



МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

ГОСУДАРСТВЕННОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ
ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«САМАРСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ
УНИВЕРСИТЕТ»

Ка ф е д р а аналитической и физической химии

СЕДИМЕНТАЦИОННЫЙ АНАЛИЗ СУСПЕНЗИЙ

Методические указания
к лабораторной работе № 10

Самара
Самарский государственный технический университет
2017

Печатается по решению редакционно-издательского совета
СамГТУ

УДК 543.18.076.5

Составители: Л.В. КОЛЬЦОВ, М.А. ЛОСЕВА.

Седиментационный анализ суспензий: Метод. указ.к лаб. работе №10 / Самар.гос.техн.ун-т; Сост. *Л.В. Кольцов, М.А. Лосева*. Самара, 2017. 13 с.

Кратко рассмотрены теория грубодисперсных систем и методика непрерывного взвешивания осадка для установления фракционного состава суспензий.

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.

Табл.2. Ил.4. Библиогр.: 3 назв.

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

Цель работы:

- 1) установление среднего приведённого радиуса наименьшей и наибольшей частиц суспензий;
- 2) определение среднего приведённого радиуса частиц преимущественной фракции – построение дифференциальной кривой седиментации;
- 3) установление фракционного состава системы – построение интегральной кривой седиментации.

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Суспензией называют грубодисперсную систему с **твёрдой дисперсной фазой** и **жидкой дисперсионной средой**.

Размер частиц дисперсной фазы и обратная величина - дисперсность - являются количественными характеристиками дисперсных систем, в частности, суспензий.

Теоретически можно представить монодисперсную систему, когда в дисперсионной среде находятся частицы одного размера. Смесь двух монодисперсных систем, различающихся размерами частиц, представляет собой бидисперсную систему. Все реальные дисперсные системы полидисперсны, так как частицы дисперсной фазы имеют разные размеры.

Суспензия - свободnodисперсная система, В таких системах частицы дисперсной фазы могут свободно перемещаться по всему объему. В состоянии покоя на частицы дисперсной фазы одновременно действуют сила тяжести, выталкивающая сила Архимеда, силы ударов молекул дисперсионной среды и электрические силы отталкивания.

Сила тяжести вызывает оседание частиц – седиментацию. Сила Архимеда приводит к всплыванию частиц - обратная седиментации. В грубодисперсных системах диффузией и электрическим взаимодействием можно пренебречь. Будем считать, что на каждую частицу в суспензии действуют сила тяжести F_E и сила Архимеда F_A . Равнодействующая сила $F_E = F_g - F_A$ и вызывает седиментацию (если $F_E < 0$ - всплывание).

Равнодействующую силу можно вычислить по формуле:

$$F_E = \frac{4}{3} \pi r^3 (D - D_0) g \quad (1)$$

где r - радиус частиц, м;

g - ускорение свободного падения, $9,81 \text{ м/с}^2$;

D и D_0 плотности дисперсной фазы и дисперсионной среды соответственно, кг/м^3 .

Под действием приложенных сил частица начинает двигаться с ускорением, но при этом возникает сила сопротивления среды. Согласно закона Стокса для сферических частиц силу сопротивления определяют по формуле

$$F_R = 6 \pi \eta r U \quad (2)$$

где η - динамическая вязкость, Пас;

U - скорость оседания частицы, м/с.

С ростом скорости увеличивается сила сопротивления и наступает момент, когда сила сопротивления сравнивается с равнодействующей силой. После этого момента скорость движения частиц становится постоянной: $F_R = F_E$. Приравнивая правые части уравнений (1) и (2), получим:

$$6 \pi \eta r U = \frac{4}{3} \pi r^3 (D - D_0) g \quad (3)$$

Решив уравнение (3) относительно r , получим формулу Стокса для расчета радиуса частиц:

$$r = \sqrt{\frac{9 \eta U}{2(D - D_0) g}} \quad (4)$$

Для конкретной системы при данной температуре все величины в формуле (4), кроме скорости, постоянные:

$$K = \sqrt{\frac{9 \eta}{2(D - D_0) g}} \quad (5)$$

где K - постоянная, зависящая от свойств частиц и дисперсионной среды.

Линейная скорость оседания частиц равна отношению пути, пройденному частицей, ко времени оседания:

$$U = \frac{H}{\tau} \quad (6)$$

где H - высота оседания частиц, м; τ - время оседания, с.

