

МИНОБРНАУКИ РОССИИ
ФГБОУ ВО «Амурский государственный университет»
Институт компьютерных и инженерных наук
Кафедра химии и химической технологии

Платонова Т. П.

ПРАКТИКУМ ПО КУРСУ
«КОЛЛОИДНАЯ ХИМИЯ»

Учебное пособие

Благовещенск

2024

ББК 24.6я73
Б79

Рекомендовано
учебно-методическим советом университета

Рецензенты

Пакурина А.П., доктор. хим. наук, профессор, профессор кафедры экологии, почвоведения и агрохимии ФГБОУ ВО Дальневосточного ГАУ,
Лескова С.А., канд. хим. наук, доцент, доцент кафедры химии и химической технологии ФГБОУ ВО АмГУ

Платонова Т.П. Практикум по курсу «Коллоидная химия»: учебное пособие /Т. П. Платонова; Амур. гос. ун-т , Ин-т компьютер. и инженер. наук– Благовещенск: АмГУ, 2024. –56 с.

Практикум по курсу «Коллоидная химия» является теоретической основой для понимания большинства явлений и процессов, связанных с добычей нефти и газа, нефтепереработкой и нефтехимией.

Выполнение лабораторных работ позволит студенту практически закрепить теоретический материал курса.

Приведены задания для самоконтроля. В отдельной главе представлены примеры учебных задач по темам поверхностные явления, устойчивость и коагуляция.

Пособие предназначено для студентов, обучающихся по направлению подготовки 18.03.01 «Химическая технология», профиль «Химическая технология природных энергоносителей и углеродных материалов»

ББК 24.6 я73

В авторской редакции

© Амурский государственный университет, 2024

© Платонова Т. П., автор

Введение

Коллоидная химия в переводе с древнегреческого (*κόλλα* – клей) – наука о дисперсных системах и поверхностных явлениях. Основоположником этой науки считают Т. Грэма, выполнившего в 60-х годах XIX века первые систематические исследования коллоидных систем (золей). Ему же принадлежит и введение термина «коллоид». Впоследствии коллоидная химия включила в себя результаты, полученные в других областях физики и химии, а уже в конце XIX – начале XX веков сформировалась в самостоятельный раздел химии. Современная коллоидная химия – это физическая химия дисперсных систем и поверхностных явлений на границах раздела фаз.

В XXI веке коллоидная химия развивается на стыке физики, химии, биологии (*англ.* – *colloid science* означает «коллоидная наука»), поэтому изучение свойств реальных сложных объектов как живой, так и неживой природы невозможно без освоения теоретических положений этой науки и разработанных ею методов исследования дисперсных систем.

В данном пособии по курсу «Коллоидная химия» рассматриваются методы получения и очистки коллоидных растворов, определения заряда коллоидной частицы, а также исследования свойств высокомолекулярных соединений, эмульсий, пен.

В каждом разделе практикума перед описанием лабораторной работы имеется теоретическое введение, которое позволит студентам лучше понять закономерности, изучаемые ими в ходе лабораторных работ.

Кроме основных теоретических положений, в каждом разделе данного пособия указываются области практического применения изучаемых явлений в нефтегазовой промышленности.

В конце учебного пособия в отдельном разделе помещены учебные задачи. Представлены задачи по теме поверхностные явления, строение коллоидной частицы, коагуляция, порог коагуляции, явление электрофореза.

РАЗДЕЛ 1. МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ

1.1 Строение мицеллы лиофобных золь. Способы получения коллоидных растворов

Дисперсными системами называются системы, состоящие из множества частиц различных размеров, распределенных в жидкой, твердой или газообразной среде. *Среда*, содержащая вещества в раздробленном состоянии, называется *дисперсионной*. Раздробленное вещество есть *дисперсная фаза*. Основными признаками дисперсных систем являются высокая раздробленность (дисперсность) и гетерогенность. Среди дисперсных систем наиболее четко выраженными коллоидно-химическими свойствами обладают системы с размером частиц $10^{-9} - 10^{-7}$ м. Именно эти системы называют *коллоидными* системами. Наиболее типичными их представителями являются золи, то есть высокодисперсные системы Т/Ж или Т/Г (аэрозоли). *Золь* состоит из двух частей: *мицелл* и *интермицеллярной жидкости*.

Мицелла - это структурная коллоидная единица, то есть частица дисперсной фазы, окруженная двойным электрическим слоем.

Интермицеллярной жидкостью называют дисперсионную среду, разделяющую мицеллы, в которой растворены электролиты, неэлектролиты, ПАВ, являющиеся стабилизаторами коллоидной системы. Частицы дисперсной фазы лиофобных золь имеют сложную структуру, которая зависит от условий получения золь.

Твердые частицы коллоидных систем называются мицеллами. *Мицеллу образуют:*

1. *Электронейтральный агрегат* состоящий из молекул нерастворимого в растворителе вещества, имеющего кристаллическое строение.

2. На поверхности агрегата адсорбируются ионы электролита-стабилизатора. Согласно правилу Фаянса-Пескова: «На поверхности агрегата адсорбируются те ионы, которые могут достроить кристаллическую решетку агрегата и находятся в избытке». Адсорбирующиеся ионы определяют знак и

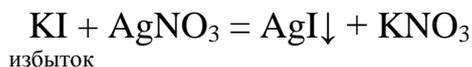
величину поверхностного потенциала и называются *потенциалопределяющими ионами (ПОИ)*.

3. Агрегат и ПОИ образуют *ядро мицеллы* и группируют вокруг ядра ионы противоположного знака – *противоионы*, образующих вместе с ПОИ *адсорбционный слой*.

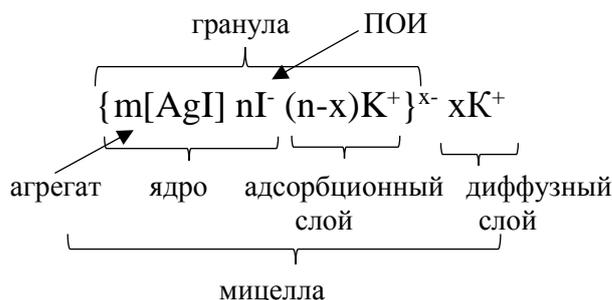
4. Агрегат и адсорбционный слой составляют *гранулу или коллоидную частицу*, которая имеет заряд.

5. Остальные противоионы, не вошедшие в адсорбционный слой, образуют *диффузный слой мицеллы*. Этот слой подвижен и может перемещаться относительно твёрдой фазы - гранулы.

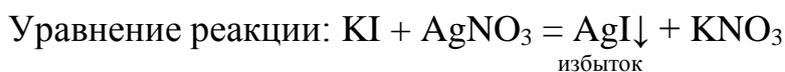
Рассмотрим строение мицеллы золя иодида серебра.



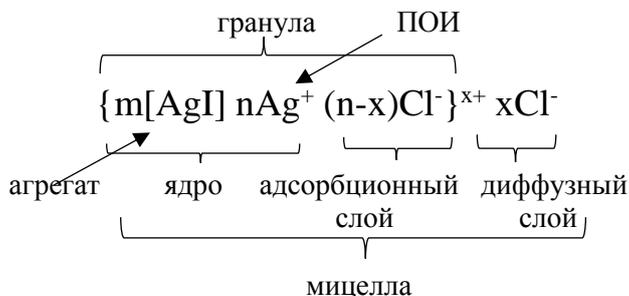
Мицелла золя иодида серебра с отрицательно заряженными частицами имеет вид:



Если в избытке нитрат серебра, то мицелла золя иодида серебра будет иметь положительно заряженную частицу.



Мицелла образующегося золя будет иметь следующую формулу:



В мицелле выделяют две границы:

Граница раздела фаз – проходит между потенциалопределяющими ионами и противоионами плотного слоя.

Граница скольжения – проходит между гранулой и диффузным слоем.

На границе раздела фаз возникает электро-термодинамический потенциал мицеллы – ϕ -потенциал. На границе скольжения возникает электрокинетический потенциал или *дзета-потенциал* (ξ). Дзета-потенциал (ξ) – один из основных факторов, определяющих поведение мицеллы в электрическом поле.

Коллоидные системы могут быть получены конденсационными и диспергационными методами.

Методы конденсации основаны на образовании частиц в результате конденсации или кристаллизации путём агрегации молекул или ионов.

Методы химической конденсации основаны на проведении химических реакций (окислительно-восстановительных, реакций гидролиза, обмена), сопровождающихся образованием нерастворимых или плохо растворимых веществ. Основными условиями образования зелей являются малые концентрации реагирующих веществ и для реакции между растворёнными веществами – избыток одного из реагентов, который необходим как стабилизатор коллоидной системы.

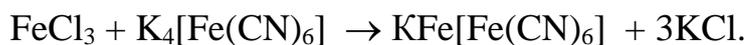
Замена растворителя. Этот метод относится к физической конденсации. Растворённое вещество, находящееся в молекулярно-дисперсном раздроблении, переводят в коллоидное раздробление. Например, сера хорошо растворяется в спирте и не растворяется в воде. При добавлении к спиртовому раствору серы воды происходит резкое понижение растворимости серы, в результате чего образуется коллоидный раствор.

Диспергированием называют тонкое измельчение твёрдых материалов или жидкостей и распределение их частиц в жидкой или газообразной среде, в результате чего образуются дисперсные системы: порошки, суспензии, эмульсии, аэрозоли.

Методы измельчения крупных образований до коллоидного состояния подразделяют на механические, физические и физико-химические.

Механическое диспергирование. Это основной путь образования коллоидных растворов в природе: при обвалах, выветривании, эрозии почв. Искусственное механическое диспергирование осуществляется различными способами измельчения.

Физико-химическое диспергирование, или пептизация. Пептизацией называют переход осадков в коллоидный раствор под действием специальных стабилизирующих добавок (*пептизаторов*), либо за счет удаления из системы ионов, способствующих агрегации частиц. В роли пептизаторов могут выступать раствор электролита, поверхностно-активного вещества или растворитель. Пептизировать можно только свежеприготовленные осадки, в которых частицы коллоидного размера соединены в более крупные агрегаты через прослойки ДС. По мере хранения осадков происходят явления рекристаллизации и старения, приводящие к сращиванию частиц друг с другом, что препятствует пептизации. Пептизацию относят к методам диспергирования условно, так как в ее основе лежит и метод конденсации, то есть предварительное получение агрегатов из истинных растворов. Метод пептизации, в отличие от других диспергационных методов, позволяет также добиться получения коллоидных систем с размером частиц до 1 нм, что характерно в основном для методов конденсации. Фактическая пептизация – это дезагрегация имеющихся частиц, то есть процесс, противоположный коагуляции. Различают три способа пептизации: *адсорбционную, химическую пептизацию и промывание осадка растворителем (дисперсионной средой)*. Результатом пептизации является разобшение частиц и распределение их по всему объему дисперсионной среды. Например, осадок берлинской лазури получают в ходе химической реакции:



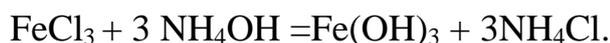
Чтобы произошла пептизация, необходимо создать на поверхности частиц осадка электростатические силы отталкивания, которые заставили бы частицы

отдалиться друг от друга и равномерно распределиться по всему объему раствора, то есть образовать золь.

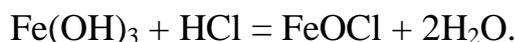
Это возможно осуществить путем адсорбционной пептизации, то есть обработкой осадка раствором электролита, в составе которого есть ион-пептизатор, способный к избирательной адсорбции (по правилу Панета-Фаянса). В качестве электролита, имеющего ион-пептизатор, можно взять раствор FeCl_3 (ионом – пептизатором является ион Fe^{3+}) или $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ (ионом – пептизатором является ион $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$). Каждый из этих ионов может адсорбироваться на кристаллах $\text{KFe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, достраивая их кристаллическую решетку и образуя слой потенциалообразующих ионов. При пептизации раствором хлорида железа образуется золь $\text{KFe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ зеленого цвета с положительно заряженными частицами: $\{m \text{KFe}[\text{Fe}(\text{CN})_6] n \text{Fe}^{3+} 3(n-x) \text{Cl}^-\}^{3x+} 3x \text{Cl}^-$.

При пептизации раствором $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ образуется золь $\text{KFe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ темно-синего цвета с отрицательно заряженными частицами: $\{m \text{KFe}[\text{Fe}(\text{CN})_6] n [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-} 4(n-x) \text{K}^+\}^{4x-} 4x \text{K}^+$.

Диссолюционная, или химическая, пептизация применяется также к осадкам, не имеющим ДЭС на своих частицах, в тех случаях, когда электролит-пептизатор отсутствует в готовом виде. В этом случае осадок на фильтре обрабатывают небольшой порцией реагента, растворяющего поверхностный слой зерен осадка, в результате образуется некоторое количество электролита, необходимого для пептизации остальной части осадка. Например, осадок гидроксида железа получают по реакции:



Для образования электролита – пептизатора осадок обрабатывают небольшим количеством раствора HCl . При этом протекает реакция:

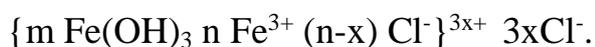


Оксохлорид железа (III) FeOCl диссоциирует на ионы: FeO^+ и Cl^- и служит пептизатором. Мицелла золя имеет строение:



При этом способе пептизации важно, чтобы количество растворяющего реагента было очень малым, иначе может раствориться весь осадок и перейти в истинный молекулярно-ионный раствор.

Пептизации путем промывания растворителем подвергают осадки, которые были получены в присутствии значительного избытка одного из реагентов. В этом случае на частицах осадка имеется двойной электрический слой, но он сильно сжат за счет высокой концентрации электролита. При таком состоянии ДЭС кулоновские силы отталкивания между частицами осадка не проявляются. Для восстановления сил электростатического отталкивания частиц и нормальной структуры ДЭС необходимо понизить концентрацию электролита в осадке. С этой целью осадок на фильтре промывают чистым растворителем или дисперсионной средой. Излишний избыток электролита вымывается, и через фильтр начинает проходить устойчивый золь. Например, формулу мицеллы золя гидроксида железа до промывания осадка можно представить в виде: $\{m \text{Fe}(\text{OH})_3 \cdot n \text{Fe}^{3+} \cdot 3n \text{Cl}^-\}^0$, а после промывания осадка:



Заряды $(3x+)$ коллоидных частиц создают силы отталкивания между ними и способствуют переходу осадка в коллоидный раствор.

В. Оствальд вывел ряд закономерностей, который назван *правилом осадков Оствальда*. Он установил, что для пептизации определенной массы осадка необходима определенная оптимальная концентрация электролита – пептизатора. При превышении этой концентрации электролита процесс пептизации смещается в сторону обратного процесса – коагуляции или агрегации частиц, так как избыток электролита сжимает ДЭС на частицах осадка и ухудшает условия дезагрегации.

Явление пептизации имеет существенное значение в различных производственных процессах, в том числе при получении высокодисперсных глинистых и цементных растворов. Оно также, оказывает влияние на природные процессы.

1.2 Определение знака заряда коллоидной частицы

В окрашенных золях знак заряда частиц можно определить методом капиллярного анализа. Он основан на том, что целлюлозные стенки капилляров фильтровальной бумаги заряжаются отрицательно, а пропитывающая бумагу вода – положительно. За счёт сил поверхностного натяжения вода поднимается по капиллярам бумаги.

Если в воде находятся заряженные коллоидные частицы, то передвижение их вверх возможно тогда, когда они заряжены отрицательно и не притягиваются к стенкам капилляров.

Если частицы имеют положительный заряд, то они не будут подниматься, а осядут на поверхности бумаги.

Кроме определения заряда частиц, капиллярный метод применим для анализа смесей различных окрашенных веществ. Например, при погружении кончика полоски фильтровальной бумаги в раствор, содержащий смесь флюоресцеина и метиленового голубого, по этой полоске будет подыматься только жёлтый краситель – флюоресцеин.

Высота и скорость капиллярного подъёма зависят от качества фильтровальной бумаги. Для работы рекомендуется брать толстую, рыхлую фильтровальную бумагу, нарезая её длинными полосками шириной 1,5 – 2 см.

