

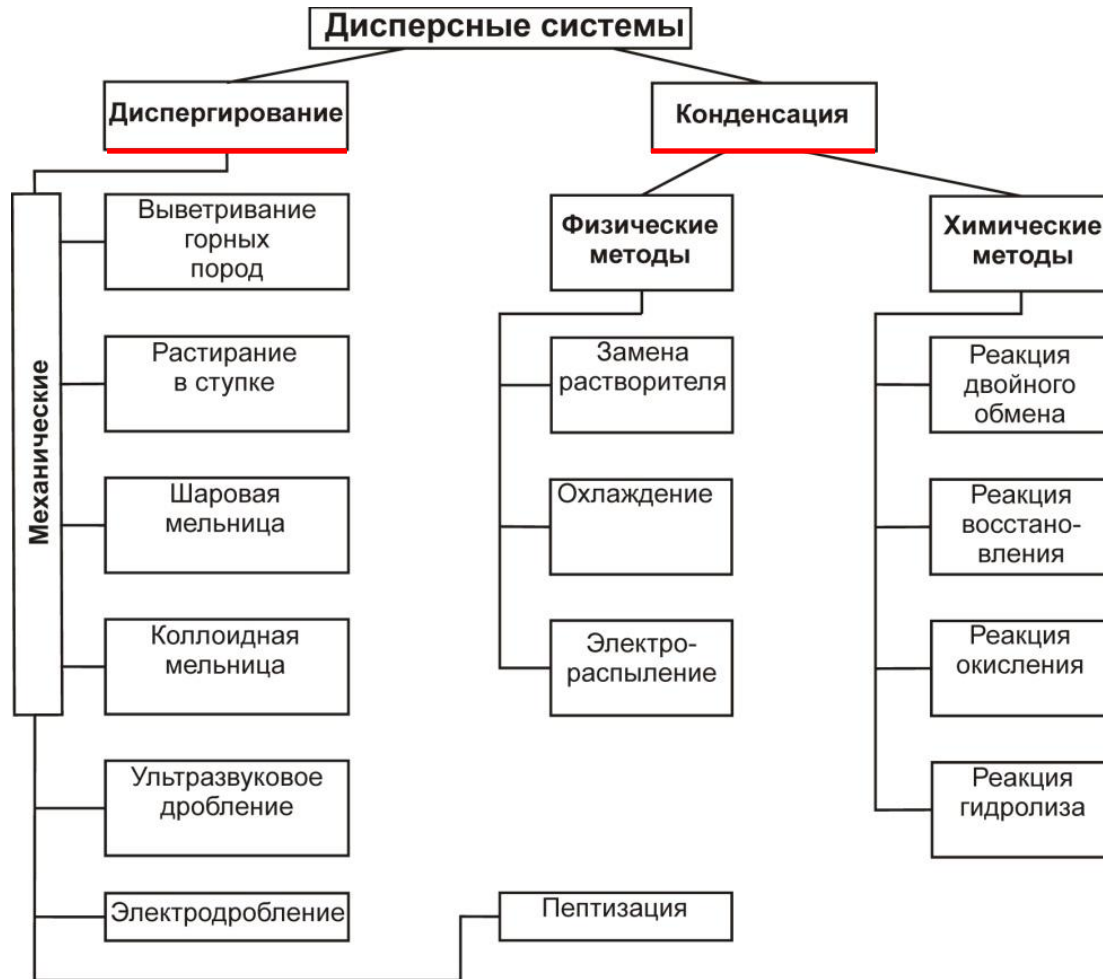
ОБРАЗОВАНИЕ ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ

Промежуточное положение высокодисперсных систем между молекулярно-дисперсными гомогенными системами и грубодисперсными гетерогенными определяет два **основных способа** их образования – **диспергирование** и **конденсацию**.

Эти два противоположных друг другу способа получения приводят к одной цели.

Диспергирование – это измельчение, дробление, а **конденсация** – это ассоциация молекул в агрегаты из истинных растворов.

Основные методы получения лиофобных дисперсных систем.