Запишем формулу Стокса в кратком виде:

$$r = K\sqrt{H} = K\sqrt{\frac{H}{T}} \quad (7)$$

Формула Стокса имеет ограниченное применение. Она справедлива только для **твердых сферических частиц**, которые движутся **равномерно** с небольшой скоростью в большом объеме дисперсионной среды, чтобы не было взаимодействия частиц друг с другом.

Реальные частицы не отвечают этим требованиям, но к ним можно применить формулу Стокса, имея в виду, что рассчитанный радиус частиц будет *эквивалентным* радиусом, т.е. радиусом *воображаемой шарообразной частицы из того же материала, оседающей с такой же скоростью, что и реальная частица*. Для большей точности берут разбавленные (не более 1 % масс.) и агрегативно устойчивые суспензии.

ТЕОРИЯ МЕТОДИКИ СЕДИМЕНТАЦИОННОГО АНАЛИЗА

В основе седиментационного метода анализа дисперсных систем в гравитационном поле лежит зависимость скорости оседания частиц дисперсной фазы от их размеров (уравнение Стокса). Кинетические кривые осаждения - кривые седиментации - представляют собой зависимость массы осевшего вещества от времени осаждения.

Рассмотрим принцип седиментационного анализа на примере монодисперсной и бидисперсной систем (рис. 1). В монодисперсной системе все частицы оседают с одинаковой скоростью и с постоянной скоростью увеличивается масса осевших частиц, которая пропорциональна времени оседания. Кривая седиментации в этом случае представляет собой прямую линию - см. рис. 1, а.

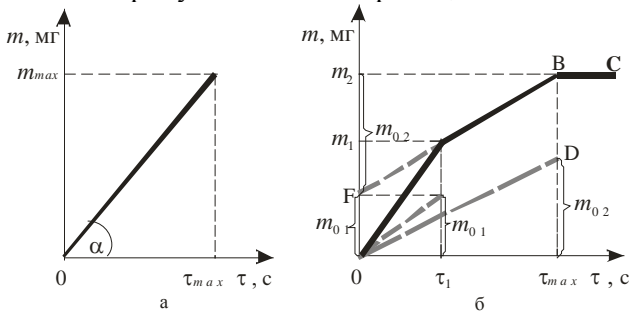


Рис. 1. Кривые седиментации монодисперсной (а) и бидисперсной (б) систем

В точке А седиментация заканчивается, и масса осадка не изменяется (тах). Тангенс угла наклона прямой (α) характеризует скорость оседания дисперсной фазы:

$$\operatorname{tg}\alpha = \frac{dm}{dt} = \operatorname{const} \quad (8)$$

В бидисперсной системе, состоящей из двух монодисперсных фракций, частицы разного размера оседают одновременно. Суммарная кривая седиментации ОАВС (рис.1,б) представляет собой ломаную линию, состоящую из трех участков. К моменту времени τ частицы с радиусом r_1 полностью осядут (прямая ОЕ). Масса этой фракции m_{01} соответствует отрезку ОЕ на оси ординат.

В то же время будут оседать частицы второй фракции с радиусом r_2 (прямая ОД). К моменту времени τ_1 общая масса осевших частиц будет равна m_1 (прямая ОА). Масса, соответствующая отрезку АЕ, приходится на частицы второй фракции: $AE = m_0 - m_{01}$.

Участок АВ соответствует осаждению частиц только второй фракции. Вес частицы этой фракции с массой m_{01} осядут к моменту времени τ_2 (поэтому прямая АВ параллельна прямой ОД). При $\tau_1 > \tau_2$ масса осевших частиц не меняется, чему соответствует горизонтальный участок ВС. Суммарная масса частиц, осевших ко времени τ_2 , равна:

$$m_2 = m_{01} + m_{02}.$$

Продолжим участок АВ и ВС до пересечения с осью ординат (точки F, L).Продолжение участка АВ отсекает на оси ординат отрезок ОЕ, соответствующий массе первой фракции m_{01} , а отрезок, отсекаемый продолжением участков АВ и ВС, соответствует массе частиц второй фракции: $m_{02} = FL$. Отсюда следует, что продолжение линейной зависимости осаждения второй фракции (прямая АВ) до пересечения с осью ординат делит её на отрезки, отвечающие массам последовательно осажденных фракций.