Знак заряда коллоидной частицы можно определить другим способом. На листок бумаги нанести каплю исследуемого золя. После всасывания капли, золь с положительно заряженными частицами адсорбируется на бумаге и дает окрашенное в центре и бесцветное по краям пятно; золь с отрицательно заряженными частицами не адсорбируются бумагой и образует равномерно окрашенное пятно.

Лабораторная работа № 1.

Получение лиофобных зольей.

Цель работы: получение различными методами дисперсных систем и определение заряда коллоидной частицы.

Оборудование и реактивы: конические колбы; химические стаканы, бюретки, пипетки, кювета с плоскопараллельными стенками и проекционный фонарь для наблюдения конуса Тиндаля. Растворы для получения коллоидных систем: 1,5 % раствор $KMnO_4$, раствор аммиака (конц), раствор серы в ацетоне или спирте, 1,5 % раствор $Na_2S_2O_3$, 20 % раствор $K_4[Fe(CN)_6]$, 10 % раствор $CuSO_4$, 1,5 % раствор $AgNO_3$, 1,5 % раствор KI , $FeCl_3$ (насыщ. раствор), 2 % раствор щавелевой кислоты, 1 М раствор хлорида олова (IV) $SnCl_4$.

Выполнение работы

Конденсационные методы

Реакции восстановления

Опыт 1. *Золь диоксида марганца.* Соль марганца восстанавливают гипосульфитом (тиосульфатом натрия). Для этого 5 мл 1,5%-ного раствора перманганата калия разбавляют водой до 50 мл. В разбавленный раствор вводят по каплям 1,5-2 мл 1%-ного раствора тиосульфата натрия $Na_2S_2O_3$. Образуется вишнево-красный золь диоксида марганца.



При записи формулы мицеллы нужно учитывать, что согласно правилам Фаянса последним ионом, достраивающим кристаллическую решётку ядра частицы и, сообщая ей заряд является ион, введённый в реакцию в избытке (входящий в ядро частицы). В данном случае потенциалопределяющим ионом является MnO_4^- . Определите заряд коллоидной частицы методом капиллярного анализа.

Реакции обмена

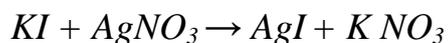
Опыт 2. *Золь гексациано-(II) феррата меди (II) (железисто синеродистой меди).* 0,5 мл 20%-ного раствора гексацианоферрата калия $K_4[Fe(CN)_6]$ разбавляют до 100 мл водой. В разбавленный раствор прибавляют 3-4 капли 10%-ного раствора сульфата меди при взбалтывании. Образуется красно-бурый золь.



Определите заряд коллоидной частицы методом капиллярного анализа и запишите формулу мицеллы.

Опыт 3. *Золь иодида серебра*. Если прибавляют нитрат серебра к иодиду калия так, чтобы в системе осталось некоторое количество не прореагировавшего иодида калия, то получают золи с отрицательно заряженными частицами. Если в избытке взят раствор нитрата серебра, то частицы золя будут заряжены положительно. В обоих случаях заряд объясняется преимущественной адсорбцией одноимённого иона, находящегося в избытке в растворе, окружающим AgI. Обычно устойчивость отрицательно заряженных золь AgI выше, чем положительно заряженных, это объясняется тем, что I⁻ адсорбируется сильнее, чем Ag⁺.

10 мл 1,5 %-ного раствора иодида калия разбавляют до 100 мл водой и к разбавленному раствору добавляют при взбалтывании 10 капель, 1,5 %-ного раствора нитрата серебра. Образуется голубоватый опалесцирующий золь иодида серебра.

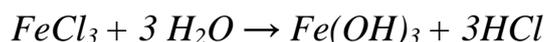


Определите заряд коллоидной частицы методом капиллярного анализа и запишите формулу мицеллы.

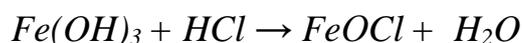
Опыт 4. *Золь иодида серебра*. 10 капель 1,5 %-ного раствора нитрата серебра разбавляют водой до 100 мл и добавляют по каплям, при взбалтывании, 1 мл 1,5 %-ного раствора иодида калия. Образуется голубоватый опалесцирующий золь иодида серебра. Определите заряд коллоидной частицы в растворах методом капиллярного анализа и запишите формулу мицеллы.

Реакции гидролиза

Опыт 5. *Золь гидроксида железа (III)*. К 100 мл кипящей воды прибавляют 3-4 капли насыщенного раствора хлорида железа (III). При этом энергично протекает гидролиз хлорида железа (III) и появляющиеся молекулы гидроксида железа(III) конденсируются в коллоидные частицы. Образуется золь гидроксида железа(III) вишнево-красного цвета.



Поверхностные молекулы агрегата $Fe(OH)_3$ вступают в реакцию с HCl , образуя оксохлорид железа, способный диссоциировать на ионы:



Определите заряд коллоидной частицы в растворах методом капиллярного анализа и запишите формулу мицеллы.

Физическая конденсация (замена растворителя)

Опыт 6. *Золь серы.* К 50 мл воды добавляют при взбалтывании 4-5 мл насыщенного (без нагревания) раствора серы в этиловом спирте (из капельницы). Образуется голубоватый опалесцирующий золь серы в воде с отрицательно заряженными коллоидными частицами.

Дисперсионные методы

Опыт 7. *Получения золя гидроксида железа*

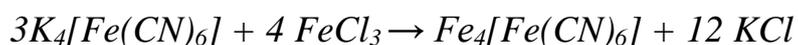
Получение золя гидроксида железа (III) является примером косвенной пептизации. Косвенная (химическая) пептизация происходит при добавлении в систему вещества, химическое взаимодействие которого с коагулянтом приводит к высвобождению потенциалоопределяющих ионов. Например, коагулянт гидроксида железа (III) можно перевести в золь (пептизировать) добавлением в систему либо соли железа (прямая пептизация), либо соляной кислоты (косвенная пептизация).

В коническую колбу наливают 100 мл дистиллированной воды и добавляют 5 мл насыщенного раствора хлорида железа (III) $FeCl_3$. Гидроксид железа (III) осаждают, вводя небольшой избыток водного аммиака до образования рыхлого осадка. Путём многократной декантации доводят объём воды в колбе до 200 мл и добавляют пептизатор – 2 мл насыщенного $FeCl_3$. Содержимое колбы нагревают. Периодически взбалтывая, до исчезновения осадка. Образуется золь гидроксида железа(III) вишнево-красного цвета. При написании формулы мицеллы примите во внимание, что в условиях эксперимента гидролиз насыщенного раствора $FeCl_3$ практически не идёт.

Определите заряд коллоидной частицы в растворах методом капиллярного анализа и запишите формулу мицеллы.

Опыт 8. *Получение золя берлинской лазури*

В пробирку наливают 1,5 мл 20 % раствора жёлтой кровяной соли $K_4[Fe(CN)_6]$ и 0,5 мл насыщенного раствора хлорида железа (III) $FeCl_3$.



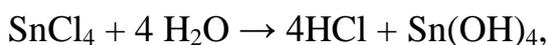
Выпавший осадок берлинской лазури переносят на фильтр, промывают водой и после удаления промывных вод заливают на фильтре 2 % раствором щавелевой кислоты.

Осадок быстро нейтрализуется и через фильтр проходит синий золь берлинской лазури. При написании формулы мицеллы берлинской лазури необходимо учесть, что щавелевая кислота помимо косвенной (химической) пептизации может вызвать и прямую (физическую) пептизацию вследствие большой адсорбционной способности оксалат ионов.

Определите заряд коллоидной частицы в растворе методом капиллярного анализа и запишите формулу мицеллы.

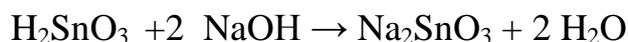
Опыт 9. *Получение золя оловянной кислоты посредством пептизации щёлочью или кислотой.*

В водных растворах хлорид олова гидролизуется:



Осадок H_2SnO_3 под влиянием щелочей или кислот (пептизаторов) способен переходить в коллоидный раствор. Характерной особенностью пептизации является то, что количество пептизатора во много раз меньше количества пептизируемого вещества.

При добавлении щёлочи к раствору H_2SnO_3 образуется станнат натрия:

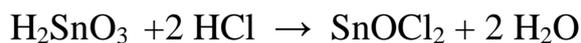


В растворе Na_2SnO_3 диссоциирует:



Образуя отрицательно заряженный ион SnO_3^{2-} , который адсорбируется на поверхности отдельного агрегата осадка, состоящего из молекул H_2SnO_3 , сообщая ему отрицательный заряд. Таким образом, возникают гранулы мицелл, и осадок переходит в золь.

Пептизация оловянной кислоты может протекать и под действием кислот. В этом случае получается положительно заряженный золь:



К 50 мл кипящей воды добавляют по каплям 1М раствор SnCl_4 , образуется осадок. Осадок промывают декантацией горячей дистиллированной водой до исчезновения реакции на ион Cl^- , что проверяют реакцией с раствором нитрата серебра. К промытому осадку добавляют несколько капель NaOH или HCl , сильно разбавляют водой и взбалтывают; образуется золь оловянной кислоты.

Определите заряд коллоидной частицы в растворе методом капиллярного анализа и запишите формулу мицеллы.

Оформление отчёта. В отчёте запишите тему, цель, для всех полученных зольей укажите способ получения и химизм процесса получения золя. Отметьте цвет золя. Составьте формулу мицеллы (кроме опыта 6). Во всех золях определите заряд частиц методом капиллярного анализа.

Вопросы для самопроверки:

1. На чём основаны конденсационные методы получения коллоидных растворов?
2. В чём сущность диспергирования?
3. Что называют пептизацией? Какие способы пептизации применяют?
4. В чём сущность капиллярного метода определения заряда коллоидной частицы?

РАЗДЕЛ 2. ОЧИСТКА И ДИФФУЗИЯ ЗОЛЕЙ

Для получения устойчивых систем и для изучения их свойств золи подвергают очистке от электролитов и низкомолекулярных примесей. Очистку коллоидных растворов осуществляют методом диализа или ультрафильтрацией.

Диализ заключается в извлечении из зольных систем низкомолекулярных веществ чистым растворителем с помощью полупроницаемой мембраны, через которую не проходят коллоидные частицы. Периодически или непрерывно сменяя растворитель в приборе для диализа – диализаторе, удаляют из коллоидного раствора примеси электролитов и низкомолекулярных неэлектролитов. Недостатком данного метода является большая длительность процесса очистки (недели, месяцы). Диализ наблюдается, например, при вымачивании солёного мяса или рыбы.

Электродиализ – процесс диализа, ускоренный путём применения электрического тока. Осуществляется процесс в электродиализаторе. Простейший электродиализатор представляет собой сосуд, разделённый мембранами на три камеры. В среднюю камеру наливают коллоидный раствор, который необходимо очистить. В боковые камеры помещают электроды от источника постоянного тока и обеспечивают подвод и отвод растворителя. Под действием электрического поля происходит перенос катионов из средней камеры в катодную камеру, анионов – в анодную.

Ультрафильтрация – фильтрование коллоидного раствора через полупроницаемую мембрану, пропускающую дисперсную среду с низкомолекулярными примесями и задерживающую частицы дисперсной фазы или макромолекулы. Для ускорения процесса ультрафильтрации её проводят при перепаде давления по обе стороны мембраны; под вакуумом или при повышенном давлении.

В основе диализа лежит диффузия. *Диффузией* называют самопроизвольный процесс выравнивания концентрации частиц по всему

объему раствора под влиянием броуновского движения. Чем крупнее частицы и чем меньше скорость движения, тем меньше скорость диффузии. Эта зависимость установлена И.Г. Борщовым в 1869 г. Если в системе имеются участки с различной концентрацией частиц, то суммарное число смещений будет больше со стороны участка с высокой концентрацией и высоким химическим потенциалом μ в сторону участка более разбавленного и с меньшим химическим потенциалом. В конце концов, концентрации и химические потенциалы по всему объему системы выравниваются.

Процесс диффузии идет самопроизвольно, так как он сопровождается увеличением энтропии системы. Равномерное распределение вещества в системе отвечает наиболее вероятному ее состоянию. Количественно диффузия выражается уравнением первого закона Фика в дифференциальной форме: скорость диффузии прямо пропорциональна площади, через которую происходит диффузия, и градиенту концентрации:

$$\Delta m = -DS \frac{\Delta C}{\Delta x} \Delta t$$

где Δm – масса вещества (в молях или граммах), продиффундировавшая за бесконечно малое время Δt через площадь S ;

$\Delta C / \Delta x$ - падение концентрации на бесконечно малом отрезке диффузионного пути dx , называемое градиентом концентрации,

D – коэффициент диффузии.

С изменением концентрации в процессе диффузии величина концентрации также изменяется. Поэтому необходимо знание и скорости изменения концентрации во времени, что дается 2-м законом Фика:

$$\frac{dC}{dt} = D \frac{d^2 C}{dx^2}$$

Численно коэффициент диффузии равен количеству вещества, проходящего в единицу времени (1 сек) через поперечное сечение в 1 см^2 при градиенте концентрации, равному единице, то есть при уменьшении концентрации на единицу на каждый 1 см длины.

А. Эйнштейн вывел формулу:
$$D = \frac{RT}{N_A \cdot 6\pi r \eta},$$

где r – радиус сферических частиц, размер которых много больше размера молекул растворителя.

С помощью диффузии можно определить размер частиц золя и молекулярную массу полимера. Скорость диффузии зависит от размера частиц. Коллоидные частицы диффундируют медленнее, чем молекулы и ионы низкомолекулярных веществ. Например, относительная скорость диффузии для ионов раствора хлорида натрия 0,43, для частиц золя карамели 0,01. Взаимосвязь диффузии с броуновским движением определяется формулой: $\overline{\Delta}^2 = 2Dt$, где Δ - среднеквадратичный сдвиг частицы.

Лабораторная работа № 2.

Очистка и диффузия зелей.

Цель работы: очистка коллоидных растворов методом диализа и исследование скорости диффузии коллоидов.

Оборудование и реактивы: штатив с кольцом, мешочек из коллодия (натуральной оболочки для колбас, целлофана, пергаменты или другой полупроницаемой мембраны), 3% раствор желатина, 2% раствор хлорида калия KCl, 2% раствор крахмала, 2% раствор желатина, 2% раствор танина, дистиллированная вода, 1М раствор сульфата калия K₂SO₄; 2 % раствор хлорида железа (III) FeCl₃; раствор AgNO₃, раствор BaCl₂, 0,1 М раствор NaOH, 0,1 М раствор HCl, конго красный, 20 % р-р K₄[Fe(CN)₆],); 10 % раствор CuSO₄, 0,5 % водный раствор йода; стеклянные палочки; стаканы на 100 мл, пипетки, пипетаторы.

Выполнение работы

Опыт 1. Диализ золя желатина

В мешочек из коллодия наливают 1% раствор желатина, добавляют к нему небольшое количество хлорида натрия и погружают в воду. Спустя 1,5

часа отбирают отдельные порции воды из наружного слоя и производят пробы на хлорид-ионы раствором нитрата серебра и на желатин 3 % раствором танина. В последнем случае при наличии в растворе желатина смесь танина и желатина даёт характерное окрашивание. Желатин также можно установить при помощи биуретовой реакции. Затем пробы делают каждые 0,5 ч и записывают результаты опыта.

Опыт 2. *Диализ золя крахмала*

В 2 % раствор крахмала (прозрачный золь) добавляют немного 1 М раствора K_2SO_4 и всё вливают в мешочек из коллодия, опущенный в воду. Через 30 мин отбирают жидкость из воды и делают пробу на сульфат ионы и на крахмал.

Опыт 3. *Диализ золя гидроксида железа (III)*

В мешочек из коллодия наливают коллоидный раствор гидроксида железа (III) и опускают в дистиллированную воду. Через каждые 30 мин определяют наличие хлорид-ионов в жидкости, окружающей мешочек. Наблюдают (качественно) уменьшение хлорид-ионов в растворе и изменение коллоидного раствора, находящегося в мешочке.

