



МИНОБРНАУКИ РФ  
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ  
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ  
ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ «САМАРСКИЙ  
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»

---

Ка ф е д р а аналитической и физической химии

# **КОАГУЛЯЦИЯ ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ**

Методические указания  
к лабораторной работе № 2

**Самара**  
**Самарский государственный технический университет**  
**2017**

Печатается по решению методического совета ХТФ

УДК 543.18.076.5

**Коагуляция дисперсных систем:** Метод. указ.к лаб. работам /Самар. гос.техн. ун-т; Сост. *Л.В. Кольцов, М.А. Лосева*. Самара, 2017. 18 с. Илл.

Описана устойчивость и коагуляция дисперсных систем, приведены закономерности коагуляции гидрофобных дисперсных систем электролитами. Методические указания рассчитаны на студентов, изучающих курс в рамках бакалавриата по направлениям 04.03.01, 04.03.02, 18.03.01, 18.03.02, 19.03.01, 19.03.02 и специалитета по направлениям 04.05.01, 18.05.01.

УДК 543.18.076.5

Составители: канд. хим. наук М.А. Лосева, канд. хим. наук Л.В. Кольцов  
Рецензент: канд. тех.наук А.Г. Назмутдинов

© Л.В. Кольцов, М.А.  
Лосева, составление 2017  
© Самарский государственный  
технический университет, 2017

## ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ

### Устойчивость и коагуляция дисперсных систем

Под устойчивостью дисперсной системы понимают постоянство во времени ее состояния и основных свойств: дисперсности, равномерного распределения частиц в объеме среды и характера взаимодействия между частицами. Устойчивость дисперсных систем делят на седиментационную (кинетическую), агрегативную и фазовую (конденсационную).

*Седиментационная* устойчивость характеризует способность дисперсной системы сохранять равномерное распределение частиц в объеме, т.е. противостоять действию силы тяжести и процессам оседания или всплывания частиц.

*Агрегативная* устойчивость - это способность системы противостоять процессу укрупнения частиц.

По отношению к агрегации дисперсные системы делятся на следующие.

1. Термодинамически устойчивые, или *лиофильные*, которые самопроизвольно диспергируются и существуют без дополнительной стабилизации (растворы коллоидных ПАВ, растворы полимеров, суспензии - глина, мыла, растворы ВМВ и т.п.). При образовании этих систем свободная энергия Гиббса уменьшается:  $\Delta G < 0$ .

2. Принципиально термодинамически неустойчивые, или *лиофобные* системы. Их неустойчивость обусловлена избытком поверхностной энергии. Они не могут быть получены самопроизвольным диспергированием (золи, суспензии, эмульсии). На их образование всегда затрачивается энергия:  $\Delta G > 0$ .

Процесс слипания частиц дисперсной фазы в результате потери агрегативной устойчивости называется *коагуляцией*.

Под фазовой (конденсационной) устойчивостью понимается структура и прочность агрегатов, образующихся при коагуляции дисперсной системы. Конденсационно неустойчивые системы образуют непрочные агрегаты или рыхлые осадки, в которых частицы

теряют свою подвижность, но сами сохраняются длительное время. Этому способствуют **прослойки** дисперсионной среды между частицами. Агрегаты с такой **структурой** могут снова распасться на отдельные частицы, т.е. подвергаться пептизации. Конденсационно устойчивые системы характеризуются образованием агрегатов с прочной структурой. К этому приводит непосредственный фазовый контакт частиц друг с другом, процесс кристаллизации, срастания частиц и т.п.

Объединение частиц может привести к образованию сплошной структурированной системы, обладающей фазовой устойчивостью.

Факторы агрегативной **устойчивости** дисперсных систем делят на термодинамические и кинетические.

**К термодинамическим** факторам относятся следующие:

*электростатический* - способствует созданию электростатических сил отталкивания вследствие возникновения двойного электрического слоя (ДЭС) на поверхности частиц;

*адсорбционно-сольватный* - приводит к уменьшению межфазного натяжения, что препятствует сближению **частиц**;

*энтропийный* - проявляется в стремлении частиц к равномерному распределению по объему системы.

**К кинетическим факторам устойчивости**, снижающим скорость агрегации частиц, относятся следующие:

*структурно-механический* связан с образованием на поверхности частиц защитных пленок, обладающих упругостью и механической прочностью, стойких к разрушению;

*гидродинамический* - снижает скорость движения частиц вследствие изменения вязкости и плотности дисперсионной среды.