В полидисперсной системе частицы различных радиусов оседают одновременно, но с разной скоростью. Кривую седиментации можно представить как наложение множества прямых монодисперсных систем. В пределе ломаная линия превратится в плавную кривую (рис. 2).

Проведем касательные в произвольно выбранных точках 1, 2, 3 и т.д. аналогично продолжению линий для моно- и бидисперсных систем до пересечения их с осью ординат (точки Q_1, Q_2 и т.д.). Эти точки на оси

ординат соответствуют массе фракций, полностью выпавших к моменту времени τ_i (τ_1, τ_2 и т.д.).

Аналитически касательная к кривой накопления осадка выражается уравнением Сведберга-Одена:

$$m_i = Q_i + \tau \left(\frac{dm}{d\tau} \right)_{\tau_i}, \quad (9)$$

где m_i - масса всех частиц, осевших к моменту времени τ ; Q_i - масса частиц фракций, полностью выпавших к моменту времени τ_i . Величина Q_i определяется отрезком, отсекаемым на оси ординат касательной к кривой в точке τ_i . Поскольку радиус частиц, полностью выпавших за время τ_1 , равен r_1 , то Q_1 - это масса частиц системы с $r \geq r_1$; $\tau_1 \left(\frac{dm}{d\tau} \right)_{\tau_1}$ - величина,

характеризующая массу частиц с $r < r_1$, осевших к моменту времени τ_1 ; m_1 - полная масса осадка к моменту времени τ_1 .

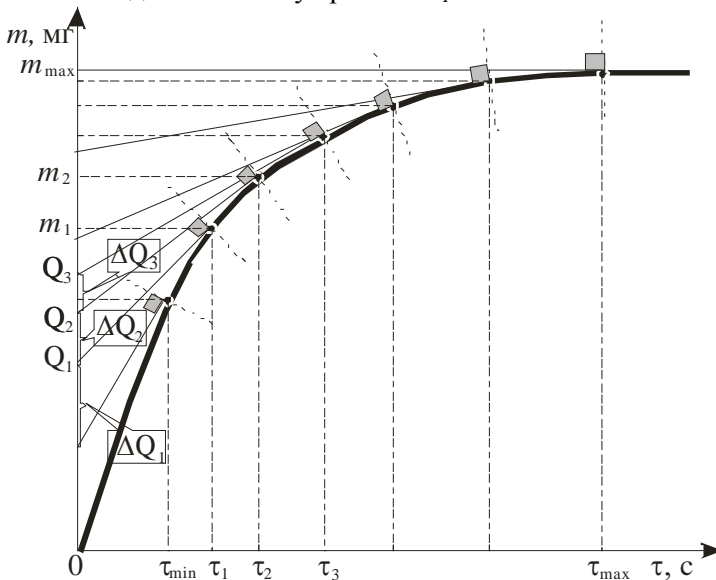


Рис.2. Кривая седиментации полидисперсной системы

Минимальное время оседания (τ_{min}) соответствует точке на кривой, которая находится в конце прямолинейного участка в начале кривой (рис.2). Максимальное время оседания (τ_{max}) соответствует точке перехода кривой в прямую, параллельную оси абсцисс.

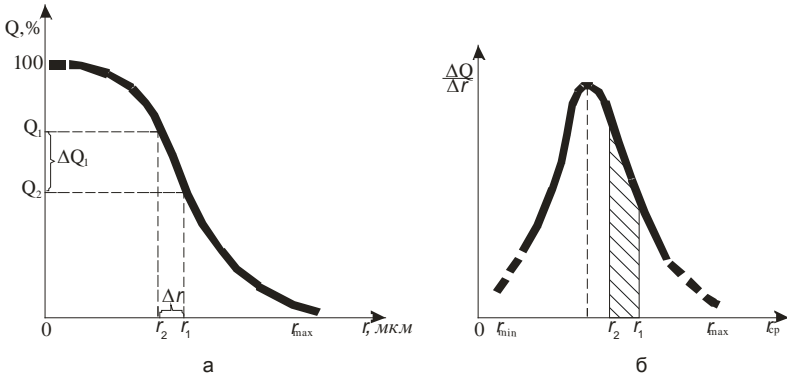
Как правило, определяют относительную массу фракций (в %), выпавших к данному моменту времени, от общего содержания дисперсной фазы в системе - m_{max} :

$$Q_i(\%) = \frac{Q_i \cdot 100}{m_{max}}, \quad (10)$$

где i - порядковый номер точки.