Опыт 4. *Исследование скорости диффузии зелей*

Коллоидные растворы, в отличие от истинных, обладают свойством светорассеяния, коагулируют от прибавления к ним электролитов, не диффундируют через полупроницаемые мембраны. Скорость диффузии в студнях небольших концентраций мало чем отличается от скорости в чистом растворителе (дисперсионной среде).

а) В три пробирки наливают по 8 мл горячего 3% золя желатина. В одну из пробирок с золем добавляют 3 капли фенолфталеина и несколько капель 0,1 М раствора NaOH до розового окрашивания желатина, после чего оставляют желатин застывать. После застывания сверху студней наливают: в первую пробирку с розовым студнем 2 мл 0,1 М раствора HCl, окрашенной коллоидным красителем (конго красным или другим), во вторую – 2 мл 10%

раствора медного купороса, в третью – золь берлинской лазури. Оставляют пробирки на 24 часа, после чего наблюдают результаты опыта.

Сделайте вывод о скорости диффузии ионов водорода H^+ , иона меди Cu^{2+} , золя берлинской лазури и коллоидного красителя.

б) В мешочек из коллодия наливают 2% раствор танина и погружают в стакан с 2% раствором хлорида железа (III). Уже через 30-40 минут наблюдают потемнение раствора танина в мешочке в результате взаимодействия хлорида железа (III) с танином, в то время как раствор хлорида железа (III) в стакане остаётся без изменений.

в) В мешочек из коллодия помещают 0,5% золь крахмала и погружают его в водный раствор иода. Через 20-30 минут отмечают посинение крахмала в мешочке и отсутствие окраски иода в стакане.

Оформление отчёта. В отчёте укажите цель работы, название, описание опыта, наблюдаемые явления, а также вывод по каждому опыту.

Вопросы для самопроверки:

1. Каковы основные методы очистки коллоидных систем и на чём они основаны?
2. Какие полупроницаемые материалы используются для очистки коллоидных систем?
3. Какими приёмами осуществляют интенсификацию диализа?
4. От каких примесей очищают коллоидные системы электродиализом?
5. Что такое ультрафильтрация и в каких случаях используется этот метод?
6. Какая скорость диффузии коллоидного красителя по сравнению с истинным раствором?

РАЗДЕЛ 3. УСТОЙЧИВОСТЬ КОЛЛОИДНЫХ РАСТВОРОВ. КОАГУЛЯЦИЯ

Устойчивость – способность коллоидной системы сохранять неизменными во времени свои основные параметры: степень дисперсности, равномерность распределения дисперсной фазы в дисперсионной среде.

Наблюдаемая долговечность многих лиофобных систем свидетельствует о том, что наряду с Ван-дер-Ваальсовыми силами притяжения между частицами в системе существуют и силы отталкивания или эффекты, экранирующие это притяжение. Рассмотрим факторы, вызывающие устойчивость лиофобных систем.

Седиментационная устойчивость позволяет системе сохранять равномерное распределение частиц в объёме, то есть противостоять действию силы тяжести и процессам оседания или всплывания частиц.

Агрегативная устойчивость – способность противостоять силам агрегации (укрупнения) частиц.

Коагуляция – процесс разрушения коллоидных систем за счет слипания частиц, образования более крупных агрегатов и их последующего оседания.

Коагуляцию могут вызвать все факторы, которые способствуют понижению величины электрокинетического потенциала частиц и сольватации (дегидратации) ионов диффузного слоя, что приводит к сжатию диффузной части двойного слоя и к понижению механической прочности сольватных оболочек, разъединяющих частицы. К таким факторам относятся: добавление электролита и неэлектролита, изменение температуры и давления, механические воздействия, действие электрического поля, длительность хранения и т.д. Из них наибольшее практическое значение имеет коагуляция электролитами.

Коагуляция электролитами. Все электролиты вызывают коагуляцию. Вещество, коагулирующее дисперсную фазу коллоидной системы, называется *коагулянтом*, а ион, вызывающий этот процесс, - *коагулятором*.

Введенные в коллоидный раствор ионы электролита-коагулянта десольватируют (дегидратируют) ионы диффузного слоя, способствуя переходу их в адсорбционный слой. При этом происходит сжатие диффузного слоя, понижение давления расклинивания и уменьшение сил электростатического отталкивания. В результате создаются более благоприятные условия для преобладания сил притяжения между коллоидными частицами над силами отталкивания. При увеличении концентрации электролита в растворе электрокинетический потенциал уменьшается, при его определенном значении - *критическом потенциале* наступает коагуляция. Значения критического потенциала неодинаковы для различных зелей и для разных электролитов-коагуляторов. В большинстве случаев критический потенциал близок к 0,03 В, а дзета-потенциал в устойчивом состоянии золя имеет значения 0,07 В и выше. Минимальной же устойчивости частиц отвечает изоэлектрическое состояние ($\xi=0$).

Коагуляция зелей растворами электролитов подчиняется правилу Шульца-Гарди (или правилу значимости): коагулирующим действием обладает тот ион электролита, который имеет заряд, противоположный заряду гранулы; коагулирующее действие тем сильнее, чем выше заряд иона – коагулятора.

При действии зелей с разноименными знаками зарядов частиц происходит коагуляция. Положительно заряженную частицу золя гидроксида железа (III) рассматривают по отношению к отрицательной частице золя сульфида мышьяка как ион-коагулятор, прибавление которого снижает ζ -потенциал частиц золя сульфида мышьяка. Золи должны быть взяты в количественном соотношении, которое обеспечивало бы полную нейтрализацию заряда частиц.

Причины, вызывающие коагуляцию, очень разнообразны: действие теплоты или холода, электромагнитные поля, механические воздействия, химические реагенты, время и т.д. Основным фактором, вызывающим

коагуляцию, является действие на коллоидный раствор электролитов. Такую коагуляцию называют электролитной.

Правила электролитной коагуляции

1. Все без исключения сильные электролиты при определенной концентрации могут вызвать коагуляцию коллоидного раствора.

2. Правило знака заряда: коагуляцию коллоидного раствора (золя) вызывает тот ион электролита, знак заряда которого противоположен знаку заряда коллоидной частицы. Этот ион электролита называют ионом - коагулятором.

3. Каждый электролит по отношению к конкретному коллоидному

Порог коагуляции (C_K) (ммоль/л). – некоторая минимальная концентрация электролита, достаточная для того, чтобы вызвать коагуляцию

золя:

$$C_K = \frac{V_{эл} \cdot C_{эл} \cdot 1000}{V_{золя} + V_{эл}}$$

где $C_{эл}$ – концентрация электролита, моль/л; $V_{эл}$ – объем раствора электролита, мл; $V_{золя}$ – объем золя, мл.

Коагулирующая способность электролита - величина, обратно пропорциональная порогу коагуляции: $V_K = \frac{1}{C_K}$.

По коагулирующему действию ионы в зависимости от заряда располагаются в последовательности $4 > 3 > 2 > 1$.

Так как многозарядные ионы электролитов обладают повышенной адсорбционной способностью, то порог коагуляции снижается не пропорционально их заряду, а намного быстрее в соответствии с законом 6-й степени: энергетический барьер исчезает при достижении порога коагуляции, который обратно пропорционален шестой степени заряда иона-коагулятора:

$$C_K = \frac{K}{z^6},$$

где K – постоянная для данного золя величина.

Взаимная коагуляция наблюдается и когда частицы одинакового заряда. Причиной потери устойчивости дисперсной системы является адсорбция

стабилизатора данной системы поверхностью другой системы и снижение концентрации стабилизатора в золе данной системы.

Взаимная коагуляция распространена в природе. Например, при смешении пластовой минерализованной и речной воды. В результате их взаимодействия и коагуляции находящихся в них частиц образуются различные осадочные толщи, в которых обычно залегают нефть. Взаимной коагуляцией пользуются для очистки воды, при подготовке для закачки её в пласт в процессе заводнения.

Лабораторная работа № 3.

Коагуляция золь растворами электролитов.

Взаимная коагуляция золь.

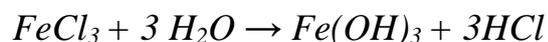
Цель работы: проведение коагуляции коллоидного раствора электролитами, содержащими ионы-коагуляторы разной величины заряда, вычисление порогов коагуляции для каждого электролита и проверка выполнения правила Шульца-Гарди.

Оборудование и реактивы: 3,0 М раствор KCl; 0,005 М раствор K₂SO₄; 0,0005 М раствор K₂SO₄; 0,0005 М раствор K₃[Fe(CN)₆]; золь гидроксида железа (III); градуированные пипетки на 5 мл; мерные пробирки или цилиндры.

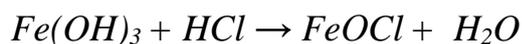
Выполнение работы

Опыт 1. Коагуляция золь растворами электролитов

Получите золь гидроксида железа (III). К 100 мл кипящей воды прибавляют 3-4 капли насыщенного раствора хлорида железа (III). При этом энергично протекает гидролиз хлорида железа (III) и появляющиеся молекулы гидроксида железа(III) конденсируются в коллоидные частицы. Образуется золь гидроксида железа(III) вишнево-красного цвета.



Поверхностные молекулы агрегата Fe(OH)₃ вступают в реакцию с HCl, образуя оксохлорид железа, способный диссоциировать на ионы:



Определите знак заряда коллоидной частицы золя. Знак заряда коллоидных частиц в окрашенных золях можно определить методом капиллярного анализа.

Метод основан на том, что целлюлозные стенки капилляров фильтровальной бумаги заряжаются отрицательно, а пропитывающая бумагу вода – положительно.

Если на листок фильтровальной бумаги нанести каплю исследуемого золя, то положительно заряженные частицы золя будут адсорбироваться на стенках капилляров фильтровальной бумаги. В результате получится окрашенное в центре и бесцветное по краям пятно.

Золь с отрицательно заряженными частицами, не адсорбирующимися на стенках капилляров, образует равномерно окрашенное пятно.

После определения знака заряда коллоидных частиц золь делают вывод, какой ион электролита -коагулятора должен оказывать коагулирующее действие на тот или иной золь. Затем на опыте сопоставляется коагулирующая способность электролитов. Сопоставление коагулирующей способности производится при одинаковом анионе, если ионом коагулятором является катион, и, наоборот – при одинаковом катионе, если ион-коагулятор – анион.

Чтобы определить пороги коагуляции золь электролитами, готовят растворы электролитов с убывающей концентрацией. Для этого берут три ряда пробирок по шесть штук, заливают заданный объём воды, золя и электролита (в соответствии с таблицей 1). Заполнение пробирок водой и золем производится из бюреток на 25 и 50 мл соответственно, а растворами электролитов – с помощью градуированных пипеток на 5 мл.

После добавления золя содержимое пробирок перемешивают встряхиванием, записывают время начала опыта и оставляют на 30 минут. Контрольный раствор готовят сливанием 5 мл дистиллированной воды и 5 мл золя.

Таблица 1

Коагуляция золя гидроксида железа (III) под влиянием электролитов

Ряд пробирок	Коагулятор		Порог коагуляции, C_K , моль/л	Номер пробирок					
	Электролит	ион		1	2	3	4	5	6
1	3,0 М р-р КСl,								
2	0,005 М р-р K_2SO_4								
3	0,0005 М р-р $K_3[Fe(CN)_6]$								
Объём, мл	дистиллированной воды			0	1	2	3	4	4,5
	раствора электролита			5	4	3	2	1	0,5
	золя гидроксида железа (III)			5	5	5	5	5	5

Коагуляцию отмечают, сопоставляя контрольную и исследуемую пробирку в проходящем свете. В таблице 1 отмечают наличие коагуляции знаком «+», отсутствие коагуляции – знаком «-».

Затем вычисляют порог коагуляции золь для каждого электролита - коагулятора, вызывающего коагуляцию 10 мл золя.

После вычисления порогов коагуляции для всех электролитов, полученные данные сопоставляют с правилом Шульце-Гарди: из двух ионов электролита коагулирующим действием обладает тот, знак которого противоположен знаку заряда коллоидных частиц, причём это действие тем сильнее, чем выше валентность коагулирующего иона.

В случае, если во всех пробирках пройдёт коагуляция, то повторяют опыт с менее концентрированными растворами электролитов (в 3-5 раз). Вычисляют порог коагуляции для каждого электролита и записывают результаты в таблицу 1.

Опыт 2. Взаимная коагуляция золь

В 5 пробирках смешивают при энергичном встряхивании золи гидроксида железа (III) и берлинской лазури в объёмах, указанных в таблице 2. Через 30 минут по цвету жидкости над осадком судят о степени коагуляции: полная – жидкость бесцветна; неполная – жидкость окрашена в цвет одного из зольей.

Таблица 2

Взаимная коагуляция зольей

№ пробирки	1	2	3	4	5	6	7
Объём золя гидроксида железа (III), мл	4,8	4,0	2,5	1,0	0,2	0	5,0
Объём золя берлинской лазури, мл	0,2	1,0	2,5	4,0	4,8	5,0	0
Цвет жидкости над осадком							
Степень коагуляции – полная, неполная							

Пробирки 6 и 7 являются контрольными.

Форма отчёта. Отчет должен содержать название лабораторной работы, цели, порядок выполнения работы, таблицы с исходными данными и результатами измерений, вычисления, выводы.

Вопросы для самопроверки:

1. Что понимают под агрегативной и седиментационной устойчивостью?
2. Какое явление называется коагуляцией? Назовите причины коагуляции.
3. Что называется порогом коагуляции и как он зависит от заряда иона-коагулятора?
4. Каковы причины взаимной коагуляции зольей?

Лабораторная работа № 4*Определение порога коагуляции золя оптическим методом*

Цель работы: изучение определения порогов коагуляции коллоидных систем фотометрическим методом.

Оборудование и реактивы: 3,0 М раствор KCl, 0,005 М раствор K₂SO₄, 0,0005 М раствор K₂SO₄, 0,0005 М раствор K₃[Fe(CN)₆], золь гидроксида железа (III), градуированные пипетки на 5 мл, мерные пробирки или цилиндры, ФЭК, колбы на 50 мл.

Выполнение работы

Работа на фотоколориметре КФК-3-01

Изменение дисперсности (размеров частиц) в результате коагуляции можно обнаружить по изменению оптических свойств системы, в частности по изменению интенсивности светорассеяния (опалесценции). С увеличением размеров частиц увеличивается интенсивность рассеянного света; когда размеры частиц становятся соизмеримыми с длиной волны падающего света, интенсивность светорассеяния начинает уменьшаться.

Одновременно со светорассеянием происходит поглощение световых лучей дисперсной системой. По закону Ламберта-Бера:

$$I = I_0 e^{-rl} \quad \text{или} \quad \ln \frac{I_0}{I} = rl = D$$

где I – интенсивность проходящего света; I_0 – интенсивность падающего света; e – основание натуральных логарифмов; r – константа светорассеяния и светопоглощения; l – толщина слоя раствора; D – оптическая плотность.

Для исключения (или уменьшения) эффекта поглощения света пользуются светофильтрами, задерживающими те лучи, которые поглощаются окрашенным золев.

Для определения оптической плотности (D) применяется фотоэлектроколориметр КФК-3-01. В основу измерения оптической плотности на этом приборе положен принцип уравнивания интенсивностей двух световых пучков с помощью переменной щелевой диафрагмы.

Фотоэлектроколориметр предназначен для измерения в отдельных участках диапазона длин волн 315-980 нм, выделяемых светофильтрами, коэффициентов пропускания, оптической плотности жидких растворов и твердых тел, а также для определения концентрации веществ в растворах методом построения графиков. КФК-3-01 позволяет определять коэффициенты пропускания рассеивающих взвесей, эмульсий и коллоидных растворов. Нормальные условия работы 20 ± 5 °С. Подготовка прибора к работе и измерения на нём проводятся согласно инструкции. После включения

прибора, когда он будет готов к работе, необходимо сначала провести согласование кювет, а затем производить измерения.