Получение дисперсных систем



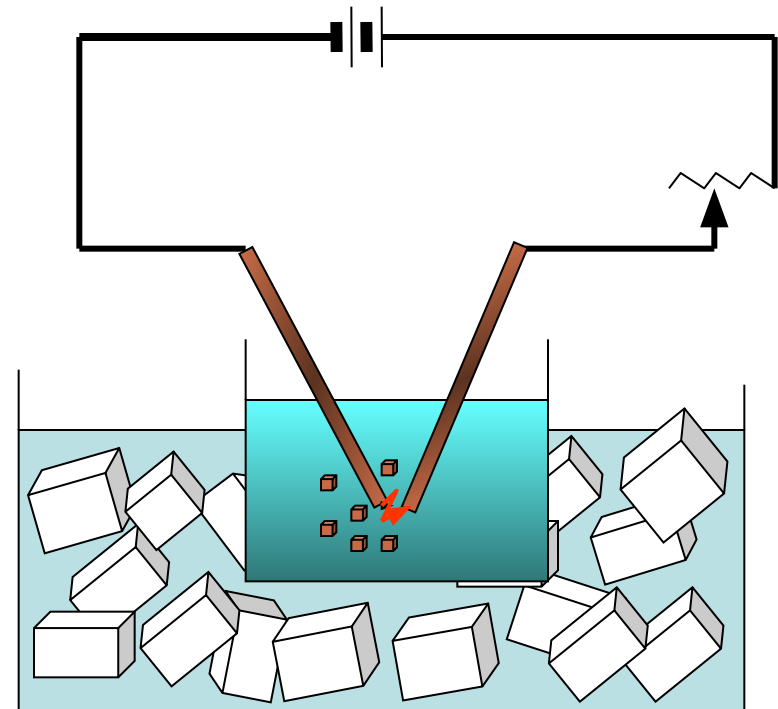
механическое диспергирование

*измельчение в дробилках,
коллоидных мельницах,
миксерах и т.п.*

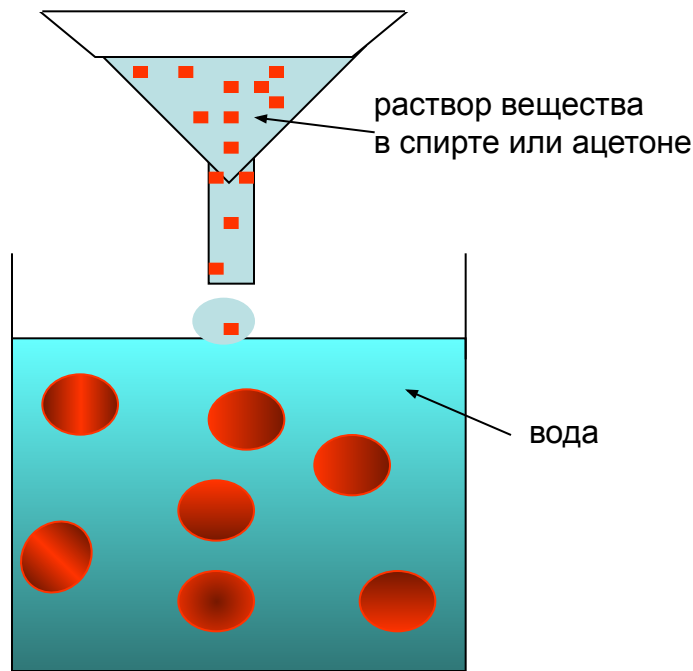
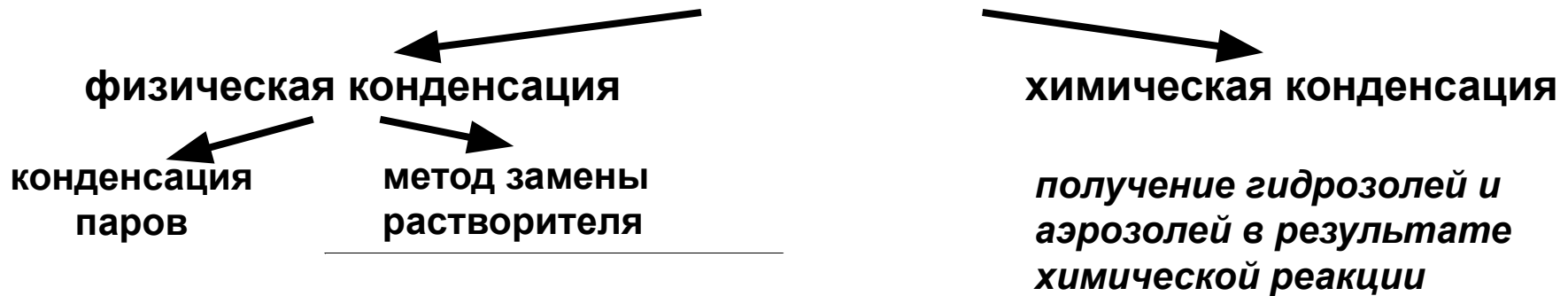
1. Диспергирование *твёрдых тел в жидкостях* всегда более эффективно, чем сухое.
2. Наличие ПАВ облегчает диспергирование.



электрическое диспергирование



Получение дисперсных систем



В процессе получения дисперсных систем образуются новые поверхности, которые *требуют затрат энергии*. В промышленности на получение дисперсных систем тратится около 5 % от общего расхода энергии, а в отдельных случаях до $\frac{3}{4}$ всех производственных затрат (например, при производстве цемента). Поэтому энергетике диспергирования и конденсации уделяется особое внимание.

Диспергирование

В общем случае работа диспергирования состоит из двух частей: *работы объемного деформирования* тела $W_{\text{д}}$ и *работы образования* новой поверхности $W_{\text{п}}$:

$$W = W_{\text{д}} + W_{\text{п}} \quad (1)$$

Уравнение (1) называется уравнением Ребиндера. Работа деформирования пропорциональна объему тела V :

$$W_{\text{д}} = KV \quad (2)$$

где K – коэффициент пропорциональности; V – объем тела.

Работа образования поверхности пропорциональна увеличению поверхности ΔS с коэффициентом пропорциональности, равным энергии образования 1 ед. поверхности σ :

$$W_{\text{п}} = \sigma \Delta S \quad (3)$$

В то же время, объем тела пропорционален кубу линейных размеров тела l : $V \approx l^3$; а $\Delta S \approx l^2$ – линейным размерам тела l в квадрате.

С учетом (2) и (3), полную работу диспергирования можно записать как

$$W = K_1 l^3 + K_2 \sigma l^2 \quad \text{или} \quad W = l^2 (K_1 l + K_2 \sigma) \quad (4)$$

При больших l можно пренебречь работой образования поверхности, и тогда полная работа:

$$W = W_D \approx K_1 l^3 \quad (5)$$

Полная работа определяется только работой **деформирования** (*дробления*) тела, т. е. *бесполезной работой*, поскольку энергия при деформировании теряется безвозвратно.

