системы *термодинамически неустойчивы* и требуют дополнительной стабилизации. К ним относятся коллоидные растворы, микрогетерогенные системы – именно такой тип систем является наиболее распространенным.

#### **4. Классификация по межчастичному взаимодействию**

По данному признаку ДС подразделяют на два класса:

*I класс* – *свободнодисперсные (бесструктурные)* системы, в которых частицы дисперсной фазы не связаны между собой и могут свободно передвигаться в дисперсионной среде.

*II класс* – *связнодисперсные (структурированные)* системы, в которых частицы дисперсной фазы связаны друг с другом за счет межмолекулярных сил, образуя пространственные сетки (структуры).

В таких системах частицы дисперсной фазы не способны свободно перемещаться, а могут совершать только колебательные движения.

Любая из рассмотренных классификаций не является абсолютной, каждая имеет свои ограничения, но в то же время одна дополняет другую.

#### **1.4 Характерные особенности дисперсных систем**

Специфическими особенностями лиофобных дисперсных систем, конечно же, являются:

1. Гетерогенность; 2. Дисперсность; 3. Термодинамическая неустойчивость; 4. Невоспроизводимость.

Для ДС характерны два признака:

*Гетерогенность* – это основная или *качественная* характеристика дисперсных систем и *дисперсность* – это *количественная* характеристика ДС.

Мерой качественной характеристики – *гетерогенности* может служить величина *удельной поверхностной энергии*  $G_{\text{оа}}^S$ , подобно тому, как мерой дисперсности является величина *удельной поверхности*  $S_{\text{оа}}$ .

Удельной поверхностной энергией является величина *поверхностного натяжения* –  $\sigma$ .

Произведение величины удельной поверхностной энергии на площадь поверхности  $S$  дает общую поверхностную энергию  $G^S$  – это новый вид энергии для дисперсных систем:

$$G^S = G_{\text{оа}}^S \cdot S \text{ или } G^S = \sigma \cdot S \quad (1.7)$$

Дисперсные системы имеют очень большую поверхность раздела и, следовательно, обладают огромным запасом свободной поверхностной энергии.

Следствием большого избытка свободной поверхностной энергии в ДС является их *термодинамическая неустойчивость*. Они стремятся самопроизвольно ее уменьшить.

Снижение  $G^S$  может быть достигнуто двумя путями: за счет уменьшения удельной поверхностной энергии и за счет уменьшения поверхности раздела, то есть снижения дисперсности.

Поэтому значительная часть ДС устойчива, как правило, лишь в присутствии специального вещества – *стабилизатора*.

Поверхностная энергия может превращаться в другие виды энергии: в энергию Гиббса, в теплоту, в механическую энергию, в химическую энергию, в электрическую энергию.

Эти превращения сопровождаются возникновением различных поверхностных явлений, таких как адсорбция, смачивание, адгезия, капиллярность.

## 1.5 Значение коллоидной химии

Коллоидная химия является научной основой многочисленных технологических процессов, которые включают использование дисперсных систем или их образование.

Некоторые примеры:

1. Технологии производства современных композиционных и строительных материалов, силикатов (керамики, стекол).

2. Получение дисперсных, пористых структур-катализаторов, сорбентов.

3. Производство пластмасс, резины, природных и синтетических волокон, клеев.

4. Технологии производства продуктов питания.

5. Извлечение нефти из пласта с последующим деэмульгированием.

6. Технологии флотации руд.

7. Мембранные процессы разделения и водоподготовки.

8. Разработка и применение ПАВ: флотореагентов, смачивателей, стабилизаторов пен и эмульсий, пеногасителей и деэмульгаторов, компонентов смазок и охлаждающих жидкостей, моющих средств.

Без преувеличения можно сказать: коллоидная химия – химия реальных тел.

Примеры материи в коллоидном соединении: краски и бумага, одежда и обувь, продукты питания, почва, атмосфера Земли, строймате-

риалы и т.д. Более того, наше тело – пример материи в коллоидном состоянии, человек – это ходячий коллоид.

### **Контрольные вопросы**

1. Что изучает дисциплина «Поверхностные явления и дисперсные системы»?
2. Чем отличаются высокодисперсные коллоидные растворы от истинных растворов и от растворов ВМС?
3. Количественные характеристики дисперсных систем, формулы для их расчета.
4. Как зависит величина удельной поверхности от линейного размера частиц?
5. На каких признаках основан каждый тип классификации дисперсных систем?
6. Основные специфические особенности лиофобных дисперсных систем, перечислить и объяснить какова причина термодинамической неустойчивости лиофобных дисперсных систем.
7. Значение коллоидной химии.

## **ГЛАВА 2 ПОЛУЧЕНИЕ И ОЧИСТКА КОЛЛОИДНЫХ РАСТВОРОВ**

Коллоидными растворами называются высокодисперсные гетерогенные системы, в которых хотя бы одно вещество находится в коллоидном состоянии.

*Коллоидное состояние* – это высокодисперсное состояние, когда вещество раздроблено до частиц размерами  $10^{-5} - 10^{-7}$  см, не видимых в оптический микроскоп, но представляющих собой агрегаты, состоящие из множества молекул или ионов.

### **2.1 Методы получения лиофобных золей**

Общие условия получения лиофобных золей:

- а) нерастворимость или малая растворимость вещества дисперсной фазы в дисперсионной среде;
- б) и наличие в среде веществ, которые способны стабилизировать частицы дисперсной фазы – *стабилизаторов*.

Леофобные золи занимают промежуточное положение между истинными растворами и грубодисперсными системами.

Следовательно, получить коллоидные растворы можно измельчением крупных частиц до коллоидных размеров – *диспергационные методы* и укрупнением молекул и ионов – *конденсационные методы*.

Все методы получения дисперсных систем можно представить в виде схемы (рис. 2.1).

### Диспергирование

Эти методы получения ДС делятся на механические, ультразвуковые, электрические, химические (пептизация).



Рис.2.1 Методы получения лиофобных дисперсных систем

*Механическое диспергирование* веществ постоянно имеет место в природе. Часто оно происходит в результате обвалов, выветривания горных пород, за счет работы воды, ледников.

Для проведения этого процесса *в промышленности* применяют различные типы *шаровых и коллоидных мельниц*.

Шаровые мельницы представляют собой полый барабан, наполненный шарами, которые при вращении падают и ударяются о материал, разрушая его. Шаровые мельницы обеспечивают получение лишь грубого размола ( $\ell \approx 10^{-2} \text{ м}$ ).

Более тонкий размол ( $\approx 10^{-5} \text{ м}$ ) и за более короткое время достигается при работе коллоидных мельниц за счет большой скорости вращения ротора (до  $15000 \text{ мин}^{-1}$ ).

В коллоидной мельнице размалывают порошок, прошедший предварительный размол в шаровой мельнице.

На размол какао надо 7 суток в шаровой мельнице и 15-20 мин в коллоидной: процесс осуществляется быстро и обеспечивает высокую степень дисперсности вещества.

Эффект адсорбционного понижения прочности материалов был открыт П.А. Ребиндером и называется его именем.

Он состоит в том, что разрушение тел идет по микротрещинам, которые имеются в слабых местах кристаллической решетки.

Развитие микротрещин под действием силы идет легче, при адсорбции различных веществ из среды, например, добавление ПАВ.

Сама по себе среда не разрушает поверхность тел, а лишь помогает разрушению.

*Эффект Ребиндера* широко используется в промышленности. Пример: измельчение руды всегда проводят в водной среде в присутствии ПАВ. Качество обработки деталей на станках в присутствии эмульсии ПАВ резко повышается, снижаются энергозатраты на проведение процесса.

Следует иметь в виду, что *механическое диспергирование* является очень энергоемким процессом.

Достаточно отметить, что энергия, расходуемая в стране на размол цемента, превышает энергию, вырабатываемую Волжской ГЭС.

**Ультразвуковое диспергирование** применяют для дробления жидких и твердых непрочных тел (мел, графит, сера, крахмал, краски и т.д.).

Под влиянием ультразвука в системе возникают локальные сжатия и расширения вещества, которые разрушающим образом действуют на систему.

Этот метод широко используют для получения *эмульсий*.

**Электрическое диспергирование.** Этим методом получают коллоидные растворы металлов (Pt, Au) путем распыления в вольтовой дуге электродов из металла, погруженных в воду.

Металл электродов распыляется при высокой температуре и конденсируется в растворителе с образованием золя.

Вся система при этом охлаждается.

**Химическое диспергирование** называется *пептизацией* и применяется для свежеприготовленного осадка. Она состоит в промывании осадка водой и переводе его в раствор за счет удаления избытка электролита, который вызвал образование осадка. *Старые осадки* не поддаются химическому диспергированию.

*Пептизация* – это нарушение связей между слипшимися частицами. Чем слабее эти связи, тем легче происходит пептизация.

Конденсация

*Конденсационные методы* – это способы получения коллоидных растворов путем объединения (конденсации) молекул и ионов в агрегаты коллоидных размеров. Система из гомогенной превращается в гетерогенную, т.е. возникает дисперсная фаза. Обязательным условием является *пересыщенность* исходной системы.

Эти методы классифицируют по природе сил, вызывающих конденсацию, на физическую и химическую конденсацию.

**Физические методы** связаны с изменением природы среды или условий (температуры) существования раствора таким образом, чтобы вещество из растворимого становилось *нерастворимым*.

1. *Конденсация из паров*. Исходное вещество находится в паре. При понижении температуры пар становится пересыщенным и конденсируется, образуя дисперсную фазу. Так, при резком охлаждении воздуха и конденсации водяных паров образуется туман в природе.

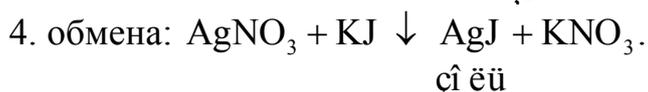
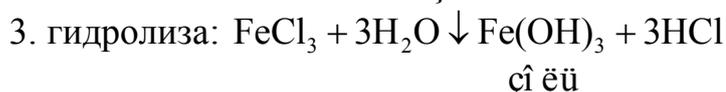
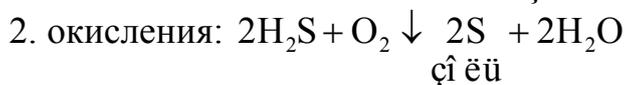
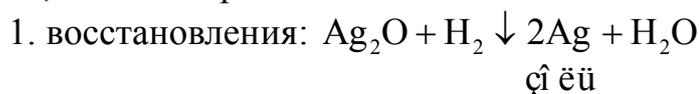
2. Наиболее распространен *метод замены растворителя*. Раствор вещества добавляют в жидкость, в которой это вещество нерастворимо. Получается пересыщенный раствор, идет конденсация молекул в частицы дисперсной фазы.

Если, например, спиртовой раствор серы, фосфора влить в воду, то вследствие понижения растворимости вещества в новом растворителе раствор становится пересыщенным, часть вещества (серы, фосфора) конденсируется, образуя дисперсную фазу.

**Химические методы**. В этих случаях вещество, образующее дисперсную фазу, получается в результате химической реакции.

*Практически наиболее высокодисперсные системы* образуются при смешении концентрированного раствора одного вещества с разбавленным раствором другого. Высокая концентрация одного обеспечивает большое пересыщение и большую скорость возникновения зародышей, а малая концентрация другого ограничивает скорость их роста. Кроме того, избыток одного из веществ выполняет роль стабилизатора.

Типичными реакциями, используемыми для получения дисперсных систем, являются реакции:



Такие процессы широко распространены в природе и различных технологиях.

Например, реакции *восстановления* золота и серебра из их солей лежат в основе получения золей этих металлов.

*Окислительные* процессы постоянно протекают в земной коре.

*Реакции гидролиза* солей металлов приводят к получению коллоидных гидроксидов, которые широко используют для очистки сточных вод, благодаря их высокой адсорбционной способности.

*Обменные реакции* приводят к образованию высокодисперсных систем.

## 2.2 Методы очистки коллоидных растворов

Полученные тем или иным способом коллоидные растворы обычно очищают от низкомолекулярных примесей (молекул и ионов). Удаление этих примесей осуществляется методами диализа, электродиализа, ультрафильтрации.

### *Диализ*

Диализ был разработан еще Грэмом в 1861 г. Коллоидный раствор, подлежащий очистке, наливают в сосуд, который отделен **полупроницаемой мембраной** от другого сосуда с чистой дисперсионной средой. В качестве полупроницаемой (т.е. проницаемой для молекул и ионов, но непроницаемой для частиц дисперсной фазы) мембраны применяют пергамент, целлофан, коллодий, керамические фильтры и другие тонкопористые материалы. В результате диффузии низкомолекулярные примеси переходят во внешний раствор.

В настоящее время существует много усовершенствованных конструкций диализаторов, обеспечивающих более быстрый процесс очистки. Интенсификация диализа достигается:

- увеличением поверхности мембран;

- уменьшением слоя очищаемой жидкости;
- частотой или непрерывной сменой внешней жидкости;
- повышением температуры (ускорение диффузии).

### **Электродиализ**

Электродиализ обусловлен миграцией ионов через мембрану под действием приложенной разности потенциалов порядка 40 В/см. Предложено много конструкций электродиализаторов. Схема относительно простого электродиализатора, применявшегося Паули, приведена на рис. 2.2.

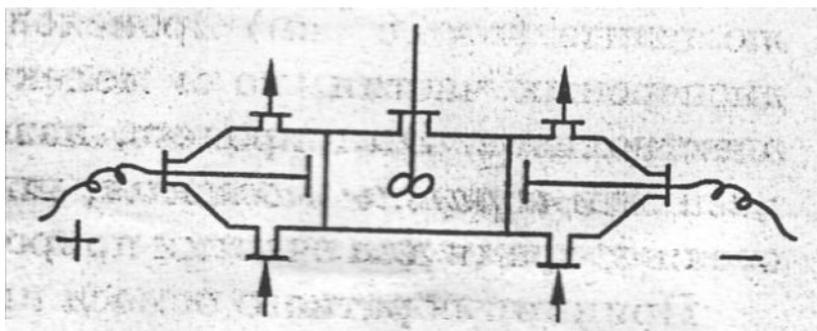


Рис.2.2 Схема электродиализатора

Диализатор состоит из трех стеклянных камер, разделенных полупроницаемыми перегородками. В боковых камерах установлены электроды,

на которые от внешнего источника постоянного тока подается разность потенциалов. В боковых камерах находится дистиллированная вода, которая непрерывно сменяется. Очищаемый золь, находящийся в средней камере, перемешивается мешалкой.

### **Ультрафильтрация**

*Ультрафильтрацией* называется диализ, проводимый под давлением во внутренней камере. По существу, ультрафильтрация является не методом очистки золь, а лишь методом их концентрирования.

Интересным примером сочетания диализатора и ультрафильтрации является аппарат «искусственная почка», предназначенный для временной замены функции почек при острой почечной недостаточности. Аппарат оперативным путем подключается к системе кровообращения больного. Кровь под давлением, создаваемым пульсирующим насосом («искусственное сердце») протекает в узком зазоре между двумя мембранами, омываемыми снаружи физиологическим раствором. Благодаря большой рабочей площади мембран (~ 15000 см<sup>2</sup>) из крови сравнительно быстро (3-4 часа) удаляются «шлаки» – продукты обмена и распада тканей (мочевина, креатин, ионы калия и т.д.).

Применяя для ультрафильтров мембраны с определенной пористостью, можно в известной мере разделить по размерам коллоидные частицы и одновременно приближенно определить их размеры. Этим способом были определены размеры частиц ряда вирусов и бактериофагов.

### **Контрольные вопросы**

1. Какие дисперсные системы называются коллоидными растворами?
2. Общие условия получения стабильных лиофобных систем.
3. Общая характеристика основных способов получения дисперсных систем.
4. Метод диспергирования, его разновидности.
5. В чем состоят недостатки методов диспергирования?
6. Эффект Ребиндера.
7. Метод конденсации, его виды и условия осуществления.
8. Физическая и химическая конденсация.
9. Какие методы очистки дисперсных систем Вы знаете?
10. В чем состоят особенности процессов диализа, электродиализа, ультрафильтрации?

## **ГЛАВА 3 ПОВЕРХНОСТНЫЕ ЯВЛЕНИЯ**

Поверхностная энергия может превращаться в другие виды энергии и эти превращения сопровождаются возникновением различных *поверхностных явлений*, таких как *адсорбция, смачивание, адгезия, капиллярность*.

Учение о *поверхностных явлениях* рассматривает строение и свойства границы раздела вне зависимости от степени дисперсности, так как поверхностные явления есть везде, где есть поверхность.

### **3.1 Термодинамика поверхностных явлений**

#### **3.1.1 Классификация поверхностных явлений**

Рассмотрим классификацию поверхностных явлений в соответствии с объединенным уравнением I и II начал термодинамики. Запишем его для поверхностного слоя:

$$dG = -s dT + V dP + \sigma dS + \sum \mu_i dn_i + \varphi dq, \quad (3.1)$$

где  $G$  – энергия Гиббса;  $s$  – энтропия;  $T$  – температура;  $V$  – объем;  $P$  – давление;  $\sigma$  – поверхностное натяжение;  $S$  – площадь поверхно-

сти;  $\mu_i$  – химический потенциал компонента  $i$ ;  $n_i$  – число молей компонента  $i$ ;  $\varphi$  – электрический потенциал;  $q$  – количество электричества.

В уравнении (3.1) приращение свободной энергии Гиббса представлено как алгебраическая сумма приращений различных видов энергии: *тепловой, механической, поверхностной, химической и электрической*. Выделим из всей суммы поверхностную энергию  $\sigma dS$ , которая представлена в уравнении как произведение поверхностного натяжения  $\sigma$  (интенсивный фактор) на величину поверхности  $S$  (экстенсивный фактор). Роль удельной поверхностной энергии играет величина  $\sigma$ . Как видно из уравнения (3.1), поверхностная энергия способна переходить в другие виды энергии, и это приводит к возникновению различных поверхностных явлений. Так, например, превращение поверхностной энергии в энергию Гиббса ( $dG$ ) сопровождается изменением *реакционной поверхности* с изменением дисперсности, что количественно описывается уравнением Кельвина (Томсона). В результате превращения в теплоту ( $-sdT$ ) происходит *смачивание* и *адгезия*, что количественно оценивается уравнением Дюпре. Превращение в механическую энергию ( $VdP$ ) связывается с *капиллярными явлениями*. Основой теории капиллярных явлений служит уравнение Лапласа. Поверхностное явление, называемое *адсорбцией*, сопровождается превращением поверхностной энергии в химическую ( $\sum \mu_i dn_i$ ) и оценивается уравнением Гиббса. И, наконец, превращение в электрическую энергию ( $\varphi dq$ ), приводит к *электрическим явлениям* (уравнение Липпмана).

### 3.1.2 Поверхностное натяжение

*Термодинамическое* определение поверхностного натяжения вытекает из уравнения (3.1) при постоянных  $T, P, n, q$  имеем:

$$\sigma = \left( \frac{\partial G}{\partial S} \right)_{T, P, n, q} \quad (3.2)$$

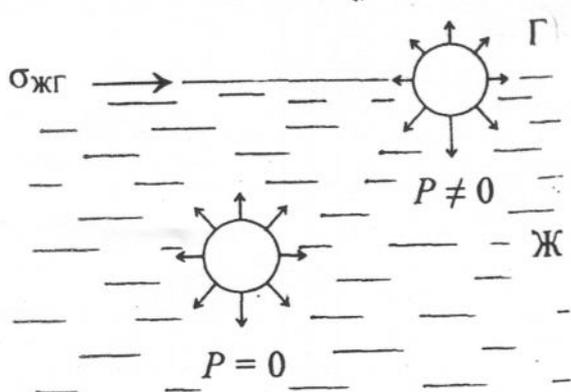
**1. Поверхностное натяжение** – есть частная производная от энергии Гиббса по величине поверхности раздела фаз при постоянных значениях температуры, давления, числа молей компонентов и заряда.

Поверхностному натяжению можно дать и другие характеристики – *силовую и энергетическую*.

Рассмотрим систему, состоящую из жидкости и газа.

На молекулу *внутри жидкости* действуют силы притяжения со стороны соседних таких же молекул.

Поэтому в глубине жидкости межмолекулярные силы скомпенсированы, их равнодействующая  $P$  равна нулю.



На поверхности молекула испытывает притяжение практически только со стороны жидкости. Поэтому равнодействующая межмолекулярных сил  $P$  не равна нулю и направлены вглубь жидкости.

Рис.3.1 Схема образования поверхностного натяжения

В результате поверхностные молекулы *вытягиваются в жидкость*, а на поверхности возникает сила, действующая по касательной к границе раздела фаз.

Эта сила удерживает поверхностный слой молекул в состоянии, который напоминает упругую пленку, стремящуюся сократить свою поверхность.

**2. Поверхностное натяжение  $\sigma$**  – это сила, направленная тангенциально (параллельно) к поверхности и отнесенная к единице длины контура, ограничивающего данную поверхность.

Натяжение поверхности проявляет себя в *стремлении капли принять форму шара* как имеющую минимальную поверхность при фиксировании объема.

Поверхностное натяжение имеет размерность силы и в системе СИ измеряется в н/м.

В то же время молекулы на поверхности, у которых межмолекулярные силы не скомпенсированы, не полностью реализуют свою способность к взаимодействию, следовательно они обладают избытком энергии.

При образовании новой поверхности надо совершить *работу* по созданию этой избыточной энергии.