Определение порога коагуляции

Для определения порога коагуляции в колбах или стаканах тщательно смешивают объёмы золя, воды и электролита в соответствии с таблицей 3. После смешивания раствора содержимое сразу выливают в кювету для определения оптической плотности (D) и через минуту, считая от момента прибавления электролита к золю, определяют оптическую плотность. Чтобы получить сравнимые результаты, электролит следует добавлять в золь перед изменением оптической плотности за одно и тоже время для всех опытов (за 1 мин.) нельзя наливать его сразу во все пробы.

Определяют оптическую плотность растворов последовательно в каждой порции золя (левую кювету сравнения, заполненную дистиллированной водой, не менять в течение всего опыта).

Таблица 3

Определение порога коагуляции оптическим методом

№ пробирки	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
золь гидроксида железа (III)	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
Объём воды, мл	5	4,5	4	3,5	3,0	2,5	2,0	1,5	1	0,5
Объём электролита, мл	0	0,5	1,0	1,5	2,0	2,5	3,0	3,5	4,0	4,5
Оптическая плотность (D)										

По экспериментальным данным строят зависимость оптической плотности от концентрации электролита в золе.

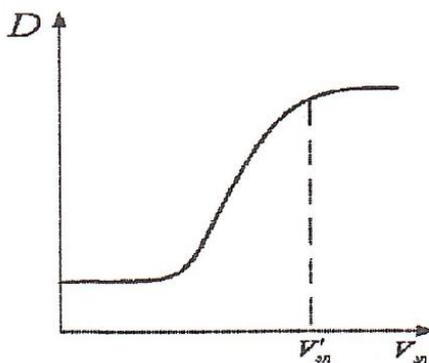


Рис. 1. Зависимость оптической плотности от объёма электролита

По излому зависимости определяют порог коагуляции для каждого исследованного электролита как значение концентраций, при которых оптическая плотность золя достигает максимального значения и не меняется при дальнейшем добавлении электролита.

Расчёт порога коагуляции проводят по формуле:

$$\gamma = \frac{V \cdot C \cdot 1000}{15},$$

где γ – порог коагуляции, ммоль/л;

V – объём электролита, соответствующий порогу коагуляции (находят на графике), мл;

C – исходная концентрация электролита, ммоль/л. Для пересчёта на литр умножают на 1000 и делят на 15 (общий объём исследуемой системы в каждой колбе).

По полученным экспериментальным порогам коагуляции проверяют, выполняется ли правило значности: $c_{кр} = \text{const}/z^6$, то есть соблюдается ли отношение:

$$C_{кр}^I : C_{кр}^{II} : C_{кр}^{III} = 729 : 11 : 1$$

Форма отчёта. Отчёт должен содержать название лабораторной работы, цель, порядок выполнения работы, таблицы с исходными данными и результатами измерений, график, вычисления, выводы.

Вопросы для самопроверки:

1. Дайте определение коагуляции, перечислите стадии и охарактеризуйте их.
2. Какими способами можно вызвать коагуляцию лиофобной коллоидной системы?
3. Дайте определение порога коагуляции. Как его можно рассчитать?
4. В чём заключается коагулирующее действие электролитов?
5. Что такое лиотропные ряды электролитов?
6. В чём сущность правила Шульце-Гарди?

РАЗДЕЛ 4. ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

4.1 Защитное действие высокомолекулярных веществ к коллоидам

К высокомолекулярным веществам относят соединения с молекулярной массой порядка 10^4 – 10^6 и выше. Они могут быть природного происхождения (белки, высшие полисахариды, пектины, натуральный каучук) или получаются синтетически в процессах полимеризации и поликонденсации (пластмассы, синтетические волокна).

Растворы высокомолекулярных соединений обладают большой устойчивостью против коагулирующего действия электролитов. Поэтому, если к коллоидному раствору добавить раствор ВМС, устойчивость золя повышается. Это явление получило название *коллоидной защиты*. Подобное защитное действие оказывает ВМС и на суспензии, частицы которых в их присутствии осаждаются чрезвычайно медленно. Как правило, защитным действием обладают ВМС лиофильной природы, то есть поверхностно-активные (белки, полисахариды, гуминовые вещества, лигнин, акриловые полимеры и др.). В природе роль защитных коллоидов играют гуминовые вещества, чаще всего по отношению к гидроксидам железа и алюминия. Степень защитного действия зависит от природы ВМС и защищаемого гидрофобного золя или суспензии.

Механизм защиты заключается в том, что лиофильные (гидрофильные) ВМС, имеющие собственные сольватные (гидратные) оболочки, адсорбируются на поверхности лиофобных дисперсных частиц, в результате этого они приобретают лиофильные (гидрофильные свойства). На поверхности частиц возникают сильно развитые адсорбционно-сольватные (гидратные) слои значительной протяженности и плотности, которые препятствуют сближению частиц и их агрегации.

Если в состав ВМС входят ионогенные группы, то защитный слой сообщает частицам и значительно высокий электрокинетический потенциал, который значительно повышает агрегативную устойчивость золя.

Типичные коллоидные системы весьма чувствительны к действию электролитов. Однако, при введении в золь высокомолекулярных веществ и образовании на поверхности частиц соответствующего адсорбционного слоя устойчивость системы может быть значительно повышена.

Стабилизация золь по отношению к электролитам путем добавления незначительного количества высокомолекулярных соединений получила название *защиты*, а вещества, вызывающие ее — *защитных*. Такое действие ВМС обусловлено способностью адсорбироваться на поверхности коллоидных частичек и тем самым предохранять их от непосредственного соприкосновения между собой, а значит, и от агрегации.

Веществами, способными обуславливать коллоидную защиту, являются белки, углеводы, пектины, а для систем с неводной дисперсионной средой – каучук. Защитное вещество как бы придает золю свойства раствора этого вещества. В присутствии высокомолекулярных защитных веществ золи, вообще не поддающиеся концентрированию до высокого содержания дисперсной фазы, можно выпарить досуха, и затем полученный сухой остаток можно снова растворить. Электрофоретическая подвижность частиц золь, адсорбировавших достаточное количество защитного вещества, обычно равна электрофоретической подвижности молекул полимера. Наконец, защищенные золи при добавлении электролитов не подчиняются правилу Шульце–Гарди, а ведут себя как растворы защитного высокомолекулярного вещества, причем для выделения дисперсной фазы в осадок требуется то же количество электролита, что и для осаждения высокомолекулярного вещества.

Для характеристики защитного действия различных ВМС предложено так называемое «золотое число». Под золотым числом подразумевают число миллиграммов высокомолекулярного вещества, которое необходимо добавить к 10 мл красного золя золота для того, чтобы предотвратить его посинение при введении в систему 1 мл 10%-ного раствора NaCl.

Полученные таким образом золотые числа являются условными, так как на защитное действие вещества влияет ряд факторов – дисперсность золя,

молекулярный вес защитного вещества, значение рН системы, при котором проводится испытание и т.д.

Иногда при определении защитного действия ВМС вместо золя золота пользуются коллоидными растворами серебра, красителя конго – рубин, гидрата окиси железа и др. В этих случаях говорят соответственно о серебряном, рубиновом, железном и других числах. Соответственно, железное число выражается минимальным числом мг сухого гидрофильного полимера, которое препятствует коагуляции 10 мл золя гидроксида железа (III) при добавлении 1 мл полунасыщенного раствора хлорида калия KCl. *Железное число* рассчитывается по формуле: $Ж.Ч. = A \cdot 10 (мг)$, где A – масса желатина (в мг) или крахмала в последней из пробирок, где произошла защита.

Явление защиты гидрофобных зольей высокомолекулярными соединениями связано со структурно-механическим фактором стабилизации.

Защитное действие ВМС проявляется в том случае, если оно взято в достаточной концентрации. При недостатке защитного ЖС в растворе, когда макромолекул не хватает на покрытие и защиту всей поверхности частиц дисперсной фазы, устойчивость дисперсной системы не увеличивается, а резко понижается. Это явление называется *сенсibilизацией*. В том случае, если макромолекулы ВМС несут заряд, разноименный с зарядом дисперсных частиц, то явление сенсibilизации объясняется обычной коагуляцией по типу коагуляции электролита, т.е. нейтрализацией заряда на частицах. Если же частицы дисперсной фазы и макромолекулы ВМС имеют заряд одного и того же знака, то сенсibilизация объясняется тем, что различные участки одной макромолекулы адсорбируются на разных частицах и связывают их углеводородным мостиком в крупные, легко осаждаемые агрегаты – флоккулы.

Сам же процесс осаждения частиц дисперсной фазы под влиянием ВМС называется *флокуляцией*. Используемые для флокуляции ВМС называют флокулянтами. Флокуляция обычно характерна для линейных макромолекул с активными функциональными группами, взаимодействующими с поверхностью дисперсных частиц.

4.2. Растворение ВМС. Явление набухания

Растворение высокомолекулярных соединений в отличие от растворения низкомолекулярных соединений характеризуется тем, что оно начинается с набухания полимера и идёт медленно.

Набухание — это самопроизвольный процесс избирательного поглощения низкомолекулярного растворителя высокомолекулярным соединением за счет односторонней диффузии растворителя, сопровождающийся увеличением массы и объема полимера.

Набухание не всегда заканчивается растворением. Одна из причин такого явления может заключаться в том, что высокомолекулярное вещество и растворитель способны смешиваться ограниченно. Поэтому в результате набухания в системе образуются две фазы – насыщенный раствор полимера в растворителе (собственно раствор) и насыщенный раствор растворителя в полимере (гель, студень). Такое ограниченное набухание носит равновесный характер, то есть объём набухшего до предела высокомолекулярного вещества неограниченно долго остаётся неизменным, если только в системе не произойдут химические изменения.

Процесс набухания включает две стадии.

На первой происходит выделение теплоты набухания, наблюдается контракция системы, но степень набухания не достигает высоких значений.

Контракция – это уменьшение объема системы в целом. (сумма объемов полимера до набухания и поглощенной жидкости больше, чем объем полученной системы).

Вторая стадия не сопровождается контракцией и выделением теплоты, но характеризуется увеличением степени и объема набухающего полимера.

Ограниченное набухание - это процесс, который заканчивается одной из стадий набухания и образуется эластичный студень. Ограниченное набухание не переходит в растворение.

Неограниченное набухание - это набухание, которое заканчивается растворением.

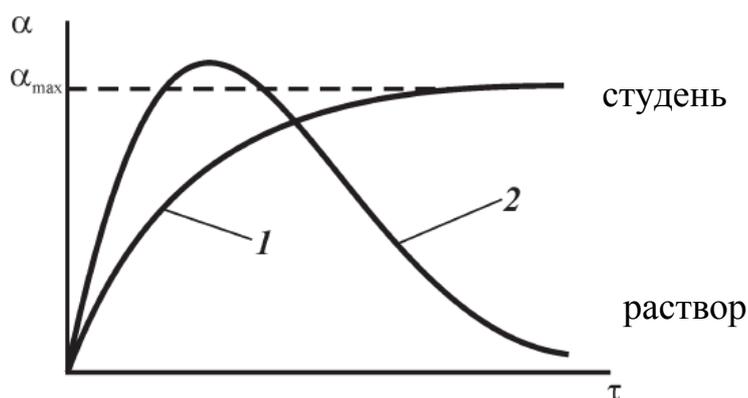
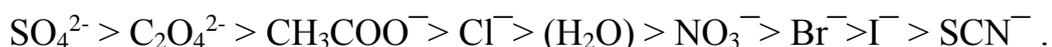


Рис. 2 Кинетические кривые ограниченного (1) и неограниченного (2) набухания

Набухание характеризуют степенью набухания, под которой понимают относительное увеличение массы или объёма полимера к определенному моменту при данной температуре. На степень набухания полимера в одном и том же растворителе влияют температура, давление, рН среды, наличие электролитов. Влияние рН среды особенно велико для высокомолекулярных полиэлектролитов (белков, целлюлозы); минимальное набухание полиэлектролитов наблюдается в области изоэлектрической точки (например, для желатина при рН=4,7), так как в этом случае макромолекула не заряжена, степень гидратации полярных групп минимальна и гибкая макромолекула сворачивается в клубок, при более низких или более высоких рН степень набухания растет.

Набухание белков зависит от присутствия в растворе электролитов, причем решающее влияние оказывают ионы, заряд которых противоположен заряду макромолекулы белка. Так, в щелочных растворах макромолекула белка несет отрицательный заряд, поэтому на набухание оказывают влияние катионы, в кислых растворах — анионы. По способности влиять на процесс набухания анионы (при одном и том же катионе) могут быть расположены в определенной последовательности, называемой лиотропным рядом:



Каждый предыдущий член такого ряда снижает степень набухания сильнее, чем последующий. Так, в присутствии SO_4^{2-} желатин набухает хуже,

чем в чистой воде, а SCN^- усиливает процесс вплоть до перехода ограниченного набухания в неограниченное.

Полярные полимеры набухают в полярных жидкостях (белок в воде), неполярные – в неполярных (каучук в бензоле). У жёстких полимеров со сшитой структурой степень набухания мала. Например, эбонит (сильно вулканизированная резина) практически не набухает в бензоле ($\alpha \approx 0$), тогда как каучуки (сшитая структура) в бензоле набухают неограниченно. При увеличении температуры набухание из ограниченного может переходить в неограниченное, например, в холодной воде желатин набухает ограниченно, а в горячей неограниченно.

Степень набухания α определяют весовыми или объёмными методами. В объёмных методах измеряют уменьшение объёма жидкости, в которой происходит процесс набухания или оценивают увеличение объёма набухающего полимера:

$$\alpha = \frac{m - m_0}{m_0} \cdot 100\%, \quad \alpha = \frac{V - V_0}{V_0} \cdot 100\%,$$

где m_0 , V_0 – начальная масса и объём полимера; m , V – навеска и объём полимера после набухания.

Давление набухания проявляет себя, если набухание высокомолекулярного вещества идет в ограниченном пространстве, препятствующем увеличению объёма (например, в порах горных пород).

Способность органических полимеров к набуханию используют в нефтепромысловой практике для изоляции притока пластовых вод в скважины, для регулирования свойств буровых и тампонирующих растворов. Набухание глин и цементов, представляющих собой неорганические полимеры силикатов и алюминатов, оказывает значительное влияние на технологические процессы бурения скважин. Набухание глинистых пород влияет на устойчивость стенок скважин и на качество вскрытия призабойных пластов.

Если для промывки скважин при бурении используют жидкости на водной основе, их фильтрат, проникая в продуктивный пласт, может способствовать набуханию глинистых частиц, увеличению их объема и, следовательно, сужению поровых каналов и уменьшению продуктивности. Набухание оказывает существенную роль на формирование цементного камня, на развитие некоторых видов его коррозии. Явление контракции глинистого и цементных растворов способствует их обезвоживанию, что может явиться причиной ряда осложнений, в том числе газопроявлений и перетоков.

Лабораторная работа № 5

Стабилизация дисперсных систем (коллоидная защита)

Цель работы: определение защитного действия растворов ВМС и расчёт защитного числа.

Реактивы и оборудование: золь $\text{Fe}(\text{OH})_3$, золь серы, желатина 0,5%-й р-р, Na_2SO_4 0,002 Н р-р, NaCl насыщ. р-р, KCl р-р, $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 0,02 М р-р, K_2SO_4 р-р, дистиллированная вода, водяная баня, химические пробирки, лабораторная плитка, пипетка, цилиндр.

Выполнение работы

Опыт 1. *Расчёт защитного числа.*

Приготовить 10 мл 0,5%-ного раствора желатина. Для этого навеску вещества вносят в 10 мл дистиллированной воды, выдерживают при комнатной температуре 15-20 мин. для набухания, затем нагревают на водяной бане (воду в бане не следует доводить до кипения) до полного растворения.

Приготовить золь $\text{Fe}(\text{OH})_3$. В конической колбе нагреть до кипения 200 мл дистиллированной воды, добавить 5-10 мл насыщенного раствора FeCl_3 , прокипятить 2-3 мин. Образуется красно-коричневый золь $\text{Fe}(\text{OH})_3$. Полученный золь охлаждают.