Теория устойчивости гидрофобных коллоидов разработана Деряпшым, Ландау, Фервеем и Овербеком (теория ДЛФО). Устойчивость дисперсных **систем** определяется балансом энергии притяжения и отталкивания частиц. Энергия притяжения обусловлена межмолекулярными силами **Ван-дер-Ваальса** и изменяется **обратно пропорционально квадрату** расстояния между частицами. Энергия отталкивания, по **теории ДЛФО**, определяется только электростатической составляющей **расклинивающего давления** (давления отталкивания) и **убывает с расстоянием** по экспоненциальному закону. **В зависимости** от баланса этих сил в тонкой прослойке жидкости между сближающимися частицами возникает либо положительное расклинивающее давление,

препятствующее их соединению, **либо** отрицательное, приводящее к уточнению прослойки и контакту между **частицами**.

Возникновение расклинивающего давления в тонких жидких слоях обусловлено такими факторами:

1) **электростатическим** взаимодействием в слое, обусловленное взаимным перекрыванием двойных электрических слоев (ДЭС) – это силы отталкивания с энергией  $U_{отт} > 0$ ;

2) **ван-дер-Ваальсовыми силами притяжения** с энергией  $U_{пр} < 0$ ;

1) **адсорбционными** силами, возникающими при перекрывании молекулярных адсорбционных слоев, где повышенная концентрация создает осмотический поток в сторону пленки, приводит к росту поверхностной энергии системы и, следовательно, к отталкиванию;

2) **структурным**, связанным с образованием граничных слоев растворителя с особой структурой. Он характерен для лиофильных систем и соответствует термодинамическим представлениям об адсорбционно-сольватном барьере. Эффект обычно положительны.

Результирующая энергия межчастичного взаимодействия  $U$  определяется как сумма двух составляющих:

$$U = U_{отт} + (-U_{пр}) = U_{отт} - U_{пр}$$

Если  $|U_{отт}| > |U_{пр}|$ , то преобладают силы отталкивания, коагуляция не происходит, золь является агрегативно устойчивым. В противоположном случае преобладают силы притяжения между частицами, происходит коагуляция.

Рассмотрим количественную интерпретацию этих сил.

**Электростатическое отталкивание** между мицеллами возникает при перекрывании диффузных слоёв противоположно заряженных ионов. Энергия этого взаимодействия:

$$U_{отт} = A \cdot e^{\kappa h},$$

где  $h$  – расстояние между частицами;  $\kappa = \frac{1}{\delta}$  – величина, обратная толщине диффузного слоя  $\delta$ ;  $A$  – величина, не зависящая от  $h$  и определяемая параметрами ДЭС.

Величины  $\kappa$  и  $A$  могут быть рассчитаны на основе теории ДЭС.

Расчёты показывают, что энергия отталкивания уменьшается:

- при **увеличении зарядов противоположно заряженных ионов и их концентрации**;
- при **уменьшении по абсолютной величине  $\phi_0$  и  $\zeta$ -потенциала**.

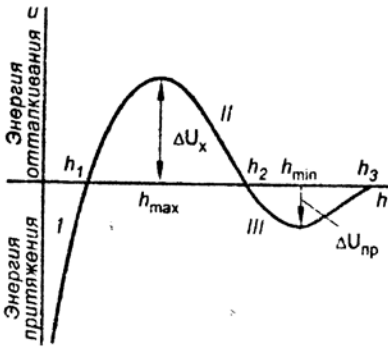
Из уравнения следует, что  $U_{отт}$  убывает с увеличением расстояния между частицами  $h$  по экспоненциальному закону.

Энергия притяжения связана, главным образом, с дисперсионным взаимодействием между молекулами. Она может быть рассчитана по уравнению

$$U_{\text{пр}} = -\frac{A_{\Gamma}}{48\pi h^2},$$

где  $A_{\Gamma}$  – константа Гамакера.

Из этого уравнения следует, что энергия притяжения изменяется с увеличением расстояния между частицами  $h$  обратно пропорционально квадрату расстояния. Таким образом, притяжение сравнительно медленно уменьшается с увеличением расстояния. Так, при увеличении  $h$  в 100 раз энергия притяжения уменьшается в  $10^4$  раз. В то же время энергия отталкивания уменьшается в  $10^{43}$  раз.



