

Дисперсные системы

3. Дисперсные системы.

Дисперсные системы

Дисперсными называют гетерогенные системы, в которых одно вещество в виде очень мелких частиц равномерно распределено в объеме другого.



Классификация дисперсных систем по агрегатным состояниям фаз

Распределенное вещество	Среда	Условное обозначение	Пример
газ	газ	Г+Г	Смесь газов
жидкость	газ	Ж+Г	туман
Твердое вещество	газ	Т+Г	дым
Газ	жидкость	Г+Ж	Кислород в воде, пены
Жидкость	жидкость	Ж+Ж	Спирт в воде
Твердое вещество	жидкость	Т+Ж	Соль в воде
газ	Твердое вещество	Г+Т	Раствор водорода в палладии
жидкость	Твердое вещество	Ж+Т	Жемчуг (мельчайшие капли воды распылены в массе карбоната кальция)
Твердое вещество	Твердое вещество	Т+Т	сплавы

Классификация дисперсных систем по степени раздробленности (дисперсности)

Размер частиц	название	Устойчивость
$> 10^{-5}$ м	грубодисперсные	Эти системы неустойчивы, т.к. размер частиц велик по сравнению с размерами молекул. Распределенное вещество быстро оседает или поднимается вверх. Такие малоустойчивые системы называются взвесями .
от 10^{-5} до 10^{-7} м	тонкодисперсные (микрогетерогенные)	Устойчивые коллоидные растворы (золи).
от 10^{-7} до 10^{-9} м	Коллоидные (ультрамикрогетерогенные)	Очень устойчивые системы, не разделяются при долгом стоянии. Называются молекулярными или истинными растворами . Например: газированная или морская вода

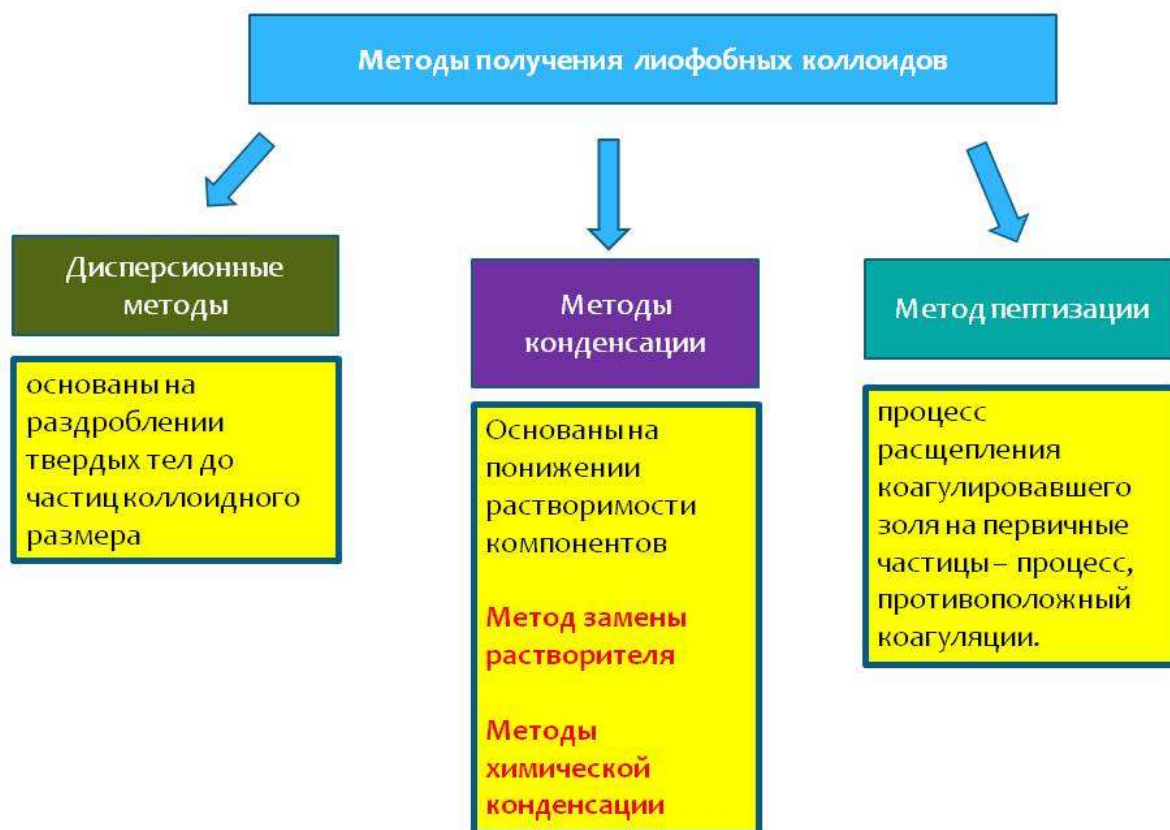
В зависимости от агрегатного состояния распределенного вещества взвеси подразделяются на:

взвеси	
Суспензии	Эмульсии
Образуются при распределении твердых частиц в жидкости	Состоит из двух несмачивающихся жидкостей (растительное масло в воде,
Например: краски, пасты, золи, латексы	Например: молоко, нефть, сливочное масло, маргарин



Коллоидные системы – системы, размер частиц дисперсной фазы в которых составляет $10^{-7} - 10^{-9}$ м.

Коллоидные системы характеризуются гетерогенностью, т.е. наличием поверхностей раздела фаз и очень большим значением удельной поверхности дисперсной фазы.



Метод замены растворителя

Сущность метода:

Вещество, находящееся в молекулярно-дисперсном состоянии, можно перевести в коллоидное состояние при замене одного растворителя другим.

В качестве примера можно привести получение золя канифоли, которая не растворяется в воде, но хорошо растворима в этаноле.

При постепенном добавлении спиртового раствора канифоли к воде происходит резкое понижение растворимости канифоли, в результате чего образуется коллоидный раствор канифоли в воде.

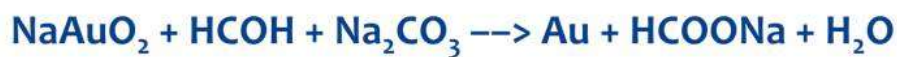
Метод химической конденсации

Сущность метода:

Метод основан на проведении химических реакций, сопровождающихся образованием нерастворимых или малорастворимых веществ.