Для определения порога коагуляции наливают в три пробирки по 10 мл золя и добавляют в первую 0,5 мл, во вторую 1 мл, в третью 1,5 мл коагулятора

0,002 Н раствора Na_2SO_4 . Отмечают состояние золя в каждой пробирке (отсутствие или появление мутности). Полученные результаты оформляют в таблицу. При этом наличие коагуляции отмечается знаком «+», отсутствие коагуляции знаком «-».

Для определения защитного числа наливают в 10 пробирок по 10 мл золя. Затем в первую пробирку наливают 0,1 мл раствора стабилизатора, а в каждую последующую на 0,1 мл больше, чем в предыдущую. Через 8-10 мин. после добавления стабилизатора и встряхивания во все пробирки наливают раствор коагулятора в количестве, соответствующем порогу коагуляции, и через 3 мин. отмечают состояние золя. Результаты опыта записывают в таблицу. Отмечают то количество раствора стабилизатора, при котором наступает коллоидная защита. Результаты эксперимента оформляют в виде таблицы 4.

Таблица 4

Результаты эксперимента

№ п/п	Определение порога коагуляции		Определение защитного числа	
	V электролита, мл	коагуляция	V стабилизатора, мл	коагуляция
1.				
2.				
...				
10				

Рассчитать порог коагуляции по формуле и защитное число.

Опыт 2. Защитное действие растворов биополимеров

В две пробирки наливают 5 мл берлинской лазури, затем в одну - 1 мл дистиллированной воды, а во вторую – 1мл свежеприготовленного 0,5% р-ра желатина и перемешивают. В обе пробирки наливают по 1 мл р-ра $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ (0,02 моль/л), взбалтывают и через некоторое время во второй пробирке отмечают отсутствие седиментации.

Наблюдаемые явления фиксируются в лабораторном журнале.

Опыт 3. Демонстрация защитного действия ВМС на гидрофобные золи.

К 10 мл золя серы в двух пробирках к первой прибавляют 1 мл 1% раствора желатины, ко второй – оставляют золь без желатины. После перемешивания в обе пробирки прибавляют несколько капель насыщенного раствора хлорида натрия. Результаты опыта зафиксировать в лабораторном журнале, указав механизм наблюдаемых явлений.

Форма отчёта. Отчёт должен содержать тему, цель работы, результаты эксперимента опыта 1 в виде таблицы. Расчёт порога коагуляции и «железное число». Наблюдаемые явления в опытах 2 и 3 с указанием механизма наблюдаемых явлений и выводы.

Вопросы для самоконтроля.

1. Защита коллоидов растворами ВМС. Понятие о «железном числе».
2. Механизм защитного действия высокомолекулярных соединений по отношению к коллоидным системам.
3. Количественная характеристика защитного действия ВМС.
4. В чём суть явления сенсibilизации?

Лабораторная работа № 6

Влияние различных факторов на степень набухания ВМС.

Тепловой эффект процесса набухания

Оборудование и реактивы: порошок желатина, сухой крахмал, 0,1 н р-р NaOH, 0,1 н р-р HCl, 0,5 н р-р CH₃COOH, 0,5 н р-р CH₃COONa, 0,5 М растворы K₂SO₄, KCl, KBr, KCNS, 4 штатива пробирок не менее 7 в каждом; химические стаканы на 100 мл 4 шт, термометр

Цель работы: изучить влияние природы растворенного вещества и pH среды на набухание желатина.

Выполнение работы

Опыт 1. *Изучение влияния электролитов на набухание желатина*

Изучение набухания желатина нужно проводить при комнатной температуре не выше 22°C. При более высокой температуре набухание становится неограниченным.

В первую пробирку наливают 5 мл дистиллированной воды, во вторую – 5 мл раствора сульфата калия K_2SO_4 , в третью – 5 мл раствора хлорида калия KCl , в четвертую – 5 мл раствора бромиды калия KBr , в пятую – 5 мл раствора роданида калия $KCNS$. В каждую пробирку вносят по 0,3 г порошка желатина. Пробирки осторожно встряхивают, чтобы частицы желатина опустились на дно, и определяют объём слоя желатина до набухания. Через 30 минут измеряют объём слоя набухшего желатина.

Полученные данные заносят в таблицу и рассчитывают степень набухания по формуле:

$$\alpha = \frac{V - V_0}{V_0} \cdot 100\%,$$

где V_0 – начальный объём полимера; V – объём полимера после набухания.

Результаты наблюдений и расчёты запишите в таблицу 5.

Таблица 5

Изучение влияния электролитов на набухание желатина

№ пробирки	Состав растворителя	Объём ВМС, мл		Степень набухания, α
		до набухания, V_0	после набухания, V	
1	дистиллированная вода			
2	0,1 М раствор K_2SO_4			
3	0,1 М раствор KCl			
4	0,1 М раствор KBr			
5	0,1 М раствор $KCNS$			

Опыт 2. Изучение влияния pH на набухание желатина

В три мерные пробирки вносят по 0,5 г порошка желатина (высота порошка 1 см). В одну пробирку наливают 8 мл 0,1 н раствор HCl , в другую – 8 мл 0,1 н раствор $NaOH$, в третью 4 мл 0,5 н раствора CH_3COOH и 4 мл 0,5 н раствора CH_3COONa . pH растворов должен быть предварительно измерен. Содержимое пробирок перемешивают и оставляют на 1 ч (в течение этого времени растворы периодически перемешивают). По истечении 1 ч замеряют

высоту набухшего геля. Объясните наблюдаемую зависимость степени набухания желатина от pH, зная, что $pH_{изт}$ желатина 4,7.

Опыт 3. Выделение тепла при набухании

В стакане размешивают 5 мл воды (температуру воды предварительно измеряют) и 5 г сухого крахмала. Затем в смесь погружают термометр и измеряют температуру. Объясните причины изменения температуры.

Форма отчёта. Отчёт должен содержать тему, цель работы, результаты эксперимента опыта 1 в виде таблицы, а также расчёт степени набухания. В опытах 2 и 3 записать наблюдаемые явления, их объяснение и выводы.

Вопросы для самопроверки

1. Что такое полиэлектролитные комплексы?
2. Каковы особенности растворения ВМС? Какой процесс называют набуханием?
3. Охарактеризуйте стадии процесса набухания. Что такое контракция?
4. Что такое ограниченное и неограниченное набухание?
5. Какие факторы и как влияют на набухание?
6. Что такое степень набухания? Как определяют степень набухания? Назовите основные этапы эксперимента.
7. Способы исследования процесса набухания.

РАЗДЕЛ 5. ЭМУЛЬСИИ

Эмульсии – это грубодисперсные лиофобные системы, дисперсная фаза и дисперсионная среда которых являются нерастворимыми или малорастворимыми жидкостями. Образуются эмульсии в результате энергичного перемешивания двух взаимно нерастворимых жидкостей в присутствии *эмульгатора*. В отсутствие эмульгатора эмульсии неустойчивы и распадаются на две фазы.

Размеры капель (глобул) дисперсной фазы в эмульсиях обычно лежат в пределах 0,1-50 мкм.

Различают два типа эмульсий: «*масло в воде*» – м/в, эмульсии 1-го рода, или прямые эмульсии, в которых дисперсионной средой является вода, и «*вода в масле*», в/м или эмульсии 2-го рода (обратные эмульсии), в которых дисперсионной средой служит любая неполярная жидкость, условно называемая маслом.

Для приготовления стабильных эмульсий используют вещества, называемые *стабилизаторами эмульсий* или *эмульгаторами*.

Тип образующейся эмульсии обычно определяется природой эмульгатора. Согласно правилу Банкрофта, при образовании эмульсий дисперсионной средой становится та жидкость, которая лучше смачивает или растворяет эмульгатор. Эмульгаторами могут быть поверхностно-активные вещества, высокомолекулярные соединения, а также различные тонкодисперсные порошки и другие вещества.

В частности, в присутствии гидрофильных веществ, таких, как мыла щелочных металлов, желатин, альбумин, танин, протеин, мел, гипс, глина и др., получают эмульсии типа м/в, а гидрофобные вещества: мыла многовалентных металлов, ланолин, каучук, церезин, парафин, сажа и др., стабилизируют эмульсии типа в/м.

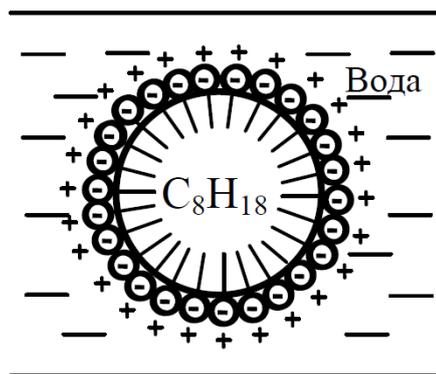


Рис. 3 Капля эмульсии типа м/в, стабилизированная олеатом натрия

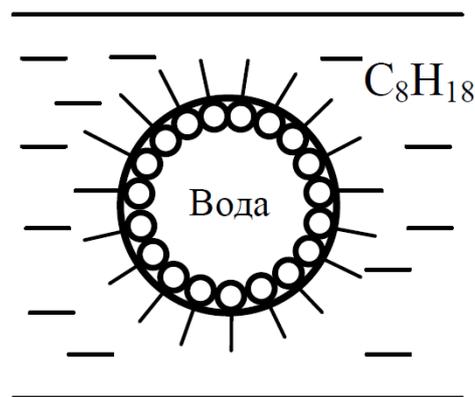


Рис. 4 Капля эмульсии типа в/м, стабилизированная олеатом кальция

Механизм эмульгирующего действия ПАВ определяется специфической адсорбцией молекул ПАВ на границе раздела фаз и последующим образованием адсорбционных оболочек на поверхности капелек эмульсии. На рисунке 3 показана частица эмульсии м/в, образовавшаяся в результате энергичного перемешивания *n*-октана и воды в присутствии небольшого количества олеата натрия. Молекулы эмульгатора, как показано на рисунке, своей полярной частью обращены в водную (полярную) фазу, а неполярной частью – в неполярную жидкость (*n*-октан). Стабильность полученной в данном случае эмульсии определяется как снижением межфазного поверхностного натяжения, так и образованием адсорбционного слоя; кроме того, за счет ионной диссоциации полярной группы – COONa, капелька становится электрически заряженной, что также способствует увеличению стабильности эмульсии. На рисунке 4 показана частица эмульсии в/м, образовавшаяся в присутствии олеата кальция. В случае использования в качестве эмульгаторов высокомолекулярных веществ (ВМС) на капельках эмульсии адсорбируются макромолекулы с образованием адсорбционных слоев, обладающих значительной механической прочностью и обеспечивающих высокую стабильность эмульсий.

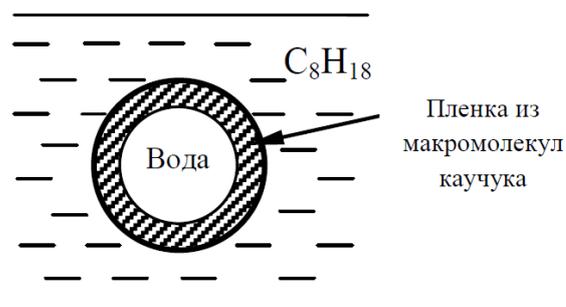


Рис. 5 Капля эмульсии типа в/м, стабилизированной каучуком

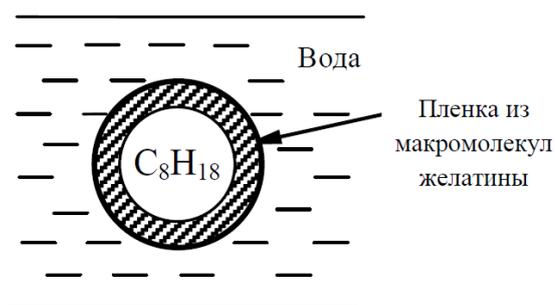


Рис. 6 Капля эмульсии типа м/в, стабилизированной желатином

На рисунках 5 и 6 показано строение частиц эмульсий типа в/м и м/в, стабилизированных, соответственно, каучуком и желатином.

Тип эмульсии можно установить различными методами:

1. *Метод слияния капли* эмульсии с каплей воды или неполярной жидкости. На одно предметное стекло наносят рядом каплю эмульсии и каплю воды, на другое – каплю эмульсии и неполярной жидкости. Наклоняя стекло, наблюдают, сольются ли обе в одну при соприкосновении. Слияние капель – признак того, что взятая жидкость представляет дисперсионную среду эмульсии.

2. *метод окрашивания непрерывной среды.* Эмульсия окрашивается красителями, растворимыми в дисперсионной среде. Масло хорошо окрашивается красителем Судан III, а метиленовый синий, метиловый оранжевый хорошо растворимы в воде и не растворимы в масле. Для определения типа эмульсии берут две пробирки (или колбы), наливают эмульсию, в одну добавляют Судан III, в другую - метиленовый синий. После энергичного взбалтывания каплю эмульсии из первой и второй пробирок рассматривают при помощи микроскопа. Если эмульсия м/в – из первой пробирки дисперсионная среда не окрашена, будут видны оранжевые капельки, из второй пробирки на голубом фоне (дисперсионная среда) будут видны капельки масла.

3. *Метод смачивания гидрофобной поверхности.* Если капля эмульсии, нанесённая на парафиновую пластинку, растекается, то дисперсионной средой служит масло, а эмульсия относится к типу в/м, если не растекается – м/в.

4. *По электрической проводимости.* Если электрическая проводимость высока, то эмульсия м/в, вода – хороший проводник электричества. Если электрическая проводимость мала, то эмульсия в/м.

Природные нефтяные эмульсии образуются в процессе добычи нефти и являются, как правило, эмульсиями типа в/м. Эмульгаторами нефтяных эмульсий являются кальциевые и магниевые соли нафтеновых кислот, нефтяные смолы, асфальтены, карбены, карбоиды, высокодисперсные частички парафина и церезина, порфирины и металлопорфириновые комплексы, а также частички глины и минералов.

Разработка эффективных методов разрушения эмульсий, образующихся при добыче нефти, представляет важнейшую задачу. Обычно для этой цели применяют термохимические и электрические методы разрушения эмульсий. В случае особо прочных эмульсий оба указанных метода применяют совместно. В последние годы на некоторых промыслах стали применять закачку деэмульгатора непосредственно на забой скважины (при этом используются повышенные пластовые температуры, и обеспечивается хороший контакт деэмульгатора с нефтью), а также внутритрубную деэмульсацию.

На основе нефтяных эмульсий созданы и широко применяются на промыслах эмульсионные глинистые растворы, содержащие до 50% нефти и продуктов ее переработки. Эмульгаторами таких эмульсий являются частицы твердой фазы (гидратированные частицы глин, мыла, КМЦ, крахмал, полифосфаты, гидрофобный мел и другие реагенты).

Основными преимуществами применения эмульсионных глинистых растворов являются увеличение смазывающей способности раствора и уменьшение липкости и проницаемости глинистой корки, что ведет к

снижению водоотдачи, улучшает условия освоения пластов, уменьшает возможность прихватов и т.д.

Определенный интерес представляет применение нефтэмульсионных цементных растворов, где жидкой фазой является эмульсия типа в/м. Цемент, введенный в такую эмульсию, перемешивается с нефтью, а частицы воды остаются в цементном растворе во взвешенном состоянии.

Эмульсии, как и все коллоидные и микрогетерогенные 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, из которых один соответствует жидкости, образующей в эмульсии дисперсную фазу, а другой — жидкости, являющейся дисперсионной средой.

Агрегативную устойчивость эмульсий характеризуют либо скоростью расслаивания эмульсии, либо продолжительностью существования «временем жизни» отдельных капелек в контакте друг с другом или с межфазной поверхностью.

На агрегативную устойчивость эмульсий сильнее всего влияют природа и содержание в системе эмульгатора. С термодинамической точки зрения эмульгатор, адсорбируясь на межфазной границе, понижает межфазное поверхностное натяжение и в отдельных случаях может приводить даже к образованию равновесных коллоидных систем (эмульсии, получаемые из эмульсолов). 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.