Р и с. 1. Потенциальная кривая взаимодействия двух коллоидных частиц

Результирующая энергия взаимодействия между частицами, находящимися на расстоянии  $h$ , определяется уравнением:

$$U(h) = A \cdot e^{-\lambda h} - \frac{A_{\Gamma}}{48\pi h^2}$$

Зависимость суммарной потенциальной энергии межчастичного взаимодействия от расстояния между частицами имеет сложный характер.

Общий вид этой зависимости  $U = f(h)$  представлен на рисунке 1.

На графике есть три участка:

1)  $0 < h < h_1$ .  $U(h) < 0$ , между частицами преобладают силы притяжения, наблюдается ближний минимум.

$U_{\text{отт}} \rightarrow \text{const}$ ;  $U_{\text{пр}} \rightarrow -\infty$ . Происходит коагуляция.

2)  $h_1 < h < h_2$ .  $U(h) > 0$  – между частицами преобладают силы отталкивания.  $U_{\text{отт}} > |U_{\text{пр}}|$ .

3)  $h_2 < h < h_3$ .  $U(h) < 0$  – обнаруживается дальний минимум, однако глубина его невелика.

При  $h = h_1, h_2, h_3$   $U(h) = 0$ , т. е. при этих расстояниях между частицами силы притяжения уравновешиваются силами отталкивания.

Таким образом, если частицы сблизятся на расстояние меньше  $h_1$ , они неизбежно слипнутся, но для этого должен быть преодолен потенциальный барьер  $\Delta U_\kappa$ . Это возможно при достаточной кинетической энергии частиц, которая среднестатистически близка к произведению  $\kappa T$ .

Рассмотрим взаимодействие двух частиц. Будем одну частицу считать неподвижной, а вторую – приближающейся к ней с энергией, равной  $\kappa T$ .

Если  $\kappa T < \Delta U_{пр}$ , частицы останутся на расстоянии  $h_{min}$  и будут связаны между собой через слой дисперсионной среды, т. е. образуют “пару”, но непосредственно не слипаются и не теряют своей седиментационной устойчивости. В таких случаях говорят, что взаимодействие происходит в дальнем минимуме.

Если  $\Delta U_{min} < \kappa T \ll \Delta U_\kappa$ , то частицы при столкновении отлетают друг от друга. Система агрегативно устойчива.

Если  $\kappa T < \Delta U_\kappa$ , то происходит медленная коагуляция.

Если  $\kappa T > \Delta U_\kappa$ , то происходит быстрая коагуляция.

Так как золь обычно рассматривают при постоянной температуре, кинетическая энергия частиц остаётся постоянной. Следовательно, для коагуляции должен быть уменьшен потенциальный барьер коагуляции  $\Delta U_\kappa$ .

Обычно для понижения потенциального барьера в систему вводится электролит-коагулянт. Теория ДЛФО даёт возможность вычислить порог быстрой коагуляции  $C_{КБ}$ :

$$C_{КБ} = B \frac{\varepsilon (\kappa T)^5}{A^2 \cdot e^6 \cdot Z^6},$$

где  $A, B$  – постоянные величины, которые могут быть рассчитаны;

$\varepsilon$  – диэлектрическая проницаемость среды;

$Z$  – заряд иона-коагулянта;

$\bar{e}$  – заряд электрона.

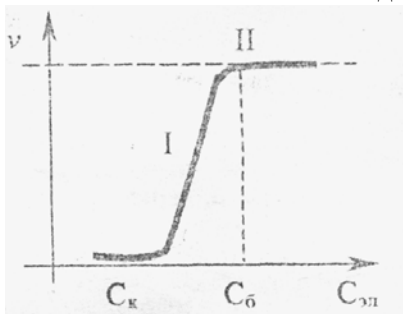
*Лиофобные* дисперсные системы (золи, эмульсии, суспензии) агрегативно неустойчивы, поскольку у них имеется избыток поверхностной энергии. Процесс укрупнения частиц протекает самопроизвольно, так как он ведет к уменьшению удельной поверхности и снижению поверхностной энергии Гиббса.

Увеличение размера частиц может идти как за счет *коагуляции*, т.е. слипания частиц, так и за счет изотермической перегонки (перенос вещества от мелких частиц к крупным). Коагуляция лиофобных

дисперсных систем может происходить под влиянием ряда факторов: механических воздействий, света, изменения температуры, изменения концентрации дисперсной фазы, при добавлении электролитов.