Для этой цели используются различные типы реакций – разложения, гидролиза, окислительно-восстановительные и т.д.

Так, красный золь золота получают восстановлением натриевой соли золотой кислоты формальдегидом:



Золи могут быть получены результате реакций ионного обмена, в результате которых выделяется нерастворимая соль.

Например, золь иодида серебра



Процесс гидролиза различных солей может приводить к образованию коллоидных растворов нерастворимых гидроксидов или кислот;

например, золь гидроксида железа(III)

Реакция:

- 1) $\text{FeCl}_3 + \text{H}_2\text{O} = \text{FeOHCl}_2 + \text{HCl}$
- 2) $\text{FeOHCl}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{Fe}(\text{OH})_2\text{Cl} + \text{HCl}$
- 3) $\text{Fe}(\text{OH})_2\text{Cl} + \text{H}_2\text{O} = \text{Fe}(\text{OH})_3 + \text{HCl}$

Строение мицелл коллоидных растворов и способы их образования

Мицеллой называется коллоидная частица с прилегающим к ней слоем ионов. Мицелла в целом электронейтральна, а коллоидная частица заряжена.

Механизм образования мицелл

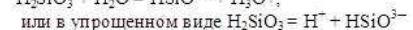
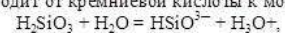
за счет избирательной адсорбции
избыточных ионов

Мицелла образуется за счет адсорбции из раствора и удерживании на поверхности избыточных ионов, одноименных с ионами, входящими в состав ядра.

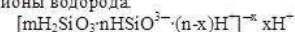
Здесь справедливо правило Панета-Фаянса.

за счет ионизации

Когда между молекулами малорастворимого вещества и растворителем существует хорошее взаимодействие, коллоидные частицы могут образовываться за счет ионизации этих молекул. Так, при образовании коллоидного раствора кремниевой кислоты молекулы воды взаимодействуют с молекулами кремниевой кислоты, при этом один ион водорода переходит от кремниевой кислоты к молекуле воды:

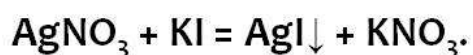


Ядром мицеллы в этом случае будут нерастворимые молекулы кремниевой кислоты, потенциалопределяющими ионами – гидросиликат-ионы, оставшиеся после того, как ионы водорода переместились к молекулам воды. Противоионами будут ионы водорода.



Образование коллоидной мицеллы за счет избирательной адсорбции избыточных ионов

Рассмотрим строение коллоидной частицы (мицеллы) и образование в ней двойного электрического слоя на примере золя иодида серебра AgI. Этот золь можно получить при взаимодействии иодида калия KI с нитратом серебра AgNO₃:



Здесь возможны 2 случая:

- 1) $[\text{AgNO}_3] > [\text{KI}]$. В избытке нитрат серебра
- 2) $[\text{AgNO}_3] < [\text{KI}]$. В избытке йодид калия

Правило Панета - Фаянса

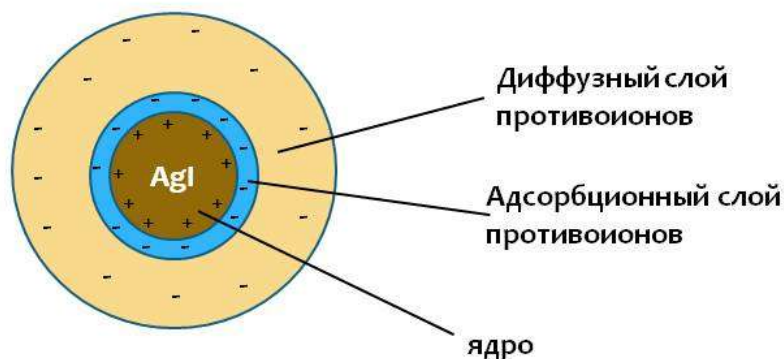
Потенциалопределяющий ион должен отвечать двум требованиям:

- * находится в избытке
- * должен входить в состав ядра.

1. $[AgNO_3] > [KI]$. В избытке нитрат серебра



Ag^+ - потенциалоопределяющий ион



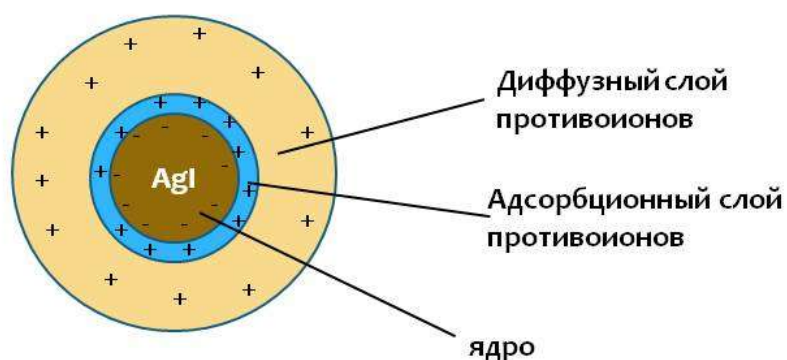
Гранула заряжена положительно.

В целом мицелла электронейтральна

1. $[AgNO_3] < [KI]$. В избытке йодид калия

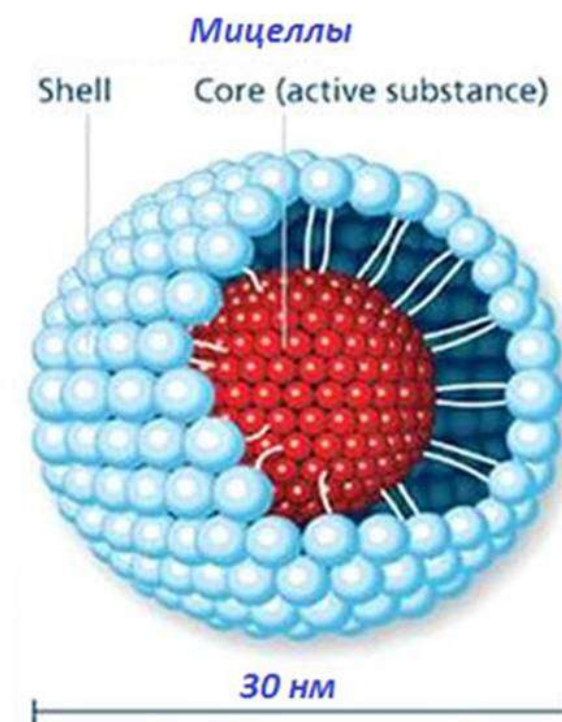


I^- - потенциалоопределяющий ион



Гранула заряжена отрицательно.