При малых l можно пренебречь работой объемного деформирования, и полная работа будет определяться только работой образования новой поверхности и называется работой **измельчения** (*полезной работой*):

$$W = W_{\Pi} \approx K_2 \sigma l^2 \quad (6)$$

Для облегчения диспергирования материалов и снижения энергозатрат обычно используют специальные добавки, называемые **понижителями прочности**, составляющие $\sim 0,1$ % от массы измельчаемых веществ. **Эффект снижения прочности твердых тел в присутствии понижителей прочности называется эффектом Ребиндера**. С помощью этого эффекта можно снизить энергозатраты на получение дисперсных систем примерно наполовину. Действие добавок, представляющих из себя чаще всего **поверхностно-активные вещества (ПАВ)**, сводится, прежде всего, к снижению поверхностного натяжения и уменьшению работы измельчения W_{Π} .

Таковыми веществами являются *вода, сахар, мочеви́на, соли, щелочи*, снижающие поверхностное натяжение и, следовательно, общую работу диспергирования,

Представим на рис. 1 симметричную трещину, в которой молекулы ПАВ в силу своих размеров не доходят до вершины. В вершине энергия σ_{02} повышена (рис. 2), и она будет стремиться самопроизвольно уменьшиться до σ_{12} при движения ПАВ к вершине. При этом возникает расклинивающее давление $\pi = -d\sigma/dy$,

где dy – увеличение трещины, а $d\sigma$ – снижение поверхностного натяжения.

Общая энергия системы при этом уменьшается, оставаясь высокой в глубине трещины.

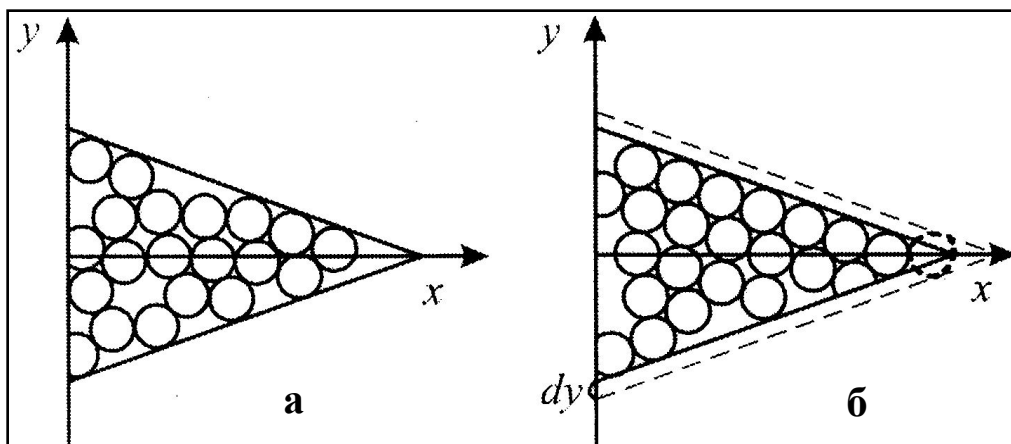


Рис. 1. Вертикальный разрез симметричной трещины, заполненной молекулами ПАВ: а – до разрушения; б – начало разрушения

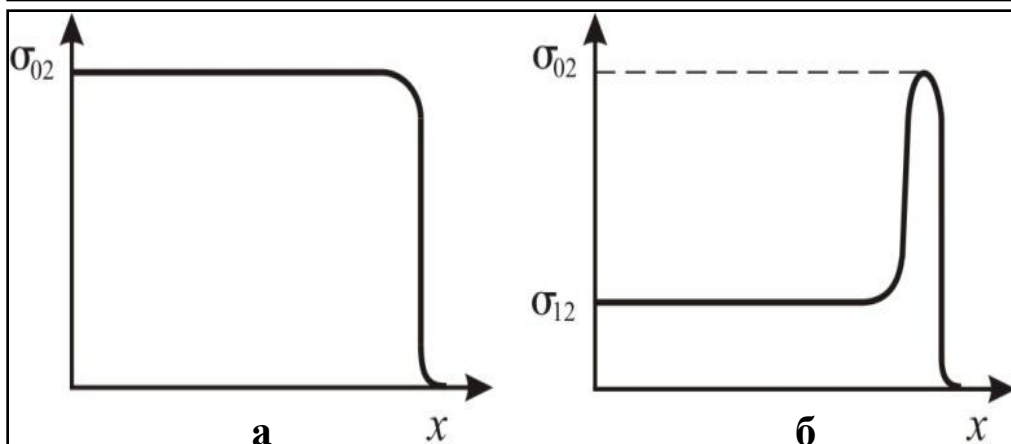
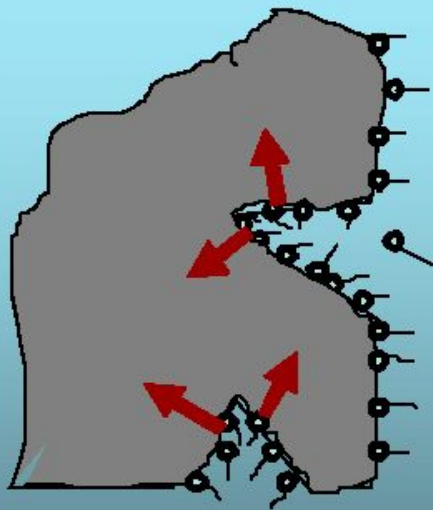


Рис. 2. Зависимость поверхностной энергии от глубины свободной (а) и заполненной (б) трещины

Адсорбционное понижение прочности.
Эффект Ребиндера.