Для единицы площади она равна удельной свободной поверхностной энергии  $G_{\text{оа}}^S$  и измеряется в системе СИ в Дж/м<sup>2</sup>.

Таким образом, величины  $G_{\text{оа}}^S$  и  $\sigma$  имеют совпадающие размерности:  $\frac{\ddot{A}x}{\dot{t}^2} = \frac{\dot{t} \cdot \dot{t}}{\dot{t}^2} = \frac{\dot{t}}{\dot{t}}$  и совпадающие численные значения. Они разнозначны. Граничные свойства фаз принято характеризовать с помощью

поверхностного натяжения –  $\sigma$ , которые чаще выражают в единицах энергии.

**Поверхностное натяжение** – это удельная свободная поверхностная энергия:  $\sigma = \frac{G^S}{S}$  или (3.3)

**3. Поверхностное натяжение** равно термодинамически обратной, изотермической работе, которую надо совершить, чтобы увеличить площадь межфазной поверхности на единицу.

### Единицы измерения поверхностного натяжения

Энергетическому и силовому определению поверхностного натяжения соответствует энергетическая и силовая единица измерения  $\sigma$ . Энергетической единицей является Дж/м<sup>2</sup>, силовой – Н м<sup>-1</sup>. Энергетическое и силовое выражения  $\sigma$  эквивалентны, и численная величина совпадает в обеих размерностях. Так, для воды при 298 К

$$\sigma_{\text{H}_2\text{O}} = 71,96 \times 10^{-3} \text{ Дж/м}^2 = 71,96 \times 10^{-3} \text{ Н/м}.$$

Одна размерность легко выводится из другой:

$$\text{В СИ размерность } \text{Дж м}^{-2} = \text{Н м}^{-1};$$

$$\text{в системе СГС размерность } \text{эрг см}^{-2} = \text{дин см}^{-1}.$$

Между единицами измерения существует соотношение  $1 \text{ Дж м}^{-2} = 1000 \text{ эрг см}^{-2} = 1 \text{ Н м}^{-1} = 1000 \text{ дин см}^{-1}$ .

Так как поверхностное натяжение связано с работой, расходуемой на разрыв межмолекулярных связей, то оно ими и обусловлено.

Чем сильнее взаимодействие молекул в данном теле, тем больше его поверхностное натяжение на границе с газовой фазой (воздухом).

Наименьшим значением  $\sigma$  обладают сжиженные газы, затем идут жидкости, причем, чем выше полярность жидкости, тем выше ее поверхностное натяжение.

Еще больше  $\sigma$  у твердых тел.

Таблица 3.1

### Поверхностное натяжение индивидуальных веществ на границе с воздухом

Вещество	$\sigma$ , мДж/м <sup>2</sup>	Вещество	$\sigma$ , мДж/м <sup>2</sup>
Азот (-193 °С)	8,27	Ртуть (25 °С)	473,5
Гексан (20 °С)	18,41	Свинец (350 °С)	442,0
Бензол (25 °С)	28,2	CaF <sub>2</sub> (20 °С)	2500
Этанол (20 °С)	21,6	PbF <sub>2</sub> (20 °С)	900

Вода (20 ° C)	72,75	Платина (2000 ° C)	1819,0
Вода (25 ° C)	71,9	Алмаз (20 ° C)	11400

### 3.1.3 Зависимость поверхностного натяжения от температуры

Поверхностное натяжение индивидуальных веществ на границе с газом понижается с повышением температуры:  $\frac{d\sigma}{dT} < 0$ , причем температурный коэффициент  $\frac{d\sigma}{dT}$  имеет практически постоянное отрицательное значение, вплоть до температур, близких к критической.

При критической температуре исчезает различие между граничащими фазами,  $\sigma$  становится равным нулю.

Для большинства неполярных жидкостей температурная зависимость  $\sigma$  линейная и может быть представлена соотношением:

$$\sigma_T = \sigma_0 - a \cdot \Delta T, \quad (3.4)$$

где  $\sigma_T$  и  $\sigma_0$  – поверхностное натяжение соответственно при температуре  $T$  и при стандартной температуре;

$\Delta T$  – разность между данной и стандартной температурами;

$a$  – постоянная, равная температурному коэффициенту  $\sigma$ , взятому с обратным знаком.

## 3.2 Адсорбционные явления

### 3.2.1 Общая характеристика адсорбции

К наиболее распространенным и важным поверхностным явлениям относится *адсорбция*, которая в общем случае представляет собой процесс самопроизвольного перераспределения компонентов между поверхностным слоем и объемной фазой.

Часто используют следующее определение:

**Адсорбция – это сгущение (концентрирование) вещества на поверхности раздела фаз.**

Обратный процесс называется *десорбцией*.

Явление адсорбции надо отличать от явления абсорбции – это объемное поглощение.

Адсорбция наблюдается в системах, состоящих не менее, чем из двух фаз.

Обычно более плотную фазу называют *адсорбентом* (Т,Ж), а то вещество, которое перераспределяется – *адсорбатом* (Ж,Г).

Измеряют адсорбцию в киломолях или килограммах на единицу площади адсорбента или на единицу его массы.

Для описания адсорбции используют две величины:

***A*** – ***абсолютная адсорбция*** или **поверхностная концентрация** – это количество вещества в поверхностном слое, приходящееся на единицу поверхности или массы адсорбента.

***G*** – ***избыточная*** или ***гиббсовская адсорбция*** – это избыток вещества в поверхностном слое на единицу поверхности по сравнению с его концентрацией в объеме фазы.

Для *A* и *G* можно записать:

$$A = \frac{C_s \cdot V_s}{S} = C_s \cdot h_s, \quad (3.5)$$

$C_s$  – средняя концентрация вещества в поверхностном слое;

$V_s$  – объем поверхностного слоя;  $S$  – площадь поверхности;  $h_s$  – толщина поверхностного слоя.

$$\tilde{A} = \frac{(C_s - C_v) \cdot V_s}{S} = \frac{C_s \cdot V_s}{S} - \frac{C_v \cdot V_s}{S}, \quad (3.6)$$

где  $C_v$  – концентрация в объеме.

$$\tilde{A} = C_v \cdot h_s \quad (3.7)$$

Если  $C_v \ll C_s$ , то  $\tilde{A} \approx A$ .

При резко выраженной способности вещества к адсорбции и его малой объемной концентрации эти величины оказываются примерно равными, т.е. гиббсовская адсорбция близка к поверхностной концентрации.

Уравнения (3.5)-(3.7) отражают физический смысл адсорбции, различия между величинами  $A$  и  $\tilde{A}$ , но эти уравнения не могут быть использованы для практических расчетов, т.к. неизвестны параметры поверхностного слоя  $V_s$ ,  $h_s$ .

*На практике* величину избыточной адсорбции  $\tilde{A}$  определяют экспериментально, зная изменения концентрации в объеме раствора, по формуле

$$\tilde{A} = \frac{(C_0 - C_p) \cdot V}{S(m)}, \quad (3.8)$$

где  $C_0$  и  $C_p$  – концентрации вещества в объеме раствора до и после адсорбции;  $V$  – объем раствора;  $S(m)$  – площадь поверхности (или масса) адсорбента.

В основе адсорбции лежит стремление системы к уменьшению общей поверхностной энергии  $G^S$  за счет снижения величины  $\sigma$ .

Если переход вещества из объема фазы на поверхность сопровождается снижением величины  $\sigma$ , то вещество будет *самопроизвольно* переходить из объема на границу раздела. В этом случае гиббсовская адсорбция будет *положительна*.

Если же переход вещества с поверхности в глубь фазы сопровождается снижением поверхностной энергии, то гиббсовская адсорбция – *отрицательна*. В этом случае вещество самопроизвольно переходит с поверхности в объем фазы.

Экспериментально изучение адсорбции обычно проводят при постоянной температуре, получают *изотерму* адсорбции:  $A = f(C)$ . Анализируя изотермы адсорбции при постоянстве других параметров ( $C = const$ ,  $A = const$ ), получают иные зависимости.

Так, точки пересечения изотерм прямой, параллельной оси ординат, соответствуют *изопикне*, а оси абсцисс – *изостере*.

$A = f(C)$  ( $T = const$ ) – *изотерма*

$A = f(T)$  ( $C = const$ ) – *изопикна*

$C = f(T)$  ( $A = const$ ) – *изостера*.

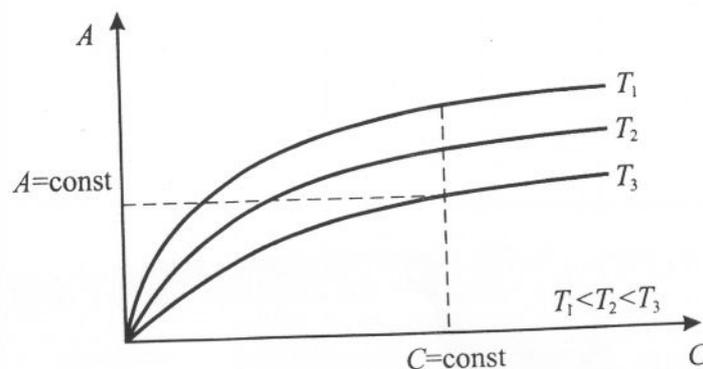


Рис.3.2 Изотермы адсорбции при различных температурах

### 3.2.2 Адсорбционное уравнение Гиббса

Перераспределение компонентов в результате адсорбции связано с изменением их химических потенциалов.

Поэтому процесс адсорбции можно рассматривать как результат *превращения поверхностной энергии в химическую*.

Это дает возможность получить количественное соотношение между важнейшими характеристиками гетерогенной системы: поверхност-

ным натяжением, изменением химических потенциалов компонентов и величиной гиббсовской адсорбции.

Фундаментальное или общее уравнение Гиббса показывает самопроизвольное снижение удельной поверхностной энергии по мере изменения химического потенциала:

$$-d\sigma = \sum \tilde{A}_i \cdot d\mu_i \quad (3.9)$$

Уравнение (3.9) записано для многокомпонентных систем, однако практическое использование его не всегда удобно.

Получим выражение для адсорбции одного конкретного вещества.

Для этого запишем уравнение (3.9) для системы из двух компонентов – растворителя 1 и растворенного вещества 2:

$$d\sigma = -\tilde{A}_1 d\mu_1 - \tilde{A}_2 d\mu_2. \quad (3.10)$$

В разбавленном растворе  $\mu_1$  меняется слабо при изменении концентрации растворенного вещества  $\mu_1 \approx const$ , а  $d\mu_1 \approx 0$ .

Для разбавленного раствора имеем:  $d\sigma = -\tilde{A}_2 d\mu_2$ , (3.11)

зная, что  $\mu_2 = \mu_2^0 + RT \ln C_2$ ,  $d\mu_2 = RT \cdot \frac{dC_2}{C_2}$  получим

$$\tilde{A} = -\frac{C}{RT} \cdot \frac{d\sigma}{dC}. \quad (3.12)$$

Уравнение Гиббса (3.12) является одним из основных уравнений адсорбции. Оно характеризует избыточную адсорбцию в зависимости от  $C$ ,  $T$  и изменения поверхностного натяжения  $\sigma$ .

Пользуясь 1) уравнением Гиббса (3.12) и 2) зная изотерму поверхностного натяжения, доступную экспериментальному определению, можно получить изотерму адсорбции данного вещества.

Из уравнения Гиббса (3.12) следует, что для нахождения величин адсорбции  $\tilde{A}$  при разных концентрациях нужно знать величину производной  $d\sigma/dC$ . Для этого полученную изотерму поверхностного натяжения *графически дифференцируют*, то есть находят значение производной для ряда точек на кривой.

На рис.(3.3) показана касательная, проведенная к изотерме поверхностного натяжения в произвольной точке  $a$ , и прямая параллельная оси абсцисс.

Из рис.(3.3) видно  $-\frac{d\sigma}{dC} = tg\alpha$ ;  $tg\alpha = \frac{Z}{C}$ , следовательно  $-\frac{d\sigma}{dC} = \frac{Z}{C}$ .

Подставив значение  $-\frac{d\sigma}{dC}$  в уравнение Гиббса, получим:

$$\tilde{A} = -\frac{C}{RT} \cdot \frac{d\sigma}{dC} = \frac{Z}{RT}. \quad (3.13)$$

Таким образом можно рассчитать величины  $\tilde{A}$  и построить зависимость  $\tilde{A} = f(C)$ .

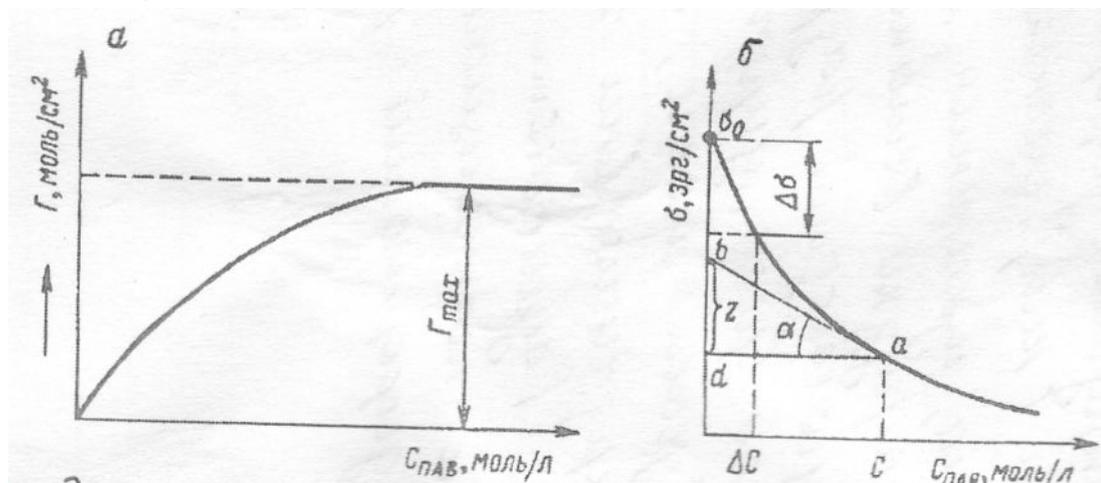


Рис.3.3 Изотермы: а – адсорбции Гиббса; б – поверхностного натяжения

### 3.2.3 Поверхностная активность. Классификация веществ по поверхностной активности

Из адсорбционного уравнения Гиббса (3.12) видно, что влияние природы вещества на адсорбцию заключено в величине и знаке производной  $\frac{d\sigma}{dC}$ . Если она положительна, то адсорбция отрицательна, а если  $\frac{d\sigma}{dC}$  отрицательна, то адсорбция положительна. Предельное значение этой производной при  $C \rightarrow 0$ , взятой со знаком минус, называют *поверхностной активностью*  $g$ :

$$g = \left( -\frac{d\sigma}{dC} \right)_{C \rightarrow 0}. \quad (3.14)$$

Поверхностная активность является важнейшей адсорбционной характеристикой веществ, определяющей многие их свойства и области применения. Уравнение (3.14) показывает, что чем сильнее уменьшается поверхностное натяжение с ростом концентрации, тем больше поверхностная активность. Величина и знак поверхностной активности зависят как от природы самого вещества, так и от природы растворителя и адсорбента. Все вещества по способности адсорбироваться на границе раздела фаз делятся на три группы.

**Группа 1. Поверхностно-активные вещества (ПАВ).** Для таких веществ  $g > 0$ ,  $d\sigma/dC < 0$ ,  $\tilde{A} > 0$ . Поверхностно-активные вещества способны накапливаться в поверхностном слое и снижать при этом поверхностное натяжение. Такие свойства являются следствием их особого строения. Характерная особенность ПАВ – дифильность молекулы, то есть она состоит из двух частей – *неполярной* (углеводородного радикала) и *полярной*, представленной функциональными группами -COOH, -NH<sub>2</sub>, -OH, -NO<sub>2</sub>, -SH, -CNS. Это – органические кислоты, амины, спирты, белки, мыла и т.д.

Схематично изображение молекулы ПАВ представлено на рис. 3.4.



Рис.3.4 Схематичное изображение молекулы ПАВ

Части молекулы ПАВ оказываются родственными обоим контактирующим фазам. На границе водный раствор-воздух полярная группа ПАВ втягивается в воду, а неполярный радикал выталкивается в неполярную фазу (воздух). В результате молекулы ПАВ концентрируются (адсорбируются) на поверхности. Этот процесс протекает самопроизвольно и сопровождается снижением  $\sigma$ , так как поверхностное натяжение самого поверхностно-активного вещества  $\sigma_{\text{ПАВ}}$  меньше, чем поверхностное натяжение чистого растворителя  $\sigma_0$  ( $\sigma_{\text{ПАВ}} < \sigma_0$ ). Замена молекул растворителя в поверхностном слое на молекулы ПАВ является энергетически выгодной.

**Группа 2. Поверхностно-инактивные вещества (ПИВ) или ОПАВ** – отрицательные поверхностно-активные вещества. Для них  $g < 0$ ;  $d\sigma/dC > 0$ ;  $\tilde{A} < 0$ . Для ПИВ характерно стремление уйти с поверхности в объем раствора, а для этого они должны иметь поверхностное натяжение больше, чем у чистого растворителя ( $\sigma > \sigma_0$ ) и обладать хорошей растворимостью.

Хорошая растворимость обеспечивает переход молекул в глубь раствора, а большое значение поверхностного натяжения способствует замене молекул ПИВ в поверхностном слое на молекулы растворителя.

Отрицательная адсорбция для вещества эквивалентна положительной адсорбции для растворителя. Таким условиям отвечают неорганические основания, кислоты, соли в водных растворах. Они не имеют гидрофобной части и характеризуются сильным взаимодействием с молекулами растворителя.

**Группа 3. Поверхностно-индифферентные вещества (ПИДВ) или ИНАВ – инактивные вещества.** Для этой группы веществ  $g = 0$ ;  $d\sigma/dC = 0$ ;  $\tilde{A} = 0$ . Они равномерно распределяются между объемом фазы и поверхностным слоем. Примером таких веществ являются глицерин, все сахара. У них создается баланс полярной и неполярной частей, и поверхностное натяжение оказывается близким к поверхностному натяжению растворителя.

Представим на рис. 3.5 и 3.6 зависимости поверхностного натяжения и адсорбции от концентрации для трех групп веществ.

Для ПАВ при малых концентрациях наблюдается резкое снижение  $\sigma$ , так как практически все молекулы уходят в поверхностный слой. По мере заполнения поверхности их дальнейшая адсорбция затрудняется и начало горизонтального участка отвечает образованию мономолекулярного слоя, когда дальнейшая адсорбция уже невозможна.

Отрицательная гиббсовская адсорбция ( $\tilde{A} < 0$ ) для ПИВ означает, что концентрация вещества в объеме больше, чем на поверхности. Поверхностное натяжение для таких веществ возрастает с ростом концентрации в связи с тем, что часть молекул ПИВ в результате диффузии попадает в поверхностный слой и, обладая поверхностным натяжением, большим, чем у чистого растворителя, обеспечивает некоторое повышение поверхностного натяжения.

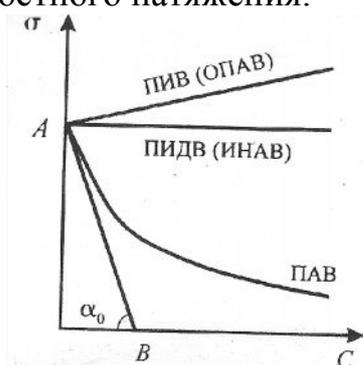


Рис.3.5 Изотермы поверхностного Натяжения для трех групп веществ (ПАВ, ПИВ, ПИДВ)

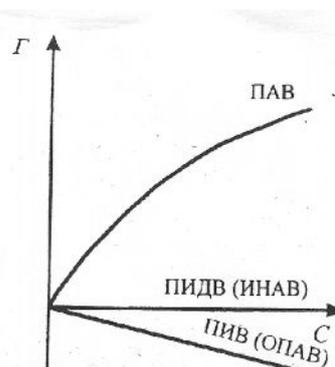


Рис. 3.6 Изотермы адсорбции для трех групп веществ (ПАВ, ПИВ, ПИДВ)

Графически поверхностная активность, согласно уравнению (3.14), определяется как наклон касательной АВ, проведенной к кривой

$\sigma = f(C)$  в точке пересечения ее с осью координат. Для точки А  $g = \operatorname{tg} \alpha_0$  (рис.3.5).

### 3.2.4 Адсорбция ПАВ. Правило Дюкло-Траубе

При экспериментальном изучении адсорбции на границе жидкость-газ Дюкло и Траубе установили следующую закономерность:

*поверхностная активность в гомологическом ряду жирных кислот, аминов, спиртов возрастает в 3,2 раза при переходе к каждому следующему гомологу:*

$$\frac{g_{n+1}}{g_n} = \operatorname{const} \approx 3,2. \quad (3.15)$$

Существует иная формулировка правила Дюкло-Траубе:

*Возрастание длины цепи молекулы ПАВ в арифметической прогрессии приводит к увеличению ее поверхностной активности в геометрической прогрессии.*

Можно дать следующее качественное обоснование правилу Дюкло-Траубе. При удлинении углеводородной цепи в молекуле ПАВ возрастает ее гидрофобная часть, то есть снижается полярность молекулы. Это приводит к увеличению стремления молекул в полярных растворителях переходить из объема раствора на поверхность раздела фаз, то есть поверхностная активность таких молекул возрастает. Правило Дюкло-Траубе выполняется при следующих условиях:

1. При комнатной температуре, так как увеличение температуры приводит к возрастанию скорости обратного процесса – десорбции. При этом уменьшается количество адсорбирующегося вещества и сглаживается различие в поверхностной активности гомологов. Коэффициент Траубе при этом приближается к 1.