В этом случае $m_{max} = 100\%$, а величины Q_1 (%), Q_2 (%) и т.д. представляют собой массовую долю фракций с радиусами соответственно $r > r_1$, $r > r_2$ и т.д.

Определяют эквивалентные радиусы частиц в выбранных точках (1,2,...). Для расчета используют формулу Стокса (уравнение (4) или номограмму Стокса по прилагаемой к ней инструкции. Полученные данные позволяют построить интегральную кривую распределения частиц по размерам $Q_i=f(r_i)$. Строим график зависимости массовой доли фракции (Q_i , %) от радиуса частиц (r_i) - рис. 3а. На этот же график наносим точки r_{min} и r_{max} , определяя тем самым интервал радиусов частиц в данной суспензии.



Р и с. 3. Интегральная (а) и дифференциальная (б) кривые распределения частиц по радиусам

Интегральная кривая позволяет определить массовую долю фракций. Например, для фракции, содержащей частицы размерами от r_1 до r_2 , массовая доля равна $\Delta Q_1(\%) = Q_2 - Q_1$.

Более наглядное представление о распределении частиц в системе по размерам дает дифференциальная кривая, которая представляет собой

зависимость массовой функции F от радиуса частиц $F=f(r_{\text{cp}})$. Приближенно эту функцию можно выразить уравнением

$$F = \frac{dQ}{dr} = \frac{\Delta Q}{\Delta r}. \quad (11)$$

Величину ΔQ определяют по отрезкам, отсекаемым соседними касательными на оси ординат (см. рис.2):

$$\Delta Q_i = Q_{i+1} - Q_i, \quad (12)$$

т.е. $\Delta Q_2 = Q_3 - Q_2$.

Аналогично находят разность соседних радиусов:

$$\Delta r_i = r_{i+1} - r_i, \quad (13)$$

т.е. $\Delta r_2 = r_3 - r_2$.

Средний для данной фракции радиус находят по формуле:

$$r_{\text{cp}} = \frac{r_i + r_{i+1}}{2} \quad (14)$$

На дифференциальной кривой (рис.3, б) можно выделить наиболее характерные для системы размеры частиц: r_{min} , r_{max} и r_n - радиус частиц преимущественной фракции.

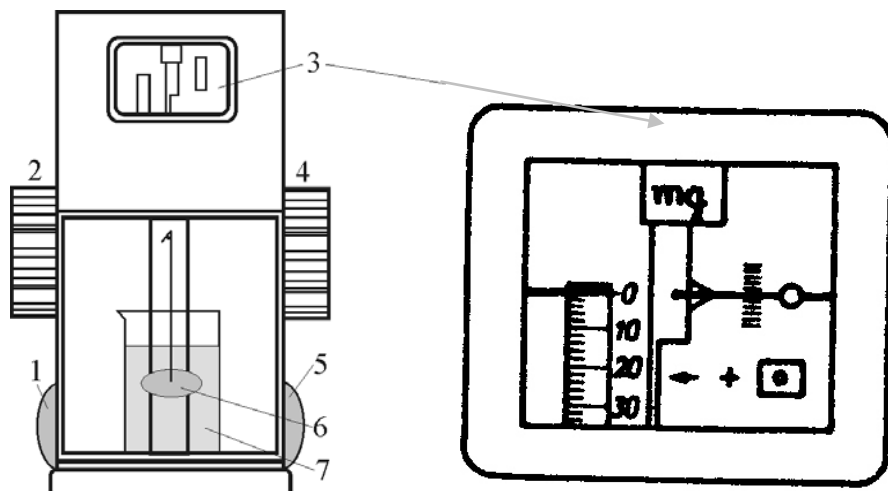
Максимум на дифференциальной кривой отвечает радиусу частиц преимущественной фракции. Массовая доля фракции с размером частиц от r_1 до r_2 характеризует площадь участка под кривой, а площадь под всей кривой равна массе всех частиц системы (100 %).

Порядок выполнения работы

Для седиментационного анализа суспензий используют установку, состоящую из торзионных весов (рис. 4), стеклянного сосуда и чашечки на тонкой стеклянной нити.