Молекулы ПАВ, проникая вглубь микротрещин и адсорбируясь на стенках, перемещаются к вершине трещины, стремясь её раздвинуть т. е. способствуют разрушению тела.

Общее снижение работы диспергирования зависит, не только от **степени снижения σ** , но и от **наличия дефектов в теле** и условий проведения процесса. *Сама по себе среда не разрушает поверхность тел, а лишь помогает разрушению. В этом отличие этого процесса от коррозии, которая разрушает тело без нагрузки. Эффект Ребиндера* широко используется в промышленности. Например, *измельчение руды* всегда проводят в водной среде в присутствии поверхностно-активных веществ (ПАВ). Качество *обработки деталей на станках* в присутствии эмульсии ПАВ резко повышается, увеличивается срок службы металлорежущего инструмента и снижаются энергозатраты на проведение процесса.

Добавки помогают не только разрушить материал, но и **стабилизируют** систему в дисперсном состоянии, так как, адсорбируясь на поверхности частиц, **мешают их обратному слипанию**. Действие **понижителей прочности специфично**, то есть для определенных поверхностей подходят одни и не подходят другие вещества. Например, для разрушения твердых металлов используют жидкие металлы, для монокристаллов – органические вещества, для твердых солей – расплавы солей, растворы ПАВ, воду и т. д.



Основные методы диспергирования

Методы получения дисперсных систем, основанные на раздроблении (диспергировании) различных веществ, делятся на *механические, ультразвуковые, электрические, химические* (*пептизация*) (таблицы. 1).

1) Механическое диспергирование веществ постоянно имеет место в природе. Часто оно происходит в результате обвалов, выветривания горных пород, за счет работы воды, ледников. Для проведения этого процесса в промышленности применяют различные типы *шаровых* и *коллоидных мельниц*. Шаровые мельницы обеспечивают получение лишь **грубого размола** ($l \approx 10^{-4} \text{ м}$). Более **тонкий размол** (10^{-7} м) и за более короткое время достигается при работе коллоидных мельниц. Существуют различные конструкции таких мельниц, действующие по принципу *удара, вибрации, трения* с большой скоростью вращения ротора (15000 мин^{-1}).

Так, на размол какао требуется **6–7 суток** в шаровой мельнице и **15–20 минут** в коллоидной. Коллоидные мельницы применяют для дробления *крахмала, сахара, кофе, графита, химических реактивов* и т. д. Основное их преимущество состоит в том, что процесс осуществляется быстро и обеспечивает высокую степень дисперсности вещества.

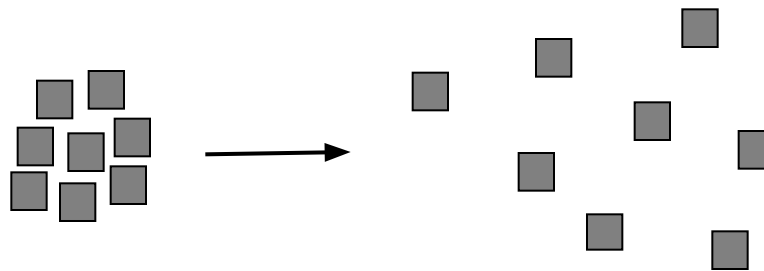
2) Ультразвуковое диспергирование с частотой $10^4 - 10^6 \text{ Гц}$ применяют для дробления **жидких** и **твердых непрочных тел (мел, графит)**. Под влиянием ультразвука в системе возникают локальные сжатия и расширения вещества, которые разрушающим образом действуют на систему. Этот метод широко используют для *получения эмульсий*.

3) *Электрический метод* или *электродробление* используют, например, для получения золей металлов (Pt, Au). В этом методе создается **вольтова дуга между элетродами из диспергируемого металла**, помещенными в воду или другой растворитель. *Металл электродов распыляется при высокой температуре и конденсируется* в растворителе с образованием золя. Вся система при этом охлаждается.

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

Минимальный размер частиц, который можно получить методом диспергирования, соответствует *микронеоднородным* системам. Для получения *ультрамикронеоднородных* систем пользуются методом **конденсации**.

- Пептизация – процесс превращения рыхлых осадков, образовавшихся при коагуляции во вторичном минимуме, опять в золь при изменении концентрации электролита в системе.