Эмульсии термодинамически нестабильны. Чтобы приготовить эмульсию с приемлемой кинетической стабильностью, необходимо присутствие третьего компонента — эмульгатора. Большинство эффективных

эмульгаторов – это ПАВ, природные материалы (такие, как белки) и тонко измельченные порошки. Эмульгаторы адсорбируются на границе раздела жидкость/жидкость и препятствуют образованию капель, подобно тому, как действуют стабилизаторы зелей. Существует, однако, еще один фактор, определяющий стабильность эмульсий: коалесценция (слияние капель). Эмульгатор должен образовывать плотную, но эластичную пленку вокруг капли. Если пленка разрывается, капли будут сливаться и становится возможным разделением фаз.

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 (или олеофильные) 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.

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 (ВМС). Эмульгирующей способностью обладают даже порошки. Стабилизация более или менее концентрированных эмульсий с помощью обычных неорганических электролитов невозможна вследствие недостаточной адсорбции их ионов на межфазной границе неполярный углеводород — вода.

Эффективность эмульгатора характеризуют специальным числом — гидрофильно-липофильным балансом (ГЛБ). Если число ГЛБ лежит в пределах 3—6, образуется эмульсия в/м. Эмульгаторы с числом ГЛБ 8—13 дают эмульсию м/в. Изменяя природу эмульгатора и его концентрацию, можно добиться обращения фаз эмульсии.

Тиксотропия – явление изотермического перехода структурированной системы (гель) при механическом воздействии в бесструктурную (золь) и восстановление структуры при прекращении механического воздействия.

Эмульсии используются и образуются при многих производственных процессах добычи нефти. При бурении скважин часто применяют промывочные жидкости в виде эмульсий как прямых, так и обратных. Промывочные жидкости, представляющие собой эмульсии типа масло в воде, готовят путем добавления к обычной промывочной жидкости 5-30% нефти или дизельного топлива и прокачиванием через циркуляционную систему скважины. Такие промывочные жидкости называются нефтэмульсионными растворами. В качестве эмульгаторов в этом случае служат глинистые частицы, крахмал, эфиры целлюлозы, неионогенные ПАВ. Применяют и обращенные эмульсионные промывочные жидкости типа вода в масле, содержащие до 80% воды. В качестве эмульгаторов в них используют кальциевые мыла жирных кислот, водорастворимые ПАВ на основе окиси этилена, аминов, амидов, сульфонатриевых солей. В процессе добычи нефть интенсивно перемешивается с попутно добавленной водой при прохождении через забойный фильтр, в скважинном насосе, при движении через эксплуатационную колонну труб.

При выходе на поверхность также происходит сильное перемешивание жидкостей вследствие снижения давления и интенсивного выделения газа из нефти. При этом образуется тонкодисперсная смесь двух взаимно нерастворимых жидкостей – *нефтяная эмульсия*. На практике чаще всего встречаются полидисперсные нефтяные эмульсии обратного типа.

На образование и стойкость нефтяных эмульсий существенное влияние оказывают содержащиеся в нефтях естественные эмульгаторы. Поверхностно-активные нафтеновые кислоты нефтей способствуют диспергированию системы, а асфальтены, смолы, парафины и минеральные частицы нефти образуют на поверхности капелек воды прочные структурированные

адсорбционные слои, обеспечивающие высокую агрегативную устойчивость эмульсий.

Диспергированные в нефти вода и водные растворы минеральных солей вызывают коррозию оборудования, приводят к увеличению расходов на транспорт нефти и создают затруднения при её переработке. Поэтому нефтяные эмульсии непосредственно на промыслах подвергаются разрушению, лишая их устойчивости. Процесс разрушения эмульсий называется *деэмульгированием* или *деэмульсацией*. Деэмульсация сводится к коалесценции эмульсий, то есть к её расслаиванию на свободные жидкие фазы.

Поскольку причиной, препятствующей слиянию капелек, является наличие на их поверхности защитных адсорбционных слоев эмульгатора, то задача деэмульсации заключается в том, чтобы разрушить эти пленки. Это достигается следующими способами:

1) повышением температуры, ведущим к десорбции молекул эмульгатора;

2) введением в систему деэмульгаторов - химических реагентов с большой поверхностной активностью, которые вытесняют эмульгаторы с поверхности капелек дисперсной фазы, а сами образуют адсорбционный слой, не обладающий достаточной механической прочностью. Некоторые виды деэмульгаторов способствуют обращению эмульсий из обратных в прямые. В момент обращения эмульсия находится в менее стойком состоянии;

3) действием переменного электрического поля высокого напряжения. Непрерывное изменение направления движения капелек приводит к их столкновению и разрушению поверхностных слоев, стабилизированных электрическим зарядом;

4) механическим воздействием: отстаем, центрифугированием, фильтрацией через пористые материалы, которые смачиваются дисперсионной средой. Таким способом разрушаются эмульсии с невысокой устойчивостью.

Лабораторная работа № 7

Получение и обращение эмульсий

Цель работы: получение эмульсий различными способами и определение их типа.

Оборудование и реактивы: штатив для пробирок, три пробирки с пробками, микроскоп, предметное стекло, покрытое парафином, мерные пипетки на 2 мл, стеклянные палочки, ацетон, подсолнечное масло, 2 % раствор стеарата натрия, насыщенный раствор хлорида кальция CaCl_2 , красители: растворы Судан III, метиленовый синий, дистиллированная вода.

Выполнение работы

Опыт 1. *Получение эмульсий путём понижения растворимости*

0,5 мл растительного масла, подкрашенного Суданом III, растворяют в 5 мл ацетона и при интенсивном перемешивании вливают 100 мл воды. Расслаивается ли полученная эмульсия? Определите тип полученной эмульсии методом слияния капли, смачивания гидрофобной поверхности и окрашивания непрерывной среды.

Опыт 2. *Получение концентрированной эмульсии путём диспергирования*

В пробирку № 1 вливают 2 мл масла и 2 мл воды, закрывают пробкой и интенсивно встряхивают 2 минуты, с одним перерывом в 30 секунд. Помещают пробирку в штатив для наблюдения.

В пробирку № 2 вливают 2 мл раствора стеарата натрия и 2 мл масла, подкрашенного Суданом III. После интенсивного встряхивания в течение 2 минут, с одним перерывом в 30 секунд пробирку помещают для наблюдения в штатив. В какой пробирке происходит расслоение жидкости? Объясните наблюдения. Определите тип полученной эмульсии методом слияния капли, смачивания гидрофобной поверхности и окрашивания непрерывной среды.

Пробирку № 2 оставьте для опыта 3.

Опыт 3. *Разрушение и обращение эмульсий*

К эмульсии из пробирки 2 (опыт 2) добавляют 2 капли насыщенного раствора хлорида кальция. Наблюдают расслоение. В пробирку с расслоившейся смесью добавляют ещё 7 капель хлорида кальция и интенсивно встряхивают в течение 2 минут с перерывом 30 секунд. Пробирку помещают в штатив и наблюдают образование двух слоёв: нижнего – воды и верхнего – эмульсии. Пипеткой осторожно отбирают из верхнего слоя 1-2 капли, помещают на предметное стекло и наблюдают под микроскопом. Сделайте вывод о типе полученной эмульсии.

Опыт 4. Получение эмульсии второго рода

В чистую пробирку наливают 2 мл стеарата натрия и 15 капель хлорида кальция. На стенках пробирки образуется осадок стеарата кальция. Жидкость из пробирки сливают, а к осадку приливают 2 мл подкрашенного масла. Перемешивают стеклянной палочкой до растворения в масле осадка. К содержимому пробирки приливают 2 мл воды. После интенсивного встряхивания в течение 2 минут с перерывом в 30 секунд пробирку помещают в штатив и наблюдают, расслаивается ли полученная эмульсия. Определите тип полученной эмульсии.

Форма отчёта. Отчёт должен содержать тему, цель работы, описание эксперимента, наблюдаемые явления, их объяснение и выводы.

Вопросы для самопроверки.

1. Какие дисперсные системы называются эмульсиями, по каким признакам они классифицируются?
2. Назовите методы определения эмульсий.
3. Что называется обращением фаз эмульсий? Какие факторы его вызывают?
4. Какие типы эмульгаторов известны?
5. От каких факторов зависит тип образующейся эмульсии?
6. Назовите методы разрушения эмульсий.

Лабораторная работа № 8

Стабилизация эмульсий порошками

Цель работы: изучение стабилизации эмульсий гидрофобными и гидрофильными порошками, а также желатином.

Реактивы и оборудование: 2 цилиндра, ёмкостью 25 см³ с притертой пробкой, толуол, высокодисперсный порошок угля, гипса (или серы, каолина), предметные стёкла

Выполнение работы

Опыт 1. Стабилизация эмульсий порошками

В цилиндр емкостью 25 см³ с притертой пробкой наливают 10 см³ толуола, 0,5 см³ дистиллированной воды и всыпают 0,5 г высокодисперсного порошка угля. Закрытый цилиндр энергично встряхивают 30-40 раз. Образуется эмульсия.

Какого типа эмульсия образуется в этом опыте? Нарисуйте частицу дисперсной фазы этой эмульсии с расположенным на границе раздела фаз твердым эмульгатором. Проверьте сделанный вывод о типе эмульсии методом слияния капли эмульсии с каплями жидкостей, входящих в ее состав.

В другой цилиндр емкостью 25 см³ наливают 10 см³ толуола, 10 см³ дистиллированной воды и всыпают 1 г высокодисперсного порошка гипса (каолина, серы, каломели, ликоподия). Закрытый цилиндр, энергично встряхивают 30-40 раз. Образуется стабильная эмульсия.

Какого типа эмульсия образуется? Нарисуйте частицу дисперсной фазы этой эмульсии с расположенным на границе фаз твердым эмульгатором. Подтвердите тип эмульсии, пользуясь методом слияния капель жидкостей, составляющих фазы эмульсии.

Примечание. Приготовление 25%-го раствора олеата натрия: к 50 г олеата натрия, помещенного в колбу емкостью 200 см³, приливают 150 см³ дистиллированной воды и нагревают на плитке или на газовой горелке, слегка помешивая стеклянной палочкой (при энергичном перемешивании образуется пена). Раствор не следует доводить до кипения. Если раствор получился

мутный, к нему следует добавлять по каплям концентрированный раствор аммиака до осветления раствора.

Опыт 2. Приготовление эмульсий, обладающих тиксотропными свойствами

В цилиндр на 100 см³ с притертой пробкой наливают 10 см³ 0,5%-го раствора желатина в воде, предварительно нагретого до 40°C. Небольшими порциями, энергично встряхивая, прибавляют толуол до объема 15 см³. После того, как эмульгирование закончено, эмульсию оставляют стоять 1,5-2 ч и наблюдают тиксотропное восстановление ее структурно-механических свойств. В данном случае желатин является не только эмульгатором, но и дисперсионной средой.

Форма отчёта. Отчёт должен содержать тему, цель работы, описание эксперимента, наблюдаемые явления их объяснения и выводы.

Вопросы для самоконтроля.

1. Какова роль эмульгаторов?
2. Чем характеризуется эффективность эмульгатора?
3. Что такое тиксотропия?

РАЗДЕЛ 6. СТУДНИ И ГЕЛИ

Студни и студнеобразование играют важную роль в развитии животных и растительных организмов. Живые организмы состоят из студней различной степени оводнения. Так, тело медузы представляет собой живой студень с огромным количеством воды (до 98 %), а роговая ткань содержит очень мало воды (до десятых долей процента). Кости имеют некоторую упругость и эластичность, так как содержат студнеобразное соединение — оссеин. В детском возрасте кости и соединительные ткани очень эластичны, поскольку состоят из большого количества гелеобразных композиций. С возрастом они становятся более хрупкими в результате накопления в них минеральных веществ. Гели могут быть естественного и искусственного происхождения, органические и неорганические. К числу естественных относятся цитоплазма живых клеток, кожа, хрусталик глаза и т. д. Искусственные гели и студни можно приготовить из желатины, агар-агара, каучука. Гели кремневой кислоты в природных условиях образуют разнообразные минералы: агаты, халцедон, опал. *Гелями называются* коллоидные системы, частицы дисперсной фазы которых не движутся свободно, как у золь, а связаны между собой; дисперсионная среда заполняет промежутки между связанными мицеллами. Гели, как правило, содержат значительное количество дисперсионной среды, чем они и отличаются от обычных осадков, получающихся при седиментации золь. Гели характеризуются рядом свойств твердых тел: способностью сохранять свою форму и восстанавливать ее после деформации. Однако они отличаются от твердых тел тем, что скорость диффузии в гелях вследствие распыленности вещества дисперсной фазы почти такая же, как в чистой дисперсионной среде. Поэтому и электропроводность электролитов в гелях мало чем отличается от электропроводности их в чистой дисперсионной среде. При долгом хранении некоторые из гелей выделяют капли жидкости, представляющие собой разбавленные золи веществ, образующих гель, причем объем геля уменьшается. Выделение жидкости

гелем получило название *синерезиса* (*сморщивание или отмокание*). Со временем гель теряет дисперсионную среду в результате её испарения, т. е. высыхает. Высохшие гели, содержавшие незначительное количество дисперсионной среды, называются ксерогелями, например высохший клей, казеин, такие минералы, как опал, агат и т. д.

Поэтому в зависимости от природы веществ и по способности к набуханию гели делятся на две группы:

1) хрупкие (ненабухающие и необратимые) гели построены из жестких частиц (типичные представители: гель поликремниевой кислоты, гели гидрофобных коллоидов SnO_2 , V_2O_5 , TiO_2 , Fe_2O_3). Благодаря сильно развитой поверхности сухие хрупкие гели являются хорошими адсорбентами, типичным представителем которых является силикагель, по составу представляющий собой SiO_2 . Но получают его взаимодействием Na_2SiO_3 или K_2SiO_3 с минеральными кислотами, которое в водном растворе сопровождается образованием студня поликремниевой кислоты, из которого после высушивания получают пористые зерна сухого силикагеля (подобным образом получают и пористый алюмогель Al_2O_3). При внесении в любую жидкость сухие хрупкие гели впитывают её, не изменяя своего объема (не набухают);

2) студни (эластичные гели) являются обратимыми и набухающими. Они образованы гибкими цепными макромолекулами желатины, агар-агара (полисахарид, получаемый из морских красных водорослей), альбумина, пептона, гуммиарабика, каучука и других полимеров, которые не теряют своей эластичности при высушивании и способны к ограниченному или неограниченному набуханию в соответствующих растворителях.

Гели обычно получают двумя способами — желатинированием и набуханием. Первый способ является общим для всех гелей, в то время как набуханием могут быть получены только эластичные гели. Желатинированием называется процесс превращения золь в гели, причем золь целиком переходит в студнеобразное состояние. Желатинироваться

могут как гидрофильные, так и гидрофобные коллоиды. Однако не все гидрофобные золи проявляют эти свойства. Например, золи металлов совсем не желатинируются. На процесс желатинирования оказывает влияние ряд факторов, к которым относится температура, концентрация золя, химическая природа дисперсной фазы и присутствие электролитов. Как правило, понижение температуры увеличивает скорость желатинирования. С увеличением концентрации золя скорость желатинирования возрастает. Например, 0,1% золь желатина не застудневает при комнатной температуре даже при длительном стоянии, тогда как 3%-ный золь желатинируется в этих условиях. В зависимости от природы дисперсной фазы золя желатинирование протекает при различном процентном содержании дисперсной фазы. Так, 0,5% золя агар-агара легко застудневает при комнатной температуре, в то время как золь желатина такой же концентрации в тех же условиях не желатинируется. Особенно большое влияние на желатинирование оказывают электролиты (ряды Гофмейстера), причем эффективным является влияние анионов, одни из них ускоряют желатинирование, другие задерживают его. Так, анионы SO_4^{2-} являются наиболее эффективными $[\text{CNS}^- > \text{J}^- > \text{Br}^- > \text{NO}_3^- > \text{ClO}_3^- > \text{Cl}^- > \text{H}_2\text{O}]$, в то время как роданид-ионы CNS^- не только не вызывают желатинирования, но замедляют его $[\text{H}_2\text{O} < \text{цитрат} < \text{тарtrat} < \text{SO}_4^{2-}]$. В зависимости от строения частиц, характера и прочности связей различают эластичные или неэластичные гели (студни).