В целом мицелла электронейтральна



Между "+" заряженной гранулой и диффузионным слоем возникает **двойной электрический слой** - разность потенциалов, названная **электрокинетическим потенциалом или дзета-потенциалом ζ** .

Это составная часть **термодинамического потенциала ϵ** - разности потенциалов между зарядом потенциалопределяющих ионов и всех противоионов адсорбционного и диффузионного слоев.

$\zeta < \epsilon$.

$$\zeta = \frac{K \cdot \pi \cdot \eta \cdot u}{D \cdot E},$$

K - const, зависящая от формы частиц (для сферических равна 6, для цилиндрических - 4);

η - вязкость среды;

D - диэлектрическая const среды;

E - градиент электрического поля;

u - средняя скорость частиц под действием электрического тока.

Если гранула не имеет заряда, $\zeta = 0$. Такое состояние коллоидной системы называется **изоэлектрическим**.

Значение ζ зависит от количественного распределения противоионов между вторым адсорбционным слоем и диффузионным слоем.

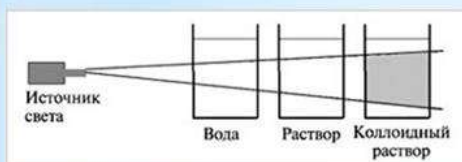
Чем меньше противоионов в адсорбционном слое, тем больше ζ и тем ближе он становится по значению к ϵ .

Свойства коллоидных растворов

Коллоидные растворы благодаря особому строению коллоидных частиц имеют особые оптические и электрические свойства.

Оптические свойства коллоидных растворов

Эффект Тиндаля



Светорассеяние в коллоидных растворах проявляется в виде **опалесценции** - матового свечения (обычно голубоватых оттенков), которое хорошо заметно на тёмном фоне при боковом освещении золя.

$$I = \frac{24 \pi^2 V^2 A^2}{\lambda^4} \left(\frac{n_1^2 - n_2^2}{n_1^2 + n_2^2} \right)^2$$

Уравнение Рэлея

С опалесценцией связано характерное для коллоидных систем явление - **эффект Тиндаля**: при пропускании пучка света через коллоидный раствор с направлений, перпендикулярных лучу, наблюдается образование в растворе светящегося конуса.

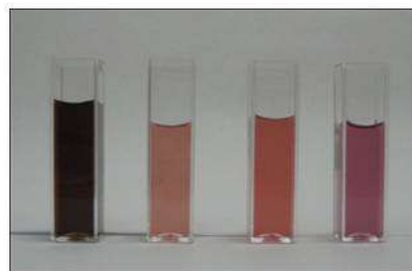


8

Электрические свойства коллоидных растворов

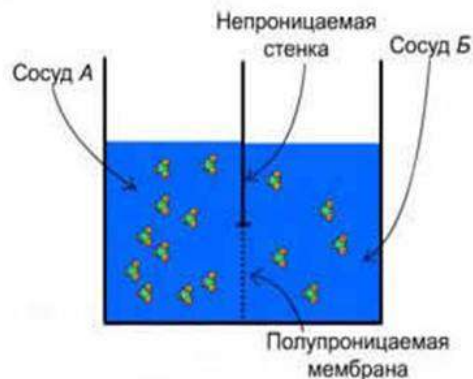
Коллоидные частицы заряжены, поэтому в электрическом поле наблюдаются особые **электрокинетические явления**: электрофорез и электроосмос.

Если в коллоидный раствор погрузить два электрода и подключить их к источнику постоянного тока, то коллоидные частицы начнут перемещаться к электроду, имеющему заряд, противоположный заряду коллоидной частицы.



Явление перемещения коллоидных частиц в электрическом поле к одному из электродов называется **электрофорезом**.

Явление переноса дисперсионной среды через капиллярно-пористую мембрану под действием постоянного электрического тока называется **электроосмосом**.



Электрофорез

Электрофорез – явление перемещения частиц дисперсной фазы относительно дисперсионной среды под действием внешнего электрического поля.

Электрокинетический потенциал связан со скоростью электрофореза уравнением Гельмгольца – Смолуховского:

$$\zeta = \frac{U \cdot \eta}{\varepsilon \cdot \varepsilon_0 \cdot H}$$

ζ - величина электрокинетического потенциала, В;

η - вязкость среды, Н·с/м²;

ε - диэлектрическая проницаемость среды, для водной среды равная 81 (безразмерная величина);

ε_0 - электрическая константа (диэлектрическая проницаемость вакуума), равная $\varepsilon_0 = 8,85 \cdot 10^{-12}$ Ф/м;

U – линейная скорость движения границы золь – боковая жидкость, м/с;

H – напряженность электрического поля, В/м.

Линейную скорость движения границы золь – боковая жидкость рассчитывают как отношение смещения границы раздела за время электрофореза:

$$U = \frac{h}{t}$$

где:

h – смещение границы золь - боковая жидкость за время электрофореза, м;

t – время электрофореза, с.

Напряженность электрического поля (градиент потенциала) рассчитывают как отношение приложенной разности потенциалов к расстоянию между электродами:

$$H = \frac{E}{l},$$

где: E – приложенная разность потенциалов, В; l – расстояние между электродами, м.

Линейная скорость движения границы золь – боковая жидкость, отнесенная к единице напряженности электрического поля, называется *электрофоретической (электроосмотической) подвижностью* (U_0).

$$U_0 = \frac{U}{H},$$

где: U_0 – электрофоретическая подвижность, м²/В·с; U – линейная скорость движения границы золь – боковая жидкость, м/с; H – напряженность электрического поля, В/м.