2. При малых концентрациях ПАВ. При больших концентрациях достигается значение предельной адсорбции  $\tilde{A}_\infty$ , одинаковое для всех членов гомологического ряда. На рис. 3.7 показано, что различие в величинах адсорбции на изотермах адсорбции двух гомологов наблюдается лишь до  $\tilde{N} = \tilde{N}_1$ , то есть при малых концентрациях.

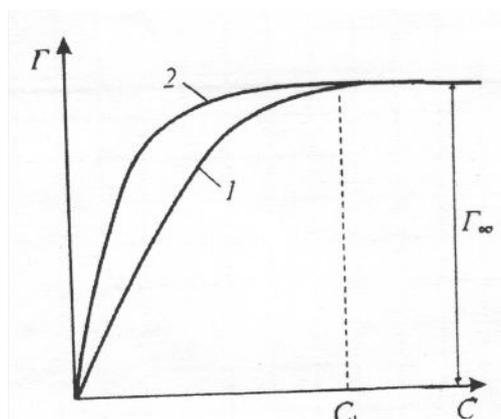


Рис.3.7 Изотермы адсорбции для двух соседних членов гомологического ряда:  
кривая 1- (n); 2 – (n + 1)

3. Только для полярных растворителей, в случае неполярных растворителей, правило становится обратным:

*с увеличением углеводородной цепи поверхностная активность падает в 3,2 раза при переходе к каждому последующему гомологу.*

Это легко объяснить изменением растворимости молекул в полярных и неполярных средах. В неполярных растворителях рост углеводородной цепи приводит к увеличению растворимости молекул, так как растет ее неполярная часть. А это означает, что возрастает тенденция к переходу молекул с поверхности в глубь раствора.

4. Правило соблюдается только для ПАВ с небольшой длиной углеводородного радикала R. ПАВ с очень длинными радикалами способны изменять не только поверхностные, но и объемные свойства жидкости.

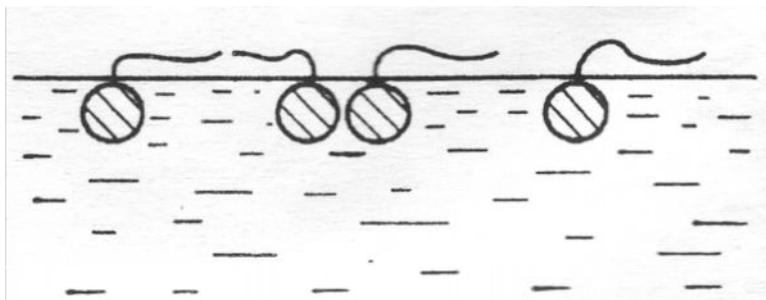
Растворы ПАВ, обладающие оптимальным соотношением между радикалами и полярными группами, могут образовывать мицеллярные растворы – лиофильные системы.

### 3.2.5 Структура адсорбционных слоев

В зависимости от концентрации и характера взаимодействия адсорбированных молекул ПАВ, возможно различное строение адсорбционных слоев.

**Газообразные слои.** Эти слои образуются при малых концентрациях ПАВ молекулами с не очень длинными радикалами, которые не могут между собой взаимодействовать (в радикале число атомов углерода  $n_c \leq 12$ ). На границе вода-воздух полярная группа дифильной молекулы ПАВ втягивается в воду, а неполярный углеводородный радикал

выталкивается в неполярную фазу – воздух. Эти радикалы свободно передвигаются по поверхности, не взаимодействуя друг с другом (рис.3.8).



Такое состояние адсорбционного слоя подобно двумерному газу. Молекулы передвигаются по поверхности в двух измерениях.

Рис.3.8 Газообразный адсорбционный слой ПАВ

Двухмерный газ, подобно обычному трехмерному газу, оказывает двухмерное давление, так как под действием молекулярно-кинетического движения молекулы ударяются о стенки сосуда, ограничивающие поверхность. Двухмерное давление определяется силой, приходящейся на единицу длины периметра, ограничивающего эту поверхность. Измеряется оно в единицах измерения поверхностного натяжения  $\sigma$ . Как и для трехмерного газа, существует уравнение состояния двухмерного газа. Это уравнение будет выведено позднее.

**Конденсированные слои.** С ростом концентрации ПАВ число молекул в поверхностном слое увеличивается, и они приобретают вертикальную ориентацию. Возникает плотно упакованный (насыщенный) мономолекулярный слой. Такой слой количественно характеризуется величиной предельной адсорбции  $\tilde{A}_\infty$  (рис. 3.8).

*Предельная адсорбция  $\tilde{A}_\infty$  представляет собой число молей вещества, адсорбирующегося на единице поверхности, при условии образования плотно упакованного мономолекулярного (насыщенного) слоя.*

Величина  $\tilde{A}_\infty$  (емкость монослоя) остается постоянной для данного гомологического ряда. При таком расположении молекул площадь, занятая молекулой в поверхностном слое, не меняется с изменением длины углеводородной цепи молекулы.

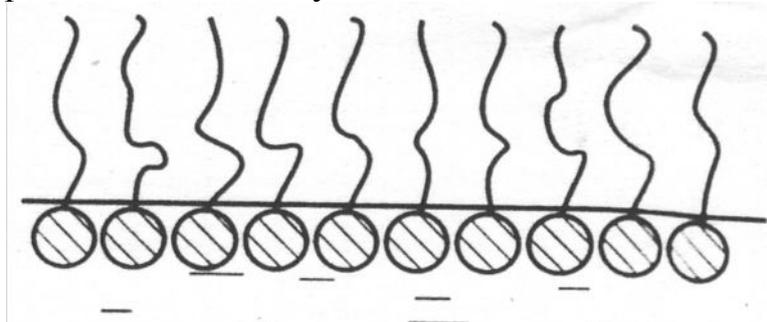


Рис.3.9 Насыщенный адсорбционный слой ПАВ

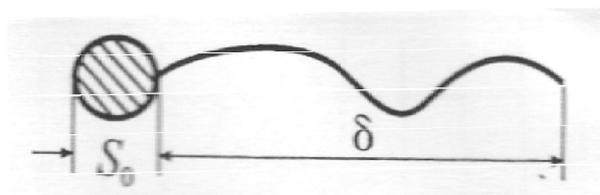
При переходе к другому гомологическому ряду величина  $\tilde{A}_\infty$  несколько меняется.

При меньших концентрациях, но при наличии достаточно больших сил взаимодействия между молекулами, возможно образование на поверхности не сплошных конденсированных слоев, а островков плотно упакованного монослоя. Молекулы в некоторых случаях могут быть ориентированы и под углом к поверхности (рис. 3.10). Конденсированные адсорбционные слои дают вещества с достаточно длинной углеводородной цепью.

Существование насыщенных адсорбционных слоев позволяет определять размеры молекул ПАВ.

Рис.3.10 Ненасыщенный адсорбционный слой ПАВ

Нужно отметить, что размеры молекул впервые в истории химии были определены коллоидно-химическим методом, а потом подтверждены другими методами. Поскольку в насыщенном адсорбционном слое молекулы плотно упакованы и имеют вертикальную ориентацию, параметры такого адсорбционного слоя можно отождествить с размерами молекулы ПАВ, то есть считать площадь, занимаемую каждой молекулой, равной площади самой молекулы  $S_0$ , а толщину адсорбционного слоя – длине молекулы  $\delta$  (рис. 3.11).



Площадь молекулы  $S_0$  (посадочную площадку молекулы) рассчитывают, зная величину  $\tilde{A}_\infty$ , по формуле:

Рис.3.11 Размеры молекулы ПАВ

$$S_0 = \frac{1}{\tilde{A}_\infty N_A}, \quad (3.16)$$

где  $N_A$  – число Авогадро.

Формулу для расчета  $S_0$  получаем, разделив единицу поверхности на число молекул, находящихся на ней ( $\tilde{A}_\infty N_A$ ).

Длину молекулы (толщину адсорбционного слоя) можно найти следующим образом. Масса 1 ед. поверхности для поверхностного слоя  $m = \delta\rho$ , в то же время – масса 1 ед. поверхности поверхностного слоя  $m = M\tilde{A}_\infty$ . Приравнявая эти соотношения, находим длину молекулы  $\delta$ :

$$\delta = \frac{\tilde{A}_\infty M}{\rho}, \quad (3.17)$$

где  $M$  – молекулярная масса поверхностно-активного вещества;

$\rho$  – плотность поверхностно-активного вещества.

Сопоставляя вычисленное значение толщины слоя с длиной молекулы, известной из ее строения, можно сделать заключение об ориентации молекул поверхностно-активного вещества в адсорбционном слое.

### ***3.2.6 Практическое значение поверхностно-активных веществ***

Современные поверхностно-активные вещества (ПАВ) чрезвычайно многообразны по составу и строению. Особое значение имеют длинноцепочечные ПАВ с числом атомов углерода в цепи  $n_c = 10 - 20$ . Это так называемые *полноценные* ПАВ. Для них характерен оптимальный баланс гидрофильных и гидрофобных свойств. Именно эти вещества находят широкое применение в самых различных отраслях народного хозяйства.

Поверхностно-активные вещества при адсорбции на поверхности могут радикально изменять ее свойства и тем самым менять течение процессов, происходящих на границе раздела фаз. Уменьшение поверхностного натяжения на межфазных границах способствует понижению прочности материалов при дроблении и резании, создает возможность тонкого регулирования условий смачивания поверхностей. Модифицирование поверхности, то есть нанесение на нее прочно закрепленного адсорбционного слоя, применяется для изменения свойств наполнителей резин, синтетических полимеров. Это способствует, в свою очередь, увеличению пластичности композиционных материалов, увеличению адгезии между различного рода материалами. Придание гидрофобности поверхности путем введения ПАВ используется для предотвращения слеживания удобрений, защиты металлов от коррозии. При обработке растений ядохимикатами для лучшего прилипания необходима гидрофиллизация листьев поверхностно-активными веществами. Кроме того, ПАВ широко применяются как моющие средства (детергенты). Синтетические моющие средства (СМС) получили широкое распространение для бытовых и технических нужд.

Использование ПАВ определяется прежде всего их биоразлагаемостью, то есть временем снижения концентрации ПАВ в определенное число раз. Если ПАВ плохо разлагаются или, как говорят, «жесткие» к разложению, то они накапливаются на поверхности водоемов, нарушают кислородный обмен и изменяют условия обитания различных живых организмов.

Производство ПАВ является в настоящее время быстро развивающейся отраслью химической промышленности. К основным потребителям ПАВ относятся горнодобывающая и перерабатывающая промышленности (добыча нефти, флотационное обогащение руд), металлообрабатывающая промышленность и транспорт (смазки, смазочно-охлаждающие жидкости – СОЖ), промышленность полимерных материалов (пластификаторы, активаторы, наполнители), строительная, пищевая, парфюмерная, фармацевтическая, полиграфическая и другие отрасли промышленности.

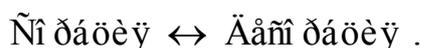
### 3.2.7 Классификация адсорбционных процессов

В зависимости от природы адсорбционных сил, адсорбция может быть *физической* и *химической*.

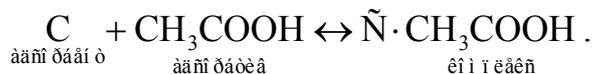
*Физическая адсорбция* обусловлена силами межмолекулярного взаимодействия.

#### Особенности физической адсорбции:

1. *Обратимость*. Имеет место динамическое равновесие:



Десорбция обусловлена тепловым движением. Например, при адсорбции уксусной кислоты на угле на поверхности возникает адсорбционный комплекс:



При десорбции комплекс разрушается и адсорбтив выделяется в химически неизменном виде.

2. *Малая специфичность*. На полярных адсорбентах адсорбируются полярные вещества, на неполярных – неполярные.

3. *Незначительная теплота адсорбции* (теплота, которая выделяется при адсорбции). Она составляет всего 8-40 кДж/моль, т.е. соизмерима с теплотой конденсации.

4. *С повышением температуры адсорбция уменьшается*:  $\frac{d\tilde{A}_i}{dT} < 0$ ,

так как увеличивается скорость десорбции.

*Химическая адсорбция (хемосорбция)* возникает в результате химической реакции между адсорбтивом и адсорбентом с образованием *нового поверхностного соединения*. Процесс происходит только на поверхности адсорбента.

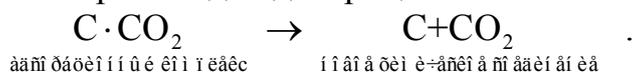
**Особенности химической адсорбции:**

1. *Необратимость*. При десорбции с поверхности уходит поверхностное соединение. Десорбция обусловлена какими-то внешними воздействиями.

Например, адсорбция кислорода на угле:



При нагревании происходит десорбция:



2. *Специфичность*. Адсорбция происходит, только если возможна химическая реакция.

3. *Высокая теплота адсорбции*, которая может достигать 800-1000 кДж/моль, т.е. сопоставима с тепловыми эффектами химических реакций.



Рис.3.12 Классификация в зависимости от агрегатного состояния адсорбента и адсорбата

4. *Повышение температуры приводит к увеличению хемосорбции*, так как увеличивается скорость химического взаимодействия.

В дальнейшем мы будем рассматривать только физическую адсорбцию и поэтому будем ее называть просто адсорбцией.

**3.3 Количественные закономерности адсорбции**

Количественные закономерности адсорбции делятся на две группы: закономерности, описывающие адсорбцию на *однородных поверхностях*, и закономерности для *пористых адсорбентов*. Это объясняется различием в энергетическом состоянии однородной и пористой поверх-

ностей, и, соответственно, различием в количественном описании протекающих на них процессов адсорбции.

*Фундаментальное уравнение Гиббса является общим термодинамическим уравнением, связывающим изменение поверхностной энергии с изменением химических потенциалов компонентов системы. При выводе количественных закономерностей адсорбции можно не связывать этот процесс с изменением поверхностной энергии, тем более что измерение поверхностного натяжения для твердых веществ представляет определенные трудности.* Процесс адсорбции можно рассматривать как перераспределение вещества между поверхностным слоем и объемом любой фазы, предполагая, что адсорбция идет в поверхностном слое и поверхность адсорбента энергетически однородна. Адсорбцию в общем случае удобно характеризовать величиной *абсолютной адсорбции*  $A$  – количеством вещества в поверхностном слое на единицу поверхности или массы адсорбента. В случае адсорбции ПАВ, все уравнения, содержащие величину  $A$ , будут справедливы, так как для них гиббсовская и абсолютная адсорбции одинаковы ( $\Gamma = A$ ).

Уравнения, количественно описывающие процесс адсорбции, обычно называют именами их авторов.

### **Уравнение адсорбции Генри**

При выводе этого уравнения поверхностный слой будем рассматривать как отдельную фазу. Перераспределение вещества между поверхностным слоем и объемом фазы будет происходить до тех пор, пока химические потенциалы в поверхностном слое и объеме фазы не выровняются, то есть когда будет выполняться соотношение

$$\mu = \mu_s, \quad (3.18)$$

где  $\mu_s$  – химический потенциал вещества в поверхностном слое;

$\mu$  – химический потенциал для объемной фазы.

Если  $\mu > \mu_s$ , то адсорбция положительна (вещество переходит на поверхность). Если  $\mu < \mu_s$ , то адсорбция отрицательна (вещество уходит с поверхности).

Учитывая, что

$$\mu = \mu_0 + RT \ln a; \quad (3.19)$$

$$\mu_s = \mu_s^0 + RT \ln a_s, \quad (3.20)$$

где  $a$  – активность адсорбата в объемной фазе;

$a_s$  – активность адсорбата на поверхности, подставляя (3.19) и (3.20) в (3.18), получаем:

$$\mu_0 + RT \ln a = \mu_s^0 + RT \ln a_s. \quad (3.21)$$

После преобразований имеем

$$\frac{a_S}{a} = e^{\frac{\mu^0 - \mu_S^0}{RT}} = \text{const} = K_{\bar{A}}. \quad (3.22)$$

Константа  $K_{\bar{A}}$  называется *константой распределения Генри*. Она не зависит от концентрации, а зависит только от температуры:  $K_{\bar{A}} = f(T)$ .

Если в области малых концентраций активность можно считать равной концентрации ( $a = C, a_S = C_S$ ), то поверхностная концентрация  $C_S \rightarrow A$ .

Из уравнения (3.22) будем иметь

$$\frac{A}{C} = K_{\bar{A}} \text{ или } A = K_{\bar{A}} C. \quad (3.23)$$

Учитывая то, что  $P = CRT$ ;  $C = P/RT$ , можно получить выражение адсорбции через давление

$$A = \frac{K_{\bar{A}}}{RT} P \text{ или } A = K'_{\bar{A}} P. \quad (3.24)$$

Уравнения (3.23) и (3.24) выражают закон Генри для адсорбции: *величина адсорбции при малых давлениях газа (концентрациях раствора) пропорциональна давлению (концентрации)*.

Уравнение Генри очень простое, но иногда оно является вполне достаточным для практических расчетов. На твердых поверхностях об-

ласть действия этого закона мала из-за неоднородности поверхности. Но даже на однородной поверхности обнаруживается отклонение от линейной зависимости при увеличении концентрации (давления). Это объясняется уменьшением доли свободной поверхности, приводящим к замедлению роста адсорбции (рис.3.13).

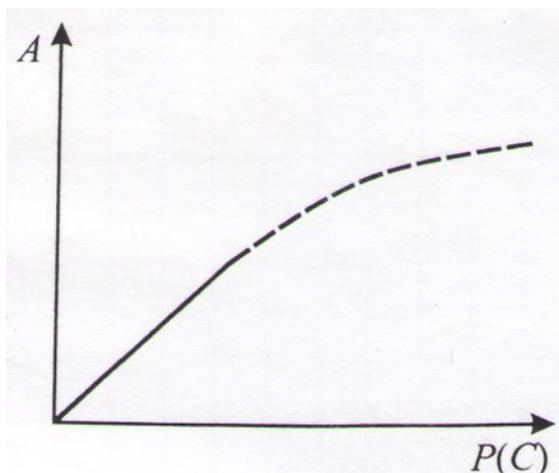


Рис.3.13 Изотерма адсорбции при малых и средних давлениях (концентрациях)

Отклонение от закона Генри учитывает эмпирическое уравнение адсорбции, установленное Фрейдлихом и Бедкером на основе изучения *адсорбции газов на твердых адсорбентах*. Позднее это уравнение было теоретически обосновано Зельдовичем и оказалось также применимым для *адсорбции из растворов*.

## Уравнение адсорбции Фрейндлиха

Уравнение эмпирическое и имеет следующий вид:  
для адсорбции газов

$$A = \frac{x}{m} = KP^{1/n}; \quad (3.25)$$

для адсорбции из растворов

$$A = \frac{x}{m} = K'C^{1/n}, \quad (3.26)$$

где  $x$  – количество адсорбированного вещества;  
 $m$  – масса адсорбента;  
 $P, C$  – равновесные давление или концентрация;  
 $K, K', 1/n$  – константы, причем  $n > 1$ , то есть  $1/n < 1$ .

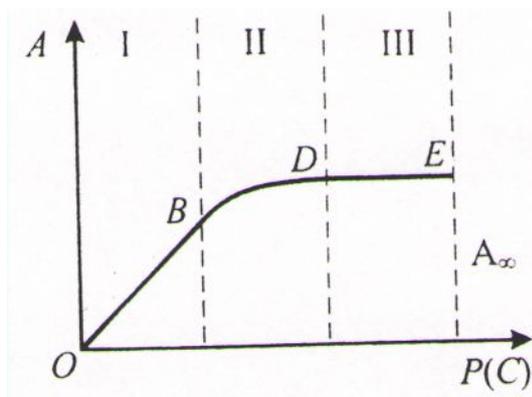


Рис.3.14. Полная изотерма  
мономолекулярной адсорбции

Для газов  $1/n = 0,2-0,9$ , для растворов  $1/n = 0,2-0,5$ . Величина  $n$  характеризует степень отклонения изотермы от линейности.

Рассмотрим, какие участки изотермы адсорбции описывает уравнение Фрейндлиха. В общем случае изотерма мономолекулярной адсорбции имеет три участка, из них два линейных (I и III) (рис.3.14).

На участке  $OB$  адсорбция прямо пропорциональна концентрации, для него постоянная  $1/n$  должна быть равна единице. На участке  $DE$  наблюдается независимость адсорбции от концентрации. Чтобы уравнение (3.25) описывало этот участок, необходимо, чтобы  $1/n = 0$ . Но в уравнении Фрейндлиха  $1/n$  – дробная величина. Следовательно, это уравнение справедливо только для переходной части изотермы на участке  $BD$ , то есть для области средних концентраций, где  $0 < 1/n < 1$ . Таким образом, уравнение Фрейндлиха, описывает только переходную часть изотермы, и не определяет предельную адсорбцию  $A_{\infty}$ . Начальный участок  $OB$  подчиняется уравнению Генри. Учитывая то, что уравнение получено *опытным путем*, а экспериментальная работа в области малых и больших концентраций затруднительна, становится понятным, почему Фрейндлих получил зависимость только для средней части изотермы, то есть для области средних концентраций.