Различают два типа электролитной коагуляции коллоидных систем: нейтрализации иную и концентрационную.

**Нейтрализационная коагуляция** наблюдается у зелей со слабо заряженными частицами. Ионы добавляемого электролита адсорбируются на заряженной поверхности, снижая поверхностный потенциал частиц. В результате уменьшения заряда электрические силы отталкивания между частицами ослабевают, частицы при сближении слипаются и выпадают в осадок.



Р и с. 2. Зависимость скорости коагуляции от концентрации электролита

**Концентрационная коагуляция** наблюдается в сильнозаряженных дисперсных системах. Она протекает вследствие сжатия диффузной части ДЭС при **увеличении** концентрации ионов электролита в растворе. Частицы могут подойти друг к другу на расстояние, где действуют силы притяжения. Коагуляция наступает при добавлении определенного количества электролита.

Наименьшая концентрация электролита  $C_k$ , при которой начинается **медленная** коагуляция, называется *порогом коагуляции*.

При дальнейшем увеличении концентрации электролита **выше** порога коагуляции скорость коагуляции сначала нарастает (участок I на рисунке 2) - это область медленной коагуляции.

Область, в которой скорость коагуляции перестает зависеть от концентрации электролита, называется областью быстрой коагуляции (участок II на рисунке 2).

При электролитной коагуляции по концентрационному типу порог коагуляции  $C_k$  в соответствии с правилом Дерягина - Ландау обратно пропорционален заряду противоионов  $Z$  в шестой степени:

$$C_k = \frac{\text{const}}{Z^6} \quad (1)$$

Из него следует, что значения порогов коагуляции для одно-, двух- и трехзарядных ионов относятся как



$$1^6 : \left(\frac{1}{2}\right)^6 : \left(\frac{1}{3}\right)^6 = 1 : 0,016 : 0,0014 \quad (2)$$

Величина, обратная порогу коагуляции, называется *коагулирующей способностью*. Значение коагулирующей способности для одно-, двух- и трехзарядных противоионов относятся между собой как 1:64:729.

Порог коагуляции, кмоль/м<sup>3</sup>, рассчитывают по формуле

$$C_k = \frac{C_{эл} \cdot V_{эл}}{V_{золь} + V_{эл}} \quad (3)$$

где  $C_{эл}$  - концентрация электролита, кмоль/м<sup>3</sup>;

$V_{эл}$ , - минимальный объем электролита, вызывающий коагуляцию, м<sup>3</sup>;

$V_{золь}$  - объем золя, м<sup>3</sup>.

### **Закономерности коагуляции гидрофобных зольей электролитами**

1. Все сильные электролиты вызывают коагуляцию зольей при увеличении концентрации их в растворе до величины порога коагуляции.

2. Коагулирующий ион несет заряд, противоположный знаку заряда коллоидной частицы. Коагуляция наступает в тот момент, когда заряд частицы становится равным нулю (правило Гарди).

3. По правилу Шульце-Гарди коагулирующая способность иона тем больше, чем выше его валентность. Причем величина коагулирующей способности одно-, двух- и трехзарядных противоионов образует ряд чисел 1:60:700 (что хорошо согласуется с законом «шестой степени» Дерягина - Ландау),

4. Коагулирующая способность ионов одной и той же валентности возрастает с увеличением радиуса иона.

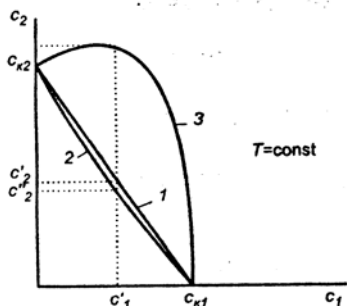
Лиотропный ряд катионов:  $Cs^+ > Rb^+ > K^+ > Na^+ > Li^+$ .

Литропный ряд анионов:  $CNS^- > J^- > NO_3^- > Br^- > Cl^-$ .

5. При коагуляции золя смесью двух электролитов наблюдаются случаи аддитивного коагулирующего действия двух и более противоионов, а также антагонизма и синергизма.

*Аддитивное действие электролитов* (линия 1 рис. 3). Электролиты действуют независимо один от другого, их суммарное действие складывается из воздействий каждого из электролитов. Если  $c_1$  - концентрация первого электролита, то для коагуляции золя концентрация второго электролита должна быть равной  $c_2$ .