Уравнение, связывающее электрокинетический потенциал с электрофоретической (электроосмотической) подвижностью:

$$\zeta = \frac{\eta}{\varepsilon \cdot \varepsilon_0} \cdot U_0.$$

Электроосмос

Электроосмос – явление перемещения дисперсионной среды относительно неподвижной дисперсной фазы (пористой диафрагмы) под действием внешнего электрического поля.

Расчет электрокинетического потенциала при электроосмосе ведут по уравнению:

$$\zeta = \frac{\eta \cdot K \cdot U}{\varepsilon \cdot \varepsilon_0 \cdot I}.$$

где: ζ – величина электрокинетического потенциала, В; η – вязкость среды, Н·с/м²; ε – диэлектрическая проницаемость среды, для водной среды равная 81 (безразмерная величина); ε_0 – электрическая константа (диэлектрическая проницаемость вакуума), равная $8,85 \cdot 10^{-12}$ Ф/м; K – удельная электрическая проводимость, Ом⁻¹·м⁻¹; U – объемная скорость электроосмоса, м³/с, I – сила тока, А.

Объемная скорость электроосмоса U – скорость перемещения объема раствора V , м³ в единицу времени t , с:

$$U = \frac{V}{t}$$

Потенциал течения – явление возникновения разности потенциалов между электродами при продавливании через пористую диафрагму жидкости под действием внешней силы (давления).

Потенциал течения не зависит от площади и толщины диафрагмы, от количества протекающей жидкости, а зависит от давления, поддерживающего течение по уравнению:

$$E_T = \frac{p \cdot \varepsilon \cdot \varepsilon_0 \cdot \zeta}{\eta \cdot \kappa},$$

где: E_T – потенциал течения, В; ζ – величина электрокинетического потенциала, В; η – вязкость среды, Н·с/м²; ε – диэлектрическая проницаемость среды, для водной среды равная 81 (безразмерная величина); ε_0 – электрическая константа (диэлектрическая проницаемость вакуума), равная $8,85 \cdot 10^{-12}$ Ф/м; κ – удельная электрическая проводимость, Ом⁻¹·м⁻¹; p – давление, приводящее жидкость в движение, Н/м².

Потенциал течения связан с объемной скоростью движения жидкости при электроосмосе U соотношением:

$$E_T = \frac{p \cdot U}{I},$$

где: E_T – потенциал течения, В; p – давление, приводящее жидкость в движение, Н/м², U – объемная скорость электроосмоса, м³/с, I – сила тока, А.

Очистка коллоидных систем

Методы очистки коллоидных систем

диализ

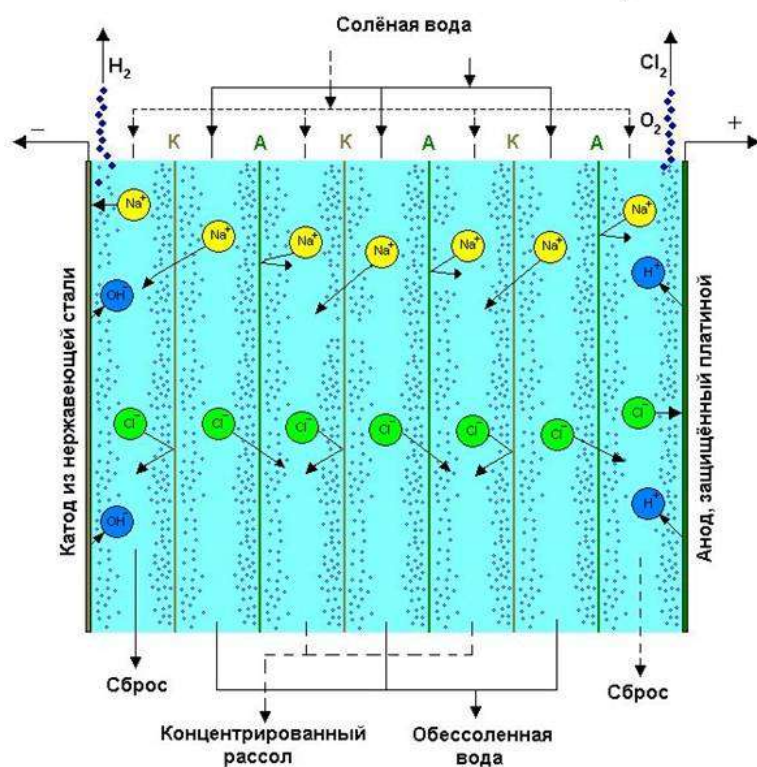
электродиализ

ультрафильтрация

Основаны на свойствах полупроницаемых мембран пропускать частицы малых размеров и задерживать коллоидные частицы.

Электродиализ воды

в среднюю часть, отделенную от двух других полупроницаемыми мембранами, за которыми помещены электроды, наливается золь.



При подключении к электродам разности потенциалов катионы содержащихся в золе электролитов диффундируют через мембрану к катоду, анионы - к аноду.

удаляет даже следов электролитов

Ультрафильтрация воды

Ультрафильтрация – отделение дисперсной фазы от дисперсионной среды путем фильтрования под давлением через полупроницаемые мембраны. Коллоидные частицы остаются на мембране.



Устойчивость коллоидных растворов.

Устойчивость коллоидных растворов

агрегативная

определяется способностью дисперсной системы в течение некоторого времени сохранять свою первоначальную степень дисперсности.

Это способность частиц не слипаться в более крупные агрегаты. В коллоидных растворах все частицы одинаково заряжены, поэтому отталкиваются друг от друга.

Все это обеспечивает высокую агрегативную устойчивость коллоидных растворов.

Кинетическая (седиментационная)

определяется способностью частиц противостоять действию силы тяжести.

Небольшой размер коллоидных частиц и их высокая скорость движения за счет диффузии определяют высокую кинетическую устойчивость коллоидных растворов.

Часто на практике требуется разрушить коллоидный раствор, например, удалить из воды коллоидные загрязнения.

Для этого надо создать условия для снижения заряда коллоидных частиц. В этом случае частицы начнут слипаться, увеличатся в размерах и под действием силы тяжести образуют осадок



Слипание коллоидных частиц в более крупные агрегаты называется **коагуляцией**



Стадии коагуляции

1 стадия – скрытая коагуляция

На этой стадии частицы укрупняются, но еще не теряют своей седиментационной устойчивости.