ВНИМАНИЕ! С чашечкой обращаться очень осторожно! Нить очень легко ломается!

коромысло весов 5. Погрузить чашечку в воду, подвесить её на крючок коромысла 5.



Р и с. 4. Установка для седиментационного анализа: 1 – ручка правая; 2 – ручка левая; 3 – шкала весов; 4 – ручка правая нижняя; 5 – ручка левая нижняя; 6 – чашка (крючок) для груза; 7 – химический стакан с суспензией

При всех измерениях следить, чтобы чашечка не касалась стенок цилиндра (стакана)!

Инструкция по обращению с весами (рис. 4).

1. Ручку 5 повернуть на 180° и установить красную точку на «0». Ручку 4 повернуть вправо так, чтобы в окошке появилась цифра «0». Ручкой 2 поворачивать шкалу до тех пор, пока подвижная стрелка не установится на красной риске, определяющей равновесие рычага. Ручкой 1 установить неподвижную стрелку на нулевое значение шкалы.

2. Наполнить химический стакан 7 дистиллированной водой до верхней метки. Погрузить чашечку в воду, подвесить её на крючок для груза 6.

При взвешивании левую ручку 2 вращать от себя, пока подвижная стрелка не установится на красной риске равновесия (шкала весов 3). Массу взвешиваемого груза считывают на подвижной шкале в месте, указываемом неподвижной стрелкой.

3. Определить массу пустой чашечки в воде m_0 , мг.

4. Линейкой измерить высоту оседания суспензии H (см) от дна чашечки до верхнего уровня воды.

5. Вынуть чашечку из стакана, вылить воду в коническую колбу.

6. Исследуемую суспензию перемешать стеклянной палочкой, быстро наполнить химстакан до верхней метки. Опустить чашечку в суспензию, подвесив её на крючок коромысла весов. Одновременно записать время по часам с секундной стрелкой, считая его нулевым.

7. Измерять массу чашечки с осадком через каждые 30 с. Если масса за 30 с не изменится, интервал времени увеличить до 1 мин. Если масса чашечки не изменится за 1 мин, измерения проводить через 2 мин до постоянной массы.

8. По окончании измерения следует снять взвешенный груз, закрыть дверцу и установить в окошке цифру «0».

9. Результаты измерений внести в табл. 1.

Таблица 1

Время оседания, τ , с	Масса чашечки с осадком, $m_{\text{изм}}$, МГ	Масса осадка на чашечке, m ; мг; $m = m_{\text{изм}} - m_0$
30		
60		
.....		
660		
720		
.....		
1080		
1200		
.....		

Обработка экспериментальных данных

1. Для обработки результатов эксперимента необходимы:

Справочные данные: D - плотность вещества дисперсной фазы» кг/м³; D_0 - плотность дисперсионной среды (табл. Приложения I), кг/м³; η - вязкость дисперсионной среды, Пас, ($\eta(\text{H}_2\text{O}) = 10^{-3}$ Па·с).

Экспериментальные данные седиментационного анализа:

m_0 - масса пустой чашечки в воде, мг; H - высота оседания частиц, см.

2. По данным табл. 1 построить график зависимости массы осевшего вещества от времени осаждения (τ) на миллиметровой бумаге размером 20x25 см (график должен занимать все поле листа!).

3. На полученной седиментационной кривой выбрать 6-8 точек в местах наибольшего изменения кривизны, точку перехода прямой начального участка в кривую (τ_{min} - см. рис.2), точку перехода кривой в прямую линию, параллельную оси абсцисс (τ_{max} - см. рис.2).

4. Провести касательные к кривой седиментации в выбранных точках и продолжить их до пересечения с осью ординат.

Точно провести касательную к кривой в конкретной точке можно с помощью зеркала и угольника. Зеркало ставят перпендикулярно плоскости рисунка в заданной точке и поворачивают его до тех пор, пока кривая до точки не составит со своим отражением прямую линию. Используя зеркальце как линейку, проводят линию через точку. Проведенная линия будет перпендикулярна касательной к кривой. С помощью треугольника проводят касательную к выбранной точке перпендикулярно данной линии. Точки пересечения касательных с осью ординат Q_i дают суммы масс фракций, полностью выпавших к моменту времени τ_i , т.е. масса Q_1 полностью выпадет к моменту времени τ_1 ; Q_2 - к моменту времени τ_2 и т.д.