Очистка золь диализом

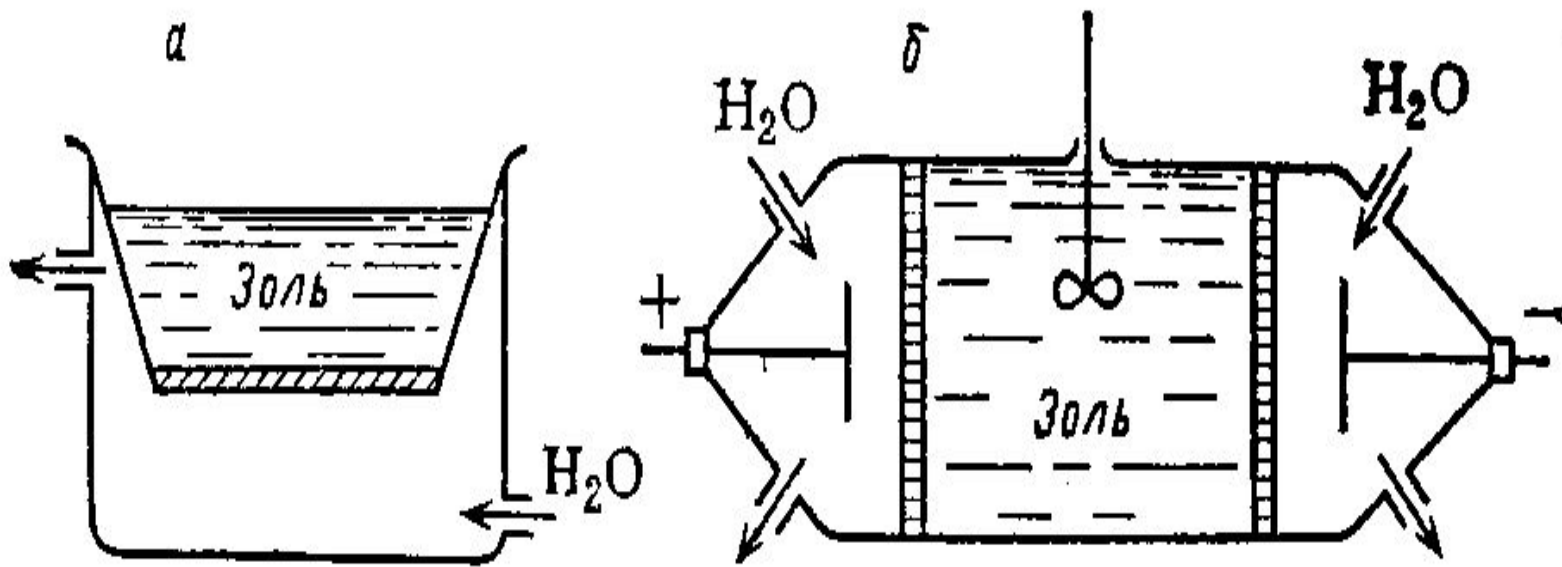
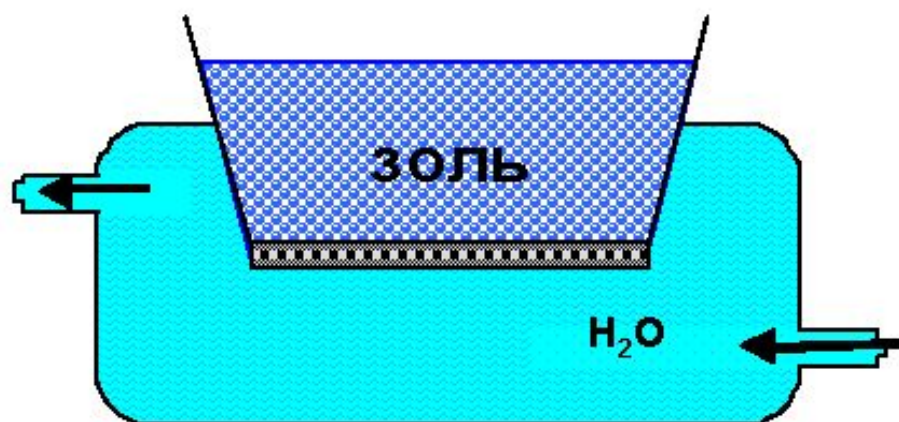


Схема диализатора Грэма (а) и электродиализатора (б)

Схема диализатора Грема



Конденсация

Различают *гетерогенную* и *гомогенную* конденсацию. При гетерогенной конденсации зарождение новой фазы идет на уже имеющихся поверхностях (стенках сосуда, посторонних веществах). Гомогенная конденсация идет на поверхности ядер или зародышей, возникающих в результате флуктуации плотности и концентрации в системе.

Чтобы возникшие центры или ядра конденсации не исчезали и в системе продолжалась конденсация, *необходима дополнительная энергия*. Для этого нужно создать **пересыщение**, **перегрев** или **переохлаждение** (*метастабильное состояние системы*).

Степень пересыщения γ выражается соотношением:

$$\boxed{\gamma = \frac{P}{P_s}} \quad \text{или} \quad \boxed{\gamma = \frac{x}{x_\infty}} \quad (8)$$

где P – давление пересыщенного пара; x – концентрация в пересыщенном растворе; P_s – давление насыщенного пара; x_∞ – концентрация в насыщенном растворе.

Для образования новой фазы необходима определенная степень пересыщения – **критическая** $\gamma_{кр}$. Например, при образовании облаков в атмосфере в присутствии промышленных выбросов $\gamma_{кр} \approx 1$. Если же нет дополнительных центров конденсации, то $\gamma_{кр} \approx 4$.

При $\gamma > \gamma_{кр}$ в системе идет **конденсация** (*кристаллизация*), при $\gamma < \gamma_{кр}$ идет **испарение** (*растворение*); если $\gamma = \gamma_{кр}$, то вероятность роста и исчезновения ядер конденсации (кристаллизации) одинакова. *Связь степени пересыщения с размерами частиц* можно видеть из **уравнения Кельвина (Томсона)**:

$$\boxed{\ln \gamma = \ln \frac{P}{P_s} = \frac{2\sigma V}{RT r}} \quad (9)$$

Из (9) следует, что для образования мелких частиц (r – мало) нужно большое пересыщение γ . Для более крупных частиц оно меньше.