Аддитивность наблюдается обычно при сходстве коагулирующей способности обоих электролитов.



Р и с. 3.  $c_1$  – концентрация 1-го электролита;  $c_2$  – концентрация 2-го электролита;  $c_{к1}$  – порог коагуляции 1-го электролита;  $c_{к2}$  – порог коагуляции 2-го электролита

*гетерокоагуляцией*. Взаимную коагуляцию разноименно заряженных частиц широко используют в процессах водоподготовки и очистки природных и промышленных вод.

### Изучение коагуляции гидрозоль гидроксида железа

*Цель работы* - определение порога коагуляции золя и изучение его зависимости от заряда коагулирующего иона.

Работы проводят с предварительно приготовленным и охлажденным до комнатной температуры гидрозолем гидроксида железа. Коагуляцию золя исследуют при добавлении в него растворов ацетата натрия, сульфата натрия и ортофосфата натрия.

#### Приборы и реактивы

1. Пробирки емкостью 20 мл;
2. Бюретки емкостью 25 мл;
3. Мерные цилиндры или мензурки;
4. Гидрозоль  $Fe(OH)_3$ ;
5. Растворы ацетата натрия, сульфата натрия, фосфорнокислого натрия.

#### Порядок выполнения работы

*Синергизм действия* (линия 2 рис. 3). Электролиты способствуют друг другу – для коагуляции их требуется меньше, чем нужно по правилу аддитивности ( $c_2' < c_2$ ). Условия, при которых наблюдается синергизм, сформулировать трудно.

*Антагонизм действия* (линия 3 рис. 3). Электролиты противодействуют друг другу и для коагуляции их следует добавить больше, чем требуется по правилу аддитивности. *Антагонизм наблюдается при большом различии в коагулирующем действии электролитов.*

6. Взаимная коагуляция разнородных дисперсных систем называется

В пробирки мензуркой налить по 5 мл золя, различные объемы электролита и воды по таблице.

Перемешать содержимое пробирок и рассмотреть их в проходящем свете (весь штатив с пробирками). Результаты наблюдений занести в таблицу.

### Экспериментальные данные для расчета порогов коагуляции\*

Номер пробирки	1	2	3	4	5	6	7
Объем золя, мл	5	5	5	5	5	5	5
Объем электролита, мл	0,5	1,0	1,5	2,0	2,5	3,0	3,5
Объем воды, мл	4,5	4,0	3,5	3,0	2,5	2,0	1,5
Эффект коагуляции CH <sub>3</sub> COONa							
Эффект коагуляции Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>							
Эффект коагуляции Na <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>							

*Примечание* \*Коагуляция (помутнение) есть +; нет -

Установить минимальный объем электролита, вызывающий коагуляцию золя. По формуле (3) рассчитать значение порога коагуляции. Сравнить найденные значения порогов коагуляции трех электролитов, содержащих одно-, двух- и, трехвалентные ионы коагуляторы.

Сделать вывод о соответствии закону Дерягина - Ландау или правилу Шульце - Гарди.

### БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Курс коллоидной химии. Фролов Ю.Г. Поверхностные явления и дисперсные системы. М: Химия, 1989. 400 с.
2. Курс коллоидной химии. Фридрихсберг Д.А. Л.: Химия, 1984, 360 с.
3. Практикум по коллоидной химии /Под ред. И.С. Лаврова. /М: Высш. школа, 1983. 216 с.
4. Лабораторные работы и задачи по коллоидной химии /Под ред. Ю.Г. Фролова, А.С. Гродского. М.; Химия, 1986, 216 с.

## КОАГУЛЯЦИЯ ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ

Составители: *КОЛЬЦОВ Леонид Валентинович*  
*ЛОСЕВА Марина Анатольевна*

Печатается в авторской редакции  
Компьютерная верстка Лосева М.А.

Подписано в печать 05.07.17 г.  
Формат 60x84 1/16. Бумага офсетная. №2. Печать офсетная.  
Усл.п.л. 1,0. Усл.кр.-отт. 1,0 . Уч.-изд.л. 0,93.  
Тираж 50 экз. С. – 296.

---

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение  
высшего образования  
«Самарский государственный технический университет»  
443100, г. Самара, ул. Молодогвардейская, 244. Главный корпус

Отпечатано в типографии Самарского государственного технического университета  
443100, г. Самара, ул. Молодогвардейская, 244. Корпус № 8