5. Рассчитать относительную массу всех фракций, которые полностью выпали к данному моменту времени, по формуле (10).

6. Вычислить содержание отдельных фракций ΔQ_i (мг) по формуле (12).

7. Определить эквивалентные радиусы частиц r_i , в выбранных точках по формуле Стокса или по номограмме Стокса (Приложение II).

8. Определить Δr по формуле (13).

9. Найти функцию F по формуле (11).

10. Рассчитать r_{cp} по формуле (14). Результаты вычислений внести в табл.2.

Таблица 2

Результаты обработки экспериментальных данных по седиментационному

№№точек	анализу						
	1	2	3	4	5	6	7
Время оседания, τ , с	τ_{min}						τ_{max}
Радиус частиц, r , мкм	r_{min}						r_{max}
Масса фракций, полностью выпавших к моменту времени τ_i , Q_i , мг							
Относительная масса этих фракций, Q_i , %							
Фракционный состав							

системы, ΔQ_i , мг	
Разность радиусов частиц соседних фракций, Δr , мкм	
Функция $F = \frac{\Delta Q}{\Delta r}$	
Средний радиус частиц соседних фракций $r_{ср}$, мкм	

11. По данным табл.2 построить интегральную кривую распределения частиц по размерам $Q=f(r)$., т. е. зависимость массовой доли фракций от радиуса частиц. Найти точки, отвечающие r_{min} и r_{max} .

12. Построить дифференциальную кривую распределения $F=f(r)$. Найти преимущественную фракцию и фракцию с наименьшим содержанием частиц.

13. Написать вывод, отвечая на вопросы, поставленные в цели работы.

ПРИЛОЖЕНИЕ I

Таблица

Плотности дисперсных фаз и дисперсионной среды

Наименование	Плотность ρ , кг/м ³
BaSO ₄	4500
TiO ₂	4170
Доломит	2800
Мел	2600
Глина	1600
Вода	998

ПРИЛОЖЕНИЕ II

Порядок расчёта по номограмме Стокса

1. Отложить по шкале 1а разность плотностей дисперсной фазы и дисперсионной среды $D - D'$, а на шкале 1б – вязкость дисперсионной среды η (в Пуазах). Соединив эти точки прямой, найти на шкале 1 значение константы уравнения Стокса K (записать её значение).

2. Соединив на шкале 2а значения времени оседания τ (в точках, к которым построены касательные – на седиментационной кривой) со

значением высоты оседания H на шкале 2б найти на шкале 2 значения

$$\sqrt{V} = \sqrt{\frac{H}{\tau}} \text{ и внести в таблицу 1.}$$

3. Соединяя прямой значение K на шкале 1 со значением \sqrt{V} на шкале 2 и продолжая прямую до пересечения со шкалой 3, найти на шкале 3 величину эквивалентного радиуса частиц данной фракции и также внести в таблицу.