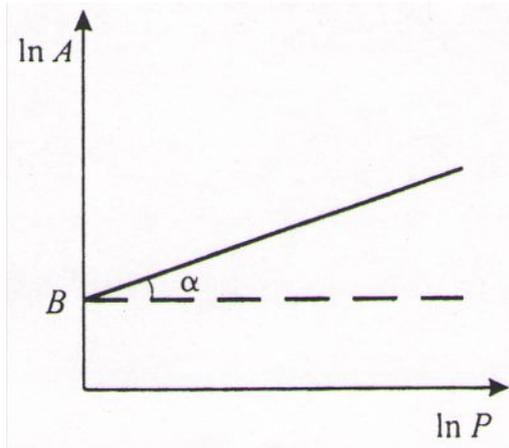


Рис.3.15. Изотерма адсорбции в координатах линейной формы уравнения Фрейндлиха

Для нахождения констант уравнения Фрейндлиха его логарифмируют и представляют в виде линейной зависимости (рис. 3.15).

Логарифмируя уравнение 3.25, имеем

$$\ln A = \ln K + \frac{1}{n} \ln P. \quad (3.27)$$

Уравнение Фрейндлиха широко используется на практике, но только для ориентировочных расчетов.

### Уравнение адсорбции Ленгмюра

Уравнение было получено на основе теории мономолекулярной адсорбции, которая была создана Ленгмюром при изучении адсорбции газов на твердых телах. Она оказалась применимой и для адсорбции на других границах раздела.

*Основные положения теории:*

1. Адсорбция протекает на активных центрах за счет сил физической природы. Поверхность энергетически однородна, и число активных центров постоянно для данного адсорбента.
2. Каждый активный центр удерживает только одну молекулу, которая жестко закреплена и не перемещается по поверхности, то есть адсорбция локализована.
3. Взаимодействием молекул в адсорбционных слоях можно пренебречь.

Существует несколько вариантов вывода уравнения Ленгмюра. Рассмотрим кинетический вывод. В основе вывода лежит представление о степени заполнения поверхности адсорбента  $\theta$ , которая представляет собой отношение адсорбции  $A$  к величине предельной адсорбции  $A_\infty$  ( $A_\infty$  – это емкость адсорбционного монослоя или число адсорбционных центров на единицу поверхности адсорбента):

$$\theta = \frac{A}{A_\infty}. \quad (3.28)$$

Степень заполнения находится в пределах от 0 до 1. Если  $A = 0$ , то  $\theta = 0$ ; если  $A = A_\infty$ , то  $\theta = 1$ , то есть  $0 \leq \theta \leq 1$ .

Согласно основным представлениям гетерогенной кинетики, для скорости адсорбции  $v_{\text{адс}}$ , то есть скорости оседания молекул на поверхность, имеем

$$v_{\text{адс}} = K_{\text{адс}}(1 - \theta)C, \quad (3.29)$$

где  $K_{\text{адс}}$  – константа скорости адсорбции;

$C$  – концентрация в объеме фазы;

$(1 - \theta)$  – доля свободной поверхности адсорбента.

Скорость десорбции  $v_{\text{дес}}$ , то есть скорость ухода молекул с поверхности, не зависит от концентрации в объеме, а зависит только от степени заполнения поверхности  $\theta$ :

$$v_{\text{дес}} = K_{\text{дес}}\theta, \quad (3.30)$$

где  $K_{\text{дес}}$  – константа скорости десорбции;

$\theta$  – доля занятой поверхности адсорбента.

Со временем скорость адсорбции убывает, а скорость десорбции возрастает, так как  $\theta$  растет, а  $1 - \theta$  уменьшается. В какой-то момент времени наступает динамическое равновесие, при котором количество адсорбирующихся молекул будет равно количеству молекул, покидающих поверхность, то есть будет выполняться равенство

$$v_{\text{адс}} = v_{\text{дес}}. \quad (3.31)$$

Подставив выражение для  $v_{\text{адс}}$  и  $v_{\text{дес}}$  в (3.31), будем иметь:

## Заключение

Особенностью дисперсных систем является наличие большой межфазной поверхности. Молекулы, находящиеся на поверхности раздела фаз, вследствие некомпенсированности действующих на них сил, обладают повышенной энергией. Мерой поверхностной энергии является поверхностное натяжение ( $\sigma$ ), равное термодинамически обратимой изотермической работе, которую необходимо затратить для увеличения площади межфазной поверхности на единицу. Чем сильнее различаются

межмолекулярные взаимодействия в граничащих фазах, тем больше поверхностное натяжение.

Любые процессы протекают самопроизвольно, если они сопровождаются уменьшением свободной энергии. Уменьшение свободной поверхностной энергии возможно либо за счет уменьшения величины межфазной поверхности, либо за счет уменьшения поверхностного натяжения. Стремление частиц принять сферическую форму, процессы коагуляции и коалесценции характерны для индивидуальных веществ, поверхностное натяжение которых постоянно. В тех случаях, когда постоянно площадь межфазной поверхности, самопроизвольно происходят процессы адсорбции – накопления в поверхностном слое частиц, понижающих поверхностное натяжение. Различные виды адсорбции будут рассмотрены в следующих главах.

### **Контрольные вопросы**

1. Какова причина возникновения избыточной поверхностной энергии?
2. Поверхностная энергия и поверхностное натяжение.
3. Классификация поверхностных явлений.
4. Какие поверхностные явления связаны с уменьшением межфазной поверхности?
5. Какие поверхностные явления связаны со снижением поверхностного натяжения?
6. От чего зависит величина  $\sigma$ ? В каких единицах она измеряется?
7. Поверхностная активность. Поверхностно-активные вещества.
8. Что называется адсорбцией? Чем она обусловлена?
9. В чем состоят различия между физической и химической адсорбцией?
10. Адсорбционное уравнение Гиббса, его формы.
11. Правило Дюкло-Траубе и условия его выполнения.
12. Почему величина предельной адсорбции для всех членов данного гомологического ряда одинакова?
13. Каков физический смысл предельной адсорбции?
14. Как определить экспериментально константы уравнения Ленгмюра?
15. Как рассчитываются величины адсорбции и предельной адсорбции?
16. Определение размеров молекул ПАВ.

## **ГЛАВА 4 УСТОЙЧИВОСТЬ И КОАГУЛЯЦИЯ**

## 4.1 Устойчивость дисперсных систем

В отличие от молекулярных систем, не имеющих поверхности раздела, большинство дисперсных систем являются термодинамически неустойчивыми.

Обладая развитой поверхностью раздела, имеют большой избыток свободной поверхностной энергии. Поэтому они стремятся *самопроизвольно уменьшить поверхностную энергию* путем снижения дисперсности или поверхности раздела при слипании частиц.

*Проблема устойчивости дисперсных систем* – одна из важнейших в науке о дисперсных системах.

Часто задача технологов – обеспечение предельно высокой устойчивости дисперсных систем (при получении аэрозольных препаратов, связующих материалов).

В других случаях требуется ликвидация устойчивости дисперсных систем (получение осадков, разрушение кислотных туманов, очистка сточных вод). Устойчивость является проблемой «жизни и смерти» дисперсной системы и она должна быть управляемой.

### *Два вида устойчивости дисперсных систем*

Под устойчивостью любой системы, в том числе коллоидной, подразумевают *способность* сохранять неизменным свое состояние во времени и прежде всего однородность во всем объеме.

а) *Грубодисперсные* системы неустойчивы; причина осаждения их частиц под действием *силы тяжести*.

б) В *высокодисперсных* системах броуновское движение частиц достаточно интенсивно для того, чтобы препятствовать осаждению, однако их устойчивость может нарушиться под влиянием изменений, происходящих со временем.

*Неустойчивость* коллоидных систем (высокодисперсных!) проявляется, главным образом, в слипании частиц и образовании агрегатов.

Н.П. Песков предложил различать два понятия устойчивости: кинетическую и агрегативную устойчивость.

1. ***Кинетическая устойчивость*** характеризуется способностью дисперсных частиц удерживаться во взвешенном состоянии, не оседая.

Поэтому очевидно, что *решающим фактором* в кинетической устойчивости системы является степень дисперсности дисперсной фазы: чем она выше (чем меньше размеры), чем больше энергия их броуновского движения, тем выше кинетическая устойчивость (у грубодисперс-

ных суспензий – эмульсий она очень мала, у золей – сравнительно велика).

2. **Агрегативная устойчивость** характеризуется способностью частиц дисперсной фазы *оказывать сопротивление* их слипанию и тем самым удерживать определенную степень дисперсности в целом.

3. Представление Н.П. Пескова о двух видах устойчивости легко объясняет *противоречивое влияние* на устойчивость золей броуновского движения и температуры. Если повышение температуры и энергии броуновского движения должно препятствовать оседанию частиц, т.е. способствовать *повышению кинетической устойчивости*, то в начавшемся процессе агрегации в золях *повышение кинетической энергии частиц* способствует *более энергичным столкновениям, преодолению сил отталкивания* и, следовательно, *слипанию частиц*, т.е. ведет к понижению агрегативной устойчивости.

## 4.2 Понятие коагуляции

Коагуляция в узком смысле:

Процесс слипания частиц с последующим расслоением системы на две фазы называется **коагуляцией**.

Во всяком процессе коагуляции различают две стадии:

а) **скрытая коагуляция** – невооруженным глазом нельзя наблюдать коагуляцию внешних признаков происходящих изменений в золей, а можно лишь констатировать начавшийся процесс укрупнения частиц при помощи ультрамикроскопа.

б) **явная коагуляция** – о коагуляции можно судить уже невооруженным глазом: *по помутнению; по выпадению осадка; по изменению цвета* (пример: золь золота – по переходу красной окраски в фиолетовую).

Для лиофобных золей характерно то что, скрытая стадия коагуляции очень коротка и быстро переходит в явную стадию. В растворах высомолекулярных соединений – наоборот.

Коагуляция *в широком смысле* включает в себя все процессы, идущие в результате потери системой агрегативной устойчивости.

Она может закончиться как **разрушением** системы, так и образованием в ней структур – **структурообразованием**.

Оба эти процесса: разрушение и структурообразование протекают в две стадии:

**Первая стадия** – сближение частиц дисперсной фазы и фиксация их на некотором расстоянии.

Такие агрегаты называются **флокулами**, а сам процесс – **флокуляцией**. Аналогичный процесс в структурообразовании называется **коагуляционным структурообразованием**.

*Вторая стадия* – более глубокий процесс, который ведет к разрушению прослоек дисперсионной среды и образованию непосредственного контакта между частицами дисперсной фазы. В системах образуются жесткие агрегаты из твердых частиц.

В структурообразовании из подвижных коагуляционных структур (гелей) при удалении прослоек дисперсионной среды образуются жесткие **конденсационные** структуры или **конденсационно-кристаллизационные** структуры, это связно-дисперсные системы.

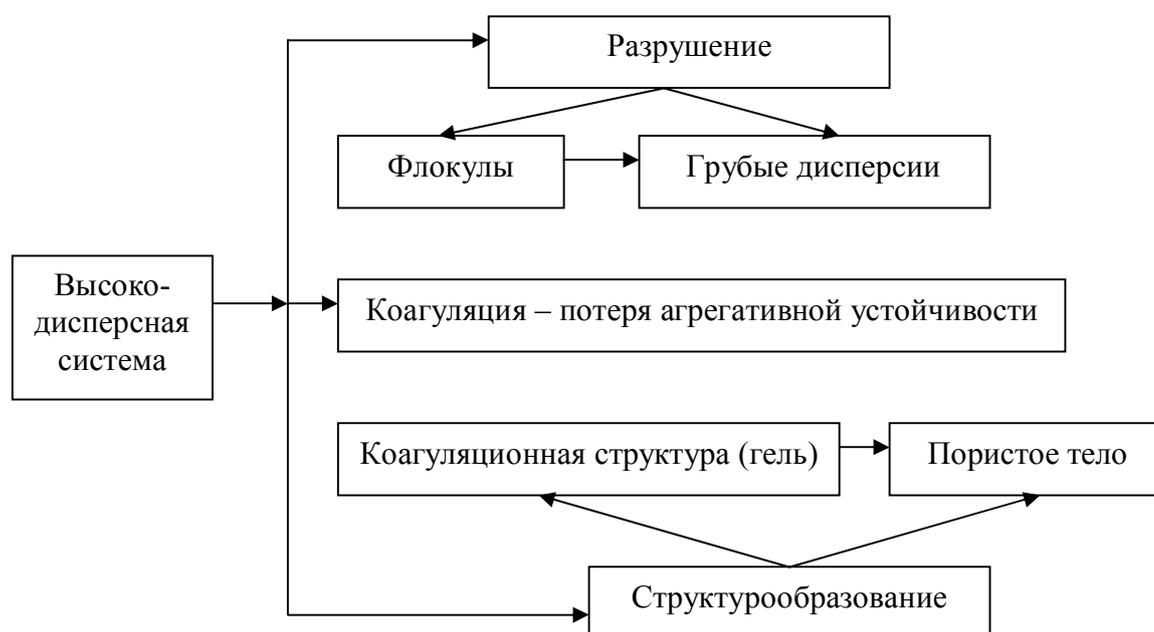


Рис.4.1 Схема потери дисперсной системой агрегативной устойчивости

### 4.3 Факторы стабилизации дисперсных систем

Большинство дисперсных систем – *агрегативно неустойчивы*, но могут сохранять устойчивость долго. В таких системах действуют факторы, которые способствуют их стабилизации.

В общем случае между двумя поверхностями, по Б.В. Дерягину, действует **расклинивающее давление**, которое является суммарным параметром, учитывающим силы притяжения (*отрицательное расклинивающее давление*) и силы отталкивания (*положительное расклинивающее давление*).

Возникновение положительной составляющей расклинивающего давления обеспечивает стабилизацию системы.

Различают следующие **факторы стабилизации** дисперсных систем:

1. *Электростатический фактор* связан с адсорбцией ионов на поверхности частиц и образованием ДЭС в присутствии электролита-стабилизатора. Это приводит при сближении частиц к взаимному отталкиванию.

Образование ДЭС приводит не только к появлению зарядов на поверхности частиц, но и снижению поверхностного натяжения на границе раздела фаз, что способствует стабилизации системы.

Проявляется этот фактор в *лиофобных системах*, где наблюдается явная связь между величиной  $\xi$ -потенциала и коагуляцией.

Прибавление электролита вызывает понижение  $\xi$ -потенциала и это приводит к коагуляции коллоидной системы.

2. *Адсорбционно-сольватный фактор* появляется в результате взаимодействия частиц со средой. На поверхности частиц возникают сольватные слои, которые при их сближении препятствуют коагуляции. Проявляется этот фактор в основном в *лиофильных системах*. Здесь дисперсные системы тем более устойчивы, чем сильнее развиты сольватные оболочки.

3. *Энтропийный фактор* связан со стремлением частиц к равномерному распределению по объему. В большом объеме частицы дисперсной фазы стремятся равномерно распределиться по объему и удаляются друг от друга. При этом снижается вероятность их столкновения и агрегации. Это является одной из причин агрегативной устойчивости пыли, тумана.

С уменьшением объема возрастает вероятность столкновения частиц и действие фактора снижается.

4. *Структурно-механический фактор*, заключающийся в образовании механически прочных адсорбционных слоев, мешает слипанию частиц при их сближении.

Эти слои образуются при адсорбции длинноцепочных ПАВ и ВМС. Высокие поверхностные характеристики таких слоев приобретаются при образовании структур, благодаря переплетению цепей ВМС и ПАВ. Такие слои снижают взаимодействие частиц.

Кроме того, макромолекулы, обладающие полярными группами, могут обеспечить частицы зарядом, что приводит к повышению устойчивости всей системы.

Структурно-механический фактор является *универсальным* для стабилизации большинства дисперсных систем.

Структурно-механический фактор играет решающую роль для стабилизации эмульсий и пен.

Примеры. В природных пенах стабилизаторами (эмульгаторами) являются белки. Яичным белком стабилизированы пищевые эмульсии – майонез, маргарин и др. Для технических эмульсий (лаки, краски) применяют мыла различного происхождения.

Структурообразующие добавки лишь в определенных количествах увеличивают устойчивость. Добавка же в иных дозах, наоборот, может вызвать коагуляцию.

Каждому фактору стабилизации подбирают метод его нейтрализации. Например, электростатический фактор чувствителен к введению электролитов.

#### **4.4 Коагуляция электролитами. Электрические правила коагуляции**

Агрегативная устойчивость дисперсных систем может быть нарушена под влиянием различных факторов (время, температура, свет, механические воздействия).

Наиболее важным и эффективным фактором является действие электролитов.

##### *1. Правило знака заряда*

В 1900 г. Шульц и Гарди установили: все электролиты в определенной концентрации вызывают коагуляцию, но коагулирующим действием обладают не все ионы электролита.

*Ион-коагулятор* – тот ион электролита, который несет заряд, *противоположный* знаку заряда коллоидной частицы.

Таким образом, для систем с *отрицательно* заряженными частицами ионами-коагуляторами являются *катионы*, а с *положительными* коллоидными частицами – *анионы*.

##### *2. Пары коагуляции*

Каждый электролит по отношению к данному золю обладает порогом коагуляции.

**Порог коагуляции**  $\gamma$  – это минимальное количество электролита, необходимое для начала явной коагуляции.

Начало коагуляции визуально можно определить по появлению мутности системы.

$$\gamma = \frac{V \cdot C}{W},$$

где  $V$  – объем электролита;  $C$  – концентрация электролита;  $W$  – объем золя.

Величина, обратная порогу коагуляции  $p$  называется коагулирующей силой электролита:  $p = \frac{1}{\gamma}$ .

### 3. Правило валентности (или правило Шульце-Гарди)

Шульц и Гарди установили, что коагулирующая сила иона-коагулятора тем больше, чем выше его заряд.

Было найдено, что эмпирические пороги коагуляции связаны с зарядом иона-коагулятора соотношением:

$$\gamma = \frac{K}{Z^6},$$

где  $Z$  – заряд иона-коагулятора;  $K$  – константа.

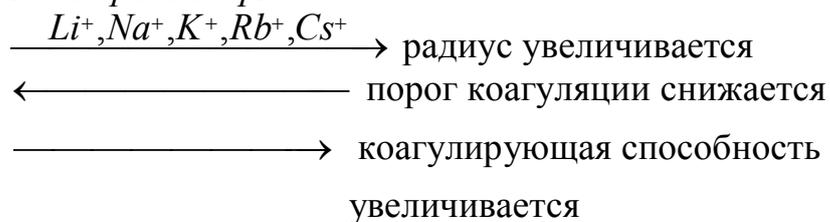
В некоторых случаях порог коагуляции определяется эмпирическим правилом Эйлера-Корфа, в котором показатель степени при  $Z$  уменьшается до 2:

$$\gamma = \frac{K'}{Z^2}.$$

Иногда опытные данные не подчиняются ни правилу Шульце-Гарди, ни правилу Эйлера-Корфа, а зависимость порога коагуляции от заряда иона коагуляции оказывается промежуточной.

4. При экспериментальном изучении коагуляции было показано, что у ионов одинакового заряда порог коагуляции снижается с увеличением радиуса ионов.

Ионы, расположенные в порядке возрастания радиуса и, следовательно, их коагулирующей способности или уменьшение порога коагуляции, образуют *лиотропный ряд*:



## 4.5 Теории устойчивости и коагуляции лиофильных дисперсных систем

По мере накопления экспериментальных данных, по-разному объяснялась коагуляция дисперсных систем электролитами.

Создавались различные теории коагуляции, но они были односторонними, связывали процесс коагуляции с действием одного фактора.

### 1. Электростатическая теория коагуляции

Предложена Мюллером: коагуляция зольей обязана только электростатическому сжатию ДЭС при введении электролита в золь. При этом происходит снижение  $\xi$ -потенциала при котором начинается *явная* коагуляция.

### 2. Адсорбционная теория коагуляции Фрейндлиха

Процесс коагуляции объяснялся только адсорбцией ионов на поверхности частиц, снижением при этом полного и электрокинетического потенциала.

Многочисленные современные исследования указывают на то, что *сложность* процессов коагуляций, их разнообразие не позволяют ограничиваться какой-либо одной из изложенных теорий.

Большим шагом в понимании механизма коагуляции, в построении наиболее общей теории коагуляции являются работы Б.В. Дерягина и Л.Д. Ландау.

**Теория ДЛФО** (Дерягина, Ландау, Фервея, Овербека) получила широкое распространение для объяснения устойчивости и коагуляции дисперсных систем электролитами.

### 3. Теория ДЛФО – физическая теория коагуляции

В теории ДЛФО принимается, что устойчивость дисперсных систем обеспечивается только электростатическим фактором стабилизации. Теория ДЛФО рассматривает процесс коагуляции как результат совместного действия двух сил:

1. Силы молекулярного притяжения частиц и
2. Электростатические силы отталкивания между частицами.

В зависимости от баланса этих сил в тонкой прослойке жидкости между сближающимися частицами возникает *расклинивающее давление*:

- а) либо *отрицательное* – если преобладают силы притяжения
- б) либо *положительное* – если преобладают силы отталкивания.

**Расклинивающее давление** – это то избыточное давление, которое обнаруживает межфазная прослойка жидкости при достаточном ее утоньшении.

**Общая энергия**  $U$  взаимодействия частиц определяется по формуле

$$U = U_{\text{тд}} + U_{\text{эд}}. \quad (1)$$

**Энергию притяжения** принято считать *отрицательной*.

Она обусловлена стремлением системы к *уменьшению* поверхностной энергии. Природа сил притяжения связана с силами Ван-Дер-Ваальса.