2 стадия - явная коагуляция

На этой стадии частицы теряют свою седиментационную устойчивость. Если плотность частиц больше плотности дисперсионной среды, образуется осадок.

Устойчивость золей определяется **скоростью коагуляции**, которая определяется **константой скорости коагуляции**:

$$k = k_6 P \exp\left(-\frac{\Delta E}{k_5 T}\right) \quad \text{или} \quad k = \frac{8k_5 T}{3\eta} P \exp\left(-\frac{\Delta E}{k_5 T}\right),$$

где k_6 – константа скорости быстрой коагуляции;

P – стерический множитель, учитывающий благоприятные пространственные расположения частиц при столкновении;

ΔE – потенциальный барьер;

k_5 – константа Больцмана;

η – вязкость дисперсионной среды.

Время коагуляции

$$t_k = \frac{3\eta}{8n_0 k T}.$$

Время половинной коагуляции

время уменьшения числа агрегатов вдвое

$$t_k = \frac{1}{kn_0}$$

n_0 – исходная концентрация системы

Причины коагуляции

1. Изменение температуры.

При сильном нагревании или, наоборот, замораживании коллоидных растворов толщина диффузного слоя становится тоньше, величина электрокинетического потенциала – меньше, частицы начинают слипаться – происходит коагуляция.



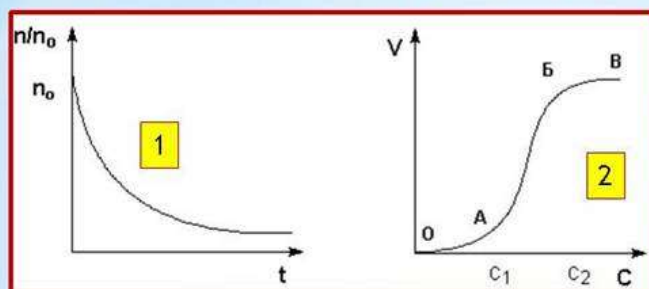
2. Механическое воздействие

- встряхивание,
- перемешивание.

При интенсивном механическом воздействии усиливается диффузия, что также приводит к истончению диффузного слоя и к коагуляции.

3. Добавление раствора электролита

Коагуляционные кривые



1 - зависимость отношения концентрации коллоидных частиц n к их начальной концентрации n_0 от времени t

2 - зависимость скорости коагуляции V от концентрации электролита C

Отрезок OA отвечает периоду **скрытой коагуляции**, при которой золь сохраняет свою устойчивость.

1. точка A при концентрации электролита C_1 начинается **явная коагуляция**;
2. на участке AB скорость коагуляции быстро возрастает с ростом концентрации электролита.
3. На участке BB скорость коагуляции остается постоянной; это связано с тем, что при концентрации электролита C_2 величина ζ -потенциала становится равной нулю; скорость коагуляции при этом достигает максимального значения.

Наименьшая концентрация электролита, при которой происходит коагуляция, называется **порогом коагуляции**.

4. Сливание коллоидных растворов с противоположно заряженными частицами.

Если соединить два коллоидных раствора с противоположно заряженными частицами, то разноименные частицы будут притягиваться, укрупняться, в результате произойдет коагуляция.



Правила электролитной коагуляции

1. Все сильные электролиты, добавленные к золю в достаточном количестве, вызывают его коагуляцию.

Минимальная концентрация электролита, при которой начинается коагуляция, называется **порогом коагуляции** C_k .

Иногда вместо порога коагуляции используют величину V_k , называемую коагулирующей способностью. Это объем золя, который коагулирует под действием 1 моля электролита:

$$V_k = \frac{1}{C_k}$$

т.е. чем меньше порог коагуляции, тем больше коагулирующая способность электролита.

Первое правило коагуляции

2. Коагулирующим действием обладает не весь электролит, а только тот ион, заряд которого совпадает по знаку с зарядом противоиона мицеллы лиофобного золя.

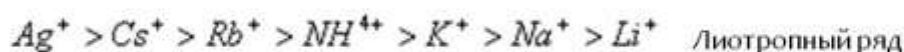
Этот ион называют **ионом-коагулянтом**.

3. Коагулирующая способность иона-коагулянта тем больше, чем больше заряд иона.

Правило устанавливает, что коагулирующие силы иона тем больше, чем больше его валентность.

Коагулирующая способность иона при одинаковом заряде тем больше, чем больше его кристаллический радиус.

Для однозарядных неорганических катионов коагулирующая способность убывает в следующем порядке:



Второе и третье правила коагуляции (объединены в правило Шульце-Гарди)

Расчет порогов коагуляции

При расчете порогов коагуляции необходимо учесть характеристики электролита и правила электролитной коагуляции.

Характеристики электролита

Порог коагуляции (γ) - минимальная концентрация электролита, достаточная для того, чтобы вызвать коагуляцию золя:

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

где: γ - порог коагуляции, моль/л; V - объем электролита, вызывающего коагуляцию, мл; C - концентрация электролита, моль/л; W - объем золя, мл.

Коагулирующая способность (сила) электролита (P) - величина, обратно пропорциональная порогу коагуляции:

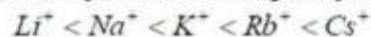
$$P = \frac{1}{\gamma}.$$

4. Влияние заряда (валентности) иона коагулятора на коагулирующую способность электролита (правило Шульце-Гарди). Коагулирующая способность электролита возрастает с увеличением валентности иона - коагулятора.

$$\gamma = \frac{const}{z^n}$$

где: z - валентность (заряд) иона - коагулятора, $n = 2 + 6$

5. Коагулирующая способность ионов коагуляторов одной и той же валентности возрастает с увеличением радиуса иона-коагулятора:



→ возрастание коагулирующей способности →

Механизмы дестабилизации коллоидной взвеси сточных вод

1. Нейтрализация заряда

Положительно заряженные коагулянты нейтрализуют отрицательный заряд, окружающий коллоидные частицы.

Когда заряд вокруг каждой частицы нейтрализован, они постепенно сближаются, становятся в конце концов неустойчивыми и могут сталкиваться друг с другом.