Например, студень желатины состоит из стенок, построенных из твердой желатины, промежутки между которыми заняты разбавленным раствором желатины в воде. Таким образом, студень – гомогенная система. Неэластичные студни впитывают любую смачивающую их жидкость, при этом объем их почти не изменяется. Эластичные студни поглощают не все смачивающие их жидкости, а только некоторые. Чаще всего такими жидкостями являются те, в которых вещество студня может существовать также в виде золя, и жидкости, сходные с ними по своему химическому составу. Эластичные студни в сухом состоянии вновь способны при

помещении в растворитель к набуханию до прежнего размера. Желатин и агар-агар набухают только в воде или в водных растворах и не набухают в жидких органических веществах. Каучук набухает в сероуглероде, в бензоле и его производных, но не набухает в воде. Эта избирательная способность набухания связана с образованием жидкостной оболочки вокруг мицелл, образующих студень, поэтому набухающие в воде вещества должны быть лиофильными. Набухание студня часто приводит к образованию золя. Так, гуммиарабик в воде, каучук в бензоле сначала набухают, а затем переходят в коллоидный раствор. Нередко процесс ограничивается одним набуханием и золь не образуется (например, набухание целлюлозы в воде, вулканизированного каучука в органических жидкостях). *Студни первого рода* называются неограниченно набухающими, *студни второго рода* — ограниченно набухающими. Желатин и агар-агар в холодной воде являются ограниченно набухающими студнями, а при повышении температуры становятся неограниченно набухающими. При набухании наряду с увеличением объема студня происходит сжатие всей системы, т. е. общий объем всей набухшей системы меньше суммы исходных объемов сухого студня и жидкости. Это явление носит название *контракции*. Набухание сопровождается выделением теплоты, которая называется тепловым эффектом набухания.

Действие кислот и щелочей на набухание определяется преимущественно величиной рН раствора. В изоэлектрической точке студни обнаруживают минимум набухания; при повышении концентрации водородных или гидроксильных ионов набухание сначала увеличивается, достигает определенного максимума, а затем при очень больших концентрациях ионов H^+ и OH^- снова начинает падать. Минимум набухания желатина проявляется при значении рН $\approx 4,7$, а максимум набухания — при значении рН $\approx 3,2$. На набухание оказывают влияние также и нейтральные соли. Степень набухания измеряется количеством жидкости, поглощенной 1 г взятого для набухания коллоида. Студень, содержащий большее или меньшее количество жидкости, со временем начинают изменять свои свойства —

реализуется процесс старения системы, включающий *гистерезис* и *синерезис* (выделяется не чистый растворитель, а обедненный раствор, содержащий и коллоидное вещество). Многие студни и гели под влиянием механических воздействий способны разжижаться, переходить в золи или растворы полимеров, а затем при хранении снова застудневать. Такое повторное разрушение студня и геля — разжижение и затем снова застудневание — протекает изотермически и называется *тиксотропией*. Явления диффузии в студнях развиваются почти так же, как в жидкости, реакции между растворенными веществами протекают соответственно химическим законам. Отличие будет заключаться в том, что, благодаря структуре студня, конвекционные токи и перемешивание отсутствуют. В случае образования осадка, центры кристаллизации дают медленный спокойный рост кристаллов с правильной кристаллической решеткой и значительных размеров. При реакциях с образованием осадков также может наблюдаться неравномерное выделение осадка по всему объему студня. Осадок выделяется слоями или кольцами, отделенными друг от друга совершенно прозрачными промежутками. Такое явление впервые было описано в 1896 г. Лизегангом (кольца Лизеганга), Этим явлением объясняется слоистая окраска агатов, почечных камней и др.

Лабораторная работа № 9

Желеобразное состояние: студни, гели

Цель работы: изучить влияние различных факторов на студнеобразование.

Реактивы и оборудование: желатина 6 %-ный и 3 %-ный р-р, K_2SO_4 1 М р-р, KCl 1 М р-р, KI 1 М р-р, $KCNS$ 1 М р-р, HCl 0,1 М р-р, $NaOH$ 0,1 М р-р, $AgNO_3$ 1н. р-р, $K_2Cr_2O_7$ 0,2%-й р-р, химические пробирки, стеклянная пластина (обработанная спиртом), термометр, водяная баня, термостат, цилиндр.

Выполнение работы.

Опыт 1. *Влияние кислот и щелочей на студнеобразование*

В три пронумерованных пробирки вносят по 5 мл теплого 3 %-ного раствора желатины. Затем приливают по 1 мл — в первую пробирку дистиллированную воду, во вторую — 0,1 М раствора HCl, в третью — 0,1 М раствора NaOH. Содержимое пробирок тщательно перемешивают и ставят на 10 мин в водяную баню с температурой 40—50 °С. После этого пробирки помещают в штатив; замечают время начала отсчета. Моментом образования студня считают время, начиная с которого раствор желатины не выливается при переворачивании пробирки. Данные опыта записывают в таблицу и, вычисляют время застудневания каждого раствора.

Таблица 6

Влияние кислот и щелочей на застудневание

№ пробирки	Объем 3 %-го р-ра желатина, мл	Прибавляемый р-р, мл	Время образования студня (астрономическое)	Время застудевания, мин
1	5	H ₂ O		
2	5	HCl		
3	5	NaOH		

Опыт 2. Влияние солей на студнеобразование

В пять пронумерованных пробирок наливают по 2,5 мл теплого 6 %-ного раствора желатины.

Таблица 7

Влияние солей на студнеобразование

№ пробирки	Объем 3 %-го р-ра желатина, мл	Прибавляемый р-р, мл	Время образования студня (астрономическое)	Время застудевания, мин
1	2,5	H ₂ O		
2	2,5	KCl		
3	2,5	KI		
4	2,5	KCNS		
5	2,5	K ₂ SO ₄		

Затем в каждую из них прибавляют по 2,5 мл 1 М растворов солей калия. Пробирки помещают в штатив, внимательно наблюдают за растворами,

стараясь не пропустить начало застудневания. Данные о времени студнеобразования заносят в таблицу и делают вывод о влиянии природы анионов на скорость студнеобразования.

Опыт 3. Периодические реакции в студнях (кольца Лизеганга)

На гель, приготовленный из 6% раствора желатина, содержащего 0,3% $K_2Cr_2O_7$ и помещённого в чашку Петри, наносят 5 капель $AgNO_3$ 1н. р-р. Чашку накрывают крышкой и через сутки наблюдают образование ряда концентрических колец, состоящих из красно-бурого осадка $Ag_2Cr_2O_7$. Объясните образование колец.

Форма отчёта. Отчёт должен содержать тему, цель работы, описание эксперимента, наблюдаемые явления их объяснения и выводы.

Вопросы для самоконтроля

1. Какие системы называются студнями, гелями, ксерогелями? Чем отличаются гели от студней?
2. Перечислите факторы, влияющие на студнеобразование.
3. Способы получения гелей и их применение.
4. Что называется набуханием и от каких факторов оно зависит?

РАЗДЕЛ 7. ПЕНЫ

Пены – это грубодисперсные, высококонцентрированные системы, где крупные пузырьки газа (с диаметром от нескольких миллиметров до нескольких сантиметров) разделены тонкими прослойками жидкости, которые в виде пленок образуют непрерывную фазу. Для получения пены в системе жидкость/газ необходимо присутствие третьего компонента – *пенообразователя*.

Различают слабые пенообразователи – низкомолекулярные вещества (спирты, органические кислоты, амины, кетоны и др.), которые не образуют адсорбционные слои, обладающие заметными структурно-механическими свойствами, и сильные пенообразователи – высокомолекулярные вещества с малой поверхностной активностью, но образующие механически прочные гелеподобные адсорбционные плёнки.

Для повышения устойчивости пены к раствору пенообразователя добавляют специальные стабилизаторы. Роль стабилизаторов могут выполнять мыла или высокомолекулярные соединения. В нефтепромысловой практике в качестве стабилизаторов пен используют карбоксиметилцеллюлозу (КМЦ), этансульфонатцеллюлозу (ЭСЦ), полиакриламид и другие вещества.

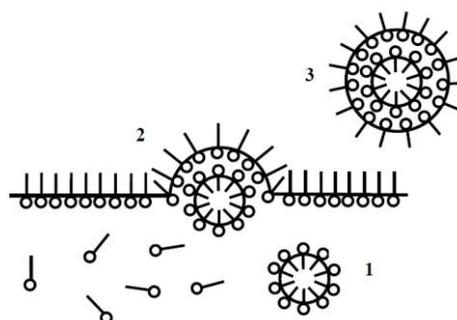


Рис. 7 Образование пузырька пены

На рисунке 7 показана схема образования пузырька газа в жидкости (1), на поверхности (2) и в воздухе (3). При выходе пузырька из жидкости он обволакивается двойным слоем ориентированных в жидкости молекул

пенообразователя. Такой пузырёк газа находится в неравновесном состоянии. Стенки пузырька при вытекании жидкости утончаются и он лопается, так как, не в состоянии выдержать большое внутренне давление $P_{\text{внутр}} = 4\sigma/r$, где σ – поверхностное натяжение, r – радиус пузырька. При избытке газовой фазы отдельные пузырьки газа слипаются и теряют сферическую форму, превращаясь в полиэдрические ячейки, стенки которых состоят из весьма тонких пленок дисперсионной среды. Такая структура называется ячеистой или сотообразной.

Пены могут быть 2-х и 3-х фазными. Трехфазная пена стабилизируется за счет прилипания к пузырькам воздуха твердых частичек, что приводит к образованию в узлах между пузырьками «пробок», замедляющих стекание жидкости в пене и затрудняющих дальнейшее утончение прослоек воды. Устойчивость 2-х и 3-х фазных пен в значительной степени зависит от размеров их пузырьков.

Часто возникает необходимость разрушать пены или предупреждать их образование. Для этой цели применяют *противопенные* или *пеногасящие* вещества. Эти вещества обладают высокой поверхностной активностью, вытесняют пенообразователь с поверхности жидкости, но сами не дают стойкой пены. К таким веществам относятся различные спирты, сложные эфиры. Из спиртов для гашения пены чаще всего применяют циклогексанол, амиловый и октиловый спирты, а также смеси высших спиртов, получающихся как побочные продукты при синтезе метилового спирта.

Пены находят широкое применение при флотации и сепарации руд различных металлов, тушении пожаров, очистке поверхностей от загрязнений; твердыми пенами являются многочисленные пенопласты, пенобетоны и др. материалы.

В последние годы пены стали широко использоваться в нефтяной промышленности. Применение пен оказалось эффективным при освоении скважин, их капитальном ремонте, при вторичном вскрытии пластов. Применение пен при этом увеличивает межремонтный период работы в 3-4

раза, производительность скважин увеличивается в 1,5-2 раза, а сроки освоения сокращаются в 4-5 раз. Ряд преимуществ дает бурение скважин с использованием пен вместо промывочных жидкостей. Увеличивается механическая скорость бурения, улучшаются условия эксплуатации бурового инструмента и скважин: при бурении скважин в вечной мерзлоте применение пен обеспечивает неизменность диаметра ствола. Промывка песчаных пробок пенами осуществляется в 8 -10 раз быстрее и в 2 - 3 раза экономичнее. Пена, благодаря своим специфическим свойствам, может быть использована в качестве блокирующего агента при предотвращении утечек газа из подземных хранилищ.

Закачка пены в пласт – один из перспективных методов воздействия на призабойную зону обводненных скважин с целью регулирования продвижения пластовых и подошвенных вод. Этот метод селективен: пена при контакте с нефтью разрушается, а в водонасыщенной части пласта создает условия, препятствующие продвижению пластовых вод в скважину. Регулирование продвижения пластовых вод пеной является профилактическим средством, позволяющим на некоторое время снизить поступление воды при одновременном увеличении добычи нефти и газа.

Физико-химические свойства пены

1. *Плотность пены* (ρ) – отношение массы пены к занимаемому ею объему.

$$\rho_{\text{пены}} = m_{\text{пены}} / V_{\text{пены}},$$

где $\rho_{\text{пены}}$ – плотность пены, $г/см^3$; $m_{\text{пены}}$ – масса пены, $г$; $V_{\text{пены}}$ – объем пены, $см^3$.

2. *Кратность пены* (K) – отношение объема пены к объему раствора ПАВ, пошедшего на ее образование:

$$K = V_{\text{пены}} / V_{\text{р-ра}},$$

где $V_{\text{пены}}$ – объем пены, $см^3$; $V_{\text{р-ра}}$ – объем раствора ПАВ, $см^3$.

3. *Время жизни пены* ($\tau_{\text{ж}}$). Время разрушения определенного объема (столба) пены, например половины первоначального ее объема (столба). Если пена имеет объем 50 см^3 (высота столба 30 см), то среднее время жизни пены – время, за которое разрушится 25 см^3 (высота столба уменьшится до 15 см).

4. *Стабильность пены* – способность сохранять общий объем, дисперсность и препятствовать вытеканию жидкости из пленки, окружающей пузырьки газа (синерезису). Часто в качестве меры стабильности используют время существования (жизни) выделенного элемента пены (отдельного пузырька или пленки) или определенного объема пены.

5. *Время жизни элементарной пены* – время жизни отдельного пузырька.

6. *Дисперсность пены* может быть охарактеризована средним размером пузырьков, распределением их по размерам или поверхностью раздела раствор/газ в единице объема пены.

7. В ряде случаев практического применения пен важны такие ее свойства, как *вязкость, теплопроводность, электропроводность, оптические свойства.*

Технологические свойства пен

1. *Закупоривающее свойство пен.* Упругие пузырьки пены проникают вглубь пор, капилляров твердой породы и закупоривают их.

2. *Взвешивающая способность пен.* Благодаря этому свойству достигается большая скорость выноса породы при бурении скважин с использованием 3-х фазных пен вместо глинистых растворов. Этим достигается лучшая очистка забоя скважины и предотвращается прихват бурильного инструмента при прекращении бурения.

3. *Плотность пены.* Плотность пены может меняться от 200 до 900 кг/м³.

Если в качестве твердой фазы взять глину, мел или хлористый кальций, можно получить пенные системы с плотностью 1100-1250 кг/м³ и при этом они ведут себя как жидкости.

4. *Пенные системы* обладают механической упругостью. Гидравлика движения пены по вертикальным трубам не отличается от течения жидкости.

5. *Пены* подчиняются уравнению вязкого течения Ньютона.

Применение пен в нефтепромысловой практике

1. *Использование 2-х и 3-х фазных пен* в качестве буровых растворов позволяет увеличить проходку долота в 3-5 раз.

2. Использование вместо глинистых растворов при вскрытии продуктивного пласта. При пластовых давлениях (ПД) $PД=0,6$ гидростатического столба (ГС) уменьшается проникновение фильтрата в призабойную зону пласта и ограничивается водоприток. Производительность скважин увеличивается в 1,5 раза.
3. При освоении скважин с целью увеличения притока жидкости и газа из пласта ($PД=0,6$ ГС).
4. При промывке песчаных пробок при $PД=0,2-0,5$ ГС.
5. Для удаления жидкости из забоев газовых и газоконденсатных скважин. В процессе эксплуатации газовых и газоконденсатных скважин на забое накапливаются вода и газовый конденсат и работа скважин прекращается. Вспенивание приводит к удалению жидкости из забоев скважин.
6. При глушении скважин.

Лабораторная работа № 10.

Пены: получение и свойства.

Цель работы: определение стабильности пены по времени жизни отдельного пузырька пены, изучить стабильность пены.

Реактивы и оборудование: 3 небольших кристаллизатора, 2 цилиндра вместимостью 500 см^3 , растворы ПАВ, карбоксиметилцеллюлозы, желатины

Выполнение работы

Опыт 1. *Определение стабильности элементарной пены*

В мелкий кристаллизатор наливают исследуемый раствор ПАВ, КМЦ или желатина. Затем под поверхность раствора пипеткой выпускают один пузырек воздуха. Диаметр выходного отверстия пипетки составляет $1,5 \text{ мм}$, диаметр пузырька 4 мм . При появлении пузырька на поверхности жидкости включают секундомер, когда пузырек лопнет, секундомер выключают. Время существования пузырька ($\tau_{эл}$) характеризует устойчивость пены. В чистой воде время жизни пузырька исчезающе мало. Для изучения зависимости времени существования пузырька от разведения исследуемый раствор 2-х-, 3-х- и 4-х

кратно разводят и измеряют $\tau_{эл}$. Полученные данные сводят в таблицу 1 и затем строят график зависимости $\tau_{эл}$ от концентрации раствора пенообразователя (разведения).