На основании теории Лондона-Гамакера для энергии притяжения получено соотношение:

$$U_{i\delta} = -\frac{A^*}{12\pi h^2}, \quad (2)$$

где  $A^*$  – константа Гамакера, учитывающая диэлектрическую проницаемость среды;

$h$  – расстояние между частицами.

**Силами отталкивания** в дисперсных системах являются электростатические силы, которые действуют не по закону Кулона.

Это объясняется тем, что мицелла – электронейтральное образование и взаимодействие между ними не наблюдается.

Оно может возникать только в том случае, когда диффузные части ДЭС перекрываются при взаимодействии частиц. В результате перекрытия возникает отталкивание между противоионами, что приводит к изменению энергии.

Расчет энергии электростатического отталкивания был осуществлен в теории ДЛФО на основании общих положений теории растворов и статистической физики и имеет вид:

$$U_{i\delta} = B \cdot e^{-2kh}, \quad (3)$$

где  $B$  – константа отталкивания;  $k$  – параметр Дебая, обратная толщине диффузного слоя.

*Энергия отталкивания считается положительной, так как способствует устойчивости дисперсной системы.*

Она убывает с увеличением расстояния между частицами –  $h$ .

Подставляя (2) и (3) в (1) получим изменение суммарной энергии двух одинаковых мицелл при сближении

$$U = -\frac{A^*}{12\pi h^2} + B \cdot e^{-2kh}. \quad (4)$$

Как следует из уравнения (4) отрицательная энергия притяжения уменьшается *по степенному закону*, а положительная энергия отталкивания уменьшается *по экспоненциальному закону*.

#### 4.6 Потенциальные кривые взаимодействия частиц

Взаимодействие двух частиц дисперсной фазы принято характеризовать с помощью *потенциальных кривых* – это зависимости суммарной энергии взаимодействия от расстояния между поверхностями частиц, построенными в соответствии с уравнениями (2), (3), (4).

Полная энергия системы меняет свой знак в зависимости от расстояния между частицами  $h$ .

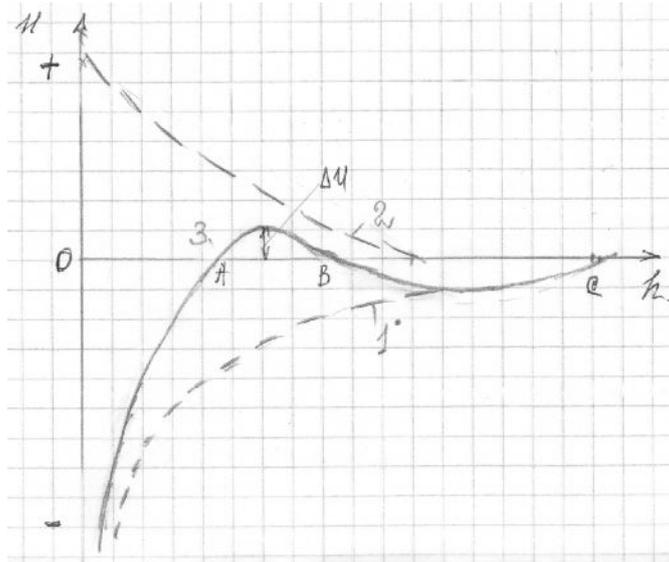


Рис.4.2 Потенциальные кривые взаимодействия частиц:

- 1 – энергия притяжения,  $U_{i\delta}$ ;
- 2 – энергия отталкивания,  $U_{i\delta}$ ;
- 3 – суммарная энергия взаимодействия,  $U$ , полученная сложением кривых 1 и 2

Наиболее типичная зависимость имеет вид кривой – 3. На ней можно выделить 3 участка.

*Участок OA:* малые расстояния. При  $h \rightarrow 0$   $U_{i\delta} \rightarrow \text{const}$ , а  $U_{i\delta} \rightarrow \infty$ . Следовательно, на *малых* расстояниях преобладает *притяжение*.

*Участок BC:* На *больших* расстояниях также преобладает *притяжение*, поскольку степенная функция убывает значительно медленнее, чем экспонента.

На средних расстояниях (*участок AB*) могут преобладать силы отталкивания ( $U > 0$ ).

Таким образом, на потенциальной кривой  $U(h)$  имеется один потенциальный барьер –  $\Delta U$  и два минимума («ямы»): «ближняя яма» – на участке OA и «дальняя яма» – на участке BC.

Возможность сближения частиц определяется высотой барьера и глубиной ям

Рассмотрим следующие типичные случаи.

1. Если высота барьера и глубина второго (дальнего) минимума невелики, частицы сближаются до наименьшего возможного расстояния с уменьшением  $U$  системы на величину, равную глубине первого минимума.

Элементарный акт коагуляции происходит в результате «ближнего взаимодействия» частиц.

Осадки получают плотными и необратимыми, так как энергия притяжения намного превышает энергию отталкивания.

Здесь имеется непосредственный контакт между частицами, на расстояниях, соответствующих *первому минимуму*, идет образование *конденсационно-кристаллизационных структур* или *грубых дисперсий*.

2. Если высота барьера велика, а глубина второго минимума мала, частицы не могут преодолеть барьера и расходятся без взаимодействия. Это – случай «*агрегативно устойчивой системы*».

Нарушить эту устойчивость можно двумя путями.

а) Повышение кинетической энергии частиц приводит к увеличению числа столкновений. Если энергия быстрых частиц превысит потенциальный барьер, то частицы могут слипнуться. Поэтому повышение температуры может привести к коагуляции системы.

б) Потенциальный барьер может быть уменьшен при добавлении в систему электролитов. При этом ДЭС сжимается за счет сжатия диффузной части, в результате чего частицы подходят друг к другу на меньшие расстояния, где усиливаются силы притяжения.

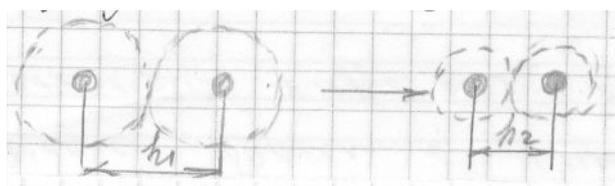


Рис.4.3 Схема влияния электролита на коагуляцию:  $h_2 < h_1$

3. Если глубина второго минимума достаточно велика то, независимо от высоты барьера, происходит так называемое «*дальнее взаимодействие*» двух частиц, отвечающее второму минимуму.

*Вторичный минимум* на участке ВС отвечает притяжению частиц через прослойку среды. Возникает взаимодействие на дальних расстояниях, осадки получают рыхлыми и обратимыми, так как минимум не глубокий.

Второму минимуму соответствует явление *флокуляции* или образование *коагуляционных структур*.

Интерес к этим системам в последнее время велик: фиксация частиц во втором минимуме при достаточной концентрации дисперсной фазы может привести к превращению. Золя в полностью *структурированную систему*.

Реальные твердые тела, составляющие основу материальной культуры человечества (строительные материалы, деревянные изделия, оде-

жда, бумага, полимеры) – в подавляющем большинстве являются структурированными дисперсными системами.

### Вывод:

Рассмотренный классический вариант теории Дерягина-Ландау дает хорошее согласие с экспериментальными данными. Но может быть самым главным ее достижением является обоснование *правила Шульце-Гарди*, которое справедливо считается краеугольным камнем для проверки теорий устойчивости.

$$\gamma = \frac{\text{const}}{Z^6} - \text{«закон шестой степени» Дерягина, устанавливающий}$$

зависимость порога коагуляции от заряда иона-коагулятора.

## 4.7 Зависимость скорости коагуляции от концентрации электролита. Медленная и быстрая коагуляция

**Медленная коагуляция** – это когда электролита введено в таком количестве, что небольшой барьер отталкивания сохраняется ( $\Delta U$ ), здесь не все сталкивающиеся частицы коагулируют. Скорость ее зависит от концентрации электролита.

**Быстрая коагуляция** – имеет место при полном исчезновении энергетического барьера, здесь каждое столкновение частиц приводит к коагуляции. Скорость быстрой коагуляции  $v$  – не зависит от концентрации электролита.

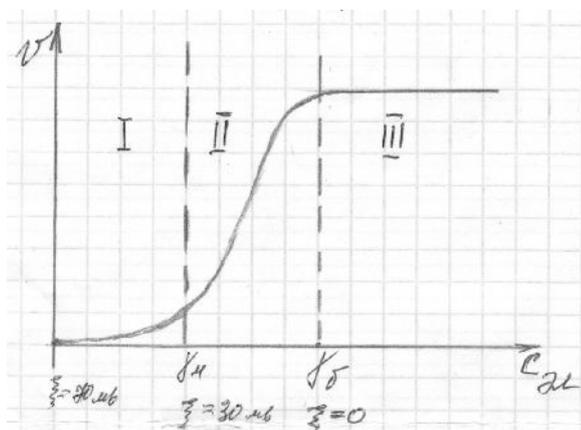


Рис.4.4 Зависимость скорости коагуляции от концентрации электролита

При небольших количествах электролита скорость коагуляции близка к нулю (участок I).

Затем скорость растет при увеличении количества электролита (участок II). Коагуляция на участке II является *медленной* и зависит от концентрации электролита.

На участке III скорость достигает максимальное значение и уже не зависит от количества прибавляемого электролита. Такая коагуляция называется *быстрой* и соответствует полному исчезновению потенциального барьера коагуляции  $\Delta U$ .

Начало участка III отвечает порогу быстрой коагуляции  $\gamma_a$ , здесь величина  $\xi$ -потенциала падает до нуля.

Порогу быстрой коагуляции на основании теории ДЛФО можно дать строгое определение:

**Порог быстрой коагуляции** – это количество электролита, необходимое для снижения энергетического барьера до нуля.

#### 4.8 Изменение агрегативной устойчивости при помощи электролитов. Концентрационная и нейтрализационная коагуляция

Одним из способов изменения агрегативной устойчивости зелей является введение электролитов.

Электролиты в состоянии изменить структуру ДЭС и его диффузный слой, снизить или увеличить  $\xi$ -потенциал и электростатическое отталкивание, т.е. способны вызвать или предотвратить коагуляцию. Возможны концентрационная и нейтрализационная коагуляция электролитами.

Причина их одна и та же – снижение  $\xi$ -потенциала, ослабление электростатического отталкивания. Однако механизм снижения  $\xi$ -потенциала различный.

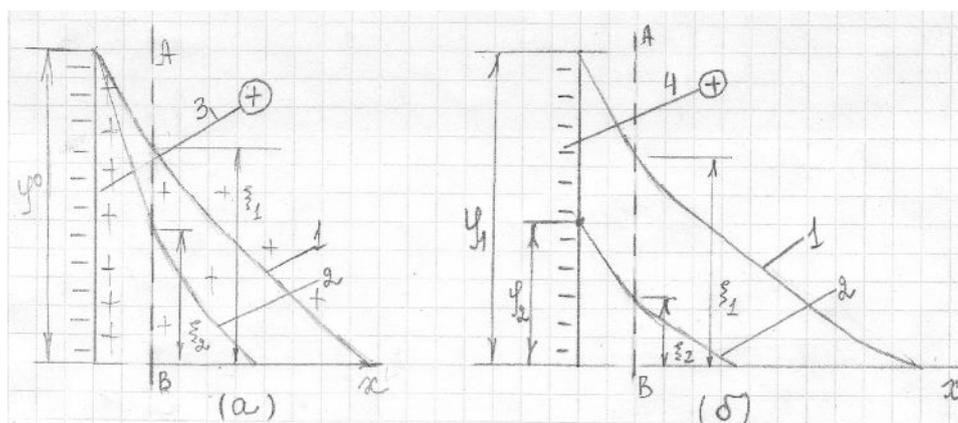


Рис.4.5 Падение потенциала в ДЭС до (кривая 1) и после (кривая 2) введения электролита в процессе концентрационной (а) и нейтрализационной (б) коагуляции

$\varphi_1$  и  $\varphi_2$ ,  $\xi_1$  и  $\xi_2$  – значения полного и электрокинетического потенциалов, соответственно, до и после введения электролитов; 3 и 4 –

направления адсорбции ионов электролита;  $\delta$  – расстояние от твердой поверхности в глубь жидкости.

1. **Концентрационная коагуляция** наблюдается при *больших* зарядах поверхности, когда  $\varphi_0 \geq 100$  мВ, и проводится она в основном *индифферентными* электролитами. Эти электролиты способствуют *сжатию диффузной части ДЭС*, снижению  $\xi$ -потенциала ( $\xi_2 < \xi_1$ ), но не изменяют полный потенциал  $\varphi_0$ .

Благодаря этому (сжатию ДЭС) частицы сближаются и межмолекулярные силы притяжения начинают превалировать, что и вызывает слияние частиц.

Правило Шульце-Гарди подтвердили теоретически Б.В. Дерягин и Л.Д. Ландау, представив расклинивающее давление как суммарный эффект сил отталкивания и притяжения, что позволило им вывести уравнение, связывающее порог коагуляции с зарядом иона-коагулятора.

$$C_{\epsilon\delta} = \gamma = \frac{B^* \epsilon (k_a T)^5}{A^2 e^6 Z^6}, \quad (1)$$

где  $B^*$  – константа;  $\epsilon$  – диэлектрическая постоянная;  $k_a$  – константа Больцмана;  $T$  – абсолютная температура;  $A$  – постоянная Ван-дер-Ваальса;  $e$  – заряд электрона;  $Z$  – заряд иона-коагулятора.

Это уравнение (4) хорошо описывает зависимость порога коагуляции от заряда иона-коагулятора *для сильно заряженных поверхностей* и соответствует эмпирическому правилу Шульце-Гарди.

В уравнение (1) не входит потенциал поверхности. Таким образом, правило Шульце-Гарди справедливо в случае *концентрационной* коагуляции.

2. **Нейтрализационная коагуляция** происходит при *малых* потенциалах поверхности ( $\varphi_0 \leq 100$  в  $\hat{A}$ ) под действием *неиндифферентных*, т.е. родственных электролитов. Особенно эффективны электролиты, содержащие ионы большого заряда и большого радиуса, то есть хорошо адсорбирующиеся.

При введении таких электролитов идет частичная нейтрализация полного потенциала поверхности при адсорбции *противоионов*, что приводит к снижению не только полного потенциала  $\varphi_0$ , но и  $\varphi'$  и  $\xi$ -потенциала, а также к сжатию диффузной части ДЭС.

Для случая нейтрализационной коагуляции при  $\varphi_0 \leq 100$  в  $\hat{A}$  авторы теории ДЛФО нашли выражение для порога коагуляции:

$$C_{\epsilon\delta} = \gamma = k' \frac{\xi^4}{Z^2}. \quad (2)$$

Из уравнения (2) следует, что для нейтрализационной коагуляции критическая концентрация зависит от  $\xi$ -потенциала и, следовательно, от полного потенциала поверхности  $\varphi_0$ .

Из уравнения (2) также следует: при малых  $\varphi_0$  порог коагуляции обратно пропорционален  $Z^2$  коагулирующего иона.

Этот случай соответствует эмпирическому правилу Эйлера-Корфа, которое оказывается справедливым для слабо заряженных поверхностей.

В реальных системах одновременно могут действовать оба механизма коагуляции, поэтому зависимость порога коагуляции от заряда иона-коагулятора оказывается промежуточной.

#### 4.9 Особые явления при коагуляции. Явление неправильных рядов

Коагулирующая сила ионов зависит не только от заряда и радиуса коагулирующих ионов, но и от их специфической адсорбции.

Кроме того, многовалентные ионы могут вызвать перезарядку поверхности и привести к чередованию зон устойчивого и неустойчивого состояния системы. Это явление получило название *явления неправильных рядов*. Суть: при добавлении электролитов вначале наблюдается устойчивость золя, затем – коагуляция. Далее – вновь устойчивость, и, наконец, при избытке электролита – опять коагуляция.

Это объясняется тем, что многовалентные ионы ( $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Th}^{4+}$ ) перезаряжают частицы и переводят систему из неустойчивого в устойчивое состояние.

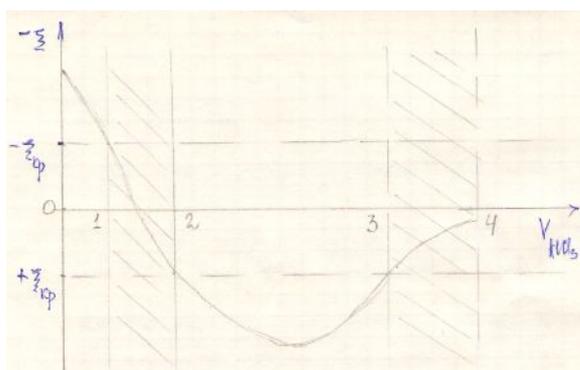


Рис.4.6 Схема неправильных рядов

Введение электролита  $\text{AlCl}_3$  в золь сернистого мышьяка, имеющего первоначально отрицательный заряд.

На рис. 4.6 можно выделить две зоны устойчивого состояния (0-1, 2-3) и две зоны коагуляции (1-2, 3-4).

Зона 0-1 – электролита добавлено недостаточно, устойчивое состояние.

Зона 1-2 – электролита добавлено достаточно,  $\xi = \xi_{\text{êđ}}$ . Идет коагуляция. Далее начинается перезарядка поверхности,  $\xi$ -потенциал приобретает противоположное значение. При достижении  $\xi > + \xi_{\text{êđ}}$  вновь наступает устойчивое состояние (участок 2-3).

На участке 3-4 вновь идет коагуляция системы по схеме концентрированной коагуляции.

В отличие от участка 1-2, где коагуляция идет ионами  $\text{Al}^{3+}$ , в зоне 3-4 коагуляция проводится ионами СГ, так как заряд частиц стал положительным.

#### 4.10 Коагуляция смесью электролитов

В промышленных условиях для коагуляции используют не один электролит, а смесь нескольких электролитов.

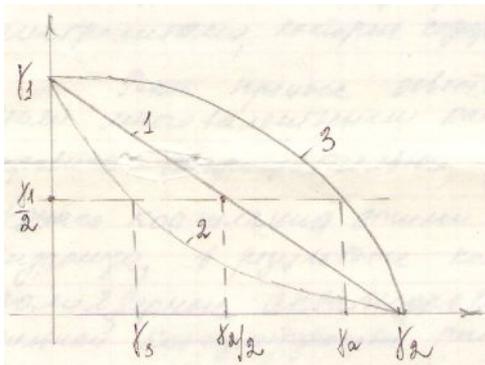
Коагулирующее действие смесью двух электролитов часто бывает неаддитивным.

Иногда требуется электролита в смеси больше, чем одного из них – это явление *антагонизма*.

Если же смесь электролитов эффективнее одного электролита, то проявляется явление *синергизма*, их в смеси надо меньше, чем каждого в отдельности.

При *аддитивном* действии электролиты коагулируют независимо друг от друга.

Для характеристики смеси двух электролитов удобно пользоваться графиком зависимости порога коагуляции  $\gamma_1$  от порога коагуляции  $\gamma_2$ .



При аддитивном действии зависимость  $\gamma_1 - \gamma_2$  – линейна.

Синергизм характеризуется кривой 2, если первый электролит берется в количестве  $\gamma_1/2$ , то второй – в количестве  $\gamma_2 < \gamma_2/2$ .

Рис.4.7 График зависимости порога коагуляции:

- 1 – аддитивное действие; 2 – синергетическое действие;
- 3 – антагонистическое действие

Синергизм электролитов широко используют на практике для коагуляции больших количеств дисперсных систем.

#### 4.11 Применение коагулянтов и флокулянтов в процессах очистки воды

Явление коагуляции тесно связано с проблемой удаления загрязнений из водных сред.

В основе многих методов очистки от в.д.с – загрязнений лежит явление потери системой *агрегативной устойчивости* путем объединения частиц под внесением специально вводимых реагентов: *коагулянтов* и *флокулянтов*.

Это укрупнение частиц приводит к потере *седиментационной устойчивости* системы и образованию осадков.

В настоящее время подбор реагентов для коагуляции основывается преимущественно на эмпирических исследованиях.

Чаще всего коагулирование загрязнений воды производится электролитами, которые содержат многозарядные ионы ( $Al^{3+}$ ,  $Fe^{3+}$ ).

Ранее процесс осветления воды объясняли нейтрализацией многовалентными катионами, заряженных, как правило, отрицательно, частиц природных вод. Однако коагуляция эти ионами связана с процессами их гидролиза, в результате которого возникают полиядерные аквагидрокомплексы, обладающие более сильной коагулирующей способностью, чем ионы.

Сам процесс коагуляции подобен процессу флокуляции ВМС.

В процессах водоочистки постепенно расширяется применение полимерных флокулянтов (ВМС): длинная молекула полимера адсорбируется двумя концами на двух разных частицах дисперсной фазы и соединяет их «мостиком». Получается рыхлый агрегат – *флокула*. Здесь частицы не имеют непосредственного контакта между собой.

Флокулянты бывают природными и синтетическими, неионогенными и ионогенными. В последнем случае флокуляция возможна не только по механизму *мостикообразования*, но и путем нейтрализации заряда частиц противоположно заряженными ионами полиэлектролита.

На празднике часто эффективным оказывается совместное применение *коагулянтов* и *флокулянтов*.