Термодинамические соотношения при гомогенной конденсации

Процесс выделения новой фазы из гомогенной системы, находящейся в метастабильном состоянии, протекает в том случае, если энергия Гиббса в новой стабильной фазе G_2 будет меньше, чем в старой метастабильной фазе G_1 , то есть $\Delta G = G_2 - G_1 < 0$. Этот энергетически выгодный процесс протекает через стадию, требующую затраты энергии. Такой стадией является образование новой поверхности.

В общем случае энергия Гиббса при образовании зародышей конденсации имеет две основные составляющие – объемную ΔG_V и поверхностную ΔG_S :

$$\Delta G = \Delta G_V + \Delta G_S \quad (10)$$

Объемная или химическая составляющая, характеризует степень отклонения метастабильного состояния от стабильного. Она представляет собой энергетически выгодную работу переноса вещества из парообразного состояния в конденсированное, и для 1 моля вещества может быть выражена через давление пара над искривленной P и ровной P_S поверхностями:

$$\Delta G_V = -RT \ln P / P_S \quad (11)$$

с учетом (9)

$$\Delta G_V = -RT \ln \gamma \quad \text{или} \quad \Delta G_V = -\frac{2\sigma V}{r} \quad (12)$$

Если зародыш состоит из n молей и имеет объем V с радиусом r , то химическая составляющая для этого объема

$$\Delta G_V = -\frac{2\sigma}{r} \cdot \frac{4}{3}\pi r^3 \quad \text{или} \quad \Delta G_V = -\frac{8}{3}\sigma\pi r^2 \quad (13)$$

Поверхностная составляющая ΔG_S определяется поверхностной энергией образующихся зародышей, которая выступает как *потенциальный барьер конденсации*. В случае сферических зародышей эта составляющая будет равна:

$$\Delta G_S = \sigma S = \sigma 4\pi r^2 \quad (14)$$

Подставим (12) и (14) в уравнение (10):

$$\Delta G = -\frac{8}{3}\sigma\pi r^2 + 4\pi r^2\sigma \quad (15)$$

Можно строго показать, что на кривой $\Delta G=f(r)$ появляется максимум, соответствующий *критической энергии* Гиббса $\Delta G_{кр}$ и *критическому размеру* зародыша $r_{кр}$ (рис. 3), причем выражение для $r_{кр}$ совпадает с уравнением Кельвина (Томсона) (9) при достижении $\gamma_{кр}$:

$$r_{кр} = \frac{2\sigma V}{RT \ln \gamma_{кр}} \quad (16)$$

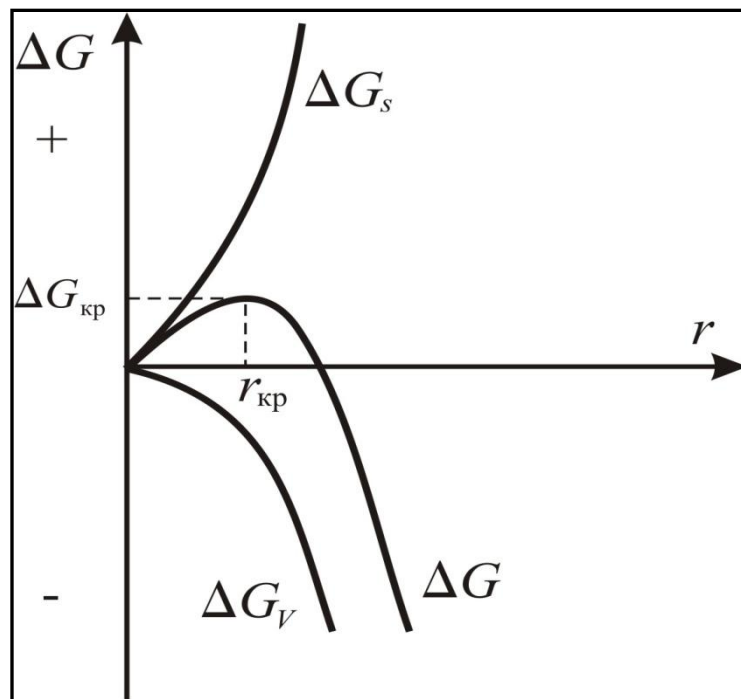


Рис. 3. Зависимости объемной ΔG_V и поверхностной ΔG_S составляющих энергии Гиббса ΔG при образовании зародышей конденсации от их размеров r

Для энергии Гиббса в критическом состоянии из (15) имеем:

$$\Delta G_{кр} = 4\pi r_{кр}^2 \left(\sigma - \frac{2}{3} \sigma \right) \quad \Delta G_{кр} = \frac{1}{3} \sigma S_{кр} \quad \Delta G_{кр} = \frac{1}{3} \Delta G_{S_{кр}} \quad (17)$$

Из (17) следует, что *свободная энергия Гиббса при образовании зародышей в гомогенной конденсации для критического состояния составляет 1/3 поверхностной энергии зародыша, а 2/3 этой энергии приходится на долю объемной составляющей.*

При $r < r_{кр}$, где ΔG увеличивается, *зародыши самопроизвольно не растут, а растворяются*, поскольку работа, необходимая для образования их поверхности растет быстрее, чем энергия при фазовом переходе. При $r > r_{кр}$, ΔG уменьшается, *идет самопроизвольный рост зародышей*, то есть, чем больше размер зародыша, тем в большей мере выигрыш энергии при фазовом переходе компенсирует работу увеличения поверхности зародыша.