Таблица 1

Время существования пузырька воздуха в водных растворах пенообразователей различной концентрации

Пенообразователь	Время существования пузырька ($\tau_{эл}$), с при разведении			
	исх р-р	1:1	1:2	1:3
Карбоксиметилцеллюлоза				
Желатин				
ПАВ				

Опыт 2. *Определение времени жизни пены ($\tau_{ж}$)*

Раствор ПАВ объемом 40 см^3 помещают в цилиндр вместимостью 500 см^3 , затем продувают воздух через раствор для образования устойчивой пены и заполняют ею цилиндр. Фиксируют время окончания пенообразования. Время, за которое отделяется 20 см^3 жидкости принимают за время жизни пены $\tau_{ж}$.

Вопросы для самоконтроля.

1. Какие системы называются пенами?
2. Какие вещества называются пенообразователями?
3. Какими свойствами обладают пены?
4. Перечислите области применения пен в нефтепромышленной практике

РАЗДЕЛ 8. ПРИМЕРЫ РЕШЕНИЯ ЗАДАЧ

8.1 Поверхностные явления. Адсорбция

Пример 1. Выясните, растекаются ли по воде жидкости: машинное масло и циклоалкан. Плотность жидкостей меньше плотности воды. Если жидкости не растекаются по воде, то вычислите краевой угол смачивания и работу адгезии. Поверхностные натяжения на границе с воздухом: воды $\sigma_{\text{В}} = 72,75$ мДж/м²; масла $\sigma_{\text{М}} = 32,6$ мДж/м²; циклоалкана $\sigma_{\text{Ца}} = 27,0$ мДж/м². Межфазные натяжения на границе с водой: масла $\sigma_{\text{В-М}} = 29,3$ мДж/м²; циклоалкана $\sigma_{\text{В-Ца}} = 52,0$ мДж/м². Взаимной растворимостью воды и жидкостей пренебречь.

Решение. Вычислим коэффициенты растекания:

$S_1 = \sigma_{\text{В}} - (\sigma_{\text{М}} + \sigma_{\text{В-М}}) = 72,75 - (32,6 + 29,3) = 10,9$ мДж/м² > 0 – масло растекается по воде.

$S_2 = \sigma_{\text{В}} - (\sigma_{\text{Ца}} + \sigma_{\text{В-Ца}}) = 72,75 - (27,0 + 52,0) = -6,3$ мДж/м² < 0 – циклоалкан не растекается по воде.

Вычислим краевой угол по уравнению Юнга:

$$\cos \Theta = \frac{\sigma_{\text{В}} - \sigma_{\text{В-Ца}}}{\sigma_{\text{Ца}}} = \frac{72,75 - 52,0}{27,0} = 0,769$$

Откуда $\Theta = 39,7^\circ$ – циклоалкан смачивает поверхность воды.

Работу адгезии рассчитываем по уравнению Дюпре-Юнга:

$$A_{\text{А}} = \sigma_{\text{Ца}} (1 + \cos \Theta) = 27,0 (1 + 0,769) = 47,763 \text{ мДж/м}^2$$

Пример 2. Выясните, растекается ли вода по жидкости – «маслу» (нитропроизводное ароматического углеводорода, плотность которого больше плотности воды). Если вода не растекается по «маслу», то вычислите краевой угол смачивания.

Поверхностные натяжения на границе с воздухом: воды $\sigma_{\text{В}} = 72,75$ мДж/м²; «масла» $\sigma_{\text{М}} = 45,0$ мДж/м²; межфазное натяжение «масла» на границе с водой; $\sigma_{\text{В-М}} = 29,0$ мДж/м²

Решение. Вычислим коэффициент растекания воды по «маслу».

$\alpha = \sigma_{\text{М}} - (\sigma_{\text{В}} + \sigma_{\text{В-М}}) = 45,0 - (72,75 + 29,0) = -56,8$ мДж/м² < 0 – вода не растекается по «маслу». Вычислим краевой угол по уравнению Юнга:

$\alpha = \sigma_M - (\sigma_B + \sigma_{B-M}) = 45,0 - (72,75 + 29,0) = -56,8 \text{ мДж/м}^2 < 0$ - вода не растекается по маслу.

Вычислим краевой угол по уравнению Юнга:

$$\cos \Theta = \frac{\sigma_M - \sigma_{BM}}{\sigma_B} = \frac{45,0 - 29,0}{72,75} = 0,220$$

Откуда $\Theta = 77,3^\circ$ - вода плохо смачивает поверхность нитропроизводного углеводорода.

Пример 3. Рассчитайте давление насыщенного пара над капельками воды диаметром 10,6 нм при температуре 10,9 °С, если давление пара воды при этой температуре равно 9,8 мм рт. ст., поверхностное натяжение воды – 0,07408 Дж/м². Плотность воды при данной температуре 999,5 кг/м³.

Решение. Воспользуемся уравнением Кельвина, для чего вычислим молярный объём воды и радиус капель:

$$V_M = \frac{M}{\rho} = \frac{0,018}{999,5} = 1,801 \cdot 10^{-5} \text{ м}^3/\text{моль}$$

$$\text{Радиус капелек равен } \frac{d}{2} = \frac{10,6 \cdot 10^{-9}}{2} = 5,3 \cdot 10^{-9} \text{ м.}$$

Повышение давления насыщенного пара над мелкими каплями жидкости рассчитываем по уравнению Томсона (Кельвина):

$$\ln \frac{p_r}{p_0} = \frac{2\sigma \cdot V_M}{RT r} = \frac{2 \cdot 0,07408 \cdot 1,801 \cdot 10^{-5}}{8,314 \cdot 284 \cdot 5,3 \cdot 10^{-9}} = 0,2132$$

$$\frac{p_r}{p_0} = 1,238 \text{ следовательно } p_r = 1,238 \cdot 9,8 = 12,1 \text{ мм.рт.ст}$$

Пример 4. При исследовании поверхностной активности растворов уксусной кислоты при 20 °С установили, что при концентрации 0,1 моль/л раствор имеет поверхностное натяжение 66,88·10³ Дж/моль, при 0,5 моль/л – 61,66·10³ Дж/моль. Найдите величину адсорбции Г.

Решение. Чтобы найти величину адсорбции, воспользуемся фундаментальным уравнением Гиббса: $\Gamma = -\frac{C}{RT} \cdot \frac{\Delta\sigma}{\Delta C}$

Здесь равновесная концентрация C – полусумма концентраций двух следующих друг за другом растворов: $C = \frac{C_1 + C_2}{2} = \frac{0,1 + 0,5}{2} = 0,3$ моль/л

$$\Gamma = - \frac{0,3}{8,314 \cdot 298} \cdot \frac{61,66 \cdot 10^3 - 68,88 \cdot 10^3}{0,5 - 0,4} = 1,58 \cdot 10^{-6} \text{ моль/м}^3$$

Пример 5. После адсорбции 0,66 молярной пропионовой кислоты на 1 г угля из раствора объёмом 100 мл, равновесная концентрация оказалась равной 0,54 моль/л. Найти адсорбцию кислоты.

Решение. Для вычисления адсорбции воспользуемся уравнением Ловица: $a = \frac{V(C_0 - C)}{m} = \frac{0,1 \cdot (0,66 - 0,54)}{1} = 0,012$ моль/г

Пример 6. Определить адсорбцию пропионовой кислоты на угле, если концентрация кислоты в растворе составляет 0,5 моль/л, максимальное насыщение 4,179 моль/л, константа адсорбционного равновесия 7,73 л/моль.

Решение.

В случае мономолекулярной адсорбции ПАВ на энергетически однородной поверхности (или для растворов) применяют *уравнение Ленгмюра*: $a = a_{max} \frac{bc}{1+bc}$ где

$$a = a_{max} \frac{bc}{1+bc} \text{ где}$$

a – предельная величина адсорбции (ёмкость монослоя),

b – константа равновесия адсорбционного процесса.

$$a = a_{max} \frac{bc}{1+bc} = 4,179 \frac{7,73 \cdot 0,5}{1+7,73 \cdot 0,5} = 3,32 \text{ моль/л}$$

Пример 7. Определить графическим способом константы (β и $1/n$) в уравнении изотермы адсорбции Фрейндлиха, если при адсорбции уксусной кислоты на активированном угле были получены данные:

Равновесная концентрация C моль/л	0,018	0,039	0,062	0,126
Адсорбция a , моль/кг	0,467	0,660	0,801	1,111

Рассчитать величину адсорбции уксусной кислоты при равновесной концентрации $C_x = 0,047$ моль/л

Решение. Для нахождения констант уравнения Фрейндлиха строят график зависимости $\lg a = f(\lg C)$. Для этого логарифмируют исходные данные и строят по ним график.

$\lg C$	-1,74	-1,41	-1,21	-0,89
$\lg a$	-0,33	-0,18	-0,09	-0,05

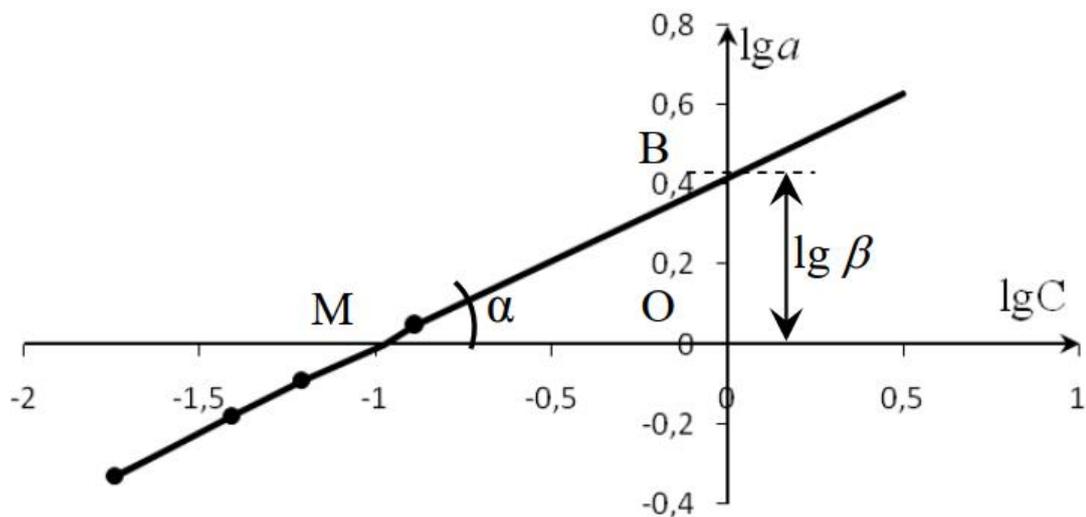


Рис. 8 График отсекает от оси ординат отрезок OB равный $\lg \beta = 0,42$;

$\beta = 10^x = 2,63$. По угловому коэффициенту графика находят коэффициент $1/n$.

$$1/n = \operatorname{tg} \alpha = \frac{BO}{OM} = \frac{0,42}{0,98} = 0,429$$

Проводят расчет величины адсорбции при C_x по уравнению Фрейндлиха:

$$a = \beta C^{1/n} = 2,63 \cdot 0,047^{0,429} = 0,708 \text{ моль/кг.}$$

8.2 Коллоидное состояние вещества. Коагуляция. Порог коагуляции.

Пример 1. Для коагуляции 20 мл золя хлорида серебра требуется 1 мл раствора нитрата бария молярной концентрации эквивалента 0,2 моль/л или 0,4 мл раствора хлорида алюминия молярной концентрации эквивалента 0,003

моль/л или 3 мл раствора нитрата аммония молярной концентрации 1 моль/л. Определить пороги коагуляции и заряд частиц золя.

Решение. Пороги коагуляции определяем по уравнению:

$$\gamma = \frac{V_{эл} \cdot C_{эл}}{V_{эл} + V_{золя}}$$

пренебрегая объемом электролита в знаменателе.

$$\gamma (\text{Ba}(\text{NO}_3)_2) = 1 \cdot 10^{-6} \cdot 0,2 \cdot 10^{-3} / 20 \cdot 10^{-6} = 10 \text{ моль/м}^3$$

$$\gamma (\text{AlCl}_3) = 0,4 \cdot 10^{-6} \cdot 0,03 \cdot 10^3 / 20 \cdot 10^{-6} = 0,6 \text{ моль/м}^3$$

$$\gamma (\text{NH}_4\text{NO}_3) = 3 \cdot 10^{-6} \cdot 1 \cdot 10^{-3} / 20 \cdot 10^{-6} = 150 \text{ моль/м}^3$$

Разница в порогах коагуляции велика. Если принять во внимание, что анион во всех электролитах одновалентен, то столь большая разница может быть связана только с коагулирующей способностью катионов. Следовательно, гранулы несут отрицательный заряд.

Пример 2. Вычислить величину электрокинетического потенциала гидрозоля трёхсернистого мышьяка, если градиент внешнего поля при электрофорезе составил 3,5 В/см, а скорость перемещения частиц золя равнялась 0,002 см/с. Вязкость воды равна 0,01 пуаз, диэлектрическая проницаемость 81.

Решение: Величину ξ - потенциала находят по данным электрофореза с использованием формулы: $\xi = \frac{4\pi \cdot U}{H \cdot D} \eta$,

$$\xi = 4 \cdot 3,14 \cdot 0,01 \cdot 0,002 / 3,5 \cdot 81 = 8,86 \cdot 10^{-7} \text{ В}$$

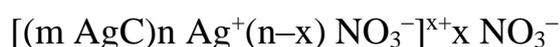
Пример 3. Для получения золя хлорида серебра смешали 15 см³ 0,025 н. КСl с 85 см³ 0,005 н. AgNO₃. Написать формулу мицеллы полученного золя.

Решение: Определяем, какой из растворов взят в избытке:

$$\text{число мг-экв КСl} \quad 15 \cdot 0,025 = 0,375 \text{ мг-экв}$$

$$\text{число мг-экв AgNO}_3 \quad 85 \cdot 0,005 = 0,425 \text{ мг-экв}$$

В растворе избыток AgNO₃. Ядром коллоидной частицы золя AgCl будут адсорбироваться ионы Ag⁺. Формула мицеллы:



СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	3
Раздел 1. Методы получения дисперсных систем.....	4
1.1 Строение мицеллы лиофобных золей. Способы получения коллоидных растворов.....	4
1.2 Определение знака заряда коллоидной частицы.....	10
Лабораторная работа № 1. Получение лиофобных золей	10
Раздел 2. Очистка и диффузия золей.....	16
Лабораторная работа № 2. Очистка и диффузия золей.....	18
Раздел 3. Устойчивость коллоидных растворов. Коагуляция.....	21
Лабораторная работа № 3. Коагуляция золей растворами электролитов. Взаимная коагуляция золей.....	24
Лабораторная работа № 4 Определение порога коагуляции оптическим методом.....	27
Раздел 4. Высокомолекулярные соединения.....	31
4.1 Защитное действие высокомолекулярных веществ к коллоидам.....	31
4.2 Растворение высокомолекулярных соединений. Явление набухания.....	34
Лабораторная работа № 5. Стабилизация дисперсных систем (коллоидная защита).....	37
Лабораторная работа № 6. Влияние различных факторов на степень набухания ВМС, тепловой эффект процесса набухания.....	39
Раздел 5. Эмульсии.....	42
Лабораторная работа № 7. Получение и обращение эмульсий.....	50
Лабораторная работа № 8. Стабилизация эмульсий порошками.....	52
Раздел 6. Студни и гели.....	54
Лабораторная работа № 9. Желеобразное состояние: студни, гели.....	58
Раздел 7. Пены.....	61
Лабораторная работа № 10. Пены: получение и свойства.....	65
Раздел 8. Примеры решения задач.....	