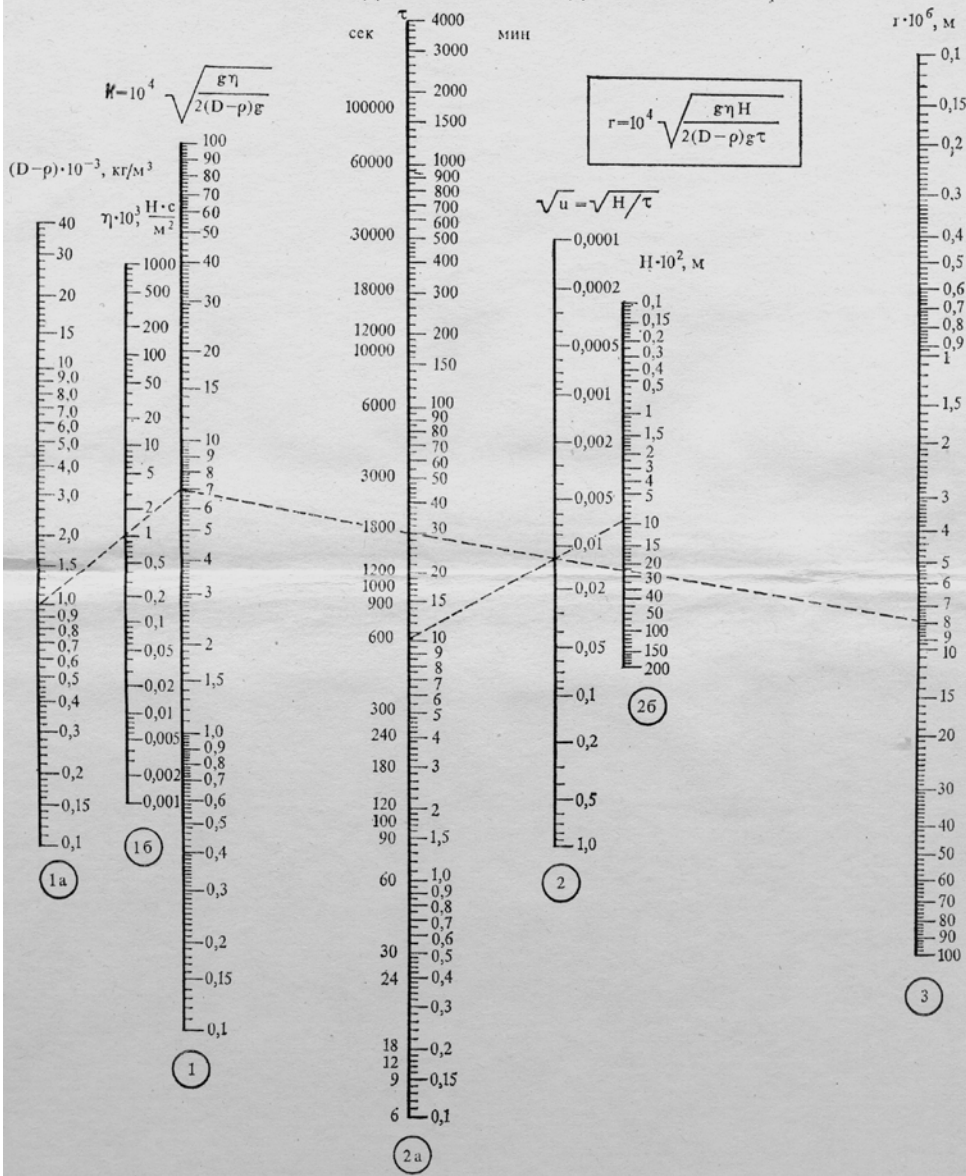
Контрольные вопросы

1. Какие дисперсные системы называют суспензиями?
2. Понятие "дисперсность" и "степень дисперсности".
3. Какова цель седиментационного анализа?
4. Методика седиментационного анализа.
5. Формула Стокса, ее анализ.
6. Номограмма Стокса, методика пользования ею.
7. Как найти скорость оседания частиц по седиментационной кривой?
8. Силы, действующие на частицу дисперсной фазы суспензии в покое и в движении.
9. Как вычислить скорость оседания частиц данной фракции по формуле Стокса? Какие параметры системы влияют на изменение скорости осаждения частиц?
10. Определить массу отдельных фракции между заданными радиусами частиц.
11. Как определить относительную массу фракций для данного интервала радиусов по интегральной и дифференциальной кривым распределения?
12. Как определить характер дисперсности (моно- или полидисперсная система) по дифференциальной кривой распределения?

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. *Фролов Ю.Г.* Курс коллоидной химии. Поверхностные явления и дисперсные системы.-VI.:Химия, 1982.-400 с.
2. *Щукин Е.Д., Перцов А.В., Амелина Е.А.* Коллоидная химия. М.: Высш. шк., 1992. 414 с.
3. *Воюцкий С.С.* Курс коллоидной химии. Л.: Химия, 1984. 300 с.
4. Лабораторные работы и задачи по коллоидной химии / Под ред. Ю.Г.Фролова, Л.Г. Гродского. М.:Химия, 1986.-216 с.

НОМОГРАММА ДЛЯ РАСЧЕТА РАДИУСОВ ЧАСТИЦ



Седиментационный анализ суспензий

Составители: *КОЛЬЦОВ Леонид Валентинович*
ЛОСЕВА Марина Анатольевна

Печатается в авторской редакции
Компьютерная верстка Лосева М.А.

Подписано в печать _____

Формат 60x84 1/16. Бумага типогр.№2. Печать офсетная.

Усл.п.л. 0,7. Усл.кр.-отт. 0,7. Уч.-изд.л. 0,69

Тираж 50 экз. С. – ____.

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