#### 4.12 Кинетика коагуляции

Процесс коагуляции протекает во времени. Отсюда вытекает представление о скорости коагуляции. *Скорость коагуляции* – это измене-

ние частичной концентрации в единице объема в единицу времени. Различают *быструю коагуляцию*, когда каждое столкновение частиц приводит к их слипанию и *медленную коагуляцию*, если не все столкновения частиц являются эффективными. Термины «быстрая» и «медленная» коагуляции условны и не связаны со скоростью процесса. При определенных условиях быстрая коагуляция может протекать очень медленно и, наоборот, медленная коагуляция может идти весьма быстро.

*Теория кинетики быстрой коагуляции* предложена С. Смолуховским. Скорость процесса уменьшения общего числа частиц ( $n$ ) во времени он рассматривает как скорость реакции второго порядка, поскольку слипание частиц происходит при столкновении двух частиц,

$$\frac{dn}{d\tau} = k \cdot n^2. \quad (3)$$

После интегрирования этого уравнения получим

$$k = \frac{1}{\tau} \left( \frac{1}{n} - \frac{1}{n_0} \right) \quad (4)$$

или

$$n = \frac{n_0}{1 + kn_0\tau}, \quad (5)$$

где  $n_0$  – общее число частиц в единице объема золя до коагуляции,  $n$  – число частиц к моменту времени  $\tau$ ,  $k$  – константа скорости процесса коагуляции, которая вычисляется по уравнению (5.5). Константа  $k$  связана с коэффициентом диффузии частиц  $D$  и с расстоянием  $d$ , на котором действуют силы притяжения между частицами, уравнением

$$k = 4\pi Dd. \quad (6)$$

Подставив в это уравнение вместо  $D$  его значение из уравнения Эйнштейна и учитывая, что  $d = 2r$ , получим

$$k = \frac{4RT}{3\eta}, \text{ м}^3 \text{ с}^{-1}. \quad (7)$$

Из формулы (7) видно, что величина  $k$  не зависит от начальной концентрации золя и от размера частиц и поэтому не меняется при их слипании. Константа скорости процесса коагуляции – постоянная только для данной коллоидной системы. Если величина константы  $k$ , вычисленная из экспериментальных данных, не совпадает с величиной, полученной из теоретической формулы (7), то это значит, что в системе происходит не быстрая, а медленная коагуляция.

С. Смолуховский предложил формулы, позволяющие определить сколько частиц того или иного порядка (первичных, вторичных и т.д.) имеется в золе ко времени  $\tau$ . Причем для того, чтобы исключить

входящие в эти формулы трудно определяемые величины  $D$  и  $d$ , он ввел в них так называемое время половинной коагуляции  $\theta$  (период коагуляции), за которое начальная концентрация первичных частиц уменьшается вдвое.

Тогда для первичных частиц

$$n_1 = \frac{n_0}{(1 + \tau/\theta)^2}, \quad (8)$$

для вторичных частиц

$$n_2 = \frac{n_0 \tau/\theta}{(1 + \tau/\theta)^3} \quad (9)$$

и для частиц  $m$ -го порядка

$$n_m = \frac{n_0 (\tau/\theta)^{m-1}}{(1 + \tau/\theta)^{m+1}}. \quad (10)$$

На рис. 4.8 уравнения (8-10) изображены графически. Полученные кривые наглядно показывают распределение числа частиц в быстро коагулирующей золе. В начальный момент, т. е. когда  $\tau = 0$ , все частицы – первичные:  $n = n_1 = n_0$ , а  $n_2 = n_3 = n_4 = 0$ . Через некоторое время количество всех частиц равно  $n$ , число первичных  $n_1$  уменьшается, но начинают появляться двойные, тройные и др. частицы. По мере коагуляции эти частицы также постепенно исчезают, уступая место частицам высших порядков – более крупным агрегатам. Поэтому кривые, выражающие изменение числа частиц различных порядков, со временем приобретают ясно выраженные максимумы.

Кривые, выражающие распределение числа частиц во времени, строят также в координатах  $n = f(\tau/\theta)$ ,  $n = f(\tau)$  или в линейной форме – в координатах  $1/n = f(\tau)$ .

Согласно теории С. Смолуховского, время половинной коагуляции не зависит от времени коагуляции. Чтобы проверить применимость тео-

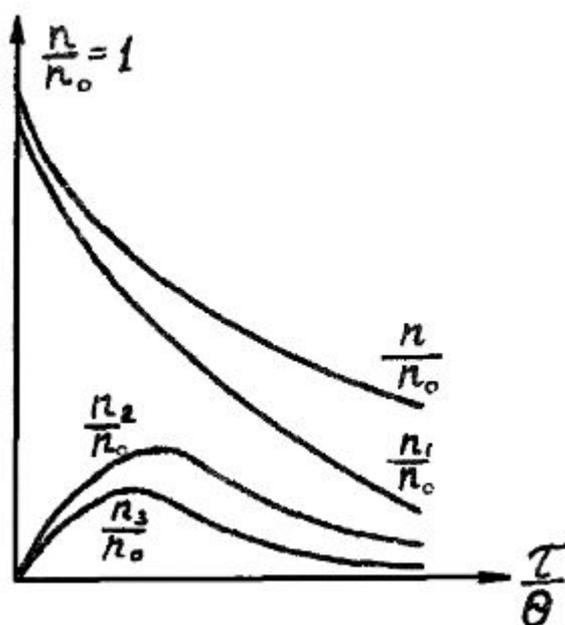


Рис.4.8 Распределение числа частиц при быстрой коагуляции золя

рии, по экспериментальным данным вычисляют  $\theta$  для нескольких значений  $\tau$  по формуле, полученной из (4),

$$\boxed{\phantom{0}} \quad (11)$$

Если величина  $\theta$  не остается постоянной при различных  $\tau$ , то это означает, что в системе происходит не быстрая, а медленная коагуляция.

#### 4.13 Примеры коагуляции. Образование почв

Мы рассмотрели развитие основных идей, определяющих содержание проблемы устойчивости. Так, одна из важнейших задач заключается в сохранении устойчивого состояния суспензий, эмульсий и других объектов, проходящих в процессе переработки через сложные системы производственных агрегатов. Не менее важной для народного хозяйства является и обратная задача – скорейшего разрушения дисперсных систем: дымов, туманов, эмульсий, промышленных и сточных вод. Ограничимся здесь иллюстрацией многообразия и сложности коагуляционных явлений на примерах, связанных с процессами почвообразования.

Почвы образуются при разрушении горных пород в результате выветривания, выщелачивания, гидролиза и т. д. Эти процессы приводят к образованию окислов: как нерастворимых, типа  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (точнее – их гидроокисей), так и растворимых, типа  $\text{RO}$  и  $\text{R}_2\text{O}$  (где  $\text{R}$  – металл). Из-за значительной гидратации нерастворимых элементов почвы и дальнему взаимодействию в процессе взаимной коагуляции образуются структурированные коагуляты, близкие по свойствам к гелям, называемые *коагелями*. Эти коллоидно-химические процессы определяют все многообразие существующих типов почв.

Например, подзолистые почвы, типичные для северных районов нашей страны, образуются в условиях малого содержания органических остатков (гуминовых веществ) и большой влажности, вымывающей окислы основного характера ( $\text{RO}$  и  $\text{R}_2\text{O}$ ). Остающиеся коагели характеризуются высоким содержанием  $\text{SiO}_2$  и малым количеством питательных веществ, необходимых для растений.

Наоборот, черноземные почвы средней полосы России образуются в условиях малой влажности. В этих условиях ионы  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{Mg}^{2+}$  не вымываются и, взаимодействия с гуминовыми кислотами, образуют нерастворимые высокомолекулярные коллоидные частицы – гуматы  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{Mg}^{2+}$ . В процессе взаимной коагуляции положительно заряженных частиц  $\text{R}_2\text{O}_3$  с отрицательно заряженными гуматами и  $\text{SiO}_2$  возникают

структурированные коагели, составляющие основу для образования плодородной почвы. Таким же образом и на основе коагуляционных представлений можно обосновать генезис и других типов почв.

Интересным примером коагуляционных процессов является возникновение иловых почв в дельтах рек. Наиболее примечательна в этом отношении дельта Нила, образующегося в результате слияния двух рек – Белого и Голубого Нила. Воды Белого Нила, берущего начало в болотах центральной Африки, несут большое количество органических (гуминовых) веществ, частично защищающих минеральные частицы. Эта высокодисперсная система является, благодаря защитному действию гуматов, весьма устойчивой, и воды Белого Нила на всем его протяжении характеризуются значительной мутностью. Голубой Нил, стекая с горных хребтов Эфиопии, содержит (вследствие размывания горных пород) большое количество минеральных солей, вызывающих коагуляцию и осаждение гидрофобных минеральных частиц.

Поэтому воды Голубого Нила совершенно прозрачны. После слияния двух рек, вода Нила продолжает оставаться мутной, так как концентрация солей в воде Голубого Нила не достигает порога коагуляции, соответствующего сильно гидрофилизированным частицам, содержащимся в воде Белого Нила. Коагуляция наступает лишь в устье, где речная вода встречается с солеными водами Средиземного моря и остановка течения способствует седиментации коагулированных агрегатов, приводящей к образованию плодородной дельты.

На этом примере, как в грандиозной панораме, мы видим все многообразие явлений устойчивости дисперсных систем и ее нарушений и можем вполне оценить ту огромную роль, которую играли коагуляционные процессы в создании первых очагов человеческой цивилизации (в дельтах Нила, Евфрата и Тигра, Волги, Дона, Днепра, Амударьи, Дуная и других великих рек).

### **Контрольные вопросы**

1. Что такое устойчивость дисперсных систем?
2. Назовите виды устойчивости дисперсных систем.
3. Поясните влияние температуры на разные виды устойчивости.
4. Назовите и поясните факторы агрегативной устойчивости.
5. Какой процесс называют коагуляцией? Чем завершается процесс коагуляции? Какими способами можно вызвать коагуляцию лиофобной коллоидной системы?
6. Что такое скрытая коагуляция и явная?
7. Перечислите правила электролитной коагуляции.

8. Что называют быстрой и медленной коагуляцией?
9. Дайте понятие расклинивающего давления. При каких условиях оно проявляется?
10. Какова природа сил, определяющих расклинивающее давление?
11. Приведите примеры потенциальных кривых взаимодействия между частицами для дисперсных систем. Каковы особенности коагуляции частиц в первом и втором энергетических минимумах?
12. Объясните три типичных случая для возможности сближения частиц в зависимости от высоты барьера и глубины ям.
13. Какие дисперсные системы обладают седиментационной устойчивостью?
14. Какие дисперсные системы агрегативно неустойчивы?
15. В чем состоит механизм влияния электролитов на коагуляцию?
16. Концентрационная коагуляция.
17. Нейтрализационная коагуляция.
18. Особые явления при коагуляции. Явление неправильных рядов.
19. Коагуляция смесью электролитов.
20. В чем состоит сущность теории ДЛФО? Что называется расклинивающим давлением?
21. В чем состоит различие между концентрационной и нейтрализационной коагуляцией?
22. Приведите примеры коагуляции, связанные с процессами почвообразования.

## ГЛАВА 5 ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

### 5.1 Строение мицеллы

Устойчивость дисперсной системы в большинстве случаев обеспечивает возникающий на поверхности зародышей (ядер) *двойной электрический слой* (ДЭС). Ядро вместе с ДЭС называется *мицеллой*. Ядро представляет собой агрегат, состоящий из большого числа атомов или молекул. Так, ядро мицеллы золя золота состоит из  $m$  атомов золота, то есть  $[m\text{Au}]$ , а ядро гидроксида железа состоит из  $m$  молекул  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ , то есть  $[m\text{Fe}(\text{OH})_3]$ . Число атомов или молекул, образующих ядро мицеллы, может колебаться от сотен до миллионов и зависит от размеров ядра. ДЭС образуется, в основном, за счет адсорбции определенных ионов из раствора. Адсорбция ионов из раствора на поверхности ядра подчиняется *правилу Фаянса*.

На поверхности ядра мицеллы адсорбируются из раствора преимущественно те ионы, которые в растворе содержатся в избытке и входят в кристаллическую решетку вещества, образующего ядро.

Если, например небольшими порциями добавлять водный раствор  $\text{AgNO}_3$  к водному раствору  $\text{KI}$  (избыток), то на поверхности ядер  $[\text{mAgI}]$  из пяти сортов гидратированных ионов  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{I}^-$ ,  $\text{H}^+$ ,  $\text{OH}^-$ , содержащихся в растворе, преимущественно будут адсорбироваться ионы йода  $\text{I}^-$ , так как они входят в ядро.

Ионы, дающие поверхности ядра заряд, называются *потенциалопределяющими*. Они образуют внутреннюю обкладку ДЭС, их количество обозначают  $n$ . Роль внешней обкладки играют противоионы, которые распределяются по двум слоям: часть противоионов переходит в *диффузный* слой ( $x$ ), а оставшаяся часть ( $n - x$ ) вместе с потенциалопределяющими ионами образует *адсорбционный* или *плотный* слой. Ядро с плотным слоем называется *частицей*. Она заряжена, а мицелла включает в себя еще диффузный слой противоионов и является электронейтральной.

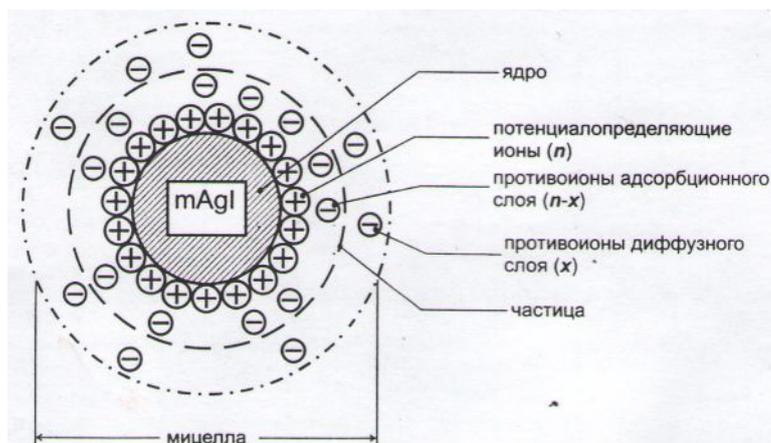


Рис.5.1 Схема строения мицеллы золь иодистого серебра

Строение мицеллы принято изображать в виде схемы и в виде формулы. Рассмотрим мицеллу золь йодистого серебра при избытке  $\text{AgNO}_3$  (рис. 5.1).

Формула мицеллы имеет вид:



Если заряды ионов внутренней и внешней обкладки различны, то в формуле нужно поставить коэффициенты, уравнивающие эти заряды. Формулы мицелл являются только качественными. Они позволяют судить о структуре поверхностных слоев, но не пригодны для количественной характеристики состава мицелл. Существование мицелл в дисперсных системах приводит к тому, что состав дисперсионной среды вдали и вблизи частиц различается. Если, например, диффузный слой содержит ионы  $H^+$ , то при фильтровании суспензий эти ионы уходят вместе с частицами. В результате возникает повышенная концентрация ионов  $H^+$  в осадке по сравнению с фильтратом. Это явление получило название *суспензионного эффекта*.

Образование ДЭС в присутствии электролита – стабилизатора обеспечивает электростатический фактор устойчивости дисперсной системе, который усиливается с ростом потенциала поверхности и толщины ДЭС. Он очень чувствителен к действию электролитов и характерен для систем с полярными, особенно водными средами, создающими условия для диссоциации. Наряду с электростатическим, в дисперсных схемах возможно проявление и других факторов стабилизации.

## ГЛАВА 6 КРАТКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ОСНОВНЫХ ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ

В предыдущих главах были рассмотрены общие закономерности, характерные практически для всех дисперсных систем. Каждый вид

дисперсных систем имеет свои специфические особенности, которые определяются, прежде всего, агрегатными состояниями дисперсной фазы и дисперсионной среды, их взаимодействием между собой, размерами частиц дисперсной фазы. Рассмотрим некоторые конкретные сведения о дисперсных системах различной природы.

## 6.1 Системы с жидкой дисперсионной средой

Эти системы отличаются наибольшим многообразием свойств и факторов устойчивости.

Различают *золи* и *суспензии* – системы с твердой дисперсной фазой (Т / Ж); *эмульсии* – системы с жидкой дисперсной фазой (Ж / Ж) и *пены*, в которых дисперсная фаза представлена газом (Г / Ж).

### 1. Суспензии и золи (Т / Ж)

Суспензии отличаются от золей ( $\ell = 10^{-5} - 10^{-7}$  см) большими размерами частиц ( $\ell > 10^{-5}$  см), что приводит к некоторым различиям в основных свойствах этих систем.

Золи получают чаще всего методами *конденсации*, а суспензии, почти всегда, методами *диспергирования*.

*Суспензии* – это системы с твердой фазой и жидкой дисперсионной средой.

### Получение суспензий

При наличии порошков веществ суспензии получают, перемешивая порошок с жидкостью с помощью мешалки или другого устройства.

Грубодисперсные суспензии часто получают методами механического диспергирования твердого вещества в специально подобранной жидкой среде.

Диспергирование выполняют истиранием, дроблением, раздавливанием или другими методами, нередко в присутствии добавок ПАВ. Это позволяет, с одной стороны, благодаря эффекту адсорбционного понижения прочности (эффект Ребиндера) снизить энергетические затраты на диспергирование, а с другой стороны – регулировать размер частиц.

Тонкие суспензии обычно получают конденсацией из пересыщенных жидких растворов, заменой растворителя или охлаждением реакционной системы.

### Классификация суспензий

Суспензии разделяются по нескольким признакам:

1. По природе дисперсионной среды: органосуспензии и водные суспензии.

2. По размерам частиц дисперсной фазы: *грубые* суспензии ( $d > 10^{-2}$  см), *тонкие* суспензии ( $5 \cdot 10^{-5} < d < 10^{-2}$  см), *мути* ( $1 \cdot 10^{-5} < d < 5 \cdot 10^{-5}$  см).

3. По концентрации частиц дисперсной фазы: разбавленные суспензии (взвеси) и концентрированные суспензии (пасты).

В разбавленных суспензиях частицы свободно перемещаются в жидкости, сцепление отсутствует и каждая частица кинетически независима.

Разбавленные суспензии – это *свободнодисперсные бесструктурные системы*.

В концентрированных суспензиях (пастах) между частицами действуют силы, приводящие к образованию структуры. Таким образом, концентрированные суспензии – это *связнодисперсные структурированные системы*.

### **Свойства суспензий**

Для образования *агрегативно устойчивых систем* типа Т / Ж необходимо кроме нерастворимости твердого вещества в жидкой среде и достижения нужной степени дисперсности, выполнение еще одного важного условия: присутствия *стабилизатора* в виде ионов, ПАВ, или защитных ВМС, которые препятствуют слипанию частиц.

***Агрегативная устойчивость суспензии*** – это способность сохранять неизменной во времени степень дисперсности, т.е. размеры частиц и их индивидуальность.

В золях и суспензиях могут проявляться все существующие факторы стабилизации: электростатический, сольватационный, структурно-механический.

Регулировать их устойчивость можно путем введения электролитов, а также специальных реагентов: *коагулянтов* и *флокулянтов*.

Суспензии являются системами *седиментационно (кинетически) неустойчивыми*, поскольку их дисперсность ниже, чем у золь. Поэтому по сравнению с золями, они охлаждаются за сравнительно короткое время.

***Седиментационная устойчивость суспензии*** – это способность ее сохранять неизменным во времени распределение частиц по объему системы, т.е. способность системы противостоять действию силы тяжести.

*Молекулярно-кинетические свойства* (броуновское движение, диффузия, осмос) в суспензиях, в отличие от золь, проявляются очень

слабо или вообще отсутствуют, так как они образованы частицами больших размеров.

*Оптические свойства* (рассеяние и поглощение света) проявляются в суспензиях в проходящем свете, а явление бокового свечения – *опалесценция*, для них не характерна.

В суспензиях в большой мере проявляются *поверхностные свойства* (адсорбция ионов и молекул, образование ДЭС), что приводит как к стабилизации суспензий, так и, при определенных условиях, к потере агрегативной и седиментационной устойчивости суспензий. Устойчивость суспензий можно повысить путем изменения смачивания частиц, например, *гидрофилизацией* поверхности при введении ПАВ.

При высокой концентрации золи и суспензии образуют *гели* и *пасты* – системы с пространственной *коагуляционной* структурой, которая является *тиксотропной* (обратимой), то есть восстанавливается после механического воздействия. Переход в этих системах *коагуляционной* структуры в *конденсационно-кристаллизационную* делает их более механически прочными.

В работах П.А. Ребиндера было предложено изменять свойства бетона путем введения предварительно в цемент ПАВ, которые *гидрофобизируют* поверхность и снижают ее смачиваемость, при этом на поверхности создается барьер из углеводородных радикалов, препятствующих гидратации цемента.

### **Значение суспензий**

Области распространения суспензий – это все наша планета Земля и это не преувеличение, так как суспензиями являются почвы и грунты при достаточном содержании влаги; вода природных и искусственных водоемов (рек, озер, морей, океанов, прудов, водохранилищ). Всю твердообразную пищу животные, в том числе и человек, усваивают в виде суспензий, которые они начинают готовить уже в момент пережевывания.

Суспензии имеют большое практическое значение. Например, глинистые суспензии используют при бурении; графитовые суспензии – для предотвращения образования накипи в котлах.

Любая отрасль промышленности и сельского хозяйства в той или иной степени использует суспензии.