Найдем зависимость $\Delta G_{кр}$ от степени пересыщения $\gamma_{кр}$, подставив $r_{кр}$ из (16) в (17):

$$\Delta G_{кр} = \frac{1}{3} \sigma 4\pi \left(\frac{2\sigma V}{RT \ln \gamma_{кр}} \right)^2 \quad \text{или} \quad \Delta G_{кр} = \frac{16\pi\sigma^3 V^2}{3(RT)^2 \ln^2 \gamma_{кр}} \quad (18)$$

Из уравнения (18) следует, что **чем выше степень пересыщения $\gamma_{кр}$, тем меньше $\Delta G_{кр}$, и тем меньше, согласно (16), $r_{кр}$.** Это означает, что **максимум кривой на рис. 3. будет ближе к началу координат.** Если $\gamma_{кр}$ уменьшится, то $r_{кр}$ и $\Delta G_{кр}$ возрастут, и положение максимума **отодвинется вправо.** Уменьшению $\Delta G_{кр}$ способствует также **снижение поверхностного натяжения.** Например, появление заряда на поверхности зародыша снижает поверхностное натяжение, поэтому зародыши, несущие заряд, образуются при меньших степенях пересыщения.

Кинетические закономерности при гомогенной конденсации

Образование новой фазы с кинетической точки зрения протекает в две стадии: **образование зародышей** (скорость v_1) и **рост зародышей** (скорость v_2). В свою очередь, каждая из них включает два процесса: *возникновение центров конденсации* (скорость J_1) и *доставку вещества к центрам конденсации* (скорость J_2).

Скорость возникновения центров конденсации пропорциональна вероятности их зарождения:

$$J_1 = A_1 \cdot e^{-\frac{\Delta G_1}{RT}} \quad (19)$$

где ΔG_1 – свободная энергия образования зародыша; A_1 – константа.

Скорость доставки вещества J_2 пропорциональна скорости "выживания" возникших центров:

$$J_2 = A_2 \cdot e^{-\frac{E_\eta}{RT}} \quad (20)$$

где E_η – энергия активации вязкого течения; A_2 – константа.

Поскольку эти процессы последовательные, их вероятности перемножаются:

$$v_1 = J_1 J_2 = A_1 A_2 e^{-\frac{\Delta G_1 + E_\eta}{RT}} \quad (21)$$

Представим на графике (рис. 4) зависимость J_1 , J_2 и v_1 от температуры.

Из рис. 4 следует, что кривая $v_1=f(T)$, то есть общая скорость первой стадии, проходит **через максимум и оказывается меньше скоростей ее составляющих.**

Вторая стадия – рост зародышей также **состоит из двух процессов: возникновение двумерных зародышей и образование новых слоев**, то есть доставка вещества к двумерным зародышам. Уравнение для скорости роста зародышей v_2 **аналогично уравнению** для v_1 в первой стадии:

$$v_2 = B e^{-\frac{\Delta G_2 + E_\eta}{RT}} \quad (22)$$

где B – константа; ΔG_2 – энергия образования двумерных зародышей.

Зависимость $v_2=f(T)$ представляет из себя также кривую с максимумом. Для анализа всей кинетики в системе на один график наносят две **кривые $v_1=f(T)$ и $v_2=f(T)$ – температурные зависимости скоростей образования центров конденсации и скоростей их роста.**

Соотношение между величинами скоростей и их взаимное расположение определяет характер конденсации в системе.

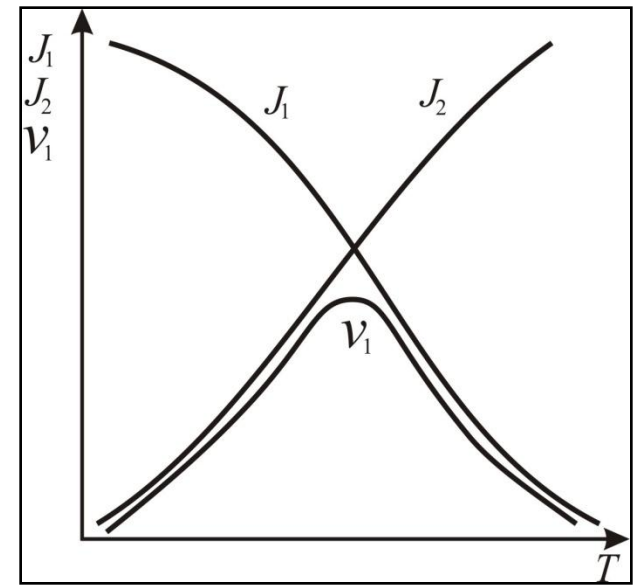


Рис. 4. Зависимости от температуры скоростей возникновения центров конденсации J_1 , доставки вещества к центрам J_2 и общей скорости образования центров конденсации v_1

В общем случае максимумы на кривых не совпадают (рис. 5). По обе стороны от кривых находятся *метастабильные состояния*, в которых конденсация невозможна. В зоне I – *низкотемпературной*, зародыши образуются, но не растут ($v_1 \neq 0$, $v_2 = 0$), так как в этих условиях вязкость системы велика и вещество не доставляется к центрам конденсации. В зоне II – *высокотемпературной*, зародыши не образуются, хотя могут расти центры конденсации ($v_1 = 0$, $v_2 \neq 0$).