При столкновении частицы укрупняются за счет водородных связей или, например, сил Ван дер Ваальса.

Энергия перемешивания, применяемая в процессе очистки, увеличивает количество и частоту этих столкновений частиц, усиливая агломерацию твердого вещества и способствуя образованию хлопьев.

2. Химическое связывание

Образованию хлопьев способствует полимерная природа коагулянтов.

Их длинные молекулярные цепочки подхватывают агрегированные частицы, образуют мостики от одной поверхности к другой, связывая вместе отдельные хлопья в крупные, легко удаляемые массы.



Из двух механизмов, участвующих в процессе коагуляции, нейтрализация заряда играет гораздо более важную роль, чем химическое связывание.

Современные коагулянты для водоподготовки

Раствор алюмината натрия (NaAlO_2), SAX-18

Сульфат алюминия гранулированный

Полиоксихлорид алюминия, PAC (PAX-PS)

Полиалюминий хлорид (хлорид алюминия), PAX-18

Гранулированный сульфат железа 3-х валентного, FERIX-3

Водный раствор сульфат железа 3-х валентного, FERIX-3

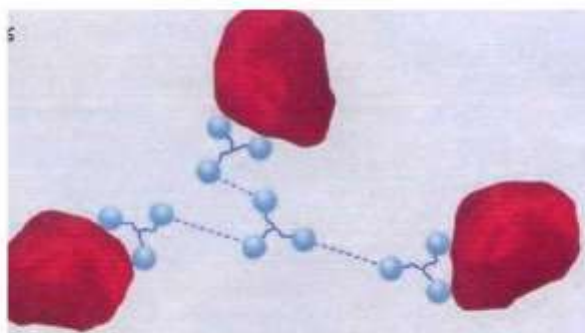
Хлорид железа (раствор), PIX-111



Флокуляция

Цель флокуляции – сформировать агрегаты или хлопья из тонко диспергированных и коллоидно устойчивых частиц.

Флокуляция – транспортный этап, приводящий к столкновению между устойчивыми частицами, стремящимися к образованию крупных частиц (агрегатов), которые могут быть легко удалены из обрабатываемых сточных вод при помощи отстаивания, фильтрации или флотации.



Флокуляция получила широкое практическое распространение в технологиях водоочистки в 30-е годы. В настоящее время флокуляция широко используется в технологии очистки сточных вод промышленного и бытового происхождения.

Механизм действия флокулянтов

основан на:

1. явлении адсорбции молекул флокулянта на поверхности коллоидных частиц;
2. образование сетчатой структуры молекул флокулянта;
3. слипанию коллоидных частиц за счет сил Ван-дер-Ваальса.

При действии флокулянтов между коллоидными частицами образуются трехмерные структуры, способные к более быстрому и полному отделению жидкой фазы.

Причиной возникновения таких структур является адсорбция макромолекул флокулянта на нескольких частицах с образованием между ними полимерных мостиков.

Флокуляция - процесс, при котором происходит адсорбционное взаимодействие частицы загрязнений сточных вод с высокомолекулярными веществами (флокулянтами).

Процесс адсорбции происходит в две стадии:

1. сначала каждая макромолекула прикрепляется несколькими сегментами к одной частице (первичная адсорбция),
2. затем свободные сегменты закрепляются на поверхности других частиц, связывая их полимерными мостиками (вторичная адсорбция).



Седиментация (седиментационная устойчивость зольей)

Седиментация — оседание или всплывание частиц дисперсной фазы в жидкости или газе под действием гравитационного поля или центробежных сил.

Скорость седиментации

Если движение потока частиц ламинарное, то скорость оседания или всплывания частиц в гравитационном поле связана с их размерами:

$$U = \frac{\nu g (\rho - \rho_0)}{6\pi\eta r},$$

где ν — объем частицы, м³;
 g — ускорение свободного падения;
 ρ и ρ_0 — плотность частицы и дисперсионной среды, кг/м³;
 η — вязкость среды, Па·с;
 r — радиус частицы, м.

Способность к седиментации характеризуют константой седиментации и для сферических частиц уравнение имеет вид:

$$S_{\text{сед}} = \frac{2r^2(\rho - \rho_0)}{9\eta}.$$

Таким образом, мерой кинетической устойчивости к седиментации является величина, обратная константе седиментации:

$$\frac{1}{S_{\text{сед}}} = \frac{9\eta}{2r^2(\rho - \rho_0)}.$$

За меру термодинамической устойчивости принимают **гипсометрическую высоту** H

Гипсометрическую высоту для сферических частиц определяют по формуле:

$$H = \frac{KT \ln 2}{\frac{4}{3} \pi r^3 (\rho - \rho_0) g}$$

Седиментация частиц в жидкой среде подчиняется закону Стокса:

$$r^2 = KU,$$

где U – скорость седиментации частиц, м/с;

K – константа, характеризующая дисперсионную среду и дисперсную фазу:

$$K = \frac{9}{2} \cdot \frac{\eta}{2(\rho - \rho_0)g}$$

Скорость оседания (всплывания) в гравитационном поле $U_{\text{сед}}$ связана с их размером следующим соотношением:

$$U_{\text{сед}} = \frac{vg(\rho - \rho_0)}{B},$$

где v – объем частицы;

g – ускорение свободного;

ρ и ρ_0 – соответственно плотность частицы и дисперсионной среды;

B – коэффициент трения.

Для сферических частиц

$$U_{\text{сед}} = \frac{2gr^2(\rho - \rho_0)}{9\eta},$$

где r – радиус частицы;

η – вязкость дисперсионной среды.

Из уравнения (7.17) легко можно найти радиус частицы, зная скорость её оседания и значение величин η , ρ , ρ_0 :

$$r = \sqrt{\frac{9\eta U_{\text{сед}}}{2(\rho - \rho_0)g}}$$

В монодисперсной системе при равномерном движении частицы, когда высота слоя осветленной жидкости пропорциональна времени оседания, скорость седиментации выразится уравнением:

$$U_{\text{сед}} = \frac{H}{\tau},$$

где H – высота столба суспензии;

τ – время оседания,

а радиус частицы уравнением:

$$r = K \sqrt{\frac{H}{\tau}}$$

где

$$K = \sqrt{\frac{9\eta}{2(\rho - \rho_0)g}}$$

Все реальные дисперсные системы полидисперсны и поэтому скорости осаждения частиц различных фракций разные: крупные частицы осаждаются быстрее, мелкие – медленнее.