В *пищевой промышленности* их используют, прежде всего, для очистки воды для технологических и питьевых нужд. Например, песчаные фильтры служат для начальной грубой очистки значительных масс воды. Некоторые жидкие пищевые продукты (например, растительное

масло) очищают суспензиями, образованными бентонитовыми глинами. Частички глины обладают высокой сорбирующей способностью.

Многие пищевые продукты представляют собой суспензии: плодово-ягодные соки, разные пасты (томатная, шоколадная), соусы и кетчупы, готовая горчица и т.д. Но еще более важным является то, что практически любое пищевое производство на той или иной стадии связано с образованием, переработкой или разрушением суспензий.

*Сахарная промышленность* – получение и очистка сока сахарной свеклы, который является суспензией.

*Крахмально-паточная промышленность* – производство крахмала связано с получением суспензий, их очисткой и разрушением с выделением готового продукта.

*Молочная промышленность* – суспензии образуются в получении и переработки творога.

*Мясная промышленность* – производство мясных фаршей, колбас, паштетов связано с приготовлением и переработкой высококонцентрированных суспензий (пасты).

*Кондитерская промышленность* – шоколадная масса это суспензия частиц какао и кристалликов сахара в жидком какао-масле.

*Химическая промышленность.* Суспензии являются объектами производственных процессов при получении удобрений, катализаторов, красителей и т.д. Многие лекарственные и косметические средства используются нами в виде суспензий. Каждый день мы начинаем и заканчиваем с зубной пастой в руках. А зубная паста – это высококонцентрированная суспензия частиц карбоната кальция.

### **Контрольные вопросы**

1. Какие системы называются суспензиями? В чем состоит их принципиальное отличие от лиофобных зольей?
2. Какими методами получают суспензии?
3. По каким признакам классифицируются суспензии?
4. Какие классы веществ используются в качестве стабилизаторов суспензий? Перечислите все факторы стабилизации суспензий.
5. В чем заключается агрегативная и седиментационная устойчивость суспензий?
6. Приведите примеры распространения суспензий в природе и технике. Практическое значение суспензий.

## 2. Эмульсии (Ж / Ж)

*Эмульсиями* называются дисперсные системы с жидкой дисперсной фазой и жидкой дисперсионной средой, т.е. системы из двух взаимно нерастворимых жидкостей.

Поэтому вещества, образующие различные фазы, должны сильно различаться по своей полярности.

Практический интерес и наибольшее распространение получили эмульсии, в которых одна из фаз – вода. В этих случаях вторую фазу представляет неполярная или малополярная жидкость, называемая в общем случае маслом (пример: бензол, толуол, хлороформ, керосин, растительные масла и т.п.).

Различают *два основных типа эмульсий*: если вода дисперсионная среда, то это дисперсии масла в воде (м/в) и дисперсии воды в масле (в/м).

Эмульсии первого типа называют прямыми, а второго типа – обратными.

### Классификация эмульсий

В зависимости от концентрации дисперсной фазы  $C_d$ , эмульсии подразделяют на три класса: разбавленные ( $C_d$  не превышает 0.1 %); концентрированные ( $C_d < 74$  %) и высококонцентрированные ( $C_d > 74$  %).

Граница между двумя последними классами определяется тем, что частицы дисперсной фазы могут сохранять сферическую форму вплоть до объемной доли, соответствующей плотнейшей упаковке шаров (74 %). Поэтому увеличение  $C_d$  характерное для высококонцентрированных эмульсий, неизбежно связано с деформацией фазы, приводящей к появлению новых свойств.

Получают эмульсии главным образом путем механического диспергирования (встряхиванием, энергичным перемешиванием, воздействием ультразвука), а также выдавливания вещества дисперсной фазы через тонкие отверстия в дисперсионную среду под большим давлением.

Условия, необходимые для образования эмульсий:

1. Обе жидкости, образующие эмульсию, должны быть нерастворимы или мало растворимы друг в друге.

2. В системе должен присутствовать стабилизатор, который в этом случае называют эмульгатором.

Вещества, стабилизирующие эмульсию, называются эмульгаторами.

## **Агрегативная устойчивость эмульсии и природа эмульгатора**

Эмульсии, как и все коллоидные системы, агрегативно неустойчивы из-за избытка свободной энергии на межфазной поверхности. Агрегативная неустойчивость эмульсий проявляется в самопроизвольном образовании агрегатов капелек с последующим слиянием (коалесценцией) отдельных капелек друг с другом. В пределе это может приводить к полному разрушению эмульсии и разделению ее на два слоя.

Агрегативную устойчивость эмульсий характеризуют либо скоростью расслаивания эмульсии, либо продолжительностью существования (временем жизни) остальных капелек в контакте друг с другом или с межфазной поверхностью.

На агрегативную устойчивость эмульсий сильнее всего влияют природа и концентрация эмульгатора. С термодинамической точки зрения эмульгатор, адсорбируясь на межфазной границе, понижает межфазное поверхностное натяжение.

Другое объяснение заключается в том, что при наличии стабилизатора на границе раздела фаз между капельками возникают силы отталкивания (энергетический барьер). Повышение в известных пределах концентрации эмульгатора в системе способствует устойчивости эмульсии.

Природа эмульгатора определяет не только устойчивость, но и тип эмульсии. Опыт показывает, что гидрофильные эмульгаторы, лучше растворимые в воде, чем в углеводородах, способствуют образованию эмульсии типа м/в, а гидрофобные эмульгаторы, лучше растворимые в углеводородах, – эмульсий типа в/м (правило Банкрофта). Это вполне понятно, так как эмульгатор препятствует слипанию, или коалесценции, капелек только тогда, когда он находится у поверхности с наружной стороны капельки, т.е. лучше растворяется в дисперсионной среде.

Таким образом, для объяснения влияния эмульгатора на тип эмульсии, несомненным и вполне однозначным является факт стабилизации прямых эмульсий гидрофильными веществами, обратных – гидрофобными. Итак, дисперсионной средой эмульсии становится жидкость, лучше взаимодействующая с эмульгатором.

В качестве эмульгаторов могут применяться самые различные по природе вещества: поверхностно-активные вещества, молекулы которых содержат ионогенные полярные группы (мыла в широком смысле слова), неионогенные поверхностно-активные вещества, высокомолекулярные соединения. Эмульгирующей способностью обладают даже порошки.

Наиболее распространенными поверхностно-активными эмульгаторами являются мыла – соли жирных кислот, содержащие 12-18 углеродных атомов в молекуле (олеаты, стеараты и др.). Адсорбируясь на границе между маслом и водой, они снижают поверхностное натяжение между фазами и несколько увеличивают устойчивость системы. Однако это обстоятельство играет в стабилизации лишь подсобную роль.

Гидрофильная часть дифильной молекулы эмульгатора связывается с водой, а гидрофобная – с маслом. На рис. 6.1 молекула эмульгатора изображена в виде черточки (гидрофобная часть) с кружком на одном конце (гидрофильная часть).

Щелочные мыла (соли одновалентных металлов), растворимые в воде, стабилизируют прямые эмульсии (м/в); соли двух- и трехвалентных металлов являются эмульгаторами обратных эмульсий (в/м).

Молекулы щелочного мыла лучше взаимодействуют с водой и, адсорбируясь на капельках масла, создают на их наружной поверхности достаточно толстый адсорбционно-сольватный слой, препятствующий соприкосновению и слиянию капелек масла. Кроме того, за счет диссоциации полярных групп эмульгатора возникает ДЭС, также являющийся фактором стабилизации (рис. 6.1-а).

Щелочноземельные мыла, растворимые в масле, образуют толстый адсорбционно-сольватный слой на наружной поверхности капелек воды, защищая их от слияния (рис. 6.1-б).

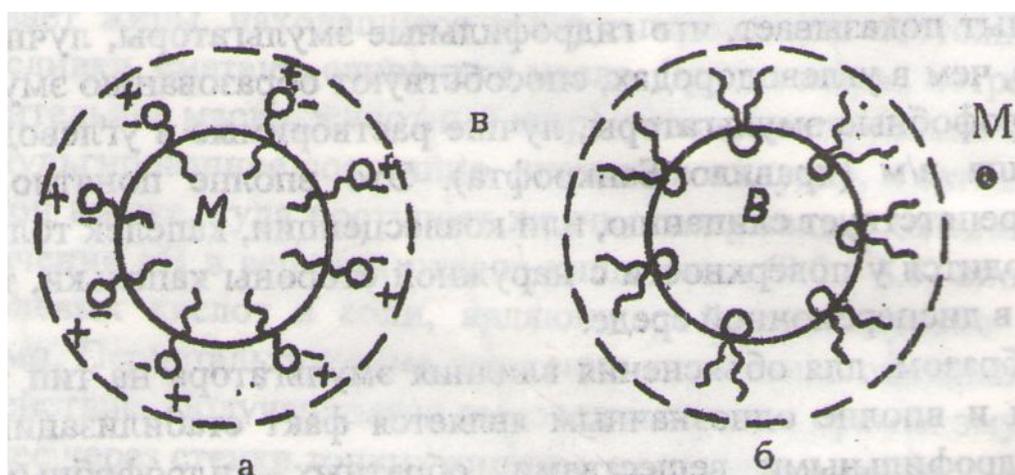


Рис.6.1 Стабилизация эмульсий ПАВ:

а) схема стабилизации капельки масла щелочным мылом  $\text{RCOONa}$ ;

б) схема стабилизации капельки воды щелочноземельным мылом  $(\text{RCOO})_2\text{Mg}$

Таким образом, стабилизирующие действия эмульгатора заключаются не только и не столько в снижении поверхностного натяжения на

межфазной границе, сколько в образовании структурно-механического барьера, обеспечивающего устойчивость эмульсии.

Это общее положение хорошо подтверждается при рассмотрении действия так называемых твердых эмульгаторов.

Твердыми эмульгаторами могут служить достаточно высокодисперсные порошки, способные смачиваться как полярной (вода), так и неполярной (масло) жидкостями. При встряхивании полярной жидкости с неполярной в присутствии твердого эмульгатора его частицы собираются на межфазной границе, образуя прочную, пространственную коагуляционную структуру, препятствующую коалесценции. При этом порошки лучше стабилизируют ту фазу, которая хуже смачивается. Если порошок *гидрофильный*, то есть лучше смачивается водой (оксиды и гидроксиды металлов, силикаты, карбонаты, сульфаты, глина, мел), то они закрепляются со стороны воды. Защитный слой у прямой эмульсии образуется со стороны дисперсной фазы. Такая броня лучше стабилизирует эмульсию м/в. Устойчивое положение частиц на границе между водой и маслом экранирует дисперсную фазу и противостоит процессу коалесценции, что обеспечивает устойчивость эмульсии.

*Гидрофобные* порошки, которые не смачиваются водой (сажа, металлы и их сульфиды, парафины, стеарины, фторопласты), лучше смачиваются неполярными растворителями (маслом). Поэтому расположение таких частиц будет обратным: в прямых эмульсиях частицы порошка находятся в дисперсной фазе, а в обратных – в дисперсионной среде. Следовательно, гидрофобные порошки лучше стабилизируют эмульсию в/м.

### **Явление – обращение фаз эмульсии**

При определенных условиях можно превратить прямую эмульсию в обратную и наоборот, т.е. произвести обращение фаз эмульсии. Достаточно прибавить к прямой эмульсии, стабилизированной стеаратом натрия, раствор  $\text{CaCl}_2$  и сильно встряхнуть, чтобы получить обратную эмульсию. Причина обращения – изменение природы эмульгатора в результате реакции ионного обмена. Образующийся стеарат кальция нерастворим в воде, слабо гидратирован и не образует защитного барьера в водной среде. Кальциевое мыло значительно больше растворимо в масле, чем в воде.

### **Определение типа эмульсии**

Для всех практических целей весьма важно знать – какой тип эмульсии (м/в) или (в/м) образуется при совместном диспергировании

масла и воды. На практике тип эмульсии определяют следующими методами.

1. *Метод окрашивания.* К системе добавляется небольшое количество красителя, избирательно растворимого в одной фазе (например, жирорастворимый краситель Судан-3 красного цвета).

Тогда под микроскопом можно видеть либо красные капли на белом фоне (м/в), либо наоборот, красный фон (в/м).

2. *Метод электропроводности.* Высокие значения электропроводности указывают на то, что дисперсионной средой является полярная жидкость (вода), а эмульсия относится к типу м/в.

Малые значения электропроводности показывают на образование обратной эмульсии (типа в/м).

3. *По методу разбавления* каплю эмульсии вносят в пробирку с водой. Если капля равномерно распределяется в воде, – это эмульсия м/в. Капля эмульсии в/м диспергироваться в воде не будет.

4. О типе эмульсии можно судить также *по смачиванию* пластинки гидрофобного вещества (парафина). Прямые эмульсии не смачивают подложку, а обратные смачивают.

5. *Метод слияния капель.* Каплю эмульсии и каплю воды помещают на предметное стекло и стекло наклоняют так, чтобы капли пришли в соприкосновение. Если капли сольются, то дисперсной фазой является вода, если не сольются – масло.

6. На фильтровальную бумагу наносят каплю эмульсии. Если средой является вода, то капля сразу всасывается бумагой, на которой остается жирное пятно. Капля эмульсии в/м не всасывается.

В заключение следует сказать несколько слов о разрушении эмульсий. К расслоению системы приводит часто механическое воздействие. Используют методы вытеснения эмульгатора веществом, обладающим большей поверхностной активностью, но меньшей способностью к образованию структурированных слоев, а также все способы, применяемые для коагуляции – увеличение концентрации электролита, дегидратации, вымораживание, электрофоретическое выделение дисперсной фазы. Задача разрушения эмульсий приобретает в настоящее время особую важность в связи с проблемой очистки сточных вод.

### **Значение эмульсий**

Эмульсии имеют чрезвычайно широкое применение, причем не только созданные руками человека, но и природные, среди которых в первую очередь следует выделить молоко, предназначенное природой для вскармливания потомства и содержащее все необходимое для растущего организма; желток яйца, играющего аналогичную роль; млеч-

ный сок растений и т.д. Значение этих природных эмульсий трудно переоценить. Человек научился использовать их непосредственно, перерабатывать, получая из них массу продуктов и изделий. Но, вероятно, более важным является то, что человек смог искусственно получать эмульсии и использовать их в различных областях.

Эмульсии играют большую роль в жизнедеятельности человека. Кровь образует эмульсию, в которой дисперсной фазой являются эритроциты, а эмульгатором – белки.

Продукты перед усвоением организмом должны переводиться в эмульгированное состояние. В качестве эмульгатора выступает желчь. Процесс эмульгирования осуществляется в желудке при  $\text{pH} \sim 8-8,5$ .

Лекарственные препараты часто представляют из себя эмульсии, причем для внутреннего применения используют эмульсию м/в, а для наружного – в/м, так как кожа человека препятствует прохождению воды, но легко пропускает другие жидкости.

Эмульсии находят большое применение в производстве продуктов питания. К эмульсиям относятся молоко, сливки, сливочное масло, сметана, маргарины, т.е. жиросодержащие продукты питания.

Маргарины это концентрированная эмульсия типа в/м, в которой дисперсная фаза – вода, а дисперсионная среда – пищевой жир. Майонез – концентрированная эмульсия растительного масла типа м/в. Дисперсионная среда – вода, содержащая яичный желток, уксус, горчицу, сахар, специи.

Сливочное масло – это высококонцентрированная структурированная система, в состав которой входят прямая и обратная эмульсии – в большей степени м/в и отчасти в/м.

Эмульсии широко используют в пищевой технологии. Жиры в тесто вводят в виде эмульсии типа м/в, что значительно улучшает качество хлеба и хлебобулочных изделий.

Эмульсии широко используются не только в пищевой, но и в ряде других отраслей промышленности.

К современным направлениям химической технологии относится эмульсионная полимеризация – полимеризация в каплях дисперсной фазы – основной метод получения каучуков, полистирола, поливинилхлорида и т.д.

Основной процесс мыловарения связан с образованием прямой эмульсии м/в.

Эмульгирование имеет место при обезвоживании сырой нефти. Сырая нефть представляет собой эмульсию в/м, стабилизированную маслорастворимыми ПАВ (парафинами, асфальтенами). Обезвоживание сырой нефти, которое осуществляется в нефтеперерабатывающей про-

мышленности, представляет собой процесс необходимый, так как попадание воды, особенно содержащей сероводород, приводит к интенсивной коррозии аппаратуры.

### **Контрольные вопросы**

1. Классификация коллоидных систем по дисперсности. Дать понятие суспензии, эмульсии.
2. Получение эмульсий; условия, необходимые для их образования.
3. Классификация эмульсии в зависимости от концентрации дисперсной фазы.
4. Типы эмульсий. Как влияет природа эмульгатора на тип эмульсии? Пояснить схемы стабилизации капельки масла и капельки воды щелочным и щелочноземельным мылом соответственно.
5. Дать понятие – эмульгаторы. Какие по природе вещества применяются в качестве эмульгатора. Влияние природы и концентрации эмульгатора на агрегативную устойчивость эмульсии.
6. Твердые эмульгаторы. Примеры. Механизм их действия.
7. Явление – обращение фаз эмульсии.
8. Как определить тип эмульсии?
9. Разрушение эмульсии.
10. Практическое использование эмульсий. Значение эмульсий в жизни человека.

### **3. Аэрозоли. Системы с газообразной дисперсионной средой**

*Аэрозолем* называется микрогетерогенная система, в которой частички твердого вещества или капельки жидкости взвешены в газе. Условное обозначение аэрозолей: Т / Г или Ж / Г.

Чтобы было ясно, насколько важным является этот вид дисперсных систем, приведем примеры аэрозолей. Космическое пространство, атмосфера Земли, воздух, которым мы дышим, – все это аэрозоли. Аэрозоли возникают естественным путем, образуются искусственно и сопутствуют промышленному производству.

Ветер поднимает и разносит облака пыли, создавая пыльные бури. Пыль может подниматься на высоту 5-6 км и переноситься на расстояния, измеряемые тысячами километров. В Норвегии, например, была обнаружена пыль пустыни Сахара. При извержении вулканов, а их на Земле более 600, в атмосферу выбрасывается несколько десятков миллионов тонн грунта, большая часть которого переходит в аэрозольное состояние. Так, в результате гигантского извержения вулкана Тамбора в

Индонезии в 1815 г. в стратосферу было выброшено такое количество пыли, что следующий, 1816 г., вошел в историю как «год без лета». Микроорганизмы, вирусы и споры растений подхватываются потоком воздуха и образуют аэрозоли. Споры плесени и дрожжей находят в атмосфере на высоте свыше 11 км. Аэрозоли биологического происхождения переносятся на огромные расстояния – были отмечены случаи, когда споры грибов были обнаружены над Карибским морем в 1000 км от ближайшего возможного места их образования. Вода, испаряемая с водной поверхности Земли, образует аэрозоли, разрушение которых приводит к возникновению дождя, снега, града. До 30 % всех естественных аэрозолей дает космическая пыль. Все это – аэрозоли, которые возникают естественным путем, без участия человека.

Около 10 % всех аэрозолей получается искусственно: это распыление ядохимикатов и удобрений, орошение, бытовые аэрозоли и т.д.

И, наконец, третья группа аэрозолей – это промышленные аэрозоли. В шахтах, карьерах для добычи полезных ископаемых, около металлургических и химических комбинатов, при работе различных агрегатов (дробилок, мельниц, многочисленных котельных) образуются аэрозоли, загрязняющие воздух. Все виды наземного, воздушного и водного транспорта являются источниками аэрозолей за счет сгорания топлива. Достаточно отметить, что в результате сгорания топлива ежегодно выбрасывается в атмосферу более 100 т твердых и 1 млн т газообразных веществ. Производство ядерного топлива, эксплуатация атомных электростанций, испытания ядерного оружия приводят к образованию радиоактивных аэрозолей.

Таковы основные источники образования аэрозолей. Ежегодно в среднем 1 км<sup>2</sup> земной поверхности выбрасывает в атмосферу 20 т раздробленной массы, которая превращается в атмосферные аэрозоли.

### **Классификация аэрозолей**

1. По агрегативному состоянию дисперсной фазы:

- туман (Ж / Г);
- дым, пыль (Т / Г);
- смог ( Ж + Т) / г [Smog] = Smoke (дым) + fog (туман).

2. По дисперсности:

- туман (Ж / Г),  $10^{-5} \leq d \leq 10^{-3}$  см;
- дым (Т / Г),  $10^{-7} \leq d \leq 10^{-3}$  см;
- пыль (Т / Г),  $d > 10^{-3}$  см.

1. По методам получения:

- конденсационные;

- диспергационные.

### **Агрегативная устойчивость. Коагуляция**

В отличие от остальных дисперсных систем в аэрозолях отсутствует всякое взаимодействие между поверхностью частиц и газовой средой, а значит, отсутствуют силы, препятствующие сцеплению частиц между собой и с макроскопическими телами при соударении. Таким образом, аэрозоли являются агрегативно неустойчивыми системами. Коагуляция в них происходит по типу быстрой коагуляции, т.е. каждое столкновение частиц приводит к их слипанию.

Скорость коагуляции быстро возрастает с увеличением численной концентрации аэрозоля (табл. 6.1).