В области перекрытия кривых никаких препятствий для конденсации нет. Воздействуя на скорость образования зародышей и на их рост, то есть **изменяя соотношение между v_1 и v_2 , можно управлять степенью дисперсности в системе**. Например, *при T_1 скорость v_1 – велика, а v_2 – мала*. Следовательно, *получается большое число мелких частиц*. Если *скорость v_1 меньше, чем v_2* , то *возникает небольшое число крупных частиц* (температура T_2). Для малорастворимых веществ, где пресыщение велико и $v_1 > v_2$, получают высокодисперсные системы. Для большой растворимости, когда пресыщение мало и $v_1 < v_2$, получают системы с большими размерами частиц.

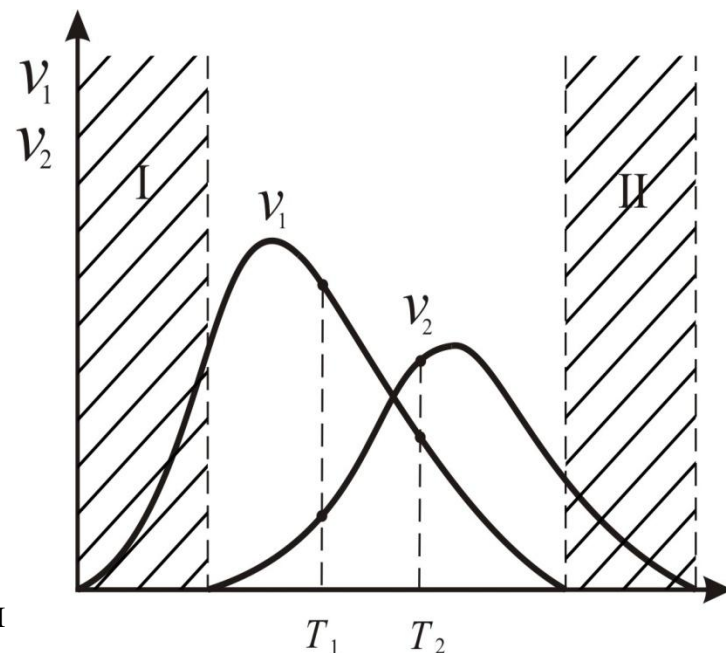


Рис. 5. Температурные зависимости скорости образования v_1 и роста v_2 зародышей при гомогенной конденсации

Рассмотренные процессы возникновения и роста зародышей новых фаз лежат в основе конденсационных методов получения дисперсных систем. Их образование возможно, если соблюдается определенное соотношение между v_1 и v_2 , а также существуют факторы, препятствующие агрегированию частиц. **Конденсационными методами можно получать дисперсные системы с различным размером частиц, в том числе и наносистемы.** При этом *расход энергии для получения высокодисперсных систем в десятки и даже сотни раз меньше, по сравнению с методом диспергирования.*

Основные методы конденсации

Физические методы связаны с изменением природы среды или условий (температуры, давления) существования раствора таким образом, чтобы вещество *из растворимого становилось нерастворимым*. К физическим методам относятся: *замена растворителя, собственно конденсация при охлаждении, электрораспыление в дуге постоянного или переменного тока*. Так, при резком охлаждении воздуха и конденсации водяных паров образуется туман в природе.

1) Наиболее распространен *метод замены растворителя*. Раствор какого-либо вещества добавляют в жидкость, в которой это вещество нерастворимо. Получается пересыщенный раствор, и идет конденсация молекул в частицы.

2) *Электрораспыление* в дуге *постоянного тока* носит название **метода Бредига**, а в дуге *переменного тока* – **метода Сведберга**. Эти методы в равной мере можно отнести и к диспергированию.

Химические методы основаны на различных химических реакциях, приводящих к образованию *труднорастворимых* или *летучих* продуктов. Уже небольшие концентрации таких веществ отвечают значительному пересыщению раствора. Практически наиболее высокодисперсные системы образуются при смешении концентрированного раствора одного вещества с разбавленным раствором другого. Высокая концентрация одного обеспечивает большое пересыщение и большую скорость возникновения зародышей, а малая концентрация другого ограничивает скорость их роста. Кроме того, избыток одного из веществ выполняет роль стабилизатора. Типичными реакциями, используемыми для получения дисперсных систем, являются реакции *восстановления, окисления, гидролиза, обмена* и другие.

Такие процессы широко распространены в природе и различных технологиях.

- 1) *Реакции восстановления* золота и серебра из их солей лежат в основе получения золей этих металлов.
- 2) *Окислительные процессы* постоянно протекают в земной коре.
- 3) *Реакции гидролиза солей* металлов приводят к получению коллоидных гидроксидов, которые широко используют для очистки сточных вод, благодаря их высокой адсорбционной способности.
- 4) *Обменные реакции* приводят к образованию высокодисперсных систем, но они не должны содержать большого избытка электролита, приводящего к слипанию (*коагуляции*) частиц. Для повышения устойчивости таких систем необходимо проводить их **очистку**, применяя мембранные методы (**диализ, электродиализ, ультрафильтрацию** и др.). Эти методы основаны на способности крупных частиц дисперсной фазы не проходить через полупроницаемую перегородку.
- 5) *Реакции с выделением углекислого газа* лежат в основе изготовления хлебопекарного и кондитерского теста, образования пемз и туфов, получения микропористой резины, пен для огнетушителей, а также таких строительных материалов, как пенопласты и пенобетоны.