Явление седиментации при очистке сточных вод используют в отстойниках.



Зависимость среднего квадрата сдвига при Броуновском движении от времени (уравнение Эйнштейна-Смолуховского): $\overline{x^2} = 2Dt$

Аналогичная зависимость для среднего квадратичного сдвига ($x_{\text{СКВ}}$):

$$x_{\text{СКВ}} = \sqrt{\overline{x^2}} = \sqrt{2Dt}$$

Коэффициент диффузии частиц в вязкой среде (уравнение Эйнштейна):

$$D = k_B T / f$$

Коэффициент вязкого трения сферической частицы (уравнение Стокса):

$$f_0 = 6\pi\eta r$$

то же, через удельный парциальный объём и молярную массу:

$$f_0 = 6\pi\eta \left(\frac{3MV_{уд}}{4\pi N_A} \right)^{1/3}$$

Коэффициент диффузии (или самодиффузии) сферической частицы

(уравнение Стокса-Эйнштейна):
$$D = \frac{k_B T}{6\pi\eta r}$$

Эффективная масса оседающей частицы: $m_{\text{eff}} = m[1 - (\rho_0/\rho)]$

или
$$m_{\text{eff}} = m(1 - V_{уд}\rho_0)$$

То же, для сферической частицы с определённой плотностью ρ :

$$m_{\text{eff}} = 4\pi r^3 \Delta\rho / 3$$

где $\Delta\rho = \rho - \rho_0$, разность плотностей вещества частицы и среды.

Скорость седиментации сферической частицы под действием силы тяжести:

$$v = \frac{dh}{dt} = \frac{m_{\text{eff}} g}{f_0} = \frac{2\Delta\rho g r^2}{9\eta}$$

Скорость седиментации сферической частицы с определённой плотностью в центрифуге

$$v = \frac{dx}{dt} = \frac{m_{\text{eff}} x \omega^2}{f_0} = \frac{2\Delta\rho x \omega^2 r^2}{9\eta}$$

где x – расстояние от оси вращения.

Скорость седиментации частиц с неопределённой формой и плотностью

(лиофильных коллоидов) в центрифуге:
$$v = \frac{dx}{dt} = \frac{m_{\text{eff}} x \omega^2}{f} = \frac{m(1 - V_{\text{об}} \rho_0) x \omega^2}{f}$$

Связь между константой седиментации и эффективной массой:

$$s = \frac{m_{\text{eff}}}{f}$$

Связь между молярной массой и коэффициентом седиментации (уравнение Сведберга):

$$M = \frac{sRT}{D(1 - V_{уд} \rho_0)}$$

В случае полидисперсного золя, M – это средневесовая молярная масса.

Закон Больцмана для распределения частиц по высоте h в поле тяжести (барометрическое или гипсометрическое распределение):

$$v = v_0 e^{-\frac{(E - E_0)}{k_B T}} = v_0 e^{-\frac{m_{\text{eff}} g h}{k_B T}}$$

v – концентрация на высоте h , v_0 – то же на высоте $h = 0$.

Закон Больцмана для распределения частиц при центрифугировании:

$$v = v_0 e^{-\frac{(E - E_0)}{k_B T}} = v_0 e^{-\frac{m_{\text{eff}} \omega^2 x^2}{2k_B T}}$$

x – радиальное расстояние от оси вращения, v_0 – концентрация на расстоянии $x = 0$.

В случае полидисперсного золя, m_{eff} – эффективная z-средняя масса.

Решение задач

I. Рассчитайте размер частиц диоксида кремния, если известно, что время их оседания t на расстоянии $h = 10^{-2}$ м составляет 60 мин. Плотность дисперсной фазы $\rho = 2,7 \cdot 10^3$ и дисперсионной среды $\rho_0 = 1 \cdot 10^3$ кг/м³; вязкость среды $\eta = 1,5 \cdot 10^{-3}$ Па · с.

Решение:

1. Скорость седиментации сферической частицы под действием силы тяжести:

$$v = \frac{dh}{dt} = \frac{m_{\text{eff}} g}{f_0} = \frac{2\Delta\rho g r^2}{9\eta}$$

$$2. \quad \frac{dh}{dt} = \frac{2\Delta\rho g r^2}{9\eta} \Rightarrow r^2 = \frac{h \cdot 9\eta}{t \cdot 2\Delta\rho g} \Rightarrow r = \sqrt{\frac{h \cdot 9\eta}{t \cdot 2\Delta\rho g}}$$

3.

$$r = \sqrt{\frac{10^{-2} \text{ м} \cdot 9 \cdot 1,5 \cdot 10^{-3} \text{ Па} \cdot \text{с}}{3600 \text{ с} \cdot 2 \cdot (2,7 \cdot 10^3 - 1 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3) \cdot 9,81 \text{ м/с}^2}} = 1,6 \text{ мкм}$$

Ответ: размер частиц диоксида кремния составляет 1,6 мкм.

- II. Рассчитайте время, необходимое для оседания сферических частиц каолина с высоты 10^{-2} м, если радиус их составляет 10^{-6} м. Плотности дисперсной фазы и дисперсионной среды $4 \cdot 10^3$ и $1 \cdot 10^3$ кг/м³ соответственно. Вязкость дисперсионной среды $\eta = 1,5 \cdot 10^{-3}$ Па · с.

Решение:

1. Скорость седиментации сферической частицы под действием силы тяжести:

$$v = \frac{dh}{dt} = \frac{m_{\text{eff}} g}{f_0} = \frac{2\Delta\rho g r^2}{9\eta}$$

$$2. \quad t = \frac{h \cdot 9\eta}{2\Delta\rho g r^2}$$

$$3. \quad t = \frac{0,01 \text{ м} \cdot 9 \cdot 1,5 \cdot 10^{-3} \text{ Па} \cdot \text{с}}{2 \cdot 3000 \text{ кг/м}^3 \cdot 9,81 \text{ м/с}^2 \cdot (10^{-6} \text{ м})^2} = \frac{0,000135}{5,8860 \cdot 10^4 \cdot 10^{-12}} = 2293,58 \text{ с} = 38,23 \text{ мин.}$$

Ответ: время, необходимое для оседания частиц каолина составляет 38,23 мин.