Таблица 6.1

#### **Зависимость скорости коагуляции от увеличения численности концентрации аэрозоля**

<i>Начальная численная концентрация в 1 см<sup>3</sup></i>	<i>Время, необходимое для уменьшения концентрации аэрозоля в 2 раза</i>
10 <sup>12</sup>	Доли секунды
10 <sup>10</sup>	15-30 с
10 <sup>8</sup>	30 мин
10 <sup>6</sup>	Несколько суток

Независимо от начальной концентрации аэрозоля через несколько минут в 1 см<sup>3</sup> находится 10<sup>8</sup>-10<sup>6</sup> частиц (для сравнения – в лиозолях ~ 10<sup>15</sup> частиц). Таким образом, мы имеем дело с весьма сильно разбавленными системами.

Коагуляции аэрозолей также способствуют:

- низодиаметрическая форма частиц;
- полидисперсность;
- наличие противоположно заряженных частиц;
- конвекционные потоки, механическое перемешивание, ультразвуковые колебания, так как они увеличивают вероятность столкновения частиц.

### **Методы разрушения аэрозолей**

Несмотря на то, что аэрозоли являются агрегативно неустойчивыми, проблема их разрушения стоит очень остро. Основные проблемы, при разрешении которых возникает необходимость разрушения аэрозолей:

- очистка атмосферного воздуха от промышленных аэрозолей;

- улавливание из промышленного дыма ценных продуктов;
  - искусственное дождевание или рассеивание облаков и тумана.
- Разрушение аэрозолей происходит путем
- рассеивания под действием воздушных течений или вследствие одноименных зарядов частиц;
  - седиментации;
  - диффузии к стенкам сосуда;
  - коагуляции;
  - испарения частиц дисперсной фазы (в случае аэрозолей летучих веществ).

Из очистных сооружений наиболее древним является дымовая труба. Вредные аэрозоли стараются выпускать в атмосферу как можно выше, так как некоторые химические соединения, попадая в приземный слой атмосферы под действием солнечных лучей и в результате разных реакций, превращаются в менее опасные вещества (на Норильском горно-металлургическом комбинате, например, трехканальная труба имеет высоту 420 м).

Однако современная концентрация промышленного производства требует, чтобы дымовые выбросы проходили предварительную очистку. Разработано много способов разрушения аэрозолей, но любой из них состоит из двух стадий: первая – улавливание дисперсных частиц, отделение их от газа, вторая – предотвращение повторного попадания частиц в газовую среду, это связано с проблемой адгезии уловленных частиц, формированием из них прочного осадка.

Пылеулавливание, главным образом, основано на инерционных или на электрических силах. Способы пылеулавливания можно представить в виде схемы.

Рассмотрим эти способы более подробно.

Инерционное осаждение проводится с помощью центробежных отделителей, называемых *циклонами*. Они представляют собой металлические цилиндры, в которых аэрозоль по спирали движется сверху вниз, при этом частицы оседают на стенках цилиндра, а очищенный газ по специальной трубе выводится из циклона. Высокопроизводительный циклон может обеспечить практически полное улавливание частиц крупнее 30 мкм, частицы размерами 5 мкм улавливаются на 80 %, а размерами 2 мкм – менее чем на 40 %. К инерционному осаждению можно отнести и мокрое пылеулавливание. В этих случаях главная задача состоит в том, чтобы частицы привести в соприкосновение с каплями жидкости, вместе с которыми они удаляются из аппарата. Мокрое пылеулавливание осуществляется двумя способами:

- 1) для частиц с  $d > 2-5$  мкм используют *скрубберы* (полые или с насадкой), мокрые циклоны, барботажные или пенные пылеулавливатели;
- 2) для частиц с  $d < 2$  мкм используются скоростные пылеулавливатели.

Ультразвуковые установки используются для разрушения туманов. Достаточно нескольких секунд, чтобы туман, движущийся в ультразвуковом поле, скоагулировал на 90 %. В настоящее время разработаны промышленные установки с производительностью до  $1000 \text{ м}^3 / \text{мин}$ . К недостаткам этого метода следует отнести следующее: он не разрушает сильно разбавленные аэрозоли, оставляя нескоагулированной самую вредную – высокодисперсную часть аэрозоля.

Электростатическое осаждение с успехом применяют для улавливания пылей и туманов в цементной, сернокислотной, металлургической промышленности и особенно для улавливания летучей золы из дымовых газов электростанций.

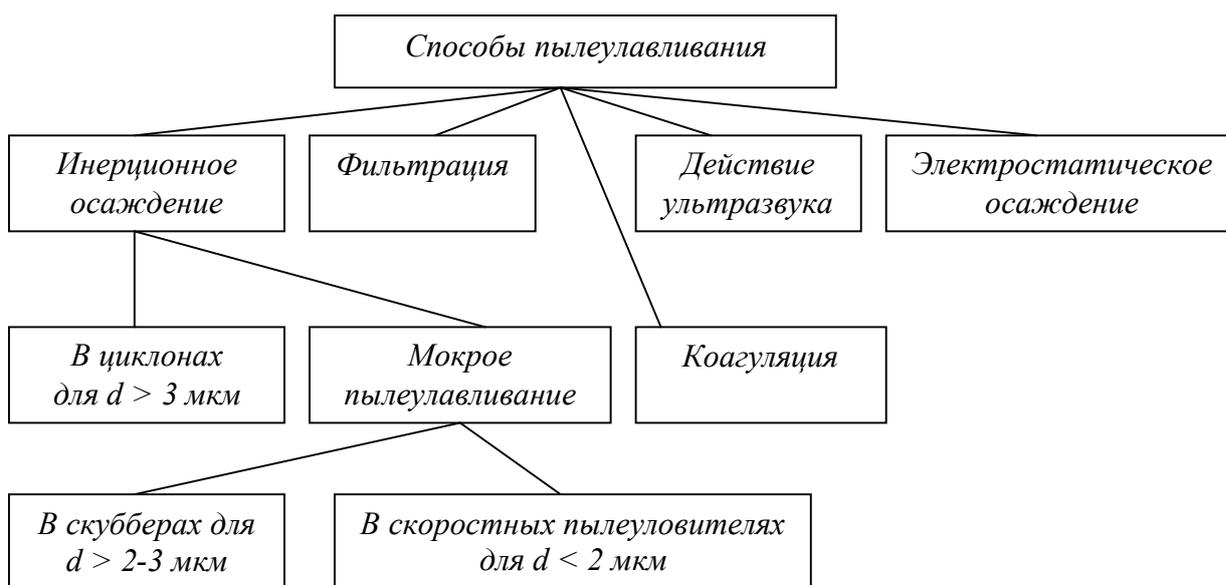


Рис.6.1 Способы пылеулавливания

Принцип метода состоит в следующем. Аэрозоль пропускают между электродами, создающими поле высокого напряжения (70-100 кВ), возникает коронный разряд, при котором катод испускает огромное количество электронов. Электроны ионизируют молекулы газа. Образующиеся анионы адсорбируются частицами аэрозоля, затем отрицательно заряженные частицы осаждаются на положительно заряженной стенке трубы, после чего собираются в специальном бункере.

Простые по конструкции и недорогие пылеуловители высокой производительности малоэффективны для частиц размером до 5 мкм, а именно такие частицы представляют наибольшую опасность. В связи с этим чрезвычайно заманчивой является идея так называемого *конденсационного метода* пылеулавливания. В этом методе используется свойство аэрозольных частиц выступать в роли центров конденсации водяных паров. Механизм конденсационного метода состоит в том, что за счет конденсации водяных паров трудноуловимый тонкодисперсный аэрозоль превращается в туман, капли которого размерами 2-5 мкм легко осаждаются простыми методами. Достоинством этого метода является то, что превратить в капли тумана можно частицы любой природы и любого размера.

Пылеулавливающий фильтр конденсационного типа производительностью 30 000 м<sup>3</sup> / час был испытан в рудничных условиях. Он показал эффективность, близкую к 99 % при среднем размере частиц 0,2 мкм. При этом габариты фильтра были на порядок меньше, чем у рукавных фильтров и электрофильтров такой же мощности.

### **Преимущества аэрозольных упаковок**

1. Перевод препарата в мелкодисперсное состояние происходит за счет потенциальной энергии сжиженного пропеллента и не требуется применение каких-либо посторонних устройств.
2. Для создания аэрозолей не нужны какие-либо насадки.
3. В единицу времени можно диспергировать значительное количество вещества с получением частиц малого размера – в случае применения других способов потребовалось бы гораздо больше энергии.
4. Режим туманообразования стабилен: размер получаемых частиц, дальность их полета, угол в вершине конуса в течение всего времени эксплуатации мало меняются.
5. Можно заранее фиксировать дозировку распыляемого вещества.
6. Можно задавать размер частиц.
7. Степень полидисперсности аэрозоля невелика.
8. Все частицы имеют одинаковый химический состав.
9. Обеспечивается стерильность распыляемых препаратов.
10. Препарат в упаковке не соприкасается с кислородом воздуха, что обеспечивает его стабильность.
11. Автоматически закрывающийся клапан исключает возможность потери за счет проливания или испарения неиспользованной части продукта.
12. Упаковка постоянно готова к работе.

13. Упаковка компактна. Дает возможность индивидуального или коллективного использования.

Первые аэрозольные упаковки появились в 30-х гг. XX в. в Европе. Во время Второй мировой войны инициативу в области их разработки захватили США. В 1941 г. была создана аэрозольная упаковка – средство для уничтожения насекомых, упакованное в стеклянный сосуд. Пропеллентом служил фреон-12.

В промышленных масштабах производство началось после Второй мировой войны в США, а затем в других странах мира.

### **Практическое применение аэрозолей**

Широкое использование аэрозолей обусловлено их высокой эффективностью. Известно, что увеличение поверхности вещества сопровождается увеличением его активности. Незначительное количество вещества, распыленное в виде аэрозоля, занимает большой объем и обладает большой реакционной способностью. В этом состоят преимущества аэрозолей перед другими дисперсными системами.

Аэрозоли применяются:

- в различных областях техники, в том числе в военной и космической;
- в сельском хозяйстве;
- в здравоохранении;
- в метеорологии;
- в быту и т.д.

Остановимся подробнее на применении аэрозольных упаковок.

В настоящее время насчитывается более 300 видов товаров в аэрозольных упаковках.

**Первая группа:** средства бытовой химии.

- Инсектициды – препараты для уничтожения насекомых.
- Средства против моли.
- Инсектициды для обработки домашних животных.
- Средства защиты комнатных растений и плодово-ягодных культур от грибковых болезней и вредителей.
- Лаки и краски.
- Освежители воздуха.
- Полирующие и чистящие составы.

**Вторая группа:** парфюмерно-косметические средства.

- Средства ухода за волосами (лаки, шампуни и т.д.).
- Пены и гели для бритья.
- Кремы для рук и ног.

- Масло для и от загара.
- Дезодоранты.
- Духи, одеколоны, туалетная вода.

**Третья группа:** медицинские аэрозоли.

**Четвертая группа:** технические аэрозоли.

- Смазочные масла.
- Антикоррозионные покрытия.
- Защитные пленки
- Сухие смазки.
- Эмульсии для охлаждения резцов на сверлильных станках.

**Пятая группа:** пищевые аэрозоли.

### **Заключение**

*Аэрозоли* – это микрогетерогенные системы, в которых частицы твердого вещества или капельки жидкости взвешены в газе (Т / Г или Ж / Г).

По агрегатному состоянию дисперсной фазы аэрозоли подразделяют на:

- туман (Ж / Г);
- дым, пыль (Т / Г);
- смог [(Ж + Т) / Г ].

По дисперсности аэрозоли бывают: туман, дым, пыль.

Как и другие микрогетерогенные системы, аэрозоли могут быть получены из истинных растворов (конденсационные методы) или из грубодисперсных систем (диспергационные методы).

Капельки воды в туманах всегда сферические, а твердые частицы дыма могут иметь разную форму в зависимости от их происхождения.

Благодаря очень маленьким размерам частиц дисперсной фазы они имеют развитую поверхность, на которой могут активно протекать адсорбция, горение, другие химические реакции.

Молекулярно-кинетические свойства аэрозолей обусловлены:

- малой концентрацией частиц дисперсной фазы;
- малой вязкостью дисперсионной среды;
- малой плотностью дисперсионной среды.

В зависимости от размеров частиц дисперсной фазы они могут либо быстро седиментировать (при  $r \gg 1$  мкм), либо прилипать к стенкам сосуда или слипаться (при  $r \ll 0,01$  мкм). Наибольшей устойчивостью обладают частицы промежуточных размеров.

Оптические свойства аэрозолей сходны со свойствами лиозолей, однако рассеяние света ими выражено значительно сильнее из-за боль-

ших различий показателей преломления дисперсной фазы и дисперсионной среды.

Специфичность электрических свойств аэрозолей состоит в том, что на частицах не возникает ДЭС, заряд частиц носит случайный характер и мал по величине. При сближении частиц не возникает электростатическое отталкивание и происходит быстрая коагуляция.

Разрушение аэрозолей является важной проблемой и осуществляется путем седиментации, коагуляции, пылеулавливания и другими методами.

### Контрольные вопросы

1. Какие системы называются аэрозолями, как они обозначаются?
2. По каким признакам и как классифицируют аэрозоли?
3. На какие группы делятся методы получения аэрозолей?
4. Какими основными факторами определяются свойства аэрозолей?
5. В чем состоит сходство и различие оптических свойств аэрозолей и лиозолой?
6. В чем состоит отличие электрических свойств аэрозолей и лиозолой?
7. Какие факторы способствуют коагуляции аэрозолей?
8. Какими методами может осуществляться разрушение аэрозолей?

### 4. Пены (Г / Ж)

Пена представляет собой систему ячеек из пузырьков газа, связанных друг с другом разделяющими пленками, в общий каркас.

В пенах дисперсной фазой является газ, но по своей природе они близки к высококонцентрированным эмульсиям ( $V_d > 70 \%$ ), то есть когда газообразная фаза занимает почти весь объем. Поэтому их часто называют *газовыми эмульсиями*. Для характеристики пен используют величину  $K$  (*кратность пены*), равную отношению объема пены  $V_n$  к объему жидкости в ней  $V_{ж}$ :

$$K = \frac{V_n}{V_{ж}}. \quad (1)$$

По сравнению с золями, пены обладают более низкой степенью дисперсности и получаются как с помощью конденсационных методов, так и диспергационных. Для пен характерна низкая термодинамическая устойчивость, поэтому в них активно протекают самопроизвольные процессы в направлении коалесценции, связанные с уменьшением по-

верхностной энергии. Даже в стабильных пенах наблюдается *старение*, то есть увеличение размеров крупных пузырьков за счет мелких, представляющее из себя процесс *изотермической перегонки*. Это объясняется большим давлением Лапласа в мелких пузырьках по сравнению с крупными.

Устойчивость пен зависит от ее пленочного каркаса. Если пена образована низкомолекулярным веществом, то устойчивость ее невелика. Для получения устойчивой пены необходимо присутствие стабилизатора, который называют *пенообразователем*. Пенообразователями являются ПАВ, которые делятся на две группы: *слабые и сильные* (пенообразователи I и II рода). К слабым относятся вещества, которые не образуют адсорбционных слоев с повышенными механическими свойствами. Такие вещества увеличивают устойчивость пен всего на несколько минут. Сильные пенообразователи образуют адсорбционные структурированные слои. Такими являются те же вещества, которые служат эмульгаторами (мыла, белки, ВМС, а также порошки). Устойчивость пены в их присутствии зависит от прочности адсорбционных слоев, образующих стенки газовых пузырьков. Большую роль в процессах стабилизации пен играет *эффект Марангони-Гиббса*, который заключается в том, что в местах утончения пленки возрастает поверхностное натяжение жидкости  $\sigma$ , и ПАВ вместе с жидкостью перетекают из мест с малым поверхностным натяжением в места с повышенным значением  $\sigma$ . Это приводит к «самозалечиванию» пленок и стабилизации системы.

Пены широко используют во многих технологических процессах, например, в пищевой, химической, парфюмерной промышленности, при производстве строительных материалов, в процессах флотации, при проявлении моющего действия мыл, а также в действии пенных огнетушителей. Но не всегда образование пены играет положительную роль. Иногда пенообразование становится помехой для проведения некоторых процессов (при перегонке и выпаривании растворов, при стирке и т.д.). В этих случаях приходится предотвращать образование пен и проводить *пеногашение*, т.е. разрушение пен. Для этого применяют различные способы: механическое или термическое воздействие, ультразвуковые и акустические методы, а также введение *пеногасителей*. Последние представляют собой чаще всего ПАВ: растительные масла, жирные кислоты, эфиры, спирты, которые разрушают или вытесняют стабилизатор-пенообразователь, но сами не стабилизируют систему.

### **Заключение**

Пены – это грубодисперсные высококонцентрированные системы, в которых дисперсной фазой являются пузырьки газа, а дисперсионной

средой – жидкость в виде тонких пленок. Концентрация пузырьков газа должна быть более 74 % (объемных).

Классификация пен часто основывается на их кратности  $\beta$ : если  $K < 10$  – пены называют жидкими, если  $10 \leq K \leq 1000$  – сухими.

Основными характеристиками пен являются: кратность, дисперсность, устойчивость во времени.

В пенах пузырьки газа прижаты друг к другу тонкой прослойкой дисперсионной среды – пенными пленками. Система находится в устойчивом равновесии, когда контакт осуществляется между тремя пузырьками. Пленки жидкости между этими пузырьками образуют *треугольник Плато*, углы между пленками примерно  $120^\circ$ . В местах, где стыкуются пленки, образуются утолщения, называемые *каналами*.

Пены являются типичными лиофобными системами. Термодинамически они не устойчивы. В них протекают следующие процессы, ведущие к изменению строения и постепенному разрушению пены.

2. Диффузионный перенос газа из мелких пузырьков в более крупные и из поверхностных пузырьков во внешнюю среду. В этом проявляется агрегативная неустойчивость.

3. Стеkanie дисперсионной среды под действием силы тяжести. В этом состоит седиментационная неустойчивость пен.

4. Указанные процессы ведут к утончению пенных пленок и их постепенному разрушению.

Устойчивыми пены получают только в присутствии специальных веществ – *пенообразователей*. В качестве пенообразователей обычно используются:

- коллоидные ПАВ;
- ВМС.

Адсорбционные слои, образуемые этими веществами, стабилизируют пенные пленки, замедляя вытекание из них жидкости.

Основные свойства пены:

- структурно-механические (предельное напряжение сдвига и вязкость);
- оптические (рассеяние и поглощение света);
- электрическая проводимость.

### **Контрольные вопросы**

1. Какие системы называются пенами? Как они обозначаются?
2. Что называется кратностью пены?
3. Являются ли пены термодинамически устойчивыми системами?
4. Какие вещества используют в качестве пенообразователей?

5. Суть эффекта Марангони-Гиббса.
6. Практическое применение пен.

## 5. Системы с твердой дисперсионной средой

Наиболее распространенными в природе и технике являются системы с твердой дисперсионной средой. В них газовые, жидкостные или твердые включения распределены в объеме твердой фазы и составляют дисперсную фазу. В результате образуются дисперсные системы типа: газ в твердом (Г / Т), жидкость в твердом (Ж / Т) и твердое в твердом (Т / Т).

Образование дисперсных систем с твердой дисперсионной средой часто является результатом протекания в системе *структурообразования*, при котором она превращается в материал с ценными свойствами. Приобретение новых свойств дисперсными системами лежит в основе методов получения твердых материалов и определяется процессами отвердевания систем с газообразной или жидкой дисперсионными средами. Все системы с твердой дисперсионной средой относятся к связнодисперсным системам, поэтому их можно рассматривать как системы, имеющие бесконечно большую вязкость дисперсионной среды. В таких системах процессы коагуляции, связанные со снижением поверхностной энергии, протекают очень медленно и имеют форму *перекристаллизации*, или *изотермической перегонки*.

Системы типа Г/Т бывают грубо- и высокодисперсными. К ним относятся пемзы, губки, пенопласты, пеностекло, пенобетон и т.д. Они легки, прочны, плохо проводят тепло, поэтому могут служить строительными и термоизоляционными материалами. Их часто называют *твердыми пенами*. Высокодисперсные пористые материалы являются эффективными адсорбентами.

По аналогии с эмульсиями, системы с жидкой дисперсной фазой и твердой дисперсионной средой (Ж/Т) иногда считают *твердыми эмульсиями*. Они очень важны для существования живых организмов. В таких системах жидкостные включения образуют непрерывную систему взаимосвязанных прослоек и каналов. Это – ткани растений и животных, живые клетки, а также почва, грунт, бумага, продукты питания и др.

Наибольшее значение имеют системы Т/Т. К ним относятся горные породы, металлические сплавы, пластмассы, драгоценные камни, эмали. Например, драгоценные камни – это дисперсия различных окислов в кварце или кристаллическом глиноземе ( $\text{SiO}_2$ ). Цветные стекла, например рубиновые, изготовленные еще М. В. Ломоносовым, представляли собой дисперсию золота в стекле. Эмали – это легкоплавкие стекла с

различными диспергированными пигментами. Металлические сплавы – важный класс дисперсных систем Т/Т, механические свойства которых в значительной мере зависят от строения, отвечающего различной степени раздробленности дисперсной фазы. Например, *аустенит* – это истинный твердый раствор, *мартенсит* – ультрамикрорегетерогенная система, *перлит* – микрорегетерогенная система. Для систем Т/Т, из всех наиболее типичных свойств, лучше всего выражена способность к светорассеиванию. Даже термин *опалесценция* произошел от названия минерала *опал*, обладающего сильно выраженной способностью рассеивать свет.