- III. Определите скорость оседания частиц суспензии каолина в воде при 288 К. Радиус частиц $r = 2 \cdot 10^{-6}$ м; плотность каолина $\rho = 2,2 \cdot 10^3$ кг/м³, вязкость воды $\eta = 1,14 \cdot 10^{-3}$ Па · с, плотность воды $\rho = 1 \cdot 10^3$ кг/м³.

Решение:

Скорость седиментации сферической частицы под действием силы тяжести:

$$v = \frac{dh}{dt} = \frac{m_{\text{eff}} g}{f_0} = \frac{2\Delta\rho g r^2}{9\eta}$$

Подставим данные: $v = \frac{2 \cdot 2,2 \cdot 10^3 \cdot 9,81 \cdot (2 \cdot 10^{-6})^2}{9 \cdot 1,14 \cdot 10^{-3}} = 9,2 \cdot 10^{-6} \text{ м/с}$

Ответ: скорость оседания частиц суспензии каолина $= 9,2 \cdot 10^{-6} \text{ м/с}$.

- IV. С помощью оптического микроскопа определялось распределение частиц каучукового латекса по высоте капли (h) над предметным стеклом (см. таблицу ниже). Латекс был предварительно фракционирован до монодисперсной эмульсии с радиусом частиц 212 нм, плотность которых была больше дисперсионной среды на 0,2067 г/см³. Температура опытов 20°C. Вычислите по этим данным постоянную Авогадро.

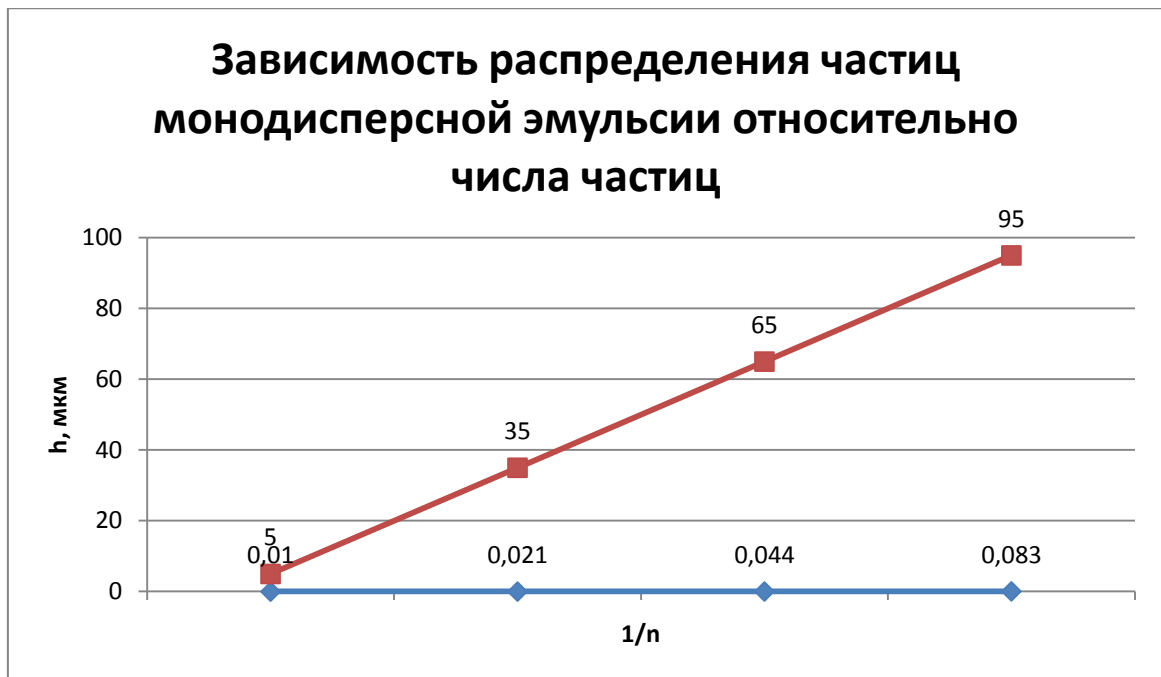
h, мкм	5	35	65	95
n	100	47	22,6	12

n- относительное число частиц.

Решение:

Построим график зависимости: $h - 1/n$

h, мкм	5	35	65	95
1/n	0,01	0,021	0,044	0,083



Продлим прямую до пересечения с абсциссой.

По графику находим значение $1/n_0 = 0,009$; тогда $n_0 = 111$.

При уменьшении концентрации эмульсии в 2 раза, эта величина будет равна $111 : 2 = 55$ или $1/n = 1/55,5 = 0,018$. Отложив эту величину на графике, определим высоту, по которой концентрация частиц уменьшилась вдвое. Она равна 28 мкм или $28 \cdot 10^{-6}$ м.

Для вычисления N_A по распределению концентраций частиц по высоте столба оседающей дисперсии используем формулу – закон Больцмана.

$$\ln \frac{n_0}{n} = \frac{\Delta \rho \cdot V \cdot g \cdot h \cdot N_A}{R \cdot T}$$

Поскольку объем сферической частицы $V = 4/3 \pi r^3$, то формула будет иметь вид:

$$2,3 \lg n_0/n = \frac{4\pi \cdot \Delta \rho \cdot r^3 \cdot g \cdot h \cdot N_A}{3R \cdot T}; \text{ Отсюда } N_A = \frac{3 \cdot 2,3 \lg \frac{n_0}{n} \cdot R \cdot T}{4\pi \cdot \Delta \rho \cdot r^3 \cdot g \cdot h}$$

$$N_A = \frac{3 \cdot 2,3 \cdot \lg \frac{111}{55,5} \cdot 8,314 \cdot 293}{4 \cdot 3,14 \cdot 206,7 \cdot (212 \cdot 10^{-9})^3 \cdot 9,8 \cdot 28 \cdot 10^{-6}} = 7,45 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1}$$

Ответ: $N_A = 7,45 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1}$